

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
"Prof. Jorge A. Sábato"**

**Desarrollo de centelladores basados en ^6Li para
detección de neutrones ^(*)**

por Ing. Juan María Valledor Duco

**Director: Dr. Horacio Corti
Codirector: Dr. Federico Viva**

(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2018

Desarrollo de centelladores basados en ^6Li para detección de neutrones

Resumen

Los centelladores son dispositivos que emiten luz cuando son alcanzados por radiación ionizante o partículas cargadas. Pueden ser utilizados como detectores de neutrones mediante la adición de isótopos con una alta sección eficaz para la reacción de captura neutrónica. Dentro de los isótopos más utilizados para este fin se encuentra el ^6Li (litio-6), cuya abundancia isotópica natural es de aproximadamente 7%. La fabricación de centelladores eficientes normalmente requiere compuestos enriquecidos en litio-6. La técnica más utilizada para el enriquecimiento de litio involucra el uso de mercurio (Hg), con los riesgos ambientales asociados. En las últimas décadas, y dado que el litio-6 juega un rol clave en el futuro desarrollo de reactores de fusión nuclear, se han investigado métodos de enriquecimiento alternativos; entre ellos, las técnicas electroquímicas muestran resultados prometedores.

En este trabajo, como paso previo al desarrollo de centelladores, se ensayaron dos técnicas de enriquecimiento isotópico de litio: (i) inserción electroquímica en materiales tipo “hard carbon”, bajo condiciones no reportadas previamente, y (ii) electrodeposición sobre Ni, reproduciendo trabajos publicados.

Los detectores de neutrones basados en centelladores son utilizados principalmente para: (i) obtención de imágenes a partir de irradiación con neutrones (“neutrografía”), una técnica no destructiva que permite estudiar la microestructura de los materiales, brindando información adicional a las técnicas convencionales de radiografía o gammagrafía; (ii) instrumentación y control de reactores nucleares, y (iii) detectores de materiales nucleares para controles de seguridad de fronteras.

El desarrollo de placas centelladoras para neutrografía es de particular importancia en el marco del proyecto LAHN (Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones), a construirse en el futuro reactor nuclear de investigación RA-10, ya que permitiría ajustar las características de los detectores a las necesidades del proyecto.

En el presente trabajo, se fabricaron placas centelladoras para obtención de imágenes y para su uso como detectores de neutrones, utilizando una formulación conocida, basada en litio-6 y ZnS, y otras formulaciones alternativas. Se ensayaron distintas técnicas de aplicación de las películas centelladoras, identificando las variables relevantes, y se evaluaron los resultados obtenidos.

Las placas centelladoras para obtención de imágenes fueron ensayadas en el RA-6 (CAB-CNEA), comparando su desempeño con placas centelladoras comerciales. Los centelladores usados como detectores de neutrones fueron ensayados con una fuente de neutrones de laboratorio en CAE-CNEA para evaluar su potencial aplicación para la medición de flujos neutrónicos, comparando su desempeño con un detector tipo “cámara de fisión”.

Palabras clave: centelladores, litio-6, enriquecimiento isotópico, intercalación, inserción electroquímica, “hard carbon”, electrodeposición sobre Ni, ZnS, neutrografía, detección de neutrones.

Development of lithium-6 based scintillators for neutron detection

Abstract

Scintillators are devices that emit light when reached by ionizing radiation or charged particles. They might be used as neutron detectors by adding isotopes with high neutron-capture cross sections. Among the most common of such isotopes is ^6Li (lithium-6), with a natural isotopic abundance of around 7%. Fabrication of efficient scintillators normally requires lithium-6 enriched compounds. The most extensively used lithium enrichment technique involves the use of mercury (Hg), with its associated environmental risks. In the last decades, as lithium-6 plays a key role in the future development of nuclear fusion reactors, alternative enrichment methods have been researched; among them, electrochemical techniques show promising results.

