

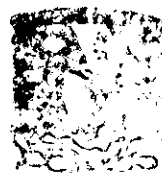
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO.

100

FACULTAD DE QUIMICA.

*"Síntesis y Caracterización de los polimorfos  
 $\gamma$  y  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub> por un método de  
Química Suave"*

T E S I S



ESTUDIOS PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERA QUIMICA

PRESENTA

CASANDRA MONDRAGON DE LA ROSA.

Directora de Tesis.

Dra. Ma. Elena Villafuerte Castrejón.

2000





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**

Prof. Alberto Alarcón Díaz.

**VOCAL**

Prof. Hugo Torrens Miquel.

**SECRETARIO**

Prof. Ma . Elena Villafuerte Castrejón.

**1ER SUPLENTE**

Prof. Ma. Del Pilar Gutierrez.

**2DO SUPLENTE**

Prof. Rivera Muñoz Erick Mauricio.

**Sitio en donde se desarrolló el tema:**

**INSTITUTO DE INVESTIGACION  
EN MATERIALES.**

**ASESOR:**

*Ma Elena Villafuerte*

Dra .Ma. . Elena Villafuerte.

**SUSTENTANTE:**

*Casandra Mondragón de la Rosa.*

## *Mi responsabilidad ante la vida:*

*Yo soy responsable:*

*De la consecución de mis deseos,*

*De mis selecciones y acciones.*

*Del nivel de conciencia que dedico a mi trabajo.*

*Del nivel de conciencia que apporto a mis relaciones*

*De mi conducta con otras personas, compañeros de trabajo,  
socios, clientes, cónyuge, hijos, amigos.*

*De la manera de jerarquizar mi tiempo.*

*De la calidad de mis comunicaciones.*

*De mi felicidad personal.*

*De aceptar o elegir los valores según los cuales vivo.*

*De elevar mi autoestima.*

*A ustedes:*

*Por permitirme ser parte importante en sus vidas:*

*A ti mamá:*

*Por creer en mí, por ayudarme a crecer, pero sobre todo por darme la oportunidad de ayudarte también a ti a superar los momentos difíciles y sobre todo a disfrutar las más grandes alegrías.*

*Estoy orgullosa de ti y te quiero muchísimo.*

*A ti papá:*

*Por enseñarme el camino, porque gracias a ti y a tus palabras he podido comprender mis propios sentimientos; porque de ti he aprendido que la Felicidad está en saberse proporcionar uno mismo a los demás. Por compartir tus ilusiones, por tu permanencia.*

*Te quiero muchísimo Papá.*

*A mi Ángel:*

*Por vivir esta maravillosa parte de mi vida a mi lado. Por ser mi amigo, mi confidente y sobre todo por todo el amor que gracias a ti he aprendido a dar. Por todo lo que hasta el momento has dejado en mi vida.*

*Por tu Trascendencia...*

*Te amo Manolo.*

## AGRADECIMIENTOS.

*A la Dra Ma. Elena Villafrute, por su apoyo, paciencia y consejos. Por su Asesoría durante el desarrollo de este trabajo, pero sobre todo por compartir sus experiencias y convertirse en una gran amiga.*

*A mi hermano: Te veo crecer y me veo crecer a mi tambien.*

*A mi familia: Abuelita Moni, la tía Lupita, y todos aquellos que comparten conmigo esta alegría.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México. Por el honor de pertenecer a esta casa de estudios. Porque mi estancia aquí no pudo ser mejor.*

*Al Instituto de Investigación en Materiales, y al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, por permitirme el uso de sus instalaciones para el desarrollo experimental de este trabajo.*

*A las Dra. Silvia Bulbulian y Ma. Teresa Olguín, por su asesoría en la parte de Análisis por Activación Neutrónica.*

*A la IQ. Leticia Baños por su enseñanza y colaboración durante la parte de Difracción de Rayos X.*

*A los Dres. Hugo Torrens Miquel y Alberto Alarcón por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.*

*A mis amigos:*

*Marcela, Marcy, Arturo, Pepe, Gabby, por estar siempre aquí. Por crecer juntos, por permitir que aprendamos cada uno de las experiencias de los demás. Por todos los años de amistad que llevamos y que aún faltan por vivir.*

*A Carlos Carreón, Heyra Gomez, Tere Nava por ser mis primeros amigos de la Facultad. Los Quiero muchísimo.*

*A Yumiko, Ligia y Juan Jo, Toño Mejía y Oscarito: Ingenieros: No dejen de disfrutar cada momento. Gracias por hacer divertidísimos estos años.*

*A mis amigos del Laboratorio de Materiales Cerámicos: Monsieur Alexandre, Consuelito Franciso y Apu. Su compañía hizo increíble la estancia en el Insituto.*

*A mis compañeros de DUPONT, por su amistad y por ser los primeros expectadores en el inicio de mi desarrollo Profesional*

## INDICE.

### INTRODUCCION

<i>Los materiales y el estándar de vida.</i>	1
<i>Primera Clasificación de los materiales.</i>	3
<i>Materiales Cerámicos. Importancia y usos.</i>	4

### FUNDAMENTOS TEORICOS.

<i>Métodos de síntesis de materiales Cerámicos en Química del estado sólido.</i>	7
<i>Química Suave: Método Alterno.</i>	8
<i>Método de Intercambio Iónico.</i>	10
<i>Estructura y polimorfismo de algunos óxidos tetraédricos.</i>	11
<i>Diferentes técnicas de obtención de aluminato de Litio. <math>LiAlO_2</math></i>	15
<i>Uso del <math>LiAlO_2</math> como generador de tritio en reactores de fusión.</i>	19
<i>El Estado sólido.</i>	22
<i>Índices de Miller.</i>	23
<i>Técnicas Instrumentales útiles en Química del Estado Sólido.</i>	23
<i>Descubrimiento de los Rayos X.</i>	23
<i>Estructura de un Equipo de Rayos X</i>	27
<i>Métodos de Difracción.</i>	30
<i>Difracción de Rayos X por el método de polvos.</i>	32
<i>Determinación de Parámetros de Celda y asignación de Índices de Miller.</i>	32
<i>Análisis por Activación Neutrónica.</i>	33

## DESARROLLO EXPERIMENTAL.

<i>Síntesis de NaAlO<sub>2</sub></i>	34
<i>Preparación de LiAlO<sub>2</sub> por Intercambio Iónico.</i>	35
<i>Medición del tamaño de Cristal ó de Grano.</i>	38
<i>Determinación de parámetros de celda y asignación de índices de miller para la fase β-LiAlO<sub>2</sub>.</i>	39
<i>Mediciones de Densidad.</i>	40
<i>Análisis por Activación Neutrónica.</i>	41

## RESULTADOS.

<i>Obtención de NaAlO<sub>2</sub> por síntesis en Estado Sólido.</i>	43
<i>Preparación de LiAlO<sub>2</sub> por intercambio iónico.</i>	45
<i>Medición de tamaño de Cristal ó de Grano.</i>	50
<i>Datos Cristalográficos de la fase β-LiAlO<sub>2</sub></i>	65
<i>Análisis por Activación Neutrónica.</i>	66

<i>CONCLUSIONES.</i>	70
----------------------	----

<i>BIBLIOGRAFIA</i>	72.
---------------------	-----

<i>ANEXO.</i>	75
---------------	----



# *INTRODUCCION*

### Los Materiales y el estándar de vida.

Es fácil entender por qué se dice que el nivel de vida al cual estamos sometidos, está directamente relacionado con las comodidades que podemos disfrutar. Los bienes materiales y los servicios a los que tenemos acceso nos proporcionan las satisfacciones que dictan el nivel de vida que todos deseamos.

En la civilización moderna, es de gran importancia el aprovechamiento de los materiales y su conversión a productos de uso cotidiano, a través de la utilización de diversos procesos de manufactura. Es entonces evidente, que mientras los materiales sean producidos, elegidos y convertidos más eficiente y efectivamente a productos utilizables, evitando el desperdicio de los mismos y aprovechando al máximo sus propiedades, mayor será el estándar de vida.

En tiempos antiguos el proceso de selección de materiales para la construcción de un bien se llevaba a cabo por medio de un mecanismo de prueba y error en el cual se escogía finalmente el material más adecuado para la manufactura del producto. En este proceso, las cantidades desperdiciadas de materiales eran enormes y además, no siempre se elegía el material más barato, lo cual nos dice que la probabilidad de elegir el material óptimo, que satisfaga nuestras necesidades y que al mismo tiempo nos proporcione un costo bajo, es bastante limitada.

Sin embargo, en la actualidad, el estudio especializado de los materiales, para conocer su estructura y propiedades, permite un mecanismo de selección más adecuado y por lo tanto, la elección de un material que proporcione productos de alta calidad que sean competitivos en el mercado y que minimicen costos.

En el proceso de manufactura, los materiales, el hombre y los equipos utilizables son factores interdependientes. Debe existir una combinación perfecta de tal manera que al mismo tiempo en el que se aprovechan al máximo las propiedades de los materiales, el hombre obtenga un beneficio económico que justifique la explotación y conversión de los mismos.

Entre los factores que tienen que ser considerados para la selección de un material, se encuentran los siguientes:

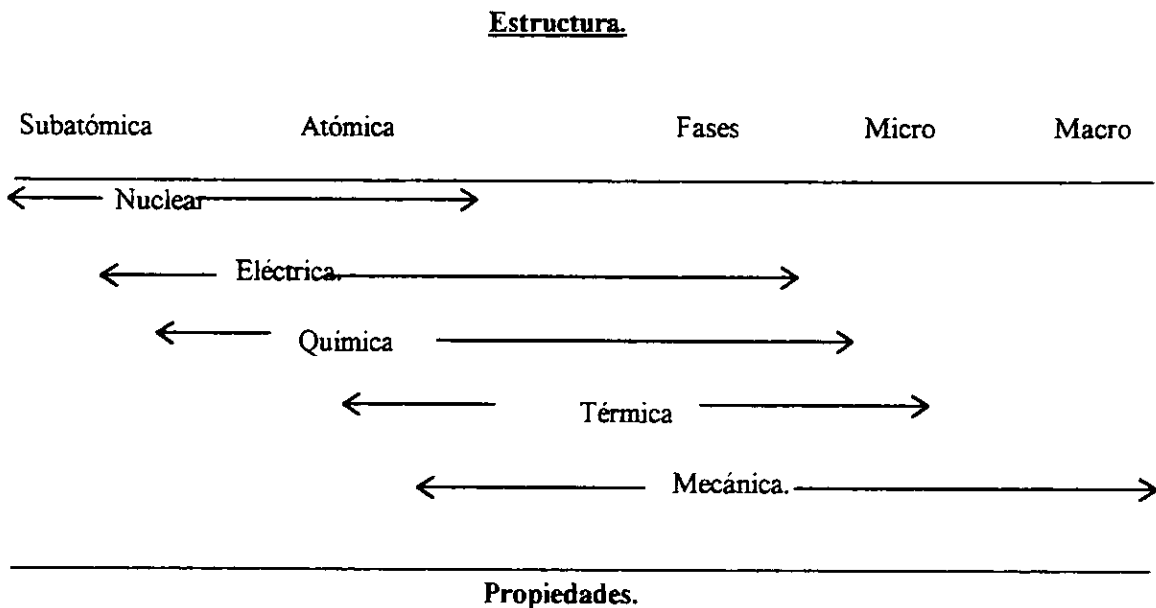
- a) Grado de alteración de las propiedades del material durante el servicio.
- b) Calidad ofrecida por el material y si cubre con las necesidades del producto a manufacturar.
- c) Efectos del medio ambiente y resistencia a la corrosión y a otras formas de ataque.
- d) Costo aceptable.

El camino más viable para la optimización del uso de los materiales es el profundo conocimiento de sus propiedades de tal manera que sea fácil obtener un buen aprovechamiento de ellos.

El papel del ingeniero en el proceso de manufactura de los materiales es el de idear la forma de aprovechar las cualidades de un material para su conversión en un producto utilizable. De la misma manera, el ingeniero debe ser capaz de seleccionar un material para adaptarlo a un proceso de acuerdo a sus necesidades.

El ingeniero en materiales, enfoca sus esfuerzos hacia el desarrollo y la investigación de nuevos y mejores materiales. Debe estar en contacto con el proceso de producción y los efectos que éste pueda tener en sus propiedades. Además es de vital importancia para el ingeniero, que también tenga amplio conocimiento de las técnicas útiles para la determinación de las propiedades de los materiales que nos hablarán de su comportamiento bajo las condiciones a las que serán sujetos.

Las propiedades de los materiales están íntimamente relacionadas a las dimensiones de su estructura. como se muestra en el siguiente esquema:



**Figura 1.1 Niveles estructurales de los materiales. Propiedades.**

Como se observa en el esquema anterior, la estructura de un material, puede ser definida en 5 dimensiones. La primera de ellas, la dimensión **Subatómica**, comprende la composición de los materiales a nivel electrones y protones. Conociendo las propiedades nucleares de los materiales, es posible encontrarles una aplicación práctica basada en la capacidad de un material para interaccionar con otro a nivel subatómico.

Siguiendo con las dimensiones estructurales, la estructura **Atómica**, envuelve principalmente la posición de los electrones en los átomos. Esta dimensión estructural es muy importante porque determina las propiedades químicas de los materiales.

La dimensión referida como **Fases**, estudia principalmente el arreglo de los átomos o moléculas en tres dimensiones. Esta dimensión estudia además, el arreglo cristalino y las propiedades que un material pueda tener en función del mismo.

La **Microestructura** es una dimensión en la cual la estructura de un material es visible gracias al uso de equipos sofisticados, como el microscopio electrónico. Comprende el estudio del tamaño de los cristales ó granos, y es la dimensión más comúnmente estudiada por los ceramistas o metalurgistas.

La última y la más grande de las estructuras, es la denominada **Macroestructura**, la cual es visible en los materiales a simple vista. A este nivel de estudio, los materiales adquieren propiedades mecánicas que los proveen de muchas aplicaciones útiles.

### Primera Clasificación de los Materiales.

Existen muchas clasificaciones de los materiales, entre las que se podría mencionar: materiales orgánicos e inorgánicos, biológicos o inanimados, animales, vegetales o minerales.

Quizás la clasificación más sencilla de los materiales, es la de seleccionarlos en materiales **Metálicos** o **No Metálicos**.

Los materiales **metálicos** más comunes, son el hierro, acero, bronce, cobre magnesio, titanio, plomo y poseen tal cantidad de propiedades que se han vuelto de vital importancia para la industria mundial.

Los materiales **no metálicos** más comunes, son entre muchos otros la madera, el concreto, hule y los plásticos.

Sin embargo, la clasificación más comúnmente utilizada por la gente estudiosa de los materiales es la siguiente: **Metales, Polímeros, Cerámicos y Materiales Compósitos**.

La siguiente tabla compara las propiedades de los materiales metálicos, cerámicos y polímeros

PROPIEDAD	METALES	CERAMICOS	POLIMEROS.
Densidad(kg/m <sup>3</sup> x 10 <sup>-3</sup> )	2-16	2-17	1-2
Puntos de fusión	Altos y bajos: Ejemplo: (Sn 232°C, W, 3400°C)	Altos, arriba de 4000°C	Bajos.
Dureza.	Media	Alta	Baja
Expansión Térmica.	De media a alta	De baja a media	Muy alta-
Conductividad Térmica	Alta	Media	Muy Baja.
Propiedades Eléctricas.	Conductores	Conductores y aislantes.	Aislantes.
Resistencia Química	Baja a media	Excelente	Generalmente buena-
Resistencia a oxidación	Pobre	Muy buena	Buena.
Respuesta a la Tensión.	Hasta 2500 Mpa	Hasta 400Mpa	Hasta 120 Mpa.
Respuesta a Compresión.	Hasta 2500 Mpa	Hasta 5000 Mpa	Hasta 350 Mpa.

Tabla 1.1 Propiedades de los materiales.

En la siguiente tabla, se resumen las diversas cualidades y propiedades que puede poseer un material:

Propiedades Físicas.	Densidad, Punto de Fusión, Dureza, Color.
Propiedades Mecánicas.	Respuesta a la Tensión, Compresión. Ductibilidad, Fatiga, Maleabilidad.
Propiedades de Manufacturabilidad.	Capacidad del material de ser moldeado, deformado, pulverizado, etc.
Propiedades Químicas.	Resistencia ala oxidación, Corrosión, Calor Especifico, Conductividad Térmica, Conductividad eléctrica. etc.
Otras propiedades:	Eléctricas, magnéticas, ópticas y térmicas.
Propiedades Estéticas.	Apariencia, textura .

**Tabla 1.2 Propiedades de los Materiales.**

Todas ellas en conjunto, son las cualidades que convierte a un material en materia prima deseable para la producción de un bien útil, o bien, para su utilización dentro de un proceso de producción con el mismo fin.

En términos generales, los metales son reconocibles gracias a su brillo, dureza, alta conductividad eléctrica y térmica y usualmente, también por su ductibilidad. Por otro lado, los Polímeros son materiales de grandes moléculas usualmente orgánicas. Los plásticos son los polímeros más comerciales.

Los materiales compósitos fueron desarrollados para cubrir algunas deficiencias que el resto de los materiales no lo logran. Estos, consisten en una combinación entre materiales que incluyen los beneficios de ambos. Por ejemplo, un material compósito, es un Metal/cerámico, un Polímero/Cerámico, o un Metal/polímero.

Según los científicos, los **materiales cerámicos**, son una clase de material con aplicaciones mucho más amplias. Estos, lejos de solamente incluir los materiales conocidos como cerámica de ornato, alfarería, vajillas etc, incluyen materiales tan importantes, como el grafito, diamante, cloruro de sodio y otras sales y minerales, vidrios, concretos y cementos.

#### **Materiales Cerámicos; importancia y usos.**

Según los antiguos griegos, la cerámica es la combinación perfecta de los *cuatro elementos* de los cuales, el mundo está constituido: Está hecha con *tierra*, moldeada con *agua*, secada al *aire* y consolidada mediante el *fuego*. La palabra **Cerámica**, crea imágenes diferentes Para muchos, la palabra significa porcelana o artículos de ornato, mientras que el ingeniero, usualmente piensa en los materiales cerámicos como una alternativa útil para la fabricación de recursos en la industria que cubran las necesidades de algún proceso de producción.

Los materiales cerámicos se han utilizado bastante en la industria eléctrica. En años recientes, gracias a su capacidad de soportar altas temperaturas, a sus diversas propiedades difíciles de encontrar en otro tipo de materiales, se han convertido en un material muy importante para la industria.

Los materiales cerámicos están compuestos de elementos tanto metálicos como no metálicos. La existencia de una gran cantidad de materiales cerámicos, se debe precisamente a las muchas posibles combinaciones que pueden darse entre metales y no metales. Por otro lado, aún la misma combinación de elementos puede existir en más de un arreglo estructural de sus átomos, produciendo lo que se llama **polimorfismo**.

Cuando un grupo de investigadores sintetiza una nueva fase de un material cerámico, y posteriormente la caracteriza por medio de diferentes métodos analíticos, puede finalmente definir ó predecir las propiedades que dicho material presenta y por lo tanto, sugerir dicho material para alguna aplicación de uso práctico. Además el investigador debe estudiar la relación entre la estructura cristalina y las propiedades de dicho material.

Esta idea puede resumirse en el siguiente esquema:<sup>(1)</sup>

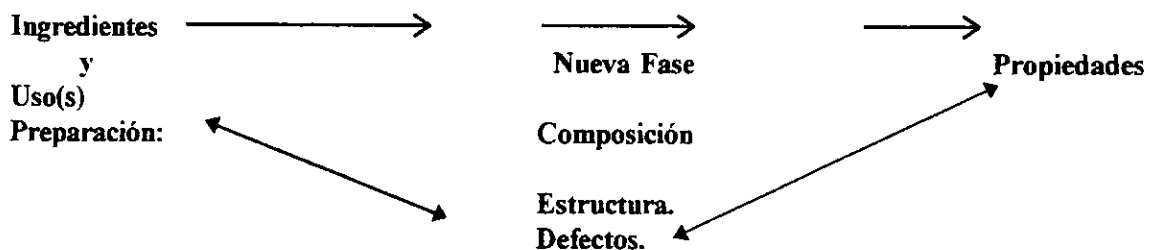


Figura 1.2 Relación entre preparación, estructura y propiedades en materiales.

Entre los compuestos cerámicos más conocidos, se pueden mencionar principalmente los óxidos, carbonatos y nitratos. Estos compuestos, usualmente poseen una alta dureza, son muy estables y poseen altos puntos de fusión. El uso de los materiales cerámicos en algún proceso industrial se incluye cuando éstos son capaces de satisfacer algunos requerimientos como los siguientes:

- a) Alta resistencia a la abrasión y al uso.
- b) Buena estabilidad química.
- c) Resistencia a altas temperaturas.
- d) Buena conductividad eléctrica.

Entre los múltiples usos de los materiales cerámicos, se encuentra su aplicación en la **industria electrónica**. Como ejemplos, es posible mencionar los resistores y los piezoeléctricos, los componentes ferromagnéticos, capacitores y otros elementos. Los superconductores son actualmente los componentes electrónicos más importantes, debido a que son materiales que no presentan resistencia al paso de corriente eléctrica y no generan calor. Los materiales conductores tradicionales generan calor debido a la resistencia que oponen al paso de la corriente eléctrica. En el caso de los superconductores, al no presentar resistencia al paso de corriente, tendrán campos magnéticos gigantescos y estas características se pueden aprovechar en un gran número de aplicaciones.

Otra rama que utiliza en gran medida los materiales cerámicos, es la industria de la biocerámica. Materiales como carbón, alúmina, hidroxiapatita, fosfatos de trisodio y calcio, vidrio y otros, han sido empleados para aplicaciones en la elaboración de prótesis para el cuerpo humano. Algunas de

estas aplicaciones incluyen válvulas artificiales del corazón, rodillas ortopédicas, prótesis de cadera e implantaciones dentales.

Finalmente, otra de las aplicaciones de los materiales cerámicos es su uso como recubrimientos en diversos procesos. Más adelante, se hablará más detalladamente de esta aplicación.

El trabajo experimental de esta tesis, consiste precisamente en la síntesis del material cerámico  $\text{LiAlO}_2$ , por un método de síntesis alternativo a los usados comúnmente en la preparación de materiales cerámicos. La obtención de este compuesto se realizó via intercambio iónico, uno de los métodos de síntesis de la corriente conocida como Química Suave.

La razón por la que se eligió este modo de obtención del compuesto, es la de demostrar que a través del mismo es posible obtener fases cristalinas estables de este compuesto, usando condiciones de reacción más nobles (menores tiempos de reacción y temperaturas más bajas).

Por otro lado, se caracterizaron los compuestos por difracción de Rayos X y finalmente, se comprobó la pureza de los mismos por medio del análisis por activación neutrónica.

*FUNDAMENTOS  
TEORICOS*



**Métodos de síntesis de materiales cerámicos en Química del estado sólido.**

El método de síntesis de materiales cerámicos más usual dentro de la química del estado sólido, es el de reacción directa a elevadas temperaturas de una mezcla de reactivos sólidos iniciales.

La preparación de sólidos cristalinos generalmente involucran reacciones químicas entre dos o más sólidos a elevadas temperaturas. El proceso depende de la superficie de contacto de los reactivos como también de la estructura y los defectos de ésta. La extensión de la formación del producto se encuentra fuertemente influenciada por el área interfacial de contacto y de la difusión a través de la capa de producto formado. Esto quiere decir, que se obtiene menor cantidad de producto cuando partículas de área pequeña están en contacto, que cuando una muestra de polvo muy fino de gran área se pone a reaccionar.

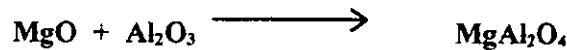
La difusión de los reactivos a través de la capa del producto depende de la temperatura, defectos de la estructura de las capas de producto, presencia de impurezas y efectividad de contacto entre las partículas.

Las etapas de una reacción química en estado sólido, involucran la formación de un núcleo y su crecimiento. Para la formación del núcleo, hay que vencer dos dificultades:

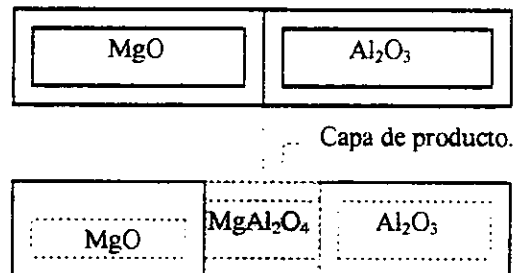
- a) Diferencia en la estructura cristalina entre los reactivos y el producto.
- b) El rompimiento de los enlaces para formar otros nuevos.

Posteriormente viene el crecimiento del núcleo que va aumentando por difusión de los iones involucrados.

Como ejemplo ilustrativo, se cita la siguiente reacción:



La evolución de esta reacción se observa en la figura siguiente, en donde se va formando una capa de producto de espesor  $x$ :



**Figura 1.3. Reacción esquemática por interdifusión de cationes entre cristales simples de MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Durante la reacción, a medida que aumenta el espesor  $x$  de la nueva interfase de producto formado, la difusión de los iones  $Mg^{2+}$  y  $Al^{3+}$  se dificulta gradualmente y por tanto, la formación de producto ocurre a una velocidad más lenta, conforme crece el espesor de la capa del mismo.

La química del estado sólido, estudia la síntesis, estructura y propiedades de los sólidos. Como tal, el progreso de esta área depende crucialmente de la síntesis de nuevos sólidos que posean estructuras no usuales y propiedades diferentes<sup>(2)</sup>

Se pueden distinguir cuatro categorías en la preparación de sólidos, dependiendo de los propósitos que se persigan:

- a) Preparación de sólidos conocidos de calidad específica, cantidad, cristalinidad, forma, etc.
- b) Preparación de una serie de compuestos para estudiar alguna propiedad específica.
- c) Preparación de compuestos desconocidos de sólidos de una clase relacionada estructuralmente con el propósito de extender y extrapolar las relaciones propiedad/estructura.
- d) Síntesis de una clase completamente nueva de compuestos.

La preparación de sólidos no es un campo aislado de actividad; los esfuerzos en la química preparativa del estado sólido serán recompensados cuando haya una interacción cercana entre la preparación, caracterización y evaluación de propiedades.

### Química Suave: Método alterno.

Recientemente se han ido descubriendo nuevos métodos de síntesis, denominados métodos de Química Suave por Rouxel<sup>(3)</sup>, que permiten la síntesis de compuestos conocidos a condiciones más suaves, es decir, a temperaturas menores que en los métodos convencionales, empleando también, menores tiempos de reacción.

Esto no sólo ha permitido encontrar nuevas rutas de síntesis sino que también se han descubierto nuevas fases que no se pueden obtener mediante el uso de los métodos convencionales.

Los métodos de Química Suave, permiten la síntesis de productos conocidos a menores temperaturas y además la síntesis de nuevas fases termodinámicamente metaestables que no se pueden preparar por otras rutas.

El campo de la química del estado sólido, conocido como Química Suave, se ha estudiado durante más de dos décadas. El número de proyectos de investigación referentes a este campo se incrementan cada vez más y nuevas técnicas son estudiadas y publicadas cada año.

Se dice que la Química Suave presenta en ocasiones, transformaciones de tipo topotácticas. Esto quiere decir que los productos obtenidos de una reacción de química suave conservan la estructura geométrica de su precursor.

La Química Suave puede ser definida como la operación química que nos permite obtener nuevas fases que usualmente son inestables al ser obtenidas por otras vías. La obtención de fases por Química Suave, conserva la relación estructural entre el compuesto precursor y el producto.

Muchas reacciones dentro del campo de la Química Suave, son totalmente nuevas, mientras que otras son el resultado de nuevas técnicas aplicadas a métodos ya antes utilizados con la ayuda de una mejor tecnología. Estos procedimientos, han hecho posible la obtención de ciertos materiales, que eran inaccesibles por otras vías.

En algunos casos la búsqueda de nuevos métodos de síntesis ha sido motivado por la necesidad de las industrias de obtener materiales que posean las mismas características que aquellos obtenidos por procesos bien conocidos, o también por la necesidad de obtener materiales que son difíciles de sintetizar por las vías convencionales.

Los nuevos métodos no sólo han permitido las síntesis de sólidos conocidos en un estado de alta pureza y homogeneidad a temperaturas mucho menores que los métodos convencionales, sino que también han permitido el descubrimiento de fases desconocidas.

Entre las rutas alternativas, se encuentran los siguientes tres métodos, los cuales toman en cuenta el conocimiento de la estructura química y la reactividad de los sólidos involucrados:

- 1) Método precursor
- 2) Métodos basados en reacciones de oxidación-reducción.
- 3) Reacciones de intercambio iónico.

La característica de estos tres métodos es que la síntesis se alcanza a temperaturas menores y los productos obtenidos están tan finamente divididos que poseen una gran área de contacto.

Es de gran importancia mencionar que, a temperaturas considerablemente menores que las temperaturas de sinterizado de sólidos, las características esenciales de la estructura original se conservan con un mínimo de reorganización.

La síntesis por métodos oxidación-reducción, y de intercambio iónico dan a menudo fases metaestables que no se pueden obtener por los métodos convencionales.

### Método de intercambio iónico

Un gran número de sólidos inorgánicos tienen estructuras formadas por capas o mallas de tres dimensiones que muestran un rápido transporte catiónico. Como por ejemplo, los aluminatos de sodio; los iones sodio en estos sólidos se mueven rápidamente en las capas y crean un cierto número de vacancias, lo que facilita el transporte iónico. Los coeficientes de difusión son del orden de  $10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/seg. Los conductores catiónicos rápidos como las alúminas, son buenos intercambiadores de iones.

