

Federico Cabello^{1,2}, Federico Viva^{1,2}, Mauricio Fernández³, Erica Zubillaga³ y Horacio Corti^{1,2}

¹Departamento de Física de la Materia Condensada, Centro Atómico Constituyentes, (CNEA) Buenos Aires, Argentina

²Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN) CNEA-CONICET

³Departamento de Química Analítica, Gerencia de Química, Centro Atómico Constituyentes, (CNEA) Buenos Aires, Argentina.

E-mail: federicocabello@cnea.gov.ar

Motivaciones

Los dos isótopos estables del Li, ^6Li y ^7Li , son utilizados extensivamente en procesos vinculados a la industria y tecnología nuclear.

El ^6Li , debido a su alta sección eficaz de captura neutrónica, encuentra aplicación principalmente en blindajes, centelladores y detectores de neutrones. Por otra parte el ^7Li es utilizado en el control químico del circuito primario de reactores de agua presurizada (PWR) y se utilizará también en reactores que utilizan sales fundidas de ^7Li .

El desarrollo actual de un reactor de fusión nuclear (proyecto ITER), en caso de concretarse, demandará grandes cantidades de ^6Li .

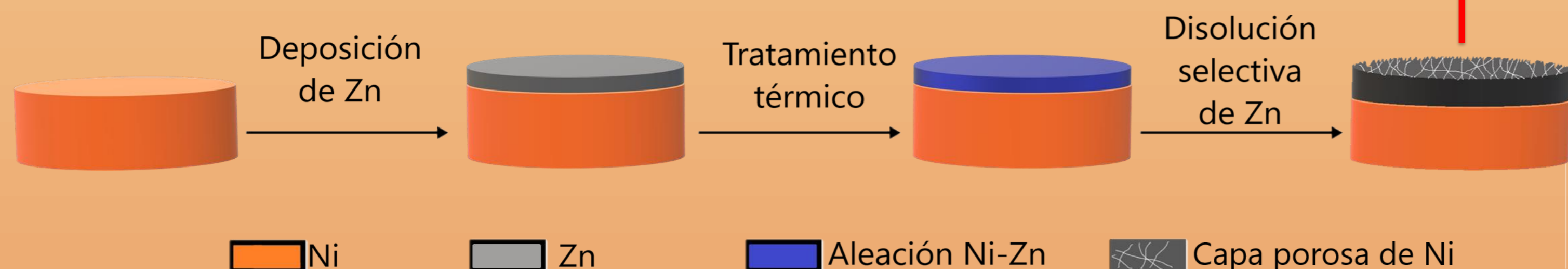
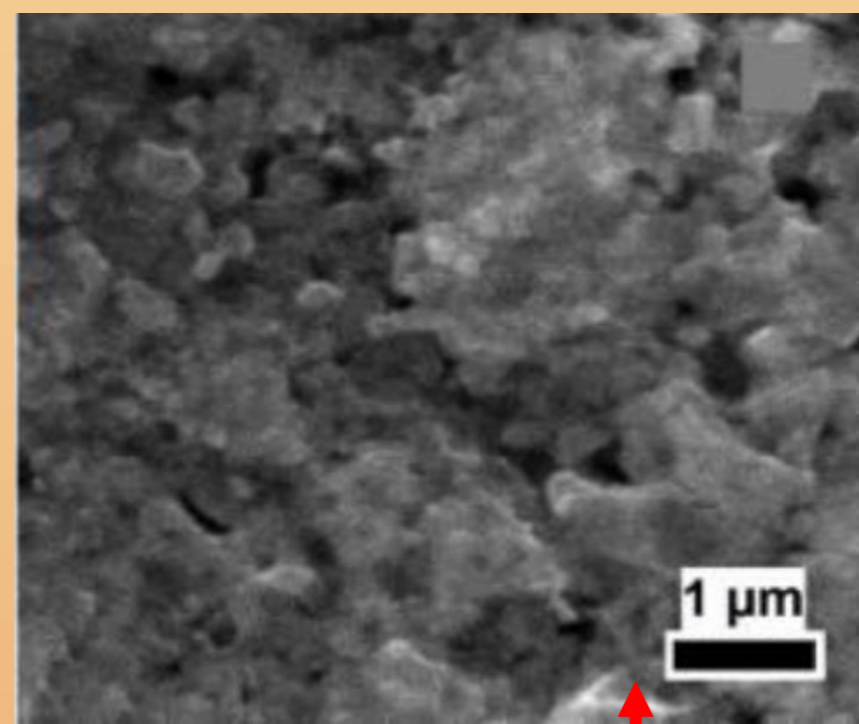
Esto ha despertado el interés en explorar métodos de separación isotópica de litio que reemplacen el uso de mercurio [1]. Estudios previos [2] muestran que la separación isotópica de Li por electrodeposición sobre Ni es el que presenta mejores resultados, pero no se ha estudiado en detalle el efecto de la sal de litio y el solvente utilizado.

