

# Самодиффузия ионов лития, водорода и кислорода в кристаллическом гидроксиде лития

© Ю.М. Байков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: baikov.solid@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 28 декабря 2009 г.)

В окончательной редакции 28 февраля 2010 г.)

Методом изотопного обмена кристалл–кристалл и кристалл–газ в интервале температур 500–720 К определены коэффициенты самодиффузии ионов трех химических элементов, образующих гидроксид лития. Кристаллические образцы различного изотопного состава выращены методом Бриджмена из расплавов. Температура плавления —  $743 \pm 2$  К. Разработаны оригинальные приемы высокоточных измерений в одном и том же образце соотношений изотопов всех трех элементов — лития ( ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ ), водорода (H/D) и кислорода ( ${}^{16}\text{O}/{}^{18}\text{O}$ ) — и их изменений после диффузионных отжигов. Коэффициенты самодиффузии ионов лития и водорода различаются, но не более чем в 3–5 раз, однако их величины на несколько порядков выше таковых для кислорода. Так, при 670 К они равны  $6 \cdot 10^{-9}$ ,  $3.2 \cdot 10^{-9}$  и  $2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  для водорода, лития и кислорода соответственно. В области 680–720 К коэффициенты самодиффузии водорода и лития резко возрастают с ростом температуры до величин около  $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Обсуждается вероятный механизм миграции протонов и ионов лития в LiOH и роль в этом менее подвижных кислородных ионов.

Работа поддержана Программой фундаментальных исследований Президиума РАН П-03 „Квантовая физика конденсированных сред“.

## 1. Введение

1.1. Гидроксиды металлов: фундаментальные исследования. Гидроксид лития (LiOH) принадлежит к широко распространенному классу гидроксидов металлов, в которых формально имеются два структурообразующих иона — катиона металла и сложный анион  $\text{OH}^-$ , т.е. гидроксидный ион. Особенности поведения последнего в кристаллической решетке обусловлены наличием протона. Более того, электронная и внутренняя атомно-ионная структура гидроксидного иона не трактуется однотипно, что в наиболее простом виде можно изобразить как „конкуренцию“ между состояниями  $\text{O}^{2-}\text{H}^+$ ,  $\text{O}^-\text{H}^0$  и  $\text{O}^0\text{H}^-$  (см., например, [1,2]). Гидроксидный ион не превышает по размерам кислородный ион [2,3], но из-за наличия протона является достаточно сильным диполем, что приводит к существенному вкладу ориентационных эффектов в физические и химические свойства твердых гидроксидов (см., например, [4–6]). Кроме того, ультрамалые, ядерного (!) масштаба размеры протона придают гидроксидному иону способность образовывать уникальную форму химической связи — водородную [4,7]. Важную роль играет O–H-связь для обеспечения условий протонной проводимости, которая сама по себе является уникальным явлением среди процессов переноса заряда и массы в конденсированной среде [3]. Гидроксид лития как один из „носителей“ гидроксидных ионов формально принадлежит к группе гидроксидов щелочных металлов, но на самом деле занимает промежуточное положение между термически устойчивыми щелочными и остальными гидроксидами, которые разлагаются при темпера-

турах существенно ниже их предполагаемых температур плавления.

1.2. Твердые гидроксиды щелочных металлов как ионные проводники. Когда примерно 40 лет назад началось стремительное развитие электрохимических устройств конверсии и хранения энергии, первостепенное значение приобрел поиск и/или совершенствование как проводников с высокой ионной проводимостью (электролитов), так и согласующихся с ними электродных материалов. Именно тогда возник интерес к ионной проводимости гидроксидов щелочных металлов. При этом LiOH рассматривали как возможный проводник по ионам  $\text{Li}^+$  (см. [8] и обзор в [9]), другие члены группы от NaOH до RbOH — как возможные протонные проводники [10–16]. На самом деле протонная проводимость щелочных гидроксидов в первый период (70-е—начало 80-х годов) скорее предполагалась, чем доказывалась. Существенным аргументом в пользу высокой подвижности протонов в этих материалах явились исследования самодиффузии протонов методом изотопного обмена в NaOH и KOH [17] и методом протонного магнитного резонанса в ряду от NaOH до RbOH [15,16], проведенные в 80–90-х годах. Взаимосвязь явлений диффузии и электропроводности хорошо известна, и результаты их исследований взаимно дополняют друг друга при формировании моделей миграции ионов. Однако при изучении как проводимости, так и (само)диффузии и сравнении результатов различных исследователей оказалось, что при недостаточном внимании к химической активности щелочных гидроксидов в отношении паров воды и углекислого газа межзеренные границы в поликристаллических щел-

лочных гидроксидах могут оказаться носителями фаз ионного химического состава, а именно кристаллогидратных и/или карбонатных [10,11,15,16,18]. Казалось бы, обойти эту проблему могли опыты с монокристаллами или с поликристаллическими образцами, содержащими достаточно крупные монокристалльные области, но получение качественных образцов, необходимых для макроскопических диффузионных измерений, оказалось трудной задачей. Единственная успешная попытка была осуществлена Элькиным (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) [14], когда для изучения диффузии протонов и изотопного эффекта протонной проводимости высокотемпературной фазы NaOH (568–585 К) были созданы условия сохранения в течение трех месяцев в указанной области температур поликристаллического образца, полученного кристаллизацией из расплава с размерами монокристалльных областей 5–6 мм.

1.3. Физические и химические свойства твердого гидроксида лития. Кристаллическая структура LiOH характеризуется пространственной группой  $D_{4h}^7$ , структура слоистая, типа B-10 и достаточно рыхлая. Последнее видно из сравнения плотностей гидроксида и фторида лития (1.43 и 2.23 г/см<sup>3</sup> соответственно), имеющих анионы OH<sup>-</sup> и F<sup>-</sup>, практически одинаковые по размерам и различающиеся по массе всего на ~10%. Наличие полиморфных превращений при обычном давлении у LiOH является предметом дискуссии последние 50 лет [18–20]. В то же время характерный для других щелочных гидроксидов фазовый переход при комнатных температурах под давлением в несколько килобар обнаружен в LiOH [20].

Отметим, что LiOH при влажности воздуха в лабораторных условиях ~20–30% практически не дегидратируется до 850 К, что на ~100 К выше плавления.

Впервые исследование самодиффузии ионов в кристаллическом твердом LiOH было проведено в 1974 г. в Лаборатории физико-химических исследований изотопов ФТИ им. А.Ф. Иоффе после того, как удалось получить кристаллические образцы, удовлетворяющие требованиям традиционной методики диффузионных исследований. Было опубликовано краткое сообщение о коэффициентах самодиффузии ионов Li<sup>+</sup> и H<sup>+</sup> [21]. В 1977 г. появилась работа [22], где сообщалось о низкой проводимости твердого LiOH, но характер носителей тока, в том числе электронных, рассматривался лишь как предположительный. В 1978 г. были опубликованы результаты ЯМР-исследований подвижности Li<sup>+</sup> и H<sup>+</sup> в LiOH, которые были интерпретированы как доказательство подвижности в решетке ионов лития, но не протонов [23]. Позднее (1987 г.) в [24] были сопоставлены величины электропроводности LiOH, экспериментальные из [23] и вычисленные по соотношению Нернста–Эйнштейна на основе скорректированных данных [21]. Однако вопрос о природе ионных носителей тока не получил однозначного ответа.

Слоистая структура LiOH может быть представлена квазидвумерными треслойными пакетами, в каждом из

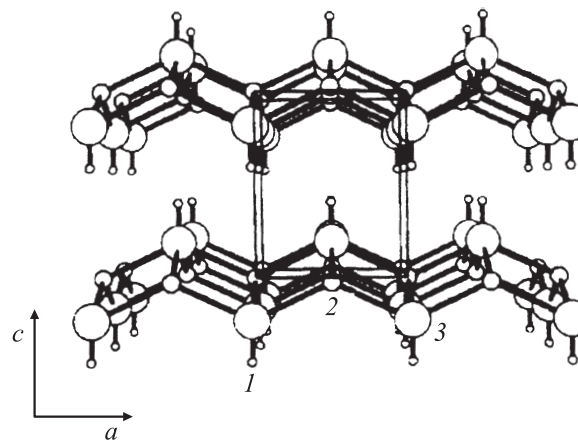


Рис. 1. Представление структуры LiOH при нормальных условиях в форме, удобной для обсуждения путей миграции ионов: 1 — протоны, 2 — ионы лития, 3 — ионы кислорода.

которых слой ионов лития расположен между двумя слоями гидроксидных ионов. При этом связи O–H направлены из пакетов и перпендикулярно их плоскости. В структуре можно заметить каналы, окруженные протонсодержащими орбиталями кислородных ионов и ионами лития (рис. 1). Каким образом такие естественные каналы могут повлиять на подвижность не только протонов, но и ионов лития и кислорода? Чтобы уяснить некоторые детали механизма ионного транспорта, представлялось интересным изучить одновременно в одних и тех же образцах самодиффузию ионов всех трех элементов, образующих LiOH, что и явилось основной задачей. Однако уже в ходе экспериментов возникли две дополнительные задачи, касающиеся самодиффузии протонов и ионов кислорода в LiOH. Во-первых, необходимо было уточнить факт существенно более низкой подвижности ионов кислорода при температурах 550–650 К по сравнению с таковой у ионов водорода и лития. Во-вторых, необходимо было более детально изучить и подтвердить аномальный температурный рост скорости самодиффузии водорода в области 650–720 К. Для решения этих двух задач был избран изотопный обмен.

