

## 氷 VII 及び VIII のプロトン伝導率の圧力温度変化と相関係

## Pressure and temperature response of proton conductivity of ice VII and VIII, and their phase relations

岡田 卓<sup>1\*</sup>, 八木 健彦<sup>1</sup>

OKADA, Taku<sup>1\*</sup>, YAGI, Takehiko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学物性研究所

<sup>1</sup>ISSP, Univ. of Tokyo

### 1. はじめに

約 2~60GPa で安定な H<sub>2</sub>O の固相は高温側で VII 相、低温側で VIII 相の 2 種類のみと一般的に考えられてきた。最近、X 線回折や分光学的手法に基づいて、約 14GPa 付近に相転移もしくは何らかの変化があることが指摘された [1-5]。本研究では、交流インピーダンス法により、約 2~40GPa・263~300K において、氷 VII と VIII のプロトン抵抗の圧力・温度変化を測定した。得られたプロトン伝導率変化の原因と、相関係について考察する。

### 2. 実験

立方晶 BN 絶縁層と組み合わせた Re ガスケットの試料室穴に、白金又は金電極を擬似四端子配置し、脱イオン蒸留水を詰め、キュレット径 0.35mm のダイヤモンドアンビルで加圧した。電極は LCR メーターに接続した。1V を印可し、各周波数 (20~1MHz) で、交流インピーダンスの実数部 (抵抗 R) と虚数部 (リアクタンス X) を得た。R-X プロットを半円でフィットし、その直径を試料バルクのプロトン抵抗値とした。各圧力で電極間の試料形状を測定し、抵抗値を補正して、プロトン伝導率を得た。発生圧力はダイヤモンドアンビル先端のラマンシフトから決定した。目標圧力でセルごと冷凍庫に入れて温度を変化させた。発生温度はアンビルテーブル面に密着させた K 熱電対によって決定した。一部のランでは KEK-PF-AR-NE1 にて X 線回折パターンを取得した。

### 3. 結果と考察

室温下加圧中のプロトン伝導率は、約 2.2GPa における VI-VII 転移で約 1 桁低下して約 3GPa で極小値を取った後、加圧に伴って上昇し、約 10GPa では 3GPa よりも 1 桁近く大きい極大値を取った。その後加圧に伴って低下し、約 20GPa では 3GPa と同程度の伝導率となった。以降 40GPa までほぼ変化は無かった。室温高圧下粉末 XRD 測定によって、[4] と同様の立方晶 VII 相ピークのわずかな分裂が、約 10GPa 以降で観察された。よって、高伝導率異常は、VII の圧力誘起構造変化 [4] に起因するものと推定される。

定荷重温度変化実験では、低温ほど低い伝導率を示し、水素秩序配列 VIII 相は無秩序配列 VII 相よりも低伝導率であった。よって、H<sub>2</sub>O 氷の伝導率変化では、プロトンの移動度 (平均自由行程) 変化よりも濃度変化が支配的であることを示唆する。従って、水素無秩序配列 VII 相よりも秩序度の高い不整合変調構造相 [1] の出現によって高伝導率状態を解釈することはできない。

定荷重下 VII-VIII 境界では、伝導率の明瞭な不連続や温度依存性の大きな変化は観察されなかった。即ち、約 10GPa の高伝導率異常は、VIII 相でも存在する。これは、より低温下・10~15GPa で観測された VIII 相の c/a 比変化の異常 [2,3] やラマンスペクトルの変化 [2,5] から推定された構造変化の存在と調和的である。

[1] Loubeyre et al. (1999) Nature 397, 503.

[2] Pruzan et al. (2003) J. Raman Spectrosc. 34, 591.

[3] Yoshimura et al. (2006) J. Chem. Phys. 124, 024502.

[4] Somayazulu et al. (2008) J. Chem. Phys. 128, 064510.

[5] Yoshimura et al. (2011) J. Phys. Chem. B 115, 3756.

キーワード: 氷, プロトン伝導率, 高圧, 低温, 相転移

Keywords: ice, proton conductivity, high pressure, low temperature, phase transition