El intercambio se puede llevar a cabo fácilmente a temperaturas ambiente, en soluciones acuosas ó a las condiciones de temperatura que existen dentro de una sal fundida.

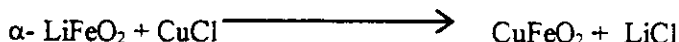
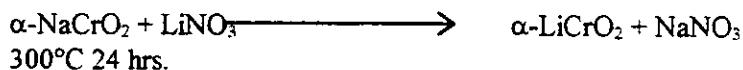
El intercambio iónico en sólidos inorgánicos es un fenómeno general y no sólo se restringe a conductores iónicos rápidos. Se sabe que el intercambio iónico puede ocurrir aún a coeficientes de difusión tan bajos como  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/seg, a temperaturas muy por debajo de la temperatura de sinterización de los sólidos.

No se requieren grandes concentraciones de vacancias para el intercambio iónico, éste ocurre con rapidez considerable aún en sólidos estequiométricos.

La importancia del intercambio iónico radica en el hecho de que cuando éste se lleva a cabo a temperaturas muy por debajo de la temperatura de sinterización, el esqueleto de la red no se altera substancialmente durante el intercambio iónico; esto permite la preparación de fases metaestables que no se pueden preparar usando métodos que involucren altas temperaturas.

Existe una variedad de óxidos metálicos que presentan intercambio iónico en solución a temperatura ambiente ó a las condiciones de temperatura dentro de una sal fundida para producir nuevas fases.

Ejemplos de reacciones de intercambio iónico:



El esqueleto de la red se mantiene durante el intercambio iónico, excepto para cambios que requieren reacomodar la estructura para determinado ión entrante de distinta valencia del que sale.<sup>(4)</sup>

Estructura y polimorfismo de algunos óxidos tetraédricos.

Durante el desarrollo experimental de este trabajo de tesis se obtuvieron compuestos cuya estructura se puede clasificar dentro de la familia de los óxidos tetraédricos. Por esta razón, es necesario mencionar algunos aspectos generales sobre la familia de los compuestos  $\text{NaAlO}_2$  y  $\text{LiAlO}_2$ .

Algunos compuestos como el  $\text{NaGaO}_2$ ,  $\text{LiGaO}_2$  y  $\text{LiAlO}_2$  son polimórficos y tienen una estructura cristalina que pertenece a la familia de los óxidos tetraédricos.<sup>(5)</sup>

Al grupo de compuestos en los cuales la coordinación de todos los átomos es tetraédrica, se les conoce como óxidos tetraédricos.

Estos óxidos presentan polimorfismo. las estructuras  $\beta$  de baja temperatura y las  $\gamma$  de alta temperatura. Ambos grupos contienen un empaquetamiento hexagonal de iones óxido con cationes distribuidos en los sitios tetraédricos disponibles.<sup>(6)</sup>

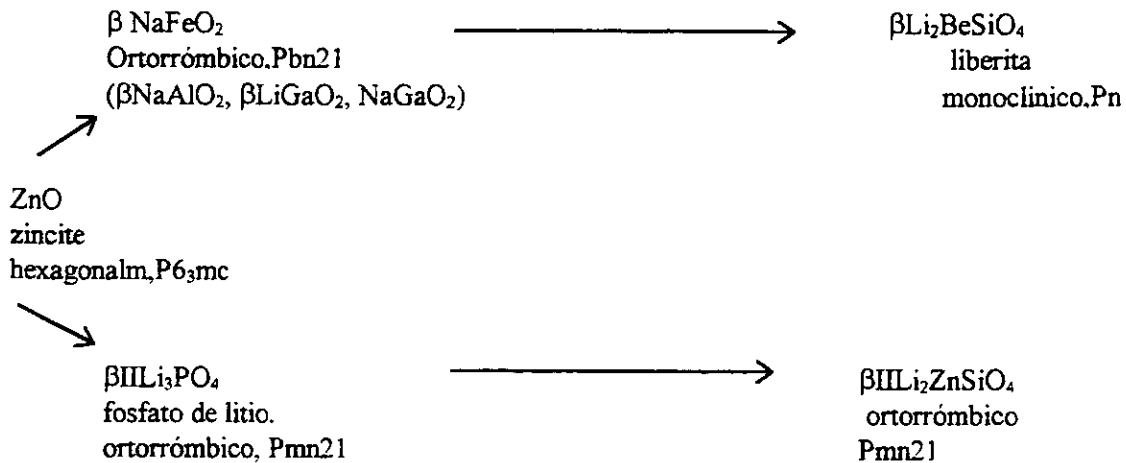
Según West,<sup>(6)</sup> existe la siguiente clasificación para los óxidos tetraédricos:

$\text{Li}_3\text{XO}_4$	X= P, As, V, Cr, Mn.
$\text{AYO}_2$	A=Li, Na; Y = Al, Ga, Fe.
$\text{A}_2\text{BCO}_4$	A=Li, Na;
	B=Be, Mg, Zn, Co, Fe, Mn, Cd.
	C= Si, Be.

Los óxidos tetraédricos tienden a presentar polimorfismo. es decir, diferentes fases cristalinas en un mismo compuesto con estructura tetraédrica, pero con arreglo atómico distinto.

En el siguiente cuadro, se presenta un diagrama del polimorfismo que puede existir en compuestos con estructura tetraédrica.<sup>(6)</sup>

Polimorfismo:



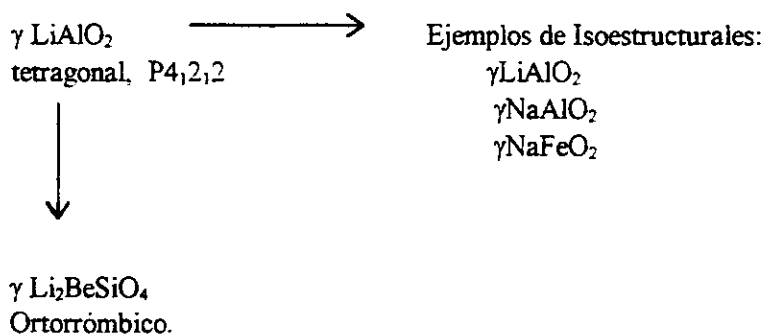
A los compuestos derivados de la estructura tipo wurzita <sup>(2)</sup>, se les conoce como estructuras  $\beta$ . En ellas, cada catión está asociado con tres átomos de oxígeno en la capa superior y con un cuarto en la siguiente, de tal manera que la estructura está conformada por un empaquetamiento tipo ABAB en donde A es la capa de cationes y B es la capa de oxígenos. Por ejemplo, en el compuesto  $\text{LiAlO}_2$ , el arreglo de la celda unitaria, se conforma de la siguiente forma: La capa de átomos de oxígeno (B) se encuentra localizada entre dos capas de cationes (A); en una de ellas, el catión es el átomo de aluminio y en la otra, el átomo de Litio. Con este arreglo atómico, se conforman dos tetraedros, en donde cada uno de los vértices está constituido por un átomo de oxígeno, y ocupando el sitio tetraédrico, se encuentra el catión correspondiente.

Los tetraedros formados :  $\text{LiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ , conforman la celda unitaria del compuesto  $\text{LiAlO}_2$ .

Existe otro tipo de estructura para los óxidos tetraédricos, conocidos como la estructura  $\gamma$ , en la cual los cationes están distribuidos por igual entre las dos capas de sitios tetraédricos ordenados en ambas capas de átomos, (a diferencia de en las estructuras  $\beta$ , en donde en una capa de átomos, se encuentran únicamente los oxígenos y ocupando los sitios tetraédricos, se encuentran los cationes.)

De acuerdo a lo anterior, las estructuras tipo  $\beta$  (superestructuras tipo wurzita) tienen como única variable la secuencia de ordenamiento de los cationes, por lo tanto, hay pocas estructuras posibles. En este tipo de estructura, los tetraedros comparten cada uno de los vértices con otros tres tetraedros y todos ellos apuntan hacia arriba, en cambio, en las estructuras tipo  $\gamma$ , los tetraedros comparten tanto caras, como vértices; la mitad de los tetraedros apuntan hacia el lado opuesto que la otra mitad; además, existen tantos sitios tetraédricos como cationes disponibles, por lo que la probabilidad de que se forme una estructura tipo  $\gamma$  es siempre mayor a que se forme una estructura tipo  $\beta$ .

Algunas estructuras de este tipo son:<sup>(6)</sup>

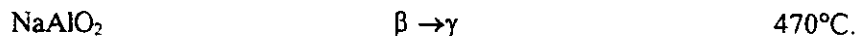


Los compuestos de los ejemplos anteriores, pertenecen a la familia de los óxidos tetraédricos, pero los cationes, ocupan diferentes sitios tetraédricos.

Existe un mecanismo de transformación entre ambas fases cristalinas  $\gamma$  y  $\beta$ , el cual se explicará a continuación:

El polimorfismo de  $\text{NaAlO}_2$  es conocido<sup>(1,2)</sup>, ambas formas  $\gamma$  y  $\beta$  y la relación que existe entre ellas así como su estructura cristalina. De acuerdo a West<sup>(1)</sup> la relación entre ambas fases, es fácilmente explicable, si se considera un simple cambio topotáctico en el que solamente es necesario el movimiento de la mitad de los cationes para completar la transformación  $\beta \rightarrow \gamma$

Estudios anteriores<sup>(1)</sup>, han demostrado que la temperatura a la cual se lleva a cabo el cambio de fase es:



El polimorfo  $\beta\text{-NaAlO}_2$  tiene la estructura básica de la wurtzita, con los cationes ordenados en los sitios tetraédricos.

En la siguiente figura, se muestran ambas formas polimórficas.

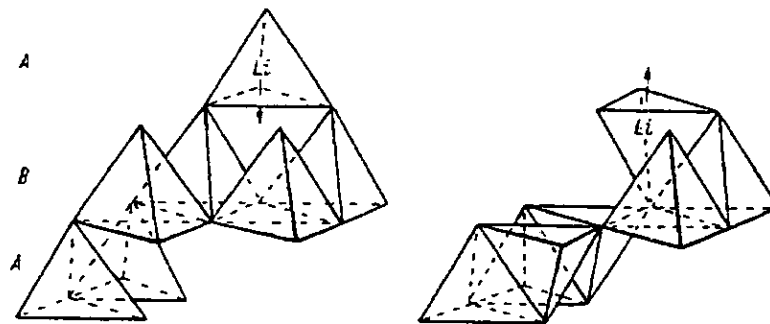


Figura 1.4. Relación esquemática estructural entre los polimorfos ( $\gamma$ ,  $\beta$ )

Una manera de describir ambas estructuras, es considerar una red de tetraedros unidos. En la forma  $\beta$ , cada tetraedro comparte cada vértice con otros tres tetraedros y todos ellos apuntan en la misma dirección.

En la forma  $\gamma$ , la mitad de los tetraedros apuntan en dirección opuesta a la otra mitad. La relación entre ambas formas es muy simple, si los tetraedros que apuntan hacia abajo en la forma  $\gamma$  pudieran invertirse a través de sus bases, pero sin ningún movimiento de los oxígenos, esto generaría la estructura  $\beta$ . En las estructuras tetraédricas, en cada uno de los vértices del tetraedro, se encuentra localizado un átomo de oxígeno, y, ocupando el sitio tetraédrico correspondiente, se encuentra un catión. Según West <sup>(6)</sup> durante la transición polimórfica, los átomos de oxígeno no sufren cambio, mientras que los átomos de Li, Al, "saltan" de un sitio tetraédrico a otro, entre tetraedros adyacentes.

Por ejemplo, cuando se lleva a cabo la transición  $\gamma \rightarrow \beta$ , el átomo de Al que se encuentra en un sitio tetraédrico, "salta" a través de su base, para ocupar el sitio tetraédrico adyacente, conformando así la fase  $\beta$ .

En realidad, los iones oxígeno y la mitad de los cationes no se mueven, mientras que los otros cationes se mueven de un sitio tetraédrico al siguiente, en el nivel próximo, pero invertido; de esta manera, el tetraedro siempre está presente pero puede estar ocupado, o vacío.

De acuerdo a la literatura, la estructura tipo  $\beta$  es estable a bajas temperaturas, mientras que la estructura tipo  $\gamma$  es estable a altas temperaturas y usualmente también a altas presiones <sup>(6)</sup>.

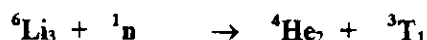
Además la transformación polimórfica,  $\gamma \rightarrow \beta$  es mucho más probable que la reacción inversa, y por cierto, las velocidades de reacción de estas transformaciones polimórficas, en mucho dependen de las temperaturas de transición.



### Diferentes técnicas de obtención de aluminato de litio (LiAlO<sub>2</sub>).

El aluminato de litio, es uno de los óxidos cerámicos basados en litio, que son capaces de irradiar tritio cuando son utilizados como recubrimientos en reactores de fusión.<sup>(12)</sup>

De acuerdo a la literatura, el LiAlO<sub>2</sub> representa el óxido cerámico más utilizado en reactores de fusión. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Más adelante, se presentará un resumen de las investigaciones realizadas en cuanto a este tema.

Como anteriormente se mencionó, el objetivo de esta tesis es demostrar que el método de intercambio iónico, es una vía de síntesis muy conveniente para la obtención de materiales cerámicos.

La ventaja de este método, radica también en que por intercambio iónico, es posible obtener fases cristalinas metaestables, que por medio de otras técnicas, resulta difícil y requiere un mayor tiempo de reacción.

Se ha reportado en numerosas investigaciones, que la capacidad de irradiar tritio en un óxido cerámico, depende en gran medida de la pureza del producto y en consecuencia, de la técnica de síntesis que sea utilizada para su obtención.

A continuación, se presenta un resumen de los diversos métodos de síntesis de LiAlO<sub>2</sub> que han sido reportados. Se espera que con esta información, sea demostrable la conveniencia de utilizar el método de intercambio iónico, para la obtención de LiAlO<sub>2</sub> con un alto índice de pureza.

REACTIVOS	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	TIEMPO DE REACCION	REFERENCIA (autor)
$\text{LiOC}_2\text{H}_5 + (\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)$	Ambos alcóxidos fueron pesados en cantidades estequiométricas y disueltos en etanol. Posteriormente se añade agua destilada y decarbonatada para llevar a cabo la reacción de hidrólisis. Una vez culminada la reacción, los precipitados se secan a temperatura ambiente y se ultrafiltran con presión de nitrógeno. a 500KPa.	Una vez seco el producto, se lleva a cabo la calcinación y sinterizado del $\text{LiAlO}_2$ . Se realizaron pruebas a $600^\circ\text{C}$ , $700^\circ\text{C}$ , $750^\circ\text{C}$ durante diferentes periodos de tiempo. El producto se caracterizó con MEB.*	Shin-ichi Hirano. <sup>(13)</sup>
$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	Ambos reactivos, finamente pulverizados y pesados en cantidades estequiométricas. Son mezclados en un mortero con suficiente acetona, hasta su total evaporación.	Tratamiento térmico durante 3 horas a $700^\circ\text{C}$ y después a $1000^\circ\text{C}$ durante 1 hora.	Carrera, Luz Ma. <sup>(14)</sup>
$\text{LiOH}_{(ac)} + \text{Al}_{(s)}$	Se disuelve una cantidad de polvo de aluminio metálico (Al) en una solución de $\text{LiOH}$ 1M. Los sólidos se separan por filtración y se precipita el $\text{LiAlO}_2$ ajustando el PH de la solución hasta 1N con solución de $\text{NaOH}$ . El producto se lava con agua, alcohol y eter.	El producto resultante se seca durante 1 hora a $400^\circ\text{C}$ , y se le dá tratamiento térmico a $700^\circ\text{C}$ durante 3 horas y a $1000^\circ\text{C}$ durante 1 hora.	Carrera, Luz Ma. <sup>(14)</sup>
$\text{NaOH}_{(ac)} + \text{Al}_{(s)}$	Se disuelve una cantidad de polvo de aluminio metálico en una solución 1M de $\text{NaOH}$ . Los sólidos se separan por filtración y se agrega solución 1N de $\text{LiCl}$ hasta alcanzar PH 11-11.5. El producto se lava hasta que queda libre de cloro.	El producto resultante se seca durante 1 hora a $400^\circ\text{C}$ , y se le dá tratamiento térmico a $700^\circ\text{C}$ durante 3 horas y a $1000^\circ\text{C}$ durante 1 hora	Carrera, Luz Ma. <sup>(14)</sup>
$\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$	Se sintetiza $\text{LiAlO}_2$ por la técnica de sol-gel. Usando $\text{SiO}_2$ se conforma una solución sólida entre los tres reactivos.	La técnica de sol-gel, implica reacciones de hidrólisis y de condensación. Los precipitados se secan a $150^\circ\text{C}$ durante 2 horas y posteriormente se les dá tratamiento térmico a $250^\circ\text{C}$ , a una presión de 70 bar. Se les dá también sinterizado a temperaturas de entre $850^\circ\text{C}$ - $1150^\circ\text{C}$ , durante un periodo de 2 horas.	Renoult Oliver <sup>(15)</sup>

$\text{LiOH}$ $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	+ Se mezclan homogéneamente los reactivos, en un mortero, usando benceno como solvente de mezcla. Se coloca el producto en un crisol de oro y se procede al tratamiento térmico.	El tratamiento térmico consiste en calcinado durante 4.5 días a una temperatura de $500^\circ\text{C}$ . Posteriormente el producto se lava con agua y se separa por centrifugación, para , finalmente darle tratamiento térmico durante 12 horas a $240^\circ\text{C}$ .	K. Kinoshita <sup>(16)</sup>
--	--	---	------------------------------

Tabla 1.3 Métodos de Síntesis de  $\text{LiAlO}_2$ 

\*MEB. Microscopio Electrónico de Barrido.

Según la literatura, las anteriores rutas de síntesis del  $\text{LiAlO}_2$ , dan como resultado mezcla de fases del óxido. Aún cuando algunas de ellas, ( como por ejemplo la síntesis por medio de hidróxidos y polvo de aluminio metálico) se llevan a cabo a temperaturas muy bajas, la probabilidad de obtener fases puras es menor a la probabilidad de obtenerlas por medio de otras rutas de síntesis, como lo son la técnica de sol-gel, hidrólisis, etcétera. Sin embargo, estas técnicas resultan ser más laboriosas y el tiempo de reacción que se requiere para alcanzar un producto puro y con alta cristalinidad es elevado.

Como se mencionó anteriormente, el  $\text{LiAlO}_2$  puede presentarse en tres diferentes fases cristalinas. Es importante mencionar, que según la investigación bibliográfica que se realizó, existe cierta polémica en cuanto a la nomenclatura de los polimorfos de  $\text{LiAlO}_2$ .

Diversos autores, aún cuando han obtenido la misma forma cristalina, la han nombrado de diferente forma, ocasionando que exista confusión.

A continuación, se presenta una tabla que reúne información acerca de los tres polimorfos que existen para el  $\text{LiAlO}_2$ , de acuerdo a la investigación de algunos autores:

Estructura Cristalina	Marezio <sup>(17)</sup>	Margrave <sup>(18)</sup>	Dörhöfer <sup>(19)</sup>
Tetragonal	Fase $\gamma$ Estable a alta temperatura y presión	Fase $\alpha$ Estable a baja presión.	
Hexagonal	Fase $\alpha$ Estable a alta temperatura y presión.	Fase $\gamma$ Estable a baja presión	
Ortorrómico			Fase $\beta$ Estable a baja temperatura y presión.
Monoclínico		Fase $\beta$ Estable a baja Temperatura y alta Presión.	

Tabla 1.4 Nomenclatura para las fases cristalinas de  $\text{LiAlO}_2$

Como se observa en la tabla, existe confusión en cuanto a la nomenclatura de la fase metaestable  $\beta$ , pues Margrave<sup>(18)</sup> la reporta como una estructura monoclínica, mientras que Dörhöfer<sup>(19)</sup> reporta una estructura ortorrómica.

Las dos fases cristalinas que se manejaron en este trabajo, son las fases  $\gamma$  y  $\beta$  de  $\text{LiAlO}_2$  obtenidas por intercambio iónico y es muy importante mencionar que se siguió la nomenclatura de Marezio<sup>(17)</sup> (estructura tetragonal) para la fase  $\gamma$  (ó fase de alta temperatura) y la nomenclatura de Dörhöfer,<sup>(19)</sup> (estructura ortorrómica) para la fase metaestable  $\beta$  (ó fase estable a baja temperatura.)

A continuación, se presenta una tabla que resume los parámetros de celda y el sistema cristalino de cada una de las fases de  $\text{LiAlO}_2$  existentes, así como la nomenclatura que para el caso, se utilizó en este trabajo:

$\text{LiAlO}_2$	Fase $\gamma$ <sup>(17)</sup>	Fase $\beta$ <sup>(19)</sup>	Fase $\alpha$ <sup>(17)</sup>
	Tetragonal	Ortorrómico	Hexagonal
	a=5.169 Å	a=5.283 Å	a=2.801 Å
	c=6.268 Å	b=6.306 Å	b=14.214 Å
		c=4.908 Å	

Tabla 1.5 Fases cristalinas de  $\text{LiAlO}_2$

Según la literatura, el polimorfo que mejor funciona para el recubrimiento de reactores de fusión, gracias a su capacidad de irradiar tritio, es el polimorfo estable a altas temperaturas, es decir  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ .

### Uso del $\text{LiAlO}_2$ como generador de tritio en reactores de fusión.

En los últimos años, se han hecho numerosas investigaciones en torno a la fusión nuclear como fuente exitosa de energía. Una de las áreas a las que más se han enfocado los científicos, es la de encontrar materiales adecuados para la construcción de las diversas secciones de un reactor de fusión nuclear.<sup>(20)</sup> La selección de los materiales adecuados, debe ser extremadamente cuidadosa, debido a que las condiciones de operación en reactores de fusión son muy severas. Es decir, se requiere de materiales que puedan estar sujetos a altos flujos de energía (neutrones) sin que presenten cambios drásticos en sus propiedades.

Una de las regiones fundamentales en un reactor de fusión, es la conocida como la "primera pared", o "primer recubrimiento" definido como el primer material no gaseoso que se encuentra en contacto con el plasma. La función básica de este recubrimiento, es la de extraer energía y de proporcionar el medio para que la reacción ocurra, en este caso, la producción de neutrones durante la reacción de fusión. En otras palabras, este recubrimiento interno, tiene como funciones, la generación de tritio, por medio de la reacción nuclear, y la de convertir la energía producida, en calor sensible.<sup>(21)</sup>

Los materiales a usar como recubrimientos internos en un reactor de fusión, deben de cumplir con ciertas características; entre ellas las siguientes.<sup>(22)</sup>

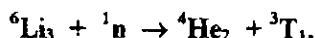
- a) Tener la capacidad de generar tritio, al estar en contacto con la fuente de energía (neutrones)
- b) Poseer buena estabilidad física y química a altas temperaturas.
- c) Ser químicamente compatible con otros materiales componentes del reactor.
- d) Poseer un buen comportamiento radioactivo ( es decir, tener un tiempo de decaimiento radioactivo corto, para facilitar el desecho de el material y operar bajo condiciones de alta seguridad)

Otras características deseables de los materiales adecuados para un recubrimiento interno son:<sup>(23)</sup>

- e) Poder operar a altas temperaturas, para lograr una eficiente conversión de energía.
- f) Se sugiere que los materiales estén compuestos por elementos de bajo número atómico para evitar efectos de impureza en el plasma.
- g) Como se requiere de grandes cantidades del material, es ideal que las materias primas sean baratas y puedan obtenerse con facilidad.

Se ha encontrado que los materiales cerámicos que contienen litio sobre todo los óxidos de litio, han tenido éxito en esta aplicación, debido a su estabilidad sus propiedades termofísicas y termoquímicas, además de que se ha reportado que el tiempo de decaimiento radiactivo en estos compuestos es relativamente corto, lo que los convierte en materiales seguros en su operación.

La reacción nuclear que representa la liberación de tritio, a partir de litio es la siguiente:<sup>(24)</sup>



La reacción anterior, puede también ser representada por :  ${}^6\text{Li}(\text{n}, \alpha)\text{T}$ , lo que significa que el átomo de litio-6, al capturar una partícula alfa (ser bombardeado por partículas radiactivas) forma un núcleo compuesto muy inestable, que al buscar su estabilidad, emite protones, transformándose así en un átomo de tritio, uno de los isótopos radiactivos del hidrógeno.

En este tipo de reacciones, los núcleos al capturar un neutrón, forman primero un núcleo compuesto excitado que a su vez, por emisión de rayos gamma de muy elevada energía, decae a un estado menos excitado.

La presencia de tritio en los reactores de fusión, proporciona la energía radiactiva que posteriormente es convertida en calor sensible.

Durante la evaluación de los materiales, se ha realizado la comparación entre las propiedades críticas de diversos compuestos de litio <sup>(23)</sup> La siguiente tabla, contiene datos de: temperatura de fusión ( $T_m$ ), densidad ( $\rho_L$ ), Conductividad térmica (K) e intervalo de temperatura de operación del compuesto:

Compuesto de Litio	Temperatura de fusión ( $T_m$ )(° K)	Densidad del compuesto:(g/cm <sup>3</sup> )	Intervalo de temperatura de operación.
Li <sub>2</sub> O	1706	0.93	673-1073
LiAlO <sub>2</sub>	1883	0.27	723-1473
Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	1473	0.36	683-1073
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	1523	0.54	583-1223
Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	1888	0.33	673-1673

**Tabla 1.6 Materiales utilizados como generadores de tritio en reactores de fusión.**

Como anteriormente se mencionó, uno de los objetivos del primer recubrimiento del reactor de fusión es convertir la energía cinética (proveniente del movimiento neutrónico) en calor sensible.

Por esta razón, es muy importante que una de las características que debe poseer el material que se utilice como recubrimiento, es que pueda operar a temperaturas bastante altas.

Esto implica que la temperatura de fusión debe ser lo suficientemente alta y las temperaturas de presión de vapor de los compuestos, lo suficientemente bajas para que no existan cambios físicos y químicos en el compuesto cerámico, durante la operación.

Por otro lado, también se reconocen como cualidades importantes para la generación de tritio, una alta densidad de átomos de litio en el compuesto, alta conductividad térmica y un amplio intervalo de temperatura de operación. Entre los compuestos anteriores, se ha considerado al óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) como un buen candidato para usarse como recubrimiento, debido a su alto contenido de litio, alta conductividad térmica y una velocidad de generación de tritio razonablemente rápida. Sin embargo, otros autores <sup>(23)</sup> consideran que el aluminato de litio es un mejor candidato, por su alta temperatura de fusión, por poseer un intervalo de temperatura de operación más amplio, y principalmente, por presentar un excelente comportamiento al irradiar tritio.

Durante la operación de un reactor de fusión, el recubrimiento del material cerámico seleccionado, debe alcanzar un punto en el cual la velocidad de generación de tritio iguale la velocidad de producción del mismo. La rapidez con la cual el tritio sea generado y liberado del recubrimiento, debe ser lo suficientemente alta de manera que no se "acumule" la energía en el recubrimiento.

Una rapidez de liberación baja generaría una operación insegura. De hecho, uno de los puntos importantes, por los que se han elegido los materiales cerámicos de litio, es que precisamente, el litio tiene un tiempo de "decaimiento radiactivo" corto, lo que minimiza la posibilidad de daño al ambiente por radiación.

Se han dedicado muchas horas de investigación a tratar de entender el mecanismo de generación y liberación de tritio, en los recubrimientos de materiales cerámicos. Se ha reportado que fundamentalmente la generación de tritio, a través de compuestos cerámicos que contienen litio, se puede resumir como sigue:

La liberación del tritio es controlada por dos procesos principales. <sup>(25)</sup>

- a) Mecanismo de difusión desde el bulto "cristales o granos del material cerámico" hasta la superficie del recubrimiento.
- b) Mecanismo de desorción de tritio desde la superficie del recubrimiento

En la presente tesis, se desarrolló la obtención de  $\text{LiAlO}_2$  por medio de la reacción de intercambio iónico con diferentes sales de litio. Se espera demostrar que este método de obtención da como resultado un óxido de litio lo suficientemente puro, como para poder ser utilizado como generador de tritio en reactores de fusión.

**El Estado sólido.**

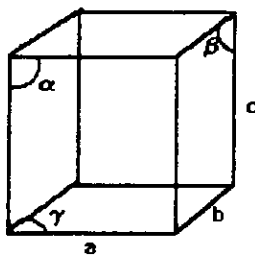
Una cerámica se puede definir como una combinación de uno o más metales con elementos no metálicos, usualmente oxígeno, carbono o nitrógeno. Los átomos no metálicos forman redes con los átomos metálicos (o semimetálicos, como el silicio) colocados en los espacios formados entre los átomos no metálicos. También existen compuestos cerámicos amorfos, es decir, sin una estructura definida, como los vidrios, que constituyen un recurso importante por sus propiedades y aplicaciones.

El conocimiento científico de las cerámicas comenzó con el análisis químico de sus componentes y de su estructura cristalina. El secreto de las propiedades de las cerámicas depende de la estructura interna de sus cristales y de su composición química.