1.4. Изотопный обмен как метод изучения (само)диффузии. Традиционным и доказавшим свою эффективность методом изучения самодиффузии является изотопный обмен. Экспериментальное исполнение в этом случае можно разделить на две группы: фактически гомофазное и явно гетерофазное. В первом случае — это изучение перераспределения изотопа наблюдаемого химического элемента между двумя твердофазными образцами одного и того же химического, но разного изотопного состава, например между кристаллами <sup>6</sup>LiOH и <sup>7</sup>LiOH. Гетерофазное исполнение изотопного обмена предполагает изучение перераспределения изотопа наблюдаемого химического элемента между двумя образцами различного не только изотопного состава, но

и химического, и фазового состояния, например дейтеропротивный обмен между кристаллическим LiOH и газообразным D<sub>2</sub>. В нашей работе использовано как гомофазное исполнение в виде обмена кристалл–кристалл, так и гетерофазное в виде обмена газ (водород или кислород)–кристалл. Методики этих вариантов различаются и далее изложены отдельно. В то же время исходные изотопически различающиеся материалы были изготовлены по одной и той же схеме.

Основным экспериментальным параметром, определяемым из набора первичных данных в наших экспериментах, является степень изотопного обмена  $F$  в данный момент времени в каждом образце

$$F = \{C(t) - C(t = 0)\} / \{C(\text{eq}) - C(t = 0)\}, \quad (1)$$

где  $C$  — атомная доля наблюдаемого изотопа,  $t$  — время от начала диффузионного отжига или контакта газ–кристалл,  $C(\text{eq})$  — атомная доля наблюдаемого изотопа при равновесии. Дело в том, что для последней обработки результатов представляет интерес не столько абсолютное содержание изотопа, сколько изменение последнего относительно исходного значения в этом же образце. Именно точность измерения этих сдвигов является определяющей для точности последующего вычисления коэффициентов (само)диффузии и скоростей реакций изотопного обмена на границе газ–кристалл.

## 2. Методика

2.1. Приготовление исходных материалов с различным изотопным составом. Характеристики диффузии и ионной проводимости в твердых телах существенно зависят как от примесей, концентрация которых не всегда поддается контролю, так и нередко от текстуры материала, если нет возможности получить монокристаллы. Для того чтобы уменьшить влияние подобных факторов на воспроизводимость результатов, представлялось необходимым осуществить как синтез исходного материала, так и выращивание из них кристаллов гидроксида лития в одинаковых условиях и одинаковыми способами независимо от изотопного состава всех трех элементов.

В качестве исходных материалов были выбраны изотопически различающиеся формы жидкой воды и металлического лития. Синтез гидроксида лития прямым взаимодействием воды и металла был исключен из-за неконтролируемости хода этой реакции и ограничений в количестве металлического <sup>6</sup>Li и тяжелоокислородной воды H<sub>2</sub><sup>18</sup>O. Поэтому был разработан оригинальный путь синтеза через взаимодействие мелкокристаллического порошка гидроксида лития и паров воды при комнатной температуре. Кинетика этой реакции была изучена ранее в ФТИ им. А.Ф. Иоффе [25].

**Таблица 1.** Обозначения изотопически различающихся исходных материалов (порошки гидроксида лития)

Обозначение	Литий, at.%,	Кислород, at.%,	Водород, at.%,	Соединение
A	7.52	0.2*	0.02*	<sup>7</sup> Li <sup>16</sup> OH
B	90.88	0.2*	24.68	<sup>6</sup> Li <sup>16</sup> OD
X	7.52	18.2	0.02*	<sup>6</sup> Li <sup>18</sup> OD
Y	7.52	18.2	0.02*	<sup>7</sup> Li <sup>18</sup> OH

\* Значения природного изотопного состава водорода и кислорода в таблице округлены, истинные составляют 0.016 и 0.202 at.% соответственно.

Детали синтеза гидроксида лития в этой работе опускаются. Исключительно важно подчеркнуть только, что подавляющее большинство процедур, описанных в настоящей работе проводили в атмосфере тщательно очищенного от углекислого газа и осушенного инертного газа (азот, аргон). В дальнейшем упоминание об этом будет опускаться, если условия не были иными.

Исходными водород- и кислородсодержащими материалами служили: а) вода природного изотопного состава по водороду и кислороду; б) вода, обогащенная дейтерием до 24.68 at.% путем смешения с коммерческой „тяжелой“ водой и с природным изотопным составом по кислороду; в) вода, обогащенная изотопом кислорода <sup>18</sup>O до 58 at.% с содержанием дейтерия не выше 0.1 at.%.

Все три типа воды проходили два этапа дистилляции и имели проводимость при комнатной температуре не выше 10<sup>-5</sup> S · cm<sup>-1</sup>.

Необходимый для синтеза гидроксида лития и изотопно-обменных опытов газообразный водород представлял смесь H<sub>2</sub> и D<sub>2</sub>, получаемых электролитически с последующей необходимой осушкой и удалением следов кислорода.

Образцы исходного металлического лития имели изотопный состав 7.52 at.% <sup>6</sup>Li и 90.88 at.% <sup>7</sup>Li. Химический анализ исходных образцов не выявил содержания примесей в них выше 0.01 wt.%, что подтвердилось спектральным анализом приготовленных затем образцов гидроксидов.

Было приготовлено четыре вида порошков гидроксида лития, различающихся по изотопному составу. Точные значения изотопного состава в этих материалах в исходном для последующих опытов состоянии представлены в табл. 1. Здесь же показаны принятые далее в тексте их обозначения буквами A, B, X, Y либо формулами типа <sup>m</sup>Li<sup>n</sup>OH или <sup>m</sup>Li<sup>n</sup>OD, где  $m = 6$  или  $7$  и  $n = 16$  или  $18$ . Формула LiOH далее использована там, где указание изотопного состава кристалла несущественно.

2.2. Кристаллические образцы. Для опытов приготовили кристаллы четырех видов гидроксида лития с указанными в табл. 1 изотопными составами лития, водорода и кислорода. Условия выращивания,

**Таблица 2.** Условия эксперимента и первичные данные для определения коэффициентов самодиффузии лития и водорода в LiOH методом изотопного обмена кристалл–кристалл

№ п/п	Т, К	Диффундирующий в образец ион	Длина образца, см		Теоретический сдвиг, at.%Y	Наблюдаемый сдвиг, at.%	F(Li)	$\Delta F(\text{Li})$	F(H)	$\Delta F(\text{H})$ $10^6 \text{ s}$	Время	
			3	4								5
1	573	${}^6\text{Li}(C) \rightarrow {}^7\text{LiOH}(A)$	0.86	1.12	7.52 → 43.7	-0.19	0.006	0.003			2.18	
2		${}^7\text{Li}(A) \rightarrow \text{LiOD}(B)$		90.88 → 43.7	0.26	0.005	0.003					
3		$\text{D}(B) \rightarrow {}^7\text{LiOH}(A)$		1.12	0.02 → 10.72	0.31		0.029				0.002
4		$\text{H}(A) \rightarrow {}^6\text{LiOD}(B)$		0.86	24.68 → 10.72	-0.45		0.032				0.004
5	598	${}^6\text{Li}(X) \rightarrow {}^7\text{LiOH}(A)$	0.3	1.3	7.52 → 75.25	7.38	0.107	0.008			3.1	
6		${}^7\text{Li}(A) \rightarrow {}^6\text{LiOD}(X)$		1.3	90.88 → 75.25	-1.7	0.109	0.008				
7		$\text{D}(X) \rightarrow {}^6\text{LiOH}(A)$		1.3	0.02 → 20.06	1.16		0.058				0.002
8		$\text{H}(A) \rightarrow {}^6\text{LiOD}(X)$		0.3	24.68 → 20.06	-0.27		0.060				0.004
9	633	${}^6\text{Li} \rightarrow {}^7\text{LiOH}(A)$	0.95	1.5	7.52 → 39.8	1.93	0.06	0.01			2.63	
10		${}^7\text{Li} \rightarrow {}^6\text{LiOD}(B)$		1.5	90.88 → 39.8	-3.17	0.062	0.008				
11		$\text{D}(B) \rightarrow {}^7\text{LiOH}(A)$		1.5	0.02 → 9.57	0.28		0.029				0.005
12		$\text{H}(A) \rightarrow {}^6\text{LiOD}(B)$		0.95	24.68 → 9.57	-0.48		0.032				0.045
13	655	${}^6\text{Li}(B) \rightarrow {}^7\text{LiOH}(Y)$	0.3	1.3	7.52 → 15.63	2.48	0.306	0.008			2.63	
14		${}^7\text{Li}(Y) \rightarrow {}^6\text{LiOD}(B)$		1.3	90.88 → 15.63	-1.38	0.298	0.008				
15		$\text{D}(B) \rightarrow {}^7\text{LiOH}(Y)$		0.3	0.02 → 20.06	6.93		0.384				0.009
16		$\text{H}(Y) \rightarrow {}^6\text{LiOD}(B)$		1.3	24.68 → 20.06	-1.73		0.374				0.009
17	666	${}^6\text{Li} \rightarrow {}^7\text{LiOH}(A)$	1.03	1.06	7.52 → 49.8	3.57	0.084	0.008			2.76	
18		${}^7\text{Li} \rightarrow {}^6\text{LiOD}(B)$		1.06	90.88 → 49.8	-3.63	0.088	0.008				
19		$\text{D}(B) \rightarrow {}^7\text{LiOH}(A)$		1.06	0.02 → 12.17	1.29		0.106				0.012
20		$\text{H}(A) \rightarrow {}^6\text{LiOD}(B)$		1.03	24.68 → 12.17	-1.45		0.116				0.009
21	673	${}^6\text{Li} \rightarrow {}^7\text{LiOH}(A)$	1.48	1.48	7.52 → 49.2	2.22	0.050	0.006			1.75	
22		${}^6\text{Li} \rightarrow {}^6\text{LiOD}(B)$		1.48	90.88 → 49.2	-2.06	0.053	0.006				
23		$\text{D}(B) \rightarrow {}^7\text{LiOH}(A)$		1.48	0.02 → 12.34	0.99		0.080				0.002
24		$\text{H}(A) \rightarrow {}^6\text{LiOD}(B)$		1.48	24.68 → 12.34	-1.20		0.084				0.002
25	693	${}^6\text{Li} \rightarrow {}^7\text{LiOH}(A)$	1.25	1.625	7.52 → 54.64	-16.7	0.28	0.04			0.295	
26		${}^7\text{Li} \rightarrow {}^6\text{LiOD}(B)$		1.25	90.88 → 54.64	10.25	0.35	0.06				
27		$\text{D}(B) \rightarrow {}^7\text{LiOH}(A)$		1.625	0.02 → 10.74	4.32		0.403				0.001
28		$\text{H}(A) \rightarrow {}^6\text{LiOD}(B)$		1.25	24.68 → 10.74	-5.86		0.042				0.002
29	713	${}^6\text{Li} \rightarrow {}^7\text{LiOH}(A)$	1.45	1.45	7.52 → 49.2	-8.29	0.199	0.008			0.1	
30		${}^7\text{Li} \rightarrow {}^6\text{LiOD}(B)$		1.45	90.88 → 49.2	8.48	0.203	0.006				
31		$\text{D}(B) \rightarrow {}^7\text{LiOH}(A)$		1.45	0.02 → 12.34	2.58		0.21				0.002
32		$\text{H}(A) \rightarrow {}^6\text{LiOD}(B)$		1.45	24.68 → 12.34	-3.15		-0.22				0.002

