

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SILICATOS DE LITIO.

**TESIS QUE PRESENTA
HERIBERTO PFEIFFER PEREA**

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUÍMICA**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
IZTAPALAPA, MÉXICO, D.F.**

OCTUBRE DE 1997

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SILICATOS DE LITIO.

TESIS QUE PRESENTA

HERIBERTO PFEIFFER PEREA

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN QUÍMICA

OCTUBRE DE 1997

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA

El presente trabajo de tesis se llevó a cabo en las instalaciones de la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa (UAM-I) y del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), bajo la dirección de los Doctores Pedro Bosch Giral y Silvia Bulbulian Garabedian.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1) GENERALIDADES	3
1.1) La fisión nuclear	4
1.1.1) El reactor nuclear TRIGA Mark III del centro nuclear de México	5
1.2) La fusión nuclear	6
1.2.1) Producción del tritio (^3H)	8
1.2.2) El reactor de fusión nuclear	8
1.2.2.1) Componentes de un reactor de fusión nuclear	10
1.2.2.2) Materiales cerámicos generadores de tritio	11
1.3) Los silicatos de litio	13
2) DESARROLLO EXPERIMENTAL	15
2.1) Reactivos	16
2.2) Equipo	16
2.3) Preparación de los silicatos	17
2.3.1) Método de preparación a partir de carbonatos (CO)	18
2.3.2) Método de preparación a partir de hidróxidos (OH)	18
2.3.3) Método de preparación a partir de alcóxidos (SG)	18
2.4) Irradiación de los silicatos de litio	19
2.5) Caracterización de los silicatos de litio	20
3) RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
3.1) Características físicas	22
3.2) Caracterización de los silicatos de litio	22
3.2.1) Difracción de rayos X (XRD)	22
3.2.1.1) Cálculo de las distancias interplanares	26
3.2.1.2) Difusión del litio en los silicatos de litio	28
3.2.2) Análisis por espectroscopía infrarroja (IR)	34
3.2.3) Análisis termogravimétrico (TGA)	36
3.2.4) Análisis de área superficial por el método BET	37

3.2.5) Microscopía electrónica de barrido (SEM)	38
3.3) Irradiación de los silicatos de litio	40
3.3.1) Características físicas	40
3.3.2) Difracción de rayos X (XRD)	40
3.3.3) Microscopía electrónica de barrido (SEM)	43
4) CONCLUSIONES	45
5) BIBLIOGRAFÍA	48

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN.

El abastecimiento de energía es uno de los principales problemas de la actualidad, una posible solución de este problema es la energía obtenida por fusión termonuclear. Este tipo de energía presenta grandes ventajas, como son el hecho de contar con materias primas suficientemente abundantes, de no producir desechos y de ser capaz de cubrir nuevas y mayores demandas de energía. La reacción de fusión entre el deuterio (^2H) y el tritio (^3H) es la más adecuada para los reactores de fusión nuclear.

Existen materiales cerámicos que contienen litio y que son generadores de tritio, por lo tanto podrían emplearse en los reactores de fusión termonuclear. Para considerar un material cerámico de litio útil en este sentido debe cumplir con los siguientes requisitos: ser un buen generador de tritio sin formación de otros radioisótopos, ser compatible con otro tipo de materiales para formar blindajes sólidos y estables en condiciones de operación extremas y presentar gran estabilidad física, química y mecánica a altas temperaturas.

En la actualidad, el estudio de la generación de tritio a partir de los silicatos de litio es importante, ya que el metasilicato de litio (Li_2SiO_3) es un buen generador de tritio.

El objetivo de este trabajo fue el de realizar la síntesis del metasilicato de litio (Li_2SiO_3) a partir de métodos convencionales, así como por el método sol-gel. Una vez realizadas las síntesis, se hizo un estudio comparativo de las propiedades fisicoquímicas de los silicatos de litio, así como de su estabilidad al irradiarlos en un campo mixto de neutrones y radiación gamma.

Es más, las propiedades de los silicatos de litio pueden variar con el método de síntesis. En este trabajo, se varió el método de síntesis y el cociente molar de litio/silicio (Li/Si) empleado en los reactivos, para determinar la variación en la composición de los silicatos de litio. Se espera que los materiales generadores de tritio presenten diferencias en sus propiedades fisicoquímicas, lo cual debe ser un factor importante para su empleo en los reactores de fusión termonuclear.

Este tipo de materiales cerámicos, de usarse en los reactores de fusión termonuclear, estarían expuestos a radiaciones y choques con diversos átomos y partículas subatómicas. Por lo anterior, el estudio de la estabilidad de los silicatos de litio ante la irradiación en un campo mixto puede ayudar a determinar si algún material cerámico de litio puede emplearse en los reactores de fusión termonuclear.

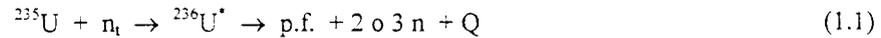
GENERALIDADES

1.- GENERALIDADES.

1.1 La fisión nuclear.

Los reactores de fisión nuclear son sistemas diseñados para mantener una reacción de fisión nuclear en cadena, con el fin de aprovechar la energía producida en ella. En un reactor de fisión nuclear existen diferentes tipos de materiales que se emplean con diversas finalidades como lo son los materiales moderadores, refrigerantes, estructurales, de control y el material combustible (Connolly, 1983).

El material combustible es el constituyente central de un reactor nuclear, ya que es el material del cual se va a liberar la energía de las fisiones nucleares (Halliday, 1950). El uranio (^{235}U) es el material combustible más empleado en diversas formas como puede ser el dióxido de uranio (UO_2). La reacción que origina la fisión nuclear es la siguiente:



En la reacción 1.1, n_t es un neutrón térmico, $^{236}\text{U}^*$ es el núcleo de uranio excitado por la captura del neutrón, el cual se fisiona para producir los productos de fisión (p.f.), además de 2 o 3 neutrones y energía (Q). Esta reacción de fisión se esquematiza en la figura 1.1.

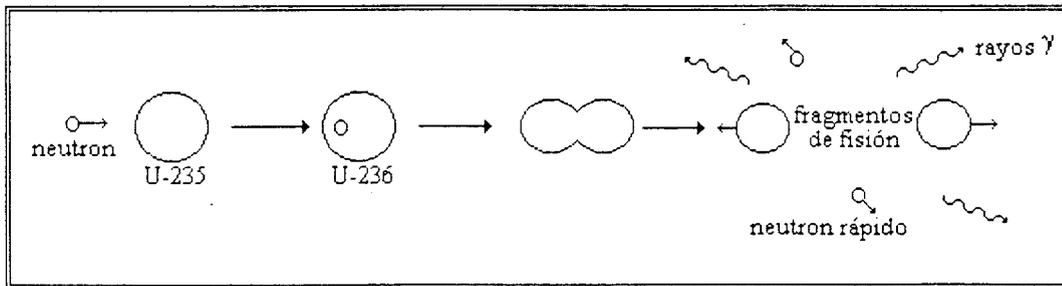


Fig. 1.1: Representación esquemática de la reacción de fisión nuclear.

Son muchos los isótopos que se producen de la reacción de fisión del ^{235}U (figura 1.2), y gran parte de ellos son isótopos radiactivos de vida media larga. Estos radioisótopos son material de desecho que no se generaría en los reactores de fisión nuclear.

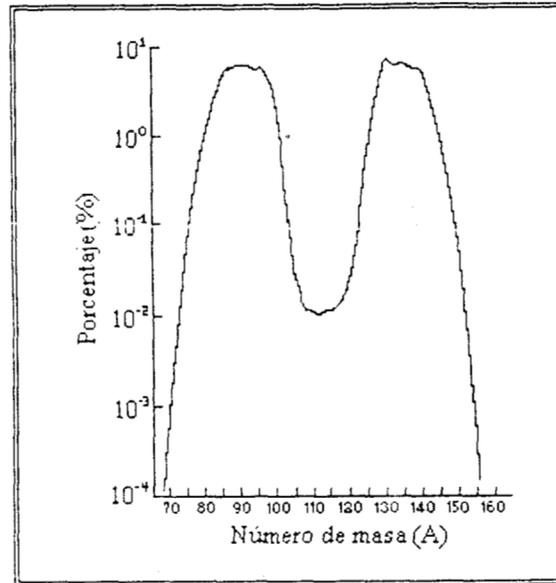


Fig. 1.2: Distribución de los fragmentos de fisión del ^{235}U en función del número de masa.

1.1.1 El reactor nuclear TRIGA Mark III del centro nuclear de México.

El reactor TRIGA Mark III es un reactor de fisión experimental, homogéneo de piscina, enfriado con agua. Fue diseñado por la compañía Gulf General Atomic Ltd. El moderador es una mezcla homogénea de hidruro de circonio, con uranio enriquecido al 20 o al 70 % como combustible.

El reactor opera normalmente con una potencia de 1 Mw y puede pulsarse, liberando en forma súbita una cantidad de energía del orden de 23 Mw. En el núcleo del reactor se dispone de neutrones térmicos con un flujo aproximado de 10^{13} n/cm²seg durante una operación a 1 Mw de potencia y con un flujo de alrededor de 10^{16} n/cm²seg durante una operación pulsada.

Si se pretende irradiar muestras, el reactor cuenta con diversas posiciones, entre la posiciones se encuentra el dedal central, que es un tubo situado en el centro del núcleo del reactor. Es útil cuando se requiere aumentar la sensibilidad de la muestra. A esta posición llega un flujo aproximado de 4.6×10^{13} neutrones rápidos/cm²seg, junto con una elevada cantidad de radiaciones gamma y beta principalmente.

El sistema de irradiación neumático de cápsulas (SINCA) es un dispositivo que divide al núcleo en una ramificación con tres terminales. En este sistema es posible irradiar muestras que van colocadas en cápsulas de irradiación denominadas lanzaderas o "rabbits" y así transportarlas neumáticamente de cualquier terminal al núcleo en un lapso de 6 a 8 seg, lo que permite efectuar investigaciones con radionúclidos de vida media corta, o sea de unos cuantos segundos.

De las reacciones de fusión estudiadas las más prometedoras han resultado ser las siguientes (Murray, 1988):



De las reacciones expuestas, la reacción entre el deuterio (${}^2\text{H}$) y el tritio (${}^3\text{H}$) (reacción 1.4) es la más adecuada para llevarse a cabo dentro de los reactores de fusión nuclear, debido a que es la reacción que presenta mayor sección eficaz a menor energía, aunque la energía liberada sea ligeramente menor que la que procura la reacción 1.5. (figura 1.5) (Martinell, 1993).

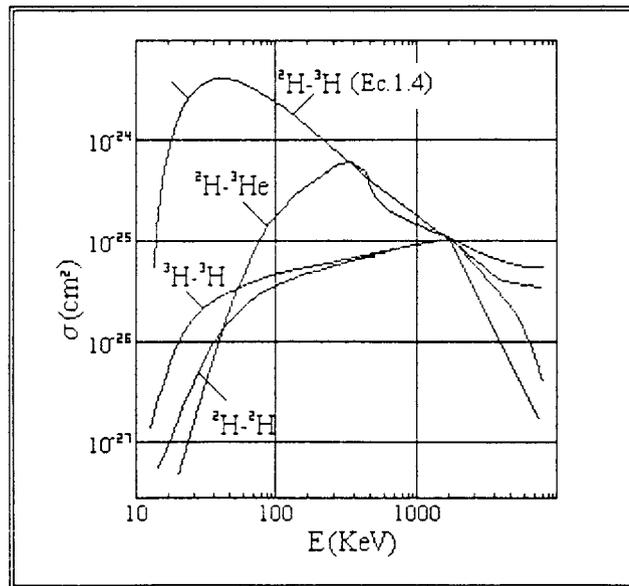


Fig. 1.5: Sección eficaz de diferentes reacciones en función de la energía cinética de los núcleos iniciales.

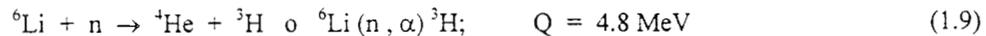
En la figura 1.5, se puede apreciar que la reacción ${}^2\text{H}-{}^3\text{H}$ es la más apropiada, sobre todo a bajas energías. Existen muchas más reacciones de fusión nuclear, pero presentan menores secciones eficaces y para lograrlas se necesitan mayores velocidades de impacto (Martinell, 1993). Algunas de las más citadas son las siguientes:



En la reacción 1.4 los reactivos son dos isótopos del hidrógeno, el deuterio (^2H) y el tritio (^3H). La abundancia del ^2H en la naturaleza es de una parte por 6,500 partes de hidrógeno (^1H), de manera que en el agua es muy abundante y alcanzaría para abastecer las necesidades energéticas de varios miles de años. Por el contrario, en la naturaleza el tritio existe en cantidades muy pequeñas, aproximadamente una parte por 10^{20} partes de hidrógeno. Por lo tanto es necesario producirlo artificialmente (Halliday, 1950).

1.2.1 Producción del tritio (^3H).

El tritio se produce mediante la siguiente reacción (Yang, 1981):



Con base en lo anterior los materiales que se utilizarían como combustibles primarios serían el deuterio y el litio, y sólo sería necesaria una pequeña cantidad de tritio para el inicio de la reacción. Es importante mencionar que el litio tiene dos isótopos naturales que son el ^6Li y el ^7Li , cuyas abundancias respectivas son del 7.4 y del 92.6 %, el isótopo pesado del litio puede reaccionar en la forma descrita a continuación (ecuación 1.10) para producir tritio.



Por lo tanto, los reactores de fusión nuclear deberán contar con algún recubrimiento cerámico que contenga litio que genere tritio y que funcione como un absorbente y moderador de los neutrones de alta energía producidos en la reacción 1.4. Además, esta reacción produce una cantidad de energía, que se sumaría a la de la reacción 1.4. Las energías entonces obtenidas serían del orden de 22.39 MeV (Kummerer, 1991).

1.2.2 El reactor de fusión nuclear.

Para poder llevar a cabo la reacción de fusión nuclear del $^2\text{H}-^3\text{H}$, los reactores de fusión nuclear deberán cubrir dos condiciones fundamentales. Primeramente, al contar con una densidad de plasma de reacción, calentarlo hasta temperaturas del orden de 10^8 K, con el objeto de dotar a los átomos de deuterio y de tritio con suficiente energía. Así los átomos de deuterio y tritio pueden chocar venciendo la energía de repulsión coulombica y se pueden fusionar (Bonal, 1987).

El otro factor importante que se debe controlar dentro de los reactores de fusión nuclear, es el confinamiento del plasma a altas temperaturas durante el tiempo necesario para que los átomos colisionen entre sí. El parámetro Lawson describe esta situación:

$$n\tau \geq 10^{14} \text{ seg/cm}^3 \quad (1.11)$$

Este parámetro es el producto de la densidad del plasma n , por el tiempo de confinamiento τ . El producto debe ser mayor de 10^{14} seg/cm^3 para que la energía producida mediante la reacción de fusión nuclear en el plasma sea mucho mayor que la energía perdida por radiación y por difusión de partículas hacia el exterior del plasma (Murray, 1988).

En la actualidad se estudian dos formas de confinamiento del plasma (Llorens, 1980), de las cuales a continuación se habla de una manera general.

Uno de los métodos de confinamiento del plasma es el sistema inercial, que consiste en producir el plasma termonuclear utilizando láseres o haces de partículas que se enfocan sobre las esferas microscópicas (1 mm de diámetro) que contienen el combustible fusionable (figura 1.6). Así, se pueden producir plasmas de muy alta densidad a altas temperaturas durante tiempos cortos de aproximadamente cien millonésimas de segundo (Aboites, 1993).

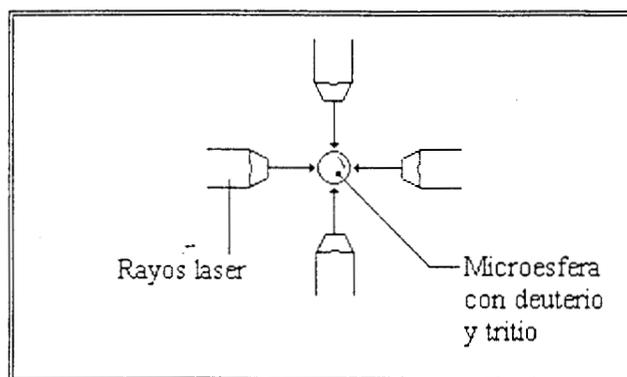


Fig. 1.6: Esquema representativo de la fusión nuclear por el método inercial o por láseres.

El otro modelo de estudio, conocido como magnético (figura 1.7) se basa en el hecho de que en el plasma todas las partículas son iónicas: Estas partículas cargadas no se mueven, por lo tanto, en la dirección transversal a un campo magnético, si no que se ven obligadas a describir trayectorias helicoidales a lo largo de las líneas de fuerza del campo magnético. Queda, entonces de esta manera, confinado el plasma (Llorens, 1980).

Uno de los sistemas de confinamiento magnético más estudiados es el que se conoce como sistema Tokamak. Este sistema es de los más estudiados y por lo tanto de los más desarrollados, fueron los rusos los que en los años cincuentas propusieron el modelo. El sistema Tokamak es un sistema toroidal cerrado, en el cual el plasma se confina mediante dos campos magnéticos, uno toroidal dirigido a lo largo del eje de un recipiente en forma de toro, y otro poloidal, cuyas líneas de fuerza circulares son simétricas respecto al eje toroidal, figura 1.7 (Martinell, 1993; Schiller, 1993; Llorens, 1980).