En este trabajo se exploran electrolitos alternativos para este proceso y el uso de Ni poroso para aumentar el área específica de los electrodos.

Preparación de electrodos porosos de Ni

Se prepararon electrodos porosos de Ni siguiendo el método descrito por Cai et al. [3], que consta de tres etapas:

1. Electrodeposición de Zn sobre Ni.
2. Tratamiento térmico para formar aleación Ni-Zn.
3. Disolución electroquímica selectiva del Zn.

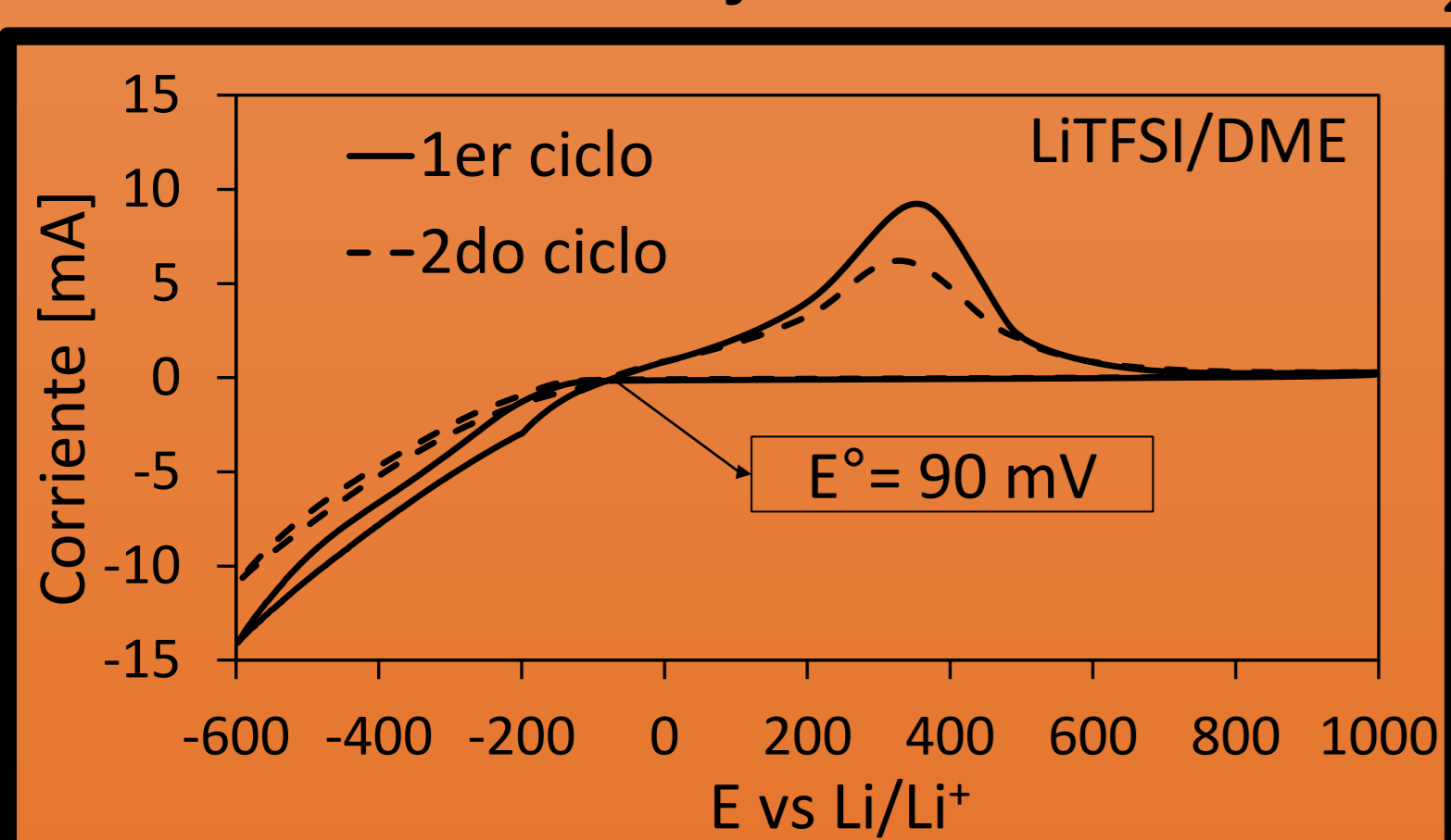
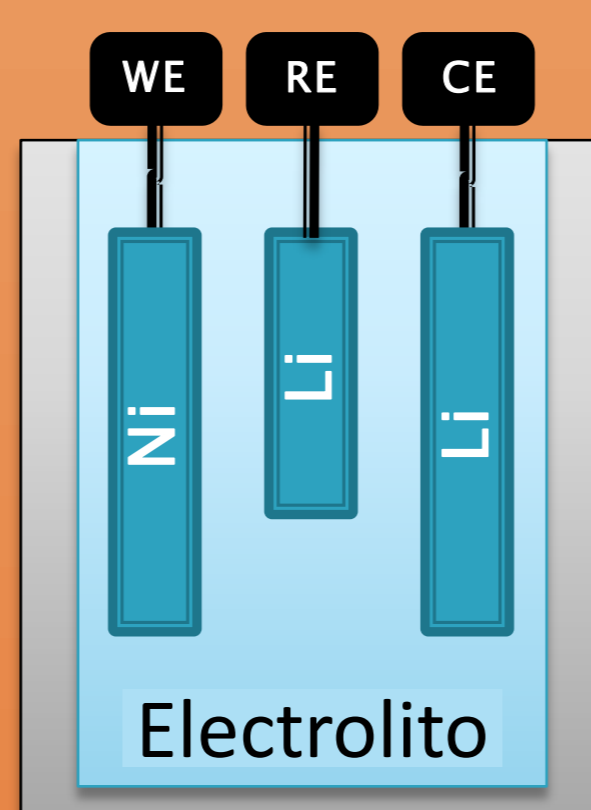


	Área geométrica	Área medida
Electrodo 1	4 cm ²	77,0 cm ²
Electrodo 2	4 cm ²	48,3 cm ²

Se logra aumentar la superficie de Ni entre 12 y 19 veces (determinada por adsorción de azul de metileno).

Separación isotópica por electrodeposición

Para la electrodeposición de Li sobre Ni se utiliza una celda electroquímica de tres electrodos, siendo el electrodo de trabajo el electrodo de Ni y como electrodos de referencia alambre de Li. Todo el proceso se lleva a cabo en caja de guantes (MBRAUM UNILAB) en condiciones de bajo contenido de O₂ y H₂O.