Un cristal es un arreglo de átomos en tres dimensiones. Este arreglo está representado por una repetición de unidades llamadas celdas unitarias. Una celda unitaria se define como la unidad más pequeña repetitiva que muestra la simetría total de la estructura cristalina.

Las dimensiones de una celda van a determinarse por los parámetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , que representan los lados de la celda en las tres dimensiones  $x$ ,  $y$ ,  $z$  respectivamente. Los ángulos entre estos lados corresponden a  $\alpha$  (ángulo formado entre los lados  $b$  y  $c$ ),  $\beta$  (ángulo entre  $a$  y  $c$ ) y  $\gamma$  (ángulo entre  $a$  y  $b$ ).

El estudio de una gran variedad de cristales nos lleva a la conclusión de que todos están incluidos en alguna de siete figuras regulares. Estas figuras regulares básicas con conocidas como los siete sistemas cristalinos y sus características se resumen en la siguiente tabla:

**Sistema Cristalino**

Cúbico	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Tetragonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Ortorrómico	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Hexagonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha=90^\circ, \beta > 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Trigonal	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$

Fig. 2.1 Celda unitaria

**Indices de Miller.**

Los puntos de las celdas en el espacio pueden considerarse como arreglos en series de planos que son paralelos y equidistantes unos de otros. Estos planos que son imaginarios, se pueden escribir con referencia a tres ejes,  $h, k, l$  conocidos como los índices de Miller. Estos se deducen a partir de las intersecciones sobre los ejes cristalinos del plano más próximo al origen. El origen de la celda se considera como el punto 0.

Los ejes cristalográficos se escogen de tal manera que sean paralelos a los bordes de un cristal ideal del sistema al cual pertenece el cristal en particular. Se trata de determinar las intersecciones de los planos en los ejes del cristal. Las unidades reales de longitud de las intersecciones no son



importantes aunque si lo son sus valores relativos. De acuerdo con el esquema de Miller, un plano puede expresarse en términos de tres cocientes:

$h = 1/a$  ;  $k = 1/b$  y  $l = 1/c$ , en donde a, b y c son las intersecciones de los planos con los ejes imaginarios:

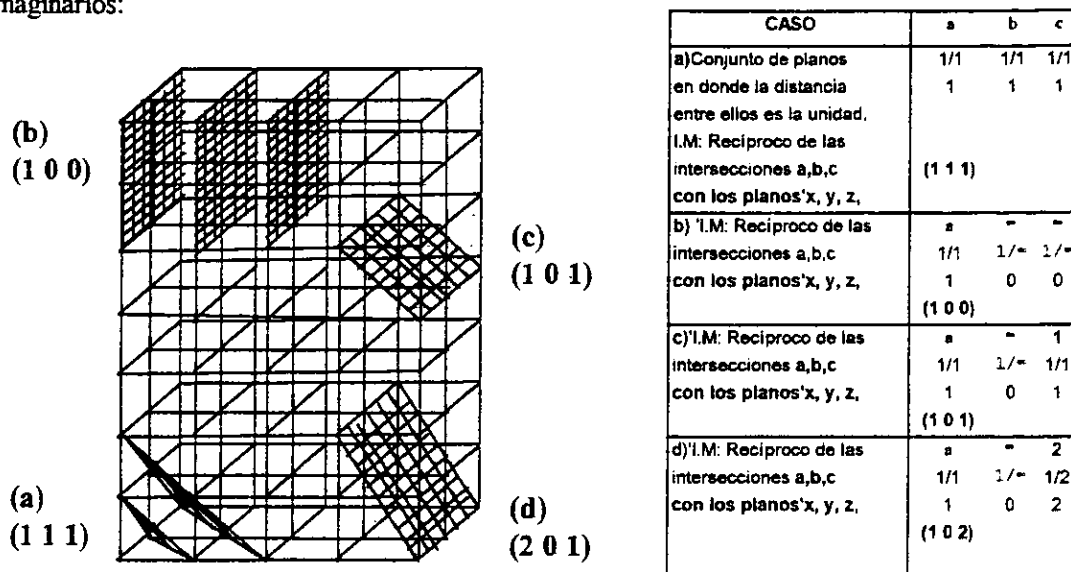


Fig. 2.2 Índices de Miller

### Técnicas instrumentales útiles en Química del Estado Sólido.

Una de las mejores técnicas instrumentales a disposición del científico, son los métodos espectroscópicos, pues proporcionan información útil tanto cuantitativa como cualitativa. Estos métodos, se basan en la medida de la radiación electromagnética emitida o absorbida por la materia. De esta manera, los métodos de emisión, utilizan la radiación emitida cuando un analito es excitado por energía térmica, eléctrica o energía radiante; en cambio, los métodos de absorción, están basados en la disminución de la potencia de la radiación electromagnética como consecuencia de la absorción que se produce en su interacción con el analito.

Los métodos espectroscópicos, se clasifican según la región del espectro electromagnético que esté implicada; siendo las más importantes, las regiones de Rayos X, ultravioleta, visible, infrarrojo, microondas y radiofrecuencia.

Sin embargo, una de las herramientas más valiosas con las que actualmente cuenta el científico, son los métodos de Difracción. Estos, permiten determinar, de manera muy exacta, las distancias interatómicas y ángulos entre enlaces, en sólidos inorgánicos, así como otro tipo de información relativa a la estructura de la materia.

La difracción de Rayos X es una de las técnicas que nos da mejor información acerca de la estructura interna de la materia y de los componentes de una muestra problema.

### Descubrimiento de los Rayos X

Los Rayos X, fueron descubiertos en 1895 por el alemán Roentgen y se les dió este nombre, por que en esa época no se conocía su naturaleza. A diferencia de la luz ordinaria, estos rayos no son visibles, pero viajan en línea recta y afectan las placas fotográficas de la misma manera como lo hace la luz. Por otro lado, tienen un poder penetrante mucho mayor, y pueden fácilmente traspasar el cuerpo humano, la madera, láminas delgadas de metal y otros objetos opacos.

Aún cuando los científicos contemporáneos a Roentgen no entendían muy bien cómo era que se formaban los Rayos X, pronto encontraron usos y aplicaciones útiles, sobre todo para aquellos que tuvieran interés en conocer la estructura interna de algunos materiales y objetos opacos. Las placas radiográficas fueron una gran innovación que contribuyó al desarrollo de la ciencia en numerosos campos.

No fué sino hasta el año de 1912, cuando estudiosos en la materia determinaron la naturaleza de los Rayos X. En ese mismo año, la Difracción de Rayos X en cristales, también fué descubierta y proporcionó una nueva técnica para la investigación de la estructura de la materia, con un grado de resolución nunca antes logrado ( $10^{-8}$  cm en tamaño)

La mejor forma de explicar muchos de los fenómenos asociados con la radiación electromagnética, es considerando un haz de radiación, como una onda sinusoidal. En este tratamiento, la radiación se representa como un campo eléctrico que oscila periódicamente desde cero hasta una amplitud máxima; éstas oscilaciones son perpendiculares a la dirección de propagación de la onda.

Por otro lado, algunas interacciones de la radiación electromagnética con la materia, requieren que sea considerada como paquetes discretos de energía, llamados cuantos o fotones. La energía de un fotón, depende de la frecuencia de la radiación y viene dada por:

$$E = h\nu$$

en donde h es la constante de Planck ( $6.63 \times 10^{-27}$  erg s)

Como se mencionó anteriormente, los Rayos X pertenecen a una región específica del amplio espectro electromagnético. La unidad de medida de los Rayos X, es el Angstrom (Å), que es igual a  $10^{-8}$  cm. Por lo tanto, los Rayos X, ocupan la región entre los rayos gamma y los rayos ultravioleta.

La siguiente figura, representa las regiones del espectro electromagnético empleadas en el análisis químico y la posición que ocupan los Rayos X dentro del mismo:

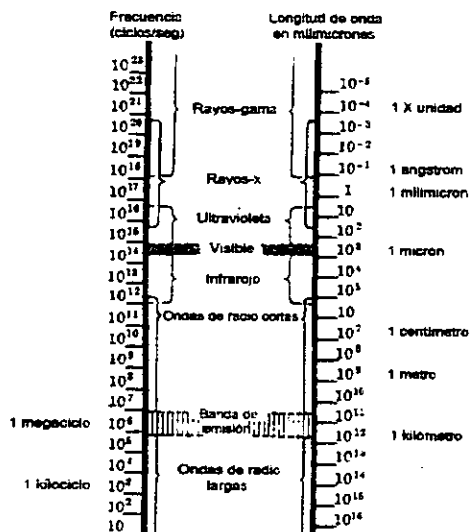


Fig. 2.3 Espectro electromagnético

Los átomos, iones o moléculas de una muestra de materia, poseen un número ilimitado de niveles de energía, el menor de los cuales se llama *estado fundamental*. La excitación a uno o varios niveles superiores, se consigue suministrando suficiente energía a la muestra. El tiempo de vida de una especie excitada es corto, siguiendo un proceso de relajación, hasta el nivel de energía inferior o estado fundamental, acompañado de la pérdida de la energía de excitación, bien en forma de calor, radiación fluorescente o fosforescente. La energía de un fotón emitido es igual a la diferencia en energía entre el estado excitado y el nivel inferior.

Los Rayos X, son producidos cuando alguna partícula eléctricamente cargada, choca con los átomos de una muestra y produce excitación en los niveles de energía, lo que provoca emisión de radiación.

En difracción de Rayos X, la energía eléctrica se recibe por un filamento que al calentarse, emite electrones hacia los dos electrodos de metal. El alto voltaje que existe entre ambos electrodos, provoca que los electrones viajen hacia el ánodo, de donde salen con gran velocidad. Al incidir sobre la superficie de la muestra, los átomos alcanzan un nivel de excitación que provoca que emitan radiación hacia todas direcciones. Se sabe que aproximadamente solamente un 1% de la energía cinética de los electrones incidentes, son convertidos en Rayos X y el resto, se convierte en energía térmica ó calor.

Cuando el voltaje proporcionado a un tubo de Rayos X, es muy alto, las placas metálicas que constituyen los electrodos, emiten radiación y forman el conocido como *espectro característico*. Este espectro, depende de la naturaleza de la placa del metal, lo cual influye directamente en la longitud de onda que éste emita. A las líneas que conforman este espectro, se les conoce como *Lineas Características*

Estas líneas pueden ser de diferentes tipos, dependiendo del nivel de energía que reciba la carga eléctrica y que, por lo tanto, produzca radiación.

Por ejemplo, cuando un electrón incide sobre la capa K de un átomo, se forma una vacancia que inmediatamente es cubierta por electrones provenientes de las capas L(2p) o M (3p). Esto da origen a las líneas  $K\alpha$  y  $K\beta$ :

Transición: L→K:  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$

Transición: M→K:  $K\beta_1$ ,  $K\beta_2$

Para entender mejor la formación de el espectro continuo característico de la muestra, el siguiente modelo, explica las transiciones de los electrones entre los niveles de energía y la emisión de electrones, lo que lleva a la formación de los Rayos X.

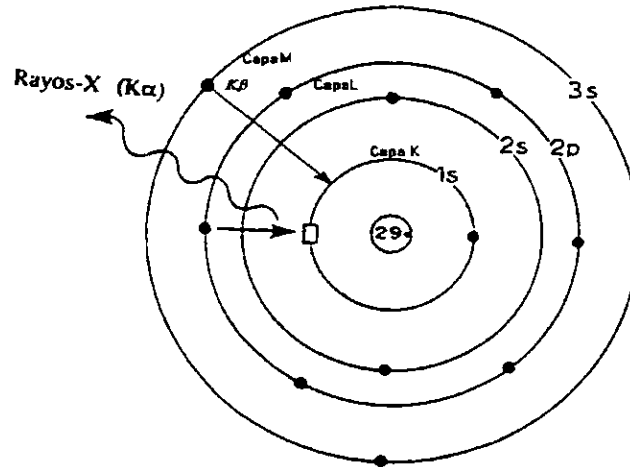


Fig. 2.4 Transiciones entre niveles de energía.

Existen muchas líneas características provenientes de la capa K, pero solamente las tres más intensas se pueden observar en un análisis por difracción.

Estas tres señales :  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  y  $K\beta_1$  del molibdeno tienen como longitudes de onda:

$K\alpha_1$ : 0.70926 Å.

$K\alpha_2$ : 0.71354 Å.

$K\beta_1$ : 0.63225 Å.

Las líneas características  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  son tan cercanas, que usualmente no pueden ser resueltas en líneas separadas; por esta razón, a esta señal, se le conoce como *doblete  $K\alpha$*  ó simplemente, *línea  $K\alpha$* . Al aumentar el voltaje proporcionado al filamento, las intensidades de las líneas características aumentan, mientras que las longitudes de onda permanecen constantes.

La siguiente figura, muestra la variación de la intensidad de las líneas características, con respecto a la longitud de onda.

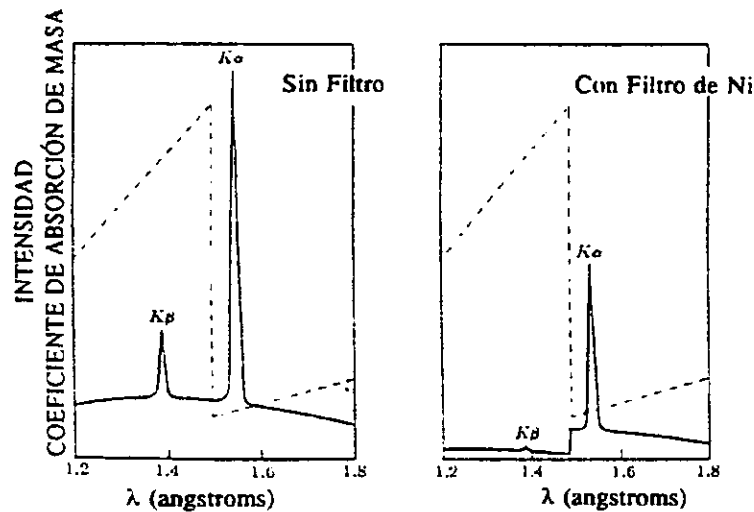


Fig 2.5 Efecto de un filtro de níquel sobre el espectro de la radiación de cobre.

Al llevarse a cabo este salto entre niveles de energía, se produce la emisión de los Rayos X.

### Estructura de un Equipo de Rayos X.

Como anteriormente se mencionó, los Rayos X se producen cuando un flujo de electrones choca con un metal y provoca excitación en los niveles de energía de los átomos. Para que esto suceda, un tubo de Rayos X, siempre deberá contener: a) una fuente de electrones, b) una corriente eléctrica o voltaje, que produzca el flujo de electrones y c) un electrodo de metal.

Es muy importante contar con un eficiente sistema de enfriamiento, pues como se mencionó anteriormente, la mayor parte de la energía formada se transforma en calor y de no contar con esta prevención, el filamento se fundiría.

Muchos experimentos de difracción requieren radiación lo más monocromática posible. Es muy común, sin embargo, que el flujo de electrones provenientes de un tubo de Rayos X, a un alto voltaje, contengan no solamente la señal intensa de  $K\alpha$ , sino también la señal débil de  $K\beta$ , junto con el espectro continuo característico de la muestra.

La intensidad de estas señales indeseables, puede disminuir si se hace pasar la señal total a través de un filtro, hecho de un material cuya  $K$  absorción se encuentre entre los valores de  $K\alpha$  y  $K\beta$  de el metal que conforma el electrodo. Usualmente, este material tiene un número atómico de 1 ó 2 unidades menor que el número atómico de el metal.

Finalmente, el equipo de Rayos X, deberá contar con un dispositivo de detección. Entre los más usados, se cuentan las pantallas fluorescentes, los contadores de radiación y las placas fotográficas

La figura siguiente ilustra la estructura interna de un tubo de Rayos X.

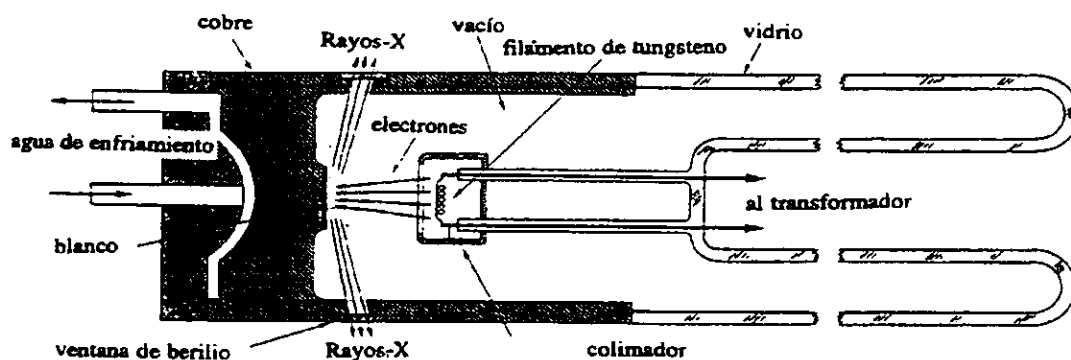


Fig. 2.6 Tubo de Rayos X.

Una vez explicada la naturaleza de la producción de los Rayos X, se tratará de explicar el fenómeno de difracción en cristales.

En 1912, el físico alemán Von Laue aseveró, que considerando que los cristales son un arreglo indefinido y constante de átomos con un espaciamento entre ellos de el orden de  $10^{-8}$  cm. y que además, según lo descubierto recientemente, los Rayos X, tienen ese mismo grado de resolución, sería posible lograr difracción de la energía radiante al chocar los electrones liberados con los núcleos de los átomos de los cristales.

Más adelante, el físico inglés W. L. Bragg, al estudiar el experimento de Von Laue, fué capaz de expresar matemáticamente las condiciones que se requieren para que la Difracción de Rayos X en cristales se lleve a cabo. El mismo, fué el primero en utilizar los Rayos X para resolver estructuras sencillas como NaCl, KCl y KBr.

La deducción de la llamada Ley de Bragg, puede ser comprendida si se estudia el siguiente esquema que ilustra una sección de un cristal, cuyos átomos están arreglados en planos A, B, C y una distancia  $d$ , entre ellos, conocida como *distancia interplanar*.

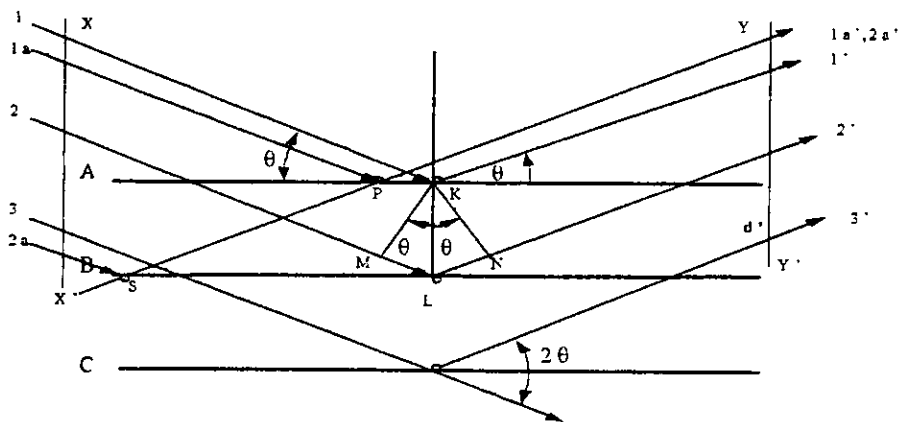


Fig. 2.7 Deducción de la Ley de Bragg.

Cuando los Rayos X, inciden sobre la superficie de el cristal, formarán un ángulo  $\theta$  de incidencia, que será igual al ángulo de difracción. A este ángulo, se le conoce como *ángulo de Bragg*.

En la figura, cuando el rayo incidente  $I$  y  $Ia$ , chocan con los átomos K y P, en el primer plano respectivamente, el rayo difractado sale en todas direcciones, pero solamente las señales que salgan en un ángulo que sea exactamente igual a el ángulo de incidencia, serán las señales que serán detectadas. A estos rayos cuyo ángulo de salida coincide con el ángulo de incidencia, se les conoce como *Señales en fase*.

Esto mismo se cumple en todos los planos de el cristal, así, por ejemplo, cuando los Rayos 1 y 2 inciden sobre los átomos K y L, y como el rayo 2 tiene que viajar una distancia extra, la diferencia en las trayectorias está dada por:

$$ML + LN = d'\sin\theta + d'\sin\theta$$

Por otro lado, para que los rayos difractados se encuentren en fase, es decir, cuando la interferencia entre ellos sea constructiva, la diferencia en la trayectoria tiene que ser igual al número total de longitudes de onda involucradas.

Con todo lo anterior, puede cumplirse la siguiente expresión, conocida como *Ley de Bragg*.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

En donde  $n$  es el número total de longitudes de onda, también llamado, *orden de reflexión*.

Como anteriormente se mencionó, generalmente la difracción de Rayos X, ocurre cuando la longitud de onda de la señal emitida es de el mismo orden que la distancia interatómica en el cristal estudiado. Por ejemplo, de la Ley de Bragg, el máximo valor de  $\text{Sen } \theta = 1$ , por lo que se puede escribir la siguiente expresión.

$$\frac{n\lambda}{2d'} = \text{sen}\theta < 1$$

De aquí, se deduce que  $n\lambda$  tiene que ser menor que  $2d'$ . Para difracción, el valor mínimo de  $n = 1$ , por lo que:

$$\lambda < 2d'$$

La Ley de Bragg, puede ser escrita como sigue:

$$\lambda = 2 \frac{d'}{n} \text{sen}\theta$$

Pero como se considera  $n = 1$ , la expresión final está expresada de la siguiente manera:

$$\lambda = 2d \text{sen}\theta$$

Experimentalmente, la Ley de Bragg puede ser utilizada de dos maneras:

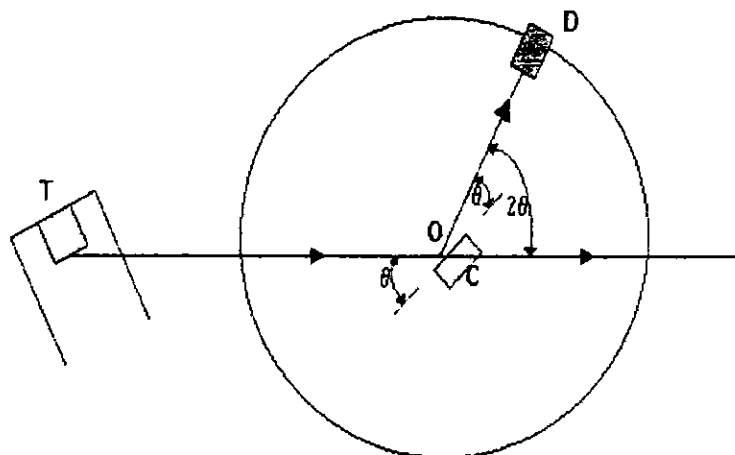
- 1) Utilizando una longitud de onda conocida y constante y variando  $\theta$ . De esta manera, es posible conocer la distancia interplanar  $d$  en un cristal. A este tipo de análisis, se le conoce como análisis estructural.

- 2) Utilizando un cristal cuyas distancias interplanares sean conocidas, variar  $\theta$  y calcular la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación empleada. A este tipo de análisis, se le conoce como Espectroscopia de Rayos X

Como anteriormente se mencionó, para un experimento de Rayos X, se requiere una fuente productora de Rayos X, la muestra y un detector que recolecte los Rayos X difractados. hay tres variables que dirigen las diferentes técnicas de Rayos X.

- Radiación: Monocromática o de  $\lambda$  variable.
- Muestra: Monocristal, polvos o piezas sólidas.
- Detector: Un contador de radiación o película fotográfica.

El funcionamiento esencial de un Difractómetro de Rayos X. se muestra en la figura siguiente:



**Fig. 2.8. Funcionamiento de un difractómetro de Rayos X.**

Los Rayos X que salen de T, inciden en la muestra C, que deberá estar colocada en cualquier ángulo  $\theta$  deseado con respecto al haz de rayos incidentes. D es el dispositivo de detección, que mide la intensidad de los Rayos X difractados y está colocado en un ángulo  $2\theta$  con respecto a el haz de emisión.

### Métodos de Difracción.

El fenómeno de Difracción puede ocurrir, siempre y cuando se cumpla la Ley de Bragg. Existen dos formas de que esto sea posible. Cuando al realizar el análisis, se mantiene constante la longitud de onda, y se varía el ángulo de incidencia o viceversa, cuando se mantiene constante el ángulo de incidencia y variando la longitud de onda .



La siguiente tabla, muestra las diferentes técnicas de Rayos X, que pueden utilizarse para realizar un análisis:

<i>LONGITUD DE ONDA</i>	<i>MUESTRA</i>	<i>DETECTOR</i>	<i>METODO</i>
Fija	Polvo	Contador	Difractómetro Debye-Scherrer
		Película	Guinier Rotación Oscilación
	Cristal único	Película	Weissenberg Precesión
		Contador	Automático
Variable	Pieza Sólida	Película	Difractómetro Laue

Tabla 2.1 Diferentes técnicas de Rayos X.

Uno de los métodos más comúnmente utilizados, es el de difracción de Rayos X, por el método de polvos.

En este método es muy importante reducir el compuesto a analizar a un polvo muy fino. Cada cristalito en la muestra está orientado al azar. Cuando coincide la orientación de los cristales con la dirección del haz incidente, es posible que se dé la difracción de los Rayos X.

Esto quiere decir, que es posible que exista difracción en los diferentes planos de un cristal (100,110, etc) dependiendo de la dirección que lleve el haz de Rayos X.

Como en cualquier compuesto, los átomos están ordenados en un sitio específico y junto con la intensidad con la que cada uno de ellos, es capaz de difractar el haz de Rayos X, es posible entonces la identificación de los elementos y sus fases cristalinas presentes en la muestra a analizar.

Mientras que la condición de Bragg se cumpla, la muestra difracta parte de la radiación y el detector la registra. Este detector transforma los cuantos de rayos X en pulsos eléctricos, los cuales pueden contarse digitalmente o registrarse análogamente en un registro continuo, resultando cuentas pulsadas o un patrón de difracción respectivamente. Normalmente, la superficie del espécimen está colocada a la mitad del ángulo entre el rayo incidente y el reflejado.

Las señales producidas, al hacer incidir el haz de rayos convergentes en la muestra se obtienen en forma de gráficas cuyos ejes son:  $2\theta$  en el eje x e intensidad relativa de la señal en el eje y. Estas gráficas están constituidas por series de picos o máximos de difracción bien definidos. Las intensidades se determinan con las alturas de los picos; usualmente al pico más intenso se le atribuye un valor de 100% y el resto se mide de acuerdo a esta escala.

La velocidad de barrido del contador, es normalmente  $2^\circ$  de  $2\theta/\text{min}$ , sin embargo, para medidas más precisas de espacios interplanares  $d$ , se emplea una velocidad de barrido menor ( $1/10^\circ$  de  $2\theta/\text{min}$ ) y se agrega un estándar, que tiene que ser un material puro con un patrón de difracción simple y cuyos valores de  $d$  sean conocidos con precisión.

El uso más importante del método de polvos, consiste en la identificación cualitativa de los compuestos o fases cristalinas. Mientras que la mayoría de los métodos químicos proporcionan información acerca de los elementos presentes en la muestra, la difracción de polvos es quizá la única técnica que nos dice cuales compuestos cristalinos o fases están presentes.

Para la identificación de compuestos cristalinos, se utiliza el *Powder Diffraction File (Joint Committee on Powder Diffraction standards, Swarthmore, USA)*, conocido como el archivo JCPDS, el cual contiene los patrones de polvos de cerca de 35 mil materiales y cada año, el archivo crece en un promedio de dos mil nuevas tarjetas. En sus índices, los materiales se clasifican ya sea de acuerdo con sus picos más intensos, o de acuerdo con las primeras ocho líneas en orden decreciente de valores de  $d$  en el patrón de polvos. Cada tarjeta además, proporciona los valores en forma decreciente de las distancias interplanares de las líneas de difracción, las correspondientes intensidades relativas y los índices de Miller de cada una de ellas. Además de los datos de la radiación empleada, parámetros cristalográficos, algunas propiedades físicas del compuesto, fórmula, nombre químico y la información bibliográfica.

### Difracción de Rayos X por el método de Polvos.

Al observar un difractograma y analizar los máximos de difracción, tanto en su posición como en su intensidad relativa, se puede determinar si en la muestra analizada está presente una mezcla de fases, una fase diferente a la que se esperaba.

Un análisis más completo nos permite conocer las distancias interplanares del mismo difractograma utilizando la Ley de Bragg; a partir de éstas se pueden determinar tanto los índices de Miller como los parámetros de la celda.

### Determinación de Parámetros de celda y asignación de Índices de Miller.

Mediante el método de polvos se pueden llevar a cabo la adjudicación de los índices de Miller a las reflexiones de Rayos X en los planos cristalográficos y la determinación precisa de los parámetros de la celda unitaria. Esta tarea se hace con relativa facilidad cuando el sistema cristalino al que pertenece la muestra es de alta simetría, pero se vuelve complejo a medida que ésta disminuye.

Actualmente, gracias al desarrollo de las técnicas de computo, las posibilidades de este método en cuanto a caracterización cristalográfica se han incrementado notablemente, disminuyendo el tiempo de cálculo y haciendo esta labor más sencilla.