отработанные на кристаллах типа А, были одинаковыми для всех остальных. Для выращивания кристаллов LiOH методом Бриджмена порошок помещали в запаянные железные ампулы (армко). Верхняя часть печи имела температуру 850 К. Градиент температуры в печи в зоне кристаллизации составлял  $15 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Скорость опускания ампулы составляла  $5 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$ . По окончании синтеза оболочку ампулы удаляли механически. Диаметр получаемых цилиндрических образцов составлял  $1.2 \pm 0.1 \text{ cm}$ . Монокристалльные области имели размер порядка  $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$ . Методом дифференциальной сканирующей калориметрии была определена точка плавления кристаллов с природным изотопным составом всех трех элементов, равная  $743 \pm 2 \text{ K}$ .

Выращенные кристаллы были разделены на две группы.

При визуальном микроскопическом осмотре была выделена группа хорошо закристаллизованных образцов без трещин и наличия механических сколов. Она была использована для экспериментов кристалл–кристалл. Из этой группы образцы для диффузионных пар вырезались из исходных кристаллов перпендикулярно оси цилиндров. Длина этих образцов приведена в столбцах 3, 4 табл. 2 и столбцах 5, 6 табл. 3.

Вторая группа кристаллов предназначалась для проведения изотопного обмена кристалл–газ. Выбор образцов для этой серии экспериментов был обусловлен весьма широкими диапазонами не только ожидаемых коэффициентов диффузии (от  $10^{-15}$  до  $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), но и

Таблица 3. Условия эксперимента и первичные данные для определения подвижности кислорода в LiOH

No п/п	T, К	Метод	Теоретически возможный сдвиг $^{18}\text{O}$ , at.%	Измеренный сдвиг, $^{18}\text{O}$ , at.	Условия экспериментов					F	$\Delta F$	Время, $10^6$
					Длина образца, см		$S$ , $\text{cm}^{-1}$	$\lambda$	P, kPa			
					5	6						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	598	Cr–Cr	18 → 14.66	< 0.01	A ~ 0.3	X ~ 1.3				< 0.003	0.01	3.1
2		« «	0.2 → 14.66	< 0.02						< 0.0016	0.01	3.1
3		Cr–Gas	0.2 → 28	0.2 → 0.4						0.011	0.001	8.64
4		« «	0.2 → 28	0.2 → 0.75						0.034	0.002	27
5	655	Cr–Cr	18 → 3.5	–0.08	Y ~ 0.3	B ~ 1.3				0.006	0.002	2.63
6		« «	0.2 → 3.5	0.01						0.003	0.002	2.63
7		Cr–Gas	0.2 → 28	0.2 → 0.31						0.004	0.002	0.8
8		« «	0.2 → 28	0.2 → 0.78						0.028	0.001	8.7
9		« «	0.2 → 28	0.2 → 2						0.07	0.005	27
10	713	Cr–Cr	18 → 15.4	–0.06	Y ~ 1.45	B ~ 0.25				0.02	0.003	1.4
11		« «	0.2 → 15.4	0.36						0.024	0.002	1.4
12		Cr–Gas	0.2 → 5.47	0.2 → 0.6						0.112	0.01	0.86
13		« «	0.2 → 5.47	0.2 → 2.25						0.41	0.05	4.24
14		« «	0.2 → 5.47	0.2 → 3.7			0.68	0.05	8.64			

скоростей обмена водорода или кислорода на границе контакта фаз (от  $10^{-13}$  до  $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Для методически правильного проведения диффузионных экспериментов были необходимы образцы LiOH с различной удельной поверхностью. Выбор в качестве исходных материалов выращенных кристаллов для последующей трансформации их в мелкокристаллические порошкообразные или шароподобные небольшого диаметра связан со стремлением выполнить всю совокупность опытов на материалах одной и той же технологической истории. Удельную поверхность определяли в зависимости от вида материала или геометрически, или по данным ситового анализа и/или по адсорбции криптона.

### 2.3. Изотопный обмен кристалл–кристалл

2.3.1. Ход эксперимента. Торцы образцов различного изотопного состава шлифовали, прижимали с помощью груза 0.5 kg и помещали в печь диффузионного отжига в вакууме или в тщательно осушенном аргоне (точка росы ниже температуры кипения жидкого азота). Продолжительность диффузионного отжига составляла

в зависимости от температуры от 30 до 780 h, т.е. от одних суток до одного месяца. Колебания температуры в опыте не превышали  $\pm 0.5 \text{ K}$  для „быстрых“ отжигов и  $\pm 1.5 \text{ K}$  для опытов с длительностью более 200 h. На рис. 2 показаны сформированные изотопически различающиеся пары образцов для отжига при различных температурах. Длительность отжига показана в столбце 11 в табл. 2 и столбце 12 в табл. 3. После диффузионного отжига образцы отделяли друг от друга механически по плоскости контакта и хранили в отдельных ампулах до начала проведения изотопно-аналитических процедур.

2.3.2. Изотопный анализ образцов в опытах кристалл–кристалл. Физико-химические свойства LiOH, как и внешние обстоятельства, в частности стоимость материалов (изотопы  $^6\text{Li}$  и  $^{18}\text{O}$ ), определили специальный подход к изотопному анализу всех трех элементов, входящих в состав LiOH, причем в одном и том же образце.

Изотопный состав образцов по литию и водороду в образцах типа A и B (табл. 2), т.е. с природным составом по кислороду (содержание  $^{18}\text{O} \approx 0.2 \text{ at.}\%$ ), определяли денситометрическим (флотационным) методом, разработанным в Лаборатории физико-химических исследований изотопов ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Особо точен этот метод именно для сравнения изотопного состава двух или более образцов (например, исходного и после диффузионного отжига). Химические процедуры превращения гидроксида лития с природным изотопным составом по кислороду в образцы для определения изотопного состава лития и водорода начинали с дробления их в агатовой ступке. Затем порошок в калиброванном объеме приводили в контакт с углекислым газом при 420–500 K и образующуюся воду собирали в охлажда-

573, 633, 666, 673, 693, 713 K	598 K	655, 713 K	656, 670, 678, 684, 687, 696 K	598, 655, 713, K
$^6\text{Li}^{16}\text{OD}$ (B)	$^6\text{Li}^{18}\text{OD}$ (X)	$^6\text{Li}^{16}\text{OD}$ (B)	<b>HD</b>	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$
$^7\text{Li}^{16}\text{OH}$ (A)	$^7\text{Li}^{16}\text{OH}$ (A)	$^7\text{Li}^{18}\text{OH}$ (Y)	LiOH	$\text{Li}^{16}\text{OH}$

Рис. 2. Контактные, изотопно различающиеся пары кристалл–кристалл или кристалл–газ. Жирным шрифтом выделены ионы, обмен изотопов которых наблюдался в эксперименте. Показаны температуры, при которых исследовались эти пары.

