

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales
Instituto de Investigaciones en Materiales.

**“SÍNTESIS DE Li_2SiO_3 A
BAJA TEMPERATURA”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

***MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES***

P R E S E N T A:

Q. GEORGINA MONDRAGÓN GUTIÉRREZ.

Tutor: Dra. Silvia Bulbulián Garabedian.



MÉXICO, D. F.
2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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:

Dra. Guillermina Burillo Amescua.
Instituto de ciencias Nucleares, ICN

Vocal:

Dr. Gonzalo González Reyes.
Instituto de Investigaciones en Materiales,
IIM

Secretario:

Dra. Silvia Bulbulián Garabedian.
Instituto Nacional de Investigaciones
Nucleares, ININ

1er. Suplente:

Dra. María Elena Villafuerte Castrejón.
Instituto de Investigaciones en Materiales,
IIM

2do. Suplente:

Dr. Marcos José Solache Rios.
Instituto Nacional de Investigaciones
Nucleares, ININ

Comité tutorial:

Tutor principal:
Dra. Silvia Bulbulián Garabedian.
Instituto Nacional de Investigaciones
Nucleares, ININ

Tutor:
Dr. Heriberto Pfeiffer Perea.
Instituto de Investigaciones en Materiales,
IIM

Tutor:
Dr. Pedro Bosh Giral.
Instituto de Investigaciones en Materiales,
IIM

Sustentante:

**Q. GEORGINA MONDRAGÓN
GUTIÉRREZ.**

El presente trabajo de tesis se llevó a cabo en las instalaciones del IIM- UNAM y en el ININ, bajo la dirección de la Dra. Silvia Bulbulian y la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer.

Agradezco a estas instituciones, así como al CONACYT por el apoyo brindado.

DEDICATORIAS.

Dedico esta tesis a mi padre: Dios, que sin su ayuda no podría haber logrado escribir estas frases hoy. Por haberme dejado llegar a cumplir otro de mis sueños y haber comprobado nuevamente que todo es posible por muy difícil que se vea, sólo con el simple hecho de desearlo y luchar por ello con el corazón, por nunca dejar de ver por mí, aun cuando yo no lo mereciera. No quiero alejarme jamás de ti y deseo que así como hoy, estés en todos mis logros. GRACIAS PADRE MÍO

También la dedico a;

Mi mamá, Mireya H. Gutiérrez, que jamás ha dejado de apoyarme y me ha motivado para que no desista en el trayecto del camino, procurando que nada me faltara ni preocupara, por sus atenciones buscando mi bienestar, que hoy todas ellas han dado el resultado que esperábamos, la culminación de esta tesis que le ofrezco en agradecimiento a todo lo que ha hecho por mí. Todo lo que soy te lo debo a ti. Este fruto lo quiero compartir contigo. GRACIAS

Mi hermano, Jorge R. Mondragón, para reiterarte que nada es imposible, sólo es cuestión de querer hacer las cosas y comenzar, eso es todo, no se debe pensar demasiado porque el tiempo no espera a nadie. Así también, para demostrarte lo mucho que te quiero.

Mi novio, J. Alberto Rodríguez, por todo el amor que me ha otorgado y por confiar en que lo lograría, por haber dedicado su tiempo en apoyarme, cuidarme y quererme como sólo él podría hacerlo, por estar a mi lado tanto en mis derrotas como en mis logros y una prueba clara es esta tesis que sin sus frases de ánimo y regaños en los momentos que más lo necesitaba, no la habría terminado. Amor, nada se compara a ti.

TE QUIERO

Tus manos son mi
caricia
mis acordes
cotidianos
te quiero porque
tus manos
trabajan por la
justicia

si te quiero es
porque sos
mi amor mi
cómplice y todo
y en la calle
codo a codo
somos mucho más
que dos

tus ojos son mi
conjuro
contra la mala
jornada
te quiero por tu
mirada
que mira y
siembra futuro

tu boca que es
tuya y mía
tu boca no se
equivoca
te quiero porque
tu boca
sabe gritar
rebeldía

si te quiero es
porque sos
mi amor mi
cómplice y todo
y en la calle
codo a codo
somos mucho más
que dos

y por tu rostro
sincero
y tu paso
vagabundo
y tu llanto por
el mundo
porque sos
pueblo te quiero

y porque amor no
es aureola
ni cándida
moraleja
y porque somos
pareja
que sabe que no
está sola

te quiero en mi
paraíso
es decir que en
mi país
la gente viva
feliz
aunque no tenga
permiso

si te quiero es
porque sos
mi amor mi
cómplice y todo
y en la calle
codo a codo
somos mucho más
que dos.

Mario Benedetti

Celia Rodríguez, por su incondicional e incansable apoyo aun en los momentos más angustiantes, por su confianza y seguridad de que lograría llevar a buen término esta tesis.

Y a todos los que han coincidido en tiempo y espacio con mi vida y la han llenado de felicidad y aprendizaje, me refiero tanto a los amigos como a los profesores que he conocido. Gracias por formar parte de mi historia en este mundo.

Además como especial dedicatoria a la Dra. Silvia Bulbulian Garabedian por mostrarme que mis alegrías y logros también lo fueron de ella, por haber sido mi segunda madre en lo que fue mi segundo hogar; el ININ, por enseñarme no solo de ciencia sino de la vida y de todo lo que uno puede llegar a hacer si lo quiere de verdad, así también por sus regaños que sin ellos no habría llegado hasta aquí.

Todos esos esfuerzos y deseos por todos ustedes es lo que me lleva hoy a la culminación de esta tesis, que no es solo mía, sino de ustedes también porque forman una parte muy importante en su realización.

AGRADECIMIENTOS:

Agradezco a:

La Universidad Nacional Autónoma de México por haberme abierto las puertas, no sólo a su institución, sino también a su mundo de conocimientos dentro y fuera de las aulas.

El Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por la oportunidad que me dio de llegar a formarme como Maestra en sus instalaciones con sus profesores de excelencia.

El Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) por la oportunidad de encontrar la actividad que me llena, dentro de sus proyectos e investigadores de excelencia.

La Sria. Catalina Ovalle por su apoyo en lo relacionado a la parte administrativa.

Las técnicas Benilde Manteca y Elvia Morales por su apoyo en desempeño de la parte experimental del laboratorio del ININ.

El técnico Jesús Muñoz por su apoyo en el laboratorio del ININ.

El técnico Cristino Rodríguez por su apoyo en la obtención de los resultados de la técnica del BET sobre las muestras obtenidas experimentalmente, en el ININ.

Los M. en C. Isidoro Martínez, Mario Pérez y al Dr. Manuel Espinosa por su apoyo incansable en la obtención de los difractogramas de rayos X, en el ININ.

El Lic. Juan Bonifacio y el M. En C. Miguel Ángel García por su apoyo y guía en la realización de este trabajo de tesis.

Y a todo el personal en general del departamento de química del ININ por su constante entusiasmo para ayudarme a llevar a buen término esta tesis.

Pero especialmente agradezco a:

La Dra. Silvia Bulbulian por darme la oportunidad de experimentar en el campo que tanto me interesa para realizarme laboralmente y aprender disfrutando dentro de su grupo de trabajo. Además por su gran apoyo para que lograra terminar esta tesis de la mejor manera.

El Dr. Heriberto Pfeiffer por apoyarme con su conocimiento en el área de cerámicos, por enseñarme la importancia de la responsabilidad en la ciencia con los resultados que obtenemos y su interpretación como científico ante la sociedad.

Reciban todos ustedes la más sincera gratitud por hacer de un sueño, ésta hermosa realidad.

ÍNDICE

| | Página |
|---|-----------|
| INTRODUCCIÓN. | 1 |
| CAPÍTULO 1 OBJETIVO. | 5 |
| Objetivos particulares. | 5 |
| CAPÍTULO 2 GENERALIDADES. | 6 |
| 1. Generadores de tritio. | 11 |
| 2. Método de síntesis de los cerámicos de litio. | 14 |
| <i>a. Estado sólido.</i> | 14 |
| <i>b. Soluciones acuosas.</i> | 15 |
| CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL. | 18 |
| 1. Reactivos. | 18 |
| 2. Síntesis del Li_2SiO_3 . | 18 |
| <i>a. Método por reacción en estado sólido.</i> | 18 |
| <i>b. Método a baja temperatura.</i> | 19 |
| 3. Técnicas de caracterización. | 20 |
| 3.1 Difracción de rayos X. | 20 |
| 3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB). | 23 |
| 3.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET). | 24 |
| 3.4 Adsorción de nitrógeno por el método BET. | 25 |
| 3.5 Análisis termogravimétrico (ATG). | 27 |

| | | |
|------------------------------------|--|-----------|
| CAPÍTULO 4 | RESULTADOS. | 29 |
| 1. | Síntesis de silicato de litio por reacción en estado sólido. | 29 |
| 2. | Síntesis de silicato de litio por el método de baja temperatura. | 31 |
| | <i>2.1 Patrones de DRX de los silicatos obtenidos.</i> | 31 |
| | 2.1.1 <i>Silicato de litio en HNO₃ y agua.</i> | 31 |
| | 2.1.2 <i>Silicato de litio en soluciones de urea.</i> | 33 |
| | 2.1.3 <i>Silicato de litio en soluciones de hidróxido de amonio.</i> | 39 |
| | 2.2 <i>Análisis por MEB.</i> | 44 |
| | 2.3 <i>Análisis por MET.</i> | 51 |
| | 2.4 <i>Fisisorción de nitrógeno (método BET).</i> | 53 |
| | 2.5 <i>Análisis termogravimétrico (ATG).</i> | 54 |
| 3. | Efecto del tiempo transcurrido en las muestras con relación Li:Si 4:1. | 58 |
| | | |
| CAPÍTULO 5 | ANÁLISIS DE RESULTADOS. | 61 |
| 1. | Síntesis de silicato de litio en HNO ₃ y agua. | 61 |
| 2. | Síntesis de silicato de litio en soluciones de urea e hidróxido de amonio. | 66 |
| | 2.1 <i>Difracción de Rayos X (DRX).</i> | 66 |
| | 2.2 <i>Análisis por MEB</i> | 72 |
| | 2.3 <i>Análisis por MET.</i> | 76 |
| | 2.4 <i>Análisis por BET.</i> | 77 |
| | 2.6 <i>Análisis por ATG.</i> | 78 |
| 3. | Efecto del tiempo transcurrido en las muestras con relación Li:Si 4:1. | 80 |
| | | |
| CAPÍTULO 6 | CONCLUSIONES. | 81 |
| | | |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. | | 84 |

INTRODUCCIÓN

El ser humano ha llegado a depender enormemente de una gran variedad de fuentes de energía, estas las utiliza para producir electricidad, calor, transportarse y comunicarse, entre otros. Por ejemplo, obtiene el calor de la combustión de madera, carbón, petróleo, gas natural, etc., la energía mecánica de los motores de vapor, molinos de viento y la fuerza de las cataratas, y la energía eléctrica la obtiene de todas las fuentes anteriores así como de los reactores de fisión nuclear.

Para satisfacer la cantidad de energía que necesita la población que va siempre en aumento, es necesario pensar en diversas alternativas para obtenerla.

La figura 1, muestra una gráfica donde se describe el consumo mundial de energía, así como, la energía disponible de las fuentes energéticas más utilizadas por el ser humano y predice que existirá un déficit energético en los próximos años (aproximadamente en el 2040) [Eliezer 2001].

La curva del consumo mundial de energía fue relacionada con el aumento estadístico de la población a través de los años, que tiene la misma forma que una curva de aumento de población. En cambio en la curva de energía disponible producida por la combustión del petróleo, al principio se observa la misma tendencia que el consumo mundial, debido a que hasta entonces las fuentes energéticas serán suficientes para abastecer dicha necesidad, sin embargo, a partir del primer tercio del tercer milenio se nota el déficit energético, debido a las consideraciones del petróleo disponible en la tierra para la producción de energía.

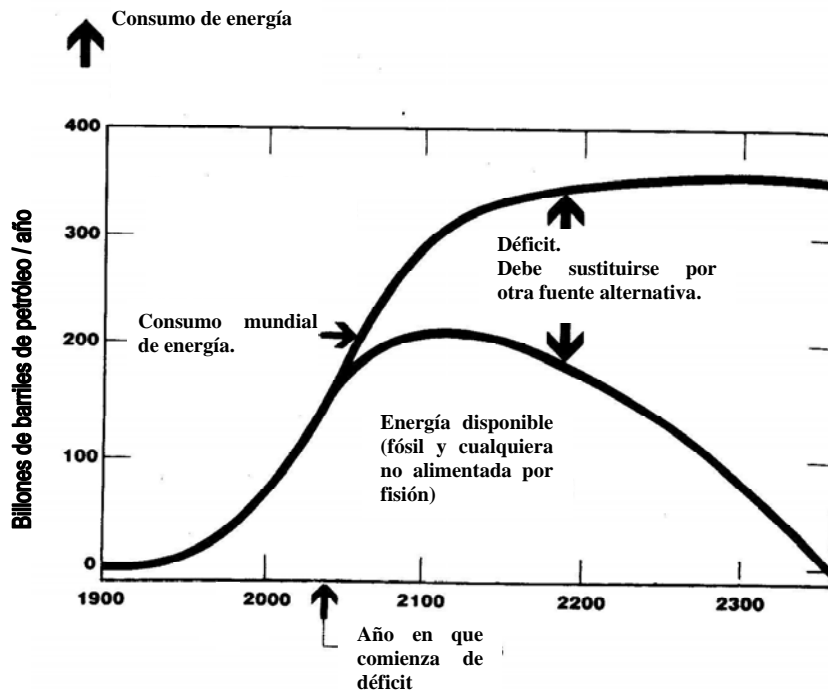
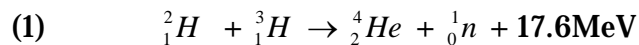


Figura 1. Consumo de energía en el mundo y la energía disponible para abastecerlo [Eliezer 2001].

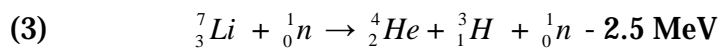
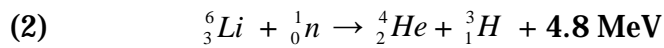
Por lo anterior, se buscan otras alternativas que no alteren el medio ambiente. La fusión nuclear parece cumplir con esos requerimientos. Es por ello que en diversos países se planea construir en un futuro un reactor de fusión nuclear.

Durante casi 50 años, los científicos han estudiado los procesos de fusión que se realizan en las estrellas, particularmente en el sol, donde los isótopos del hidrógeno son transformados en helio, de acuerdo con la reacción nuclear (1).



El deuterio (2_1H) es un recurso lo suficientemente abundante en la tierra para su uso en un reactor de fusión nuclear, se encuentra repartido homogéneamente en el océano, donde en 30 000kg. de agua de mar es posible extraer 1kg. de deuterio. En términos coloquiales, un vaso de agua de mar contiene

suficiente 2_1H para producir la energía equivalente a 300L de gasolina y aproximadamente 50L de 2_1H fusionado puede generar completamente la electricidad necesaria en los Estados Unidos durante 1h [Eliezer 2001]. Por el contrario, el tritio no es abundante, ya que existe 1 parte por 10^{20} partes de hidrógeno [Teller 1981], por lo que es necesario producirlo de manera artificial [Özkan 1990]. Estudios previos se han interesado en buscar una manera práctica, eficiente y económica, para obtenerlo al irradiar litio con neutrones térmicos [Kudo 1988, Audi 1995, Kinsey 1996, Moritani 1998], de acuerdo con las reacciones (2) y (3).



Para ello, los materiales cerámicos de litio han sido la mejor opción por soportar altas temperaturas, ser resistentes ante la radiación, generar 3H de manera eficiente, no formar otros radioisótopos de vida media larga, ser compatibles con otros materiales para lograr formar un blindaje sólido en condiciones extremas, así como ser estables mecánica, química y físicamente a las temperaturas de operación.

En el presente trabajo se realiza un estudio sistemático para encontrar las mejores condiciones de síntesis en la preparación de un cerámico de litio, el metasilicato de litio (Li_2SiO_3), buen candidato para producir tritio. En general, este cerámico se ha producido por varias técnicas convencionales, las cuales utilizan altas temperaturas. En este trabajo se utilizó un método a baja temperatura, el cual ha sido mencionado con anterioridad en medio acuoso [Vollath 1985] y se buscaron las mejores condiciones para producirlo variando la fuerza iónica del medio de reacción.

Esta tesis presenta seis capítulos, organizados de la siguiente manera:

- En el *capítulo 1*, se encuentra el objetivo principal de este trabajo.
- En el *capítulo 2*, se presentan los combustibles nucleares requeridos para las reacciones en un reactor de fusión nuclear así como los cerámicos de litio generadores de tritio. Se describen algunos métodos de síntesis de los cerámicos de litio generadores de tritio estudiados hasta ahora. Finalmente, se hace una breve mención de las ventajas de cada técnica de caracterización utilizada en el presente trabajo.
- En el *capítulo 3*, se mencionan los reactivos utilizados y se describe el desarrollo experimental para sintetizar al cerámico Li_2SiO_3 , tanto por el método de baja temperatura como el de reacción en estado sólido, con el propósito de comparar las dos técnicas. Se describen, además, las técnicas de caracterización utilizadas.
- En el *capítulo 4*, se presentan los resultados del trabajo realizado.
- En el *capítulo 5*, se muestra la discusión de los resultados obtenidos del trabajo realizado en esta tesis.
- Y finalmente, en el *capítulo 6*, se encuentran las conclusiones y recomendaciones de dicho trabajo.

CAPÍTULO 1 OBJETIVO

Desarrollar un nuevo método de síntesis para obtener uno de los cerámicos más estudiados en este campo (Li_2SiO_3) de manera sencilla y económica utilizando diferentes soluciones (urea e hidróxido de amonio).

Objetivos particulares.

Primero se preparará el cerámico Li_2SiO_3 , mediante el empleo de la técnica convencional de reacción en estado sólido a temperaturas entre 800 y 900°C para compararlo con el propuesto en este trabajo y así observar las ventajas que nos daría el nuevo método.

Posteriormente, se sintetizará el mismo cerámico de litio (Li_2SiO_3) mediante el nuevo método a baja temperatura (entre 80 y 90°C), utilizando ácido silícico e hidróxido de litio como reactivos precursores y diferentes soluciones (urea e hidróxido de amonio) para la optimización en su síntesis.

Finalmente, se realizará la caracterización de estos materiales mediante difracción de rayos X (DRX), microscopías electrónicas (MEB y MET), fisisorción de nitrógeno (método BET) y análisis termogravimétrico (ATG) para observar las diferencias que existen entre el método convencional y el método propuesto y así determinar las ventajas del último método.

CAPITULO 2 GENERALIDADES

El consumo de energía en el mundo aumenta día con día, por lo que se busca constantemente nuevas alternativas para su producción. Dos de estas alternativas son; la fisión y la fusión nuclear. Mientras que la primera se ha utilizado desde hace varias décadas, la segunda está en etapa experimental.

En los últimos años, los reactores de fisión nuclear han provisto alrededor del 16% de la electricidad mundial y un poco más del 20% del suministro en los Estados Unidos [Mansur 2004].

Con el descubrimiento de la fisión nuclear y la gran cantidad de energía que se obtiene de ella, fueron creados los primeros reactores de fisión nuclear. Estos reactores están basados principalmente, en la fisión del ^{235}U , y tienen el grave problema de generar una gran cantidad de desechos nucleares [Chadwick 2006]. Por otra parte, se espera que la fusión nuclear de dos partículas ligeras ^2_1H y ^3_1H , produzca pocos contaminantes, debido a que los únicos productos que se han detectado, de acuerdo con la reacción nuclear, son núcleos de helio y neutrones.

Al fusionarse dos partículas nucleares ligeras, se libera una gran cantidad de energía, debido a que los productos nucleares contienen menor masa que las partículas originales.

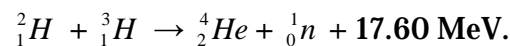
Las reacciones de fusión nuclear requieren superar las fuerzas de repulsión electrostáticas entre los núcleos cargados positivamente. Esto sólo es posible por el bombardeo de los blancos con partículas cargadas, utilizando aceleradores o por el aumento de la temperatura de un gas lo suficientemente alto para que las fuerzas nucleares dominen a las electrostáticas y se lleve a cabo la reacción nuclear [Murray 1988].

Las ideas centrales de la energía de *fusión nuclear* fueron generadas por Spitzer [Spitzer 1951], al interesarse en el problema de la fusión de los isótopos de hidrógeno.

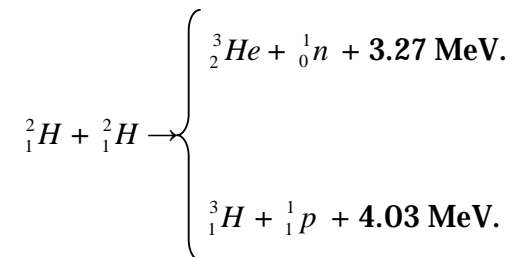
Hasta el día de hoy, los científicos continúan trabajando en la búsqueda de una nueva tecnología de energía nuclear, basada en la creación de reactores “magnéticos” de fusión nuclear, donde la palabra “magnético” se refiere a la técnica de mantener al combustible dentro del núcleo del reactor por medio de fuertes campos magnéticos [Bromberg 1982, Mansur 2004, Wesson 2004, Mitarai 2006].

Spitzer también propuso dos tipos de combustible para su reactor de fusión nuclear [Bromberg 1982], los cuales siguen siendo de gran interés para los científicos [Slessarev 2003, Afonichev 2006, Kubota 2006, Nakamura 2006, Shishkin 2006]:

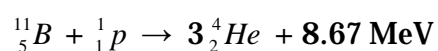
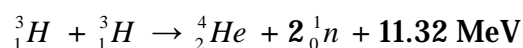
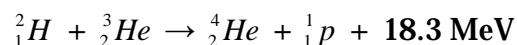
- 1- La fusión de un núcleo de deuterio (2_1H) con un núcleo de tritio (3_1H) produce un neutrón energético (1_0n) y un núcleo de helio (4_2He) como indica la siguiente reacción;



- 2- La fusión de dos núcleos de deuterio (2_1H) pueden generar dos diferentes reacciones, como se muestra a continuación, teniendo cada reacción una eficiencia del 50%;



Hoy en día, otras reacciones estudiadas para la fusión nuclear [Murray 1988, Martinell 1993, Chadwick 2006, Nakamura 2006], además de las propuestas por Spitzer son las siguientes:



La sección eficaz de fusión es una de las cantidades físicas más importantes en esta área [Newton 2004, Li 2006] y se define como la probabilidad de interacción entre dos partículas. Es una magnitud de superficie que suele medirse en barns ($1b = 10^{-24}cm^2$).

La energía del centro de masa, en la colisión de una partícula, es la energía necesaria para formar nuevas partículas. En un choque experimental, donde dos partículas de igual energía chocan de frente, es simplemente la suma de las energías.