Entre los métodos más usados para la asignación automática de Índices de Miller se cuenta con el programa TREOR<sup>(34)</sup>

El programa TREOR90 (empleado para esta tesis) es un método matemático de prueba y error que permite, a partir de un patrón de difracción obtenido por el método de polvos, medir los parámetros lineales y angulares de la celda unitaria así como los índices de Miller para cada reflexión<sup>(36)</sup>

Para el cálculo se introducen los valores de las distancias interplanares o de  $2\theta$  con sus correspondientes intensidades relativas de al menos las primeras 25 líneas medidas con la mayor exactitud posible y bien definidas en el difractograma. Si se encuentra una solución, el programa finaliza con los datos correspondientes a los índices para cada reflexión.

Una vez que se han asignado índices de Miller al patrón de polvos, se puede proceder al cálculo preciso de los parámetros de la celda unitaria.

Existen múltiples algoritmos matemáticos para realizar estos cálculos; entre los que se cuentan: LSUCRI<sup>(35)</sup> (utilizado durante el desarrollo de la presente tesis).

#### Análisis por Activación Neutrónica.

La propiedad de los isótopos radiactivos de emitir espontáneamente radiación alfa, beta y gamma ha encontrado amplia aplicación. Se emplea como herramienta para hacer estudios en la investigación científica y, desde el punto de vista práctico, se utiliza en muchas áreas, como en ecología, medicina, agricultura, industria y biología.

La utilidad que brindan los isótopos depende de sus propiedades, en particular del tipo de radiación que emiten, la energía de ésta y su vida media. Algunos ejemplos son los siguientes:

Análisis de elementos que se encuentran en concentraciones muy bajas.

Fuentes intensas de radiación en radiografías industriales y de la medicina nuclear.

Esterilización de material quirúrgico desechable.

Esterilización de productos químicos y biológicos.

El análisis por activación ha sido muy útil para encontrar ciertos elementos en pequeñas cantidades. Durante el desarrollo experimental de esta tesis, se utilizó el análisis por activación neutrónica, para conocer la pureza del  $\text{LiAlO}_2$  sintetizado por intercambio iónico. Esta técnica resulta muy útil, porque posee una sensibilidad que pocos métodos de análisis poseen; puede determinar hasta centésimas de partes por millón de ciertos elementos. En esta técnica, se produce radiactividad artificialmente, irradiando los elementos con neutrones. Las radiaciones emitidas por estos isótopos radiactivos y su vida media, permiten encontrar indirectamente la concentración del elemento original sometido al análisis.

*DESARROLLO  
EXPERIMENTAL*

Síntesis de NaAlO<sub>2</sub>

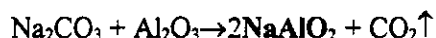
Para preparar LiAlO<sub>2</sub>, se partió del óxido NaAlO<sub>2</sub> preparado anteriormente por síntesis en estado sólido.

Preparación de NaAlO<sub>2</sub>

La síntesis en estado sólido consiste en pesar una proporción estequiométrica de óxidos y carbonatos: (se usaron reactivos de Aldrich, y Baker con pureza de entre 99.9 y 99.999 % ); posteriormente, se mezclan en un mortero de ágata con acetona ( J.T. Baker, grado reactivo) y se muelen hasta que la pasta formada sea homogénea.

Una vez que toda la acetona se haya evaporado, la mezcla se introduce en un crisol de platino perfectamente limpio y seco. Es importante la limpieza de el crisol, para evitar contaminación por otros compuestos sintetizados ahí anteriormente. Para asegurar una síntesis exitosa siempre es adecuado tratar el crisol a utilizar con ácido fluorhídrico, (dejarlo sumergido durante varios días en una solución concentrada del ácido) y si es necesario, varios días en mufla a altas temperaturas (1200°C-1400°C) para lograr así una descontaminación total.

La reacción de síntesis de NaAlO<sub>2</sub> es la siguiente :



Para liberar el CO<sub>2</sub> formado, se somete la mezcla a un tratamiento térmico a 700°C durante 2 ó 4 horas, antes de ponerla a la temperatura de reacción.

La síntesis de NaAlO<sub>2</sub> se lleva a cabo a 1050°C, durante un periodo de 7 días.

El tratamiento térmico que se le dió a este óxido se realizó en Muflas marcas Carbolite y Thermolyne con control de temperatura.

El óxido complejo sintetizado, se analizó con un Difractómetro de Rayos X, Siemens D-5000, utilizando las siguientes condiciones de medición :

Tiempo de conteo : 0.3 segundos; paso angular de 0.01 ° y en un intervalo de 2θ de 2° a 70°.

Es importante señalar aquí que dependiendo del método de enfriamiento que se lleve a cabo, se obtendrán los polimorfos β ó γ de NaAlO<sub>2</sub>.

Como se mencionó anteriormente, existen varias fases de acuerdo a la nomenclatura de West <sup>(6)</sup> y de Margrave : la fase de alta Temperatura γ y la fase estable a bajas temperaturas β.

Para obtener cada una de estas fases se realizó lo siguiente :

Para obtener la Fase γ, estable a altas temperaturas, se realizó un enfriamiento brusco ó “quenching” sumergiendo el crisol hasta los bordes en un recipiente con agua helada y hielos. El movimiento debe ser rápido y eficiente , pues si no se realiza de esta manera se obtiene una mezcla de fases indeseables para el propósito del experimento.

Para obtener la fase β , estable a bajas temperaturas, se deja enfriar el compuesto lentamente, bajando la temperatura de la mufla poco a poco, hasta llegar a temperatura ambiente.

Se demostró, después de numerosas pruebas, que son éstas dos técnicas de enfriamiento, las que proporcionan los mejores resultados para obtener cada una de las fases completamente puras, puesto que, variando las condiciones de síntesis y de enfriamiento lo que se obtiene es una mezcla de fases.

La siguiente tabla, resume el método de síntesis y de enfriamiento que se necesita para obtener cada una de las fases de  $\text{NaAlO}_2$ :

Tabla 3.1 Técnicas de síntesis y enfriamiento para la obtención de las fases  $\gamma$  y  $\beta$   $\text{NaAlO}_2$

Reactivos	Temperatura y Tiempo de Reacción	Técnica de Enfriamiento	Fase Obtenida
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ y $\text{Al}_2\text{O}_3$	1050°C      7 días	Quenching ó Templado	$\gamma$ $\text{NaAlO}_2$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ y $\text{Al}_2\text{O}_3$	1050°C      7 días	Enfriamiento Lento	$\beta$ $\text{NaAlO}_2$

En el apéndice I, se encuentran los difractogramas obtenidos de cada una de las fases de  $\text{NaAlO}_2$  así como un difractograma de mezcla de ambas fases, que muestra lo necesario que es realizar de manera adecuada el enfriamiento del óxido al salir de la mufla, para obtener fases puras.

#### Preparación de $\text{LiAlO}_2$ por intercambio iónico.

Para la preparación del óxido  $\text{LiAlO}_2$ , se siguió uno de los métodos de Química Suave:

#### **Intercambio iónico.**

Para esto, se utilizaron sales de litio, con el fin de substituir los iones  $\text{Na}^+$  por iones  $\text{Li}^+$  de acuerdo a la siguiente reacción:



Las sales de Litio utilizadas, fueron las siguientes:

Tabla 3.2 Puntos de fusión de sales de litio.

Sal	Punto de fusión °C
LiCl	614
$\text{LiNO}_3$	261

El método experimental de intercambio iónico consiste en lo siguiente:

Se pesa una cantidad del óxido complejo y se mezcla con otra de sal de litio en exceso. Esto se realiza con el fin de asegurarnos que todo el  $\text{NaAlO}_2$  se transforme pues tomando en cuenta que parte de la sal

puede evaporarse, si se colocara únicamente la cantidad de sal estequiométricamente exacta, se corre el peligro de que algo de  $\text{NaAlO}_2$  quede sin reaccionar, por lo que se toma la precaución de mezclar una cantidad en exceso (aproximadamente 80% de la cantidad estequiométrica).

La mezcla se coloca en un crisol de platino y se pone a reaccionar durante diferentes periodos de tiempo a una temperatura que depende de la temperatura de fusión de la sal utilizada.

(usualmente, la temperatura de reacción, es ligeramente mayor que la temperatura de fusión de la sal); esto es importante, pues si la sal no se funde completamente, la reacción de intercambio no se lleva a cabo. El crisol debe ir tapado con una lámina de platino, para evitar que se evapore la sal.

Se realizaron diversas combinaciones de reacción partiendo de las dos diferentes fases de  $\text{NaAlO}_2$ , obtenidas anteriormente por síntesis en estado sólido, y usando las dos sales que se eligieron para efectuar las reacciones de intercambio iónico.

Esto es, con las fases:  $\gamma$   $\text{NaAlO}_2$  y  $\beta$   $\text{NaAlO}_2$  se realizó la reacción de intercambio con las sales:  $\text{LiNO}_3$  y  $\text{LiCl}$ .

- (1)  $\gamma\text{NaAlO}_2 + \text{LiCl}$
- (2)  $\gamma\text{NaAlO}_2 + \text{LiNO}_3$
- (3)  $\beta\text{NaAlO}_2 + \text{LiCl}$
- (4)  $\beta\text{NaAlO}_2 + \text{LiNO}_3$

Una vez terminada esta etapa, la mezcla en las reacciones 2, 3 y 4, se sacó de la mufla y se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente, para después pasarla a un mortero de ágata y triturlarla hasta alcanzar una mezcla homogénea, que pudiera montarse sobre un portamuestras de vidrio, para realizar el análisis por difracción de Rayos X.

Para la reacción No. 1, después de varios ensayos, se encontró que la mejor técnica para la obtención de la fase, era la de realizar un enfriamiento brusco, ya que si no se realiza de esta manera, era difícil lograr la fase pura.

La técnica de enfriamiento utilizada, consistió en sacar el crisol de la mufla y sumergirlo hasta los bordes en un recipiente con agua helada y hielos, al mismo tiempo que se inunda con agua desionizada (también helada) de manera que la mezcla se enfríe lo más rápido posible. La razón por la cual no se realizó un enfriamiento similar al que se manejó en el caso de el  $\text{NaAlO}_2$ , es que resultaba insuficiente y aún cuando se realizara lo más rápidamente posible, se obtiene mezcla de fases de  $\text{LiAlO}_2$ .

Una vez enfriada la mezcla, se disuelve en el agua y se pasa la solución SIN FILTRAR, a un vidrio de reloj hasta que toda el agua se evapore. Para esto, el vidrio de reloj fué colocado sobre una parrilla eléctrica, a una temperatura aproximada de  $200^\circ\text{C}$ , para acelerar la evaporación del agua. Una vez seco el compuesto, se pasa a un mortero de ágata para triturlarlo y montarlo para la realización del análisis por difracción de Rayos X.

Es importante mencionar, que, como el objetivo era conocer el avance de la reacción, se necesitaba tener presentes en la mezcla, todos los componentes existentes en la muestra. Por esta razón, la muestra no se somete a ningún proceso de separación.

Entre los problemas que se encontraron durante esta experimentación, es que las mezclas, al poseer alto contenido de NaCl y de LiCl, así como de NaNO<sub>3</sub> y LiNO<sub>3</sub> son muy higroscópicas y se hidratan fácilmente, lo que dificulta bastante el montaje de la muestra para su análisis por difracción de rayos X. En algunas ocasiones, la mezcla se hidrata tan rápidamente, que es necesario realizar una medición a condiciones de barrido más rápidas, de tal manera que sea posible identificar los componentes del compuesto, logrando que se respete la Ley de Bragg para difracción de Rayos X, de realizar la medición sobre una muestra plana, condición que no se lograría en caso de tener la muestra hidratada.

La siguiente tabla, resume las temperaturas de reacción y técnicas de enfriamiento para la obtención de los óxidos de Aluminato de Litio.

Tabla 3.3 Temperaturas de reacción y técnicas de enfriamiento para obtención de LiAlO<sub>2</sub>

Reacción	Temperatura de Reacción	Técnica de Enfriamiento
$\gamma\text{NaAlO}_2 + \text{LiCl}$	700°C	Enfriamiento muy brusco (Inundar muestra con agua desionizada helada y sumergir crisol en agua helada.)
$\gamma\text{NaAlO}_2 + \text{LiNO}_3$	300°C	Enfriamiento lento, hasta alcanzar temperatura ambiente
$\beta\text{NaAlO}_2 + \text{LiCl}$	700°C	Enfriamiento lento, hasta alcanzar temperatura ambiente.
$\beta\text{NaAlO}_2 + \text{LiNO}_3$	300°C	Enfriamiento lento, hasta alcanzar temperatura ambiente.

Se realizaron las reacciones anteriores durante diferentes periodos de tiempo, con el fin de apreciar la transformación de los reactivos en productos y por lo tanto, conocer el avance de la reacción.



### Medición del tamaño de Cristal o de Grano.

Para realizar la determinación del tamaño de grano o de cristal, se requiere que en la muestra sólo esté presente la fase pura de  $\text{LiAlO}_2$ , para saber precisamente, qué tanto se ha incrementado en tamaño el cristal de acuerdo al tiempo de reacción. Para esto, se siguió la siguiente técnica experimental:

Se pusieron a reaccionar, de igual manera que se realizó en la parte anterior, cantidades de  $\text{NaAlO}_2$  y la sal de litio seleccionada, cuidando que ésta última sea en exceso para asegurarnos que todo el aluminato de sodio reaccione, ya que como se había mencionado anteriormente, las sales, al sobrepasar su punto de fusión, se evaporan.

Se tapó el crisol con una lámina de platino y se realizaron las reacciones durante los mismos lapsos de tiempo a los que se realizaron para la determinación de el avance de la reacción; de la misma manera, se cuidó de seguir la técnica de enfriamiento adecuada para cada caso, pero con la variante de que en esta ocasión, todas las muestras fueron lavadas para separar los subproductos de la reacción, del  $\text{LiAlO}_2$  y poder caracterizar por Difracción de Rayos X, a la muestra aislada del óxido complejo.

Como se mencionó, la muestra se lavó con agua desionizada para disolver la sal de intercambio formada, se filtró con Papel Filtro marca Whatman No. 5 y se secó a una temperatura de 100-200°C. Los óxidos obtenidos, se analizaron con un Difractómetro de Rayos X, Siemens D-5000. Para esto, la muestra, una vez seca, se coloca en un portamuestras de vidrio y se fija por presión con otro vidrio, cuidando que no se friccione demasiado, para evitar la orientación preferencial. La superficie de la muestra deberá quedar lo más lisa o plana posible, para asegurar que se cumpla la Ley de Bragg<sup>(33)</sup> y por tanto que la medición sea correcta.

Para realizar el análisis por difracción de Rayos X, se seleccionaron, de un difractograma bien caracterizado de la muestra correspondiente (JCPDS 38-1464 para  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  y 33-785 para  $\beta\text{-LiAlO}_2$ ), máximos de difracción coincidentes con los planos x, y, z, de tal manera que fuera posible conocer el crecimiento del cristal en las tres dimensiones. Se realizó una medición lenta, para lograr una mejor definición de las intensidades de los picos elegidos.

Para determinar el crecimiento del tamaño de el cristal, se utilizó el programa PROFILE FITTING, dentro del programa DIFFRAC- AT V3.2, el cual nos proporciona el ancho medio de los máximos de difracción seleccionados.

El Programa PROFILE FITTING, es adecuado para conocer las posiciones exactas de los máximos de difracción estudiados, lograr una buena definición de los mismos, así como exactitud en la medición de los anchos medios y las intensidades. Usa el método de mínimos cuadrados como técnica de refinamiento, para ajustar funciones analíticas a los datos experimentales

Para lograr tener el equipo calibrado antes de realizar cualquier medición, se realizó una primera corrida con un estándar de silicio.

Las condiciones bajo las que se llevó a cabo la medición en cada uno de los casos se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 3.4. Condiciones de medición de los picos seleccionados para determinación del tamaño de cristal.

$\gamma$ LiAlO <sub>2</sub>					
2 $\theta$	Intensidad Relativa	Intervalo de Medición en 2 $\theta$	h	k	l
34.645	76	34-35.487	2	0	0
Tiempo de Conteo: 6.0 segs Paso angular: 0.02°					
$\beta$ LiAlO <sub>2</sub>					
2 $\theta$	Intensidad Relativa	Intervalo de Medición en 2 $\theta$	h	k	l
33.928	52	33.4-34.5	2	0	0
36.649	83	36.26-37.2	0	0	2
58.559	28	57.8-60.1	0	4	0
Tiempo de Conteo: 10.0 segs Paso Angular 0.02°					

Después de haber realizado la medición lenta de los picos seleccionados, por Difracción de Rayos X, se procedió a calcular el tamaño del cristal, utilizando la siguiente relación, propuesta por A. Köchendorfer<sup>(38)</sup>

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

en donde  $D$  es el tamaño de el cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $K$  se conoce como el factor de figura y tiene un valor de 0.9 y  $\beta = (B - b)$ ;  $B$  es el ancho medio del máximo de difracción seleccionado y  $b$  es el ancho medio de un pico estándar.

El estándar utilizado para esta determinación, fue silicio, el cual se midió a las mismas condiciones a las que se midió la muestra problema. Se eligió un máximo de difracción, que estuviera lo suficientemente cerca del que se eligió para garantizar un buen resultado y minimizar error.

#### Determinación de parámetros de celda y asignación de índices de Miller para la fase $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub>

La fase cristalina  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub> fue estudiada por Marezio<sup>(17)</sup> y Dörhöfer<sup>(19)</sup>. Existe sin embargo, cierta confusión en cuanto a la estructura de este compuesto, pues Marezio<sup>(17)</sup>, lo identifica como un compuesto con estructura monoclinica; en cambio Dörhöfer, asevera que la fase  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub> es la fase con estructura ortorrómbica.

Aún cuando el patrón de difracción que se obtiene de cada uno de los compuestos sintetizados por la vía de intercambio iónico, coinciden con el patrón de la base de datos JCPDF, con número de tarjeta 33-785, la referencia a la que se nos remite no incluye información sobre la estructura de  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub>, sino la del isoestructural LiGaO<sub>2</sub> estudiado por Marezio.<sup>(17)</sup>

Se decidió realizar la determinación de los parámetros de la celda de  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub> así como la asignación de Índices de Miller, para tener datos más exactos que los que se reportan en la literatura.

Para esto, se midió un patrón de difracción del compuesto ("corrida lenta") bajo las siguientes condiciones de medición:

Intervalo de medición:  $2\theta = [18^\circ - 120^\circ]$

Tamaño de Paso:  $0.02^\circ/\text{min}$

Tiempo de Conteo: 10 segundos.

Con los datos de este difractograma, se empleó el programa TREOR90, para asignar los índices de miller de cada uno de los máximos de difracción. Con esta información, también fue posible obtener los parámetros de celda  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ .

### Mediciones de Densidad

La densidad de los compuestos obtenidos, se determinó con un picnómetro, de acuerdo a la siguiente técnica :

Se pesa primero el picnómetro vacío ( limpio y seco) luego se pesa el picnómetro con la sustancia que se empleará como líquido de desplazamiento, (tetracloruro de Carbono J.T. Baker PHOTREX Reagent for Spectrophotometry); por otra parte, se registra también el peso del picnómetro con la muestra y el líquido de desplazamiento. En este punto, es muy importante seguir la técnica que se presenta a continuación :

Se coloca la muestra finamente pulverizada dentro del picnómetro y se le agrega el líquido de desplazamiento hasta tres cuartas partes de su capacidad, se le coloca el tapón y se introduce en un desecador conectado a una bomba de vacío, con la finalidad de extraer la mayor cantidad posible de aire ocluido en el material ; cuando ya no se observa la producción de burbujas de aire, se retira el picnómetro del desecador y se espera a que equilibre su temperatura con la temperatura ambiental .

Antes de registrar su peso, es necesario aforar el picnómetro de tal forma que el líquido de desplazamiento suba por el capilar del tapón hasta su parte esmerilada.

El peso de cada uno de los pasos se determina repetidas veces y con estos valores, se calcula un promedio, para disminuir así el error experimental, ya que el  $\text{CCl}_4$  se evapora rápidamente y con ello, la exactitud en la pesada disminuye.

Con estos datos, se calcula la densidad según la siguiente fórmula :

$$\rho_{\text{muestra}} = \left( \frac{(C - A)}{[B + (C - A) - D]} \right) * \rho_{\text{liq}}$$

En donde

A es el peso del picnómetro vacío,

B, peso del picnómetro con líquido ,

C peso del picnómetro con la muestra,

D, peso del picnómetro con muestra y líquido

$\rho_{\text{liq}}$ , es la densidad del líquido de desplazamiento ( en este caso es de  $1.584 \text{ g/cm}^3$ ).

Análisis por activación neutrónica.

La siguiente parte del procedimiento experimental, se llevó a cabo en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

Una vez establecida la conveniencia de el método de síntesis aquí propuesto para la obtención de  $\text{LiAlO}_2$ , se realizó el siguiente análisis con el fin de comprobar la alta pureza de los compuestos sintetizados por esta vía.

El Análisis por Activación Neutrónica (ANN), tiene como principio fundamental, la irradiación de neutrones hacia los núcleos atómicos, para producir iones excitados, cuya medición nos dará información sobre la cantidad e identidad de las especies presentes en la muestra de compuesto irradiada.

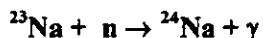
Para este caso en particular, el Análisis por Activación Neutrónica, se realizó con la finalidad de conocer la cantidad de iones  $\text{Na}^+$  presentes en la red cristalina del compuesto, que nos indicaría la cantidad de  $\text{NaAlO}_2$  que no ha reaccionado todavía y al mismo tiempo, la cantidad de  $\text{LiAlO}_2$  formada, lo cual, en relación con la cantidad de  $\text{LiAlO}_2$  que estequiométricamente debería existir, nos indica la pureza del compuesto.

Para realizar el análisis por activación neutrónica, se realizó la siguiente técnica experimental:

Se sintetizaron las muestras a diferentes tiempos de reacción, y de la misma manera como se requirió en la parte de medición de tamaño de grano, se lavaron muy bien con agua destilada, se filtraron y secaron, para evitar que existiesen trazas de sales de intercambio formadas e interfirieran en el análisis (por presencia de  $\text{Na}^+$  proveniente de  $\text{NaCl}$  ó de  $\text{NaNO}_3$  y no de  $\text{NaAlO}_2$ )

Las muestras, una vez lavadas, se pesaron (de 15 a 25 mg por duplicado) y colocaron en viales de polietileno junto con un estándar de carbonato de sodio. Los viales se sellan con calor y se introducen en un tubo de polietileno, para posteriormente ser irradiados en el Reactor Nuclear, con un flujo aproximado de neutrones de  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup> y un tiempo de irradiación de 15 segundos .

Después de la irradiación, las muestras se llevaron dentro de un contenedor de plomo al Laboratorio de Química de el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, para llevar a cabo la detección de la radiactividad. La reacción nuclear que se consideró para el análisis de sodio, fue la siguiente:



El  $^{24}\text{Na}$  emite rayos  $\gamma$  con energía de 1369 Kev, la cual se consideró para llevar a cabo la cuantificación de sodio presente en las muestras.

Los cálculos que se realizaron para generar la gráfica que nos indicaría la pureza de los compuestos a los diferentes tiempos de reacción, fueron los siguientes :

Se pesaron ambas muestras del óxido, junto con una cantidad de sustancia patrón, que en este caso, fué carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), y se registraron el No. de Cuentas que irradió la muestra, después de haber sido sometida al flujo de neutrones, en el reactor.

El Peso Molecular de el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es 106 g/gmol, el Peso Molecular de  $\text{Na}^+$  es 46 g/gmol entonces se realiza la siguiente relación:

$$\begin{array}{l} 106 \text{ g/gmol} \text{-----} 46 \text{ g/gmol} \\ \text{Masa(mg)Patrón} \text{-----} \quad X \end{array}$$

en donde  $X = \text{Masa (mg)Na}^+$  en el patrón.

Para saber el número de Cuentas que presentó cada muestra, se realizó la siguiente relación:

$$\begin{array}{l} \text{Masa ( mg) patrón} \rightarrow \text{No. Cuentas patrón} \\ X \quad \quad \quad \rightarrow \text{No. Cuentas Muestra.} \end{array}$$

en donde:  $X = \text{Masa (mg) de Na}^+$  en la muestra.

Con el peso de cada una de las muestras de los óxidos analizados, se llevó la relación a:

$$\begin{array}{l} \text{Masa(mg) Na}^+ \text{ en la muestra} \rightarrow \text{Masa total de la Muestra} \\ \text{Masa(mg) Na}^+ \text{ en la muestra} \rightarrow 100 \text{ mg de la muestra} \end{array}$$

Conociendo las siguientes definiciones:

$$\text{MeqNa}^+ = \frac{\text{Masa(mg)Na}^+ \text{ en la muestra}}{\text{PeqNa}^+}$$

En donde:

$$\text{PeqNa}^+ = \frac{\text{PesoMolecularNa}^+}{\text{No.Equivalentes}}$$

Ahora, manejando el óxido a partir del cual se realizó la reacción de intercambio iónico, es posible conocer la masa de  $\text{Na}^+$  presente en 100 mg de muestra, de acuerdo a lo siguiente:

$$\begin{array}{l} \text{Peso Molecular NaAlO}_2 = 82 \text{ mg/mgmol} \\ \text{Peso Molecular Na}^+ = 23 \text{ mg/mgmol.} \end{array}$$

Entonces:

$$\begin{array}{l} 82 \text{ mg/mgmol} \rightarrow 23 \text{ mg/mgmol} \\ 100 \text{ mg} \quad \quad \rightarrow X \end{array}$$

En donde  $X = \text{Masa(mg) de Na}^+$  en una muestra de 100 mg de  $\text{NaAlO}_2$

Finalmente, es posible conocer la cantidad de miliequivalentes de  $\text{Na}^+$  presentes en una muestra de 100 mg de  $\text{NaAlO}_2$ .

Se sabe que la cantidad de miliequivalentes de  $\text{Li}^{3+}$  formada, es la misma que la cantidad de miliequivalentes de  $\text{Na}^+$  que reaccionan. Bajo este concepto, es posible calcular la pureza del compuesto obtenido, considerando la diferencia entre los miliequivalentes de  $\text{Li}^{3+}$  menos los miliequivalentes de  $\text{Na}^+$  que representan la cantidad de  $\text{NaAlO}_2$  aún presente en la muestra.

Para calcular la pureza del compuesto, se tomó la siguiente relación:

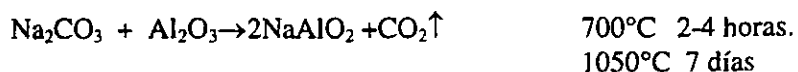
$$\begin{array}{l} \text{Meq Li}^{3+} \quad \rightarrow 100\% \\ (\text{Meq Li}^{3+} - \text{Meq Na}^+) \rightarrow \% \text{ pureza de el compuesto.} \end{array}$$

Después de haber realizado todos los cálculos anteriores para cada una de las muestras irradiadas, se construyó una gráfica de pureza vs tiempo de reacción.

# *RESULTADOS*

**Obtención de NaAlO<sub>2</sub> por Síntesis en Estado Sólido.**

Como se mencionó en la parte experimental, la reacción que se llevó a cabo para la síntesis del NaAlO<sub>2</sub> fué la siguiente:



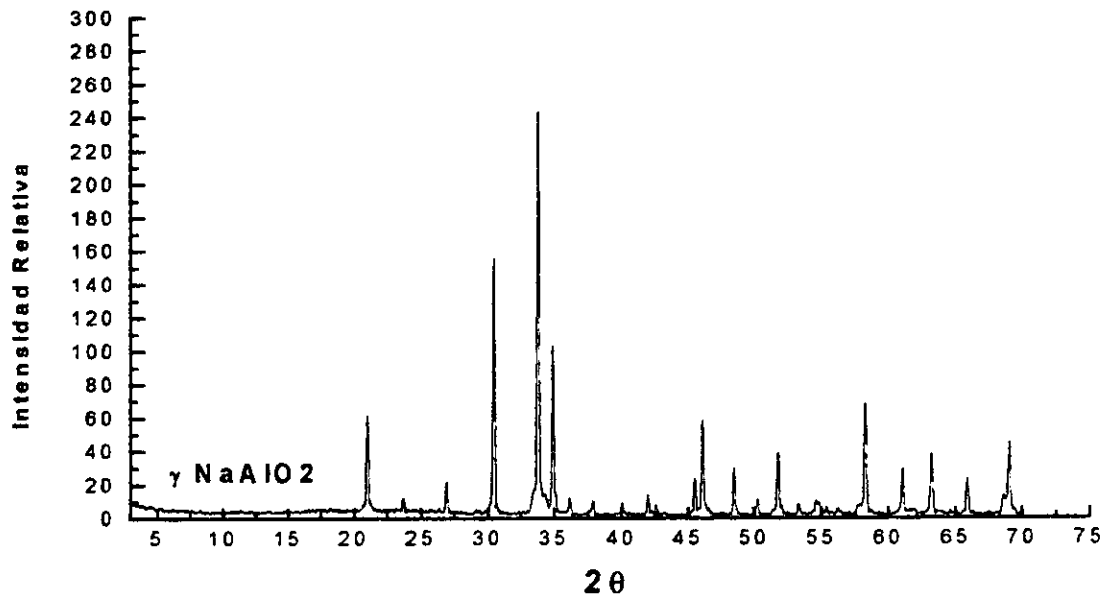
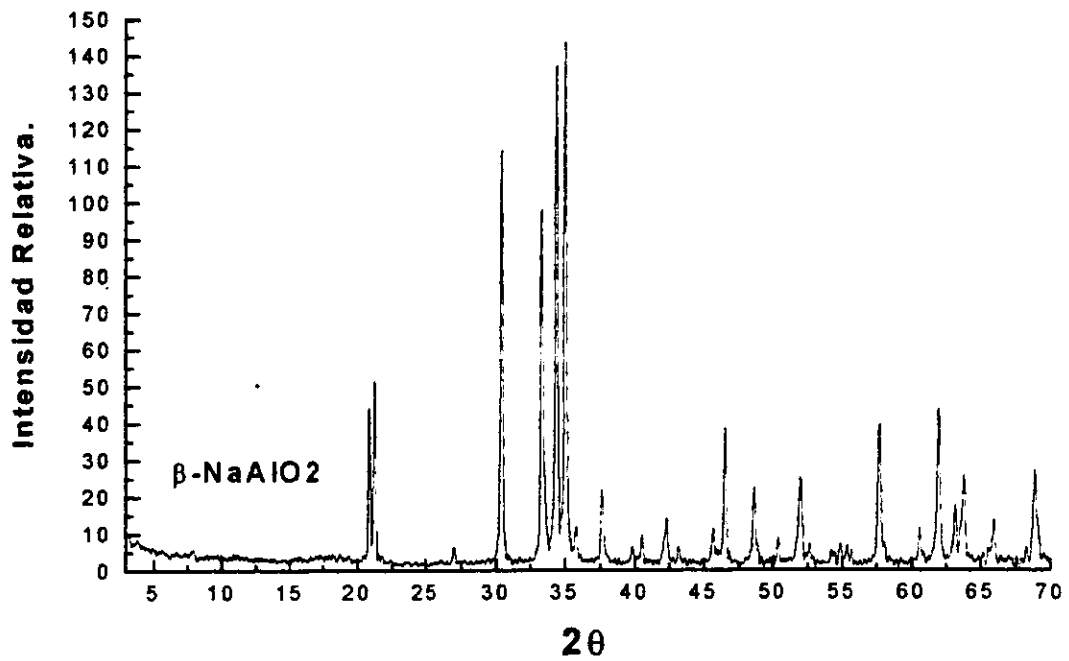
De esta reacción se obtienen dos fases cristalinas diferentes de NaAlO<sub>2</sub>: la fase  $\gamma$  (de alta temperatura) y la fase  $\beta$  (de baja temperatura).