емую кварцевую пробирку. Для сравнения плотностей этой воды и исходной (природного изотопного состава или содержащей 24.68 at.% дейтерия) использовали калиброванные кварцевые поплавки. Образовавшийся в ходе реакции карбонат лития переводили во фторид. Плотность монокристаллов LiF в виде полусфер диаметром 3–4 mm каждая, полученных методом Киро-полуса, сравнивали с плотностью монокристаллов LiF, выращенных из исходных материалов. Использование термометров Бекмана и определение разностей температур равновесия двух кристаллов или кристалла и калибровочного поплавка в одной и той же жидкости по зависимости скорости движения поплавков от температуры позволяют определять разность температур флотации в 0.02–0.04° C. Эти величины соответствуют изменениям изотопного состава водорода на 0.01 at.% и лития на 0.04 at.%.

Конкретно наблюдавшиеся сдвиги изотопного состава лития и водорода от исходного в конкретных парах образцов, подвергнутых диффузионному отжигу, и определенные денситометрическим анализом приведены в столбце 6 табл. 2. Для удобства обозначения изменения изотопного состава лития (в at.%  $^6\text{Li}$ ) даны прямым шрифтом (строки 1, 2; 5, 6; 9, 10; 13, 14; 17, 18; 21, 22; 25, 26; 29, 30), а изменения изотопного состава водорода (в at.%D) — курсивом (строки 3, 4; 7, 8; 11, 12; 15, 16; 19, 20; 23, 24; 27, 28; 31, 32).

Изотопный состав и кислорода, и водорода у образцов, содержащих „тяжелый“ кислород с исходной долей  $^{18}\text{O}$ , варьирующейся в зависимости от задач эксперимента от 58 at.% и ниже, определяли на масс-спектрометре. Для этого в замкнутом объеме проводили дегидратацию при постепенном повышении температуры до 850 K. Образующиеся пары воды собирали в пробирку, охлаждаемую жидким азотом, что обеспечивало практически полную дегидратацию. После этого пробирку с водой соединяли через регулирующий вентиль с кварцевой трубкой с раскаленным углем (900 K). Образующаяся при этом смесь водорода  $\text{H}_{2-x}\text{D}_x$  и окиси углерода  $\text{C}^{16}\text{O}_y^{18}\text{O}_{1-y}$  анализировали на масс-спектрометре. Изотопный состав газов определяли по соотношению пиков 2 : 3 : 4 для водорода и 28 : 30 для кислорода. Остающийся  $\text{Li}_2\text{O}$  переводили во фторид для описанного выше денситометрического анализа. Данные для кислорода приведены в ячейках на пересечении столбца 4 и строк 1, 2; 5, 6 и 10, 11 в табл. 3. Данные для водорода, полученные газовым анализом, приведены в табл. 2 в столбце 6 (курсив, строки 7, 8 и 15, 16). В столбце 1 табл. 2 для этих опытов кроме температуры указано +O, что означает совместное наблюдение диффузии всех трех элементов.

Степени обмена  $F$  и оцененная погрешность в их определении  $\Delta F$ , учитывающая не только точность измерений изотопного состава, но и различные экспериментальные факторы, приведены в табл. 2 в столбцах 7–10 и в табл. 3 в столбцах 10, 11. Необходимую для вычисления степени обмена величину  $C(\text{eq})$  определяли

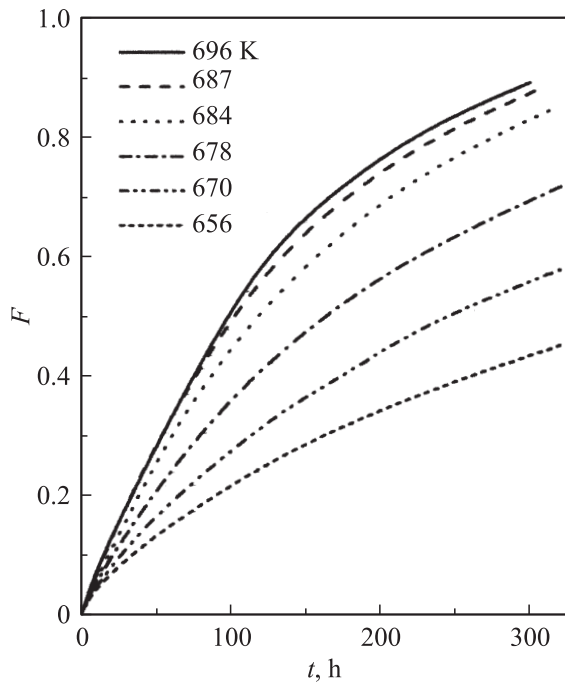
расчетным путем с учетом изотопного состава исходных (до отжига) образцов и соотношения количества атомов соответствующего химического элемента в этих образцах. В табл. 2 в столбце 5 и в табл. 3 в столбце 3 соответствующие значения  $C(\text{eq})$  для всех образцов во всех изотопных парах показаны справа от стрелки, а слева от нее приведены значения  $C(t = 0)$ .

2.4. Гетерогенный изотопный обмен твердый LiOH–газ ( $\text{H}_2$  или  $\text{O}_2$ )

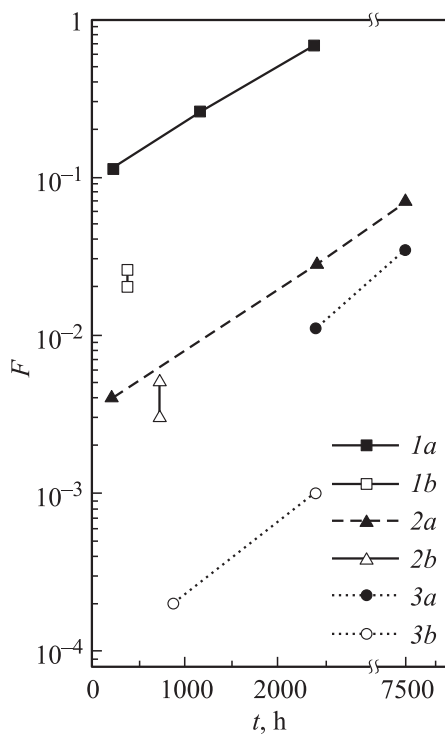
2.4.1. Организация опытов, изотопный анализ газовой фазы. Для проведения изотопного обмена газ–кристалл использовали кварцевые сосуды различной калиброванной емкости, в которые помещали кварцевые лодочки с выбранным количеством гидроксида в виде порошка или специально сформированных образцов. Отбор газовых проб производили через вентили, соединение которых с масс-спектрометром исполнялось в разных вариантах в зависимости от длительности эксперимента. Выбирали такие условия отбора газовых проб, чтобы изменение давления газа, т.е. количества атомов, участвующих в изотопном обмене, не превышало 10–15%. Изотопный анализ газовой фазы производили на масс-спектрометрах различного типа, градуированных специально приготовленными смесями  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$  или смесью молекулярного кислорода природного изотопного состава и обогащенного „тяжелым“ кислородом, где атомная доля  $^{18}\text{O}$  составляла  $\sim 0.002$  и  $0.58$  соответственно. Повышенная по сравнению с природным изотопным составом доля  $^{17}\text{O}$  по нашим измерениям была не больше 0.01. Изученные пары газ–кристалл показаны на рис. 2 справа.

2.4.2. Водородный изотопный обмен. Изотопный обмен газ–кристалл изучали в интервале температур 656–696 K, где в опытах кристалл–кристалл отметили аномально сильное изменение коэффициента самодиффузии водорода от  $10^{-9}$  до  $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Используя эти данные и оценки скорости обмена водорода на границе кристалл–газ по данным гомомолекулярного обмена, установили, что для измерения самодиффузии водорода необходимы образцы с небольшой удельной поверхностью  $S < 10 \text{ cm}^{-1}$ . Из полученных кристаллических образцов (см. раздел 2.2) были приготовлены десять образцов весом  $\sim 240 \text{ mg}$  и объемом около  $0.17 \text{ cm}^3$  каждый. Для этого каждую таблетку диаметром 1.2 cm и толщиной 0.35 cm разрезали пополам и аккуратно удаляли острые углы. Такие образцы имели  $S \approx 6 \text{ cm}^{-1}$ . Их изотопный состав соответствовал типу  $A(^7\text{LiOH})$  (табл. 1). Исходная газовая фаза — молекулярный водород изотопного состава  $\text{H}_{2-x}\text{D}_x$  с давлением  $\sim 20 \text{ kPa}$ . Объем каждой ампулы составлял  $\sim 550 \text{ cm}^3$ . Соотношение атомов водорода в газе и твердой фазе при этих условиях составляло  $\lambda \sim 1$ . Изменения степени водородного изотопного обмена от времени показаны на рис. 3. Для удобства восприятия время указано в часах.

2.4.3. Кислородный изотопный обмен. Изотопный обмен в системе молекулярный кислород–кристалл (столбец 2 табл. 3) проводили при тех же



**Рис. 3.** Кинетика дейтеропротивного обмена между молекулярным водородом и гидроксидом лития в координатах степень обмена  $F$ –время  $t$  при различных температурах.