En la figura 1 [Nakamura 2006] se observa que la reacción ${}^2_1H - {}^3_1H$ tiene la mayor sección eficaz a menor energía, en comparación a otras reacciones. Es por ello que aun cuando existen diversas reacciones nucleares, es esta reacción la más adecuada para un reactor de fusión nuclear por requerir una menor energía.

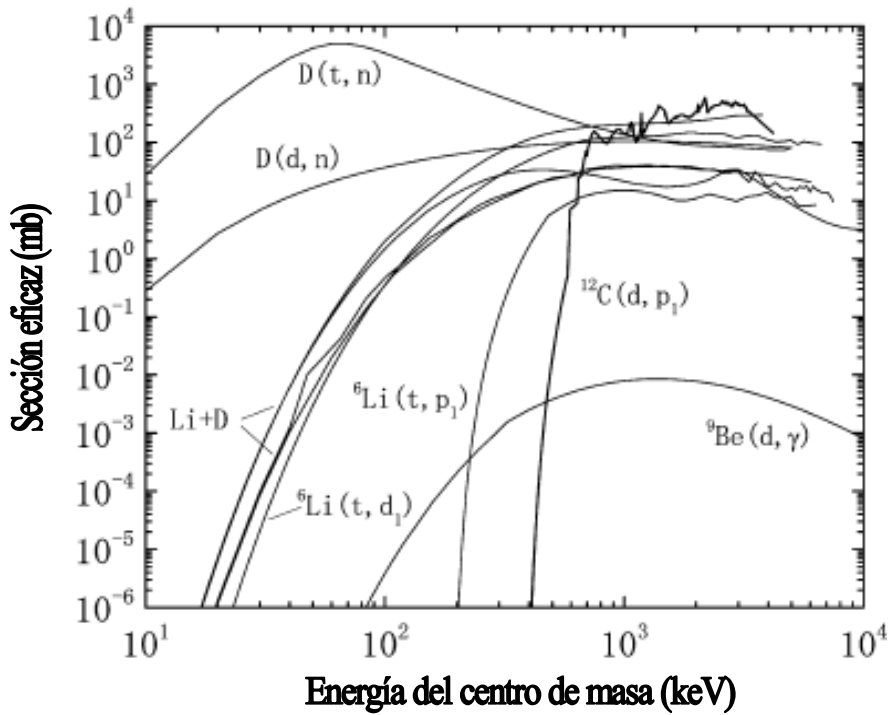
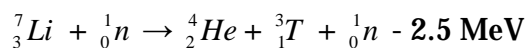
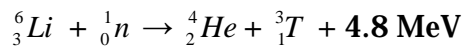


Figura 1. Sección eficaz de algunas reacciones en función de la energía del centro de masa [Nakamura 2006]

Sin embargo, para poder utilizar esta reacción en un reactor de fusión nuclear, es necesario buscar alguna fuente de tritio. Estudios previos [Yang 1981, Kwast 1985, Kummerer 1991, Moritani 1998, Johnson 1999, Slessarev 2003] se han dado a la tarea de buscar dichas fuentes y han encontrado que la mejor manera de obtenerlo es a través de la transmutación de litio de acuerdo a las siguientes reacciones de fisión nuclear:



Donde la sección eficaz de la reacción con el ${}^6_3\text{Li}$ es mayor al del ${}^7_3\text{Li}$.

1) Generadores de tritio.

La manera de obtener al tritio ha sido uno de los principales puntos de interés de los investigadores en las últimas décadas [Yang 1981, Bonal 1987, Cruz 2003, Pfeiffer 2004, Kubota 2006]. Los primeros estudios sobre materiales generadores de tritio se hicieron entre 1970 y 1979 enfocándose al estudio del litio y sus aleaciones metálicas. Sin embargo, con el tiempo, hubo que descartar este tipo de materiales, debido a su alta reactividad y a sus índices de corrosión [Bonal 1987]. A partir de 1980, los estudios se enfocaron en ciertos materiales cerámicos de litio, tales como, el óxido de litio (Li_2O), el aluminato de litio (LiAlO_2), los silicatos de litio (Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 y $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) y los zirconatos de litio (Li_2ZrO_3 y Li_8ZrO_6) [Johnson 1981, Clemmer 1985, Roux 1992, Kopasz 1994, Pfeiffer 1998, Yamaki 2000, Pfeiffer 2002, Cruz 2003, Pfeiffer 2004, Cruz 2006] ya que además de producir tritio, estos materiales tienen ciertas propiedades favorables para un reactor de fusión termonuclear, como son: estabilidad fisicoquímica a altas temperaturas, compatibilidad con otro tipo de materiales estructurales, ser estables ante la radiación y presentar una adecuada transferencia de calor [Johnson 1981, Yang 1981, Johnson 1988, Kummerer 1991, Asano 1996, Masabumi 1998, Moritani 2000, Gatt 2005, Cruz 2006].

Un reactor de fusión termonuclear, necesitará grandes cantidades de tritio para su funcionamiento [Abdou 1984, Kudo 1988, Yamaki 2000]. Por lo tanto, los materiales cerámicos de litio productores de tritio deberán ser tan eficientes como

sea posible [Johnson 1999, Moritani 2000]. Para ello, se han creado modelos teóricos del comportamiento del tritio en estos cerámicos [Kopasz 1988, Moritani 2000, Pfeiffer 2000, Yamaki 2000].

En la tabla 1 se presentan algunas de las propiedades físicas de los cerámicos de litio [Johnson 1988].

Tabla 1.
Propiedades de algunos materiales cerámicos de litio
con interés nuclear.

| Cerámico | T_f (K) | ρ_{tot} (g/cm³) | ρ_{Li} (g/cm³) | K (W/mK) | Temp. de operación (K) | Solubilidad del tritio |
|----------------------------------|------------------------------------|---|--|---------------------------|---|---|
| Li ₂ O | 1706 | 2.01 | 0.93 | 3.4 | 673-1073 | Baja |
| LiAlO ₂ | 1883 | 2.61 | 0.27 | 2.2 | 723-1473 | Baja |
| Li ₂ SiO ₃ | 1473 | 2.53 | 0.36 | 1.5 | 683-1073 | Alta |
| Li ₄ SiO ₄ | 1523 | 2.35 | 0.54 | 1.5 | 583-1223 | Moderada |
| Li ₂ ZrO ₃ | 1888 | 4.15 | 0.33 | 1.3 | 673-1673 | Moderada |
| Li ₈ ZrO ₆ | 1568 | 2.99 | 0.68 | 1.5 | 623-1253 | Moderada |

Donde:

T_f es la temperatura de fusión

ρ_{tot} es la densidad total

ρ_{Li} es la densidad de litio

K es la conductividad eléctrica

Temp. de operación es el intervalo máximo de temperaturas dentro de los cuales los materiales no presentan cambios estructurales

Existen en la literatura diversos estudios sobre los materiales cerámicos de interés nuclear. Sin embargo, los datos experimentales reportados sobre la extracción de tritio varían hasta en seis órdenes de magnitud, debido a factores como la pureza de los materiales, las temperaturas de extracción del tritio, la morfología, el tamaño del cristal y los problemas de límite de grano entre otros [Ohno 1985, Elbel 1988, Noda 1990, Rasneur 1990, Johnson 1994, Moritani 1998, Johnson 1999, Moritani 2000, Pfeiffer 2000, Carrera 2001, Pfeiffer 2002].

En particular, los silicatos de litio, Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 , son los principales materiales estudiados actualmente en el HCPBB (Helium Cooled Pebble Bed Blanket), debido a que presentan una mayor capacidad para liberar tritio en comparación con otros cerámicos de litio [Kummerer 1991, Pfeiffer 1998, Johnson 1999, Alvani 2000, Morales 2001, Cruz 2006].

2). Métodos de síntesis de los cerámicos de litio.

Los materiales cerámicos de litio generadores de tritio, se han producido por medio de diferentes métodos de síntesis [Flipot 1985, Vollath 1985, Vollath 1991, Pfeiffer 1998, Cruz 2003, Pfeiffer 2003, Pfeiffer 2004, Choong-Hwan 2006, Cruz 2006] con el fin de obtener materiales óptimos para la creación de los reactores de fusión nuclear, y así tener las mejores características de éstos. Los métodos de síntesis que destacan son los siguientes: el método sol-gel, estado sólido, combustión y métodos en soluciones acuosas como precipitación. En este trabajo se investigarán solamente los métodos de estado sólido y en soluciones acuosas, realizando algunas modificaciones a este último.

Enseguida, se describirán brevemente, sólo aquellos métodos de interés para este trabajo.

a. *Estado sólido.*

En este método, los reactivos son mezclados mecánicamente para tener una mayor superficie de contacto entre ellos, enseguida, el sistema es calentado a una temperatura entre 0.5 y 0.75 de la temperatura de fusión del cerámico durante varias horas, realizando moliendas intermedias. Con todo ello se logra que las partículas del material se unan provocando una reducción en la porosidad del material durante el proceso de fabricación debido a la difusión atómica en el estado sólido.

La sinterización, por el método de estado sólido de materiales policristalinos, se lleva a cabo debido a la difusión de átomos (o iones) a lo largo de trayectorias definidas. Al comenzar la sinterización, las partículas se unen en diversos puntos de contacto formando cuellos entre ellas debido al transporte de materia ocasionado por la difusión. Una sinterización adicional permite un aumento en los diámetro de cuellos y suavidad en la superficie de los poros.

La microestructura se describe como una red de granos interconectados con una red continua de poros. El transporte de materia en los poros permite una contracción adicional y una reducción en la porosidad. El grano continua creciendo, permitiendo la coalescencia de los poros adyacentes, con lo cual, el tamaño de poro aumenta, sin embargo, la porosidad disminuye.

b. Soluciones acuosas.

La concentración de una solución constituye una de sus principales características, varias propiedades de las soluciones dependen exclusivamente de la concentración. La solubilidad de un compuesto en una solución y a una temperatura y presión dadas se define como la cantidad máxima de ese compuesto que puede ser disuelta en la solución. En la mayoría de las sustancias, la solubilidad aumenta al aumentar la temperatura del solvente.

En una solución, existen dos tipos de interacciones diferentes que hay que tomar en cuenta;

1. Los enlaces covalentes, los cuales, definen la composición de las especies fundamentales. La *química molecular* se caracteriza por la descripción de estos.
2. Las interacciones intermoleculares no-enlazantes, las cuales, determinan las funciones de las especies, debido a que a través de éstas, es posible enlazar y/o liberar una molécula. El estudio de estas entidades moleculares que resultan de la asociación de dos o más especies químicas unidas mediante interacciones no covalentes como las fuerzas electrostáticas (iónicas, dipolares, etc.), fuerzas de dispersión, de repulsión electrostáticas, enlaces por puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals, entre otras [Lehn 1990] son estudiadas por la *química supramolecular*.

Los enlaces son más débiles en la química supramolecular, que en la molecular, por ello, las especies presentan menor estabilidad, son cinéticamente más lábiles y dinámicamente más flexibles que las moléculas. En 1978, J. M. Lehn introdujo por primera vez la idea de química supramolecular.

Éste método se basa en la preparación de los compuestos cerámicos utilizando soluciones acuosas, la ventaja es que no es necesario un calentamiento a temperaturas elevadas y evita los pasos de molienda que se realizan en el método en estado sólido, debido a que los compuestos reaccionan por el efecto de las interacciones intermoleculares no-enlazantes que se producen en la solución.

Vollath y colaboradores suspendieron SiO_2 amorfo en agua y agregaron una cantidad estequiométrica de LiOH . Esta mezcla fue agitada por un largo tiempo, hasta que la reacción llegara a su fin y obtener una suspensión lechosa [Vollath 1985].

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

1) Reactivos.

A continuación se enlistan los diferentes reactivos utilizados en el presente trabajo.

- Carbonato de litio (Li_2CO_3) 99.0% de pureza, Sigma.
- Ácido silícico (H_2SiO_3) 99.5% de pureza, Mallinckrodt.
- Hidróxido de litio (LiOH) 98.0% de pureza, Merck.
- Urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) 99.5% de pureza, Merck.
- Ácido nítrico (HNO_3) grado analítico, J. T. Baker.
- Hidróxido de amonio (NH_4OH) grado analítico, J. T. Baker.

2) Síntesis del Li_2SiO_3 .

a. Método por reacción en estado sólido.

El Li_2SiO_3 se sintetizó por el método de estado sólido [Pfeiffer 1998] mezclando H_2SiO_3 y Li_2CO_3 con un exceso de 10%, debido a que al calentar a altas temperaturas el litio se sublima parcialmente en forma de Li_2O .

A cada mezcla se le agregó agua destilada hasta tener una suspensión lechosa para luego agitarla durante seis horas, con el fin de obtener una mezcla homogénea. Al término de la agitación, se evaporó el agua a 90°C, una vez seca la muestra, se pulverizó en un mortero de ágata. El polvo fino, se calcinó a 800°C durante 4h, se pulverizó de nuevo y finalmente se calentó a 900°C durante 2h.

b. Método a baja temperatura.

El método propuesto como innovación en este trabajo para sintetizar el Li_2SiO_3 , es el siguiente:

Se hicieron reaccionar diferentes relaciones molares de LiOH y H_2SiO_3 (2:1, 3:1, 4:1 y 6:1), en diversos medios; ácido nítrico concentrado, agua destilada, hidróxido de amonio a diferentes pH's: 8 (10^{-6}M), 10 (10^{-4}M) y 12 (10^{-2}M), así como, soluciones acuosas de urea 1, 2, 4 y 10M.

Estas soluciones se agitaron durante una hora para homogenizar el medio, luego se calentaron, sin dejar de agitar, entre 80 y 90°C. Las muestras fueron lavadas con agua desionizada. Después del lavado, se secaron a la misma temperatura.

3) Técnicas de caracterización.

3.1 Difracción de rayos X.

Dada la naturaleza de las muestras en este trabajo, se utilizó el método de polvos, el cual consiste en que un polvo muy fino, compuesto de infinidad de cristales, es expuesto a un haz monocromático de rayos X donde cada cristal se encuentra orientado de manera aleatoria con respecto al haz incidente, de tal manera que sólo algunos cristales están orientados correctamente, por ello, cada conjunto de planos será capaz de producir la difracción [Cullity 1967].

Cuando los rayos X son dispersados por un cristal, el orden periódico de los sitios dispersantes (electrones) llevan a direcciones alrededor del material, en el cual las ondas del plano incidente se dispersan constructivamente o en fase. En estas direcciones, se logran apreciar los picos, los cuales son la suma de las amplitudes de las ondas del plano incidente dispersadas por los electrones [Aaron 2001].

Para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*) de la ICDD (*International Center of Diffraction Data*). En estas fichas se encuentran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, etc. así como otras características del material, y las condiciones en que se hizo la difracción.

La cristalinidad de la muestra se puede estudiar gracias a las posiciones, intensidades (estructura cristalina) y formas de los picos (estado físico del material), debido a que la anchura del pico a la altura media disminuye al aumentar la cristalinidad, (al aumentar el tamaño de cristal), ver figura 3.1.

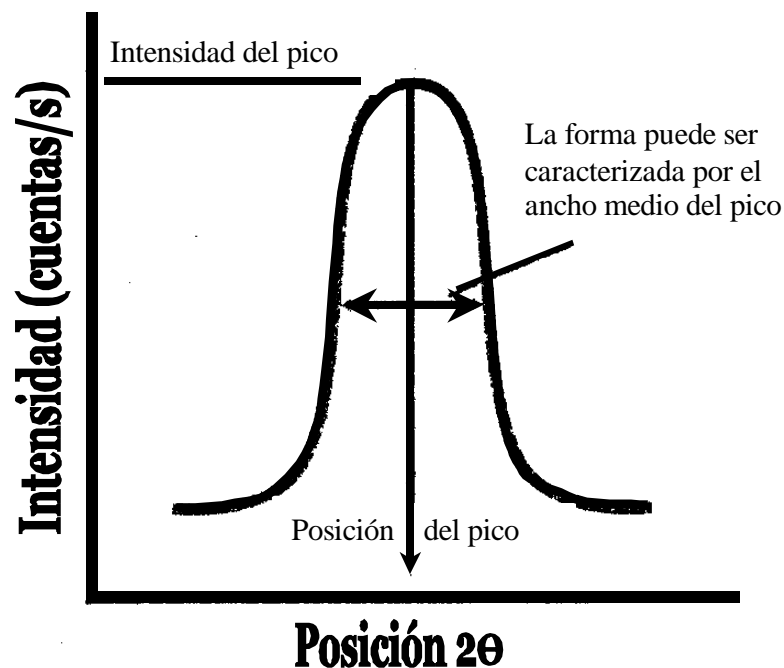


Figura 3.1. Tres características de un pico de difracción: posición, intensidad y forma [Aaron 2001].

La fórmula de Scherrer ayuda a calcular el tamaño del cristal utilizando únicamente parámetros obtenidos del difractograma como son la posición del pico, la longitud de onda de trabajo y el ancho medio del pico, dicha fórmula es la siguiente [Uvarov 2006]:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

d = dimensión de los cristales que componen al polvo

θ = ángulo de difracción

λ = longitud de onda de difracción

β = ancho medio del pico de difracción en una escala de 2θ en radianes

k = constante aproximadamente igual a la unidad, la cual relaciona la forma cristalina con los parámetro β y d.

Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) con ayuda de un difractómetro marca Siemens, modelo D-5000. El intervalo angular (2θ) analizado fue de 15 a 60°, debido a que es la región donde se encuentran los picos más intensos y característicos del metasilicato de litio (Li_2SiO_3). El tamaño y tiempo de paso fue de 0.035° y 1 s respectivamente, debido a la necesidad imperante de conocer las fases obtenidas de cada reacción y comprobar la presencia del cerámico de litio (Li_2SiO_3).

Los silicatos de litio y otros compuestos se identificaron con las tarjetas JCPDS. El porcentaje de los productos cristalinos y amorfos, detectados por DRX, se calculó mediante el programa de cómputo OriginPro 7.5, obteniendo el área de los picos característicos más intensos de cada fase.

Después de haber comparado los difractogramas obtenidos de los compuestos sintetizados en estado sólido y por el método a baja temperatura, los mejores productos fueron sometidos a estudios subsecuentes.

3.2 Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) se fundamenta en el bombardeo mediante un haz extremadamente fino de electrones de alta energía sobre la superficie de la muestra a analizar, provocando así, la emisión de electrones desde algún punto de la superficie, los cuales son colectados para generar una señal eléctrica amplificada.

A nivel general, un microscopio electrónico difiere de un óptico en que el bombardeo de electrones reemplaza a los rayos de luz y las lentes electromagnéticas a las ópticas. Esto mejora mucho la resolución, ya que ésta, es proporcional a la longitud de onda λ de la descarga incidente. Así cuanto menor es λ , menor es el tamaño que podemos diferenciar en el microscopio, lo que significa una mayor resolución.

Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra una porción de electrones es reflejada de la superficie pero otra parte penetra unas pocas capas atómicas, siguiendo una trayectoria complicada muy diferente de una recta, antes de volver a emerger a la superficie. Es el tratamiento de estos

electrones lo que conduce a la obtención de la imagen. Para obtener una imagen es necesario barrer un área de la superficie de la muestra.

Esta técnica nos permite obtener información directa sobre las características microestructurales, morfológicas y topográficas de los materiales sólidos. Por otra parte, también puede dar información indirecta sobre el grado de interacción existente entre diferentes fases

La ventaja de este tipo de microscopía es que la preparación de las muestras, es sencilla. Así también, es posible observar muestras de gran espesor y no conductoras de corriente eléctrica. Para este último caso, las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.

Las muestras fueron analizadas utilizando un aparato de marca *Cambridge/Leica Stereoscan, modelo 440*, para conocer su morfología y tamaño de partícula.

3.3 Microscopía electrónica de transmisión.

La microscopía electrónica de transmisión se basa en un haz de electrones, los cuales se manejan a través de lentes electromagnéticos para ser proyectados sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. El haz de electrones atraviesa la muestra, la cual ha sido contrastada con átomos pesados y se

pueden dar dos situaciones básicas: que los electrones del haz atraviesen la muestra o que choquen con un átomo de la muestra y terminen su viaje. De este modo se obtiene información estructural específica de la muestra según las pérdidas específicas de los diferentes electrones del haz. El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica registrando una imagen latente. Este equipo permite evaluar detalladamente las estructuras físicas y biológicas proporcionando unos 120 000 aumentos sobre la muestra. Las muestras a estudiar requieren una preparación compleja específica y la obtención de secciones ultrafinas mediante ultramicrotomía. La idoneidad de estas técnicas de preparación son decisivas en la calidad final de la imagen observada.

Las muestras fueron analizadas utilizando un aparato marca *Jeol, modelo 2010HT de 200kVolts*, con una ventana de berilio (Be) y λ de 0.00251Å. Para la muestra se utilizaron rejillas de cobre (Cu) recubiertas con carbón (C) de 300mesh.

3.4 Adsorción de nitrógeno por el método BET.

La técnica de adsorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores. Los datos obtenidos a partir de esta técnica son fiables a ciertas condiciones. Para establecer estas condiciones es necesario identificar los diferentes mecanismos de adsorción así como su dependencia con la porosidad y otros factores

La adsorción se produce cuando un gas se encuentra en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals (tipo London o dipolo-dipolo), con energías de 1 a 5kJmol^{-1} , produciéndose un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las de fase gaseosa, que depende de la presión del gas y la temperatura. El nitrógeno es uno de los gases más utilizados además de cubrir todo el intervalo de porosidad e interaccionar débilmente con la mayoría de las superficies estudiadas.

Las isothermas, ayudan a conocer el volumen adsorbido a una determinada presión, así como a calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc.

Para determinar isothermas de adsorción a 77 K se utilizan generalmente métodos volumétricos. Para ello, se introduce una cierta cantidad conocida de N_2 en un recipiente que contiene al adsorbente (una vez desgasificado de los gases que pueda tener adsorbidos).

El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio, construyéndose la isoterma de adsorción punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas, dejando tiempo suficiente para el equilibrio en cada punto.

Para determinar el área superficial y la distribución de poros, el vacío mínimo es de 10^{-4} Torr.

La clasificación de los poros según su medida, tomando como referencia la boca de poro es:

- microporo: inferiores a 20 Å
- mesoporo: de 20 a 500 Å
- macroporo: mayores de 500 Å

Las muestras fueron analizadas utilizando un aparato marca Gemini, modelo 2375 V5.01 con nitrógeno (N_2) como gas de adsorción, para conocer el área superficial y el volumen de poro de las muestras.

3.5 Análisis termogravimétrico (ATG).

La termogravimetría es un análisis térmico que informa sobre la evolución del peso de una muestra sólida de forma continua y cuantitativa, mientras la temperatura varía o se mantiene constante de forma controlada bajo una atmósfera particular.

A partir de la representación de la variación del peso en función de la temperatura (termograma) es posible identificar las diferentes etapas que tienen lugar durante la descomposición o transformación química de la muestra.