Previo al proceso de electrodeposición se determinó el potencial de equilibrio a través de voltametrías cíclicas entre -600 y 1000 mV a 4 mV/s. El potencial de equilibrio vs Li(s)/Li⁺ fue -7 mV en LiTf /DG y -90 mV en LiTFSI /DME.

Así, se puede controlar el sobrepotencial de deposición de Li sobre Ni, que tiene una marcada influencia sobre el factor de enriquecimiento.

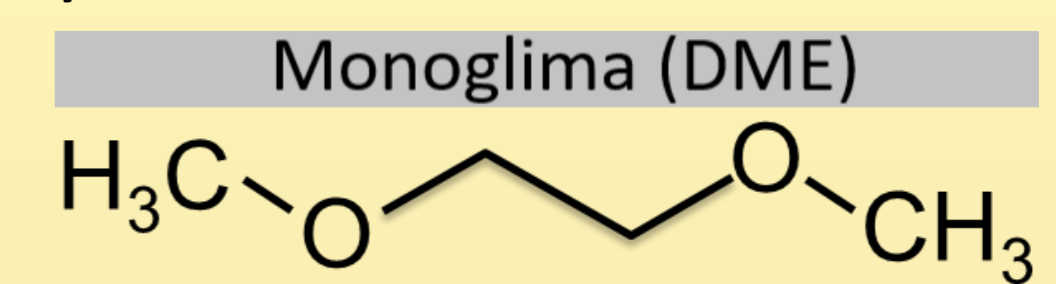
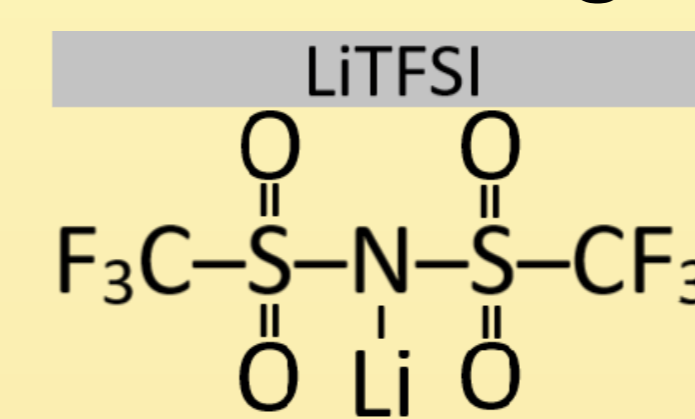
Referencias

1. H. Corti, Litio y tecnología nuclear, ANCEFN (2017) págs. 185-198.
2. J. Black et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 9904.
3. J. Cai, J., *Int. J. Hydrog. Energy*, 38 (2013) 934.
4. J. Valledor, Tesis de Maestría UNSAM-CNEA (2017).

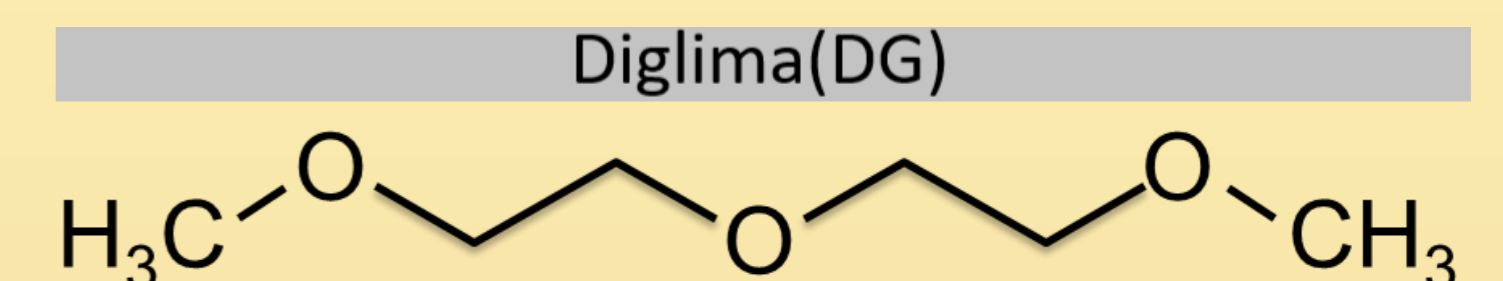
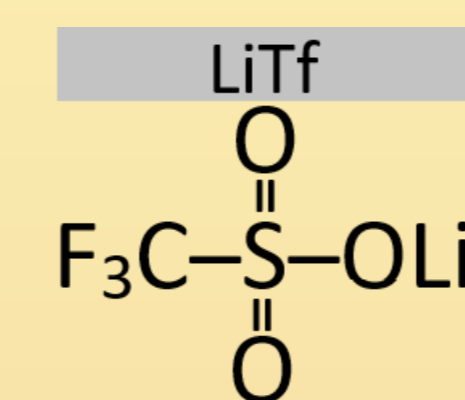
Experimental