**Рис. 4.** Кислородный изотопный обмен между молекулярным кислородом и гидроксидом лития ( $1a$ – $3a$ ) и между двумя кристаллами с разным содержанием  $^{18}\text{O}$  ( $1b$ – $3b$ ). Температуры опытов, К:  $1a$  и  $1b$  — 713,  $2a$  и  $2b$  — 655,  $3a$  и  $3b$  — 598. Линии проведены для наглядности.

трех температурах, что и в опытах кристалл–кристалл: 598, 655 и 713 К. Условия эксперимента и первичные данные приведены в строках 3, 4; 7–9, 12–14 табл. 3:  $S$  — удельная поверхность,  $\lambda$  — соотношение количеств атомов кислорода в газовой и твердой фазах,  $P$  — давление газовой фазы. Длительность опыта до времени отбора проб от старта показана в столбце 12. Сдвиги доли  $^{18}\text{O}$  в газовой фазе при теоретически возможном равновесии газ–кристалл и реально наблюдавшиеся приведены соответственно в столбцах 3 и 4 табл. 3. В столбцах 10, 11 представлены степени обмена  $F$  и вероятные ошибки  $\Delta F$  этих величин с учетом различных факторов.

На рис. 4 для сравнения представлены данные по достигнутой степени изотопного обмена кислорода для обоих вариантов изотопного обмена: газ–кристалл ( $1a$ – $3a$ ) и кристалл–кристалл ( $1b$ – $3b$ ). Измерения проведены при 713 ( $1a, 1b$ ), 655 ( $2a, 2b$ ) и 598 К ( $3a, 3b$ ). Сравнение величин  $F(t)$  на рис. 3 и 4 убедительно показывает даже без детальной математической обработки, что в LiOH подвижность кислорода существенно ниже, чем водорода. Так, 50% обмен водорода достигается за  $\sim 400$  h при 656 К и за 100 h при 696 К, а обмен кислорода даже при 713 К лишь за 1900 h.

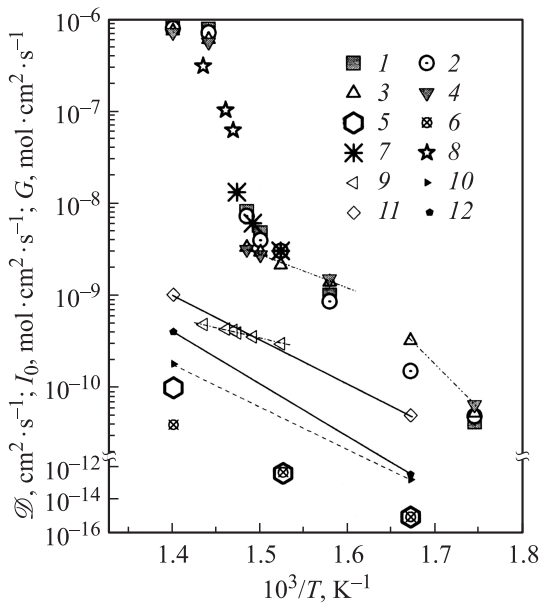
### 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Вычисление коэффициентов самодиффузии ионов LiOH. Основной прием обработки экспериментальных данных, использованный в этой работе, известен как метод „общего количества“, т.е. определения полного количества изотопных атомов наблюдаемого химического элемента, перешедших из одного образца в другой в ходе диффузионного отжига. В эксперименте это реализуется путем определения по прошествии некоторого времени изменения среднего изотопного состава кристаллического или газообразного образца в целом. В этом состоит отличие метода „общего количества“ от метода секционирования [26]. Кристаллические образцы в обоих случаях из-за использования методов изотопного анализа с разрушением образца позволяют получить лишь одну точку по длительности контакта. Анализ обоих контактирующих твердых образцов дает фактически два значения коэффициента диффузии для данной температуры. Анализ газовой фазы позволяет наблюдать временной ход процесса при условии эффективного перемешивания газа и возможности отбора малой части газа для изотопного анализа.

3.1.1. Изотопный обмен кристалл–кристалл. В расчетах принимали во внимание потерю стыковой части образцов при разрезании пилой (щель 0.1 mm), полагая равные доли для каждого участника

**Таблица 4.** Коэффициенты самодиффузии ионов лития  $\mathcal{D}(\text{Li})$ , водорода  $\mathcal{D}(\text{H})$  и кислорода  $\mathcal{D}(\text{O})$  в кристаллическом гидроксиде лития; скорости обмена на поверхности контакта с водородом  $I_0(\text{H})$  и с кислородом  $I_0(\text{O})$  при давлении 7 кПа; безразмерный параметр  $\alpha$ , характеризующий соотношение скоростей диффузии в объеме и обмена на поверхности

$T, \text{K}$	Метод	$\mathcal{D}(\text{Li}), \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\mathcal{D}(\text{H}), \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\mathcal{D}(\text{O}), \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\alpha$	$I_0(\text{H}), \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$I_0(\text{O}), \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
573	Кристалл–кристалл	$8 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$				
598	« «	$3.5 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-10}$	$< 1 \cdot 10^{-15}$			
633	« «	$1.5 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-10}$				
655	« «	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$3.1 \cdot 10^{-9}$	$\sim 4 \cdot 10^{-13}$			
666	« «	$3 \cdot 10^{-9}$	$5.3 \cdot 10^{-9}$				
673	« «	$3.5 \cdot 10^{-9}$	$8.2 \cdot 10^{-9}$				
693	« «	$5 \cdot 10^{-7}$	$8.3 \cdot 10^{-7}$				
713	« «	$7 \cdot 10^{-7}$	$8.4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-10}$			
598	Газ–кристалл			$1 \cdot 10^{-15}$	6.4		$1.6 \cdot 10^{-13}$
655	« «			$4.5 \cdot 10^{-13}$	4.4		$3 \cdot 10^{-12}$
656	« «		$3 \cdot 10^{-9}$		6.3	$6.8 \cdot 10^{-9}$	
670	« «		$6 \cdot 10^{-9}$		3.5	$8.1 \cdot 10^{-9}$	
678	« «		$1.3 \cdot 10^{-9}$		1.98	$8.9 \cdot 10^{-9}$	
680	« «		$> 6 \cdot 10^{-8}$		$\sim 0.4$	$9.5 \cdot 10^{-9}$	
684	« «		$> 1 \cdot 10^{-7}$		$< 0.1$	$9.8 \cdot 10^{-9}$	
696	« «		$> 3 \cdot 10^{-7}$		$< 0.1$	$1.1 \cdot 10^{-8}$	
713	« «			$> 4 \cdot 10^{-11}$	$< 0.5$		$1.8 \cdot 10^{-9}$



**Рис. 5.** Коэффициенты самодиффузии протонов (1,2), ионов Li (3,4) и кислорода (5,6). Для кислорода: 5 — из опытов кристалл–кристалл, 6 — из опытов газ–кристалл (табл. 4). Для 713 К точка 6 — нижний предел величины коэффициента диффузии кислорода  $\mathcal{D}(\text{O})$ . Парные точки для лития и водорода получены в опытах кристалл–кристалл после анализа изотопных сдвигов в обоих образцах. 7 — коэффициент диффузии водорода  $\mathcal{D}(\text{H})$  по данным фитинга кинетических кривых (см. текст), 8 — нижний предел  $\mathcal{D}(\text{H})$ , установленный в опытах водород–LiOH. Штриховые линии со значками 9 и 10 — скорости гетерообмена  $I_0$  для водорода и кислорода соответственно. Сплошные прямые со значками 11 и 12 — скорости гомообмена при давлении 7 кПа для водорода  $G_3$  и кислорода  $G_2$  соответственно. Для удобства восприятия показанные значения  $G_3$  в 10 раз меньше реально определенных.

пары

$$1 - F = \exp(-Z_g^2) / (\pi^{1/2}(Z_d - Z_g)) - \{(Z_d - Z_g \operatorname{erf} Z_g) / (Z_d - Z_g)\}, \quad (2)$$

где  $Z_d = d / (4\mathcal{D}t)^{1/2}$ ,  $Z_g = g / (4\mathcal{D}t)^{1/2}$ ,  $\mathcal{D}$  — коэффициент диффузии,  $d$  и  $g$  — длина образца и полуширина щели. Фактически производили подбор значений  $\mathcal{D}$  для соответствующих ионов на основе экспериментально определенных значений  $F(t)$  и размеров использованных образцов, приведенных в табл. 2 и 3. Значения  $\mathcal{D}(\text{Li})$ ,  $\mathcal{D}(\text{H})$  и  $\mathcal{D}(\text{O})$ , полученные обоими вариантами изотопного обмена (кристалл–кристалл и газ–кристалл), представлены совместно для сравнения в табл. 4, а в зависимости от температуры — на рис. 5. При этом на рис. 5 для каждой температуры даны два значения, полученные для каждого образца из диффузионной пары, а в табл. 4 приведено их среднее значение. На рис. 5 также для сравнения представлены значения коэффициентов диффузии водорода и кислорода, полученные в опытах кристалл–газ (см. далее).