Las muestras fueron analizadas utilizando un *TGA 51 Thermogravimetric Analyzer, TA Instruments* para determinar la pérdida de peso a altas temperaturas, la temperatura más alta a la que se llegó fue 800°C.

En este trabajo se denominaron las muestras de acuerdo a la relación molar Li:Si inicial. Por ejemplo, la muestra 4:1 es aquella que fue formada por medio de una relación molar LiOH:H₂SiO₃ de 4:1.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS

El Li_2SiO_3 fue sintetizado mediante dos técnicas con propósitos comparativos; el método conocido de *reacción en estado sólido* [Pfeiffer 1998] y un nuevo método propuesto en este trabajo llamado *método a baja temperatura*. Aun cuando este último es parecido al ya mencionado previamente por Vollath y Co. [Vollath 1985], ellos utilizaron únicamente agua como solvente en la preparación del compuesto. Aquí, en cambio, se utilizaron soluciones con diferentes concentraciones de urea e hidróxido de amonio, además de la solución acuosa. El método de secado también fue diferente al propuesto por Vollath y Co., en esta tesis, se utilizó una parrilla a temperaturas menores de 100°C .

1) Síntesis de silicato de litio por reacción de estado sólido.

La figura 1, presenta el patrón de difracción de rayos X de la muestra obtenida por el método de estado sólido.

El producto obtenido fue un polvo color blanco. En la figura 1 se observa que, el producto predominante fue el Li_2SiO_3 (97%), como era de esperarse, debido a que los picos que se obtuvieron coinciden perfectamente con los picos reportados

en la tarjeta JCPDS 29-0829. Sin embargo, también se observa al compuesto Li_4SiO_4 (3%) con número de tarjeta; JCPDS 37-1472.

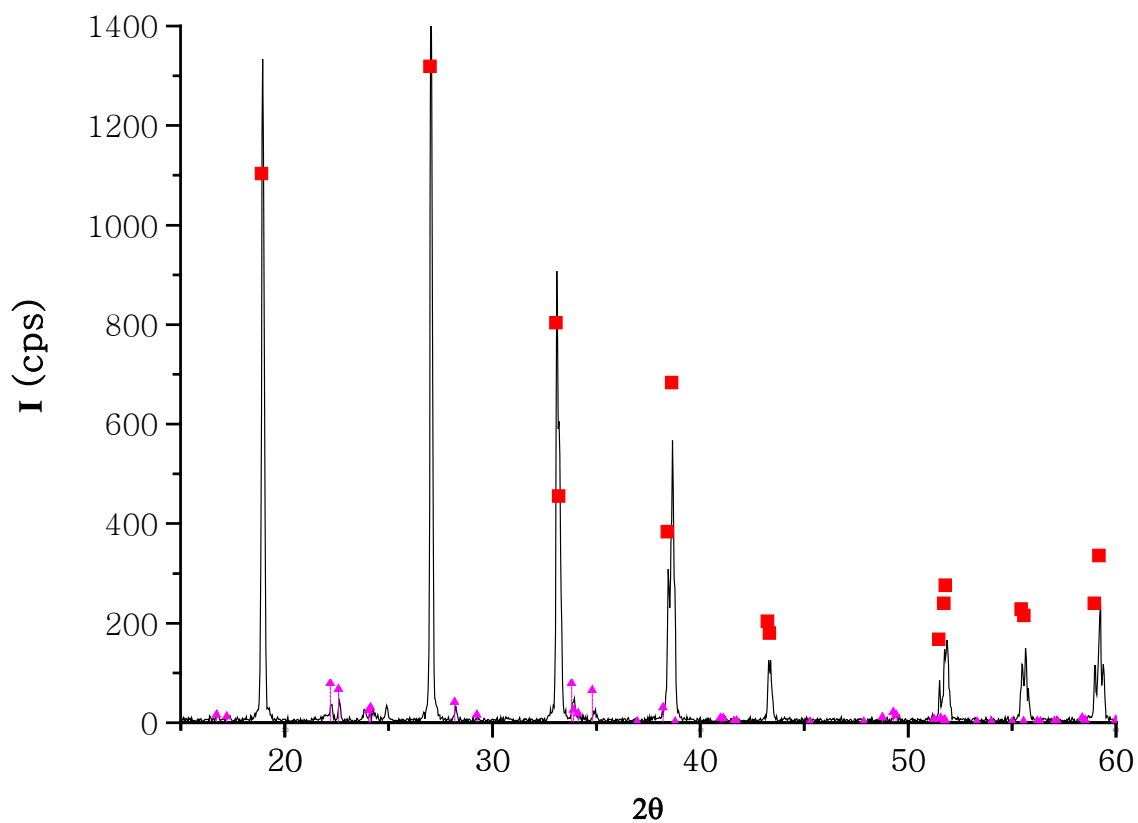


Figura 1. Patrón de difracción de rayos X del Li_2SiO_3 sintetizado por el método de estado sólido.

■ Li_2SiO_3 (JCPDS 29-0829).

▲ Li_4SiO_4 (JCPDS 37-1472).

2) Síntesis de silicato de litio por el método de baja temperatura.

Se hicieron reaccionar mezclas de diferentes relaciones molares de hidróxido de litio y ácido silícico, en diversos medios: HNO_3 concentrado, solución acuosa y soluciones de urea e hidróxido de amonio a diferentes concentraciones. En todos los casos se obtuvo un polvo color blanco.

En lo sucesivo se identificarán las relaciones molares de LiOH y H_2SiO_3 como Li:Si , así, las relaciones utilizadas en este trabajo son; 2:1, 3:1, 4:1 y 6:1.

2.1. Patrones de DRX de los silicatos obtenidos.

2.1.1. Silicato de litio en HNO_3 y agua.

Las mezclas de LiOH y H_2SiO_3 en una solución de HNO_3 concentrado produjeron sólo: nitrato de litio y cuarzo (los datos no se muestran).

La figura 2.1.1 muestra el patrón de difracción de la muestra 4:1 en agua. Esta figura muestra que la reacción no se llega a completar ya que se forma 26% de Li_2SiO_3 , 56% de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y 18% de Li_2CO_3 .

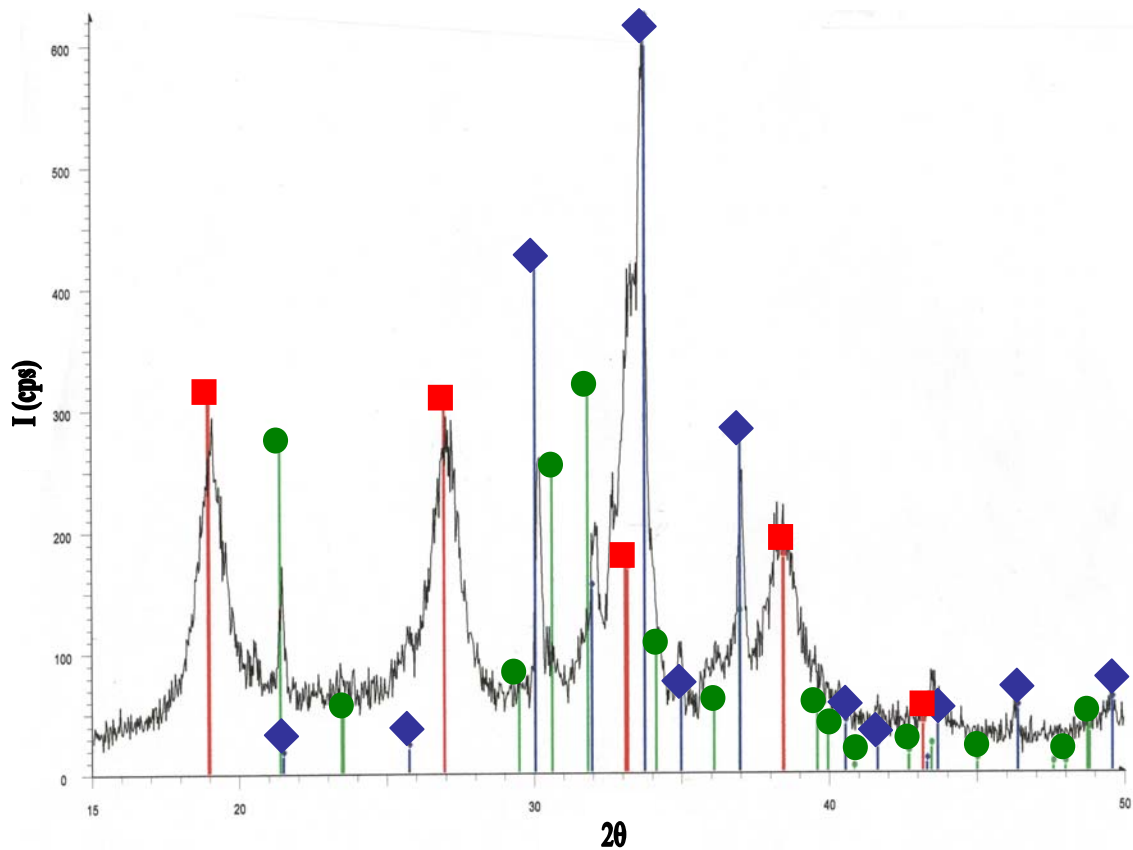


Figura 2.1.1. Patrón de difracción de rayos X del silicato de litio sintetizado con relación molar Li:Si; 4:1 en agua.

Donde:

- Li_2SiO_3 (JCPDS 29-0828).
- ◆ $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 25-486).
- Li_2CO_3 (JCPDS 22-1141).

El Li_2CO_3 se forma por la absorción de CO_2 en el LiOH residual.

2.1.2. Silicato de litio en soluciones de urea.

Los patrones de difracción de rayos X de los silicatos preparados en soluciones de urea se muestran de la figura 2.1.2A a la 2.1.2C y corresponden a las relaciones molares Li:Si; 2:1, 3:1, 4:1 y 6:1 en soluciones de urea de 1 a 4M.

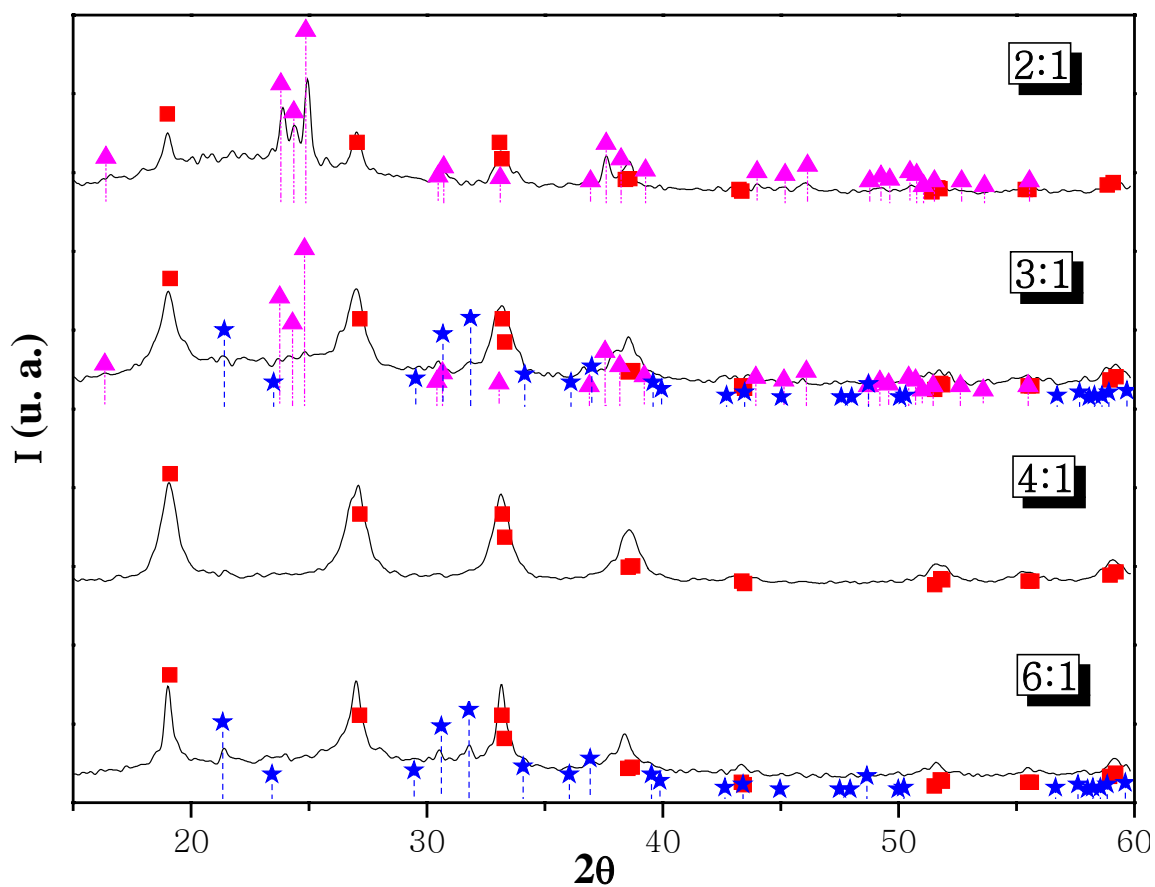


Figura 2.1.2A. Patrones de difracción de rayos X de silicatos de litio sintetizados con las relaciones molares Li:Si; 2:1, 3:1, 4:1 y 6:1 en urea 1M.

Donde:

- Li_2SiO_3 (JCPDS 29-0828).
- ★ Li_2CO_3 (JCPDS 22-1141).
- ▲ $\alpha\text{-Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (JCPDS 40-0376).

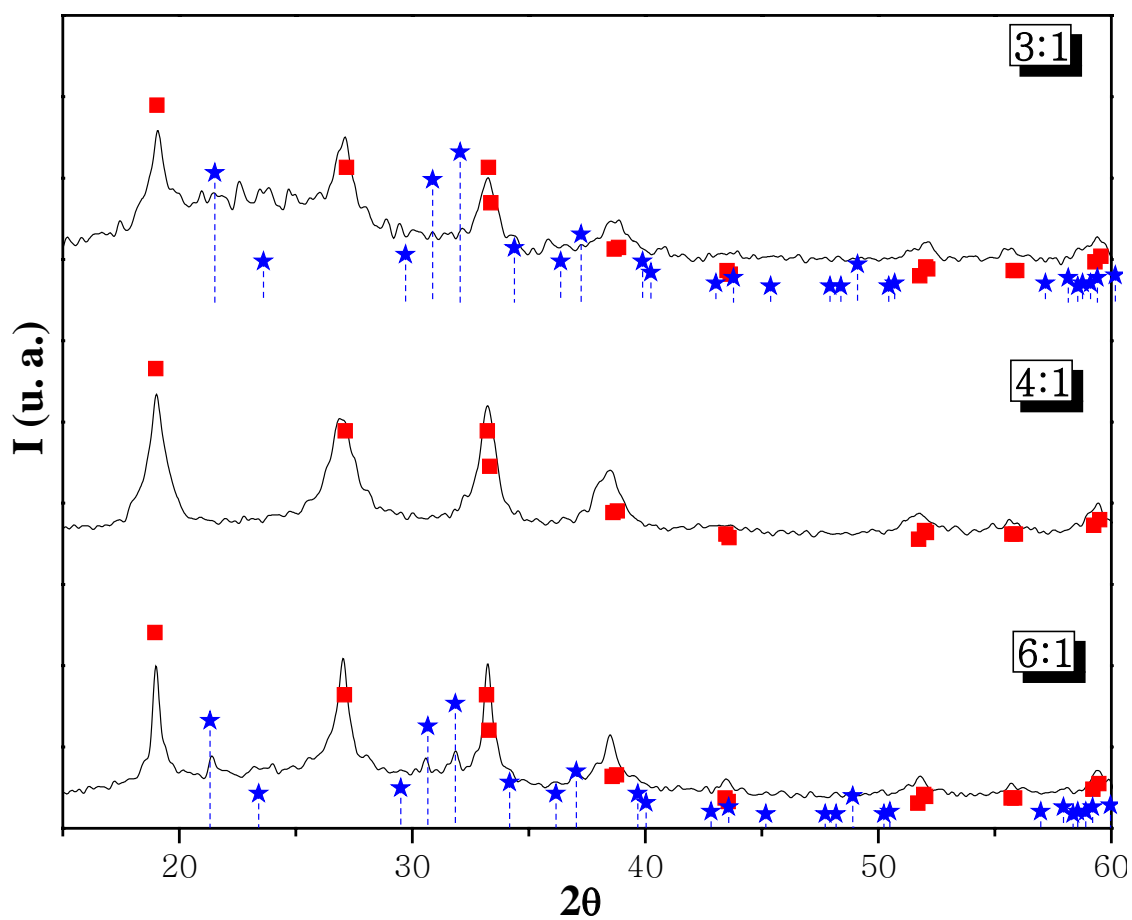


Figura 2.1.2B. Patrones de difracción de rayos X de silicatos de litio sintetizados con las relaciones molares Li:Si; 3:1, 4:1 y 6:1 en urea 2M.

Donde:

■ Li_2SiO_3 (JCPDS 29-0828).

★ Li_2CO_3 (JCPDS 22-1141).

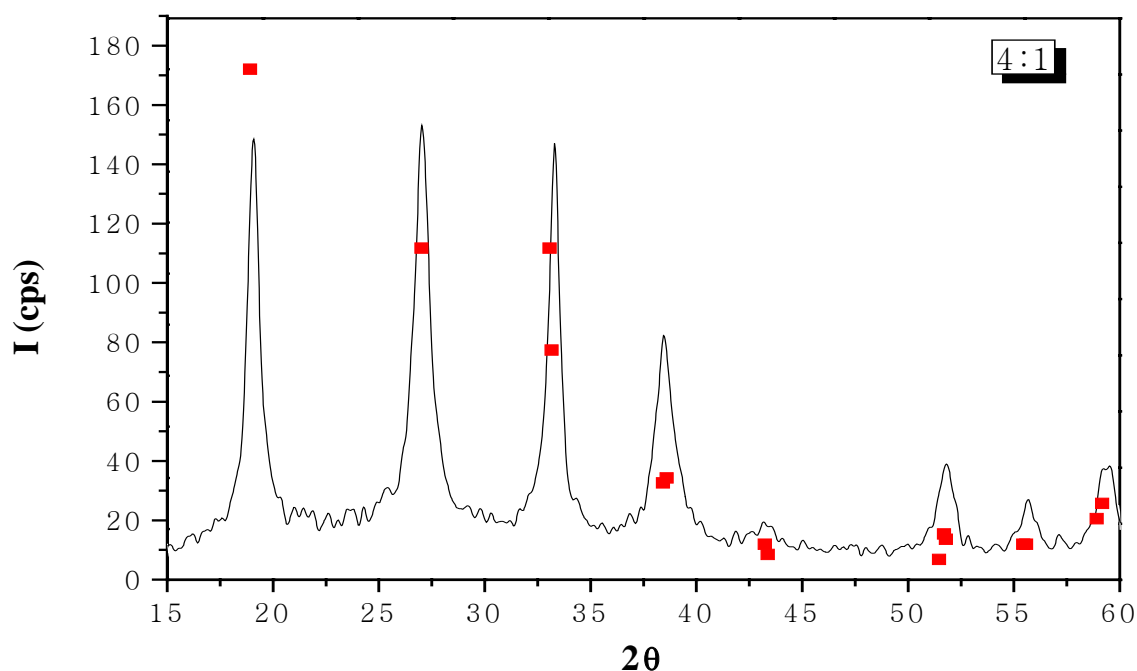


Figura 2.1.2C. Patrón de difracción de rayos X del silicato de litio sintetizado con relación molar Li:Si; 4:1 en urea 4M.

Donde:

■ Li₂SiO₃ (JCPDS 29-0828).

Además de los difractogramas mostrados, el patrón de difracción de rayos X de la muestra 6:1 en urea 10M, produjo solamente el 4% del silicato buscado (Li₂SiO₃) y el resto le correspondió a otros compuestos derivados de la descomposición de la urea, así como esta misma debido a su gran concentración.

La tabla 2.1.2-I muestra las distribuciones de los productos obtenidos en las síntesis de los silicatos analizados por DRX y mostrados en las figuras 2.1.2A a 2.1.2C.

Tabla 2.1.2-I. Porcentajes de compuestos formados mediante la síntesis de silicatos de litio a baja temperatura en urea.

Desviación standard: $\pm 6\%$

| Muestra | Concentración de urea (M) | Li₂SiO₃ (%) | α-Li₂Si₂O₅ (%) | Li₂CO₃ (%) | Amorfo (%) |
|----------------|----------------------------------|--|--|---|-------------------|
| 2:1 | 1 | 21 | 19 | 0 | 60 |
| 3:1 | 1 | 57 | 3 | 3 | 37 |
| 4:1 | 1 | 100 | 0 | 0 | 0 |
| 6:1 | 1 | 92 | 0 | 8 | 0 |
| 3:1 | 2 | 33 | 0 | 3 | 64 |
| 4:1 | 2 | 100 | 0 | 0 | 0 |
| 6:1 | 2 | 53 | 0 | 7 | 40 |
| 4:1 | 4 | 100 | 0 | 0 | 0 |

Las figuras 2.1.2A a 2.1.2C y la tabla 2.1.2-I, muestran que en todos los casos se obtiene Li₂SiO₃. En algunos casos, como en la muestra 2:1 en solución 1M de urea, el rendimiento es muy bajo (21%) formándose además α -Li₂Si₂O₅ (19%), así como material amorfo en mayor proporción (60%). El rendimiento del Li₂SiO₃ se incrementa al ir aumentando la relación molar Li:Si hasta obtener el Li₂SiO₃ puro

con una relación Li:Si = 4:1. Finalmente al aumentar aun más la cantidad de litio, la pureza disminuye.

El compuesto α -Li₂Si₂O₅, se presenta preferentemente en las muestras con bajo contenido de litio y urea, por ejemplo, 19% en la relación molar 2:1 y 3% en la relación 3:1, ambas en urea 1M. Se encontró un alto contenido del compuesto amorfo en todas las muestras con una relación baja de Li (2:1 y 3:1).

Debido a que las muestras con relación Li:Si 4:1, tanto en solución de urea 1M como en 2M, fueron los que produjeron mayor porcentaje de Li₂SiO₃, se estudió solamente la muestra 4:1 en solución 4M, que también, como las muestras anteriores produjo solamente Li₂SiO₃.

El tamaño de cristal de las muestras se obtuvo a partir de la ecuación de Debye-Sherrer [Uvarov 2006], empleando el ancho a la mitad de la altura de los picos y el ángulo θ obtenidos por DRX. Cabe aclarar que no se utilizó ningún filtro en el aparato para la separación de $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ de cada pico del difratograma, así como tampoco se eliminó el valor correspondiente al ancho del aparato en dichos picos. Con ello, los valores del tamaño de cristal calculados mediante la fórmula de Debye-Sherrer contienen un mismo error sistemático, garantizando la tendencia observada, no así los valores absolutos, los cuales serán ratificados o corregidos mediante el estudio de TEM.