Electrolitos utilizados (concentración = 1 M)

1. bis(trifluorometanosulfonil)imida de Litio (LiTFSI) en 1,2 dimetoxietano o monoglima (DME)



2. trifluorometanosulfonato de Litio (LiTf) en bis(2-metoxietil) éter o diglima (DG)



Técnicas de separación y caracterización

- Voltametrías cíclicas, cronopotenciometrías y cronoamperometrías con potenciostato Autolab PGSTAT302 N y TEQ4.
- Microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio electrónico FEI Quanta 200.
- Espectroscopía de masa por termoionización (TI-MS) con un espectrómetro Thermofisher Triton Plus.

Resultados

El factor de enriquecimiento isotópico, R, del proceso de separación se define como:

$$R = \frac{(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{original}}}{(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{procesado}}}$$

donde las concentraciones isotópicas se determinó por TI-MS.

R > 1 significa un enriquecimiento en ^6Li .

Los resultados se resumen en la siguiente Tabla:

Electrodo de Ni	Área geométrica [cm ²]	Electrolito	Potencial aplicado [mV vs Li]	Carga total [C]	Tiempo [s]	Corriente promedio [mA]	^6Li [% át.]	R
Liso	4	LiTFSI en DME	-140	0,2	130	1,54	7,68 ± 0,13	1,020
Mesoporoso	2	LiTFSI en DME	-140	0,2	160	1,25	7,58 ± 0,06	1,005
Mesoporoso	2	LiTFSI en DME	-140	0,2	7	28,57	7,70 ± 0,40	1,022
Liso	4	LiTf en DG	-57	0,4	700	0,57	7,39 ± 0,04	0,978
Mesoporoso	2	LiTf en DG	-57	0,4	35	11,43	7,65 ± 0,30	1,012
Mesoporoso	2	LiTf en DG	-57	0,4	75	5,33	7,62 ± 0,12	1,008
							LiTf stock	7,54 ± 0,2
							LiTFSI stock	7,56 ± 0,04

El proceso clásico utilizado para separar ^6Li , conocido como COLEX y que involucra la utilización de mercurio, alcanza un R ≈ 1,06 [1], mientras que trabajos similares al presentado aquí reportan R ≈ 1,03 [2,4].

Conclusiones

La separación isotópica por deposición de Li sobre Ni poroso usando LiTFSI/DME como electrolito presenta factores de enriquecimiento algo más altos que para LiTf/DG. A pesar que los valores de R obtenidos con electrodos lisos y porosos no difieren significativamente, los electrodos porosos de mayor área específica, permiten optimizar la técnica de separación por electrodeposición al alcanzar valores de R similares a los lisos para corrientes bastante mayores, lo que aceleraría el proceso.

El sobrepotencial de electrodeposición y la temperatura son otras variables que puede afectar R y serán analizadas en futuros estudios.

Agradecimientos

FAV y HRC son miembros de la CIC de CONICET. FC agradece una beca doctoral de CONICET. Los autores agradecen el apoyo de CONICET (PIP 112 2013 01 00808).