**3.1.2. Изотопный обмен кристалл–газ.** Более чем шестидесятилетняя история развития подходов к обработке изотопного обмена газ–кристалл  $C_i(t)$  для нахождения коэффициентов диффузии в объеме твердой фазы ( $\mathcal{D}, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) и скоростей обмена через поверхность контакта ( $I_0, \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) связана с потребностями эксперимента и с развитием вычислительной техники [14,26,27]. Сочетание нелинейного метода наименьших квадратов и сопоставление форм кривых экспериментальных и модельных, т.е. полученных на основе



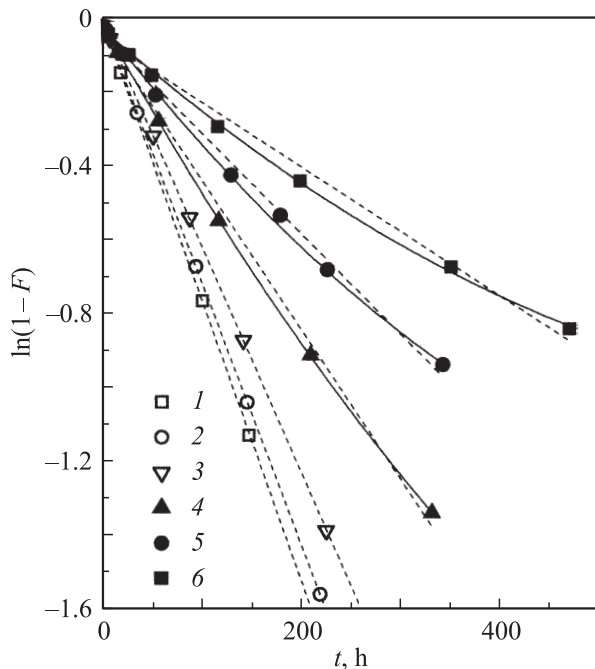
точных математических решений, оказалось весьма эффективным приемом для анализа водородного изотопного обмена. Из-за отсутствия набора экспериментальных точек в широком диапазоне  $F$  и  $t$  для изотопного обмена кислорода с гидроксидом пришлось ограничиться хотя и надежным, но, скорее, качественным выводом о сравнительно низкой подвижности кислорода в LiOH.

Изотопный обмен водорода проводили в узком сотракаградусном интервале 656–696 К с целью уточнить температурный ход диффузии водорода, который по результатам опытов кристалл–кристалл мог быть формально охарактеризован энергией активации 5–7 eV(!). Выбор системы газ–кристалл для решения данной задачи обусловлен рядом причин, среди которых главной было стремление провести сравнение подвижности водорода при разных температурах для возможно более одинаковых по размерам и форме образцов.

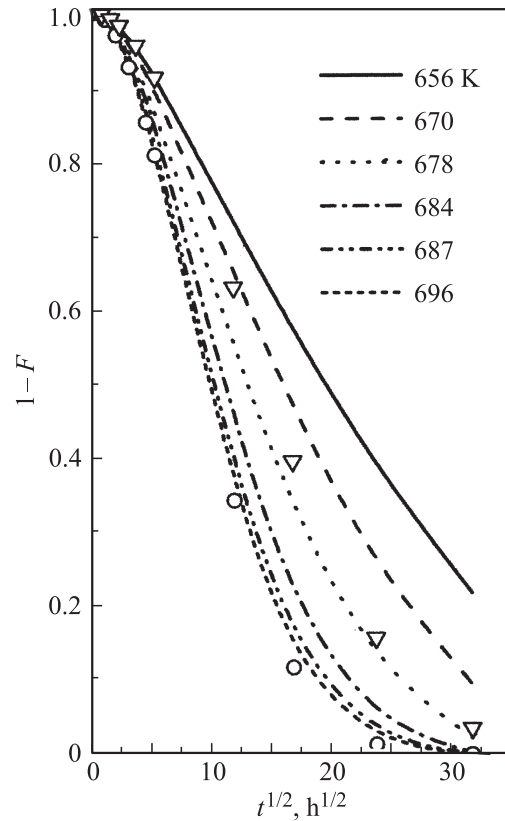
Кинетические кривые гетерогенного изотопного обмена имеют вид суммы экспоненциальных членов, так что

$$1 - F = \sum A_i(a, q_i) \exp(-q_i^2 S^2 \mathcal{D}t), \quad (3)$$

где  $q_i = q_i(a)$  — положительные корни уравнения  $\operatorname{tg} q_i = q_i / ((q_i^2/a) - 1)$ . Все приведенные здесь выражения относятся к конкретному случаю наших экспериментов, когда соотношение количеств атомов наблюдаемого



**Рис. 6.** Заметное изменение формы кинетических кривых дейтеропротивного обмена между молекулярным водородом и гидроксидом лития в интервале температур 656–696 К. Для 696 (1), 684 (2) и 680 К (3)  $\ln(1 - F) = -\gamma t$ , т.е. изотопный обмен на поверхности контакта является наиболее медленной стадией. Для 678 (4), 670 (5) и 656 (6) фиксируется отклонение зависимости  $\ln(1 - F) - t$  от линейной, что характерно для диффузионного торможения обменной реакции.



**Рис. 7.** Дейтеропротивный обмен между молекулярным водородом и гидроксидом лития в интервале температур 656–696 К в координатах  $(1 - F) - t^{1/2}$ , демонстрирующий изменение формы кривой от симметричной S-образной для 696 К (кружки) к несимметричной для 656 К (треугольники). Это свидетельствует об изменении вклада диффузионных ограничений в скорость изотопного обмена (см. текст).

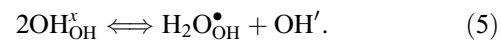
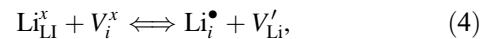
элемента  $\lambda$  в двух фазах одинаково ( $\lambda = 1$ ). Безразмерная величина  $a = I_0 / \mathcal{D}NS$ , где  $N = 0.595 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  — объемная концентрация атомов каждого из химических элементов, образующих LiOH,  $S = 6 \text{ cm}^{-1}$  — удельная поверхность наших образцов (см. раздел 2.4.2). Опуская детальный математический анализ хода кривых  $F(t)$  при разных значениях параметра  $a$ , отметим следующее. Значения  $a < 0.5$  характерны, когда изотопный обмен на поверхности контакта является наиболее медленной стадией. При этом первый ненулевой корень характеристического уравнения  $q_1 \approx a^{1/2} \ll q_2$ , а потому в (3) остается лишь одна экспонента с показателем  $q_1^2 S^2 \mathcal{D} \approx a S^2 \mathcal{D} = I_0 S / N$  и предэкспонентой  $A_1 \approx 1$ . Напротив, значения  $a > 10$  характерны, когда наиболее медленной стадией является самодиффузия в объеме. При этом отношение „соседних“ корней характеристического уравнения  $q_{i+1}/q_i \approx \pi$ . В результате ряд (3) плохо сходится, но при определенных условиях (см. [27]) может быть свернут в функцию, так что в координатах  $F - t^{1/2}$  получаем монотонно изменяющуюся кривую с выпуклостью к оси ординат. Отметим, что в этих координатах зависимости типа  $1 - F = \exp(-\gamma t)$  пока-

зывают  $S$ -образную кривую, симметричную относительно точки с  $F = 0.395$ . Для промежуточного характера кинетики изотопного обмена газ–кристалл, т.е. когда  $0.5 < a < 10$ , также наблюдают  $S$ -образную кривую, но заметно несимметричную. Это продемонстрировано на рис. 6 для 656 К. В координатах  $\ln(1 - F) - t$  для таких кривых характерны отклонения от линейной зависимости типа тех, что заметны на рис. 7 для 656, 670 и 678 К. Такого рода изгиб математически означает существенность нескольких экспонент в ряду (3), число которых возрастает по мере усиления роли диффузионных процессов. Изложенные выше соображения послужили дополнительной базой для фитинга кривых для 656, 670 и 678 К, а полученные значения  $a$ ,  $\mathcal{D}$  и  $I_0$  представлены в табл. 4. Процедура разных вариантов фитинга для трех других кривых выявляет только одну экспоненту. Последнее означает, что при температурах 689, 684 и 696 К можно оценить лишь нижний предел величины коэффициента диффузии водорода, который указан в табл. 4 вместе с точными значениями  $I_0$  для этих же температур, полученными в эксперименте. Изменения коэффициентов самодиффузии водорода с температурой, показанные на рис. 5, подтверждают факт аномально быстрого, но закономерного роста скорости диффузии водорода в LiOH в области 656–696 К.