Lo que se encontró fue que, existen mayores diferencias entre las distintas relaciones utilizadas de Li:Si con el mismo medio de reacción (tabla 2.1.2-II) que, manteniendo la misma relación Li:Si y variando el medio de reacción (tabla 2.1.2-III).

Tabla 2.1.2-II. Tamaño de cristal de las muestras obtenidas en urea 1M.

| Relación Li:Si | Tamaño de cristal Promedio (Å) |
|---------------------------|---|
| 2:1 | 91 |
| 3:1 | 58 |
| 4:1 | 78 |
| 6:1 | 152 |

Tabla 2.1.2-III. Tamaño de cristal de las muestras obtenidas con una relación Li:Si de 4:1.

| Medio de reacción | Tamaño de cristal promedio (Å) |
|------------------------------|---|
| Urea 1M | 78 |
| Urea 2M | 71 |
| Urea 4M | 90 |

2.1.3. Silicato de litio en soluciones de hidróxido de amonio

Los patrones de difracción de rayos X de los silicatos preparados en soluciones de hidróxido de amonio se muestran de la figura 2.1.3A a la 2.1.3C y corresponden a las relaciones molares 3:1, 4:1, 6:1 en soluciones de hidróxido de amonio de 10^{-6} , 10^{-4} y 10^{-2} M.

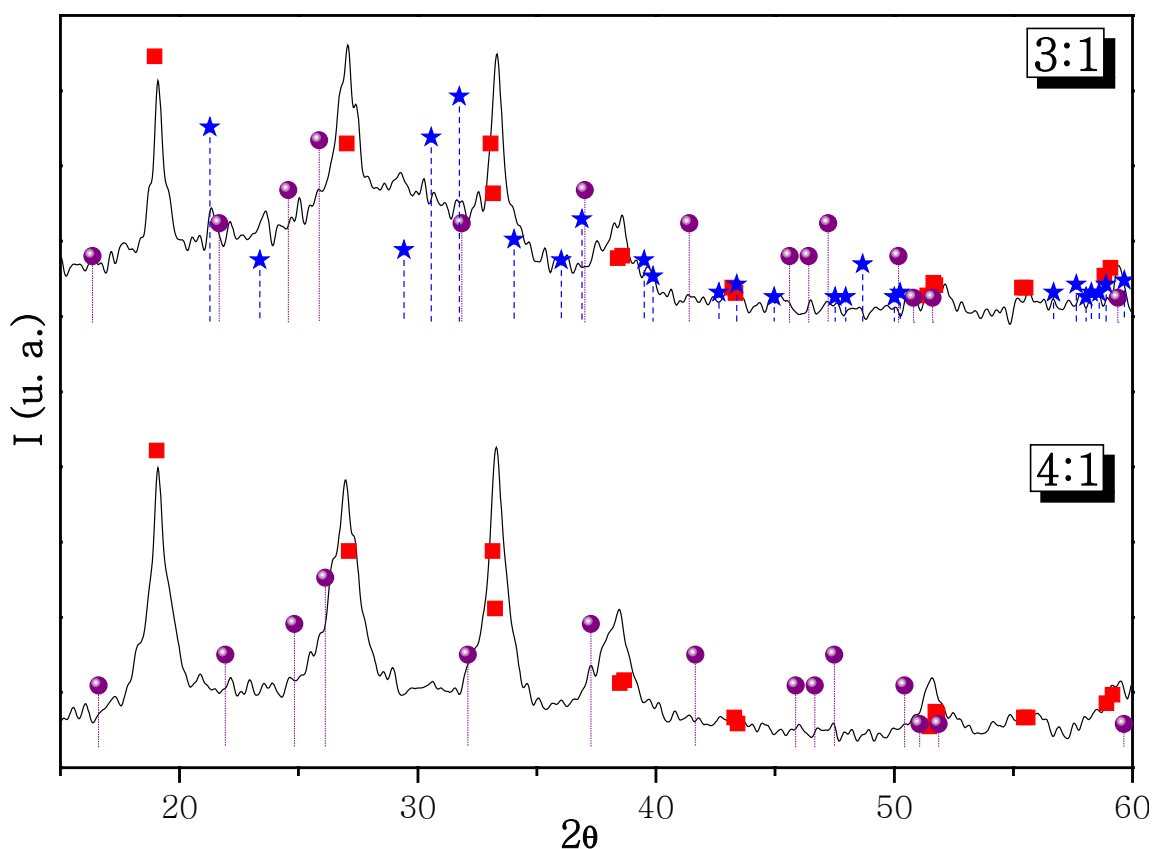


Figura 2.1.3A. Patrones de difracción de rayos X de silicatos de litio sintetizados con relaciones molares Li:Si; 3:1 y 4:1 en $\text{NH}_4\text{OH } 10^{-6}\text{M}$.

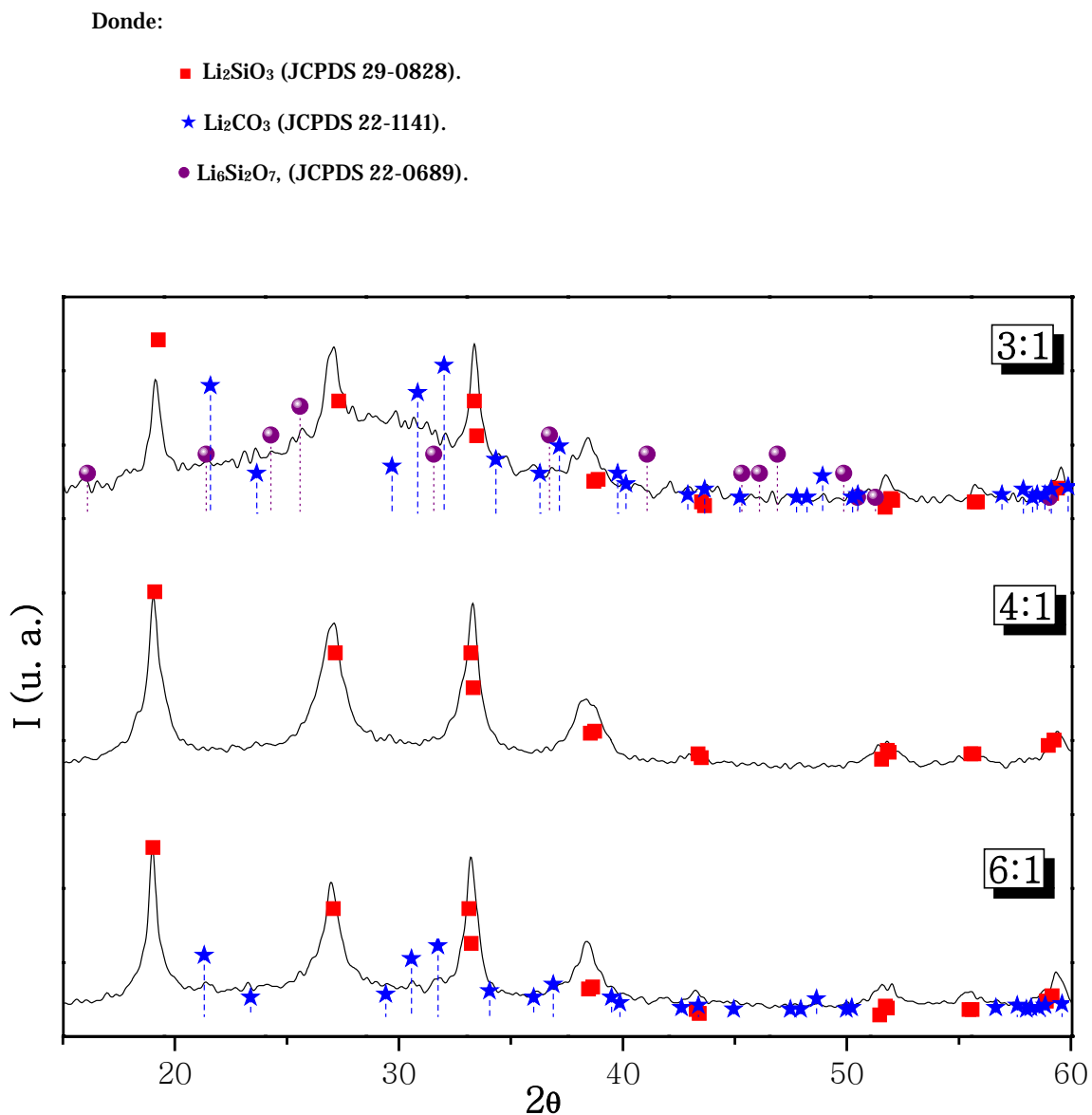


Figura 2.1.3B. Patrones de difracción de rayos X de silicatos de litio sintetizados con relaciones molares Li:Si; 3:1, 4:1 y 6:1 en $\text{NH}_4\text{OH } 10^{-4}\text{M}$.

Donde:

- Li_2SiO_3 (JCPDS 29-0828).
- ★ Li_2CO_3 (JCPDS 22-1141).
- $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (JCPDS 22-0689).

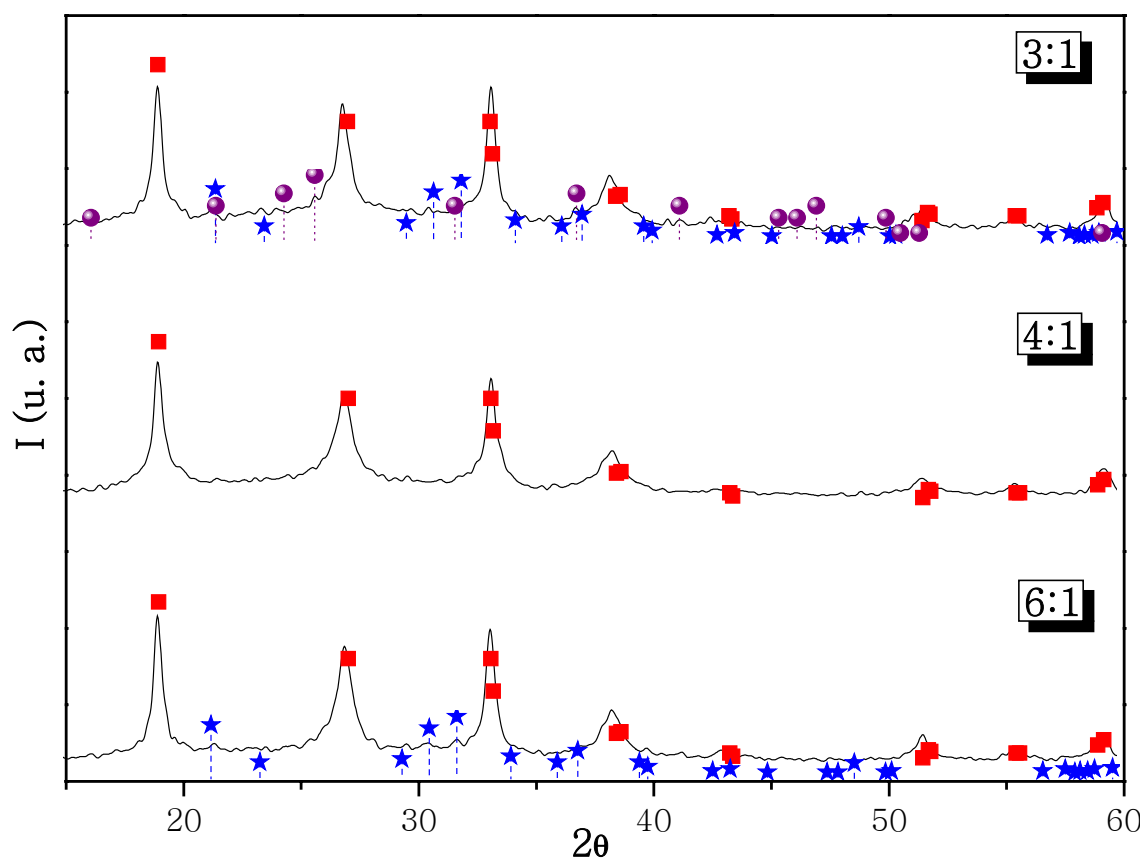


Figura 2.1.3C. Patrones de difracción de rayos X de silicatos de litio sintetizados con relaciones molares Li:Si; 3:1, 4:1 y 6:1 en $\text{NH}_4\text{OH } 10^{-2}\text{M}$.

Donde:

- Li_2SiO_3 (JCPDS 29-0828).
- ★ Li_2CO_3 (JCPDS 22-1141).
- $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, (JCPDS 22-0689).

La tabla 2.1.3-I muestra la distribución de los productos obtenidos en las muestras de las figuras anteriores, realizadas en solución de hidróxido de amonio.

Tabla 2.1.3-I. Porcentajes de compuestos formados mediante la síntesis de silicatos de litio a baja temperatura en hidróxido de amonio.

Desviación standard: $\pm 6\%$.

| Muestra | Concentración de NH₄OH (M) | Li₂SiO₃ (%) | Li₆Si₂O₇ (%) | Li₂CO₃ (%) | Amorfo (%) |
|----------------|--|--|--|---|-------------------|
| 3:1 | 10 ⁻⁶ | 24 | 3 | 3 | 70 |
| 4:1 | 10 ⁻⁶ | 61 | 3 | 0 | 36 |
| 3:1 | 10 ⁻⁴ | 24 | 3 | 0 | 73 |
| 4:1 | 10 ⁻⁴ | 62 | 0 | 0 | 38 |
| 6:1 | 10 ⁻⁴ | 68 | 0 | 3 | 29 |
| 3:1 | 10 ⁻² | 64 | 3 | 3 | 30 |
| 4:1 | 10 ⁻² | 64 | 0 | 0 | 36 |
| 6:1 | 10 ⁻² | 69 | 0 | 3 | 28 |

Es notable que, al igual que en el caso de la urea, el rendimiento del Li₂SiO₃ en las reacciones con soluciones de NH₄OH, se incrementa al ir aumentando la relación molar Li:Si, sin embargo, en este caso, nunca llega al máximo rendimiento como se vio en la urea con relaciones molares Li:Si de 4:1.

En varias muestras de la solución de NH₄OH se encontró 3% del compuesto Li₆Si₂O₇, el cual desaparece al aumentar la relación Li:Si y la concentración del

NH_4OH . Así también se observó la presencia del Li_2CO_3 en algunas muestras independiente de la concentración del NH_4OH .

En la solución de NH_4OH se obtiene un alto contenido del compuesto amorfo en todas las muestras el cual va disminuyendo al aumentar la relación Li:Si sin llegar a desaparecer.

El tamaño de cristal de las muestras se obtuvo de la misma manera que los productos obtenidos en urea. Lo que se encontró en este caso fue que, manteniendo la misma relación Li:Si y variando el medio de reacción (tabla 2.1.3-II), el tamaño de cristal promedio va en aumento, al aumentar la concentración del NH_4OH .

Tabla 2.1.3-II. Tamaño de cristal de las muestras obtenidas con una relación Li:Si de 4:1.

| Concentración del medio de reacción NH_4OH (M) | Tamaño de cristal promedio (Å) |
|--|---------------------------------------|
| 10^{-6} | 66 |
| 10^{-4} | 77 |
| 10^{-2} | 107 |

2.2. *Análisis por MEB.*

Se analizaron por MEB, aquellos silicatos de litio obtenidos con la relación molar de mayor eficiencia (4:1), uno con relación 6:1 y otro sintetizado en estado sólido a modo de comparación.

La figura 2.2A corresponde al compuesto Li_2SiO_3 obtenido por el método de reacción en estado sólido.

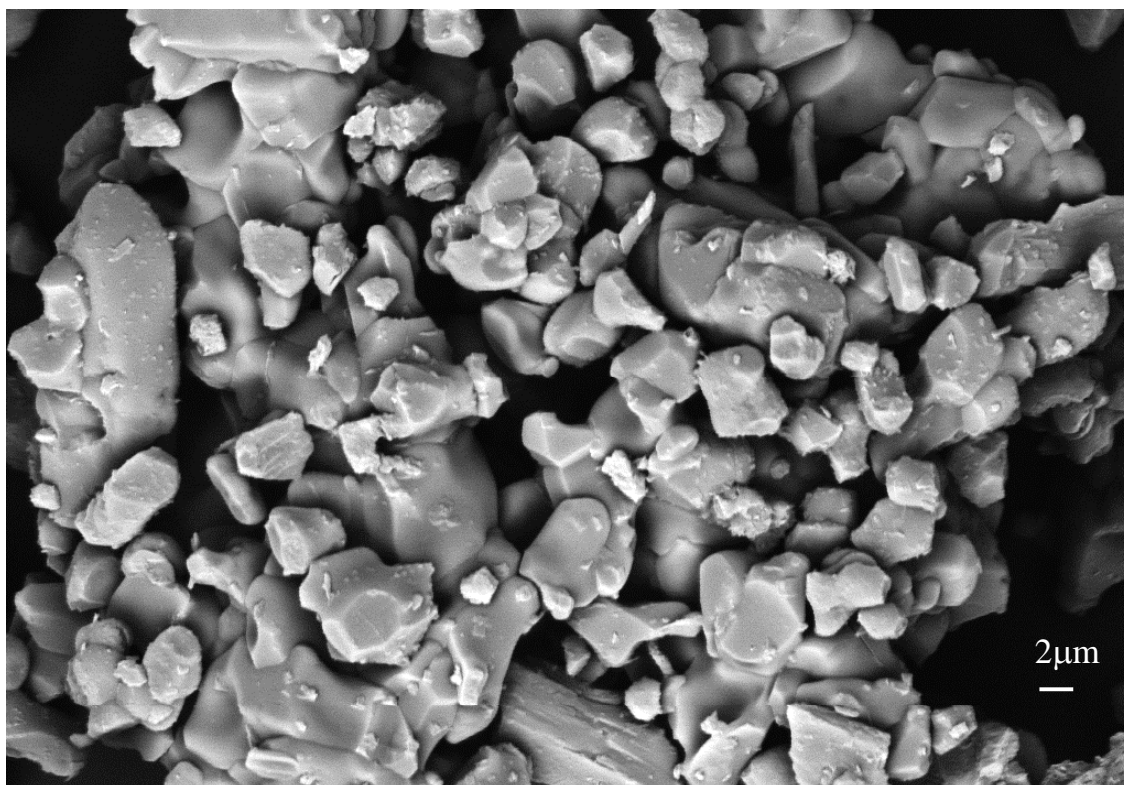


Fig. 2.2A. Micrografía de los silicatos obtenidos por la reacción de estado sólido.

En esta figura (2.2A), se observa al silicato de litio como partículas irregulares y poliédricas muy densas, donde el tamaño promedio varía entre 4 y 5 μm mientras que los aglomerados son de hasta 86 μm en promedio. Además se puede observar claramente que muchas de las partículas se encuentran sinterizadas.

Las figuras de 2.2B1 a 2.2B5 corresponden al mismo compuesto (Li_2SiO_3) sintetizado por el método a baja temperatura.

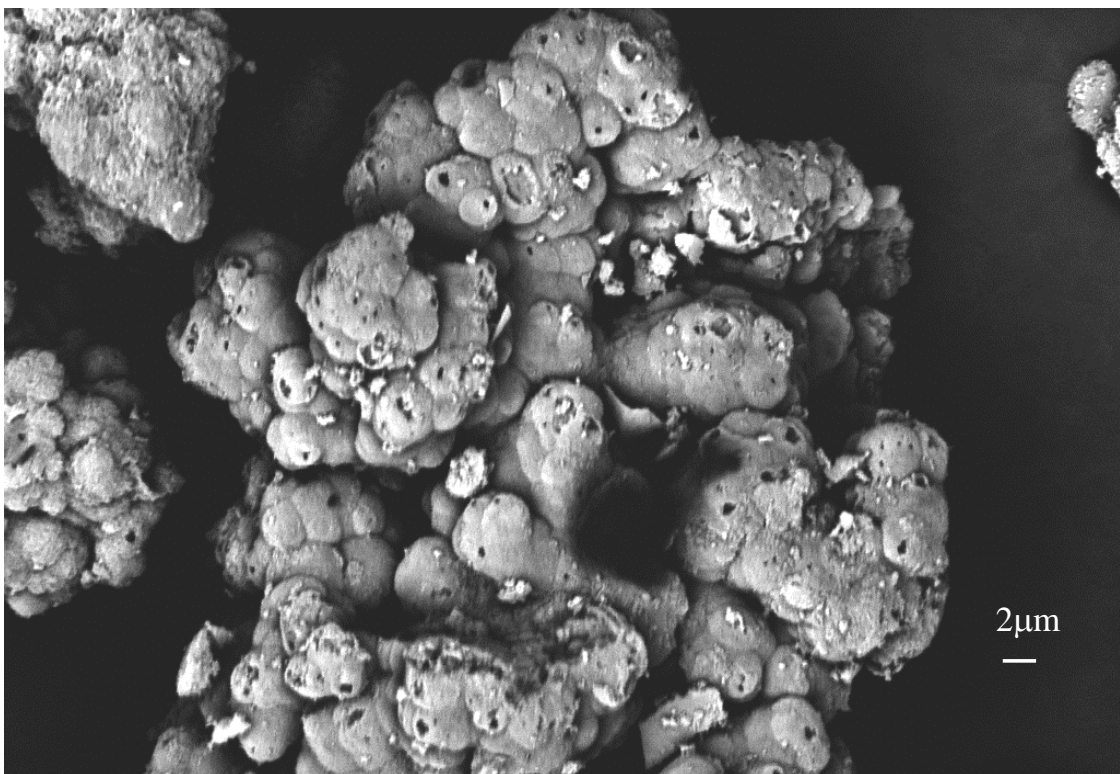


Fig. 2.2B1. Micrografía de los silicatos obtenidos por el método de baja temperatura con relación molar 4:1 en urea 1M.

En la figura 2.2B1 se muestra el compuesto puro por DRX de Li_2SiO_3 con una relación Li:Si; 4:1 en urea 1M formado por el método a baja temperatura, donde, se alcanza a observar que las partículas son huecas, semiesféricas y con tamaño de partícula variado, entre 2 y 6 μm , las cuales forman grandes aglomerados (77 μm aprox.). Así mismo, al realizar una mayor ampliación se observa claramente la presencia de texturas de tipo rugoso (Fig. 2.2B1-a y 2.2B1-b).

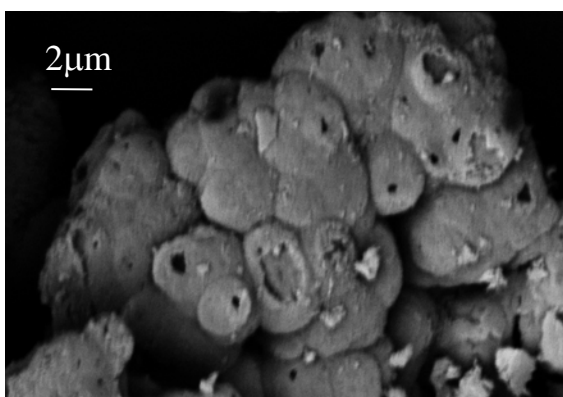


Fig. 2.2B1-a. Micrografía de los silicatos obtenidos por el método de baja temperatura con relación molar 4:1 en urea 1M a 15 000x.