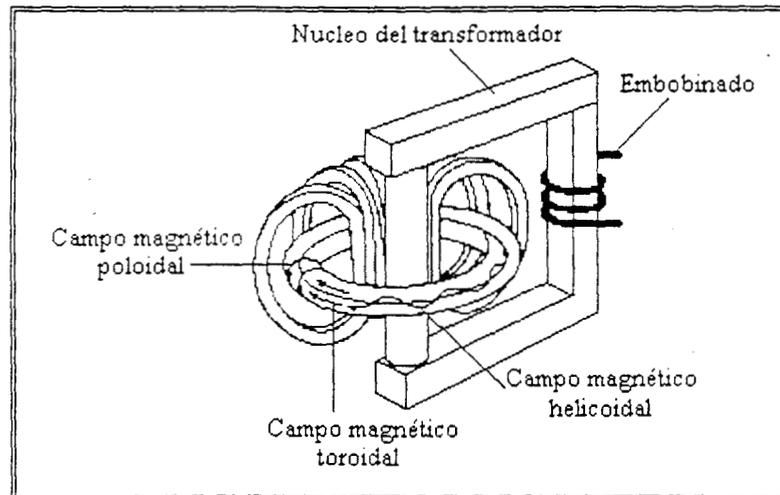


Fig. 1.7: Representación de los campos magnéticos toroidal y poloidal en el sistema Tokamak.

1.2.2.1 Componentes de un reactor de fusión nuclear.

La estructura de un reactor de fusión nuclear, se puede esquematizar de manera sencilla (figura 1.8). En el núcleo o centro del reactor se encuentra el plasma confinado magnéticamente, el plasma está separado de la primera pared mediante un sistema de vacío. Una pared o capa fértil de compuestos de litio cubre el núcleo del reactor. Es en esa capa fértil donde se generará el tritio. Alrededor de la capa fértil existe un blindaje cuya función es la de atenuar las radiaciones emitidas por el plasma y aislar térmicamente los superconductores que crean el campo magnético toroidal. Todo el calor producido por el sistema se extrae mediante un refrigerante, que puede ser algún gas inerte. El medio refrigerante cede este calor en un intercambiador de calor, generando vapor de agua que acciona una turbina. La turbina, a su vez, acciona un generador de corriente alterna, produciendo corriente eléctrica. Sin embargo parte de esta energía debe utilizarse en el mismo reactor, para alimentar los sistemas auxiliares. El resto es la energía final producida por el reactor.

Estos reactores tienen un sistema de bombas de vacío para extraer las impurezas, las partículas de plasma difundido y el ^4He generado en la fusión. Después de extraer en una planta separadora las impurezas, el helio, el gas de deuterio y el tritio se vuelven a inyectar en el reactor (Llorens, 1980; Connolly, 1983; Murray, 1988).

Por lo tanto, en un reactor de fusión nuclear, son muchas las líneas de estudio, sin embargo, es crucial ante todo conocer mejor los materiales cerámicos generadores de tritio.

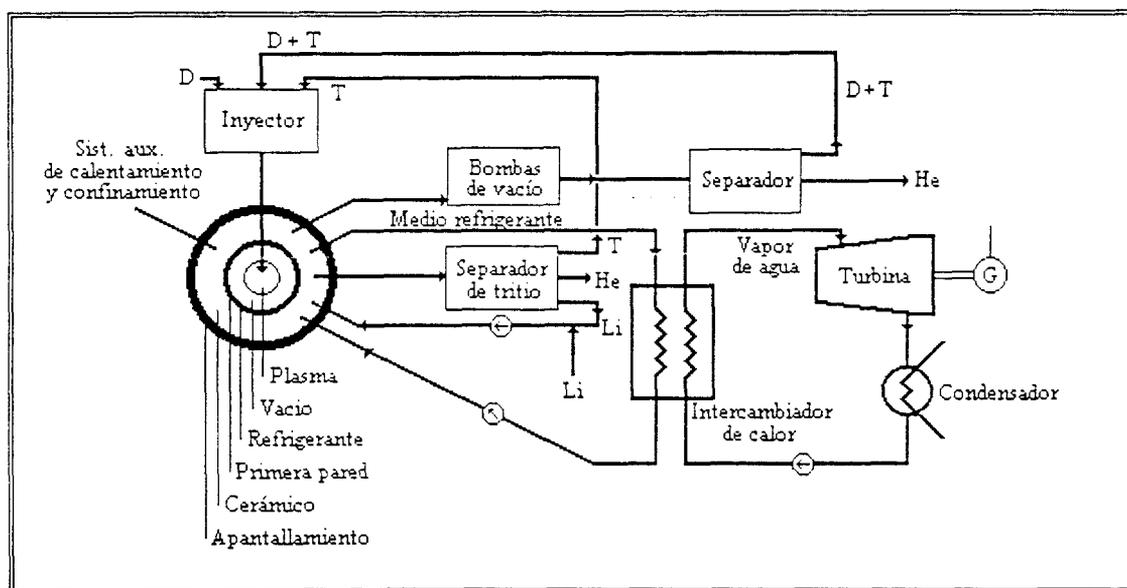


Fig. 1.8: Esquema de la estructura de un reactor de fusión nuclear.

1.2.2.2 Materiales cerámicos generadores de tritio.

Un reactor de fusión termonuclear de 3000 Mw necesitaría para funcionar aproximadamente 500 gr de tritio por hora (Abdou, 1984), por lo tanto, los materiales cerámicos de litio productores de tritio (reacciones 1.9 y 1.10), deberán ser tan eficientes como sea posible.

Los primeros estudios sobre materiales generadores de tritio de posible empleo en los reactores de fusión se hicieron en los setentas y se enfocaron al estudio del litio líquido y de aleaciones metálicas del mismo. Hubo que descartar estos materiales debido en el caso del litio líquido a su alta reactividad, y en el caso de las aleaciones metálicas, debido a que presentan altos índices de corrosión (Bonafant, 1987).

A partir de la década de los ochentas el estudio de estos materiales se enfocó hacia algunos materiales cerámicos de litio (Kummerer, 1991). Los materiales cerámicos de litio, además de producir

tritio, deben presentar propiedades como son: estabilidad química y física a altas temperaturas, compatibilidad con otro tipo de materiales estructurales y transferencia de calor adecuadas (Johnson, 1981; Johnson, 1988). Además deben de ser estables ante la irradiación en un campo mixto de neutrones y de rayos gamma (Yang, 1981; Auvray-Gély, 1985). Los materiales cerámicos que más se han estudiado son el óxido de litio, los aluminatos de litio, los silicatos de litio y los zirconatos de litio (Johnson, 1991; Roux, 1992; Clemmer, 1985). En la tabla 1.1 se presentan algunas de las propiedades de estos materiales (Johnson, 1988).

En la tabla 1.1, se observa que el metasilicato de litio (Li_2SiO_3), presenta como ventaja una mayor solubilidad de tritio, o sea que el metasilicato de litio es un material adecuado a priori para los reactores de fusión termonuclear. Su temperatura de operación es además similar a la del óxido de litio (Li_2O), aunque el zirconato de litio (Li_2ZrO_3) sea el más estable a altas temperaturas.

Existen en la bibliografía muchos y diferentes estudios realizados a los materiales cerámicos, con la finalidad de encontrar el cerámico ideal para este tipo de aplicaciones. En la tabla 1.2 se presentan algunos estudios realizados hasta la fecha.

Tabla 1.1
Propiedades de algunos materiales cerámicos.

Cerámico:	Propiedad:			Temperatura de operación (°K)	Solubilidad del tritio
	T_f (°K)	ρ_{Li} (g/cm^3)	K (W/mK)		
Li_2O	1706	0.93	3.4	673-1073	baja
LiAlO_2	1883	0.27	2.2	723-1473	baja
Li_2SiO_3	1473	0.36	1.5	683-1073	alta
Li_4SiO_4	1523	0.54	1.5	583-1223	moderada
Li_2ZrO_3	1888	0.33	1.3	673-1673	moderada
Li_8ZrO_6	1568	0.68	1.5	623-1253	moderada

T_f = Temperatura de fusión, ρ_{Li} = Densidad de litio, K= Conductividad eléctrica.

Autor	Año	Objetivo	Cerámico
Baldwin	1984	Determinar las cantidades de helio y tritio producidas al irradiar el cerámico de estudio con neutrones térmicos	Li ₂ SiO ₃ , Li ₄ SiO ₄ , LiO ₂ , LiAlO ₂ y Li ₂ ZrO ₃
Porter y Krsul	1992		
Clemmer et. al.	1985		
Hollenberg y Baldwin	1985	Determinar la estabilidad de los materiales y la difusión del tritio, después de ser irradiados los cerámicos con neutrones térmicos y radiación gamma	Li ₂ SiO ₃ , Li ₄ SiO ₄ , LiO ₂ , y LiAlO ₂
Baldwin	1986		
Roth et. al.	1985		
O'Kula et. al.	1985		
Johnson y Hollenberg	1981	Estudios sobre la síntesis, caracterización, irradiación y análisis antes y después de la irradiación de los cerámicos	LiO ₂ , LiAlO ₂ y circonatos
Johnson et. al.	1988		
Arons et. al.	1881		
Dai-Kai Sze	1994		
Vollath et. al.	1985		silicatos de litio
Flipot et. al.	1985		
Breitung et. al.	1988		
Smaihi et. al.	1991		
Szu et. al.	1990	Formación de geles de silicatos con nitratos e hidróxido de litio	silicatos de litio

1.3 Los silicatos de litio.

La corteza terrestre se compone casi por completo de silicatos y de sílice, que constituyen la mayor parte de las rocas, de los suelos, de las arcillas o de las arenas (tabla 1.3). En la tabla 1.3 se comprueba que el silicio es el segundo elemento en abundancia sobre la tierra, tan sólo por debajo del oxígeno (Wells, 1978).

Litosfera					Hidrósfera	
Elemento	% (peso)	% (atómico)	Radio (Å)	% (volumen)	Elemento	% (peso)
O	46.59	62.46	1.32	91.77	O	85.98
Si	27.72	21.01	0.39	0.80	H	10.80
Al	8.13	6.44	0.57	0.76	Cl	1.93
Fe	5.01	1.93	0.82	0.68	Na	1.07
Mg	2.09	1.84	0.78	0.56	Mg	0.13
Ca	3.63	1.93	1.06	1.48	S	0.09
Na	2.85	2.66	0.98	1.60	Ca	0.04
K	2.60	1.43	1.33	2.14	K	0.04
Ti	0.63	0.28	0.64	0.22	Los restantes en menos del 0.01 %.	
Los restantes elementos están presentes en cantidades menores.						

El óxido más común del silicio es la sílice (SiO₂), que es polimórfico y algunas de sus estructuras cristalinas son la cristobalita y el cuarzo. El cuarzo es uno de los minerales más comunes en

la Tierra (figura 1.9): se presenta como arena en las playas, como constituyente del granito el pedernal y en forma menos pura, como ágata y ópalo.

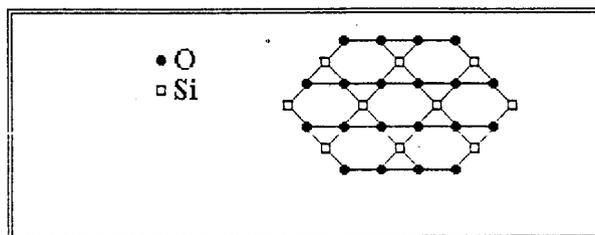


Fig. 1.9: Representación esquemática de la estructura bidimensional del cuarzo, en posición horizontal.

Para analizar las diferentes estructuras de los silicatos conviene hacerlo en función de la unidad $(\text{SiO}_4)^{4-}$, denominado ion ortosilicato. En esta unidad el silicio tiene coordinación tetraédrica con los oxígenos y se representa en estas estructuras con pequeños tetraedros como se muestra en la figura 1.10. Aquí el enlace silicio-oxígeno posee un considerable carácter covalente (Greenwood, 1984).

La estructura de los silicatos puede presentarse en varias formas como se observa en la figura 1.10. Primeramente se presenta la unidad discreta que es el ortosilicato $(\text{SiO}_4)^{4-}$. La siguiente estructura que puede presentarse está constituida por cadenas como en el metasilicato $(\text{SiO}_3)^{2-}$. También existen estructuras de láminas infinitas y anillos (Moore, 1995; Azaroff, 1960).

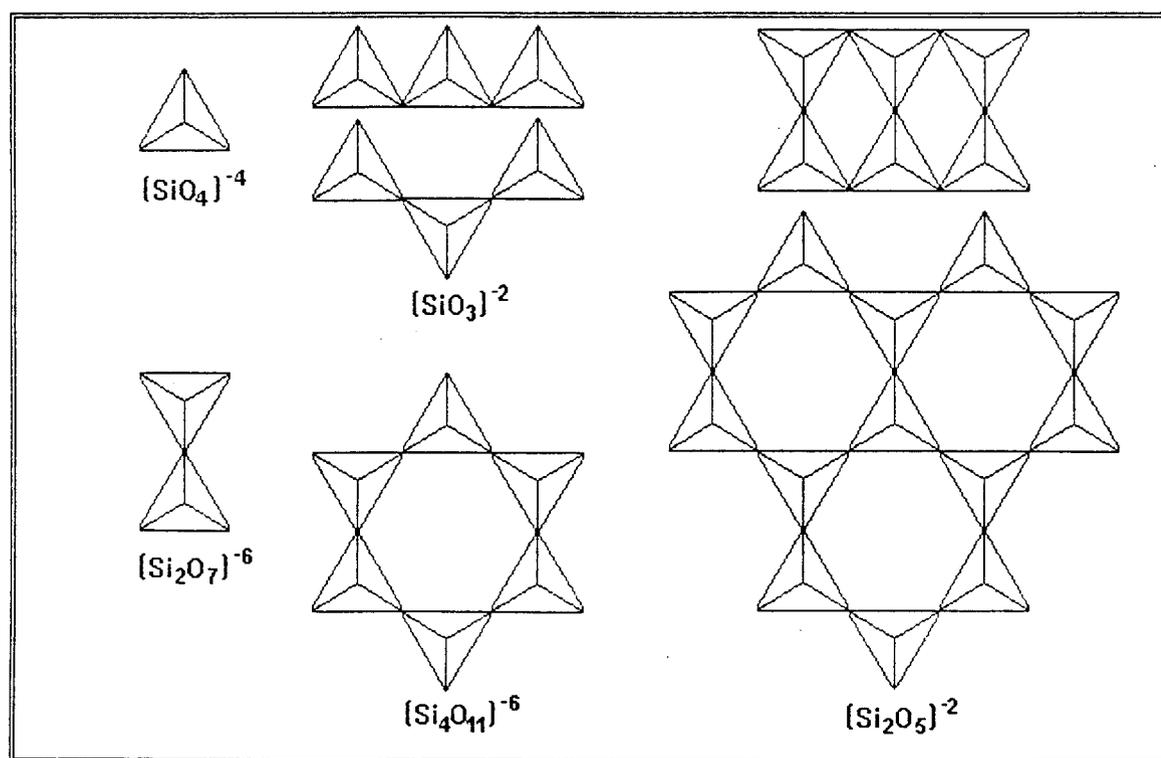


Fig. 1.10: Representación tetraédrica de los diferentes silicatos.

DESARROLLO
EXPERIMENTAL

2.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este trabajo se prepararon los silicatos de litio, tanto por los métodos clásicos mencionados en la bibliografía, así como por el método sol-gel. Una vez sintetizados los silicatos de litio se llevó a cabo un estudio de caracterización por diferentes técnicas. Las muestras caracterizadas se irradiaron en el reactor nuclear del Centro Nuclear de México, para efectuar el estudio de su estabilidad.

2.1 Reactivos.

Síntesis convencional: Se emplearon los siguientes reactivos, sílica gel ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Mallinckrodt Analytical Reagent, con un diámetro de partícula de 100 Å), carbonato de litio (Li_2CO_3 , Merk) e hidróxido de litio (LiOH , Merk).

Síntesis por el método de sol-gel: Los reactivos empleados fueron metóxido de litio (CH_3OLi), tetraetilortosilicato ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ llamado TEOS), alcohol isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) y ácido nítrico (HNO_3), todos de la marca Aldrich.

2.2 Equipo.

Difracción de rayos X (XRD): Se utilizó un difractómetro Siemens D5000 acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre. La radiación $\alpha\alpha$ se separó con un monocromador de haz difractado. Los espectros se identificaron convencionalmente utilizando los archivos JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

Espectroscopía Infrarroja (IR): Los espectros se obtuvieron en un aparato Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Paragon 1000, acoplado a una computadora. Se hicieron pastillas de las diferentes muestras, mediante la mezcla de 0.01 g de muestra mezclada con bromuro de potasio (KBr) hasta alcanzar una masa total de 0.3 g.

Análisis Termogravimétrico (TGA): Se utilizó un equipo TGA-51 Thermogravimetric Analyser, TA. Las muestras se analizaron bajo una atmósfera inerte de nitrógeno (50 ml/min), con un aumento en la temperatura de 5°C por minuto, de 25° a 1000°C.

Análisis de área superficial por el método BET: En el cálculo del área superficial por el método BET, se utilizó un aparato Gemini 2360, Surface Area Analyzer, Micromeritics. Como gas de absorción se empleó nitrógeno.

Reactor nuclear: Las muestras de silicatos de litio fueron irradiadas en la posición SIFCA (Sistema de Irradiación Fija en Cápsulas) del reactor TRIGA-Mark III del Centro Nuclear de México, cuyas características ya se describieron en el capítulo anterior (ver 1.1.1). Para cada irradiación se utilizaron 100 mg de muestra.