Изотопный обмен кислорода проводили с целью оценки коэффициентов диффузии кислорода иным способом, чем обмен кристалл–кристалл, и во всем диапазоне температур 550–720 К. Дело в том, что в ходе опытов кристалл–кристалл коэффициент самодиффузии кислородных ионов был определен фактически лишь при 713 К ( $\sim 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Но даже при этой температуре наблюдаемый сдвиг содержания  $^{18}\text{O}$  в газе составил 0.36 at.%, что лишь вдвое больше содержания  $^{18}\text{O}$  в кислороде природного изотопного состава. Поэтому уверенно, но лишь качественно можно было констатировать факт медленного обмена изотопами  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$  двух контактирующих кристаллов. Однако причиной этого могут быть обстоятельства самого разнообразного характера. Тем не менее такую побочную причину, как „плохой“ механический контакт кристаллов, можно исключить исходя из гораздо более высокой скорости обмена в тех же(!) парах водорода и лития (табл. 2; 598 и 665 К). Для оценки химической подвижности кислорода поверхностных гидроксидных ионов и были проведены два типа кислородного изотопного обмена газ  $\text{O}_2$ –порошок LiOH: гомомолекулярное уравнивание (гомообмен, см. Приложение) и гетерообмен, как это описано выше для водорода. Как видно из рис. 4, гетерообмен позволил достичь при тех же температурах хотя и не столь глубоких степеней обмена, но больших, чем обмен кристалл–кристалл: точки для гетерообмена ( $Ia-3a$ ) расположены выше точек для гомообмена ( $Ib-3b$ ). Используя те же приемы, что и при анализе изотопного обмена водорода (см. выше), удалось оценить самодиффузию ионов кислорода (табл. 4), но с существенным разбросом (рис. 5). Тем не менее принципиально ясно,

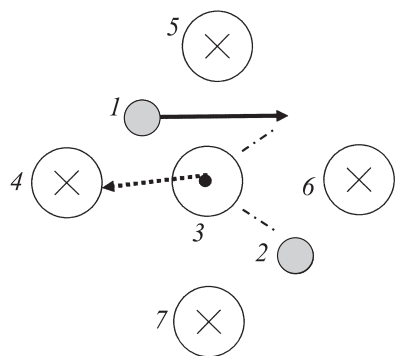
что действительно для температур ниже 700 К подвижность кислорода в LiOH более медленная по сравнению с подвижностью лития и водорода (протона).

3.2. О механизме миграции ионов лития и водорода. При обсуждении механизма самодиффузии ионов лития и водорода, более подвижных, чем ионы кислорода, будем исходить из широко распространенных представлений о подвижности катионов в соединениях с существенно большими по размерам анионами типа AgI и протонов в кислородсодержащих соединениях типа CsHSO<sub>4</sub>. Приведенные здесь в качестве примера соединения характеризуются как ионные проводники на основе собственной разупорядоченности. В AgI она связана с большим количеством междоузельных позиций, окруженных крупными анионами I<sup>-</sup> и доступных ионам Al<sup>+</sup>. В CsHSO<sub>4</sub> собственная разупорядоченность обусловлена также большим количеством мест, доступных для протонов, но это не междоузлия, а орбитали кислородсодержащих ионов. Простейшие квазихимические уравнения в этом аспекте можно представить, используя нотацию Крёгера–Винка, как



Уравнение (4) описывает процесс миграции Li<sup>+</sup> через подходящие междоузлия в решетке V<sub>i</sub><sup>x</sup>. Литий покидает свою кристаллографическую позицию Li<sub>Li</sub><sup>x</sup>, образуются литиевая вакансия V'\_{Li} (дефект Френкеля) и занятое ионом лития междоузлие Li<sub>i</sub><sup>•</sup>. Существенно, что и пустое междоузлие V<sub>i</sub><sup>x</sup> и занятое ионом лития Li<sub>i</sub><sup>•</sup> находятся в „кислородных“ плоскостях трехслойных пакетов, ретикулярная плотность которых вдвое ниже ретикулярной плотности „литиевых“ плоскостей (рис. 1). Эта ситуация уже не характерна для поведения классического дефекта Френкеля. Уравнение (5) описывает процесс „внутреннего“ диспропорционирования (автопротолиза) гидроксидных ионов. Оно постоянно используется как основное для описания миграции протонов в кислородсодержащих системах [3,4,10–15]. Однако процесс диспропорционирования (5) может быть достаточно быстрым лишь при способности гидроксидных ионов к ротации, которая зависит от структурных (стерических) факторов, прежде всего жесткой фиксации связи, которая видна на рис. 1. Кроме того, по данным КР- и ИК-спектроскопии в LiOH не обнаружены свидетельства проявления водородной связи O–H...O, которая также могла бы „провоцировать“ реакцию (5) [18–20].

Механизмы миграции каждого типа иона можно рассматривать независимо. При этом энергии активации самодиффузии всех трех ионов для области температур ниже 650 К, вычисленные как  $E_{\text{act}} = \partial(\ln(T\mathcal{D}))/\partial(1/T)$ , из опытов кристалл–кристалл составляют у водорода 1.7 eV, лития 1.34, а у кислорода 2.15 eV для 600–713 К. В [9] исследовали электропроводность LiOH, температурная зависимость которой ниже 650 К



**Рис. 8.** Модель элементарного акта диффузии, объясняющая „взаимопомощь“ ионов лития и протонов. 1,2 — ионы лития, 3 — гидроксидный ион, протон которого направлен „на нас“, 4-7 — гидроксидные ионы, протоны которых направлены „от нас“. Жирными стрелками показано движение иона лития (сплошная) в междоузлие в кислородной плоскости и поворот протона 3 (пунктирная) в сторону свободной орбитали кислорода 4 для образования метастабильной молекулы воды. Метастабильному оксиду  $\text{Li}_2\text{O}$  соответствуют тонкие штрих-пунктирные линии.

соответствует энергии активации  $0.85 \pm 0.08 \text{ eV}$ , а носителями заряда являются ионы лития (расчет  $E_{\text{act}}$  произведен нами). В [23] обращается внимание на роль подвижности ионов лития для спектров ЯМР, температурная зависимость которой соответствует энергии активации  $\sim 1.4 \pm 0.2 \text{ eV}$ . Отметим, что на рис. 5 визуально можно выделить три области температур для  $\mathcal{D}(\text{Li})$ , две из которых отмечены прямыми линиями. При этом наклоны этих прямых соответствуют энергиям активации  $0.73 \pm 0.03$  и  $1.6 \pm 0.1 \text{ eV}$ . К сожалению, во всех работах набор экспериментальных точек менее 6–8. Тем не менее обращают на себя внимание относительно близкие величины коэффициентов самодиффузии  $\text{Li}$  и  $\text{H}$ . Возможно, что это случайное совпадение, но вероятность этого не так уж велика, если учесть достаточно широкий интервал температур ( $\sim 100 \text{ K}$ ). Опираясь на экспериментальные данные о близости скоростей самодиффузии  $\text{Li}^+$  и  $\text{H}^+$  в  $\text{LiOH}$ , автор предлагает гипотезу „взаимопомощи“ лития и водорода для самодиффузии. Простейший вариант изображен на рис. 8. Здесь выделен фрагмент структуры — вид сверху на трехслойный пакет. Гидроксидные ионы, обозначенные крестиками, лежат ниже, а обозначенный точкой — выше плоскости ионов лития. Заметим, что по всем литературным данным в  $\text{OH}^-$  расстояние протона от центра иона меньше (!) кристаллохимического радиуса кислородного иона. А поскольку направление  $\text{O}-\text{H}$ -связи перпендикулярно плоскости трехслойного пакета, т.е. плоскости рисунка, протоны  $\text{H}^{(4)}$ ,  $\text{H}^{(5)}$  и  $\text{H}^{(6)}$  „скрыты“ кислородными остовами, а протон  $\text{H}^{(3)}$  проектируется как точка на кислородный остов  $\text{O}^{(3)}$ . При переходе иона лития  $\text{Li}^{(1)}$  в междоузлие  $V_i$  (реакция (4)) облегчается поворот связи  $\text{O}^{(3)}-\text{H}^{(3)}$  влево (на рисунке) и тем самым формирова-

ние слабой связи  $\text{O}^{(3)}-\text{H}^{(3)} \dots \text{O}^{(4)}$  для осуществления реакции (5). Физически поворот связи  $\text{O}-\text{H}$  означает переход протона с орбитали, например  $p_z$ , на другую орбиталь ( $p_x$  или  $p_y$ ). Образовавшийся дефект условно может быть описан формулой  $\{\text{H}^{(4)}\text{O}^{(4)} \dots \text{H}^{(3)} + \text{Li}^{(1)}\text{Li}^{(2)}\text{O}^{(3)}\}$  и представляет метастабильную пару из молекул воды и оксида лития. В стабильном состоянии это продукты дегидратации  $\text{LiOH}$ , энтальпия которой близка к энергии активации диффузии лития и водорода, известной для  $T < 650 \text{ K}$ . Это является косвенным аргументом в пользу предложенной модели одновременной диффузии ионов лития и водорода. Отметим, что скачок  $\text{Li}^+$  в междоузлие не обязательно является стартовым толчком элементарного акта диффузии. Таковым может быть, наоборот, „раскачка“ либрации  $\text{O}^{(3)}-\text{H}^{(3)}$  связи и „выталкивание“  $\text{Li}^{(1)}$  в междоузлие положительным полюсом диполя гидроксидного иона, т.е. протоном. Конечно, при детальном рассмотрении более благоприятным может оказаться „слитный“ элементарный акт обоих процессов, воздействие которого может выйти за пределы трехслойного пакета. В частности, возникновение такого дефекта в квазидвумерном пакете создает изменения в зарядовой плотности, которое „провоцирует“ обмен такими дефектами между пакетами, что и определяет процесс диффузии лития и водорода в трехмерном объеме кристалла.

Предлагая несколько экзотический механизм диффузии ионов лития и водорода в гидроксиде лития, автор не исключает „стандартных“ механизмов диффузии по вакансиям разного типа, прежде всего это относится к диффузии кислорода. Однако исходя из простейших вакансионных представлений объяснить близкую по скорости диффузию лития и водорода автору не удалось.