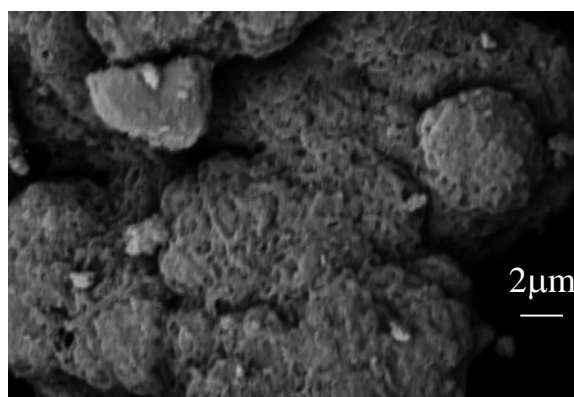


Fig. 2.2B1-b. Micrografía de los silicatos obtenidos por el método de baja temperatura con relación molar 4:1 en urea 1M a 15 000x.

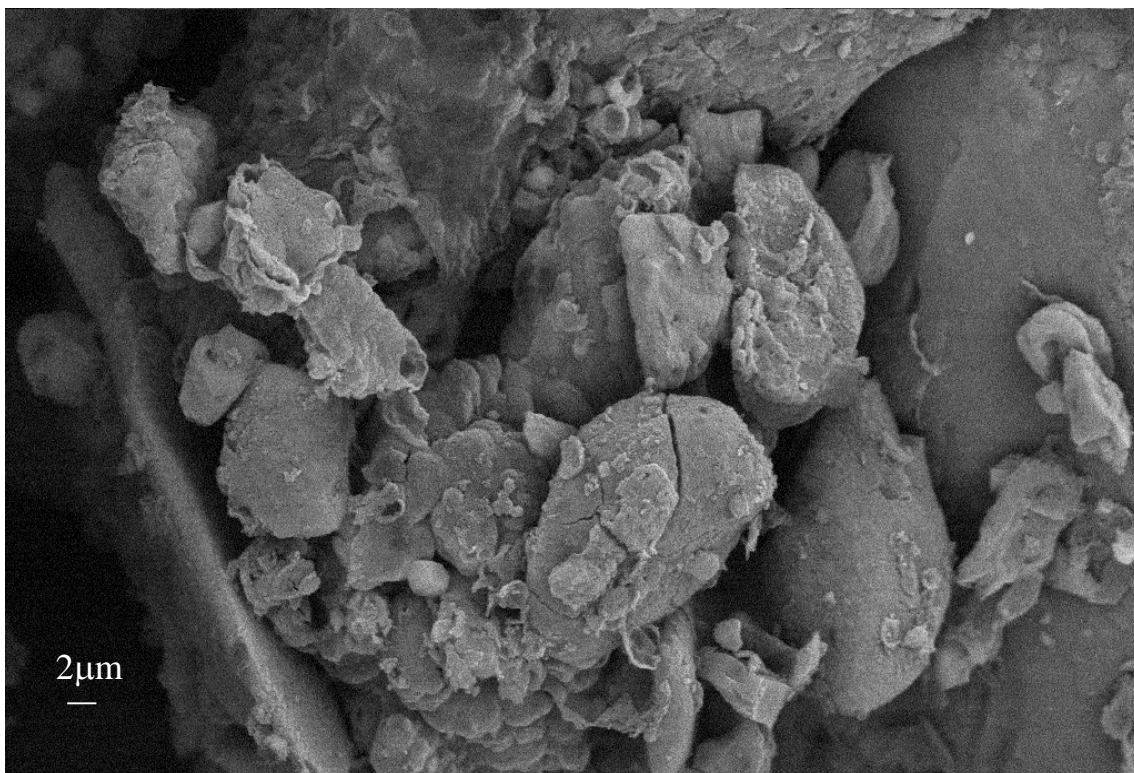


Fig. 2.2B2. Micrografía de los silicatos obtenidos por el método de baja temperatura con relación molar 4:1 en urea 2M.

La figura 2.2B2, representa la micrografía del Li_2SiO_3 4:1 puro por DRX en urea 2M. Se observa que las partículas son igualmente huecas y aglomeradas. La diferencia con la muestra anterior (Fig. 2.2B1) es que ésta presenta una superficie lisa. Su tamaño de partícula se encuentra entre 5 y 6 μm , con aglomerados de mayor tamaño (200 μm aprox.).

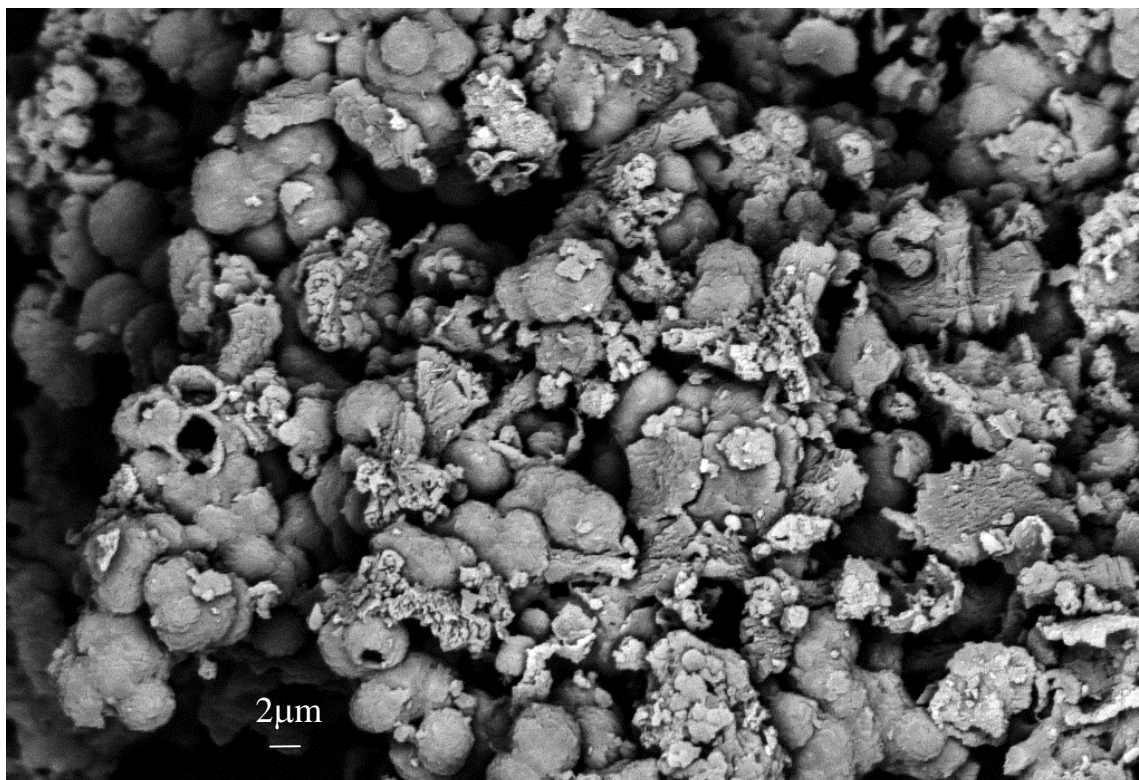


Fig. 2.2B3. Micrografía de los silicatos obtenidos por el método de baja temperatura con relación molar 6:1 en urea 2M.

En la figura 2.2B3 se muestra al Li_2SiO_3 6:1 en urea 2M. Se observa que las partículas son huecas, semiesféricas, y aglomeradas. Su tamaño de partícula varía entre 3 y 4 μm y los aglomerados son de 164 μm aproximadamente.

La diferencia de las figuras anteriores con ésta, es que aquí existen dos tipos de partículas; una semiesférica, probablemente del Li_2SiO_3 (53%) y otra de tamaño mucho más pequeño, con mayor brillo y polimorfa, probablemente del compuesto amorfo (40%) [Goldstein 1992]. El 7% restante que corresponde al Li_2CO_3 , sin

embargo, es tan poco que se confunde con las partículas del cerámico y por ello sólo se distinguen dos tipos de partículas en lugar de tres como se esperaría.

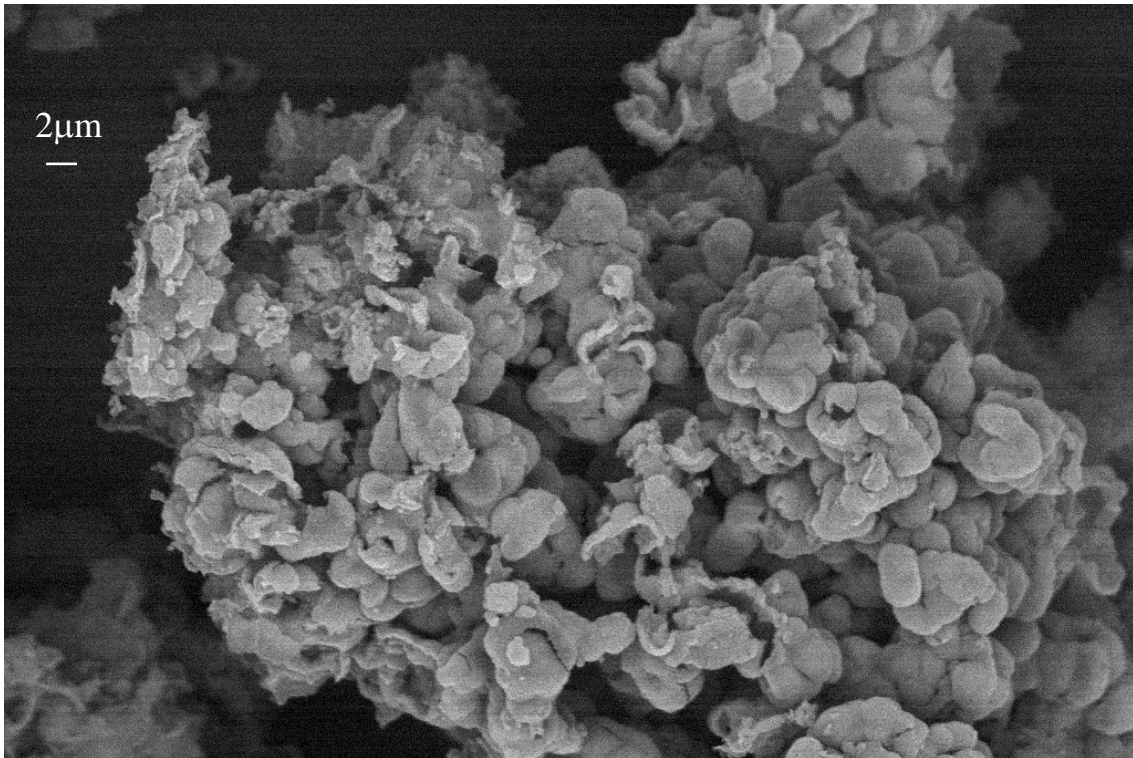


Fig. 2.2B4. Micrografía de los silicatos obtenidos por el método de baja temperatura con relación molar 4:1 en $\text{NH}_4\text{OH } 10^{-6}\text{M}$.

En la figura 2.2B4, de la muestra 4:1 en $\text{NH}_4\text{OH } 10^{-6}\text{M}$, se detecta que las partículas ya no son huecas, aunque continúan aglomeradas y siendo semiesféricas, su tamaño de partícula varía entre 3 y 4 μm y los aglomerados son de 126 μm aproximadamente.

Al igual que en la figura anterior existen dos tipos de partículas; una semiesférica, probablemente Li_2SiO_3 (61%) y otra de tamaño más pequeño, con mayor brillo y polimorfa, probablemente del compuesto amorfo (39%) nuevamente.

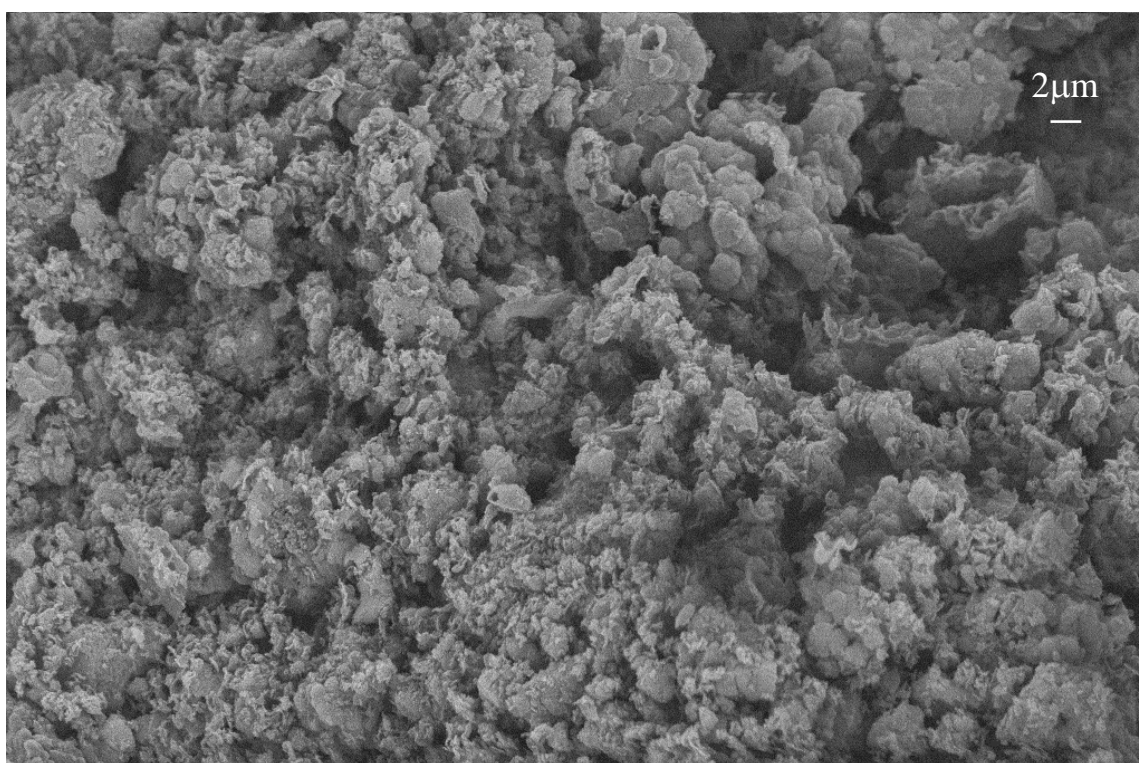


Fig. 2.2B5. Micrografía de los silicatos obtenidos por el método de baja temperatura con relación molar 4:1 en $\text{NH}_4\text{OH } 10^{-2}\text{M}$

En la figura 2.2B5 se muestra que las partículas de la muestra 4:1 en $\text{NH}_4\text{OH } 10^{-2}\text{M}$, no son huecas, sin embargo, siguen aglomeradas (entre 215 y 216 μm) y siendo semiesféricas, el tamaño de las partículas es menor que en las muestras anteriores (entre 1 y 2 μm).

2.3. *Análisis por MET.*

La muestra sintetizada con una relación molar Li:Si de 4:1 en urea 2M (muestra de Li_2SiO_3 pura de acuerdo al difractograma de rayos X) fue analizada por MET. Lo que se observó en la imagen obtenida de campo claro (Fig. 2.3A) fue que, las partículas esféricas observadas por SEM están compuestas por múltiples partículas en forma de finos filamentos de 200 nm de largo por 25 nm de ancho en promedio. Además, se puede observar la presencia de una gran cantidad de poros generados por el entrecruzamiento de los filamentos de Li_2SiO_3 .

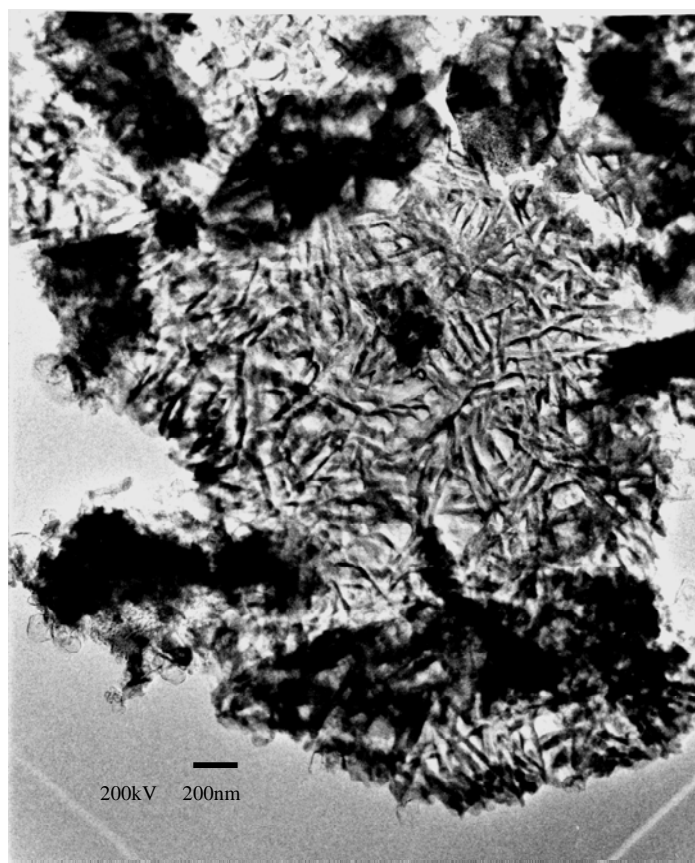


Fig. 2.3A. Imagen de MET del Li_2SiO_3 obtenido por el método de baja temperatura con relación molar 4:1 en urea 2M a un aumento de 20 000X.

Al realizar un mayor aumento a dicha muestra (Fig. 2.3B), se observó la frontera de los filamentos la cual contiene múltiples rugosidades de diversas formas.



Fig. 2.3B. Imagen de MET del Li_2SiO_3 obtenido por el método de baja temperatura con relación molar 4:1 en urea 2M a un aumento de 120 000X

2.4. Adsorción de nitrógeno (método BET).

Se determinó el área superficial de las muestras con mayor contenido de Li_2SiO_3 . Las figuras 2.4A y B muestran la variación tanto del área superficial como del volumen de poro en función de la concentración de urea y del NH_4OH respectivamente.

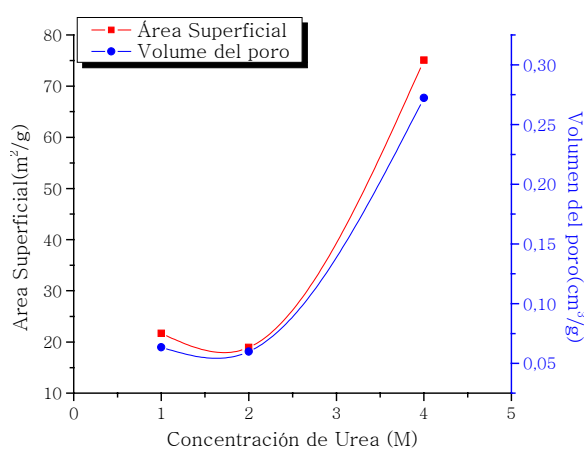


Fig. 2.4A. Área superficial y volumen de poro de la muestra 4:1 a diferentes concentraciones de urea.

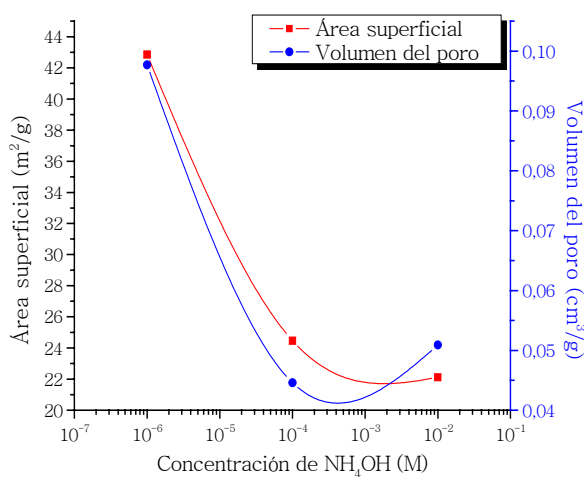


Fig. 2.4B. Área superficial y volumen de poro de la muestra 4:1 a diferentes concentraciones de NH_4OH .

La figura 2.4A muestra que, el metasilicato sintetizado en la solución de urea 4M es el que tiene mayor área superficial y volumen de poro. En aquellos sintetizados en soluciones de menor concentración, el área superficial y el volumen de poro disminuyen.

La figura 2.4B muestra que, en general, a mayor concentración de NH_4OH , es menor tanto el área superficial como el volumen de poro. En este caso, utilizando NH_4OH , el área superficial fue de tan solo la mitad del valor obtenido al utilizar urea.

Por otro lado, el área superficial obtenida para la muestra de Li_2SiO_3 preparadas por química del estado sólido fue de tan solo $0.0662 \text{ m}^2/\text{g}$, lo cual es 4 órdenes de magnitud menor a las muestras preparadas por este nuevo método de síntesis.

2.5. Análisis termogravimétrico (ATG).

Se determinó por ATG la pérdida de peso en función de la temperatura, dentro de un intervalo de 25 a 800°C de las muestras con mayor contenido de Li_2SiO_3 obtenidas por el método en estado sólido y el de baja temperatura. Las figuras de 2.5A a 2.5C muestran el porcentaje de la pérdida de peso en función de la temperatura de las diferentes muestras analizadas.

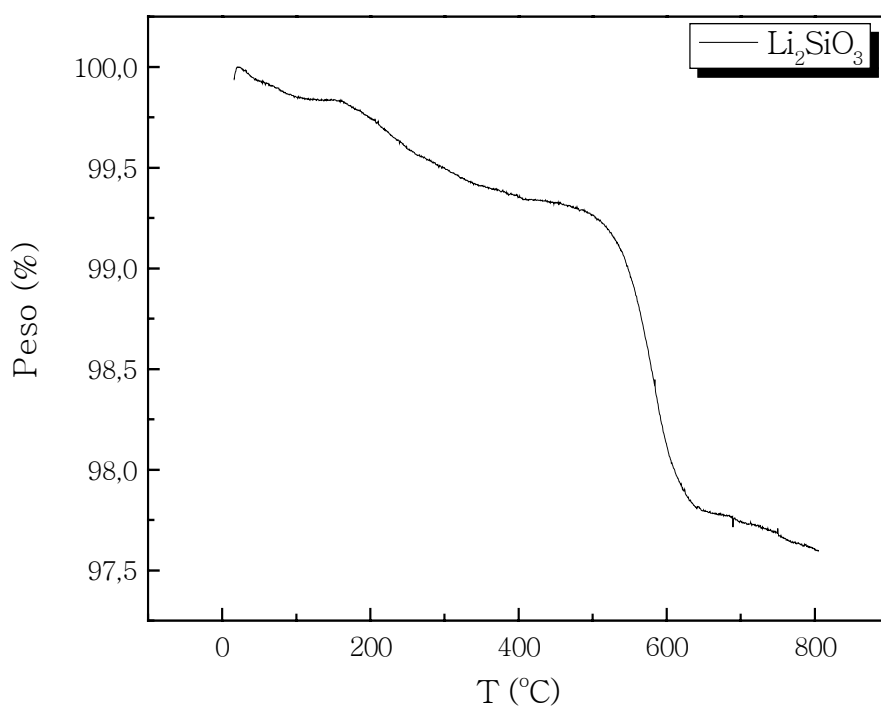


Fig. 2.5A. Termograma de los silicatos obtenidos por el método de estado sólido.