Microscopía electrónica de barrido (SEM): Para el estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM), se empleó un microscopio electrónico de la marca Philips, modelo XL-30. Las muestras se recubrieron con oro para hacerlas conductoras.

2.3 Preparación de los silicatos de litio.

Para la preparación de los silicatos de litio se emplearon 3 diferentes técnicas de síntesis esquematizadas en la figura 2.1: 1) A partir de carbonatos por calcinación (Johnson, 1988). Este método se denominará en el resto del texto como "CO", 2) a partir de hidróxidos por precipitación (Vollarth, 1985). Las muestras preparadas según este procedimiento se llamarán "OH", 3) por el método de sol-gel a partir de alcóxidos (Valenzuela, 1996, ref. de aluminatos de litio). Estas muestras se designaran con las letras "SG".

Para la obtención de los diferentes silicatos de litio se utilizaron mezclas de cantidades de reactivos con cocientes Li/Si de 0.5, 1, 2 y 4. En la síntesis a partir de óxido de litio (Li_2O) y sílica gel (SiO_2) Kracek en 1930 encontró silicatos diferentes en función del cociente Li/Si empleado.

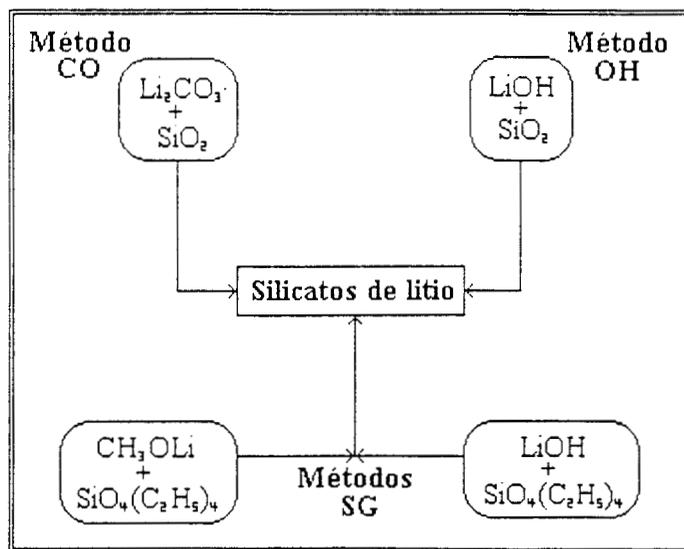
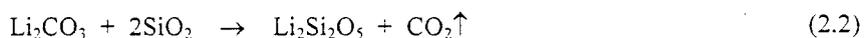
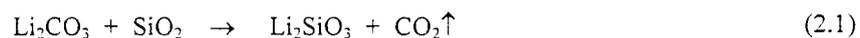


Fig. 2.1: Métodos de síntesis de silicatos de litio.

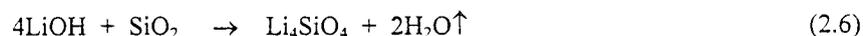
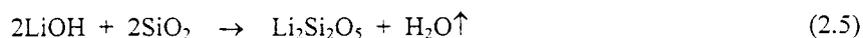
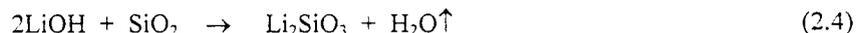
2.3.1. Método de preparación a partir de carbonatos (CO).

Se mezclaron las diferentes proporciones de carbonato de litio (Li_2CO_3) con sílica gel (SiO_2) en un mortero y posteriormente se calcinaron 4 hr a una temperatura de 900°C . Las reacciones químicas que se llevaron a cabo son las siguientes:



2.3.2. Método de preparación a partir de hidróxidos (OH).

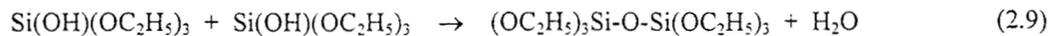
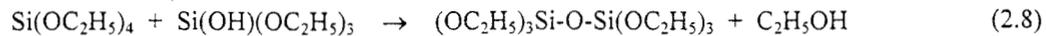
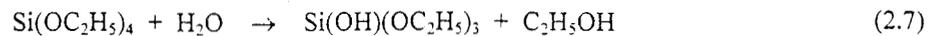
Se partió de una solución acuosa de hidróxido de litio (LiOH) y una suspensión de sílica gel (SiO_2). Después se agregó lentamente y con agitación constante la solución de LiOH a la suspensión de SiO_2 y esta mezcla se calentó a una temperatura de 60°C hasta sequedad. Los polvos obtenidos, se calcinaron a 900°C durante 4 hr. Las reacciones químicas que se llevaron a cabo son las siguientes:



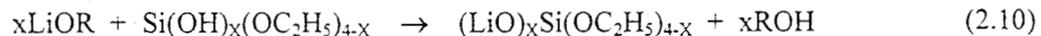
2.3.3. Método de preparación a partir de alcóxidos (SG).

Los dos alcóxidos, el metóxido de litio (CH_3OLi) y el TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) en cantidades estequiométricas molares adecuadas (0.5:1, 1:1, 2:1 y 4:1 respectivamente), se disolvieron por separado en alcohol isopropílico, manteniendo un cociente molar de alcohol/alcóxido de 60. Se mezclaron ambas disoluciones con agitación continua y a reflujo por 1 hr a 70°C . La solución se hidrolizó agregando lentamente una solución acuosa de ácido nítrico (HNO_3 , $\text{pH}=2$). Las relaciones molares de agua/alcóxido y ácido/alcóxido fueron de 30 y 0.2 respectivamente. El reflujo se continuó hasta la gelación. Se eliminó el exceso de disolvente por destilación al vacío y el gel se dejó reposar un día, se secó en aire durante 8 hr a 110°C y finalmente se calcinó durante 4 hr a 900°C .

Una variación de este método fue la síntesis SG inorgánica (SGI), haciendo reaccionar el TEOS con hidróxido de litio en vez del metóxido de litio, siguiendo después exactamente el procedimiento empleado para la síntesis SG. Las reacciones químicas que se llevaron a cabo en este caso son las siguientes, (Li, 1995; Brinker, 1990):



Los alcóxidos formados en las reacciones 2.8 y 2.9 se vuelven a hidrolizar, desprendiendo otro grupo etil ($-\text{C}_2\text{H}_5$, reacción 2.7), y así prosiguen la polimerización de manera semejante a las reacciones dos y tres, o bien, el alcóxido puede reaccionar con el compuesto de litio deteniendo la polimerización mediante la siguiente reacción:



donde, para este trabajo, -R es $-\text{CH}_3$ para el método SG y $-\text{H}$ para el SGI.

En el caso del método de síntesis SGI, se presenta un problema de catálisis en función del alcóxido de litio empleado, (hidróxido de litio). Para hidrolizar se usó una relación ácido/alcóxido de 0.2 por lo tanto:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] / [\text{Alcóxido}]_{\text{total}} &= 0.2 \\ [\text{H}^+] / [\text{LiOH}] &= [\text{H}^+] / [\text{OH}^-] \cong 0.1 \\ [\text{H}^+] &\cong 0.1 [\text{OH}^-] \\ [\text{H}^+] &\ll [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

Por lo tanto, en este método de síntesis debido a la presencia del ion OH^- se realizó una catálisis básica y no una catálisis ácida.

2.4 Irradiación de los silicatos de litio.

El estudio sobre la estabilidad de los silicatos de litio en un medio radiactivo se llevó a cabo irradiándolos en un campo mixto de neutrones y de radiación gamma. La irradiación de los silicatos de litio se efectuó en el reactor TRIGA Mark III del Centro Nuclear de México.

Se separaron 100 mg de muestra, de los diferentes silicatos de litio y se colocaron en viales cilíndricos de plástico de 2 cm de altura por 0.8 cm de diámetro. Los viales fueron sellados mediante calor y se limpiaron con acetona para eliminar cualquier suciedad, principalmente de grasa. Después, cada vial se colocó en una pequeña bolsa de plástico, que también se selló con calor y se limpió. Posteriormente, las bolsas con sus viales se colocaron en una bolsa de plástico más, a la cual se le

realizó nuevamente el proceso de sellado y limpiado. Finalmente dichas bolsas se colocaron en las lanzaderas de aluminio, que se llevaron al reactor para situarlas en la posición SIFCA e irradiarlas.

Después de la irradiación, las muestras, se almacenaron en la alberca del reactor entre una y dos semanas, para dejar decaer la radioactividad tanto de las muestras como de las lanzaderas de aluminio, las cuales se activan al ser irradiadas.

2.5 Caracterización de los silicatos de litio.

Una vez sintetizados los silicatos de litio por los métodos anteriormente expuestos, las muestras se caracterizaron por diferentes técnicas. Las técnicas de caracterización empleadas fueron: difracción de rayos X (XRD), análisis infrarrojo (IR), análisis termogravimétrico (TGA), análisis de área superficial por el método BET y microscopía electrónica de barrido (SEM).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Características físicas.

En todas las síntesis se obtuvieron polvos que presentaron pequeñas diferencias entre sí. Todos son de color blanco mate, excepto los que se sintetizaron con un cociente molar de $\text{Li/Si}=4$ que son de un color amarillo pálido. Los polvos obtenidos mediante los métodos SG y SGI son mucho más finos.

3.2 Caracterización de los silicatos de litio.

3.2.1 Difracción de rayos X (XRD).

Los difractogramas de las muestras que no se calcinaron, presentan un pico ancho entre 16° y 36° (Figura 3.1). Esta característica revela la presencia de una fase amorfa o microcristalina.

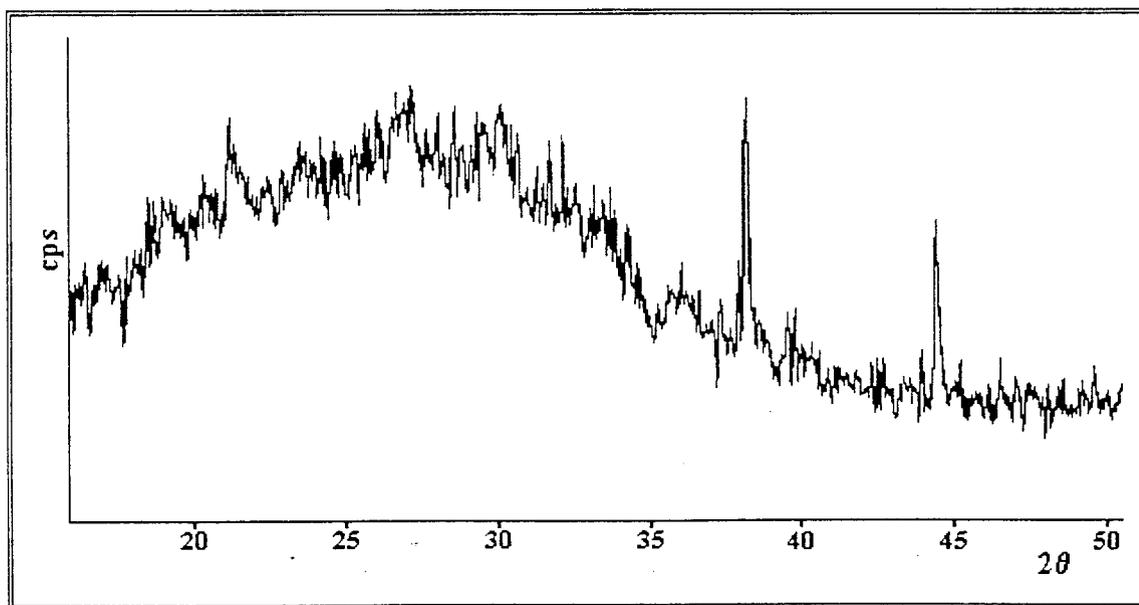


Fig. 3.1: Difractograma de los silicatos obtenidos por el método OH-2 después del secado de las muestras y antes de la calcinación.

En las figuras 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5 se comparan los difractogramas de las muestras sintetizadas por los métodos CO, OH, SG y SGI, calcinadas a 900°C por 4 hr. En todos ellos se identificaron los compuestos metasilicato de litio (Li_2SiO_3), ortosilicato de litio (Li_4SiO_4), α -silicato de litio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) y cuarzo (SiO_2) en distintas proporciones. Los picos de difracción de rayos X son estrechos y están bien definidos revelando que los cristales formados son grandes, de un tamaño mayor de 500 \AA a excepción de los picos de las muestras sintetizadas por el método SGI (figura 3.5), en las que los picos son un poco más anchos y, por lo tanto, corresponden a cristales más pequeños. Este problema de cristalización de

los silicatos de litio, debe ser causado por la catálisis básica que se llevo a cabo en este método de síntesis.

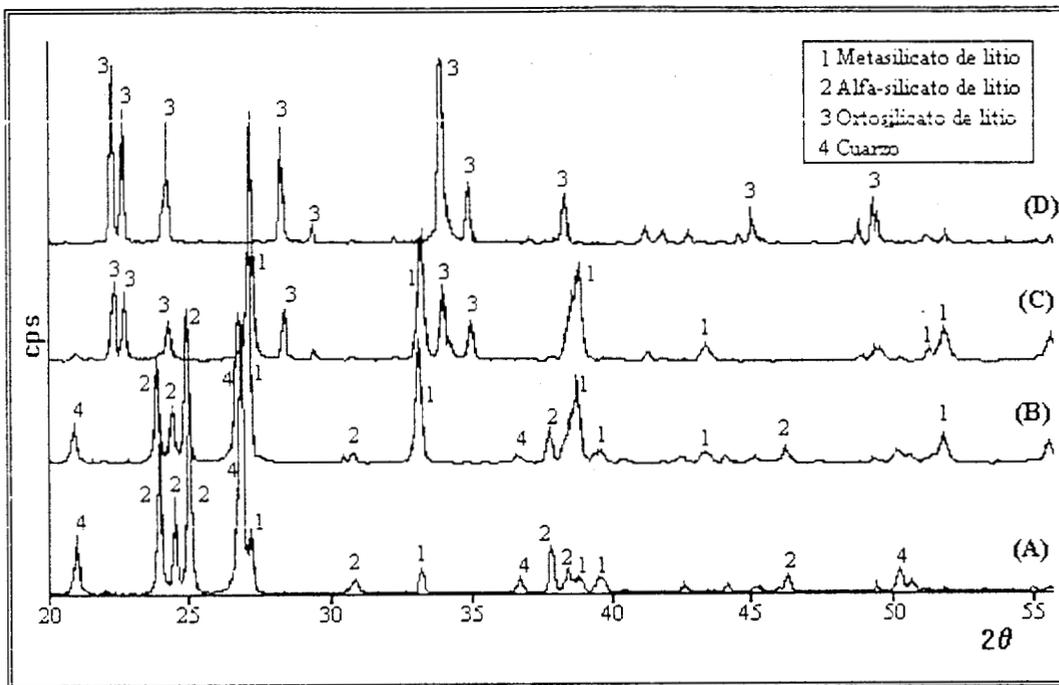


Fig. 3.2: Difractogramas de las diferentes síntesis realizadas por el método CO.
Relación: A) Li/Si=0.5; B) Li/Si=1; C) Li/Si=2; D) Li/Si=4.

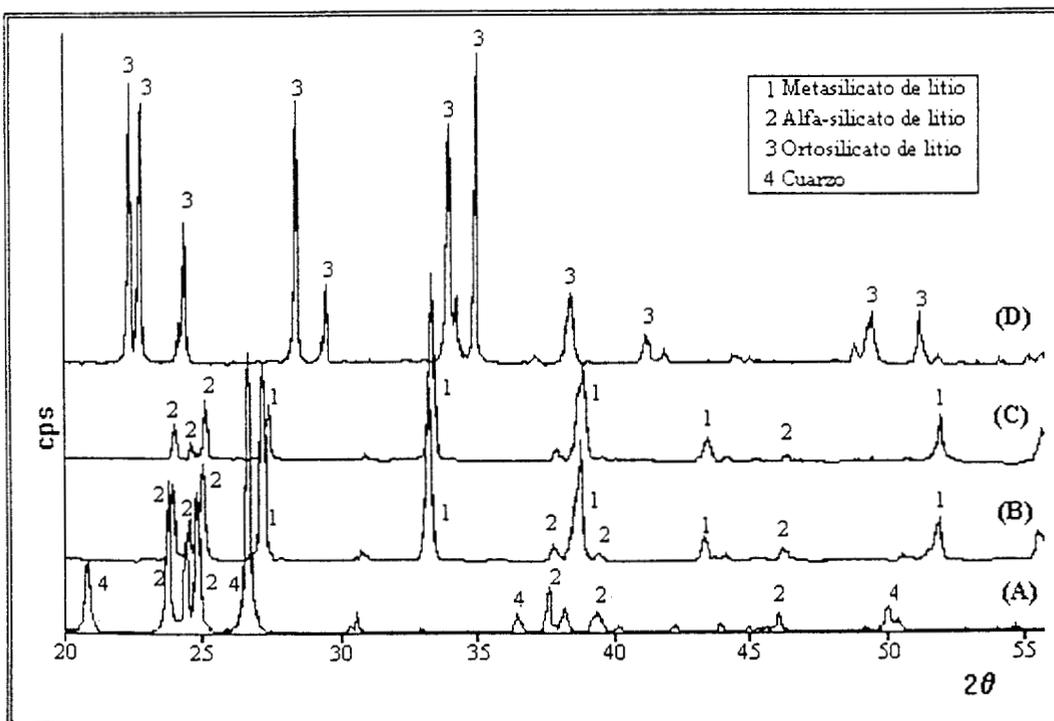


Fig. 3.3: Difractogramas de las diferentes síntesis realizadas por el método OH.
Relación A) Li/Si=0.5; B) Li/Si=1; C) Li/Si=2; D) Li/Si=4.