In this work, as a previous step to scintillator development, two lithium enrichment techniques were tested: (i) electrochemical insertion in “hard carbon” type materials, under conditions not previously reported, and (ii) electrodeposition on Ni, reproducing published papers.

Neutron detectors based on scintillators are mainly used for: (i) neutron imaging, a non-destructive technique which allows studying the microstructure of materials, providing information beyond traditional X-ray or gamma-ray techniques; (ii) instrumentation and control of nuclear reactors, and (iii) nuclear material detectors for border security control.

Development of scintillators for neutron imaging is particularly important for the LAHN (Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones) project, to be built in the future RA-10 nuclear research reactor, as it would allow to fine-tune each detector's features to the specific needs of the project.

In the present work, scintillator screens for neutron imaging and neutron detection were built, using a known formulation based on lithium-6 and ZnS, and other alternative formulations. Different film application techniques were tested, identifying relevant variables, and results were evaluated.

Scintillator screens for neutron imaging were tested in the RA-6 (CAB-CNEA) research reactor, comparing their performance against commercial scintillator screens. Scintillators used as neutron detectors were tested with a laboratory neutron source at CAE-CNEA to evaluate their potential application for neutron flux measurement, comparing their performance against a “fission-chamber” type detector.

Keywords: scintillators, lithium-6, isotopic enrichment, intercalation, electrochemical insertion, “hard carbon”, electrodeposition on Ni, ZnS, neutron imaging, neutron detection.

DESARROLLO DE CENTELLADORES BASADOS EN ^6Li PARA DETECCIÓN DE NEUTRONES

INDICE

1.	Introducción	9
1.1.	Motivación	9
1.2.	Objetivos	10
1.3.	Estructura de la tesis	10
2.	Detección de neutrones	12
2.1.	Características de los neutrones	12
2.2.	Interacción de los neutrones con la materia	14
2.2.1.	Interacción de neutrones rápidos con la materia	15
2.2.2.	Interacción de neutrones lentos con la materia	15
2.3.	Interacción de partículas cargadas y radiación gamma con la materia	16
2.4.	Fuentes de neutrones	17
2.4.1.	Fisión espontánea (decaimiento)	17
2.4.2.	Captura de partículas alfa	18
2.4.3.	Captura de radiación gamma	18
2.4.4.	Fisión inducida	19
2.4.5.	Fusión nuclear	19
2.4.6.	Espalación (spallation)	19
2.5.	Métodos de detección de neutrones térmicos	20
2.5.1.	Nucleidos utilizados para captura de neutrones	20
2.5.2.	Dispositivos para detección de radiación ionizante: contadores y centelladores	22
2.6.	Tipos de centelladores y usos	23
2.7.	Compuestos centelladores inorgánicos	25
3.	Separación isotópica $^6\text{Li}/^7\text{Li}$	28
3.1.	Importancia de la separación isotópica de litio	28
3.2.	Métodos de separación isotópica de litio	29
3.3.	Definición de métodos de separación isotópica a ensayar	32
4.	Ensayos de separación isotópica $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ por métodos electroquímicos	34
4.1.	Ensayos de inserción electroquímica en “hard carbons”	34
4.1.1.	Ensayos A con electrodos tipo película en celda cerrada (purga con aire) ...	34