El Li_2SiO_3 preparado por química del estado sólido (figura 2.5A) presenta tres pérdidas de peso, aunque de muy bajo porcentaje. La primera pérdida de peso se encuentra entre 25 y 110 $^\circ\text{C}$ con un porcentaje de tan sólo el 0.2%, la cual corresponde a la deshidratación de la muestra [Kawamura 1992]. La segunda pérdida de peso (0.5%) se observa entre 170 y 410 $^\circ\text{C}$, atribuible a la deshidroxilación del material [Valenzuela 1996, Brown 2001,]. Finalmente, la tercera pérdida de peso se encuentra entre 500 y 650 $^\circ\text{C}$, perdiendo solamente 1.5% en peso debido a una descarbonación generada por la descomposición del Li_2CO_3 [Lu 2000].

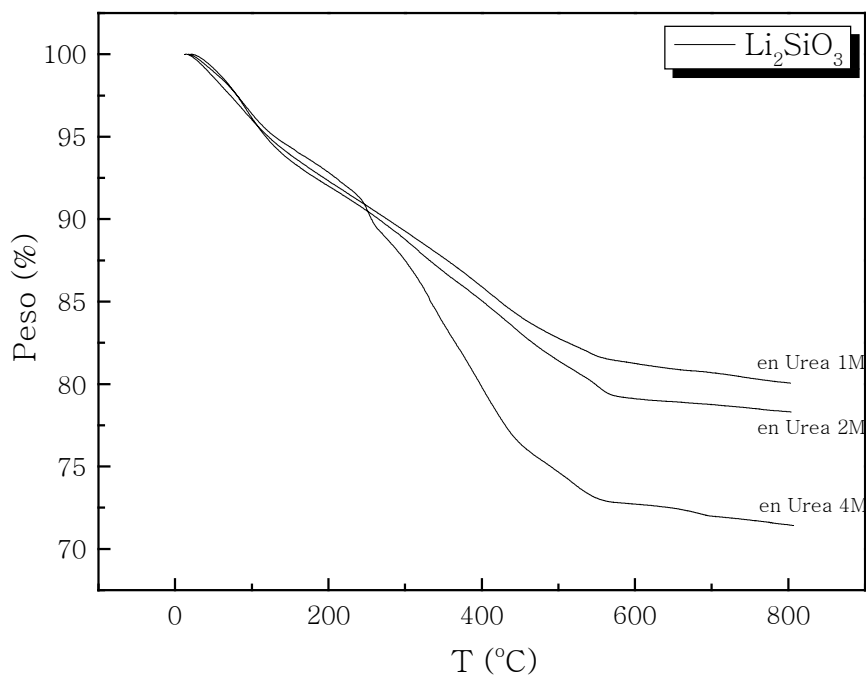


Fig. 2.5B. Termogramas de los silicatos obtenidos por el método de baja temperatura con relación molar 4:1 en urea; 1, 2 y 4M.

Tabla 2.5. Porcentaje de pérdida de peso de los silicatos obtenidos por el método de baja temperatura con relación molar 4:1 a diferentes concentraciones de urea.

| Urea (M) | Pérdida de peso (%) | | |
|----------|---------------------|-----------|-----------|
| | 20-125°C | 125-560°C | 560-800°C |
| 1 | 5 | 13.5 | 1.5 |
| 2 | 5 | 15.5 | 1.5 |
| 4 | 5 | 22 | 1.5 |

La figura 2.5B presenta los termogramas obtenidos en diferentes soluciones de urea. El porcentaje de cada una de las pérdidas de peso se observan en la tabla 2.5. Los termogramas junto con la tabla, muestran que las pérdidas de peso son iguales al cambiar la concentración de urea, excepto en el intervalo de temperatura de 125 y 560°C. Esto es debido al aumento de residuos orgánicos de urea que permanece en la muestra. Por el contrario, las pérdidas de peso entre 20-125°C y entre 560-800°C corresponden a la deshidratación y a la descarbonatación generada por la descomposición del Li_2CO_3 presente en la muestra, respectivamente.

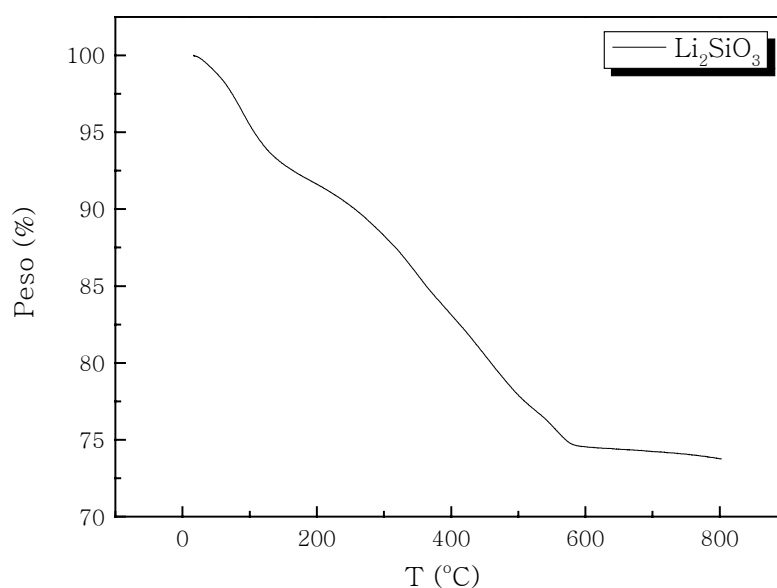


Fig. 2.5C. Termograma de los silicatos obtenidos por el método de baja temperatura con relación molar 4:1 en $\text{NH}_4\text{OH } 10^{-2}\text{M}$.

La figura 2.5C presenta tres pérdidas de peso. La primera (6%) se encuentra entre 20 y 125°C y corresponde a la deshidratación del agua adsorbida en la

muestra. La segunda pérdida de peso (19%) está entre 125 y 580°C, fue generada por un proceso de deshidroxilación, y finalmente, la tercera pérdida de peso (1%) está entre 580 y 800°C ocasionado por la descomposición del Li_2CO_3 presente en la muestra.

3) Efecto del tiempo transcurrido en las muestras con relación Li:Si 4:1.

En las figuras 3A y B, se compararon los difractogramas de las muestras sintetizadas en el momento y después de 196 días de haber sido obtenidas, con una relación molar Li:Si de 4:1 en urea 4M y en $\text{NH}_4\text{OH } 10^{-2}\text{M}$ respectivamente.

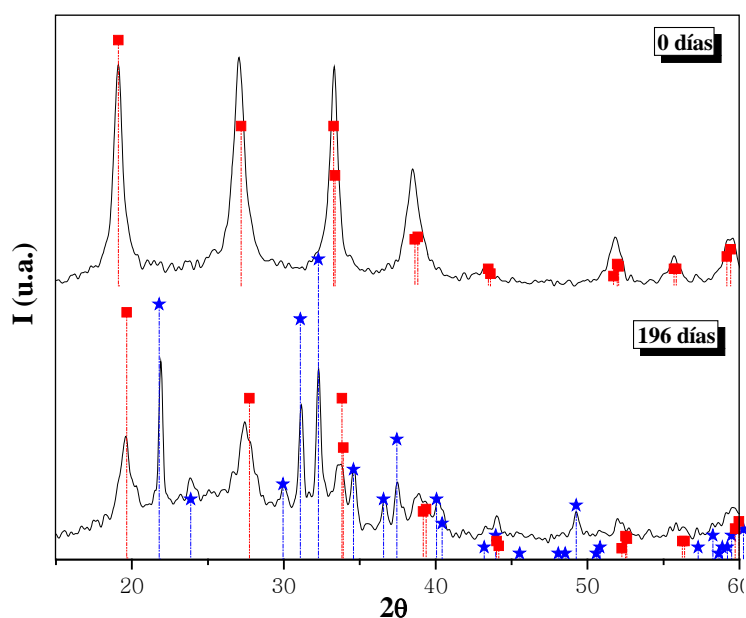


Figura 3A. Patrones de difracción de rayos X de silicatos de litio sintetizados con relación molar Li:Si; 4:1 en urea 4M al sintetizarlo (0 días) y después de 196 días.

Donde:

■ Li_2SiO_3

★ Li_2CO_3 (JCPDS 22-1141)

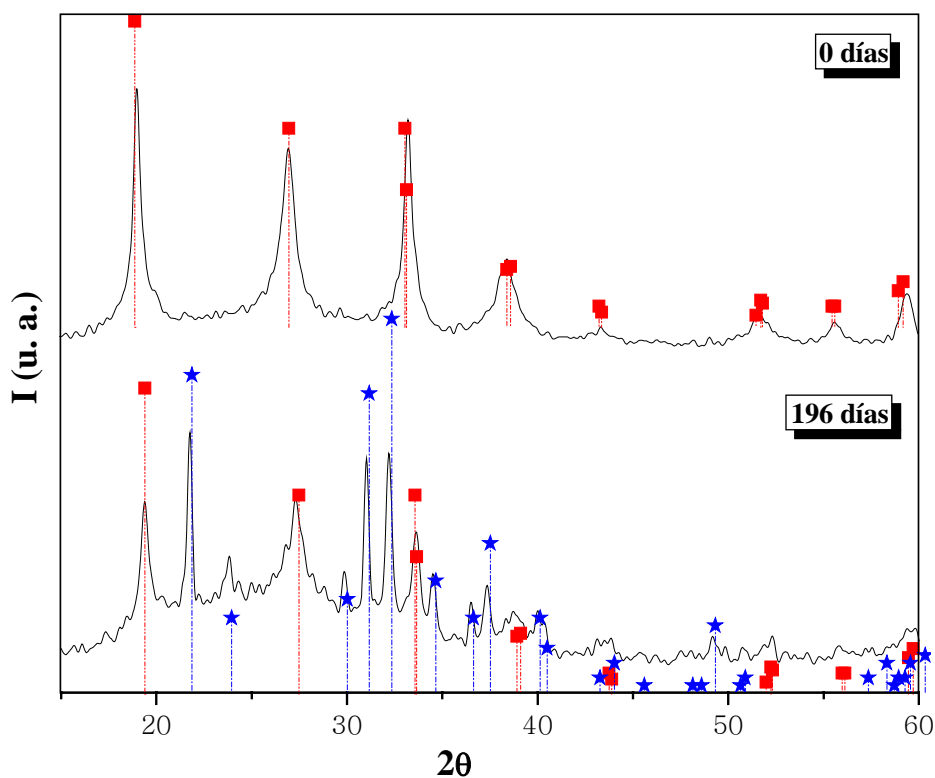


Figura 3B. Patrones de difracción de rayos X de silicatos de litio sintetizados con relación molar Li:Si; 4:1 en $\text{NH}_4\text{OH } 10^{-2}\text{M}$ al sintetizarlo (0 días) y después de 196 días.

Donde:

■ Li_2SiO_3

★ Li_2CO_3 (JCPDS 22-1141)

La tabla 3-I muestra una comparación de la distribución de los productos obtenidos en las muestras de las figuras anteriores.

Tabla 3-I. Porcentajes de los compuestos formados mediante la síntesis de silicatos de litio a baja temperatura con relación Li:Si 4:1, en función del tiempo transcurrido después de su preparación.

Desviación standard: $\pm 6\%$.

| Solución | Tiempo (días) | Li₂SiO₃ (%) | α-Li₂Si₂O₅ (%) | Li₂CO₃ (%) | Otros (%) | Amorfo (%) |
|--|--------------------------|--|--|---|----------------------|-----------------------|
| Urea 4M | 0 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Urea 4M | 196 | 39 | 0 | 33 | 0 | 28 |
| NH ₄ OH 10 ⁻² M | 0 | 64 | 0 | 0 | 0 | 36 |
| NH ₄ OH 10 ⁻² M | 196 | 27 | 0 | 25 | 0 | 48 |

Las figuras (3A y B) y la tabla 3-I muestran que, aun cuando las muestras inicialmente se encontraban puras por DRX, con el tiempo se formó Li₂CO₃ y un compuesto amorfo (presumiblemente SiO₂) independientemente de la solución utilizada para su síntesis.

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS DE RESULTADOS

1) Síntesis del silicato de litio en HNO₃ y agua.

En medio ácido, el pH de la solución aumenta de 1 a 6 debido a la neutralización de los protones con los iones hidróxido del LiOH. En estas condiciones no se forma el Li₂SiO₃, en su lugar se obtiene una mezcla de LiNO₃ y SiO₂ (cuarzo).

Lo anterior se puede explicar considerando el diagrama de distribución de especies químicas de la figura 1.A donde se tiene SiO₂ precipitado en la solución, iones de NO₃⁻ y Li⁺ disueltos, formando durante el proceso de secado LiNO₃, compuesto observado en el espectro de difracción de rayos X. Por lo que el modelo ajusta bien a los resultados obtenidos.

El diagrama de distribución de especies químicas fue obtenido mediante el programa de cómputo MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms). [Puigdomenech, 1983].

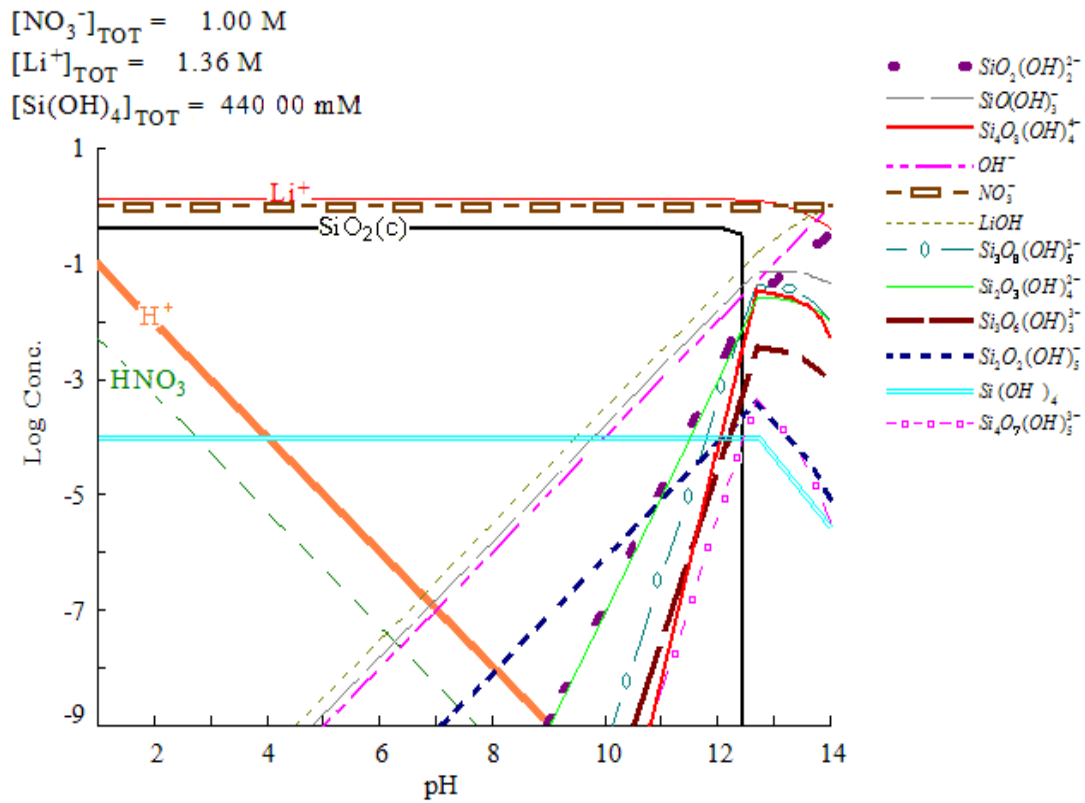


Figura 1.A. Diagrama de distribución de especies químicas con relación molar Li:Si 3:1 en un medio ácido (HNO_3 concentrado) (MEDUSA [Puigdomenech, 1983]).

Para explicar la formación del cuarzo se tomó en cuenta el diagrama de fases del SiO_2 de la figura 1.B.

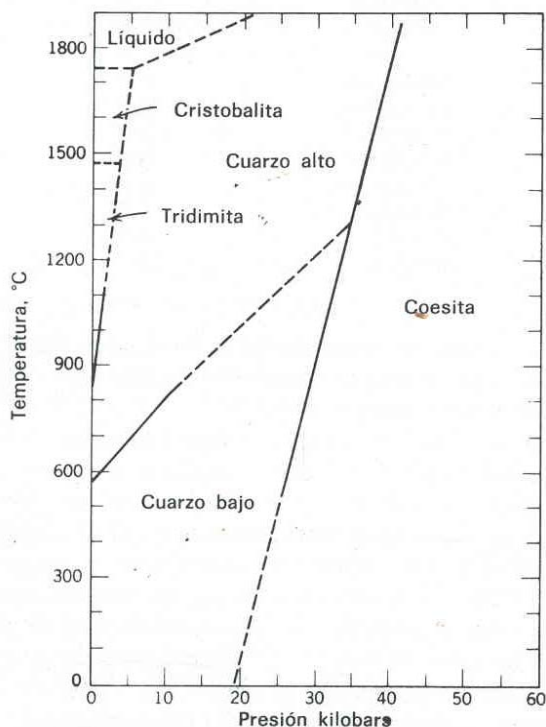


Figura 1.B. Diagrama de fases del SiO₂ (MEDUSA [Puigdomenech, 1983]).

En el diagrama de fases del SiO₂ (Fig. 1.B), se observa que bajo las condiciones a las cuales se llevó a cabo la síntesis (T y P ambiente), se presenta el SiO₂ en la forma de cuarzo bajo.

Por otra parte, en la muestra 4:1 en agua (figura 2.1A de la sección 2.1.1), se observó la presencia de Li₂SiO₃ (26%), lo que indica que la reacción no se completa bajo estas condiciones. En este caso, la formación de Li₂SiO₃ se puede explicar de acuerdo al diagrama de distribución de especies químicas mostrado en la figura 1.C.

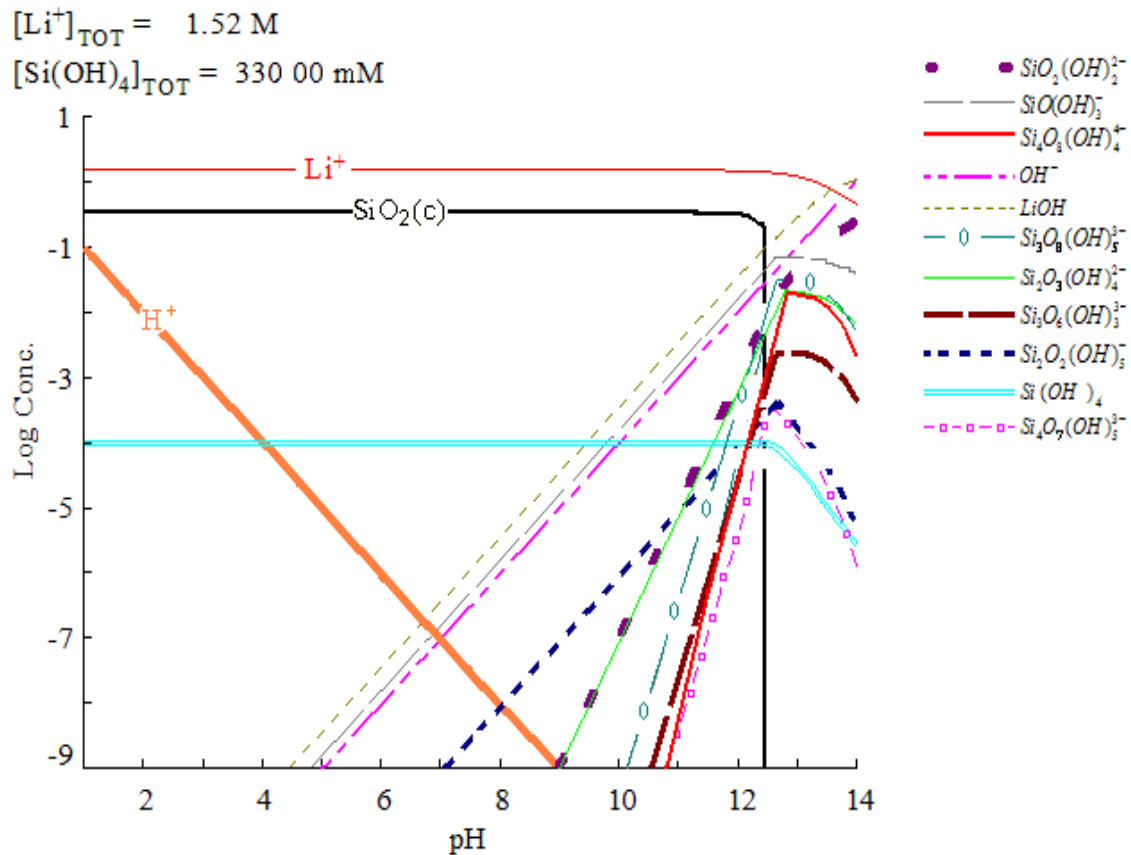


Figura 1.C. Diagrama de distribución de especies químicas con la relación molar Li:Si 4:1 en agua (MEDUSA [Puigdomenech, 1983]).

En este diagrama, se observa que a pH's mayores a 12.5, el SiO_2 precipitado desaparece. Por lo tanto, al tener un $\text{pH} = 14$, debido a la presencia del LiOH , el SiO_2 disuelto debe reaccionar con el Li^+ presente en la solución, formando Li_2SiO_3 .

Adicionalmente, se detectó la formación del Li_2CO_3 (18%) en la muestra con relación molar 4:1 sintetizada en agua, probablemente por la absorción de CO_2 ambiental y el Li^+ excedente en la solución. Así también, se observa por DRX (figura 2.1.1 de la sección 2.1.1 de resultados) los picos característicos del $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

(56%), lo cual se explica de acuerdo al diagrama de distribución de especies químicas de la figura 1.D.