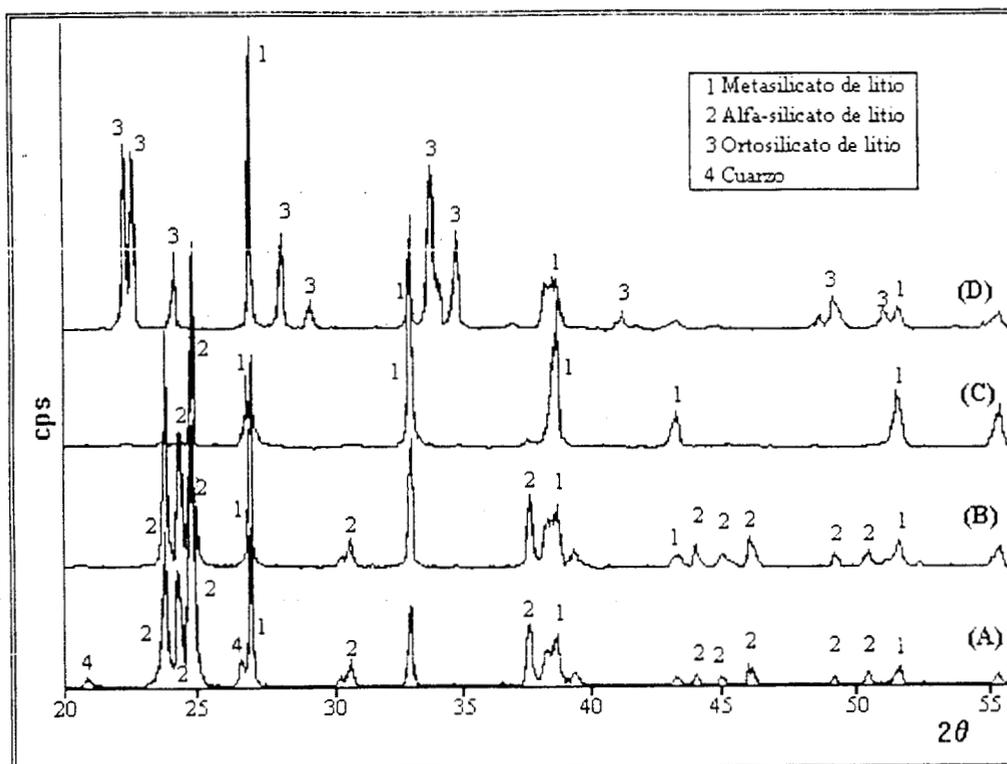


Fig. 3.4: Difractogramas de las muestras sintetizadas por el método SG.
Relación A) Li/Si=0.5; B) Li/Si=1; C) Li/Si=2 y D) Li/Si=4

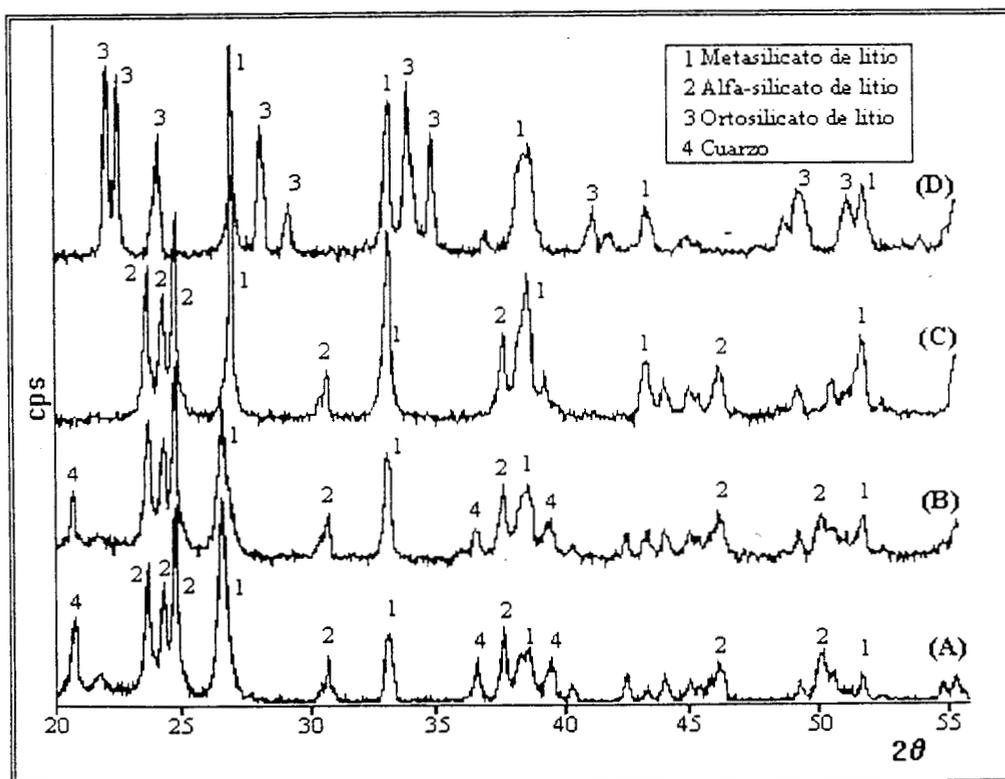


Fig. 3.5: Difractogramas de las muestras sintetizadas por el método SGI.
Relación A) Li/Si=0.5; B) Li/Si=1; C) Li/Si=2 y D) Li/Si=4

Las figuras 3.2 y 3.3 muestran que por los métodos CO y OH con un cociente molar de Li/Si de 4 se obtuvo ortosilicato de litio puro, mientras que por los dos métodos sol-gel con este mismo cociente (figuras 3.4 y 3.5), se produjeron mezclas de metasilicato de litio y ortosilicato de litio.

Los resultados obtenidos por XRD se resumen en los gráficos de la figura 3.6, en donde se presenta la variación en porcentaje de los diferentes silicatos de litio, en función del cociente molar empleado de Li/Si en los reactivos. Al comparar los gráficos se comprueba que, según el método CO, la formación del metasilicato de litio es máxima para cocientes Li/Si de 2, obteniendo rendimientos de aproximadamente 65 o 70 %. En los métodos de síntesis OH y SG la formación del metasilicato de litio mejora, dándose los mejores resultados en el método SG (rendimientos de ~ 95 %). En la síntesis por el método SGI decrece mucho la formación del metasilicato de litio, obteniéndose en este caso los más bajos rendimientos de todas las síntesis, 60 % máximo. Además en este método (SGI) se favorece la formación de cuarzo, esto al igual que la dificultad de crecimiento de los cristales de silicatos de litio es causado por la catálisis básica que se lleva a cabo mediante este método de síntesis.

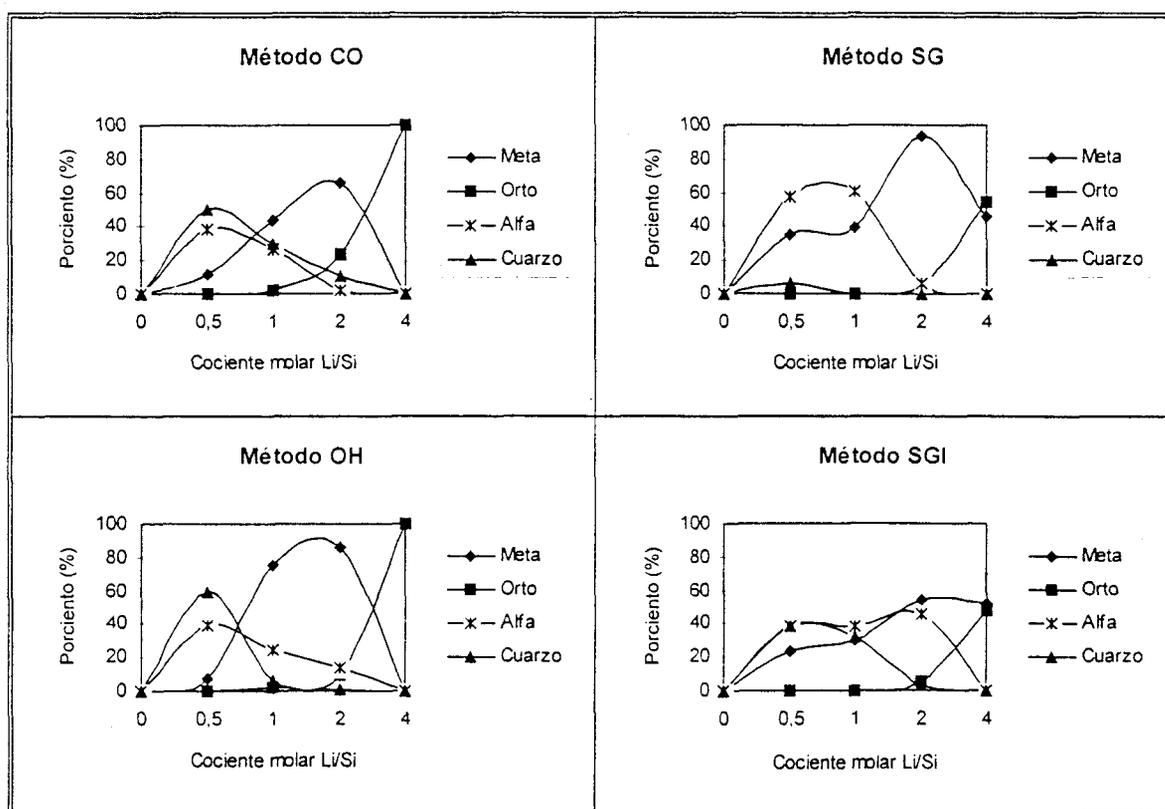


Fig. 3.6: Gráficos del porcentaje de cada compuesto en función de la relación Li/Si en las diferentes síntesis de silicatos de litio.

El α -silicato de litio y el ortosilicato de litio se forman si los cocientes de Li/Si son extremos (0.5 y 4). La mayor cantidad de α -silicato de litio se logra con el método SG, cuyos rendimientos son del orden de 60 % si los cocientes molares varían entre 0.5 y 1, mientras que con los métodos de síntesis CO y OH el ortosilicato de litio se obtuvo puro cuando se partió de un cociente molar Li/Si igual a 4.

También en la figura 3.6 se puede comprobar que con los métodos de síntesis CO y OH se obtienen grandes cantidades de cuarzo. Con el método OH, en cambio, esto sólo se da si el cociente Li/Si es de 0.5 (60 %). Al realizar la síntesis por el método de SG, la cantidad obtenida de cuarzo se abate casi en su totalidad, quedando solamente un residuo del 6 al 10 %. En el caso de la síntesis por el método SGI nuevamente se obtienen grandes cantidades de cuarzo para los cocientes molares Li/Si entre 0.5 y 1.

Al presentarse la formación de diferentes silicatos de litio y cuarzo por los diferentes métodos de síntesis, esto puede causar algún tipo de defectos en la red de los silicatos, la presencia de átomos intersticiales, vacancias o tensiones interplanares. todo esto puede provocar pequeñas variaciones en los parámetros de red. Por ello, además de la composición es recomendable determinar si para un mismo compuesto, sintetizado por diferentes métodos, sus parámetros de red no varían.

3.2.1.1 Cálculo de las distancias interplanares.

Para medir con precisión las distancias interplanares es necesario contar con un patrón interno. En este caso, el cuarzo presente en las muestras fungió como tal.

Se midió la posición angular en 2θ del cuarzo y de un pico de cada silicato de litio. Se determinó entonces la diferencia entre la posición experimental del pico de cuarzo y la posición que procura la tarjeta JCPDS del cuarzo (tarjeta 33-1161). El valor obtenido se utilizó para corregir la posición experimental de los picos de difracción de los demás compuestos.

Se midió la posición angular de los picos seleccionados para cada silicato de litio, y una vez hecha la corrección de desplazamiento calculada mediante el estándar de cuarzo, se calculó la distancia interplanar y se obtuvo un delta de diferencia (Δd), que es la diferencia entre la d_{hkl} calculada, menos la d_{hkl} reportada en las tarjetas JCPDS.

Tabla 3.1				
Distancias interplanares calculadas para los silicatos de litio sintetizados por el método CO.				
Método	Compuesto	2θ	d_{hkl}	$\Delta d \pm 0.01$
CO-0.5	α -silicato de litio	16.29	5.43	0.01
	Metasilicato de litio	18.79	4.72	0.02
CO-1	α -silicato de litio	16.39	5.40	-0.02
	Metasilicato de litio	18.84	4.70	0.00
CO-2	α -silicato de litio	16.69	5.31	-0.11
	Metasilicato de litio	18.87	4.70	0.00
CO-4	Ortosilicato de litio	28.19	3.16	0.00

Todos los silicatos, menos los que se sintetizaron por el método CO (tabla 3.1), muestran una variación Δd máxima de 0.02 Å, lo que cae dentro del error experimental. Las distancias interplanares de los silicatos obtenidos, por lo tanto, concuerdan con los de las tarjetas JCPDS.

En los silicatos obtenidos por el método CO (tabla 3.1), llega a existir una variación de -0.11 Å, este corrimiento (0.325°) es evidente en la figura 3.7, al comparar la posición de los picos de cuarzo con el pico (1,1,0) del α -silicato de litio obtenido con el método CO-1 y CO-2. El corrimiento del pico de difracción del α -silicato de litio hacia la derecha, indica que las distancias interplanares en la dirección (1,1,0) se han reducido.

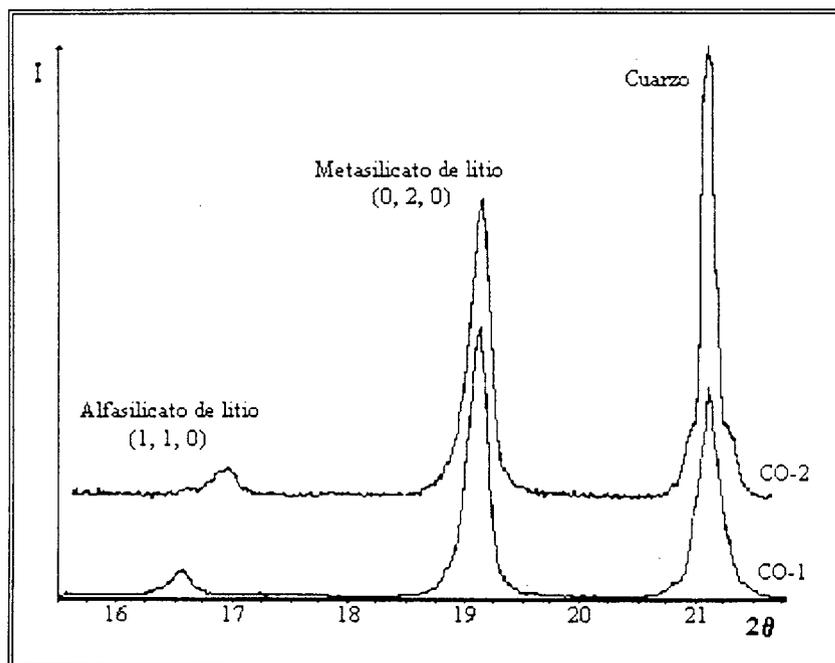


Fig. 3.7: Corrimiento del pico de difracción del α -silicato de litio.

La reducción de las distancias interplanares en las muestras preparadas según el método CO indica una variación en las redes formadas por los silicatos, esto sólo se da en las redes de α -silicatos de litio y no en las redes de metasilicato de litio, ni de ortosilicato de litio. Además, según este método se obtiene la mayor cantidad de cuarzo. Por lo tanto, como se hicieron reaccionar cantidades estequiométricas de litio y silicio, los silicatos de litio deben estar enriquecidos en litio. El litio en exceso sólo puede alojarse en las redes de los α -silicatos de litio provocando una alteración en la estructura (cambio en las distancias interplanares). Los demás tipos de silicatos no tienen cavidades internas (figura 3.8) y por eso sus distancias interplanares no se afectan.

