



MX0300164

## Síntesis de silicatos de litio por el método modificado de combustión. DRX E IR

Cruz Daniel<sup>a, b</sup>, Bulbulian Silvia<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo. Postal 18-1027, México 11801, D.F., México

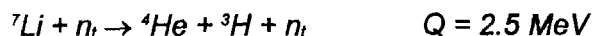
<sup>b</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, Instituto Literario No 100 Col. Centro C.P. 50000, Toluca, Edo. de México

### Resumen

El método de combustión se basa en reacciones exotérmicas, para producir compuestos cerámicos. Las soluciones precursoras son mezclas del nitrato de metal y los combustibles. Este método fue modificado usando compuestos no oxidantes como hidróxido de litio y ácido silícico, y urea como combustible. Los precursores se calentaron durante 5 minutos a temperaturas entre 250 y 550°C, permitiéndose así la combustión de la mezcla. Los cerámicos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X y espectroscopia IR. Se evaluó la contaminación de las muestras con carbonatos y se encontró que la presencia de estos disminuye a medida que aumenta la temperatura de calcinación.

### Introducción

Los generadores de tritio utilizados en los reactores de fusión termonuclear son materiales cerámicos que contienen litio [1-3], el cual al ser irradiado con neutrones térmicos produce tritio. Las reacciones más estudiadas son las siguientes:



Un cerámico de litio se considera útil como cerámico de recubrimiento dentro de los reactores de fusión nuclear, cuando cumple con los siguientes requisitos: generar tritio eficientemente, no formar otros radioisótopos además del tritio, ser compatible con otro tipo de materiales para formar blindajes sólidos y ser estables en condiciones de operación extremas. Actualmente no se ha encontrado un cerámico de litio que resista las severas condiciones imperantes en los reactores de fusión termonuclear. En la actualidad se estudian como posibles candidatos, entre otros, los aluminatos de litio, los silicatos de litio, los zirconatos de litio y los titanatos de litio. El metasilicato de litio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) es el cerámico de litio a través del cual se extrae más fácilmente el tritio.

Se han desarrollado algunos métodos químicos que utilizan reacciones rápidas y exotérmicas para producir óxidos [4-9], esos métodos se conocen como síntesis de combustión. Éstos presentan la ventaja de requerir tiempos muy cortos y calentamientos a bajas temperaturas. Por efecto de la combustión se llega a obtener temperaturas de los precursores de hasta 1800°C. El calor requerido para mantener la reacción química es proporcionado por la misma reacción y no por una fuente externa. En tales procesos, las mezclas de nitratos del metal oxidante y los combustibles como la urea, carbohidrazida o glicina, se descomponen rápidamente por combustión. Se han preparado soluciones precursoras de nitratos del metal u otros oxidantes y combustibles, los cuales se calentaron hasta el punto de combustión [4-9].

Fue propósito de este trabajo estudiar en particular la síntesis de silicatos de litio. Por el método de combustión usando compuestos no oxidantes como el hidróxido de litio y el ácido silícico, urea como combustible y un agente oxidante externo (aire).

En un trabajo previo [10] se presentaron los resultados de difracción de rayos X, utilizando razones molares Li:Si:urea = 1:1:1, 1:1:3 y 1:1:5. En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos por medio de la caracterización por DRX e IR, para razones molares mayores.

## Desarrollo experimental

Se prepararon muestras con distintas razones molares de ácido silícico ( $\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}$ ), hidróxido de litio ( $\text{LiOH}$ ) y urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ); los cuales fueron mezclados con agua destilada para después calentarse en una parrilla eléctrica hasta que la mayor parte del agua se evaporó. La mezcla precursora se calentó en una mufla previamente precalentada a  $450^\circ\text{C}$ . Se denominaron a las muestras como su razón molar  $\text{LiOH}:\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ . Por ejemplo, la muestra 3:1:3 es el nombre dado a la muestra preparada con hidróxido de litio, ácido silícico y urea con la correspondiente razón molar  $\text{LiOH}:\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} = 3:1:3$ . Para la primera serie de experimentos se utilizaron las siguientes razones molares de  $\text{LiOH}:\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} = 3:1:3, 3:1:6, 3:1:15$ . Mientras que para la segunda serie de experimentos se estudió el efecto del aumento de la temperatura (muestra 3:1:6) en la mufla,  $250^\circ\text{C}, 350^\circ\text{C}$  y  $550^\circ\text{C}$ .

Los silicatos de litio obtenidos se caracterizaron por medio de difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro Siemens D-500. Estos fueron identificados por la tarjeta patrón JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). El contenido relativo de silicatos y parte amorfa se determinó a partir de las áreas bajo los picos de difracción [11-12]. También fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja utilizando un Magna-IR Spectrometer 550 Nicolet. Las muestras fueron mezcladas con bromuro de potasio para formar pastillas.