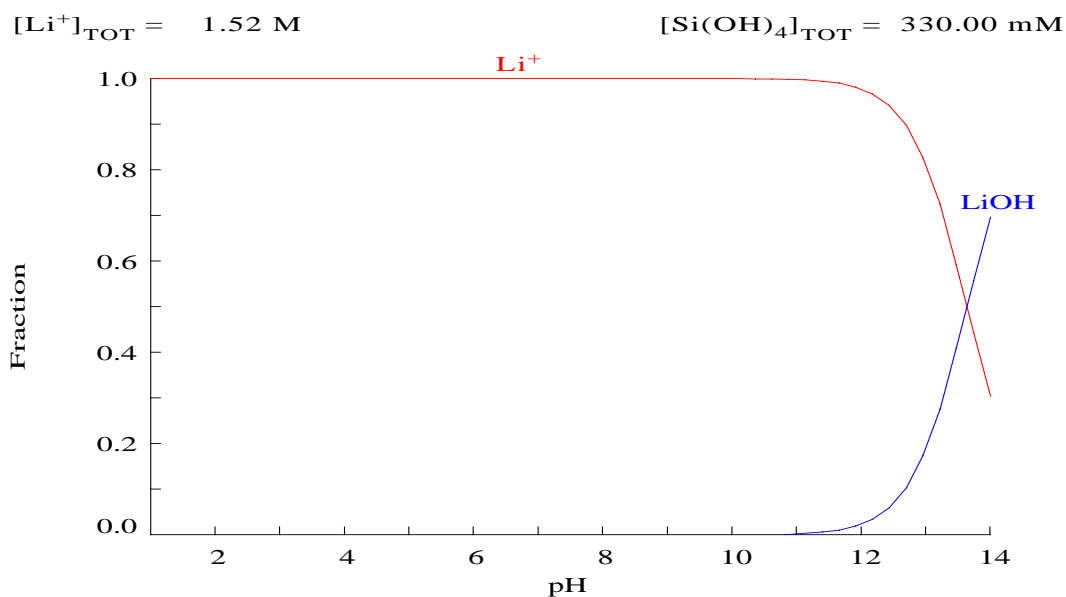


Figura 1.D. Diagrama de distribución de especies químicas de la fracción de las especies versus el pH (MEDUSA [Puigdomenech, 1983]).

En la figura 1.D, se observa que a partir de $\text{pH} = 11$, comienza a formarse el LiOH en lugar de los iones Li^+ , lo cual es coherente con los resultados obtenidos en la sección 2.1.1, debido a que en la mezcla de reacción se alcanza un pH de 14.

2) Síntesis del silicato de litio en soluciones de urea e hidróxido de amonio.

2.1. Difracción de Rayos X (DRX).

Para mayor claridad de los resultados obtenidos por DRX se presentan en esta discusión en la forma de histograma en 3 dimensiones (Fig. 2.1.A y 2.1.B).

La figura 2.1.A muestra los porcentajes de todos los productos obtenidos en la síntesis a bajas temperaturas, al variar la relación Li:Si y la concentración de urea.

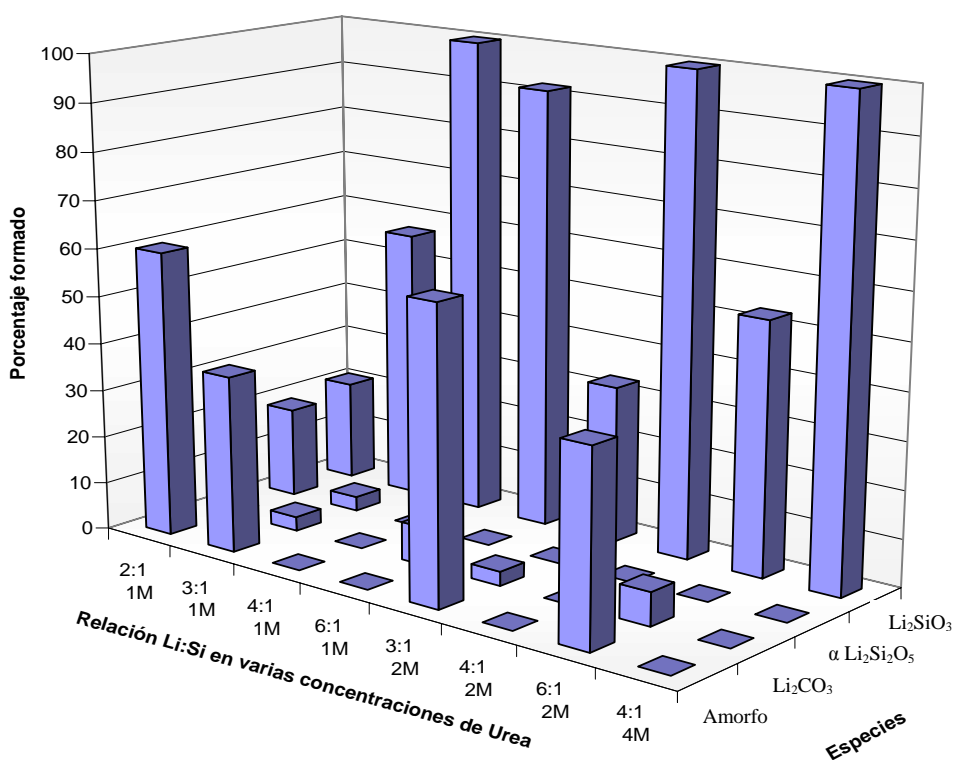


Figura 2.1.A. Especies encontradas en las muestras obtenidas con urea a diferentes relaciones molares Li:Si.

En esta figura se muestra el silicato de litio buscado (Li_2SiO_3), existe además $\alpha\text{-Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y un compuesto amorfo (posiblemente SiO_2). El Li_2SiO_3 no es el compuesto principal en la muestra 2:1 en urea 1M, debido a que existen microambientes ricos en silicio dentro de la solución, lo cual favorece la formación del SiO_2 (compuesto mayoritario) y $\alpha\text{-Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, el cual entra en competencia con la síntesis del Li_2SiO_3 buscado.

Lo anterior se confirma al aumentar la proporción de Li^+ al medio de reacción y observar que el $\alpha\text{-Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ desaparece y disminuye la cantidad de amorfo provocando el aumento del metasilicato a medida que aumenta la relación Li:Si, hasta 4:1 en urea 1M. En la relación 6:1 en urea 1M el Li_2SiO_3 disminuye y aparece el Li_2CO_3 como impureza. Esto es debido al exceso de Li^+ en el medio que reacciona con el CO_2 del ambiente produciendo la impureza antes mencionada.

Al aumentar la concentración de urea, se observó que, independientemente de ésta, la tendencia observada en la figura 2.1.A es la misma, es decir, que aumentando la relación Li:Si hasta 4:1 se obtiene el metasilicato puro por DRX y después al aumentar la cantidad de Li^+ , aparecen otros compuestos.

La figura 2.1.B muestra el porcentaje de los productos obtenidos en NH_4OH , al variar la relación Li:Si y la concentración del NH_4OH .

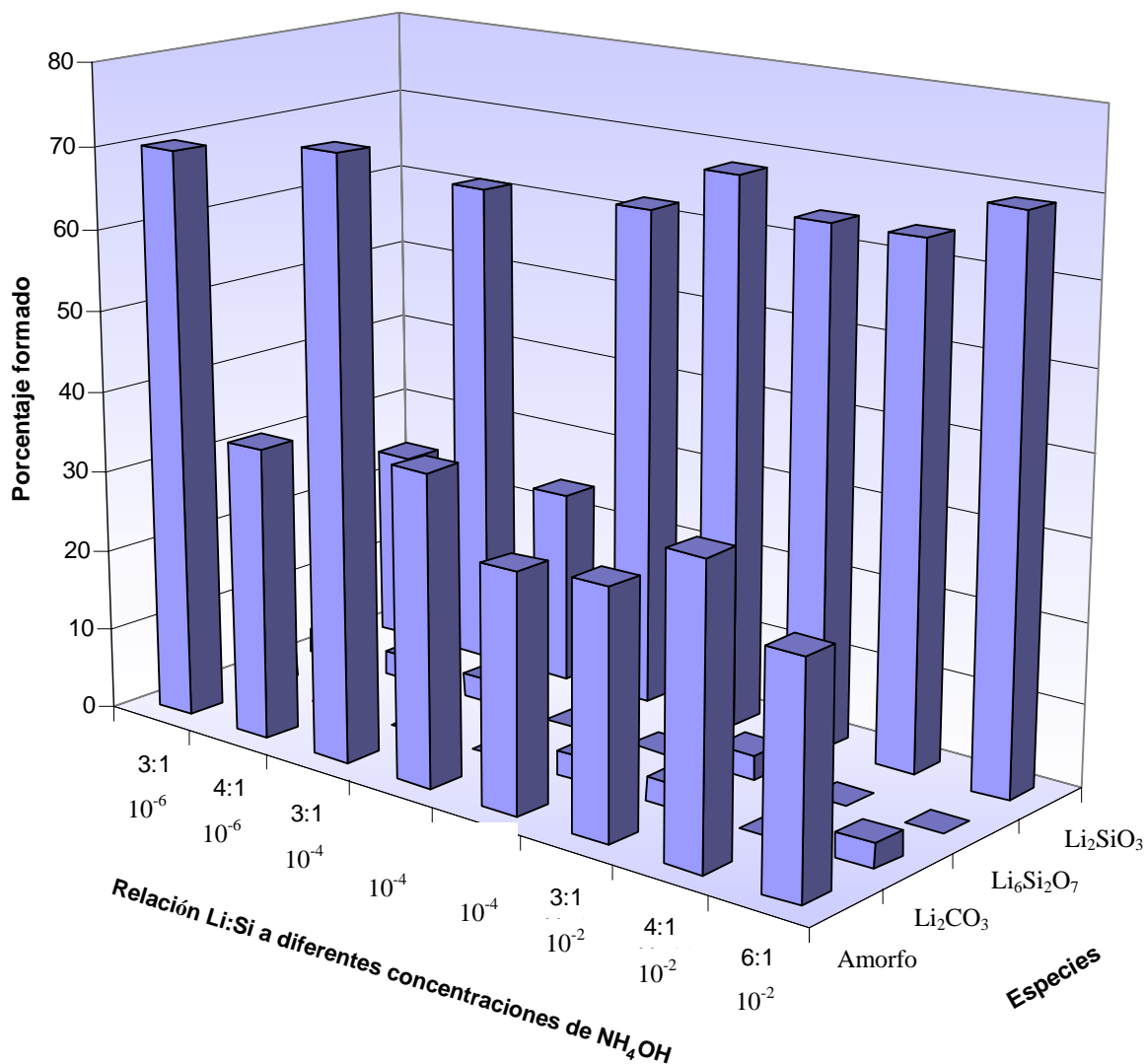


Figura 2.1.B. Especies encontradas en las muestras obtenidas en NH_4OH a diferentes relaciones molares Li:Si y concentraciones.

Para el caso donde se utilizó NH_4OH como medio de reacción también se obtuvo el metasilicato de litio buscado (Li_2SiO_3), y la tendencia observada fue que, aumentando la relación Li:Si, bajo una misma concentración, se logra obtener cada vez más metasilicato de litio y por lo tanto el compuesto amorfo presente va disminuyendo, sin embargo, bajo ninguna de estas condiciones es posible obtener

al cerámico puro por la constante presencia del compuesto amorfo y la formación de otros compuestos en menor porcentaje. Esto es debido a que, aun cuando el anión SiO_3^{2-} es extraordinariamente básico y por tanto existe solamente en medios muy alcalinos, el medio en que se encuentra (NH_4^+) provoca la precipitación de gel de sílice ($SiO_2 \cdot nH_2O$), la cual no es soluble en amoníaco. Sin embargo, al agregar más iones OH^- , se induce la disolución del $SiO_2 \cdot nH_2O$ el cual, con la presencia de los iones Li^+ favorece la formación del cerámico Li_2SiO_3 . Sin embargo, esta reacción no llega a ser importante, es por ello que no es posible obtener al cerámico puro. Por ello, la presencia del compuesto amorfo, característico del SiO_2 se forma al secar el compuesto $SiO_2 \cdot nH_2O$ remanente.

Los otros compuestos formados en muy bajo porcentaje, $Li_6Si_2O_7$ y Li_2CO_3 se deben probablemente a la relación $Li:Si$ que se encuentra en la solución. Para el primer compuesto ($Li_6Si_2O_7$), la relación $Li:Si$ del cerámico formado es 3:1 al igual que las relaciones donde se observa. El Li_2CO_3 se encuentra presente probablemente por la absorción de CO_2 ambiental y el Li^+ excedente en la solución

Lo anterior se puede ejemplificar con el diagrama de distribución de especies químicas para cada concentración de NH_4OH utilizada, esto es, 10^{-6} , 10^{-4} y $10^{-2}M$ mostrado en las figuras 2.1.C, D y E respectivamente.

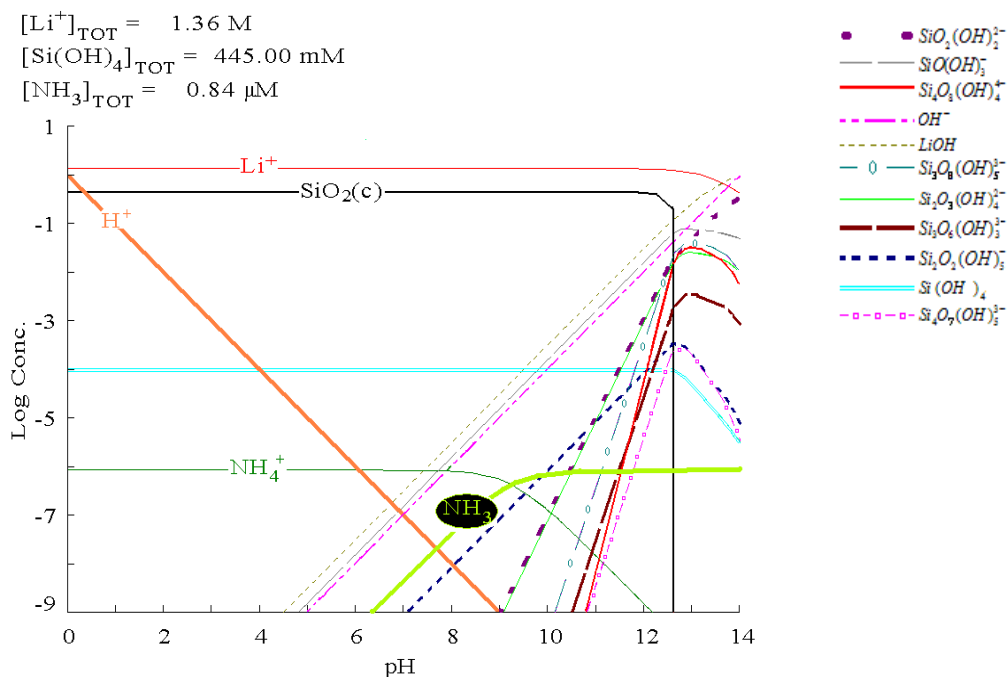


Figura 2.1.C. Diagrama de distribución de especies químicas con relaciones molares Li:Si 3:1 y 4:1 concentración de NH4OH de 10^{-6} (MEDUSA [Puigdomenech, 1983]).

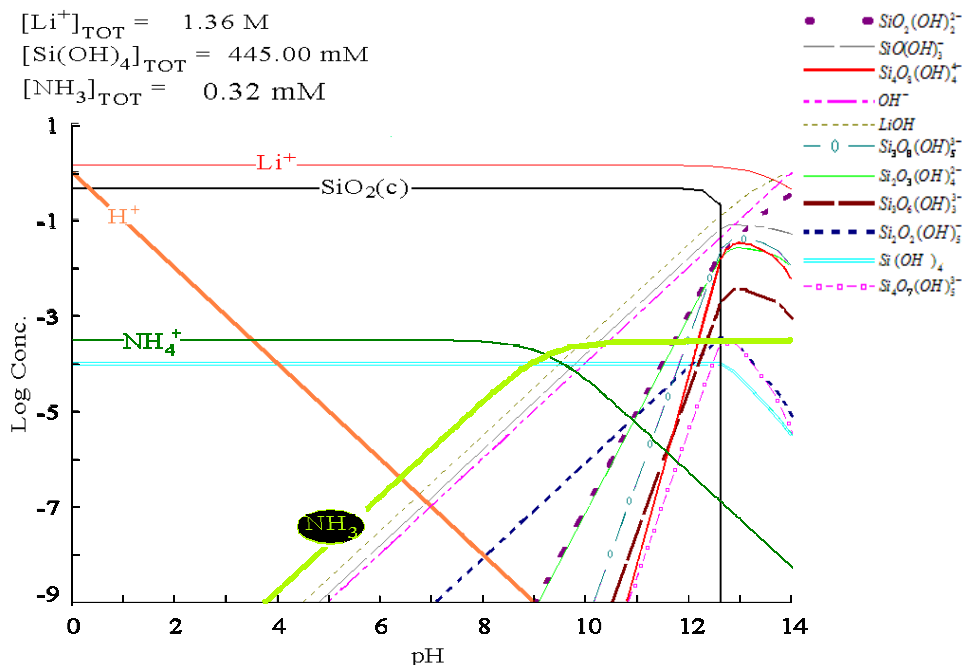


Figura 2.1.D. Diagrama de distribución de especies químicas con relaciones molares Li:Si 3:1, 4:1 y 6:1 concentración de NH4OH de 10^{-4} (MEDUSA [Puigdomenech, 1983]).

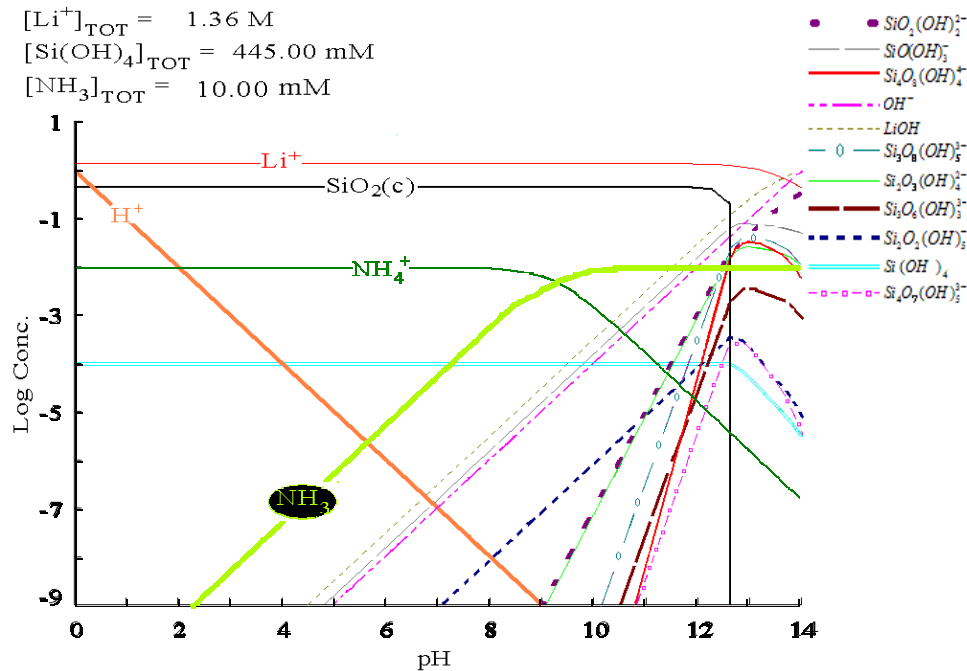


Figura 2.1.E. Diagrama de distribución de especies químicas con relaciones molares Li:Si 3:1, 4:1 y 6:1 concentración de NH_4OH de 10^{-2} (MEDUSA [Puigdomenech, 1983]).

La única diferencia que existe entre estos diagrama (Figs. 2.1.C al E) es la concentración de NH_4^+ y NH_3 , en cambio, al variar la relación Li:Si manteniendo la misma concentración de NH_4OH , se observa únicamente un aumento en la concentración de Li^+ en su diagrama de distribución de especies químicas.

Con esto se observa que las mejores condiciones para obtener mayoritariamente Li_2SiO_3 son:

Una relación Li:Si de 4:1 en cualquier concentración de urea (1, 2 o 4M).

2.2. *Análisis por MEB.*

Las micrografías de los productos obtenidos por el método de estado sólido y de baja temperatura utilizando urea como medio de reacción indican que una de las diferencias que existen al utilizar el nuevo método es que se obtienen partículas huecas, aglomeradas y semiesféricas, en cambio las realizadas en estado sólido son muy densas y con formas irregulares. Esto es debido a que para el último caso, a temperatura muy alta (800 – 900°C) las partículas se sinterizan y de ahí su alta densidad. En cambio, para el caso donde se utiliza baja temperatura (80-90°C) el fenómeno de sinterización no se presenta. En su lugar, la urea forma estructuras resonantes (Fig. 1) que debilitan el enlace C=O y fortalecen el enlace C-N, un grupo unido al nitrógeno que atrae densidad electrónica, reduce la contribución de la segunda forma resonante [II]. Sin embargo, los puentes de hidrógeno a través del oxígeno contribuyen a la formación de esta forma resonante [II], [Merchan, 2002].

Basado en lo anterior, el mecanismo probable de síntesis del metasilicato de litio es, una vez formada la estructura resonante, el ión litio proveniente del hidróxido de litio que se une al oxígeno negativo y los iones SiO_3^{2-} provenientes del ácido silícico se unen al nitrógeno positivo, al pasar de la estructura [II] a la [I], ambos iones (Li^+ y SiO_3^{2-}) quedan estéricamente en posiciones accesibles para interactuar y producir Li_2SiO_3 , debido a que logran unirse dentro del medio en agitación sin requerir de una gran energía para su síntesis, sólo basta la energía absorbida durante la evaporación del agua.

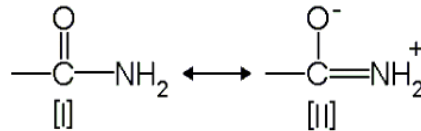


Figura 1. Estructura resonante de la urea [Merchan 2002].

El núcleo, donde los iones del cerámico se depositan, es formado por la urea, la cual, durante el lavado y el calentamiento final (90°C), produce gases de CO₂ y NH₃ debido a su descomposición, y una vez que la cavidad interior ha sido desocupada, la red se colapsa, ocasionando baja densidad y gran porosidad, debido a que la producción y liberación de estos gases desde el núcleo de las partículas, inhiben la densificación de la superficie ocasionando la forma porosa del material, la cual es observada en las muestras. Si la estructura que recubre al núcleo de urea, es formada por adsorción, esta estructura hueca podría destruirse al ser eliminada la urea, debido a las fuerzas de atracción que existen entre esta y el cerámico. Este tipo de morfología ya se ha estudiado para diversos óxidos metálicos empleando compuestos orgánicos solubles como núcleo base. [Titirici 2006, Tsai 2006, Song 2006, Chen 2007]

La microscopía electrónica de barrido del cerámico sintetizado en urea 2M con relación Li:Si de 6:1 (figura 2.2.B3, sección 2.2 de resultados), muestra que existen dos tipos de partículas; una semiesférica (Li₂SiO₃) y otra amorfa (SiO₂), esto se pudo determinar por el cálculo de los coeficientes de electrones

retrodispersos que se muestra a continuación de acuerdo a la siguiente ecuación [Goldstein 1992]:

$$\eta = -0.0254 + 0.016\bar{Z} - 1.86 \times 10^{-4} \bar{Z}^2 + 8.3 \times 10^{-7} \bar{Z}^3$$

Donde:

η = coeficiente de electrones retrodispersos.