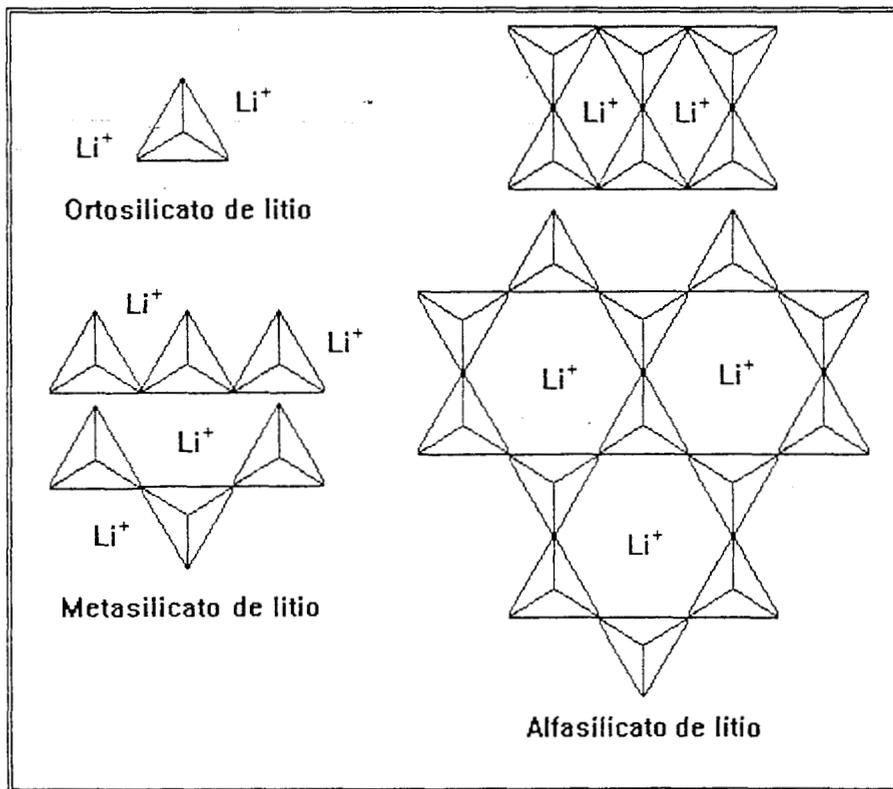


Fig. 3.8: Representación tridimensional de los silicatos de litio, y posible localización del litio en sus redes.

3.2.1.2 Difusión de litio en los silicatos de litio.

La difusión de litio a través de la sílica gel (SiO_2) se lleva a cabo mediante un mecanismo de difusión iónica, parecido al que propuso Eitel en 1954, para el óxido de magnesio y la sílica gel. Eitel encontró un mecanismo de migración iónica del Mg^+ a través de la SiO_2 para formar silicatos de magnesio. En este trabajo, al calentar el carbonato de litio (Li_2CO_3) a temperaturas superiores a 600°C se obtiene óxido de litio (Li_2O). El óxido de litio y la sílica gel, al entrar en contacto entre sí, inician un

mecanismo de difusión iónica, figura 3.9. Este mecanismo de migración iónica se debe a gradientes de concentración.

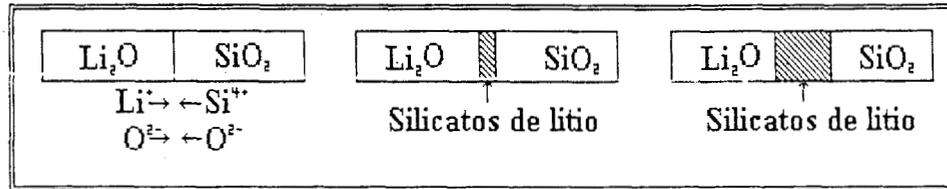


Fig. 3.9: Mecanismo de difusión iónica, llevado a cabo entre la sílica gel (SiO_2) y el óxido de litio (Li_2O).

Por este mecanismo los iones de Li^+ se difunden a través de los silicatos de litio. La difusión y las reacciones continúan hasta agotarse alguno de los reactivos o al cristalizar la sílica gel en cuarzo (SiO_2). Esto último se observa si se aumenta la temperatura a más de 820°C (figura 3.10).

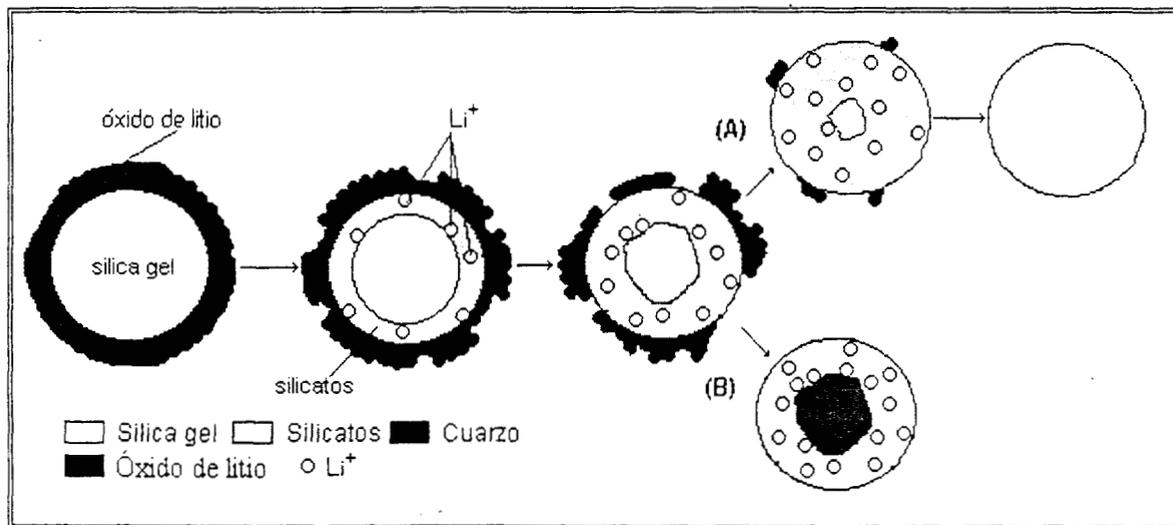


Fig. 3.10: Representación esquemática de la difusión de litio en la sílica gel. A) Difusión completa; B) Difusión incompleta debido a la formación de cuarzo.

Según la figura 3.10, la sílica gel reacciona con los primeros átomos de litio que se difunden según el mecanismo expuesto y, así, se forman los silicatos de litio. Después, los siguientes átomos de litio tienen que difundirse a través de los silicatos para lograr reaccionar con la sílica gel. Este mecanismo continúa mientras no se aumente la temperatura (figura 3.10-A). Si la temperatura aumenta a más de 820°C se produce cuarzo a partir de la sílica gel que aún no ha reaccionado, pero el litio no se difunde en el cuarzo, quedando los átomos de litio que aún no han reaccionado dentro de las estructuras de los silicatos de litio ya formados (figura 3.10-B).

Por lo tanto la difusión del litio y la formación de silicatos de litio se dará mientras no se produzca el cambio de fase de sílica gel a cuarzo, para lo cual hay que trabajar a una temperatura inferior a 820°C. Por otro lado la temperatura de descomposición del carbonato de litio a óxido de litio es de por lo menos 618°C aproximadamente, así que los experimentos se deben llevar a cabo entre 618° y 820°C.

Con base en lo anterior los experimentos realizados fueron los siguientes. Se hicieron reaccionar mezclas de sílica gel (SiO_2) y carbonato de litio (Li_2CO_3) con un cociente molar de $\text{Li/Si} = 2$. Estas mezclas se calcinaron a una temperatura de 700°C durante tiempos de 0.1 hasta 12 hr. Para estudiar el efecto de la temperatura se trabajaron dos muestras a 650° y 750°C respectivamente, durante 3 hr. Una vez cumplidos los tiempos de calcinación las muestras se sacaron inmediatamente de la mufla. La mufla se calentó a 900°C y las muestras se colocaron nuevamente en ella durante 4 hr, para que la sílica gel que aún no hubiera reaccionado con el litio cristalizara y formara cuarzo. En esta forma se estimó indirectamente la cantidad de sílica gel, mediante la cantidad de cuarzo determinado por XRD. La cantidad de cuarzo formado en los experimentos anteriormente descritos se presenta en el gráfico de la figura 3.11.

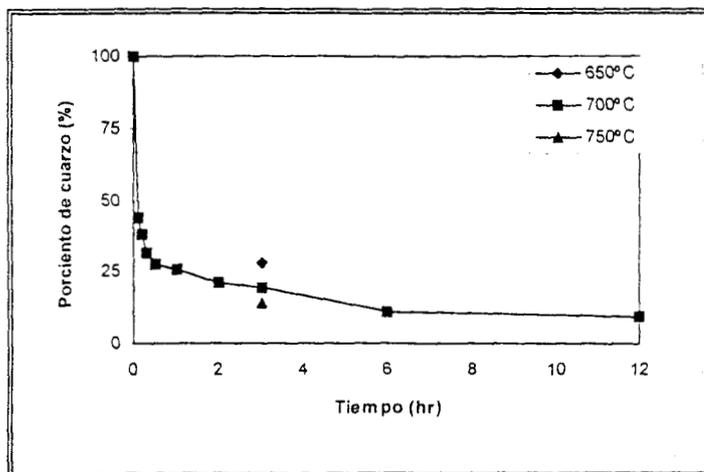


Fig. 3.11: Porcentaje de cuarzo (SiO_2) formado en función del tiempo y de la temperatura de calcinación.

En la figura 3.11 se aprecia cómo la formación de cuarzo decae conforme aumenta el tiempo de calcinación. Esto confirma que, mientras no se presente la cristalización de la sílica gel a cuarzo, los átomos de litio se difunden a través de los silicatos de litio para seguir reaccionando con la sílica gel. También se comprueba que la temperatura de calcinación modifica la velocidad de difusión. A una temperatura de calcinación de 650°C durante 3 hr, la velocidad de difusión es pequeña y por lo tanto la

formación de cuarzo es grande. Con el mismo tiempo de calcinación a las temperaturas de 700° y de 750°C (tabla 3.2), la cantidad de litio difundido es mayor.

Temperatura de calcinación (°C)	Porcentaje de cuarzo (%)
650	28
700	19
750	14

Con estos resultados se realizó el cálculo de las constantes de difusión (D y D_0), así como de la energía de activación del litio a través de los silicatos de litio. Para estos cálculos se utilizó la primera ley de Fick (Bokshtein, 1978).

$$J_x = -D(\delta C/\delta x) \quad (3.1)$$

En donde, J_x es la densidad del flujo de litio, D es la difusividad del litio (coeficiente de difusión a una temperatura determinada) y $(\delta C/\delta x)$ es la variación de la concentración C de litio en función de la distancia recorrida.

El gradiente de concentración en un punto específico de la trayectoria de difusión cambia con el tiempo t , esta condición transitoria se describe con una ecuación diferencial de segundo orden que a su vez se conoce como la segunda ley de Fick.

$$\delta C_x/\delta t = \delta(D(\delta C_x/\delta x))/\delta x \quad (3.2)$$

A menudo, puede suponerse que D es independiente de C , lo cual conduce a una versión simplificada de la segunda ley de Fick.

$$\delta C_x/\delta t = D(\delta^2 C_x/\delta x^2) \quad (3.3)$$

Existen muchas soluciones de la segunda ley de Fick. La difusión del litio a través de los silicatos de litio es una difusión en estado no estacionario, y se da en una geometría esférica. El modelo matemático que da la solución a la ecuación de segundo orden es (Crank, 1983):

$$C = - (2D/ra) \sum (-1)^n \exp(-Dn^2\pi^2t/a^2) n\pi \text{sen}(n\pi/a) \int \exp(Dn^2\pi^2\lambda/a) \phi(\lambda) d\lambda \quad (3.4)$$

La solución de esta ecuación si la concentración de la especie que se difunde al inicio dentro de la esfera es cero, tiene la siguiente forma:

$$C/C_0 = 1 - (a/r) \exp(-\beta t) \left\{ \frac{\text{sen}[(a^2\beta/D)^{0.5} r/a]}{\text{sen}[a^2\beta/D]^{0.5}} \right\} + (2a^3\beta\pi) \sum (-1)^n \exp(-Dn^2\pi^2 t/a^2) / n(n^2\pi^2 - a^2\beta/D) \text{sen}(nr\pi/a) \quad (3.5)$$

Donde:

$$C(t) = C_0 [1 - \exp(-\beta t)] \quad (3.6)$$

β es una constante que se calculó para las diferentes temperaturas de calcinación. En este cálculo se emplearon los resultados obtenidos a un tiempo de 3 hr. Así, si C_0 es 0.02 moles, el valor de $C(t)$ será la concentración de cuarzo multiplicada por dos, debido a que el cociente molar de Li/Si es de dos en los reactivos así como en los productos al sintetizarse el metasilicato de litio (Li_2SiO_3), tabla 3.3.

Temperatura (°C)	% de cuarzo	C (mol)	C/C ₀	β (hr ⁻¹)
650	28	0.01126	0.563	0.2759
700	19	0.00764	0.382	0.1606
750	14	0.00567	0.283	0.1112

En la ecuación (3.5), r es el radio de la esfera y a es la distancia que se han difundido los átomos de litio. El valor de a se calculó de la siguiente manera, las partículas de sílica gel (SiO_2) son esféricas y de diámetro igual a 100 Å (según las características proporcionadas por el fabricante). Según la figura 3.10, el valor de a es 50 Å que es el radio de las esferas de sílica gel menos el radio de la esfera interna de cuarzo formada (x). Conociendo el porcentaje de cuarzo formado, se puede obtener el volumen de la esfera interna de cuarzo formada, y de allí, el valor de su radio, que es la distancia que se tiene que restar a los 50 Å. Los valores calculados se presentan en la tabla 3.4.

Temperatura (°C)	% de cuarzo	x (Å)	$a = 50 - x$ (Å)
650	28	33	17
700	19	29	21
750	14	26	24

Por lo tanto, los valores de la difusividad (\bar{D}) calculada utilizando el modelo esférico a las diferentes temperaturas son:

Temperatura (°C)	Difusividad (m ² /seg)
650	1.2499X10 ⁻²¹
700	1.4927X10 ⁻²¹
750	1.5580X10 ⁻²¹

La constante de difusión (D_0) y la correspondiente energía de activación (E_a) del litio en el metasilicato de litio (Li_2SiO_3) (Shackelford, 1992) se calcularon a partir de los valores de D obtenidos utilizando la ecuación: $D = D_0 e^{-E_a/RT}$.

D_0	3.9558X10 ⁻²⁰ m ² /seg
E_a	6.336 Kcal/mol

Finalmente se presenta una gráfica de la difusividad (D) en función del inverso de la temperatura para diferentes especies (Smith, 1992; Jacobs, 1996), figura 3.12. En esta figura se añadió la difusividad calculada en este trabajo, para la difusión del Li^+ en Li_2SiO_3 .

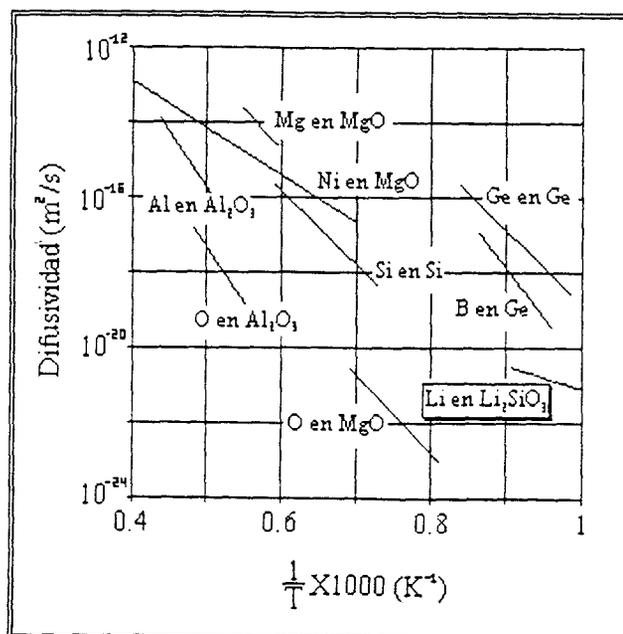


Fig. 3.12: Comparación entre las difusividades de otras especies y la difusividad obtenida en este trabajo.

3.2.2 Análisis por espectroscopía infrarroja (IR).

El análisis por espectroscopía infrarroja, de las diferentes muestras de silicatos de litio, mostró que contenían metasilicato de litio, ortosilicato de litio y α -silicato de litio, además de cuarzo, de acuerdo con los resultados obtenidos por XRD. El estudio se realizó en todo el espectro infrarrojo de 4000 a 450 cm^{-1} , más sin embargo sólo se presenta la región del espectro entre 1500 y 450 cm^{-1} que es la única parte donde se detectaron bandas de vibración. El análisis IR mostró únicamente la presencia de bandas de vibración debidas a los diferentes silicatos de litio y al cuarzo, por lo que se pudo comprobar que en la superficie de los cerámicos no se formaron ni hidróxidos, ni tampoco ningún otro tipo de compuestos. En las figuras 3.13, 3.14, 3.15 y 3.16 se presentan los espectros de infrarrojo de las muestras sintetizadas por los métodos CO, OH, SG y SGI.

La primera banda infrarroja que se presenta está entre 515 y 535 cm^{-1} y se debe a una vibración Li-O (Robinson, 1994). Esta banda está presente en todos los espectros. La siguiente banda se presenta en 615-625 cm^{-1} y se debe a la vibración Si-O-Si δ (Robinson, 1994; Ross, 1972). Como era de esperarse, esta vibración no aparece en el espectro D correspondiente a los métodos CO y OH (figuras 3.13 y 3.14), donde sólo existe el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) en estado puro, más sin embargo en los mismos espectros D de los métodos SG y SGI si se observa esta banda debido a la presencia de metasilicato de litio además del ortosilicato de litio.

En 692 cm^{-1} se presenta una vibración característica del cuarzo (Bell, 1968). Esta banda se identifica perfectamente en los cerámicos en los que el cuarzo se presenta en cantidades mayores al 15%. En los espectros del método CO (figura 3.13) se comprueba cómo la intensidad de esta banda disminuye del espectro A al C y en el D ya no se presenta. En 732 cm^{-1} aparece una banda que puede deberse a una vibración del $(\text{SiO}_3)^{2-}$. Esta banda está presente en todos los espectros, menos en los D de los métodos CO y OH (figuras 3.13 y 3.14), que son los únicos cerámicos que no contienen metasilicato de litio.