## Resultados

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X para las muestras 3:1:3, 3:1:6 y 3:1:15 calentadas a  $450^\circ\text{C}$ . Se encontró que la única muestra que formó  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  fue la muestra 3:1:3. El  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  cristalizó (79.9%), como producto principal. También se formaron pequeñas cantidades de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (2.4%), coesite ( $\text{SiO}_2$  JCPDS 14-654) (8.8%) y material amorfo (8.9%). Sin embargo, para incrementos de la razón molar de urea:Litio (muestras 3:1:6 y 3:1:15), la cantidad de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  decreció (40.0 y 15.4% respectivamente) y simultáneamente la cantidad de coesite, se incrementó constantemente hasta 63.5%. Se formaron pequeñas cantidades de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , con excepción de la última.

En general, el componente mayoritario es el  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , y a medida que aumenta la razón molar de urea se favorece la formación de coesite ( $\text{SiO}_2$ ), esto se debe a que al aumentar la cantidad de urea la temperatura de ignición disminuye favoreciendo la formación de  $\text{SiO}_2$  el cual se forma a bajas temperaturas [13].

Los resultados por espectroscopia IR para la muestra 3:1:6 se muestran en la Figura 2. La mayoría de las bandas de vibración infrarroja son características del tetra-

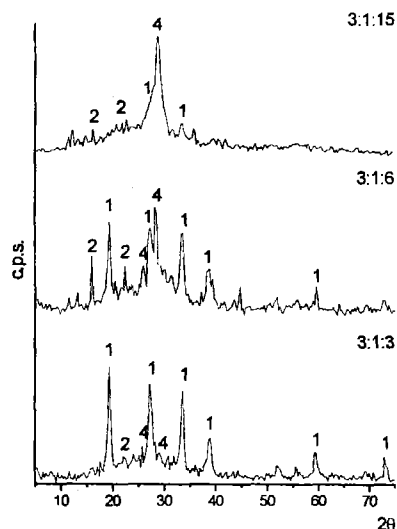


Fig. 1. Patrones DRX de las muestras de silicato de litio (1 =  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , 2 =  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , 3 =  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , 4 =  $\text{SiO}_2$ ), calentada a  $450^\circ\text{C}$ .

edro [ $\text{SiO}_4$ ] en las estructuras de silicato. Nakamoto [14] reporta las siguientes bandas para este compuesto:  $\nu_1$ ,  $819\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_3$ ,  $956\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_4$   $527\text{ cm}^{-1}$ , las cuales en el presente trabajo se encuentran desplazadas a:  $823, 940\text{-}950$  y  $560\text{-}586\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. La banda  $\nu_2$ ,  $340\text{ cm}^{-1}$  no se observó debido a que esta frecuencia no se encuentra en la región espectral estudiada.

La banda en  $734\text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a una estructura O-Li-O [14-15]. Las bandas en  $1050\text{-}1052\text{ cm}^{-1}$ ,  $621\text{-}627\text{ cm}^{-1}$  y  $987\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen al Si-O-Si [16], O-Si-O [14-15] y a una vibración Si-O [16] respectivamente. Se llegaron a observar muestras contaminadas con iones carbonato, los cuales se encuentran muy probablemente en la forma de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Los estudios bibliográficos [15] muestran que las bandas asignadas a esos iones son:  $\nu_1$ ,  $1020\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$ ,  $880\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3$ ,  $1450\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_4$ ,  $720\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ . En el presente trabajo encontramos que estas frecuencias se desplazan a los siguientes valores:  $\nu_2$ ,  $868\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_3$ ,  $1477\text{-}1483\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_4$ ,  $709\text{ cm}^{-1}$ .

### Discusión

Los patrones de difracción DRX muestran que sólo a mayor calentamiento se obtienen muestras con mayor cantidad de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ .

De acuerdo a los resultados se pueden deducir dos características distintivas de las especies identificadas por DRX: 1) sólo la muestra 3:1:3 (serie 1), forma el silicato de litio cristalizado como el producto principal, y 2) de todos los silicatos de litio cristalizados que pueden ser sintetizados,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  [10] sólo el primero se forma como producto principal.

Por otro lado, la espectrometría IR proporcionó información adicional, la cual mostró la presencia de carbonatos, los cuales no pudieron ser observados por DRX. La

muestra a  $250^\circ\text{C}$  tiene la banda principal de  $1472\text{-}1483\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al carbonato la cual va disminuyendo en intensidad a medida que aumenta la temperatura de calcinación en la mufla. La Figura 2 muestra el espectro IR de las muestras calentadas a diferentes temperaturas. La muestra a  $550^\circ\text{C}$  presenta el mayor contenido de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  y el espectro característico del tetraedro  $[\text{SiO}_4]$ . Las bandas observadas se encuentran en:  $868\text{ cm}^{-1}$ ,  $940\text{-}987\text{ cm}^{-1}$ .

La presencia de carbonatos se explica considerando la combustión de la urea, ya que ésta utiliza oxígeno que está presente en el aire. Cuando la proporción de urea es alta, no hay aún suficiente oxígeno para quemar la urea, formando así carbonatos de litio.