De acuerdo a la parte experimental, se siguieron diferentes técnicas de enfriamiento para lograr obtener cada una de las fases.

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma \text{ NaAlO}_2 + \text{CO}_2\uparrow$	700°C	2-4 horas
	1050°C	7 días.
<b>Enfriamiento:</b> Muy brusco y eficiente.		
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta \text{ NaAlO}_2 + \text{CO}_2\uparrow$	700°C	2-4 horas
	1050°C	7 días.
<b>Enfriamiento:</b> Muy lento, hasta T. Ambiente.		

**Tabla 4.1** Técnicas de enfriamiento para obtención de fases puras.

A continuación, se muestran los espectros de Difracción de Rayos X, que se obtuvieron de cada una de las fases.

Fig 4.2 Difractograma de  $\gamma$  NaAlO<sub>2</sub>Fig 4.3 Difractograma de  $\beta$  NaAlO<sub>2</sub>.

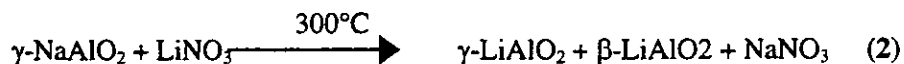
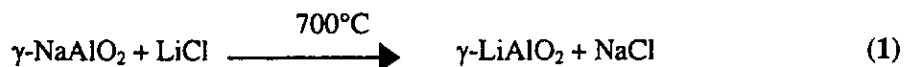


### Preparación de $\text{LiAlO}_2$ por intercambio iónico.

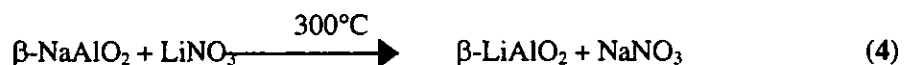
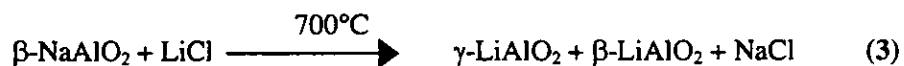
Para la obtención de  $\text{LiAlO}_2$ , se utilizó la técnica de intercambio iónico, uno de los métodos dentro de la corriente a la que se le conoce como Química Suave.<sup>(3)</sup>

Se utilizaron dos sales de Litio,  $\text{LiCl}$  y  $\text{LiNO}_3$  y las reacciones que se efectuaron son las que se enlistan a continuación:

Intercambio iónico con la fase  $\gamma$   $\text{NaAlO}_2$ :



Intercambio iónico con la fase  $\beta$   $\text{NaAlO}_2$ :



Estas reacciones se realizaron durante diferentes lapsos de tiempo, con el fin de apreciar el avance de la reacción y determinar cuál es el tiempo mínimo al cual la transformación de reactivos en productos es completa.

La siguiente tabla muestra los diferentes tiempos a los que se realizaron cada una de las reacciones y el nombre que se le asignó al Difractograma obtenido

Reacción de Intercambio Iónico	Temperatura de Reacción	Tiempo de Reacción
$\gamma\text{NaAlO}_2 + \text{LiCl}$	700°C	15 Minutos
	700°C	30 Minutos
	700°C	1 Hora
	700°C	3 Horas
	700°C	6 Horas
	700°C	1 Día.
	700°C	2 Días.
	700°C	3 Días
$\gamma\text{NaAlO}_2 + \text{LiNO}_3$	300°C	15 Minutos
	300°C	30 Minutos
	300°C	1 Hora
	300°C	3 Horas
	300°C	6 Horas
	300°C	1 Día.
	300°C	2 Días.
	300°C	3 Días

$\beta\text{NaAlO}_2 + \text{LiCl}$	700°C	15 Minutos
	700°C	30 Minutos
	700°C	1 Hora
	700°C	3 Horas
	700°C	6 Horas
	700°C	1 Día.
	700°C	2 Días.
	700°C	3 Días
$\beta\text{NaAlO}_2 + \text{LiNO}_3$	300°C	15 Minutos
	300°C	30 Minutos
	300°C	45 Minutos
	300°C	1 Hora
	300°C	3 Horas
	300°C	6 Horas.
	300°C	1 Día.
	300°C	3 Días
	300°C	6 Días

Tabla 4.2 Tiempos de Reacción de Intercambio iónico de los óxidos complejos con las sales de litio.

Para comprobar la transformación del  $\text{NaAlO}_2$  en  $\text{LiAlO}_2$ , después de haberse realizado la reacción de intercambio iónico, se realizó el análisis por difracción de Rayos X a cada uno de los compuestos obtenidos, en los cuales fué posible identificar los compuestos presentes en la mezcla resultante.

Es muy importante mencionar en esta parte, que los Difractogramas que a continuación se presentan, son Difractogramas de muestras lavadas, para conseguir una mejor apreciación de la señal emitida únicamente por el compuesto que nos interesa. *Sin embargo, la identificación de los compuestos se realizó en muestras sin lavar, para asegurarnos que todo el  $\text{NaAlO}_2$  hubiese reaccionado totalmente.*

En los difractogramas de las muestras sin lavar, encontramos que la cantidad de  $\text{NaCl}$  ó de  $\text{NaNO}_3$  así como de la sal de litio utilizada para cada caso son tan grandes, que las señales emitidas por estos compuestos son mucho mayores en relación con la intensidad emitida por el  $\text{LiAlO}_2$  y el  $\text{NaAlO}_2$  que aún pudiese existir en la muestra. De tal manera que identificando las sales de litio y las sales de intercambio, se procedió a identificar el  $\text{NaAlO}_2$  que pudo no haber reaccionado y no se encontró rastros de éste en ninguna de las muestras trabajadas. Lo anterior nos conduce a afirmar que en todos los casos, aún en aquellos en los cuales el tiempo de reacción es bastante corto, la reacción de intercambio iónico se lleva a cabo totalmente, obteniéndose el  $\text{LiAlO}_2$  correspondiente.

Para comprobar lo anterior, se realizaron además reacciones a tiempos aún más cortos, y así, verificar que la reacción de intercambio se lleva a cabo inmediatamente.

Los Difractogramas que muestran el avance de la reacción se presentan a continuación.

Solamente se incluirán los Difractogramas de las reacciones 1 y 4 y se excluirán aquellos de las reacciones 2 y 3 en los que se muestra una mezcla de fases, por no cumplir con el objetivo de obtención de fases puras.

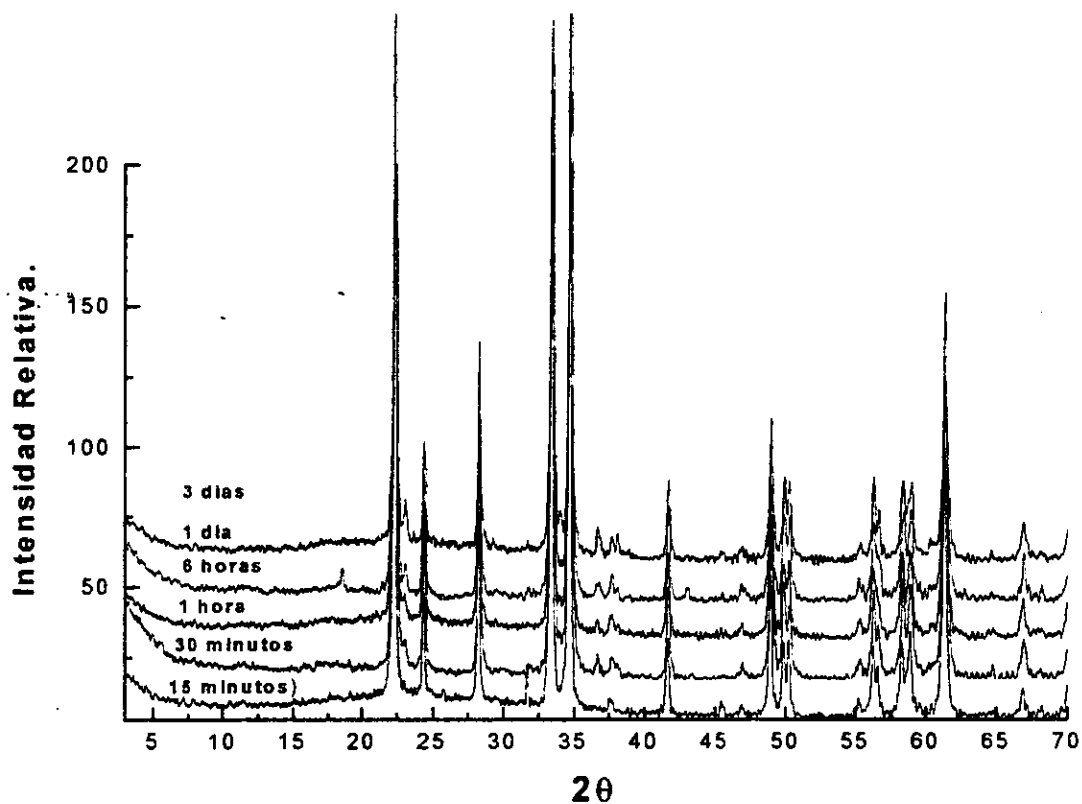


Fig 4.4 Difractograma de  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>, a partir de:



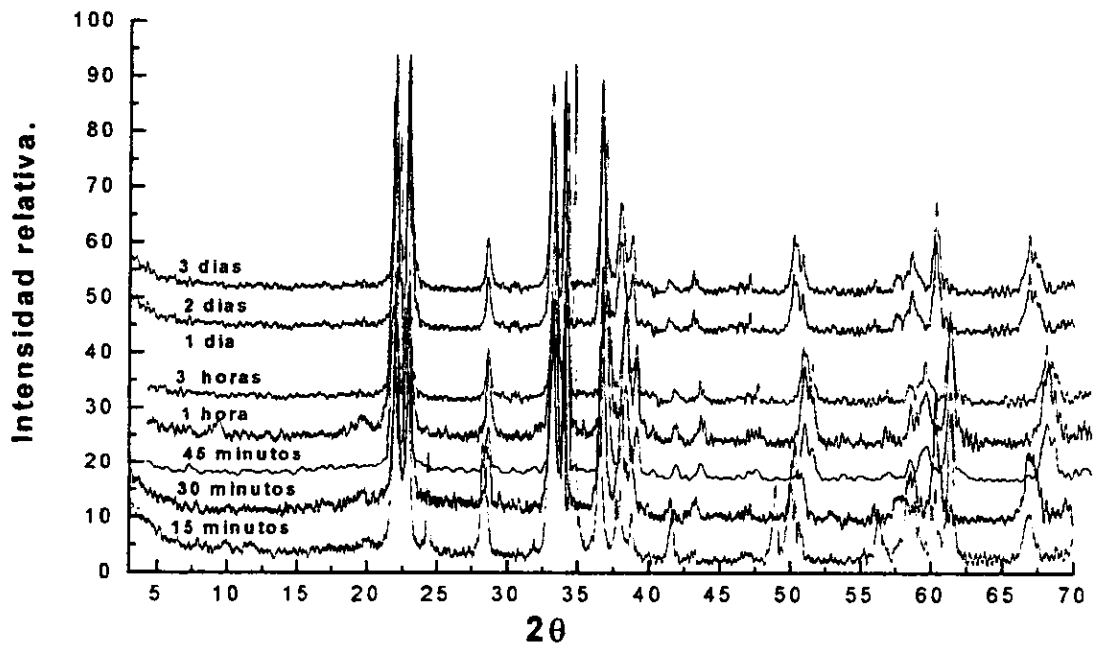


Fig 4.5 Difractograma de  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub>, a partir de:  
 $\beta$ -NaAlO<sub>2</sub> + LiNO<sub>3</sub>  $\longrightarrow$   $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub> + NaNO<sub>3</sub> (4)  
 a diferentes tiempos de reacción.

A manera de resumen, se incluye la siguiente tabla, que contiene la información completa de las reacciones de intercambio iónico realizadas y los polimorfos obtenidos.

	LiCl	LiNO <sub>3</sub>
$\gamma$ -NaAlO <sub>2</sub>	Fase pura $\gamma$ -LiAlO <sub>2</sub>	Mezcla de Fases $\beta$ y $\gamma$
$\beta$ -NaAlO <sub>2</sub>	Mezcla de Fases $\beta$ y $\gamma$	Fase pura $\beta$ -LiAlO <sub>2</sub>

**Tabla 4.5** Polimorfos obtenidos de cada reacción de intercambio iónico entre NaAlO<sub>2</sub> y sales de Litio.

Como se mencionó en los fundamentos teóricos, existe confusión en cuanto a la nomenclatura de la fase metaestable  $\beta$  LiAlO<sub>2</sub>, pues Margrave la reporta como una estructura monoclinica, mientras que Dörhöfer reporta una estructura ortorrómbica.

Para aclarar esta confusión, se calcularon los datos cristalográficos de este compuesto con el programa TREOR, el cual fue alimentado con los datos obtenidos con el DIFFRAC/AT a partir de los datos del difractograma obtenido por el método de polvos en el Difractómetro Siemens D-5000.

Las condiciones de medición que se requieren para la determinación de los parámetros de celda se mencionan en la parte experimental, y más adelante, se reportarán los datos cristalográficos obtenidos después de haber realizado el cálculo. Es posible decir, sin embargo, que los parámetros de celda que se obtuvieron como resultado, son iguales a los que reporta Dörhöfer<sup>(19)</sup>, por lo que se consideró su nomenclatura para la fase metaestable  $\beta$ .

#### Medición de Tamaño de Cristal o de Grano.

Aún cuando se comprobó, en el análisis por Difracción de Rayos X, que la reacción de intercambio iónico se había llevado a cabo completamente, y que no había rastros de los compuestos precursores, se notó que la cristalinidad de los compuestos obtenidos era todavía baja, por lo que se decidió realizar un estudio más detallado del crecimiento de los cristales en función de el tiempo de reacción.

La cristalinidad de un compuesto en un difractograma es visible al observar el ancho medio de los máximos de difracción. Mientras más finos y definidos son éstos, se sabe que la muestra presenta un grado de cristalinidad mayor.

En el caso de la serie de reacciones, se observaron máximos de difracción un poco más anchos en aquellos compuestos cuyo tiempo de reacción es menor, en comparación con los máximos de difracción de los compuestos de tiempo de reacción mayor.

Sin embargo, para tener un poco más clara esta observación, se realizaron mediciones "lentas", bajo las condiciones que se enunciaron en la parte experimental.

Estas mediciones, nos generaron como resultado, el ancho medio de los máximos de difracción leídos, con los cuales, es posible calcular las dimensiones del cristal.

Es muy importante señalar, además que se seleccionaron cuidadosamente los máximos de difracción a medir, pues estos debían coincidir con los planos  $x$ ,  $y$ ,  $z$  de tal manera que fuera posible conocer el crecimiento de el cristal en las tres dimensiones.

Como anteriormente se mencionó, el objetivo de este trabajo es demostrar que el intercambio iónico es una vía de síntesis alternativa fiable y recomendable, para la obtención de fases cristalinas puras; por esta razón, se excluyeron del estudio de la medición del tamaño de cristal ó de grano, las reacciones en las que se obtiene una mezcla de fases.

Después de la obtención de la fase pura  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ , se eligieron las siguientes reflexiones con los Indices de Miller: 2 0 0 y 0 0 4., para realizar la medición en las dimensiones  $x$ ,  $z$ . No se midió la dimensión  $y$ , porque en los Datos de Rayos X, de la tarjeta JCPDS (38-1464) de  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ , no se incluye ningún Índice de Miller con únicamente esta dimensión.

A continuación, se presentan las tablas que incluyen, para cada uno de los máximos leídos de la fase  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ , la siguiente información:

*Angulo de Difracción al cual se leyó el pico, el ancho medio del mismo y la dimensión del cristal resultante.*

El tamaño ó dimensión del cristal, se calcula con la relación de **A. Köchendorfer**<sup>(38)</sup>, que se mencionó en la parte experimental:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

K=factor de Figura = 0.9

$\beta=(B-b)$

B=Ancho medio pico seleccionado

b=Ancho medio de un pico Std.

=0.07

$\gamma\text{-LiAlO}_2$   
 Índice de Miller: 2 0 0  
 Angulo de Difracción  
 $2\theta=34.645^\circ$

$\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>

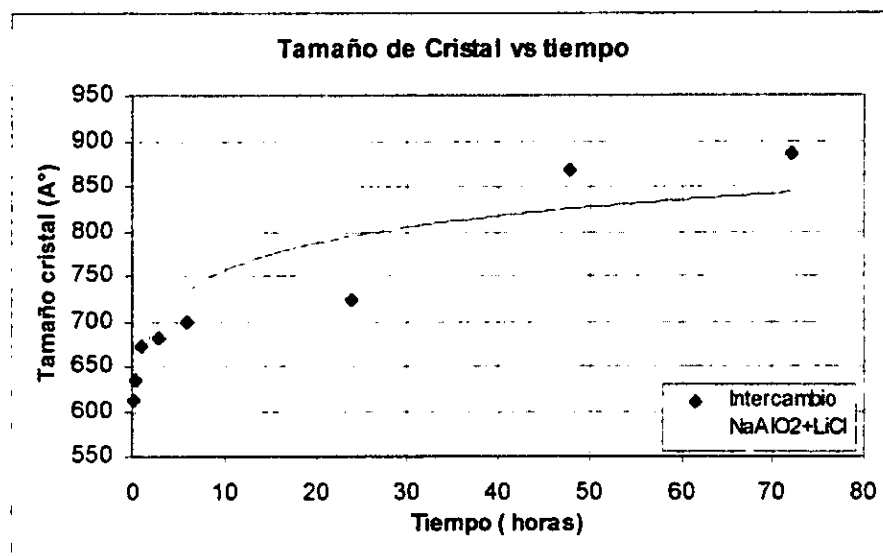
Indice de Miller: 2 0 0

Angulo de Difracción

 $2\theta=34.645^\circ$ 

Tiempo de Reacción	FWHM(ancho medio de pico)	Dimensión de el Cristal (Å)
15 minutos	0.206	611.9
30 minutos	0.201	635.3
1 hora	0.194	671.2
3 horas	0.192	682.2
6 horas	0.189	699.4
1 día	0.185	723.7
2 días	0.166	866.9
3 días	0.164	885.4

Gráfica de crecimiento de cristal de  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> en la dirección x.  
Indice de Miller 2 0 0

 $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>

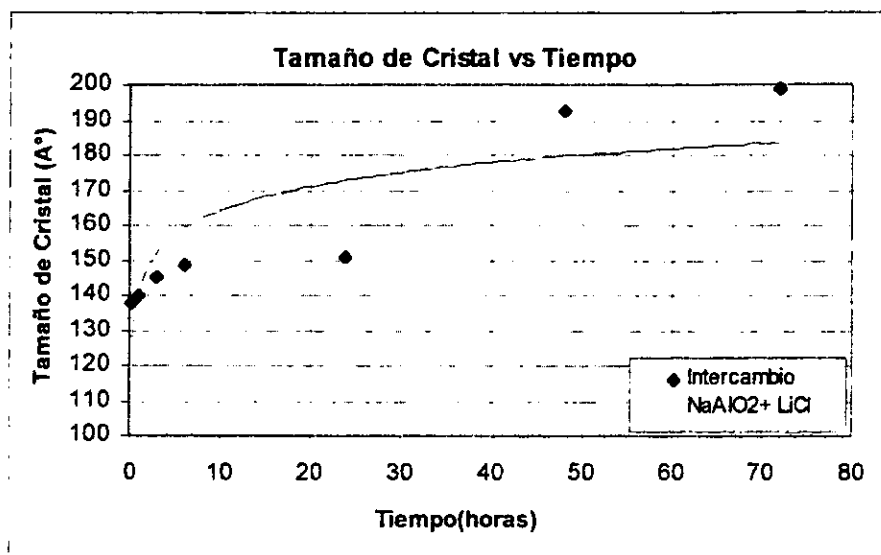
Indice de Miller: 0 0 4

Angulo de Difracción:

 $2\theta=58.734^\circ$ 

Tiempo de Reacción	FWHM(ancho medio de pico)	Dimensión de el Cristal (Å)
15 minutos	0.731	137.9
30 minutos	0.728	138.5
1 hora	0.720	140.2
3 horas	0.698	145.1
6 horas	0.684	148.4
1 día	0.675	150.6
2 días	0.543	192.7
3 días	0.529	198.6

Gráfica de crecimiento de cristal de  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> en la dirección z.  
Indice de Miller 0 0 4

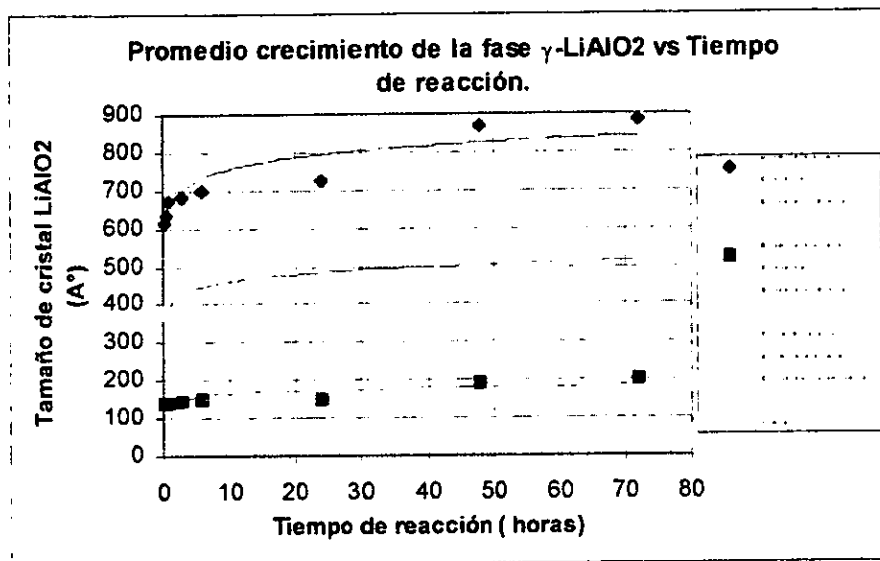


Como se observa en ambas gráficas, el crecimiento del cristal durante las primeras horas de reacción es exponencial y se mantiene constante hasta llegar a un tiempo de reacción de 24 horas. De ahí en adelante, el cristal sufre un aumento de tamaño considerable hasta llegar a las 48 horas. A partir de entonces, el crecimiento vuelve a ser lento. Lo anterior nos hace pensar que el cristal alcanza su tamaño definitivo a los 3 días y aún teniendo tiempos mayores de reacción el crecimiento del cristal se observaría como constante.

Para generalizar lo que anteriormente se expuso, se realizó un promedio del crecimiento del cristal en ambas direcciones. La tabla de datos y la gráfica correspondientes, se presentan a continuación:

Tiempo de Reacción	Dimensión de Cristal $\gamma$ -LiAlO <sub>2</sub> Dirección x	Dimensión Cristal $\gamma$ -LiAlO <sub>2</sub> Dirección z	Promedio Crecimiento de el Cristal de $\gamma$ -LiAlO <sub>2</sub> (Å)
15 minutos	611.9	137.9	374.9
30 minutos	635.3	138.5	386.9
1 hora	671.2	140.2	405.7
3 horas	682.2	145.1	413.6
6 horas	699.4	148.4	423.9
1 día	723.7	150.6	437.1
2 días	866.9	192.7	529.8
3 días.	885.4	198.6	541.9



Gráfica del Promedio de crecimiento de cristal de  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>

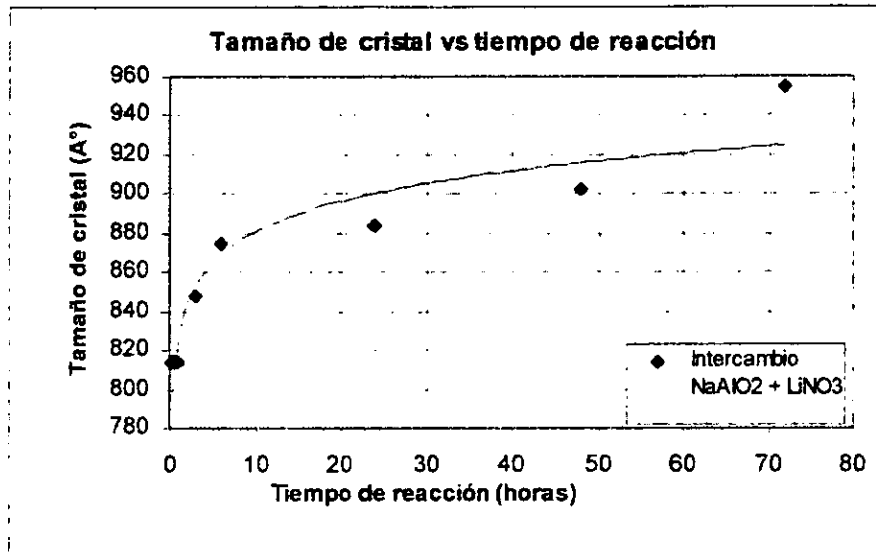
De la misma forma, después de obtener la fase pura  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub>, se eligieron tres máximos de difracción con Índices de Miller : 2 0 0 , 0 4 0 y 0 0 2.

Se midieron los picos correspondientes y se obtuvo la siguiente información.