En las muestras que contienen α -silicato de litio se observan dos bandas causadas por vibraciones del $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que aparecen en 757 y 788 cm^{-1} (Anderson, 1969). En 854 y 944 cm^{-1} se presentan dos bandas más, debidas a vibraciones de $(\text{SiO}_3)^{2-}$ (Robinson, 1994), así como otra vibración en 980 cm^{-1} causada por $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ (Robinson, 1994). Finalmente entre 1025 y 1070 cm^{-1} se observa la banda causada por la vibración O-Si-O δ (Nakamoto, 1978), que aparece en todos los espectros.

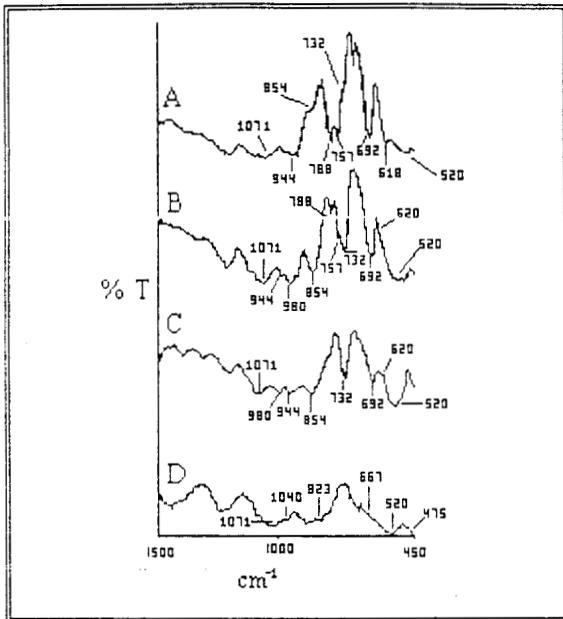


Fig. 3.13: Espectros de IR de los cerámicos obtenidos por el método CO. Relación A) Li/Si=0.5; B) Li/Si=1; C) Li/Si=2; D) Li/Si=4

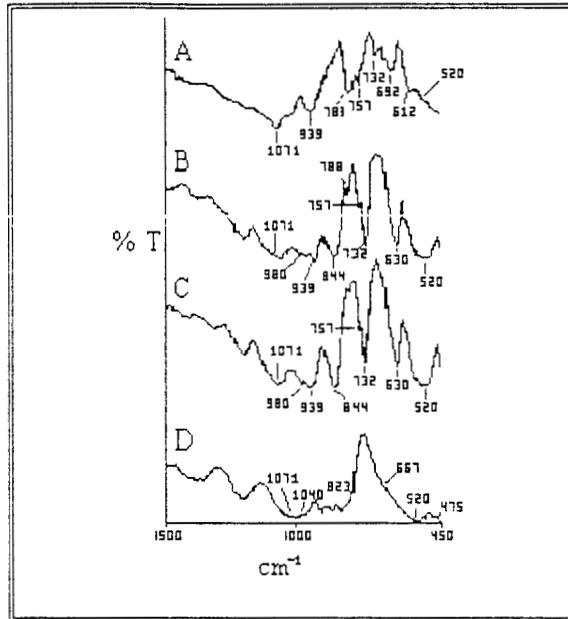


Fig. 3.14: Espectros de IR de los cerámicos obtenidos por el método OH. Relación A) Li/Si=0.5; B) Li/Si=1; C) Li/Si=2; D) Li/Si=4.

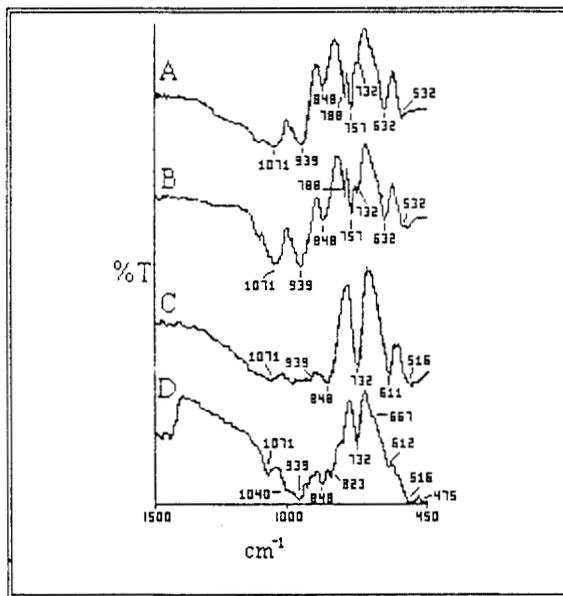


Fig. 3.15: Espectros de IR de los cerámicos obtenidos por el método SG. Relación A) Li/Si=0.5; B) Li/Si=1; C) Li/Si=2; D) Li/Si=4.

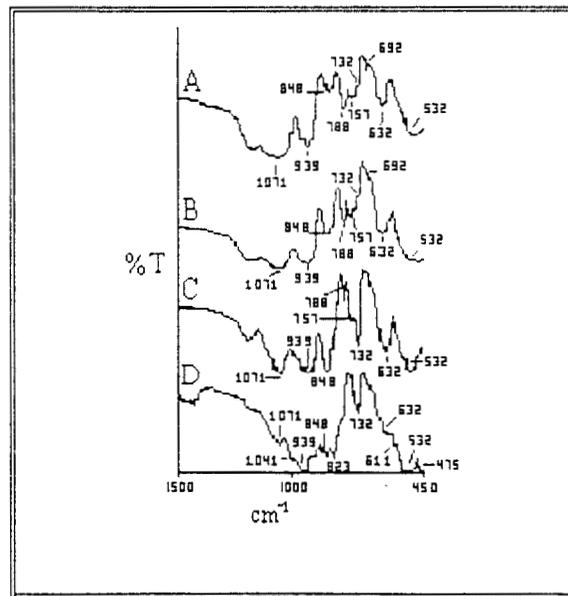


Fig. 3.16: Espectros de IR de los cerámicos obtenidos por el método SGI. Relación A) Li/Si=0.5; B) Li/Si=1; C) Li/Si=2; D) Li/Si=4.

En el caso de los espectros D. que son los que contienen ortosilicato de litio, además de las vibraciones Li-O y O-Si-O δ , se presentan cuatro bandas características debidas al ortosilicato de litio (Nakamoto, 1978) descritas en la tabla 3.6. En los espectros D de las figuras 3.15 y 3.16, además de las bandas debidas a las vibraciones Li-O, O-Si-O δ y las debidas al ortosilicato de litio, al contener metasilicato de litio se observan las bandas debidas a éste en 732, 848 939 cm^{-1} .

Tabla 3.6			
Vibraciones del ortosilicato, $(\text{SiO}_2)^+(\text{cm}^{-1})$, (Nakamoto K. 1978).			
$\nu_1 = 823$	$\nu_2 = 475$	$\nu_3 = 1040$	$\nu_4 = 667$

3.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico se realizó bajo una atmósfera inerte de nitrógeno (50 ml/min.), con un aumento en la temperatura de 5°C por minuto, desde 25° hasta 1000°C. Las pérdidas de peso de los silicatos de litio sintetizados por los diferentes métodos se presentan en la tabla 3.7.

Tabla 3.7			
Porcentaje de peso perdido por los diferentes cerámicos sintetizados.			
Método-Li/Si	% de peso perdido	Método-Li/Si	% de peso perdido
CO-0.5	2.6	SG-0.5	2.0
CO-1	2.8	SG-1	1.5
CO-2	2.9	SG-2	1.9
CO-4	2.5	SG-4	2.4
OH-0.5	2.6	SIG-0.5	2.7
OH-1	1.8	SIG-1	2.2
OH-2	2.3	SIG-2	2.0
OH-4	2.1	SIG-4	2.4

Los silicatos de litio son muy estables, observándose pérdidas de peso máximas de 2.9 %. Todos los termogramas son similares, y las pérdidas de peso aparecen sólo en dos rangos de temperatura (figura 3.17). La pérdida de peso entre 200° y 250°C, se debe a la deshidratación de las muestras. La siguiente pérdida de peso ocurre entre 440° y 580°C, y puede atribuirse a una deshidroxilación de las muestras (Brown, 1988; Valenzuela, 1996).

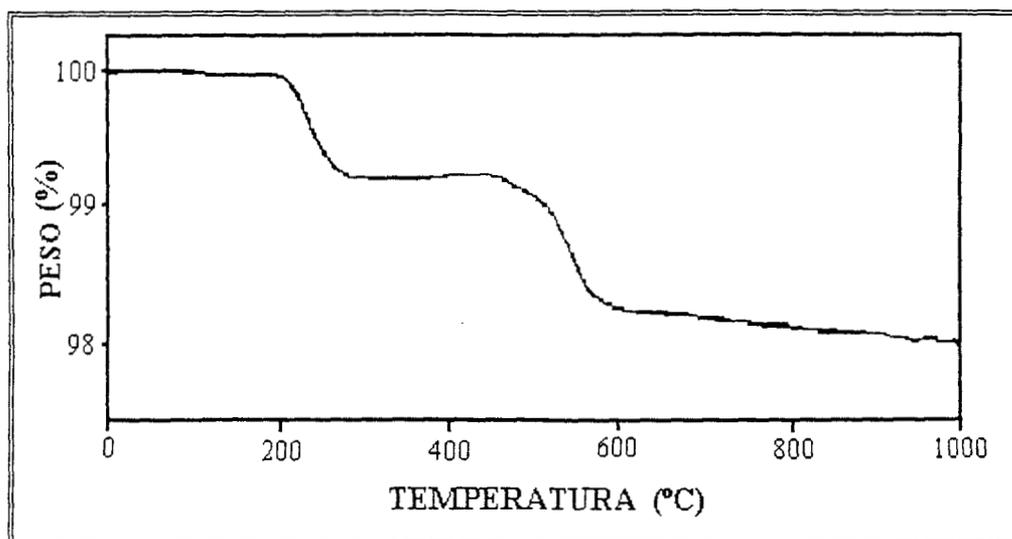


Fig. 3.17: Termograma obtenido para los diferentes silicatos de litio sintetizados (SG-4).

3.2.4 Análisis de área superficial por el método BET.

La medida del área superficial se hizo mediante el método BET, utilizando nitrógeno como gas de adsorción. Los resultados del área superficial se presentan en la tabla 3.8.

Método-Li/Si	Área superficial (m ² /g)	Método-Li/Si	Área superficial (m ² /g)
CO-0.5	11.5	SG-0.5	13.7
CO-1	7.6	SG-1	16.3
CO-2	3.1	SG-2	4.7
CO-4	0.6	SG-4	1.8
OH-0.5	9.9	SGI-0.5	10.3
OH-1	8.5	SGI-1	11.1
OH-2	4.0	SGI-2	13.6
OH-4	0.7	SGI-4	2.0

Las áreas obtenidas fueron bajas (tabla 3.8), como era de esperarse dadas las temperaturas de calcinación. En los cerámicos sintetizados por los métodos sol-gel (SG y SGI) las áreas superficiales resultaron ser ligeramente mayores. En efecto, la técnica de sol-gel suele presentar esta característica debido a la homogeneidad del medio de reacción durante la síntesis. Así, el tamaño de partícula que se suele obtener por este método, suele ser menor que por los métodos convencionales (Brinker, 1990).

Es posible establecer una correlación entre las áreas superficiales y la composición de las muestras preparadas (ver 3.2.1). Entre mayor es la cantidad de α -silicato de litio y menor la de cuarzo, mayor es el área superficial del cerámico. Por lo tanto concluimos que las áreas de los compuestos se ordenan como sigue:

α -silicato de litio > Metasilicato de litio > Ortosilicato de litio > Cuarzo

Por otro lado, todas las isotermas de adsorción correspondieron al tipo II según la IUPAC (Sing, 1985), figura 3.18, lo cual indica que los cerámicos no presentan cavidades internas o macroporos, sino, únicamente, estructuras de tipo laminar. Este tipo de estructura hace que no se presente restricción en lo que respecta a la adsorción de la monocapa o las multicapas. Una vez que se adsorbe la monocapa la estructura puede hacer que las láminas se ensanchen para adsorber las siguientes capas de gas.

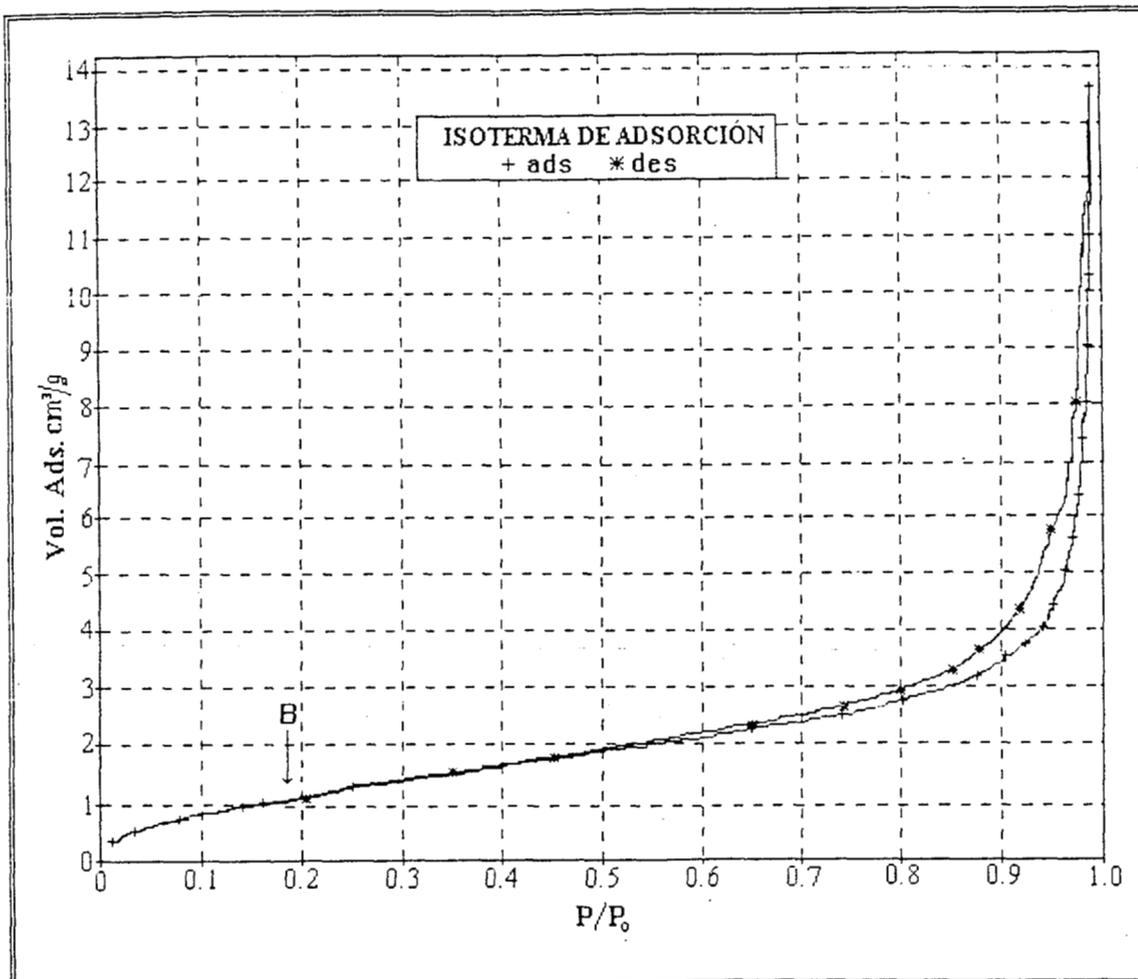


Fig. 3.18: Isotherma de adsorción obtenida para los diferentes cerámicos (SG-2), el punto B indica la absorción total de la primera monocapa.

En la figura 3.18, el punto B es un punto crítico, lo que indica la adsorción total de la monocapa y el inicio de las multicapas (Sing, 1985). La adsorción total de la monocapa para los diferentes cerámicos se obtiene a una presión relativa entre 0.15 y 0.2, o sea para un volumen de adsorción entre 1 y 2 cm³/g.

3.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se llevó a cabo un estudio de microscopía electrónica de barrido, con la finalidad de determinar la forma, el tamaño y la homogeneidad de las partículas de los silicatos de litio sintetizados por los diferentes métodos, ya que estos factores pueden facilitar la difusión del tritio del interior de las partículas hacia el plasma, en los reactores de fusión nuclear.

Al analizar los diferentes cerámicos sintetizados, se pudo observar que las partículas obtenidas por los métodos convencionales (CO y OH) son homogéneas, esféricas, de textura rugosa y su diámetro es de 2 μm (figura 3.19).