\bar{Z} = número atómico promedio del compuesto.

Para el Li_2SiO_3 , donde $\bar{Z} : 7.33$

$$\eta = 0.0822$$

Para el SiO_2 , donde $\bar{Z} : 10$

$$\eta = 0.1168$$

También se calculó el coeficiente de electrones retrodispersos del Li_2CO_3 , el cual se sabe por DRX que se encuentra presente en baja proporción.

Para el Li_2CO_3 , donde $\bar{Z} : 6$

$$\eta = 0.0641$$

Esto muestra que, efectivamente el compuesto amorfo (SiO_2) es el más brillante como se había mencionado y que existe un tercer tipo de partícula más oscuro que no se alcanza a ver fácilmente por ser de una proporción muy pequeña, el cual corresponde al Li_2CO_3 .

Cuando se utiliza como medio de reacción el NH_4OH , las partículas ya no son huecas como las formadas en urea, sino que presentan una forma más lisa en su superficie, aunque continúan aglomeradas y siendo semiesféricas, su tamaño de partícula sigue siendo variado aunque no sobrepasan los $4\mu\text{m}$. Esto es debido a que todas las especies químicas se encuentran disociadas. Esto mismo se puede observar en las investigaciones de Vollath y Co. [Vollath 1985] en solución acuosa, sin embargo, en dichas investigaciones, las partículas son muy esféricas y no se encuentran aglomeradas. Esto es debido a la técnica del secado que utilizan para sus cerámicos.

Al comparar dos micrografías con la misma relación molar (4:1) pero con diferentes concentraciones de hidróxido de amonio (Figuras 2.2.B4 y 2.2.B5, sección 2.2 de resultados) se detectó que al aumentar la concentración, el tamaño de la partícula disminuye, esto se debe a que, la formación de las partículas se ve limitada por la gran cantidad de NH_3 generado al aumentar la concentración del NH_4OH , ya que, en presencia del amoníaco precipita $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ evitando así la formación de partículas de Li_2SiO_3 de mayor tamaño.

2.3. *Análisis por MET.*

Las muestras analizadas por MET indican que, las partículas previamente analizadas por MEB, las cuales presentaron formas semiesféricas y huecas, están formadas por el entrecruzamiento de finos filamentos de 200 nm de largo por 25 nm de ancho aproximadamente. El tamaño de los filamentos observado, junto con los valores obtenidos por DRX del tamaño de cristal del Li_2SiO_3 (tabla 2.1.2-III de la sección 2.1.2 de resultados) muestran que los filamentos siguen siendo partículas pero de tamaño nanométrico, debido a que el tamaño de cristal es menor al ancho de dichos filamentos. Con esto, confirmamos que el orden de magnitud del tamaño de cristal determinado por DRX es correcto.

La forma alargada de estas partículas nanométricas se debe a la tendencia del metasilicato a unirse en forma de cadenas poliméricas lineales, producidas por la estructura $(\text{SiO}_3)^{2-}$ similar a los tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ unidos por átomos de oxígeno en sus extremos.

Al realizarle un mayor aumento se observaron las fronteras de las partículas y se detectaron superficies muy rugosas.

Todo ello, revela que las muestras obtenidas, se componen de grandes aglomerados de nanopartículas en forma de filamentos con superficies muy rugosas, lo cual ayuda a obtener una gran área superficial.

2.4. *Análisis por BET.*

Todos los resultados mostraron que, independientemente del medio de reacción, el producto obtenido por el método de estado sólido tiene 1,000 veces menos área superficial ($0.0662\text{m}^2/\text{g}$) y 100 veces menos volumen de poro ($0.0001\text{cm}^3/\text{g}$) que los obtenidos por el nuevo método a baja temperatura y las diferencias del área superficial así como del volumen de poro que existen entre los productos sintetizados bajo este nuevo método son del mismo orden.

La gran diferencia del área superficial y el volumen de poro al variar el método de síntesis, se debe a que el Li_2SiO_3 obtenido por estado sólido se encuentra sinterizado (figura 2.2.A sección 2.2 de resultados) ocasionando que adsorba N_2 pobremente debido a que no existen porosidades que favorezcan la adsorción del gas como en las partículas sintetizadas bajo el nuevo método.

Las tendencias de las figuras 2.4.A y B en la sección 2.4 de resultados, muestran claramente que tanto el área superficial como el volumen de poro dependen del medio de reacción en que se trabaja.

Como ya se dijo, al aumentar la concentración de la urea bajo la misma relación Li:Si (4:1), se obtiene una mayor área superficial, debido a que existen partículas cada vez más pequeñas aglomeradas entre sí (vistas por MEB), las cuales se encuentran formadas a su vez de partículas nanométricas en forma de

filamentos con superficies muy rugosas (vistas por MET), aumentando así el área superficial.

En la figura 2.4.A, no se muestran variaciones importantes entre las concentraciones cercanas: 1 y 2 M, donde el área superficial va de 21.68 m²/g (urea 1M) a 18.94 m²/g (urea 2 M). Sin embargo, al alcanzar concentraciones mayores como 4 M, el área superficial aumenta hasta 75.10 m²/g, esto es porque el tamaño promedio de la partícula es más pequeña que a menores concentraciones de urea, así también los aglomerados dejan que se adsorba suficiente gas (N₂) en todas sus cavidades dando un valor muy alto del área superficial.

En cambio, para el caso del NH₄OH como medio de reacción, se observó el efecto contrario (figura 2.4.B). Es decir, cuando la concentración de éste fue menor (10⁻⁶), se obtuvieron mayor área superficial y volumen de poro. Esto coincide perfectamente con el tamaño de cristal obtenido por DRX (tabla 2.1.3-II, sección 2.1.3 de resultados) donde se obtuvo el menor tamaño de cristal al utilizar una concentración 10⁻⁶ M de NH₄OH.

2.5. *Análisis por ATG.*

La muestra sintetizada por el método de estado sólido presentó un porcentaje sumamente bajo de pérdida de peso debido a que al calcinar, todas las impurezas posibles en el material fueron eliminadas. Sin embargo, se encontró una

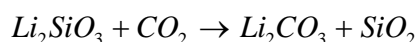
pérdida por deshidratación, debido a que el cerámico adsorbe agua del ambiente, otra pequeña pérdida de peso que corresponde a un proceso de deshidroxilación. Esto es debido a que la superficie del Li_2SiO_3 pudo reaccionar y formar LiOH [Arons ,1981]. La última pérdida de peso fue ocasionada por una descarbonatación, producida por la descomposición de Li_2CO_3 .

El análisis termogravimétrico para las muestras sintetizadas en urea, reveló que aún cuando por DRX las muestras son puras, éstas contenían impurezas no detectables por esta técnica. Todo esto, debido a que se encontraron diversos intervalos de pérdida de peso atribuibles a la descomposición de la urea. Las principales pérdidas de peso en un medio de urea fueron identificadas como; deshidratación, descomposición de los residuos orgánicos de urea, ocasionado por el porcentaje remanente en la muestra y descarbonatación por la absorción del CO_2 ambiental principalmente.

Por otro lado, las muestras obtenidas en NH_4OH únicamente mostraron pérdidas de peso debidas a la deshidratación, la deshidroxilación causada por el NH_4OH que permaneció en las muestras y la descarbonatación debido a la absorción del CO_2 del ambiente.

3) Efecto del tiempo transcurrido en las muestras con relación Li:Si 4:1.

Después de 196 días, el Li_2SiO_3 puro presentó un cambio importante en su composición química, al formarse cantidades importantes de Li_2CO_3 y SiO_2 amorfo independientemente de la solución utilizada para su síntesis. Esto se debe a que durante este tiempo transcurrido, el cerámico absorbió CO_2 del ambiente provocando la siguiente reacción:



Se ha reportado en la literatura que diferentes cerámicos de litio tienen la capacidad de absorber CO_2 [Mosqueda 2006, Pfeiffer 2005], lo cual explica la generación de Li_2CO_3 en el cerámico. Además la absorción de CO_2 depende del área superficial [Venegas 2007]. Los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan con lo reportado en la literatura. El CO_2 absorbido por el Li_2SiO_3 está directamente relacionado con el área superficial de cada muestra, ya que, la muestra sintetizada en urea 4M, la cual posee mayor área superficial ($75 \text{ m}^2/\text{g}$), tiene un mayor porcentaje (33%) de carbonato de litio, en comparación con la muestra sintetizada en $\text{NH}_4\text{OH } 10^{-2}\text{M}$ ($22 \text{ m}^2/\text{g}$), la cual sólo contiene 25% del carbonato de litio. (Tabla 3-I, sección 3 de resultados).

CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES.

El nuevo método propuesto en este trabajo para obtener Li_2SiO_3 a baja temperatura es viable y puede formar este cerámico con una gran pureza en ciertas soluciones.

En medio ácido se forma exclusivamente nitrato de litio y SiO_2 sin obtener el cerámico deseado. En agua y soluciones tanto de urea como de hidróxido de amonio si se forma el Li_2SiO_3 en diversas proporciones. Sin embargo, únicamente en soluciones de urea es posible obtener al cerámico puro, analizado por DRX.

El aumento de la relación Li:Si no sólo provoca una mayor pureza del cerámico, sino también un mayor tamaño de cristal, el cual es independiente de la concentración de urea utilizada.

Las partículas obtenidas por el método de estado sólido muestran sinterización, mientras que por el método a baja temperatura y utilizando urea como solvente, la morfología es muy diferente. En éstas, se ocasiona la formación de grandes aglomerados de partículas huecas debido a que, durante la síntesis y purificación del cerámico, la urea, la cual se encuentra en el núcleo de la partícula sintetizada, se descompone liberando compuestos gaseosos (CO_2 y NH_3), los cuales originan los huecos en la superficie de las partículas. Estas partículas huecas están

formadas a su vez de nanopartículas filamentosas de 200 nm de largo por 25 nm de ancho.

El metasilicato de litio tiene una estructura lineal, ello explica la formación de los filamentos. Los nanofilamentos se encuentran entrecruzados entre ellos, ocasionando la formación de superficies muy porosas y rugosas, adquiriendo una gran área superficial.

Las nanopartículas obtenidas producen un área superficial 1,000 veces mayor en comparación al método en estado sólido debido a los espacios vacíos entre cada una y su superficie rugosa. La mayor área superficial obtenida en este trabajo se encuentra a una concentración de urea 4 M.

Por todo esto, las condiciones óptimas de síntesis del metasilicato de litio (Li_2SiO_3) puro con el nuevo método a baja temperatura son:

En solución de urea 4M como medio de reacción, bajo una relación molar de Li:Si = 4:1.

Con ello, se logrará obtener un tamaño nanométrico de los filamentos cristalinos del cerámico que ayudarán a la difusión del tritio en la aplicación buscada para la generación de energía en los reactores de fusión nuclear.

Se recomienda lavar las muestras en su etapa terminal con un solvente más apropiado que el agua, para eliminar los compuestos remanentes de los cerámicos sintetizados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aaron D. R., Introduction to diffraction in materials science and engineering, Ed. John Wiley and Sons, Canada, (2001) 119.
- Abdou M., Hollenberg G. W. y Johnson C. E., *J. Nucl. Mater.*, **84** (1984) 137.
- Afonichev D. D., *Int. J. Hydrogen Energy.*, **31** (2006) 551.
- Alvani C., Carconi P. y Casadio S., *J. Nucl. Mater.*, **280** (2000) 372.
- Arons R. M., Poeppel R. B., Tetenbaum M. y Johnson C. E., *J. Nucl. Mater.*, **103-104** (1981) 573.
- Asano M., Kato Y., Harada T. y Mizutani Y., *J. Nucl. Mater.*, **230** (1996), 110.
- Audi G. y Wapstra A. H., *Nucl. Phys.*, **595** (1995) 409.
- Bishop R. y Dance I., *Top. Curr. Chem.*, **149** (1988), 137.
- Bonal J. P., Mesures post-irradiation des quantites residuelles de tritium et d'helium 4 dans l'aluminate de lithium, Commissariat a l'Energie Atomique, France (1987).
- Bromberg J. L., Fusion. Science, Politics and the Invention of a New Source, Ed. MIT Press, London, England, (1982) 344.
- Brown M. E., Introduction to Thermal Analysis, Techniques and Applications, 2^a ed., Ed. Kluwer Academic Publishers, USA, (2001) 280.

-
-
- Carrera L. M., Jimenez-Becerril J., Basurto R., Arenas J., López B. E., Bulbulian S. y Bosch P., *J. Nucl. Mater.*, **299** (2001) 242.
 - Chadwich M. B., Obložinský P., Herman M., Greene N. M., McKinight R. D., Smith D. L., Young P. G., MacFarlane R. E., Hale G. M., Frankle S.C., Kahler A. C., Kawano T., Litte R. C., Madland D. G., Moller P., Mosteller R. D., Page P. R., Talou P., Trelue H., White M. C., Wilson W. B., Arcilla R., Dunford C. L., Mughabghab S. F., Pritychenko B., Rochman D., Sonzogni A. A., Lubitz C. R., Trumbull T. H., Weinman J. P., Brown D. A., Cullen D. E., Heinrichs D. P., McNabb D.P., Derrien H., Dunn M. E., Larson N. M., Leal L. C., Carlson A. D., Block R. C., Briggs J. B., Cheng E. T., Huria H. C., Zerkle M. L., Kozier K. S., Courcelle A., Pronyaev V. y Van der Marck S. C., *Nucl. Data Sheets*, **107** (2006) 2931.
 - Chen Y., Zhang Y. y Fu Sh., *Mater. Lett.*, **61** (2007) 701.
 - Choong-Hwan Jung, Ji-Yeon Park, Weon-Ju Kim, Woo-Seog Ryu y Sang-Jin Lee, *Fus. Eng. and Des.*, **81**, 8-14 (2006) 1039.
 - Clemmer R. G., Finn P. A., Misra B., Billone M. C., Fischer A. K., Tam S. W., Johnson C. E. y Scandora A. E., *J. Nucl. Mater.*, **133-134** (1985), 171.
 - Cruz D. y Bulbulian S., *J. Nucl. Mater.*, **312** (2003), 262.
 - Cruz D., Bulbulian S., Lima E. y Pfeiffer H., *J. Solid State Chem.*, **179** (2006), 909.
 - Cruz D., Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ciencias, Edo. de México, Tesis (2006) 108.

-
-
- Cullity B. D., Elements of X-Ray Diffraction, 3^a ed., Ed. Addison-Wesley Publishing Company, USA, (1967) 514.
 - Elbel H., *J. Nucl. Mater.*, **155-157** (1988) 480.
 - Eliezer Sh. y Eliezer Y., The Fourth State of Matter. An Introduction to Plasma Science, 2^a ed., Ed. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, USA, (2001) 224.
 - Flipot A. J., Diels P. y Lecocq R., *J. Nucl. Mater.*, **133-134** (1985) 226.
 - Frank S. G. *J. Pharm. Sci.*, **64**, N° 10, (1975) 1585.
 - Gatt j. M., Moneire Y., Laux D. y Baron D., *J. Nucl. Mater.*, **336** (2005) 145.
 - Goldstein J. I., Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis, 2^a ed., New York, (1992) 91.
 - Johnson C. E. y Hollenberg G. W., *J. Nucl. Mater.*, **103-104** (1981) 547.
 - Johnson C. E., Kummerer K. R. y Roth E., *J. Nucl. Mater.*, **155-157** (1988) 188.
 - Johnson C. E., Baldwin D. L. y Kopasz J. P., *J. Nucl. Mater.*, **212-215** (1994) 966.
 - Johnson C. E., *J. Nucl. Mater.*, **270** (1999) 212.
 - Kawamura Y., Nishikawa M., Tanaka K. y Matsumoto H., *J. Nucl. Sci. Tech.*, **29** (1992) 436.
 - Kinsey R. R., The NUDAT/PCNUDAT Program for Nuclear Data, paper submitted to the 9th International Symposium of Capture-Gamma X-Ray Spectroscopy and related Topics, Budapest, Hungary, (Oct. 1996)

-
-
- Klug H. P. y Alexander L. E., *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2^a ed., Ed. John Wiley-& Sons., New York, (1977).
 - Kopasz J. P., Tam S. W. y Jonson C. E., *J. Nucl. Mater.*, **155-157** (1988) 500-506.
 - Kopasz J. P., Seils C. A. y Jonson C. E., *J. Nucl. Mater.*, **212-215** (1994) 912.
 - Kubota N., Ochiai K., Kutsukake C., Kondo K., Shu W. M., Nishi M. y Nishitani T., *Fus. Eng. and Des.*, **81**, 1-7 (2006) 227.
 - Kudo H., Okuno K. y O'hira S., *J. Nucl. Mater.*, **155-157** (1988) 524.
 - Kummerer K. R. y Ritzhaupt K., *J. Nucl. Mater.*, **179-181** (1991) 831.
 - Kwast H., Conrad R. y Elen J. D., *J. Nucl. Mater.*, **133-134** (1985) 246.
 - Lehn J. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, (1990), 1304.
 - Li X. Z., Liu B., Wei Q. M., Zheng S. X. y Cao D. X., *Fus. Eng. and Des.*, **81**, (2006) 1517.
 - Lu C. H. y Wei C. L., *J. Mater. Chem.*, **10**, (2000) 1403.
 - Mahdyarfar A. y Harris K. D. M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1993), 51.
 - Mansur L. K., Rowcliffe A. F., Nanstad R. K., Zinkle S. J., Corwin W. R. y Stoller R. E., *J. Nucl. Mater.*, **329-333** (2004) 166-172.
 - Masabumi N. y Baba A., *J. Nucl. Mater.*, **257** (1998) 162.
 - Martinell B. J., *Los prometeos Modernos o el esfuerzo para controlar la Fusión Nuclear*, México D. F., (1993), 106.

-
-
- Merchan J. E., Universidad de Chile, Facultad de Ciencias, Tesis (2002).
 - Mitarai O., Matsuura H. y Tomita Y., *Fus. Eng. and Des.*, **81**, 23-24 (2006) 2719.
 - Morales A., Pfeiffer H., Delfin A. y Bulbulian S., *Mat. Lett.*, **50** (2001) 36.
 - Moritani K., Magari T. y Moriyama H., *Fus. Eng. and Des.*, **39-40** (1998) 675.
 - Moritani K., Tanaka S. y Moriyama H., *J. Nucl. Mater.*, **281** (2000) 106.
 - Mosqueda H. A., Vazquez C., Bosch P. Y Pfeiffer H., *Chem. Mater.*, **18** (2006) 2307.
 - Murray R. L., Nuclear Energy, Introduction to the Concepts, Systems and Applications of Nuclear Process, 3^a ed., Ed. Pergamon Press, Canada, (1988).
 - Nakamura M., Voronchev V. T. y Nakao Y., *Phys. Letters A*, **359** (2006) 663.
 - Newton J. O., Butt R D., Dasgupta M., Hinde D. J., Gontchar I. I., Morton C. R. y Hagino K., *Phys. Letters B*, **586** (2004) 219.
 - Noda K., Ishii Y., Ohno H. y Watanabe H., *Adv. Ceram.*, **27** (1990) 173.
 - Ohno H., Konishi K., Nagasaki T., Kurasawa T., Katsuta H. y Watanabe H., *J. Nucl. Mater.*, **133-134** (1985) 181.
 - Özkan H., Karioris F. G., Eridon J. y Cartz L., *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.*, **B46** (1990) 202.
 - Pfeiffer H., Bosch P. y Bulbulian S., *J. Nucl. Mater.*, **257** (1998) 309.

-
-
- Pfeiffer H., Sánchez-Sánchez J. y Alvarez L. J., *J. Nucl. Mater.*, **280** (2000) 295.
 - Pfeiffer H., Bosch P. y Bulbulian S., *Mater. Chem. Phys.*, **78** (2003) 558.
 - Pfeiffer H., Bosch P., Lopez B., Jimenez-Becerril J. y Bulbulian S., *Solid State Science.*, **4** (2002) 535.
 - Pfeiffer H. y Knowles K. M., *J. Europ. Ceram. Soc.*, **24** (2004) 2433.
 - Pfeiffer H., Vazquez C., Lara V. H. y Bosch P., *Chem. Mater.*, **19** (2007) 922.
 - Puigdomenech I., *Computer programs drawing equilibrium diagrams*, Technical report TRITA-OOK-3010 (ISSN 0348-825X), (Sept.1983), 12.
 - Rahaman M. N., *Ceramic Processing*, Ed. CRC Taylor & Francis, USA (2007) 473.
 - Rasneur B., *Adv. Ceram.*, **27** (1990) 63.
 - Roux N. Johnson C. E. y Noda K., *J. Nucl. Mater.*, **191-194** (1992) 15.
 - Shishkin A. A., Motojima O., Sudo S., Eremin A. V., Moskvitin A. A. y Moskvitina Yu. K., *Fus. Eng. and Des.*, **81**, 23-24 (2006) 2733.
 - Slessarev I. y Bokov P., *Annals Nucl. Energy*, **30** (2003) 1691.
 - Song J. R., Wen L. X., Shao L. y Chen J. F., *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2006) 2678.
 - Spitzer L. Jr., July 23 (1951), USAEC NYO-993, 4.
 - Teller E., *Fusion*, Academic Press, San Francisco, USA (1981).
 - Tsai M. Sh. y Li M. J., *J. Non-Cryst. Solids*, **352** (2006) 2829.

-
-
- Titirici M. M., Antonietti M. y Thomas A., *Chem. Mater.*, **18** (2006) 3808.
 - Uvarov V. y Popov I., *Mat. Charac.*, (2006). 10.1016/j.matchar.2006.09.002
 - Valenzuela M. A., Bosh P., Jiménez B. J., Bulbulian S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (1996) 455.
 - Venegas M. J., Fregoso-Israel E., Escamilla R. y Pfeiffer H., *Ind. Eng. Che. Res.*, **46** (2007) 2407.
 - Vincent C. A., *Solid State Ionics*, **134** (2000) 159.
 - Vollath D., Wedemeyer H. y Günther E., *J. Nucl. Mater.*, **133-134** (1985) 221.
 - Vollath D. y Wedemeyer H., *J. Nucl. Mater.*, **179-181** (1991) 793.
 - Wesson, J., Tokamaks, Ed. Oxford Science Publications, 3a ed., (2004), 749.
 - Yamaki D., Iwamoto A. y Jitsukawa S., *J. Nucl. Mater.*, **191-194** (1992) 15.
 - Yamaki D., Iwamoto A. y Jitsukawa S., *J. Nucl. Mater.*, **283-287** (2000) 1414.
 - Yang L., Medico R., Baugh W. y Schultz K., *J. Nucl. Mater.*, **103-104** (1981) 585.