$\beta$ -LiAlO<sub>2</sub>  
 Índice de Miller: 2 0 0  
 Angulo de Difracción:  
 $2\theta$ : 33.928°

Tiempo de Reacción	FWHM(ancho medio de pico)	Dimensión de el Cristal (Å)
15 minutos	0.172	814.3
30 minutos	0.172	814.3
45 minutos	0.172	814.3
1 horas	0.168	847.5
3 horas	0.165	874.3
6 horas	0.164	883.6
1 día	0.162	902.8
3 días.	0.157	954.3

Gráfica de crecimiento de cristal de  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub> en la dirección x.  
Índice de Miller 2 0 0



$\beta$ -LiAlO<sub>2</sub>

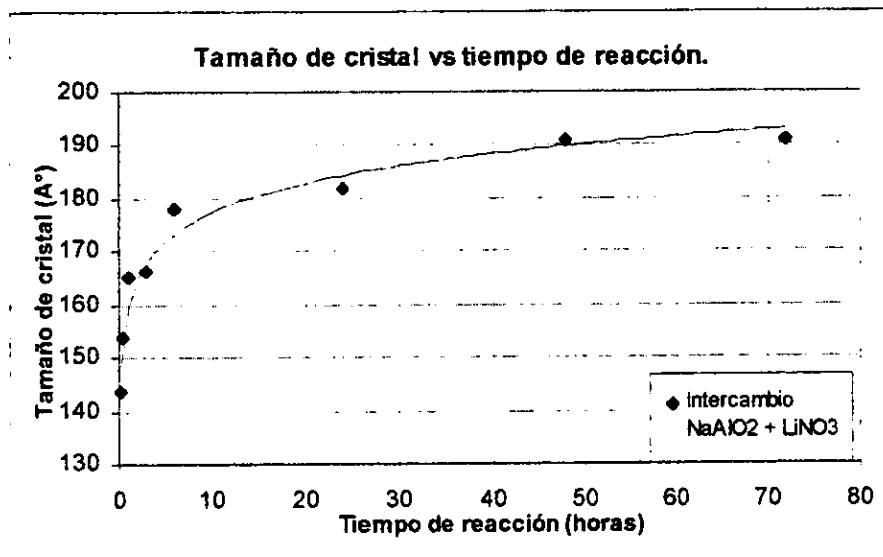
Índice de Miller: 0 4 0

Angulo de Difracción:

$2\theta$ : 58.559°

Tiempo de Reacción	FWHM(ancho medio de pico)	Dimensión del Cristal (Å)
15 minutos	0.705	143.4
30 minutos	0.662	153.8
45 minutos	0.621	165.3
1 hora	0.618	166.2
3 horas	0.582	177.9
6 horas	0.571	181.8
1 día	0.547	190.9
3 días	0.547	190.9

Gráfica de crecimiento de cristal de  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub> en la dirección  $y$ .  
Indice de Miller 0 4 0



$\beta$ -LiAlO<sub>2</sub>

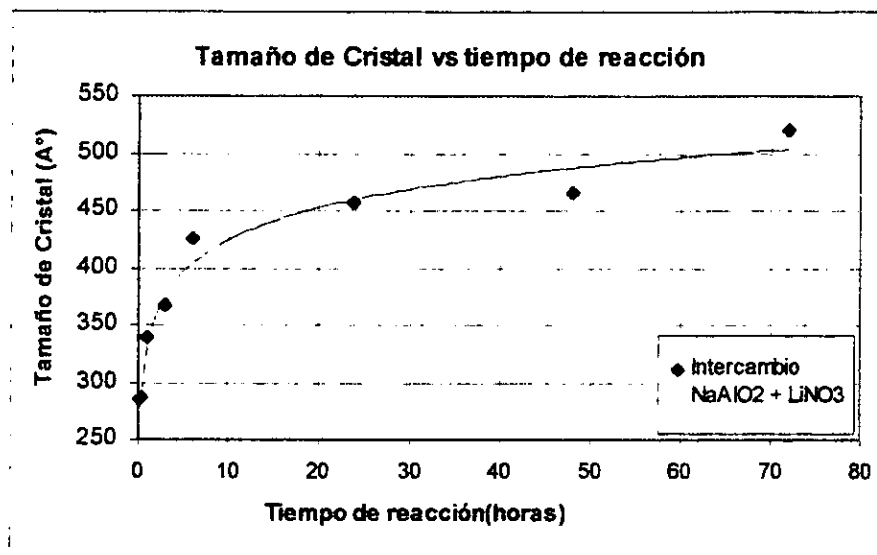
Indice de Miller: 0 0 2

Angulo de Difracción:

$2\theta$ : 36.649°

Tiempo de Reacción	FWHM(ancho medio de pico)	Dimensión de el Cristal (Å)
15 minutos	0.363	285.6
30 minutos	0.361	287.6
1 hora	0.316	340.2
3 horas	0.298	367.0
6 horas	0.267	424.8
1 día	0.253	457.3
2 días	0.250	464.9
3 días	0.231	519.8

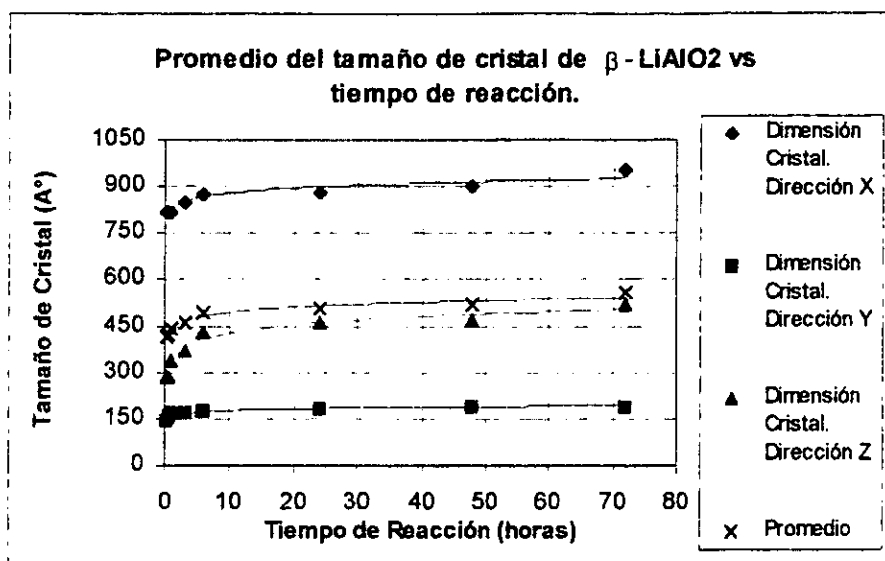
Gráfica de crecimiento de cristal de  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub> en la dirección z.  
Índice de Miller 0 0 2



De la misma forma en como se observó el crecimiento de los cristales de LiAlO<sub>2</sub>, para la fase  $\gamma$ , para el caso en el que se obtiene la fase  $\beta$ , se observa que el crecimiento de los cristales es gradual en los tiempos cortos de reacción. Después, se observa un crecimiento lineal desde las 6 horas hasta las 24 horas; a partir de entonces, el crecimiento es lento y como en el caso anterior, puede decirse que aún a tiempos mayores, el tamaño de cristal máximo alcanzado ocurre a los 3 días de reacción.

Se presenta a continuación, la tabla de datos que incluyen el promedio del crecimiento del cristal de la fase  $\beta$  de LiAlO<sub>2</sub> en cada una de las direcciones.

Tiempo de Reacción	Dimensión Cristal Dirección x	Dimensión Cristal Dirección y	Dimensión Cristal Dirección z	Promedio Crecimiento Cristal $\beta$ -LiAlO <sub>2</sub>
15 minutos	814.3	143.4	285.6	414.4
30 minutos	814.3	153.8	287.6	418.6
45 minutos	814.3	165.3	340.2	439.9
1 horas	847.5	166.2	367.0	460.2
3 horas	874.3	177.9	424.8	492.3
6 horas	883.6	181.8	457.3	507.5
1 día	902.8	190.9	464.9	519.5
3 días.	954.3	190.9	519.8	555.0



El análisis del crecimiento de los cristales que anteriormente se reportó, fué únicamente para las fases puras  $\gamma$  y  $\beta$ . Según la parte experimental, para la obtención de fases puras, se requiere hacer reaccionar la fase  $\gamma$ -NaAlO<sub>2</sub> con la sal LiCl, para obtener  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>; y para obtener la fase  $\beta$ -NaAlO<sub>2</sub>, la reacción requerida es la de  $\beta$ -NaAlO<sub>2</sub> con LiNO<sub>3</sub>. El resumen de las reacciones, se encuentra en la parte experimental.

En los demás casos, el resultado de la reacción de intercambio iónico, es una mezcla de fases  $\gamma$  y  $\beta$  de LiAlO<sub>2</sub>. Se realizó, también el análisis del crecimiento de fases  $\gamma$  y  $\beta$  en compuestos mezcla, de tal manera de poder saber si el tamaño del cristal alcanzado en una fase pura, corresponde al tamaño del cristal alcanzado en la mezcla.

Se eligieron varios máximos de difracción en cada una de las fases y se midió su ancho medio de pico, de la misma manera que se realizó para el análisis de crecimiento en las fases puras. La reacción que se llevó a cabo para la obtención de compuestos mezcla fue:



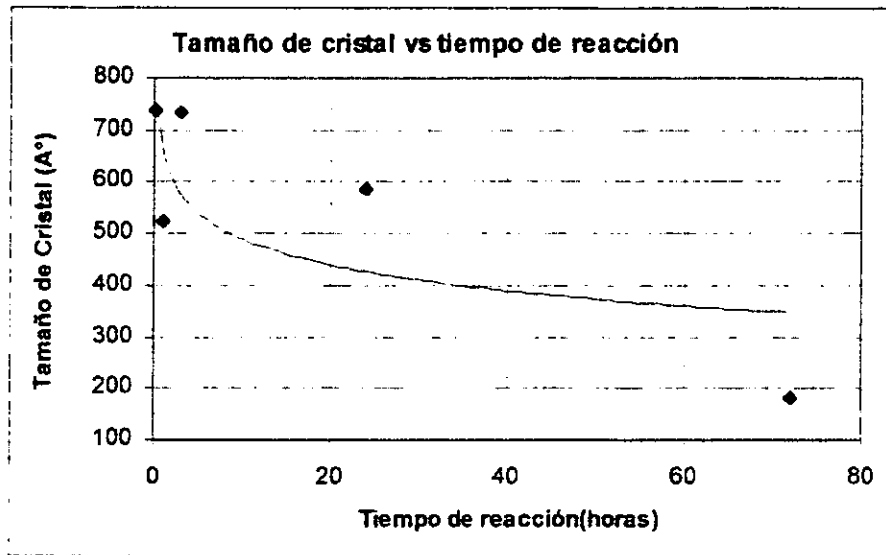
FASE  $\gamma$

Angulo de Difracción: 22.246°

Índice de Miller: 1 0 1

Tiempo de reacción (horas)	FWHM(ancho medio de pico)	Dimensión del Cristal(Å)
0.25	0.1797	738.1
1	0.2247	523.4
3	0.1802	734.8
24	0.2085	584.6
72	0.5156	181.7

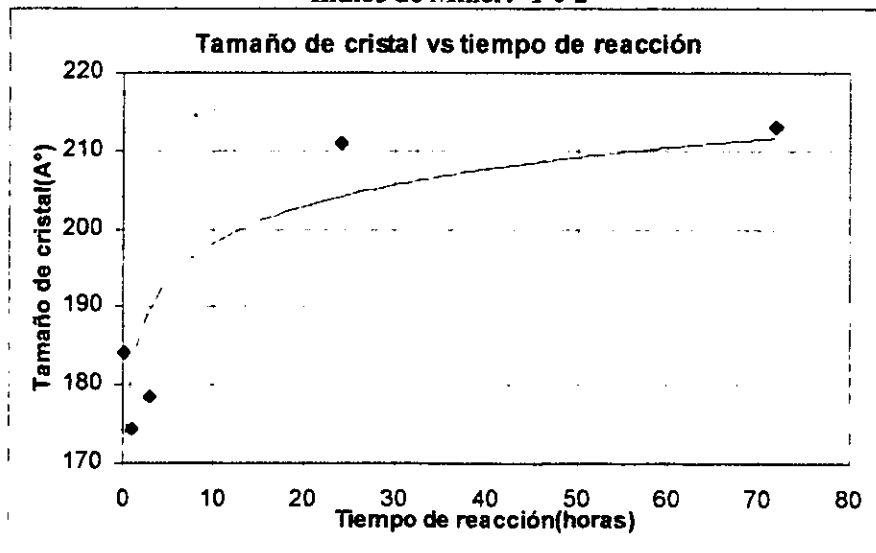
Gráfica de Crecimiento de cristal de  $\gamma$  LiAlO<sub>2</sub>. en el ángulo de difracción: 22.246°  
 Índice de Miller: 1 0 1



FASE  $\gamma$   
 Angulo de Difracción: 33.321°  
 Índice de Miller: 1 0 2

Tiempo de reacción (horas)	FWHM(ancho medio de pico).	Dimensión del Cristal(Å)
0.25	0.5204	184.1
1	0.5455	174.4
3	0.5346	178.5
24	0.4628	211.1
72	0.4591	213.1

Gráfica de Crecimiento de cristal de  $\gamma$  LiAlO<sub>2</sub>. en el ángulo de difracción: 33.321°  
 Índice de Miller: 1 0 2

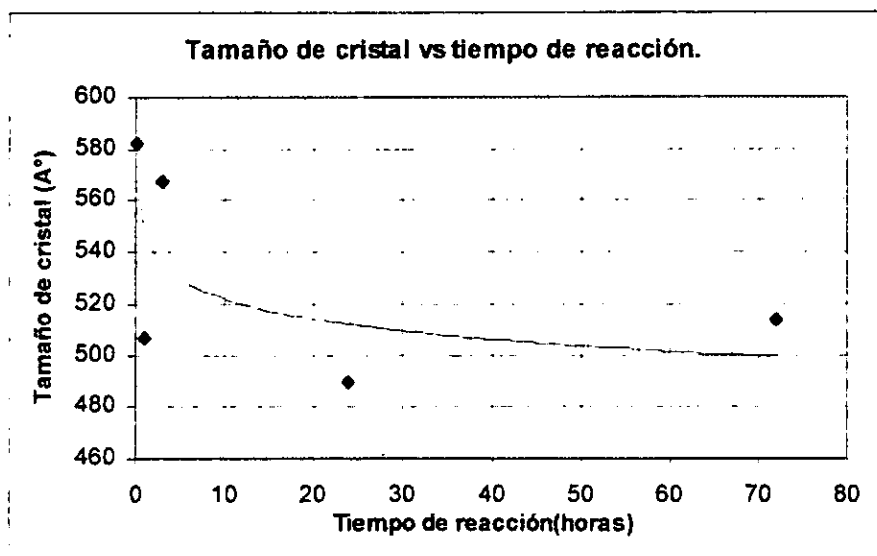


FASE  $\gamma$ Angulo de Difracción:  $34.645^\circ$ 

Indice de Miller: 2 0 0

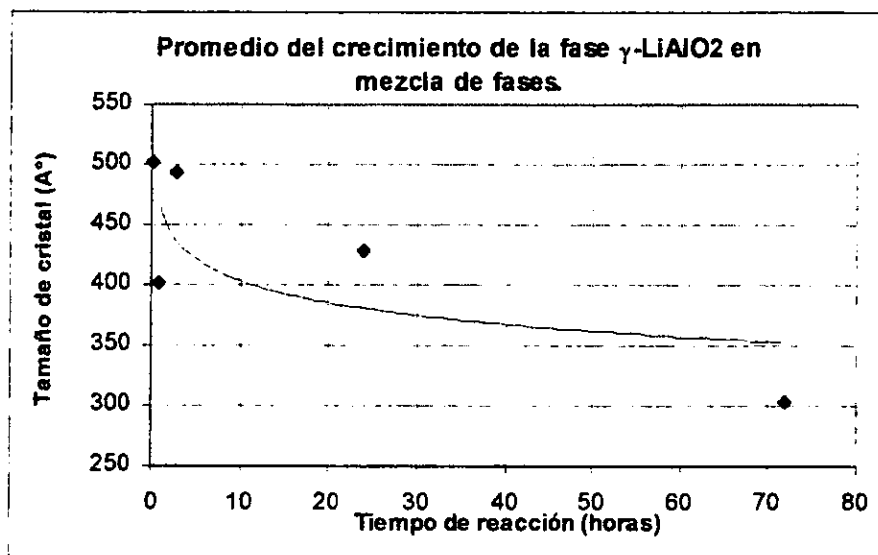
Tiempo de reacción (horas)	FWHM(ancho medio de pico).	Dimensión del Cristal(Å)
0.25	0.2130	581.9
1	0.2416	507.9
3	0.2018	567.7
24	0.2401	489.2
72	0.2319	514.1

Gráfica de Crecimiento de cristal de  $\gamma$  LiAlO<sub>2</sub>. en el ángulo de difracción:  $34.645^\circ$   
Indice de Miller: 2 0 0



La siguiente tabla, presentará el promedio del crecimiento de cristal de  $\gamma$  LiAlO<sub>2</sub> en una mezcla de fases:

Tiempo de reacción (horas)	Dimensión cristal (Å)	Dimensión cristal (Å)	Dimensión cristal (Å)	Promedio Dimensión cristal (Å)
	A.D: $22.246^\circ$	A.D: $33.321^\circ$	A.D: $34.645^\circ$	
0.25	738.1	184.1	581.9	501.4
1	523.4	174.4	507.9	401.6
3	734.8	178.5	567.7	493.4
24	584.6	211.1	489.2	428.3
72	181.7	213.1	514.1	302.9



También se realizó la medición del crecimiento de los cristales de  $\beta$  LiAlO<sub>2</sub> en compuestos de mezcla de fases. Los resultados son los siguientes:

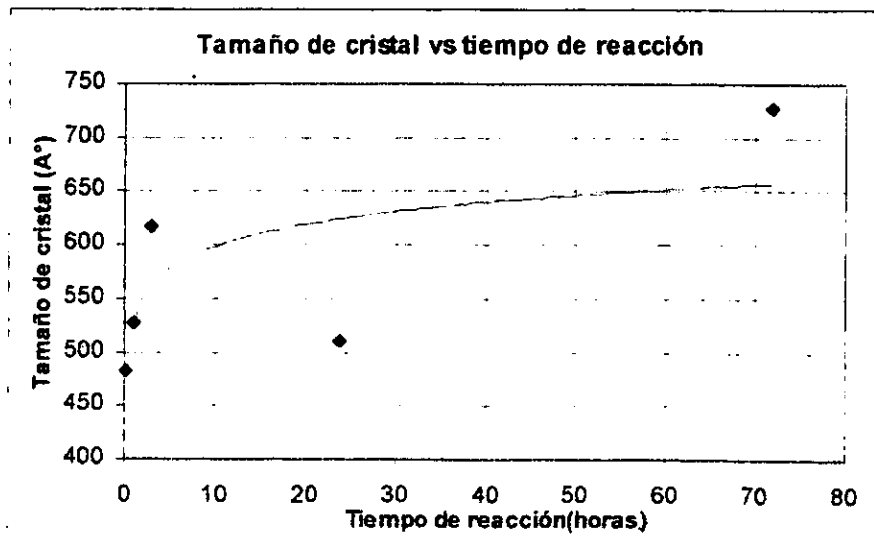
FASE  $\beta$

Angulo de Difracción: 33.928°

Indice de Miller: 2 0 0

Tiempo de reacción (horas)	FWHM(ancho medio de pico).	Dimensión del Cristal(Å)
0.25	0.2424	481.8
1	0.2275	527.4
3	0.2048	616.9
24	0.23356	509.5
72	0.1843	726.7

**Gráfica de Crecimiento de cristal de  $\beta$  LiAlO<sub>2</sub> en el ángulo de difracción: 33.928°  
Indice de Miller: 2 0 0**



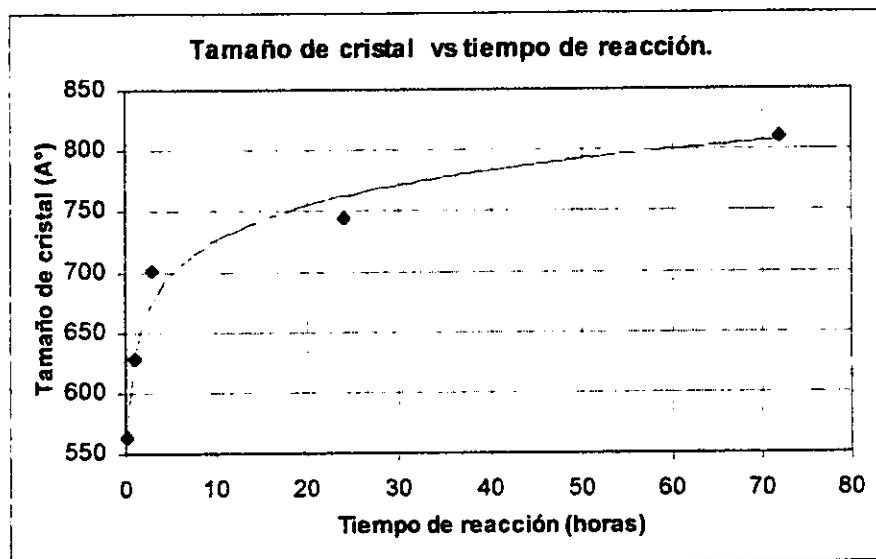


FASE  $\beta$ Angulo de Difracción:  $36.649^\circ$ 

Indice de Miller: 0 0 2

Tiempo de reacción (horas)	FWHM(ancho medio de pico).	Dimensión del Cristal(Å)
0.25	0.2188	562.4
1	0.2032	628.3
3	0.1893	701.5
24	0.1824	744.6
72	0.1732	810.9

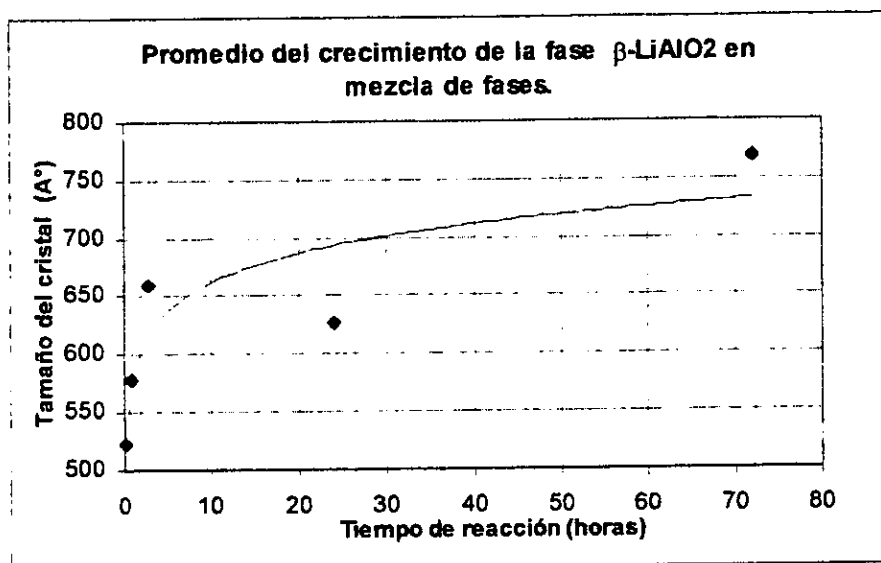
Gráfica de Crecimiento de cristal de  $\beta$  LiAlO<sub>2</sub> en el ángulo de difracción:  $36.649^\circ$   
Indice de Miller: 0 0 2



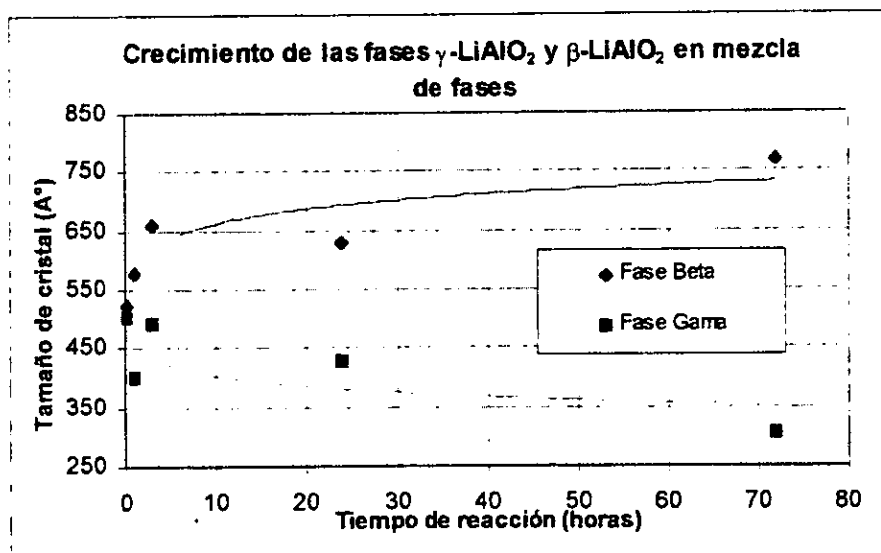
El promedio del crecimiento del cristal de  $\beta$ LiAlO<sub>2</sub> en una mezcla de fases, se resume en la siguiente tabla:

FASE  $\beta$ 

Tiempo de reacción (horas)	Dimensión del Cristal(Å)		Promedio Crecimiento Cristal (Å)
	A.D. $33.928^\circ$	A.D. $36.649^\circ$	
0.25	481.8	562.4	522.1
1	527.4	628.3	577.8
3	616.9	701.5	658.8
24	509.5	744.6	627.1
72	726.7	810.9	768.8



Con los resultados obtenidos, es posible realizar la comparación del crecimiento de cada fase en una mezcla de fases. Esto se representa en la siguiente gráfica:



Como es posible observar en la gráfica, los cristales de la fase  $\beta$  tienden a crecer más que los de la fase  $\gamma$ , cuando al hacer reaccionar  $\text{NaAlO}_2$  con las sales de Litio, el resultado es una mezcla de fases.

Esto demuestra una vez más, que la fase  $\gamma$  tiende a ser inestable a bajas temperaturas y por lo tanto, su crecimiento se ve limitado; en cambio, el crecimiento de la fase  $\beta$  se ve favorecido por que la reacción se lleva a cabo a baja temperatura.

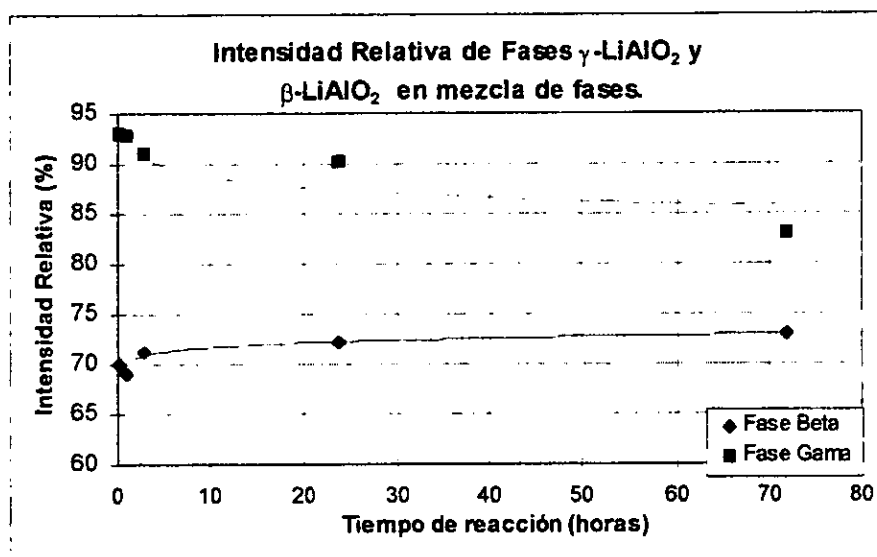
De acuerdo a lo anterior, al crecer más la fase  $\beta\text{-LiAlO}_2$  con respecto a la fase  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ , los máximos de difracción ("picos") de la primera fase, deberán hacerse cada vez más finos que los de la segunda.

Esto se comprobó, realizando una comparación de las intensidades relativas de cada fase en los difractogramas de mezcla de fases a diferentes tiempos de reacción. Para esto, se midió el pico

que representa el 100% de intensidad en cada una de las fases y se midieron también los mismos picos que se consideraron para la medición del tamaño de cristal es decir:

Fase cristalina	Angulo de difracción del pico	Intensidad en fase pura.
Fase $\gamma$	22.246°	100%
	33.321°	70%
	34.645°	76%
Fase $\beta$	33.089°	100%
	33.928°	52%
	36.649°	83%

La siguiente gráfica, muestra el comportamiento de las intensidades relativas de las fases  $\gamma$  LiAlO<sub>2</sub> y  $\beta$ LiAlO<sub>2</sub> en una mezcla de fases.



Como se observa, la intensidad relativa de los máximos de difracción de la fase  $\beta$ LiAlO<sub>2</sub> tiende a crecer, a diferencia de los máximos de difracción de la fase  $\gamma$  LiAlO<sub>2</sub>. Esto quiere decir, que la mezcla de fases, está compuesta en un mayor porcentaje de cristales de  $\beta$ LiAlO<sub>2</sub>, puesto que la intensidad relativa de sus "picos" vá siendo mayor a través del tiempo. Además, el que la intensidad de sus máximos de difracción crezca, nos dice también que la fase vá siendo cada vez más cristalina.

**Datos cristalográficos de la fase  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub>**

Como se mencionó en la parte experimental, se determinaron los parámetros de celda para la fase  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub>, puesto que al realizarse una búsqueda bibliográfica, se encontró confusión en cuanto a la estructura de esta fase cristalina.

Con el afán de obtener datos cristalográficos más exactos de los que se reportan en la base de datos JCPDF y aún de los datos reportados por Dörhöfer en 1978, se determinaron los parámetros de celda y la asignaron los Índices de Miller, utilizando los programas LSUCRI y TREOR, como anteriormente se mencionó.

La tabla de datos cristalográficos y de Rayos X, obtenidos durante la corrida lenta de la fase  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub>, se presenta a continuación.