## 4. Заключение

Хотя объект исследования в настоящей работе — хорошо известное явление самодиффузии ионов, и изучается оно лишь в одном конкретном материале — гидроксиде лития, тем не менее значимость полученных результатов имеет более общий характер, что определяется рядом факторов. Во-первых, это существенная новизна экспериментов, состоящая в одновременном измерении самодиффузии всех типов ионов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$ ), входящих в структуру избранного материала. Во-вторых, нестандартный методический подход, разработанный для решения этой оригинальной по постановке задачи, позволивший снизить влияние плохо контролируемых факторов (примеси, текстура, условия синтеза и диффузионного отжига) и тем самым надежно сравнить подвижности всех трех типов ионов: лития, кислорода и водорода. В-третьих, это главные выводы на базе экспериментальных результатов. Они представляют интерес для построения теоретических моделей ионного транспорта в водород- и литий-содержащих диэлектриках оксидного типа. Оказалось, что подвижность лития

и водорода существенно выше таковой у кислорода. Из этого следует, что водород мигрирует самостоятельно, хотя и является частью структурообразующей единицы — гидроксидного иона. Более высокая подвижность ионов лития по сравнению с таковой у кислородных ионов представляется нормальным явлением. В то же время сравнительно близкие подвижности ионов лития и водорода оказались неожиданным фактом. Он лег в основу гипотетической модели „взаимопомощи“ этих ионов для миграции по слоистой кристаллической решетке.

На разных этапах этой работы принимали участие в экспериментах и участвовали в обсуждении результатов сотрудники трех лабораторий ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН — физико-химических исследований изотопов, физики фазовых переходов и динамики материалов — В.Б. Пташник, А.А. Кабанова, Б.С. Николаев, Е.К. Шалкова, Б.Ш. Элькин, В.М. Егоров, Т.А. Перевалова, которым автор выражает искреннюю благодарность.

### Приложение. Гомомолекулярный изотопный обмен как дополнительный метод при исследовании самодиффузии в твердом LiOH

Методика и идейная сторона трактовки результатов исследования гомомолекулярного изотопного обмена (гомообмена) в деталях разработаны Боресковым и Музыкантовым [28]. Главная суть этих экспериментов — исследование релаксации специально созданной неравновесной смеси изотопных форм молекул кислорода  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}_2$  или молекул водорода  $\text{H}_2$ , HD и  $\text{D}_2$  при активном участии в этом процессе твердого тела, в нашем случае гидроксида лития. Активное участие означает, что на поверхности твердого тела его кислородные ионы (или протоны) обмениваются местами с атомами кислорода (или водорода), образовавшимися в результате диссоциативной адсорбции газообразных молекул.

Экспериментальная методика гомообмена ничем не отличалась от таковой при исследовании гетерообмена газ—кристалл (см. раздел 2.4.1).

Гомомолекулярный изотопный обмен в системе водород—гидроксид изучали на порошках  $0.1\text{--}0.25\ \mu\text{m}$  (по данным ситового анализа). Следуя разработкам [28], проводили два вида опытов. В одном из них при контакте порошка состава А и газа  $\text{D}_2$  качественно определяли тип обмена, наблюдая преимущественное появление пика  $\text{H}_2$ , что характерно для так называемого третьего типа обмена, отмечаемого у эффективных катализаторов. Во втором виде опытов скорость реакции определяли количественно. В ходе эксперимента определяли скорость образования HD-молекул в изначально неравновесной смеси  $\text{H}_2 : \text{D}_2 = 1 : 1$  при разных температурах и давлениях газовой фазы. Согласно концепции [28], постоянная скорости гомообмена для третьего типа обмена  $G_3$  равна постоянной скорости реакции гетерообмена  $I_0$ , которую

желательно было знать для оценки  $D(\text{H})$ . Температурная зависимость  $G_3$  для 7 кПа соответствует энергии активации 1.3 eV (рис. 5). Зависимость от давления газа слабее линейной:  $\sim P(\text{H}_2)^{0.8}$ . Поскольку для основной цели работы это были лишь дополнительные исследования их подробности здесь опускаются.

Гомомолекулярный изотопный обмен в системе кислород—гидроксид изучали на таких же порошках  $0.1\text{--}0.25\ \mu\text{m}$ , как и для водорода. Ход экспериментов был следующий. При 713 К приводили в контакт порошок состава А и молекулярного кислорода с 56 at.%  $^{18}\text{O}$  при  $\lambda \sim 1$ . Первые 30 min наблюдали преимущественное появление пика  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , или так называемый второй тип обмена, характерный для относительно менее эффективных катализаторов кислорода [28]. Через  $\sim 3\ \text{h}$  изотопный состав газа достиг  $\sim 28 \pm 2\ \text{at.}\%^{18}\text{O}$ , т. е. установилось изотопное равновесие газ—порошок. Далее этот порошок был использован для определения скорости гомообмена при других температурах при контакте с кислородом того же изотопного состава ( $\sim 28 \pm 2\ \text{at.}\%^{18}\text{O}$ ), но с неравновесной смесью:  $^{18}\text{O}_2 : ^{18}\text{O}^{16}\text{O} : ^{16}\text{O}_2 = 0.15 : 0.25 : 0.60$ . (Для справки: равновесное соотношение указанных форм  $0.08 : 0.40 : 0.52$ ). Скорость гомообмена определяли по изменению доли  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  при температурах 560 и 590 К ( $\sim 24\ \text{h}$ ), 620 и 650 К (3–4 h) и 680 и 710 К (10–20 min). В скобках указано приблизительное время отбора проб, когда доля  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  изменялась от 0.25 до 0.28–0.32 (в равновесии доля  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  равна 0.40). Согласно концепции [28], скорость гомообмена для второго типа  $G_2$  вдвое больше скорости реакции гетерообмена  $I_0$ . Температурная зависимость  $G_2$  для давления 7 кПа соответствует энергии активации 2.3 eV, что почти вдвое выше, чем для водорода (рис. 5). Зависимость  $G_2$  от давления вплоть до 70 кПа близка к линейной.

### Список литературы

- [1] I.D. Campbell, C.K. Coogan. *J. Chem. Phys.* **42**, 8, 2738 (1965).
- [2] D.T. Amm, S.L. Segel. *J. Chem. Phys.* **80**, 10, 4679 (1984).
- [3] K.D. Kreuer. *Chem. Mater.* **8**, 610 (1996).
- [4] F. Freund, H. Wengeler, R. Martens. *J. Chim. Phys. (France)* **77**, 9, 837 (1980).
- [5] D.T. Amm, S.L. Segel, K.R. Jeffrey. *Can. J. Phys.* **64**, 22 (1986).
- [6] J.W. Otto, W.B. Holzapfel. *J. Phys.: Cond. Matter* **7**, 5461 (1995).
- [7] R. Mörtel, H.D. Lutz. *J. Mol. Struct.* **648**, 171 (2003).
- [8] S. Pizzini. *J. Appl. Electrochem.* **1**, 153 (1971).
- [9] R.M. Biefeld, R.T. Johsim. *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1, 1 (1979).
- [10] P.M.S. Stephen, A.T. Howe. *Solid State Ionics* **1**, 461 (1980).
- [11] К.-Н. Хаас, У. Шиндewolf. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 346 (1983).
- [12] Ю.М. Байков. *Электрохимия* **28**, 1410 (1982).
- [13] Б.Ш. Элькин, Е.К. Шалкова, Ю.М. Байков. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **23**, 1, 81 (1987).

- [14] B.Sh. El'kin. *Solid State Ionics* **37**, 139 (1990).
- [15] M. Spaeth, K.D. Kreuer, Th. Dippel, J. Maier. *Solid State Ionics* **97**, 291 (1997).
- [16] M. Spaeth, K.D. Kreuer, J. Maier, C. Cramer. *J. Solid State Chem.* **148**, 169 (1999).
- [17] Ю.М. Байков, Е.К. Шалкова. *Кинетика и катализ* **21**, 6, 1426 (1980).
- [18] Л.С. Иткина. *Гидроксиды лития, рубидия и цезия*. Наука, М. (1979). 136 с.
- [19] D.M. Adams, A.G. Chrosbi, J. Haines. *J. Phys. Chem.* **96**, 20, 8173 (1992).
- [20] M. Pagliai, M. Iannuzzi, G. Cardini, M. Parrinello, V. Schettino. *ChemPhysChem* **7**, 141 (2006).
- [21] Ю.М. Байков, В.Б. Пташник. *ФТТ* **16**, 3, 961 (1974).
- [22] R.T. Johnson, R.M. Biefeld, I.D. Keck. *Mater. Res. Dull.* **12**, 6, 577 (1977).
- [23] D.M. Follstaedt, R.M. Biefeld. *Phys. Rev. B* **18**, 11, 5928 (1978).
- [24] Б.Ш. Элькин, Е.К. Шалкова, Ю.М. Байков. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **23**, 1, 86 (1987).
- [25] A.A. Medvinskii, Yu.M. Baikov, N.N. Bulgakov, U.F. Stas. *React. Kinet. Catal. Lett.* **22**, 3-4, 362 (1983).
- [26] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. *Ионика твердого тела*. Изд-во СПбГУ, СПб(2000), 616 с. (2000).
- [27] R. Haul, G. Dümbgen, D. Just. *Z.Phys. Chem. (NF)* **31**, 309 (1962).
- [28] V.S. Muzykantov. *React. Kinet. Catal. Lett.* **35**, 437 (1987).