Se observó que el aumento de la temperatura eleva la pureza de las muestras, además se presenta una disminución en la banda principal del carbonato en  $1472\text{-}1483\text{ cm}^{-1}$ .

### Conclusiones

Se lograron obtener por primera vez silicatos de litio basados en un método modificado de combustión. Los compuestos complejos formados por una mezcla de compuestos no oxidantes y urea se calentaron durante 5 minutos llevándose a cabo una combustión que produce el cerámico. Se encontró que la razón molar  $\text{LiOH}:\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  adecuada para formar el cerámico fue el de 3:1:6 a  $550^\circ\text{C}$ .

Se puede concluir que en la preparación del cerámico de litio, generador de tritio por el método de combustión modificado, mientras mayor sea la temperatura de calentamiento del horno, es menor el contenido de carbonatos presentes en las muestras.

### Agradecimientos

Los autores del presente trabajo agradecemos a M. Espinosa y E. Morales por su asistencia técnica en el proyecto. D. Cruz agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) de México por su apoyo financiero.

### Bibliografía

- [1] Morales A., Pfeiffer H., Delfín A., Bulbulian S., (2001), Phase transformations on lithium silicates under irradiation, *Mater. Lett.*, **50** 36-40.
- [2] Abramenkovs A., Tiliks J., Kizane G., Grishmanovs V., Supe A., (1997), Basic study of influence of radiation defects on tritium release processes from lithium silicates, *J. Nucl. Mater.*, **248** 116-120.

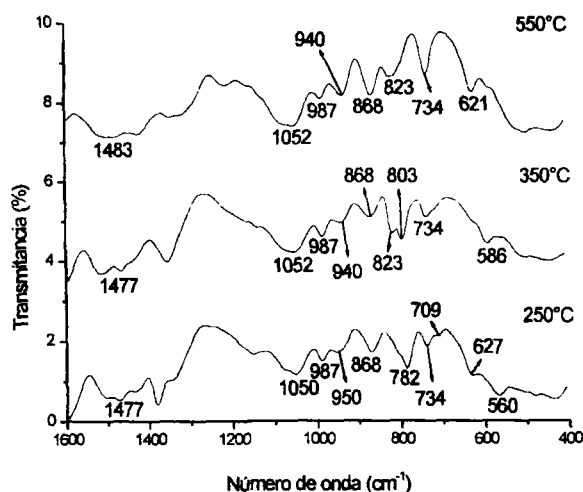


Fig. 2. Espectro IR de las muestras de silicato de litio a diferentes temperaturas.  $\text{LiOH}:\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} = 3:1:6$ .

- [3] Hirano S. I., Hayashi T., Kageyama T., (1987), Synthesis of LiAlO<sub>2</sub> Powder by Hydrolysis of Metal Alkoxides, *J. Am. Ceram.*, **70**[3] 171-174.
- [4] Zhang Y., Stangle G. C., (1994), Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process, *J. Mater. Res.*, **9** 1997-2004.
- [5] Varma H. K., Mukundan P., Warriar K. G., Damodaran A. D., (1990), Flash combustion synthesis of cerium oxide, *J. Mater. Sci. Letters*, **9** 377-379.
- [6] Kingsley J. J., Pederson L. R., (1993), Combustion synthesis of perovskite LnCrO<sub>3</sub> powders using ammonium dichromate, *Materials Letters.*, **18** 89-96.
- [7] Kingsley J. J., Patil K. C., (1988), A novel combustion process for the synthesis of fine particle  $\alpha$ -alumina and related oxide materials, *Mater. Letters*, **6** 427.
- [8] Jung C. H., Park J. Y., Oh S. J., Park H. K., Kim U. S., Kim D. K., Kim J. H., (1998), Synthesis of Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> ceramic breeder powders by the combustion method, *J. Nucl. Mater.*, **253** 203-212.
- [9] Li F., Hu K., Li J., Zhang D., Chen G., (2002), Combustion synthesis of  $\alpha$ -lithium aluminate by using various fuels, *J. Nucl. Mater.*, **300** 82-88.
- [10] Cruz D., Bulbulian S., (FEBRERO 2002), Síntesis de silicatos de litio generadores de tritio por un método modificado de combustión, *Informe Técnico CB007/2002*
- [11] Beceril J. J., Bosch P., Bulbulian S., (1991), Synthesis and characterization of  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>, *J. Nucl. Mater.*, **185** 304-307.
- [12] Klug H. P., Alexander L. E., *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley, New York, London, 1954.
- [13] Weast R. C., Astle M. J., Beyer W. H., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed. CRS Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1984, p. D-281.
- [14] Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, ed. John Wiley and Sons, New York, USA, 1986, p. 112.
- [15] Socrates G., *Infrared Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts*, ed. Wiley, New York, 1994, p. 209-212.
- [16] Conley R. T., Calderón J., Avendaño R., *Espectroscopia Infrarroja*, ed. Alhambra, 1972, p. 194.