**Datos Cristalográficos y de Rayos X de la fase  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub>.**

Rad. CuK $\alpha$ ( $\lambda=1.56056\text{\AA}$ )	Monocromador de Grafito
Sistema: Ortorrómbico	Grupo Espacial:Pna21 Z=4
a=5.2699(9) $\text{\AA}$ b=6.301(1) $\text{\AA}$ c=4.8977(9) $\text{\AA}$ Volumen=162.24(4) $\text{\AA}^3$	Peso Molecular:65.4713g/gmol
Dmedida=2.674 g/cm <sup>3</sup> Color: Blanco	Dexp=2.6731 g/cm <sup>3</sup>

h	k	l	d <sub>calc</sub>	d <sub>Obs</sub>	2θ <sub>Calc</sub> (°)	2θ <sub>Obs</sub> (°)	2θ <sub>Dir</sub>	I/I <sub>o</sub>
1	1	0	4.044	4.044	21.97	21.95	0.0104	96
0	1	1	3.866	3.870	22.98	22.95	0.0221	100
1	1	1	3.117	3.120	28.60	28.58	0.0238	26
1	2	0	2.703	2.701	33.10	33.13	-0.0303	84
2	0	0	2.634	2.635	33.99	33.99	0.0032	75
0	0	2	2.448	2.450	36.66	36.63	0.0299	89
1	2	1	2.367	2.365	37.97	38.00	-0.0242	44
2	0	1	2.320	2.322	38.77	38.74	0.0302	26
2	1	1	2.177	2.178	41.43	41.42	0.0120	9
1	1	2	2.094	2.093	43.15	43.17	-0.0180	11
0	3	1	1.930	1.930	47.03	47.02	0.0169	7
1	2	2	1.815	1.814	50.22	50.24	-0.0242	27
2	0	2	1.793	1.796	50.86	50.76	0.0950	17
2	1	2	1.725	1.724	53.03	53.04	-0.0081	6
2	3	0	1.642	1.641	55.94	55.97	-0.0363	7
3	1	1	1.599	1.599	57.58	57.56	0.0202	13
0	4	0	1.575	1.573	58.55	58.60	-0.0547	19
3	2	0	1.534	1.533	60.27	60.28	-0.0163	38
1	2	3	1.397	1.397	66.89	66.90	-0.0115	26
2	0	3	1.387	1.390	67.42	67.27	0.1518	20
2	1	3	1.355	1.352	69.26	69.43	-0.1611	8
0	4	2	1.324	1.322	71.10	71.21	-0.1135	10
3	2	2	1.300	1.299	72.66	72.67	-0.0107	24
3	3	1	1.299	1.289	72.72	73.38	-0.6549	8
4	0	1	1.272	1.272	74.52	74.48	0.0388	5
0	5	1	1.220	1.220	78.27	78.25	0.0243	5
1	2	4	1.115	1.115	87.35	87.30	0.0512	4
2	1	4	1.093	1.093	89.56	89.61	-0.0513	4
5	2	0	0.999	0.999	100.82	100.77	0.0494	4
5	2	2	0.925	0.924	112.68	112.76	-0.0791	4
2	0	5	0.918	0.918	114.05	114.06	-0.0059	5
0	7	0	0.900	0.900	117.69	117.67	0.0201	4

### Análisis por Activación Neutrónica.

Para comprobar la pureza de los compuestos obtenidos por intercambio iónico, se realizó un análisis por activación neutrónica (ANN), en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

Cada una de las muestras ( por duplicado) de la Serie  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>, se colocó junto con un patrón de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en un Reactor TRIGA bajo una radiación de  $10_{13}^{13}$  n/cm<sup>2</sup>.

Para cada una de las muestras, se midió la cantidad de *cuentas* de Na<sup>+</sup> emitidas, en relación a la cantidad de cuentas emitidas de Na<sup>+</sup> en una muestra patrón.

Con las relaciones que se indicaron detalladamente en la parte experimental, es posible conocer la Pureza del compuesto.

*CONCLUSIONES*

Se sintetizó por reacción en estado sólido el compuesto  $\text{NaAlO}_2$  a partir de los reactivos  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Se identificaron las mejores condiciones de reacción (temperatura y técnica de enfriamiento) para la obtención de las fases puras  $\gamma\text{-NaAlO}_2$  y  $\beta\text{-NaAlO}_2$  de alta y baja temperatura respectivamente.

Se realizó un estudio de los diferentes métodos de obtención de  $\text{LiAlO}_2$ , considerando condiciones de reacción (tiempo y temperatura).

Se obtuvo el compuesto  $\text{LiAlO}_2$  por reacción de intercambio iónico: una de las técnicas de síntesis de la llamada Química Suave.

Se utilizó esta técnica por ser un método que utiliza temperaturas relativamente bajas y da como resultado, compuestos de alta pureza a tiempos cortos de reacción.

De igual forma, se identificaron las mejores condiciones de tratamiento térmico y enfriamiento para la obtención de las fases puras  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  y  $\beta\text{-LiAlO}_2$ .

Tanto el  $\text{NaAlO}_2$  y el  $\text{LiAlO}_2$  en cualquiera de sus fases cristalinas, pertenecen a la familia de los óxidos tetraédricos.

Se caracterizaron los anteriores compuestos por difracción de Rayos X por el método de polvos.

Se sintetizó el compuesto  $\text{LiAlO}_2$  por reacción de intercambio iónico a diferentes tiempos, para medir el avance de reacción, en base a la presencia de residuos del óxido  $\text{NaAlO}_2$ .

Por medio del análisis por difracción de Rayos X, se demostró que aún a tiempos menores de reacción, se obtiene una alta conversión de  $\text{NaAlO}_2$  en  $\text{LiAlO}_2$ .

Se midió el aumento en la cristalinidad en estos compuestos con respecto al tiempo tomando como referencia el ancho de ciertos máximos de difracción.

Se utilizó la relación de A. Köchendorfer<sup>(38)</sup> para el cálculo del tamaño de cristal.

El tamaño de los cristales de  $\text{LiAlO}_2$  aumenta con respecto al tiempo en ambas fases. El aumento promedio del tamaño de cristal es de 200 Å en 3 días de reacción para la fase de alta temperatura  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  y de 150 Å también en 3 días de reacción, para la fase  $\beta\text{-LiAlO}_2$ .

Se midió también el aumento en tamaño de cristal para una mezcla de fases. Se encontró que a medida que transcurre el tiempo, la fase  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  tiende a crecer mientras que la fase  $\beta\text{-LiAlO}_2$  tiende a disminuir en tamaño. Esto es debido a que las condiciones a las que se obtuvieron los compuestos que contenían mezcla de ambas fases, era a una temperatura baja, por lo tanto se favorecía la formación del compuesto  $\beta\text{-LiAlO}_2$ , que es la fase de baja temperatura.

Esto también se comprobó con un análisis de intensidades relativas.

Se hizo un refinamiento de la fase  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub> para determinar su estructura cristalina y por lo tanto terminar con la confusión que existe en la literatura en cuanto a la misma.

Se encontró que la fase  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub> posee una estructura ortorrómbica con parámetros de celda: a= 5.2699 Å; b= 6.301 Å y c = 4.8977 Å.

Se calculó una densidad medida ( a x b x c) de D<sub>med</sub> = 2.674 g/cm<sup>3</sup> y se comprobó la misma en el laboratorio, obteniéndose un valor de D<sub>exp</sub>= 2.6731 g/cm<sup>3</sup>.

Se determinó la pureza de los compuestos por medio del análisis por activación neutrónica. Se demostró que aún a tiempos cortos de reacción, la pureza de los mismos está por arriba de 99% .

Se fundamentó, según la literatura, la utilidad del compuesto cerámico LiAlO<sub>2</sub> como generador de tritio al constituir parte del recubrimiento interno de algunos reactores de fusión.

Existen estudios profundos sobre el cálculo de los coeficientes de difusión y desorción de tritio en recubrimientos cerámicos.<sup>(40)</sup>

Este trabajo de tesis, sugiere iniciar una investigación sobre el mecanismo detallado de generación de tritio, evaluando los diferentes métodos de síntesis del compuesto LiAlO<sub>2</sub> de tal manera de que sea posible concluir si existe diferencia en el comportamiento de generación de tritio, entre los LiAlO<sub>2</sub> a través de diferentes rutas de obtención.



# *BIBLIOGRAFIA*

- 1.- **Wold Aaron**, The Preparation and Characterization of Materials. J. Chem, Ed. 57, 531, (1980).
- 2.- **A. R. West**. Solid State and its applications. Ed. Wiley. (1984)
- 3.- **Rouxel, Jean**. Chimie douce with solids precursors, past and present. Solid State ionics. 84, 141-149,(1996)
- 4.- **W. A. England, J. B. Goodenough**. Ion-Exchange reactions of Mixed Oxides. Journal of Solid State Chemistry, 49, 289-299 (1983),
- 5.- **A. R. West**. NaAlO<sub>2</sub> and NaFeO<sub>2</sub> Polymorphism. Nature, 249, 245-246, (1974).
- 6.- **A. R. West**. Crystal chemistry of some tetrahedral oxides. Zeitschrift für Kristallographie, 141,(1975) 422-436.
- 7.- **Villafuerte-Castrejón, West**. Kinetics of Polymorphic Transitions in Tetrahedral Structures. Part 1. J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1, 77 , 2297-2307, (1981)
- 8.- **Villafuerte-Castrejón, West**. Kinetics of Polymorphic Transitions in Tetrahedral Structures. Part 2. J.Chem Soc. Faraday trans, 1, 75, 374-384,(1979).
- 9.- **J. Gopalakrishnan**. Preparative solid state chemistry, Recent developments. Indian Acad Sci., 93, No 3, 421-432,( 1984).
- 10.- **Pomés-Hernández, Ramón**. Análisis Cuantitativo de fases usando difracción de Rayos X. UNAM, Instituto de Investigación en Materiales.
- 11.- **B. Rasneur**, Tritium Breeding Material:  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> Fusion Technology, 8, 1909-1914, (1985).
- 12.- **Shin-Ichi Hirano, Takashi Hayashi**. Synthesis of LiAlO<sub>2</sub> powder by Hidrolysis of Metal Alkoxides. J. Am. Ceram. Soc, 70 (3) 171-174,(1987).
- 13.- **Carrera Luz Ma, Jimenez-Becerril**, Effect of synthesis Techniques on Crystallite Size and Morphology of Lithium aluminate. J. Am Ceram Soc, 78, (4) 933-38, (1995).
- 14.- **Renoult Oliver, Boilot Jean-Pierre**, Alkoxide-Hydroxide route for the preparation of  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> -based ceramics. J. Am. Ceram. soc, 77, (1) 249-253,(1994).
- 15.- **K. Kinoshita, J. W. Sim and J. P. Ackerman**. Preparation and Characterization of Lithium Aluminate” Mater. res.Bull.. 13, 445-55 (1978).

- 16.- **Marezio and Remeika.** High Pressure Synthesis and Crystal Structure of  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>.  
J. Phys.Chem.solids, **26**, 1277, ( 1965).
- 17.- **C. H. Chang and J. L. Margrave.** High Pressure-High Temperature Syntheses. III. Direct Syntheses of New High Pressure forms of LiAlO<sub>2</sub> and LiGaO<sub>2</sub> and Polymorphism in LiMO<sub>2</sub> Compounds. ( M= B, Al, Ga). J. Am Chem. Soc. **90**, ( 1968).
- 18.- **K. Dörhöfer,** A reindexing of the X-Ray powder diffraction pattern of  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub>.  
J. Appl. Cryst. ( 1979). **12**,240-241.
- 19.- **G. P. Pells.** Ceramic Materials for fusion reactor applications. Journal of Nuclear Materials. **122 & 123**, 1338-1351,(1984).
- 20.- **Schiller Peter,** Review of materials selection for fusion reactors. Journal of Nuclear Materials.,**206**, 113-120. (1993)
- 21.- **L.H. Rovner and G. R. Hopkins.** Ceramic Materials for fusion. Nuclear Technology vol **29**, 274-297, (1976).
- 22.- **C. E. Johnson,** Ceramic Breeder Materials, Journal of Nuclear Materials **15**, 188-201, (1985).
- 23.- **C. E. Johnson,** Ceramic Breeder Materials, Journal of Nuclear Materials, 155-157,(1988).
- 24.- **P.G. Lucuta, R. A. Verrall,** Diffusion of Tritium in Lithium-based fusion blanket ceramics: a review.  
Canadian Fusion Fuels Technology Project. **G-9066/AECL-10281**. (1991).
- 25.- **J.P. Kopasz, C. A. Seils and C. E.Johnson.** Tritium release from lithium aluminate: can it be improved?  
Journal of Nuclear Materials, **191-194** (1992), 231-235.
- 26.- **J. P. Kopasz, S. Fistchenko, and F. Botter.** Investigation of Tritium release and retention in Lithium Aluminate. Presented at the third International symposium on the fabrication and Properties of Lithium Ceramics. ANL/72190.
- 27.- **P.L. Carconi, S. casadio, A. Moauro.** Neutron Irradiation of candidate ceramic Breeder materials of fusion reactors: gamma spectrometry of the activation nuclides and evaluation of the tritium produced by (  $n, \alpha$ ) reaction on <sup>6</sup>Li.  
Journal of Radionalalytical and Nuclear Chemistry, Articles, vol **151**, No. 2,357-363,(1991).
- 28.- **E. Roth, F. Botter, M.Briec.** Tritium recovery from a breeder material: gamma lithium aluminate. Journal of Nuclear Materials, **141-143**, 275-281, (1986).

- 29.- **N. Roux, C. Johnson**, Properties and performance of tritium breeding ceramics. *Journal of Nuclear Materials*, 191-194 , 15-22, (1992).
- 30.- **R. M. Arons, R. B. Poeppel**. Preparation , Characterization and chemistry of solid ceramic breeder materials. *Journal of Nuclear Materials*. 103&104, 573-578, (1981).
- 31.- **A. Hatch**, Phase equilibrium in the system:  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *Journal of the Mineralogical society of america*, vol 28, 471-498, (1943).
- 32.- **Cullity**, Elements of X-Ray Diffraction. Ed. Addison Wesley, 1967.
- 33.- **DIFFRAC / AT / V 3.2 Copyright**, SOCABIN 1986,1993, Copyright(c), SIEMENS 1993.
- 34.- **LSUCRI/ Least squares Unit cell Refinements with Indexing on the personal computer**. R. G. Garvey, North Dakota state Univ. Personal Communication. 1993.
- 35.- **IBARRA-PALOS**. Síntesis y caracterización de la serie de soluciones sólidas  $\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Ta}_3\text{O}_9$ ” Tesis Licenciatura. UNAM Facultad de Química. 1996.
- 36.- **Bulbulian Silvia**. La Radiactividad. Fondo de cultura económica- CONACYT. Colección: La ciencia desde México. (1987)
- 37.- **A. Köchendorfer**, Illustrative Crystallite-size determinations. *Z. Krist*, 105, 393, (1944).
- 38.- **A. García, G. Torres**- New Lithium Ion conductors based on the  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  structure. *Solid State Ionics* 40/41 , 13-17, (1990).
- 39.- **M. C. Billone**. The influence of Surface desorption on tritium recovery and inventory in fusion solid breeders. *Nuclear materials*, 141/143, (1985).
- 40.- **E. Paul De Garmo**. Materials and Processes in manufacturing. Fourth Edition. Ed. Macmillan.
- 41.- **John Vernon**. Introduction to Engineering Materials. Third Edition. Ed. Macmillan.
- 42.- **C. B. Amphlett**. Inorganic ion-exchangers. Elsevier Publishing company. Amsterdam/ London/ New York 1964.
- 43.- **Giles. F. Carter. Donald, E. Paul**. Materials Science and Engineering. ASM International. The materials information society. 1991.
- 44.- **Paul Rodo**. Introducción a la tecnología dela cerámica. Ediciones Omega. S. A. Barcelona.

*ANEXO*

(76)

Tesis Licenciatura Fac. Química UNAM

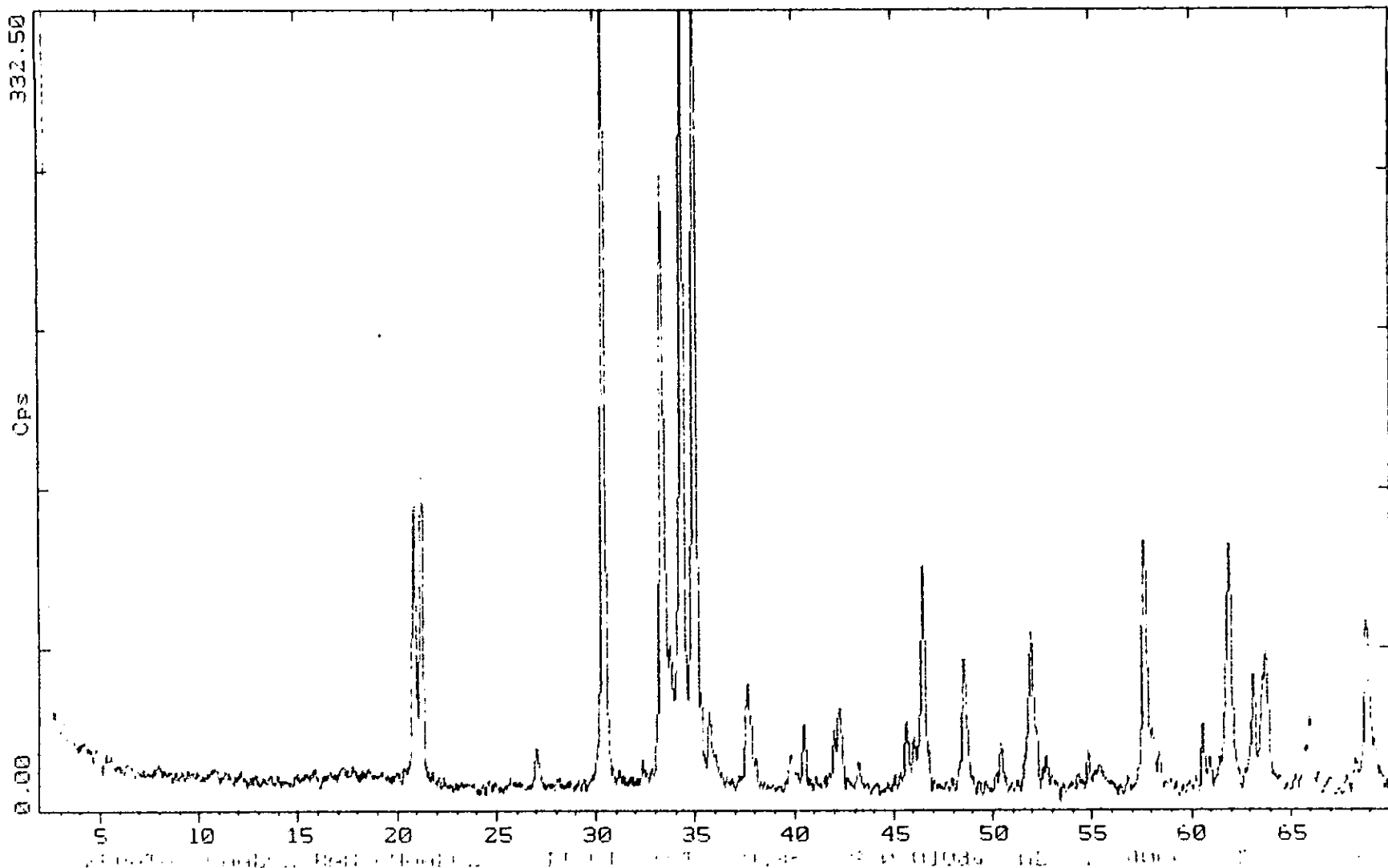


Fig 2. NaAlO<sub>2</sub> Fase Beta. Baja temperatura. Reacción en estado sólido.

(77)

Tesis Licenciatura Fac. Química UNYEM

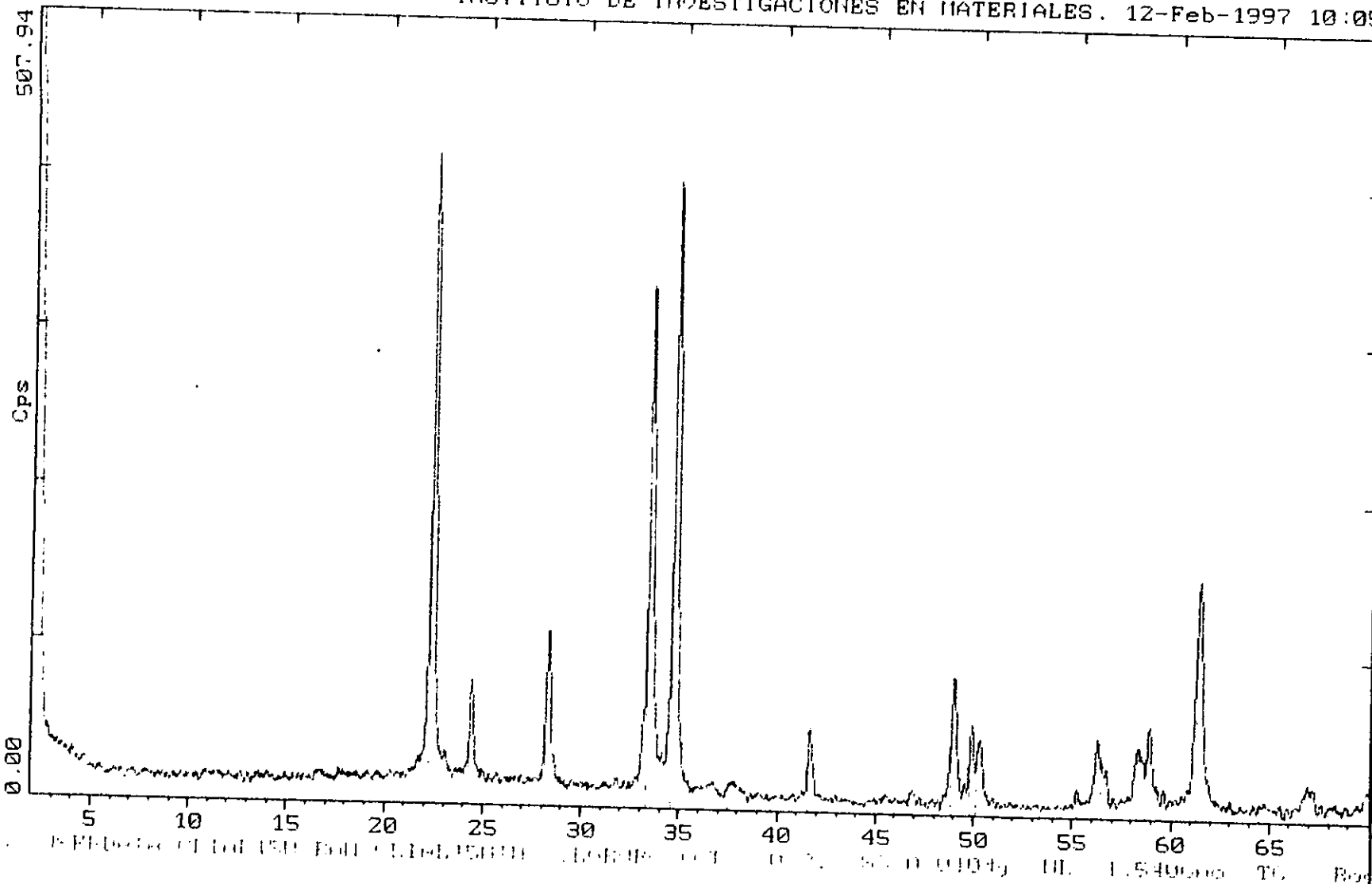


Figura 3.  $LiAlO_2$  Fase Gama. Alta temperatura. Reacción por Intercambio Iónico.  $NaAlO_2 + LiCl$ . 15 minutos de reacción.

(78)

Tesis Licenciatura Fac. Química UNAM

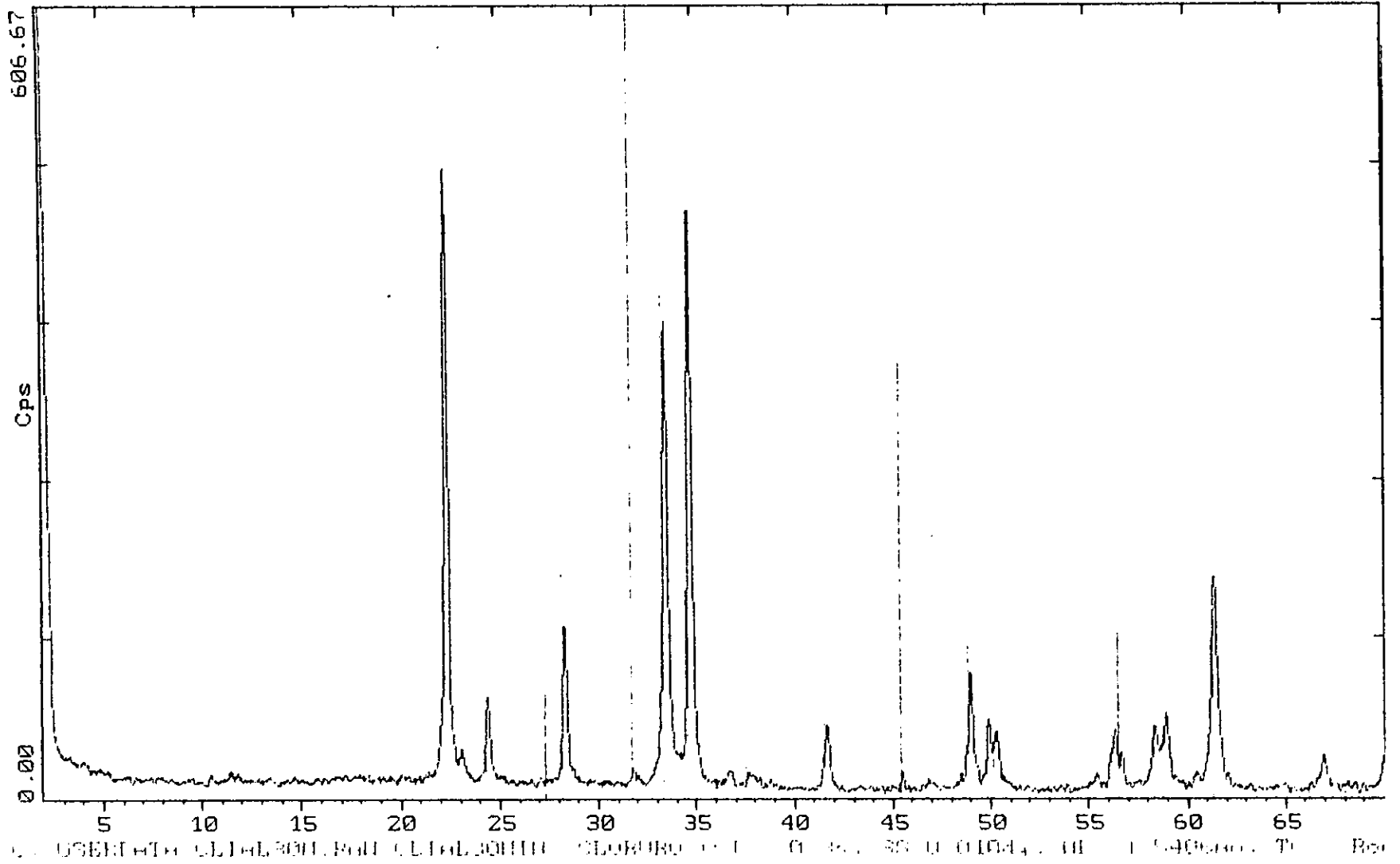


Figura 4.  $LiAlO_2$  Fase Gama. Alta temperatura. Reacción por Intercambio Iónico.  $NaAlO_2 + LiCl$  30 minutos de reacción.