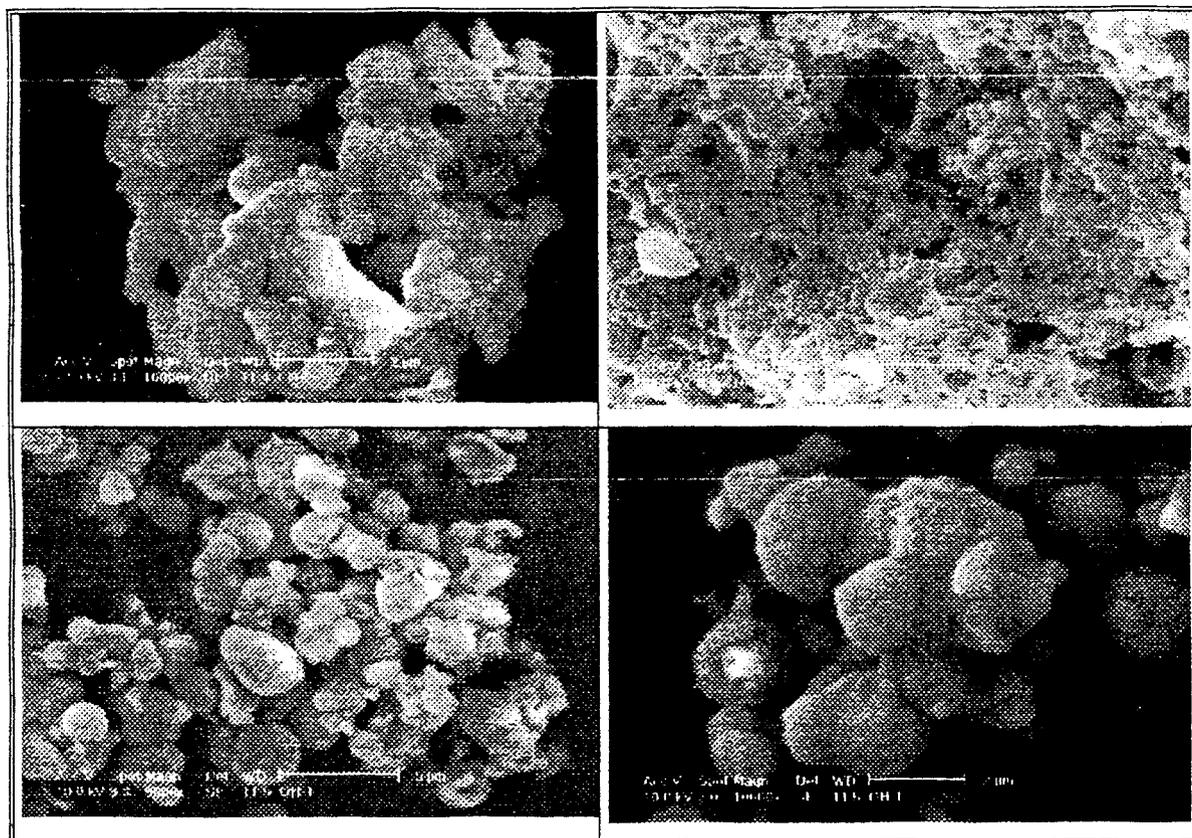


Fig. 3.19: Análisis por SEM de los cerámicos obtenidos por los métodos convencionales de síntesis.

Las muestras de ortosilicato de litio (CO-4 y OH-4), resultaron ser de forma poliédrica con superficies planas bien definidas. El tamaño de las partículas fue de 50 μm en promedio, por lado (figura 3.20).

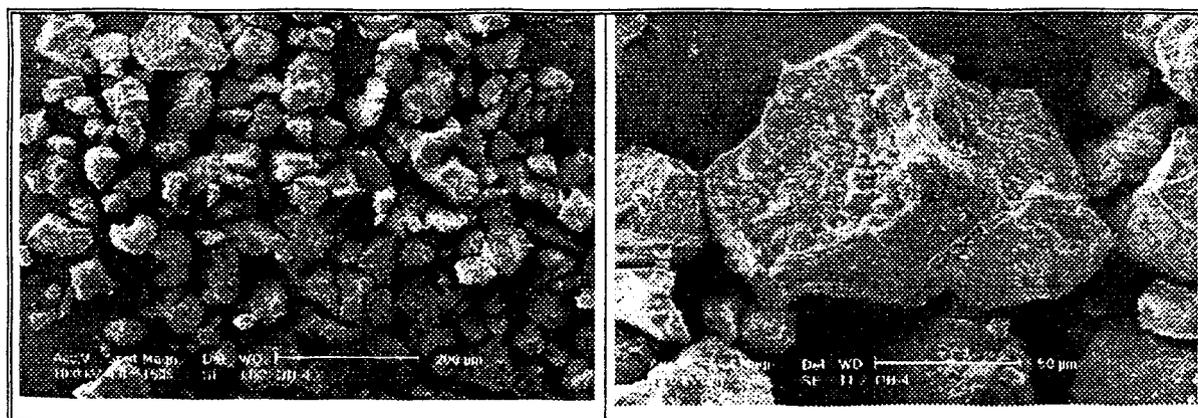


Fig. 3.20: Análisis por SEM del ortosilicato de litio sintetizado por los métodos convencionales.

La morfología de los silicatos de litio sintetizados por el método sol-gel fue diferente a la de las muestras preparadas por los métodos convencionales. Los silicatos de litio presentaron estructuras de tipo laminar agrupadas de manera homogénea y sin rugosidades. El tamaño promedio de las láminas fue de 2 a 5 μm (figura 3.21).

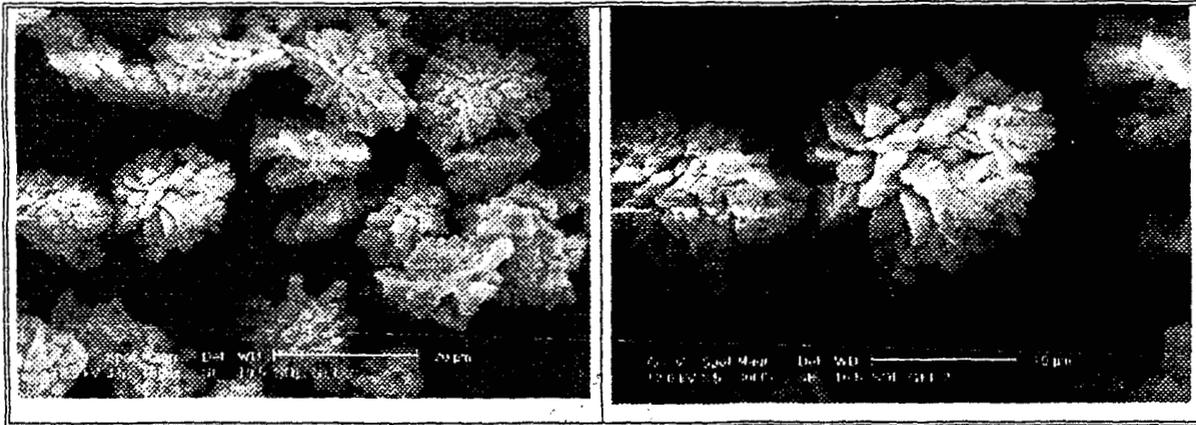


Fig. 3.21: Análisis por SEM de los diferentes cerámicos obtenidos por el método de sol-gel.

3.3 Irradiación de los silicatos de litio.

En el reactor nuclear TRIGA Mark III se irradiaron los diferentes silicatos de litio con el objetivo de determinar su estabilidad ante la irradiación en un campo mixto de neutrones térmicos y de radiación gamma. Se irradiaron 100 mg de cada uno de los silicatos de litio a tiempos diferentes, en la posición SIFCA del reactor nuclear.

3.3.1 Características físicas.

Las muestras irradiadas de metasilicato de litio (CO-2, OH-2 y SG-2) y de α -silicato de litio (CO-2, OH-2 y SG-2) no presentaron cambios visibles de aspecto o de color, mientras que las muestras de ortosilicato de litio (CO-4 y OH-4) cambiaron, de un color blanco a amarillo. Esto fue más evidente conforme el tiempo de irradiación en el reactor nuclear era mayor.

3.3.2 Difracción de rayos X (XRD).

Los resultados obtenidos por XRD, después de irradiar las muestras 5 hr, se resumen en la tabla 3.9. En la figura 3.22 se esquematizan los diferentes fenómenos que pueden suceder durante la irradiación.

Tabla 3.9 Resultados obtenidos por XRD después de irradiar 5 hr.		
Método	Silicato de litio	Resultado obtenido por XRD
CO-2, OH-2 y SG-2	Metasilicato de litio (Li_2SiO_3)	Sinterización del cristal
CO-2, OH-2 y SG-2	α -silicato de litio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)	Sinterización del cristal
CO-2 y OH-2	Ortosilicato de litio (Li_4SiO_4)	Destrucción parcial de la estructura

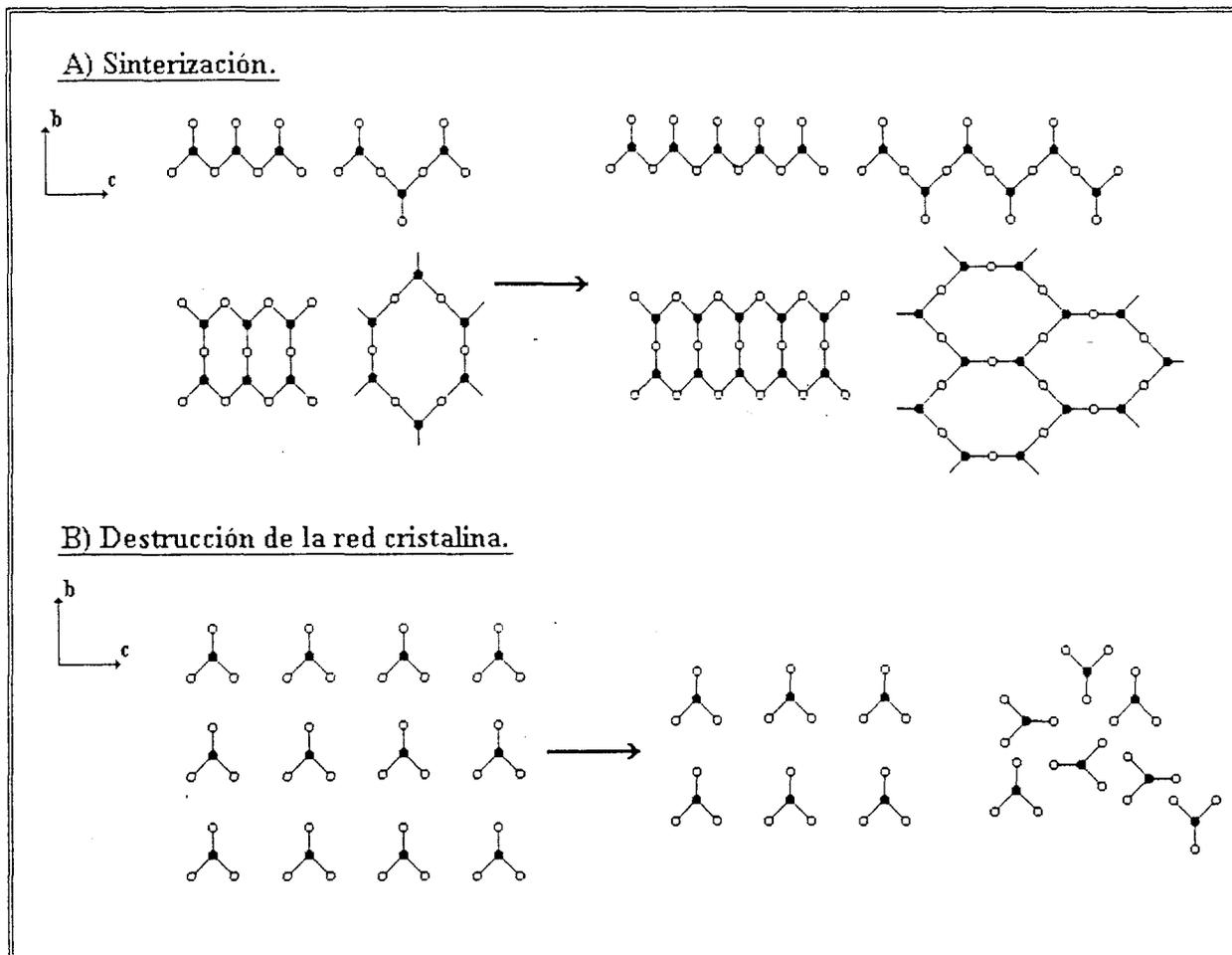


Fig. 3.22: Representación esquemática de los fenómenos de sinterización y destrucción de la red cristalina, presentado por los silicatos de litio al ser irradiados.

Sin importar el método de síntesis, todos los cerámicos que contenían metasilicato de litio y α -silicato de litio (CO-2, OH-2 y SG-2 entre otras) se sinterizaron. En efecto, el área bajo los picos de difracción disminuye entre 50 y 80 %.

Por el contrario, cuando en la síntesis se obtuvo ortosilicato de litio (CO-4, OH-4 y SG-4), después de 5 hr de irradiación, la muestra sufrió una destrucción parcial de la estructura cristalina. Se irradiaron entonces las muestras CO-4 y OH-4 por un tiempo mucho mayor (40 hr), para determinar si la destrucción de la red cristalina aumentaba con el tiempo de irradiación, figura 3.23.

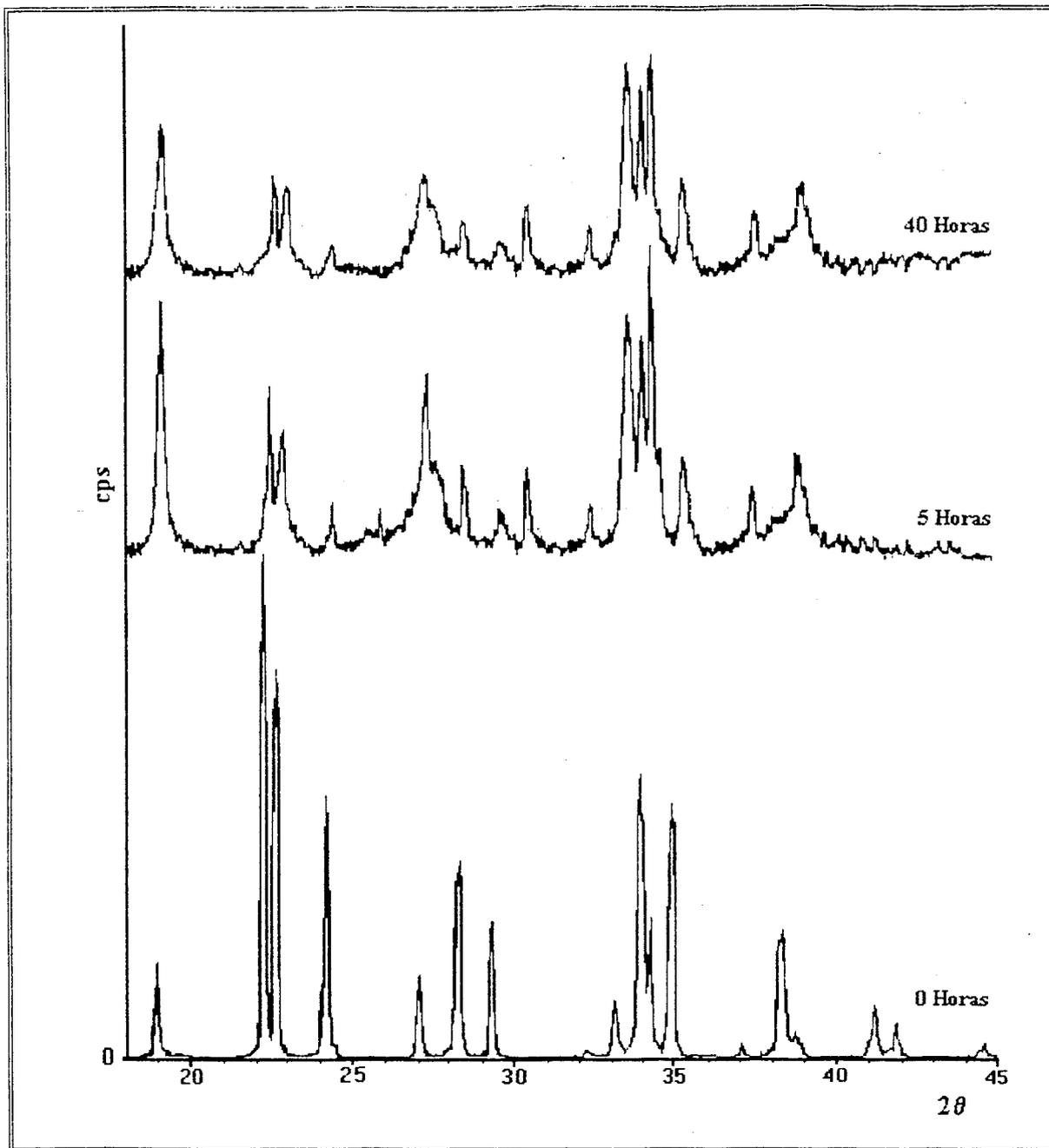


Fig. 3.23: Difractogramas de la muestra OH-4 (ortosilicato de litio Li_4SiO_4), antes y después de irradiarlo a diferentes tiempos.

Como se comprueba en los difractogramas de la figura 3.23, después de irradiar el ortosilicato de litio tiempos de 5 y de 40 hr, la destrucción de la estructura cristalina fue parcial y prácticamente la misma tanto después de 5 como de 40 hr. La destrucción de la red es, entonces, independiente de la dosis recibida. Después de la irradiación, parte de la estructura se volvió amorfa o microcristalina, así como también se formaron pequeños cristales de óxidos de litio y de silicio.

El ortosilicato de litio no presenta estructuras laminares o de anillos, por lo que es menos estable que el metasilicato de litio y el α -silicato de litio (figura 1.11). La poca estabilidad del ortosilicato de litio hace que no soporte la radiación recibida por lo que la red se destruye. En cambio, las estructuras del metasilicato de litio y del α -silicato de litio que forman láminas o anillos resisten mejor la radiación. Sus cristales, por lo tanto, en vez de fragmentarse coalescen y, así, sinterizan.