2-Theta - Scale

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES. 11-Feb-1997 18:11

(79)

Tesis Licenciatura Fac. Química UNYSA

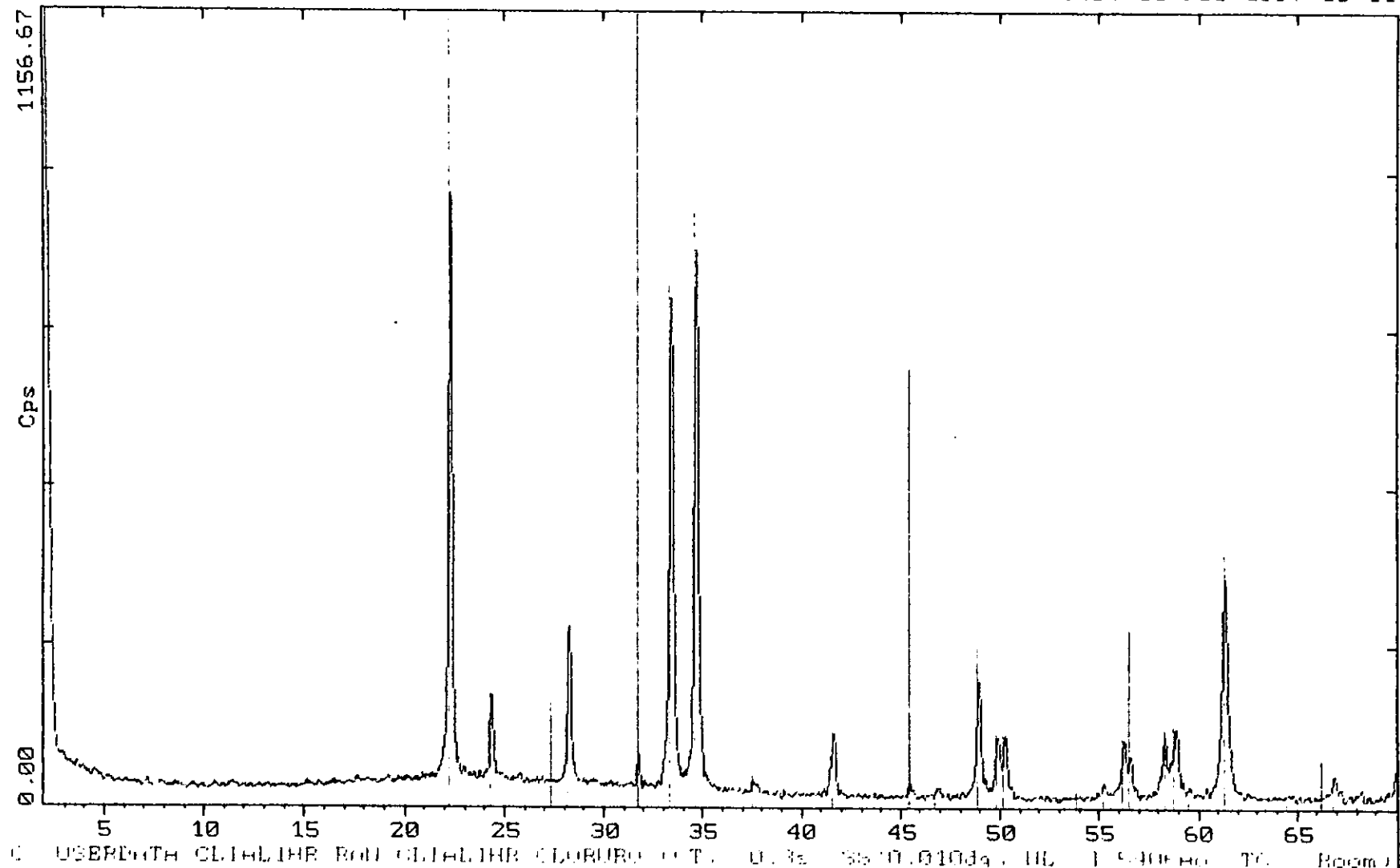
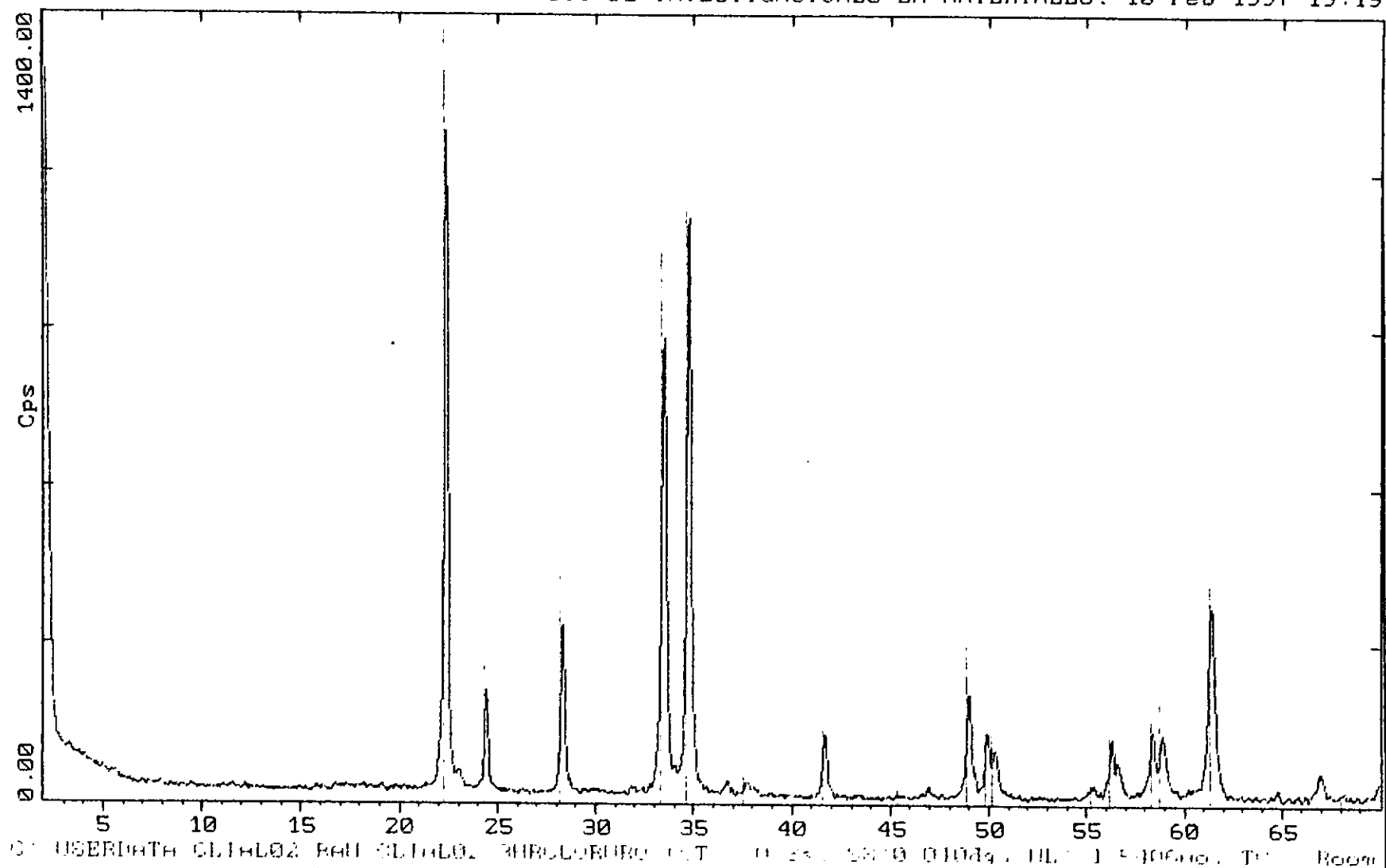


Figura 5.  $\text{LiAlO}_2$  Fase Gama. Alta temperatura. Reacción por Intercambio Iónico.  $\text{NaAlO}_2 + \text{LiCl}$ . 60 minutos de reacción.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

ANEXO



USER:DATA CLTAL02 RAI CLTAL02 BRUCOURNO INT 0.25 5000 0100g. HL 1.5406nm. TH Room

Figura 6.  $LiAlO_2$  Fase Gama. Alta temperatura. Reacción por Intercambio Iónico.  $NaAlO_2 + LiCl$  3 horas de reacción.

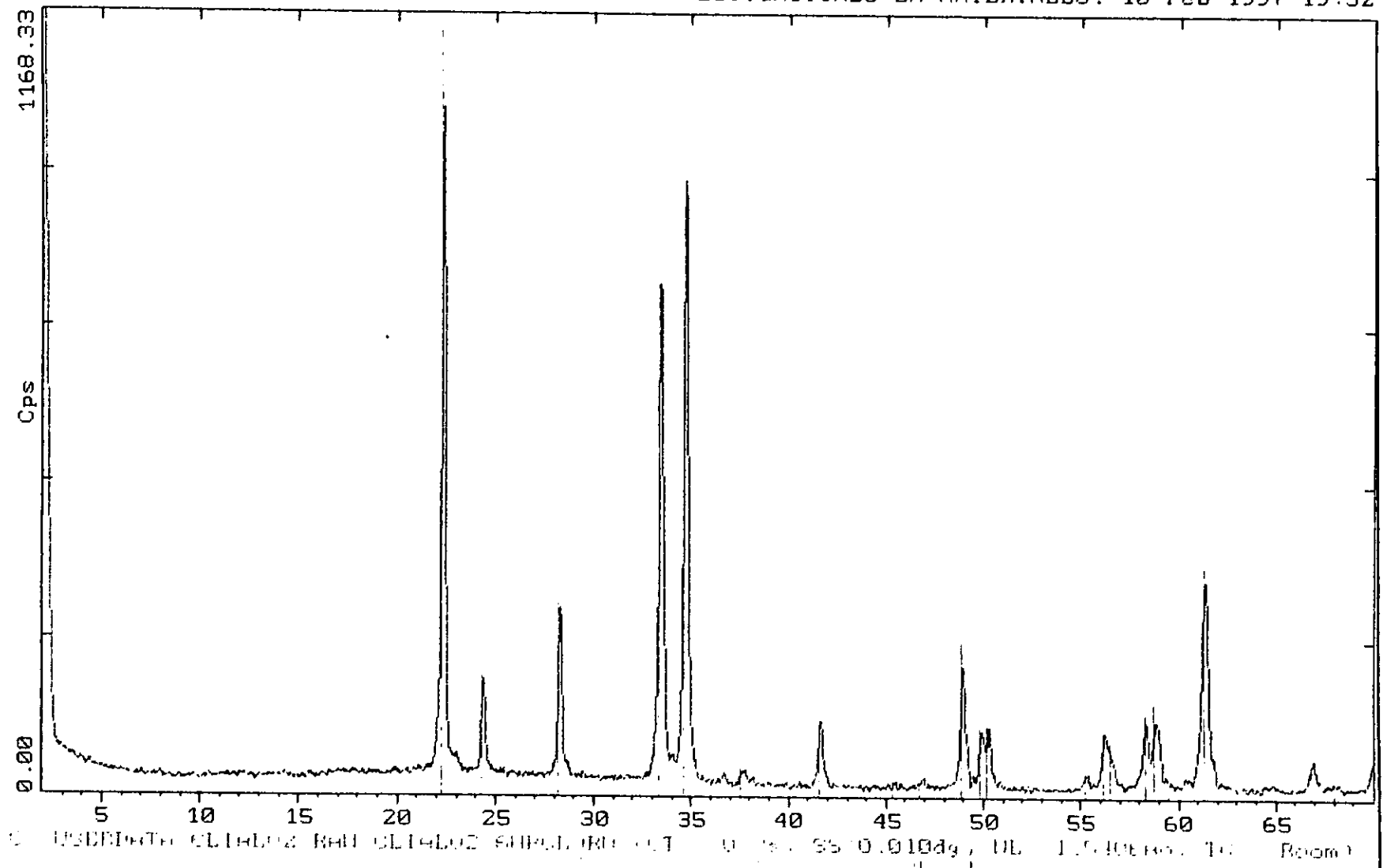


Figura 7.  $LiAlO_2$  Fase Gamma. Alta temperatura. Reacción por Intercambio Iónico.  $NaAlO_2 + LiCl$  6 horas de reacción.

(82)

Tesis Licenciatura Fac Química UNAM

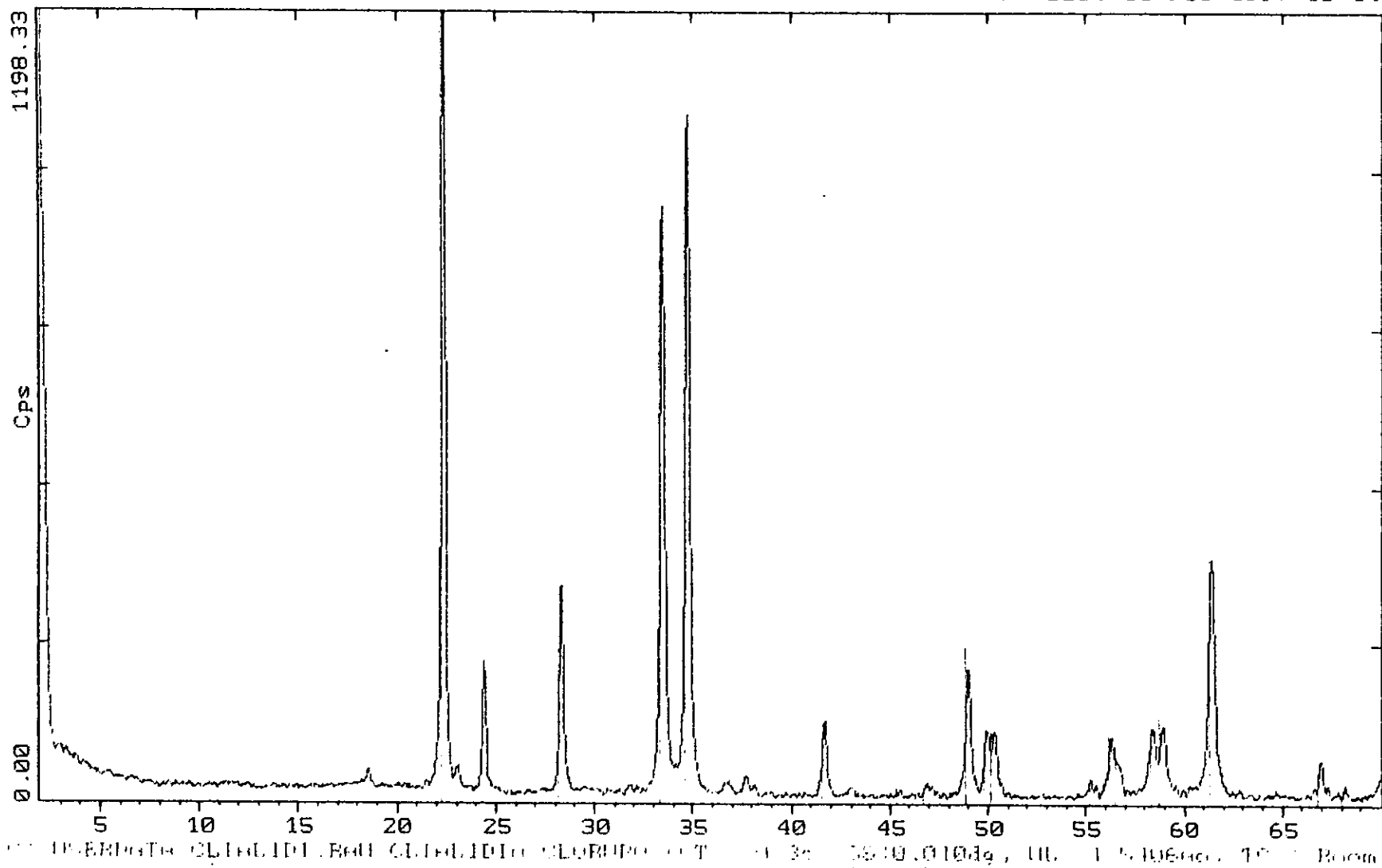


Figura 8.  $\text{LiAlO}_2$  Fase Gama. Alta temperatura. Reacción por Intercambio Iónico.  $\text{NaAlO}_2 + \text{LiCl}$  24 horas de reacción.

(83)

Tesis Licenciatura Fac Química UNAM

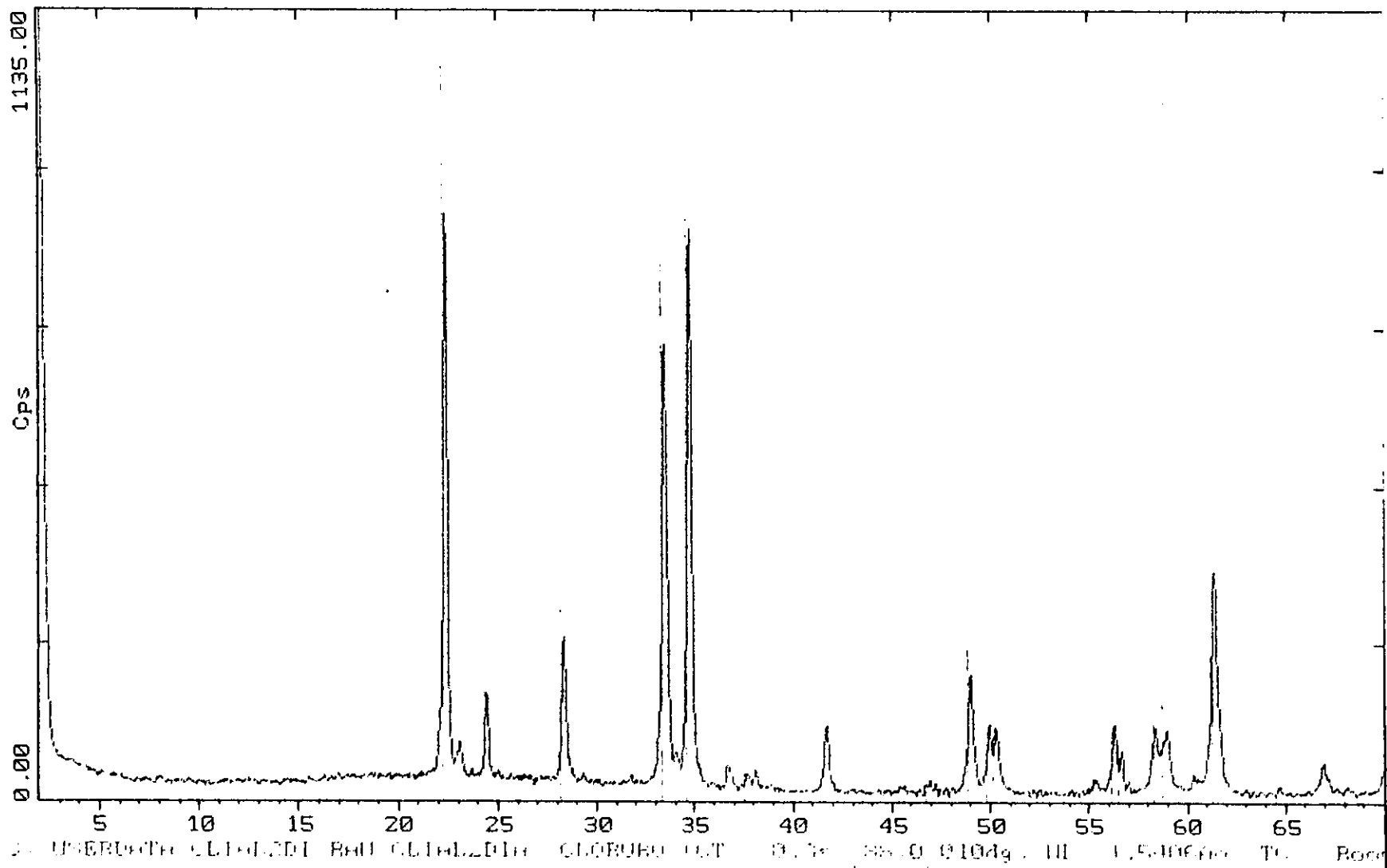


Figura 9.  $LiAlO_2$  Fase Gama. Alta temperatura. Reacción por Intercambio Iónico.  $NaAlO_2 + LiCl$  48 horas de reacción.

ANEXO

(84)

Tesis Licenciatura Fac. Química UNAM

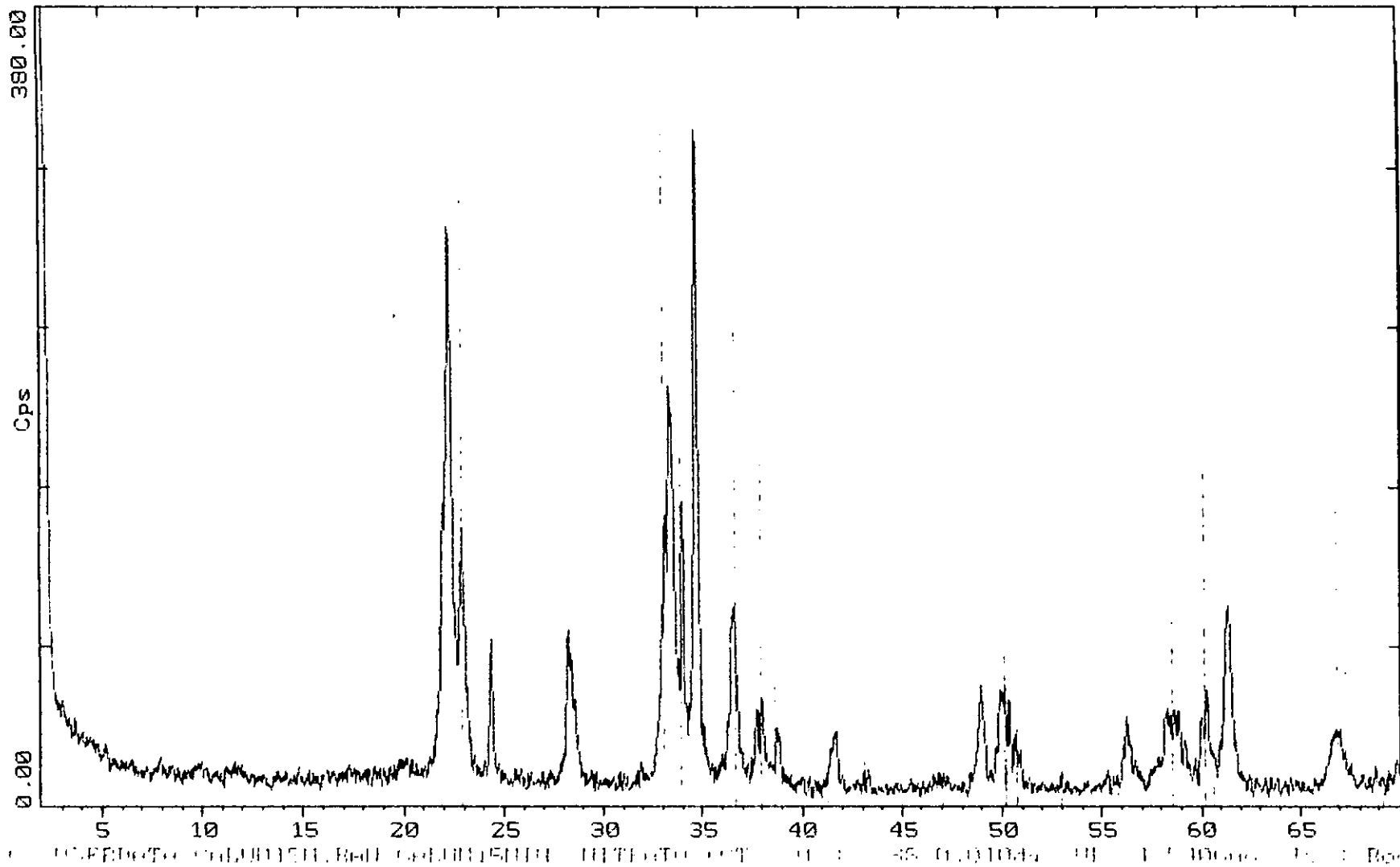


Figura 10.  $\text{LiAlO}_2$  Fase Beta. Baja temperatura. Reacción por Intercambio Iónico.  $\text{NaAlO}_2 + \text{LiNO}_3$ . 15 minutos de reacción.

(85)

Tesis Licenciatura Fac. Química UNAM

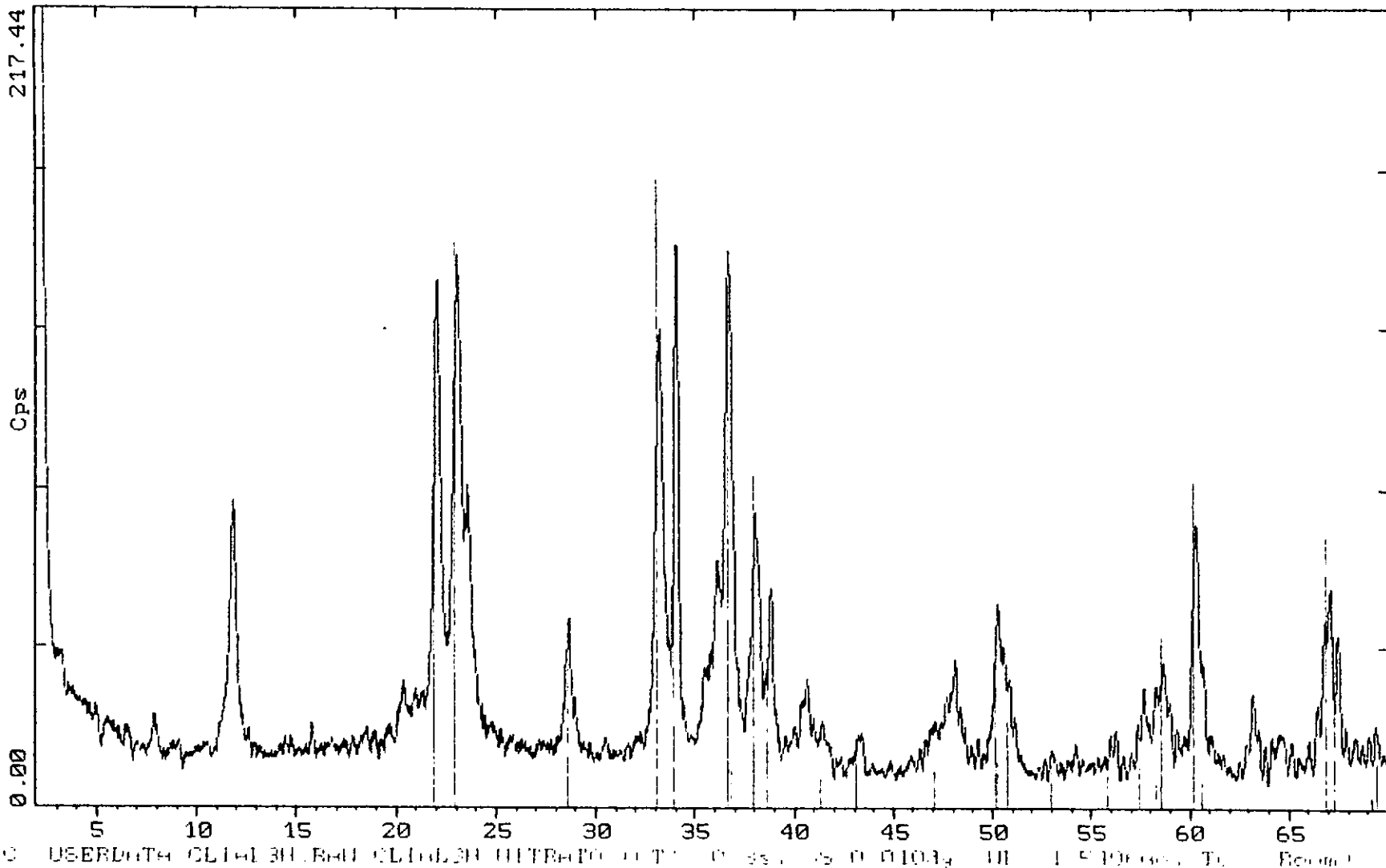


Figura 11. LiAlO2 Fase Beta. Baja temperatura. Reacción por Intercambio Iónico. NaAlO2 + LiNO3. 3 horas de reacción.

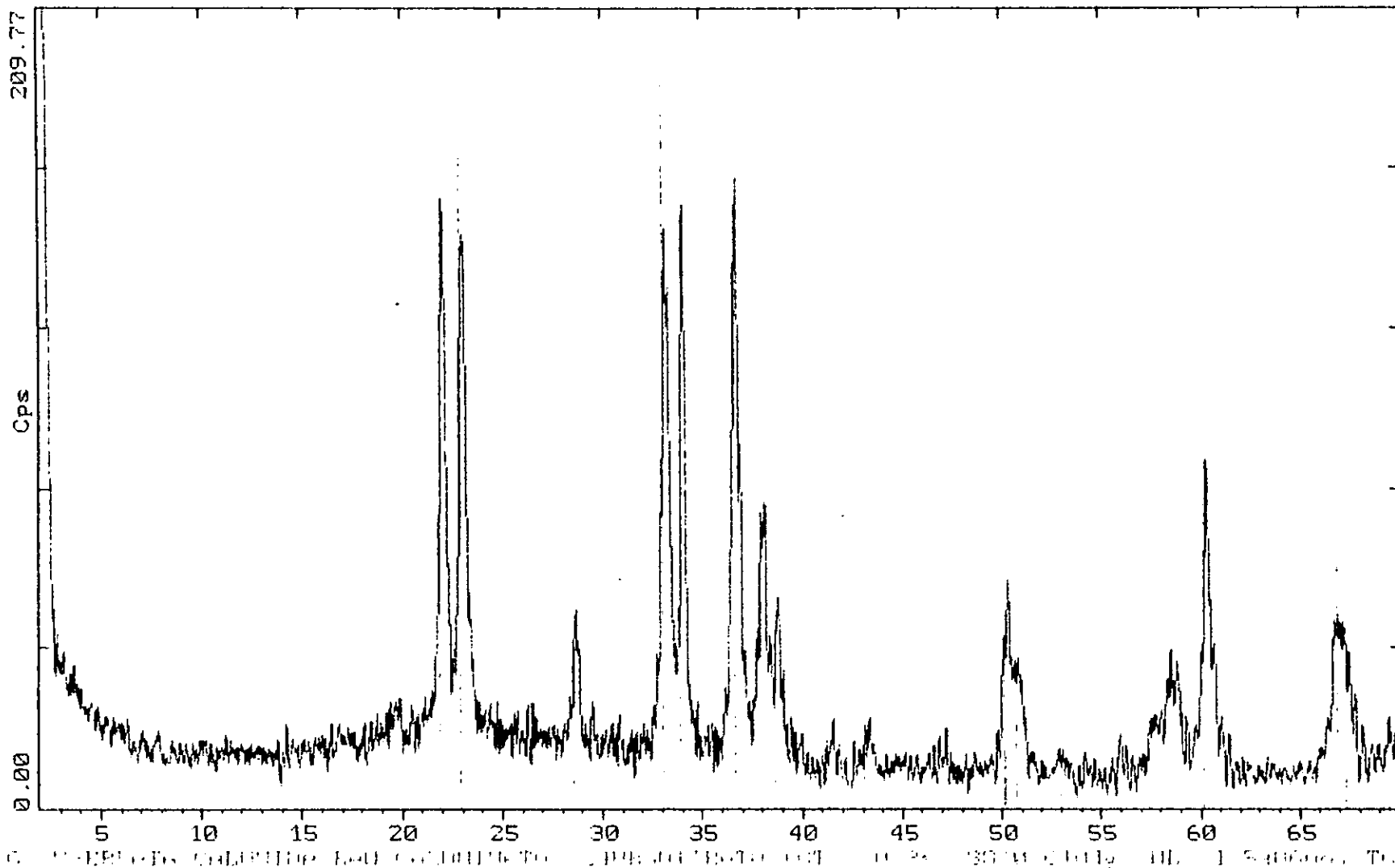


Figura 12.  $\text{LiAlO}_2$  Fase Beta. Baja temperatura. Reacción por Intercambio Iónico.  $\text{NaAlO}_2 + \text{LiNO}_3$ . 24 horas de reacción.