Para determinar si la destrucción del ortosilicato de litio fue causada debido al efecto del impacto con los neutrones térmicos, a la radiación gamma o a la combinación de ambos efectos, se irradió el ortosilicato de litio en una fuente de radiación gamma con una fuente de Co^{60} , durante 40 hr.

Al caracterizar por XRD el ortosilicato de litio presente en la síntesis CO-4 y OH-4, después de la irradiación en una fuente de gammas pura de ^{60}Co , no se observaron cambios en el difractograma con respecto al obtenido antes de su irradiación. Por lo tanto, la destrucción que sufre el ortosilicato de litio al ser irradiado en un campo mixto se debe al impacto de los neutrones térmicos. La radiación gamma por sí sola en las condiciones del experimento, no produce cambios en la estructura del ortosilicato de litio, sin embargo seguramente, la excitación causada por esta radiación facilita la destrucción de la estructura cristalina.

3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las muestras de ortosilicato de litio (CO-4 y OH-4) irradiadas se estudiaron por microscopía electrónica de barrido. Después de 5 hr de irradiación, ni la morfología ni el tamaño de las partículas variaron, figura 3.24.

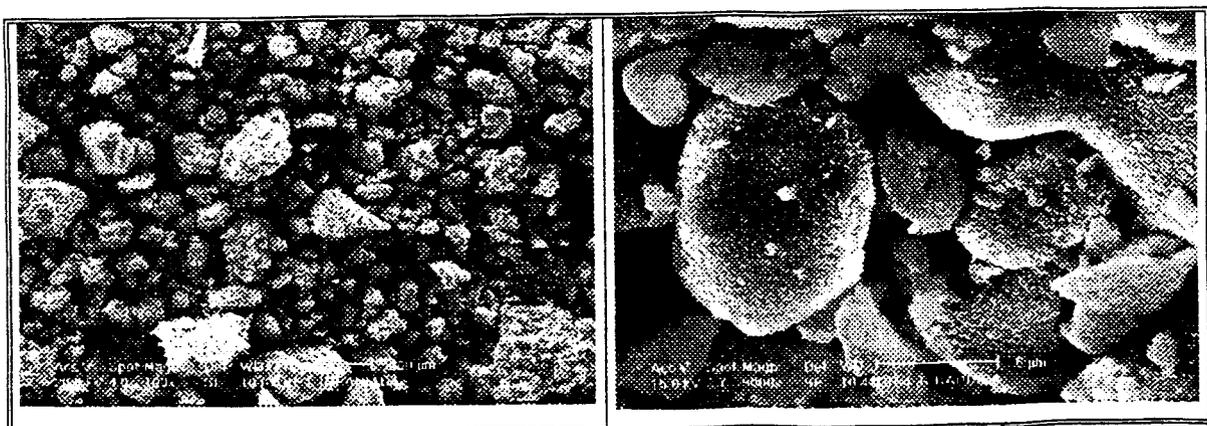


Fig. 3.24: Análisis por SEM del ortosilicato de litio (OH-4) después de 5 hr de irradiación.

En la muestra de ortosilicato de litio (OH-4) irradiada 40 hr se detectaron cambios en la morfología, aparecieron estructuras de tipo fibroso evidentes en la figura 3.25.

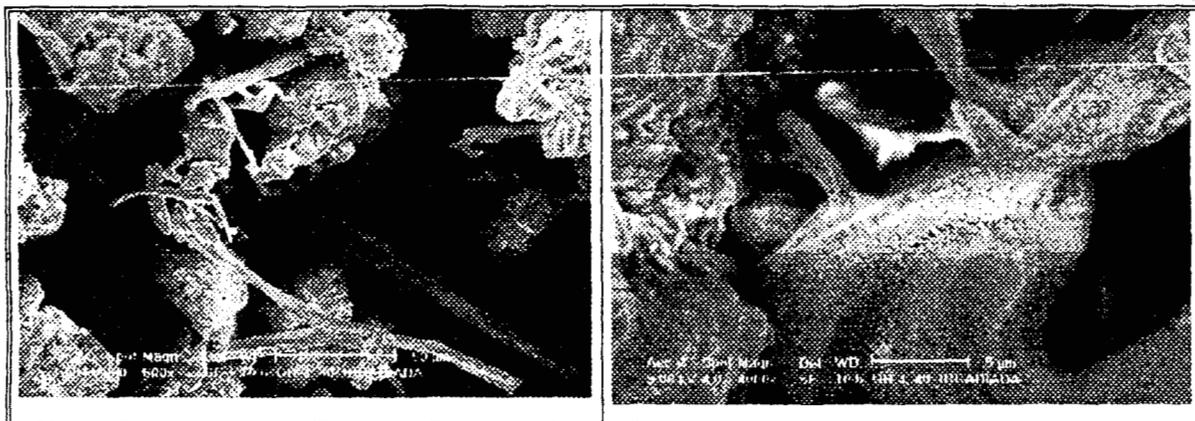


Fig. 3.25: Análisis por SEM de las muestras de ortosilicato de litio (OH-4) irradiadas 40 hr. en donde se observa el crecimiento de estructuras de tipo fibroso.

La figura 3.26 presenta los resultados del microanálisis de dichas fibras. Se comprueba que, dadas las cantidades de oxígeno (94.75 %) y de silicio (5.25 %), el material fibroso debe estar constituido por óxidos de litio y pequeñas cantidades de óxidos de silicio.

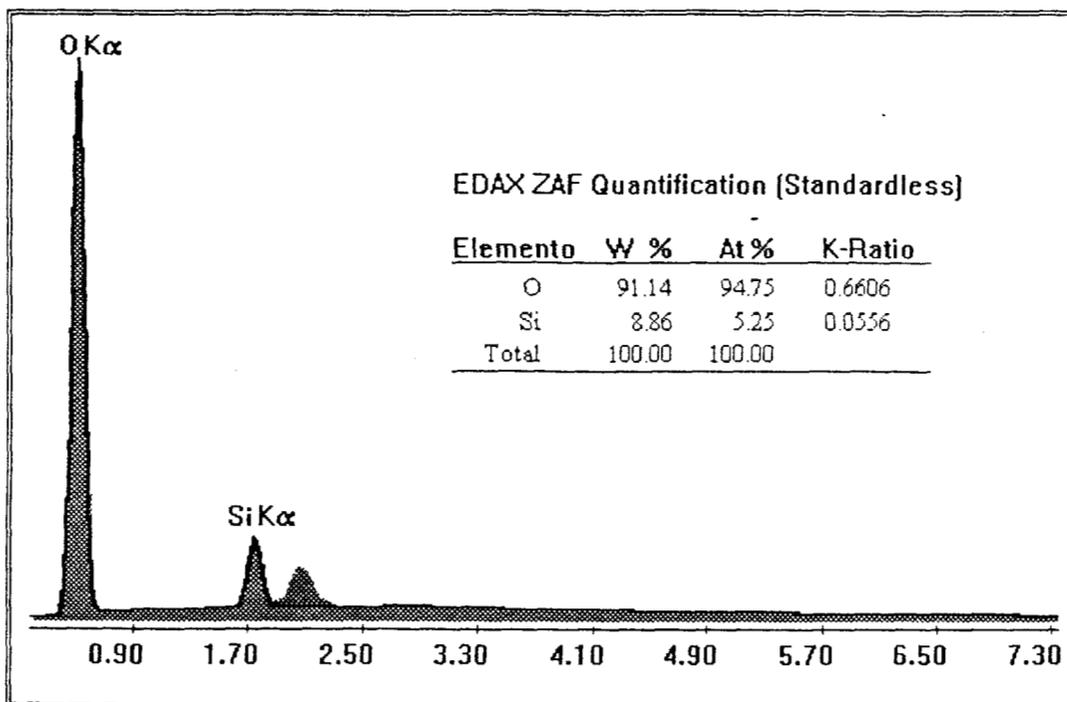


Fig. 3.26: Microanálisis realizado a las estructuras fibrosas presentadas en las partículas de ortosilicato de litio después de 40 hr de irradiación.

El espectro que se presenta en la figura 3.26 muestra un tercer pico que corresponde a la $K\alpha$ del oro, metal que se usó como material de recubrimiento para asegurar la conductividad de la muestra.

CONCLUSIONES

4.- CONCLUSIONES.

Se logró realizar la síntesis de los silicatos de litio por el método sol-gel. En todos los métodos de síntesis empleados, al variar el cociente molar de Li/Si en reactivos, también varió la composición de los silicatos de litio que se obtuvieron. El mejor rendimiento (95 %) de metasilicato de litio (Li_2SiO_3) se consiguió en la síntesis por el método sol-gel.

En la síntesis de los silicatos de litio por el método de fusión (método CO), el litio se difunde con dificultad a través de los diferentes silicatos de litio y del cuarzo formados. Se encontró que el litio se tiene que difundir a través de los silicatos de litio para seguir reaccionando con la sílica gel ; sin embargo, cuando la sílica gel cambia de fase a cuarzo, el litio no reacciona ni se difunde en él. Se calculó la constante de difusión (D_0) y la energía de activación (E_a) del litio a través del metasilicato de litio.

En el método de síntesis SGI, se presentó una catálisis básica y no ácida al tener como reactivo hidróxido de litio, lo cual provocó problemas en la formación y cristalización en los silicatos de litio, favoreciendo la formación de cuarzo.

Los silicatos de litio obtenidos son estables al menos hasta temperaturas de 1000 °C ya que sólo pierden 2.9 % de su peso al aumentar la temperatura. Esta pérdida de peso debe atribuirse a procesos de deshidratación y de deshidroxilación.

Las áreas BET obtenidas en todos los casos fueron bajas. Este resultado era de esperarse ya que a tales temperaturas de calcinación, una sinterización es inevitable. Es más, el área varía en función de la composición de las muestras, presentándose una mayor área cuanto mayor sea la cantidad de α -silicato de litio en la muestra, y, por el contrario, las áreas más pequeñas se encontraron cuando la cantidad de ortosilicato de litio era mayor.

Todas las muestras presentaron isotermas de absorción iguales que corresponden a la isoterma del tipo II según la IUPAC. Este tipo de isoterma indica que las muestras no presentan cavidades internas o macroporos, únicamente porosidades de tipo laminar.

Por el estudio de SEM, se observó que la morfología de las muestras varía según el método de síntesis. Las muestras sintetizadas por los métodos clásicos presentaron una morfología esférica con una superficie rugosa y de un tamaño promedio de 2 μm . Sin embargo, si el resultado de la síntesis era ortosilicato de litio, la geometría de las partículas resultó ser poliédrica observándose caras bien definidas, además el tamaño de estas partículas fue mucho mayor (50 μm en promedio).

La morfología de las partículas sintetizadas por el método sol-gel fue de tipo laminar sin rugosidades en la superficie, las láminas quedaron agrupadas en forma homogénea. El tamaño de estas partículas fue de 2 a 5 μm , por lo que, por el método de síntesis de sol-gel, se obtuvieron las partículas más homogéneas y de menor tamaño, aunque no presentaran la misma geometría que las muestras sintetizadas por los métodos clásicos.

El metasilicato de litio y el α -silicato de litio irradiados en el reactor nuclear resultaron ser muy estables ante la irradiación, ya que el único efecto fue la sinterización de las muestras. Por el contrario, el ortosilicato de litio presentó una destrucción parcial de su estructura cristalina al irradiarlo hasta 40 hr. Al determinar la causa de la destrucción del ortosilicato de litio se encontró que se debe al impacto con los neutrones térmicos.

La morfología de los silicatos de litio después de la irradiación no cambió a tiempos cortos, más sin embargo, a tiempos largos se forman estructuras fibrosas constituidas principalmente de óxidos de litio.

Según los resultados obtenidos, las propiedades morfológicas así como el rendimiento del metasilicato de litio está determinado por el método de síntesis. Fue el método de síntesis sol-gel el que procuró los mejores rendimientos de metasilicato de litio.

El comportamiento de los materiales cerámicos sintetizados al aumentar el tiempo de irradiación reveló que son el metasilicato de litio y el α -silicato de litio los más estables y por lo tanto los más adecuados para figurar como cerámicos de recubrimiento en un reactor de fusión. Por el contrario, el ortosilicato de litio difícilmente podrá usarse en los reactores de fusión debido a la destrucción y a los cambios que sufre su estructura al irradiarse.

BIBLIOGRAFÍA

5.- BIBLIOGRAFÍA.

Abdou M., Hollenberg G. W. y Johnson C. E., *Tritium Breeding Materials*, J. Nuclear Materials. 84, (1984), 137-145.

Aboites V., *Fusión Nuclear por Medio del Láser*, Fondo de Cultura Económica, La Ciencia desde México. México D.F., 135. (1993).

Anderson J. S. y Ogden J. S., *Matrix Isolation Studies of Group-IV Oxides. Infrared Spectra and Structures of SiO, Si₂O₂ and Si₃O₃*, J. Chem. Phys. 51,10 (1969) 142-149.

Arons R. M., Poeppel R. B., Tetenbaum M. y Johnson C. E. *Preparation, Characterization, and Chemistry of Solid Ceramic Breeder Materials*, J. Nuclear Materials, 103-104, (1981), 573-578.

Auvray-Gély M. H., Dunlop A. y Hobbs R., *Irradiation Damage in Lithium Ceramics*, J. Nuclear Materials, 133-134, (1985), 230-233.

Azároff L. V., *Introduction to Solids*, Edit Robert E. Krieger, Publishing Company Huntington, New York, (1960).

Baldwin D., *Measurement of Retained Helium and Tritium in Irradiated Lithium Ceramics*, J. Nuclear Materials, 122-123, (1984), 871-876.

Bell R. J., Bird N. F. y Dean P., *The Vibrational Spectra of Vitreous Silica, Germania and Beryllium*, J. Phys C. (Proc. phys. soc.). 2, 1. (1968), 29-37.

Bokshtein B. S., *Difusión de Metales*, Edit. MIR Moscú, (1978), 19-24.

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).

Bragg L., *The Development of X-Ray Analysis*, Edit. Dover, (1975), 140.

Breitung W., Elbel H., Lebkücher J., Schumacher G. y Werle H., *Out-of-Pile Tritium Extraction from Lithium Silicate*, J. Nuclear Materials, 155-157, (1988), 507-512.

Brinker C. J. y Scherer G. W., *Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Edit. Academic Press, 97-120, (1990), 617-674.

Brown M. E., *Introduction to Thermal Analysis*, Edit. Chapman and Hall, (1988), 7-21.

Clemmer R. G., Finn P. A., Misra B., Billone M. C., Fischer A. K., Tam S. W., Johnson C. E. y Scandora A. E., *The Trio Experiment*, J. Nuclear Materials. 133-134 (1985), 171-175.

Connolly T. J., *Fundamentos de Ingeniería Nuclear*, Edit. Limusa, México D.F., (1983).

Crank J., *The Mathematics of Diffusion*, Edit. Oxford Science Publications, Second edition, USA, (1983), 89-103.

Dai-kai Sze, *Recent Designs for Advanced Fusion Reactor Blankets*, Fusion Power Program, 26, (1994), 1061-1065.

Eitel W., *The Physical Chemistry of the Silicates*, The University of Chicago Press, Chicago Illinois, USA, (1954), 1045-1126.

Flipot A. J., Diels P. y Lecocq R., *Preparation of High Sinterable Lithium Metasilicate*, J. Nuclear Materials, 133-134, (1985), 1226-1229.

Greenwood N. N. y Earnshaw A., *Chemistry of the Elements*, Edit. Pergamon Press, New York, USA, (1984).

Halliday D., *Introductory Nuclear Physics*. Edit. J. Wiley & Sons, USA, (1950).

Hollenberg G. W. y Baldwin D., *The Effect of Irradiation on Four Solid Breeder Materials*, J. Nuclear Materials, 133-134, (1985), 242-249.

Jacobs J. P., Alvarez L. J. Bosch G. P. y San Miguel M. A., *Lithium Diffusion in γ -LiAlO₂ a Molecular Dynamics Simulation*, J. of Nuclear Materials, 232, (1996), 131-137.

Johnson C. E. y Hollenberg G. W., *Solid Breeder Materials*, J. Nuclear Materials, 103-104, (1981), 547-554.

Johnson C. E., Kummerer K. R. y Roth E., *Ceramic Breeder Materials*, J. Nuclear Materials, 155-157, (1988) 188-201.

Johnson C. E., *Ceramic Breeder Materials*, Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics (1991), 3029-3039.

Kracek, F. C., *System SiO₂-2Li₂O-SiO₂*, J. Phys. Chem., 4, Part II, 2645 (1930).

Kummerer K. R. y Ritzhaupt-Kleissl, *Comparative Irradiation of Different Lithium Ceramics*, J. Nuclear Materials, 179-181, (1991), 831-834.

Li P., Ferguson B.A. y Francis L. F., *Sol-Gel Processing of Lithium Disilicate*, J. Materials Science, 30 (1995) 4076-4086.

Llorens M., Menzell A. y Villarubia M., *Física y Tecnología del Reactor de Fusión*, Investigación y Ciencia, Edición en Español de Scientific American, 51, (Dic. 1980).

Martinell B. J., *Los Prometeos Modernos o el Esfuerzo para Controlar la Fusión Nuclear*, Fondo de Cultura Económica, La Ciencia desde México, México D.F., 106, (1993).

Moore E. y Smath W., *Química del Estado Sólido*, Edit. Addison-Wesley Iberoamericana, Delaware, USA, (1995).

Murray R. L., *Nuclear Energy, Introduction to the Concepts, Systems and Applications of Nuclear Processes*, Third edition, Pergamon Press, Canada, (1988).