4.1.2.	Resultados de los ensayos A.....	38
4.1.3.	Ensayos B con electrodos tipo película en celda cerrada (lavado con agua)	38
4.1.4.	Resultados de los ensayos B.....	39
4.1.5.	Ensayos C con electrodos monolíticos	39
4.1.6.	Resultados de los ensayos C	42
4.1.7.	Ensayos D con electrodos monolíticos.....	43
4.1.8.	Resultados de los ensayos D.....	44
4.2.	Ensayos de electrodeposición sobre níquel metálico	45
4.3.	Resultados de los ensayos de electrodeposición sobre níquel metálico	47
5.	Elección y caracterización de sales de ^6Li y compuestos fluorescentes para construcción de centelladores.....	48
5.1.	Análisis de un centellador comercial	48
5.1.1.	Microscopía óptica	48
5.1.2.	Separación polímero - carga inorgánica.....	48
5.1.3.	Ensayos sobre la carga inorgánica.....	49
5.1.4.	Ensayos sobre el polímero	52
5.2.	Definición de prototipos a construir	54
5.3.	Caracterización de $^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ y ^6LiF	54
5.4.	Caracterización de ZnS:Ag	57
5.5.	Otros compuestos centelladores probados	59
5.5.1.	ZnS:Mn	59
5.5.2.	Polímero centellador EJ-200	60
6.	Preparación y caracterización de películas con sales de ^6Li y compuestos fluorescentes.....	62
6.1.	Técnicas de aplicación de películas.....	64
6.1.1.	Aplicación con pipeta	64
6.1.2.	Aplicación con aerógrafo	65
6.1.3.	Aplicación en forma de polvo sobre polímero.....	65
6.2.	Preparación de placas centelladoras para obtención de imágenes.....	66
6.2.1.	Películas aplicadas con pipeta	66
6.2.2.	Películas aplicadas con aerógrafo	69
6.2.3.	Películas aplicadas en forma de polvo sobre polímero.....	72
6.3.	Preparación de placas centelladoras para detección de neutrones	74
7.	Prueba de los centelladores en fuentes de neutrones	76
7.1.	Prueba de los centelladores para obtención de imágenes	76
7.2.	Prueba de los centelladores para detección de neutrones.....	86

8.	Conclusiones y posibilidades futuras.....	93
9.	Agradecimientos.....	94
9.1.	Institucionales	94
9.2.	Personales	95
10.	Referencias.....	96

1. INTRODUCCIÓN

1.1.MOTIVACIÓN

El Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones (LAHN) a construirse en el futuro reactor nuclear de investigación RA10 (CAE-CNEA) es uno de los proyectos científicos más importantes de Argentina en la próxima década. Los primeros instrumentos a instalarse en el LAHN serán un difractómetro (*ANDES: Advanced Non-Destructive Evaluation of Stress*) y un tomógrafo de neutrones (*ASTOR: Advanced System for TOMography and Radiography*). Estos instrumentos aportarán sofisticadas técnicas no destructivas de nivel internacional para la caracterización y estudio de propiedades de nuevos materiales (1).

El desarrollo de detectores de neutrones para estas instalaciones es, por lo tanto, un tema de gran relevancia aplicada pues permitiría reemplazar importaciones y a la vez ajustar las características de los detectores a las necesidades de cada instrumento.

En particular, en la tomografía con neutrones, al igual que en la tomografía de rayos X, se obtienen múltiples imágenes en distintos ángulos que luego son procesadas para obtener una representación en tres dimensiones del interior del objeto estudiado.

La obtención de imágenes haciendo incidir neutrones sobre el objeto estudiado se denomina neutrografía (*neutron imaging*) (2), y requiere, luego de su interacción con el objeto estudiado, la conversión de los neutrones en pulsos de luz detectables, lo cual se logra mediante dispositivos denominados centelladores (*scintillators*). La neutrografía permite obtener información complementaria a la radiografía con rayos X, principalmente por el contraste que puede lograrse entre elementos muy próximos en la tabla periódica, y por la mayor penetración de los neutrones en la materia respecto de los rayos X.

Por otro lado, existen otras dos aplicaciones importantes para los detectores de neutrones, no vinculadas a la adquisición de imágenes. Una es la medición de flujos neutrónicos en tiempo real, importante en la instrumentación y control de reactores nucleares (3). Otra es la utilización de detectores de neutrones en puestos de control fronterizos, para la detección de materiales nucleares radiactivos como uranio o plutonio, cuyo movimiento no declarado a través de las fronteras puede estar vinculado a amenazas a la seguridad nacional (4).

En la mayoría de las aplicaciones mencionadas, los neutrones a detectar tienen baja energía (por esta razón son denominados neutrones lentos o térmicos), y es en este rango de energía en el que se enfocará el presente trabajo. La detección de neutrones rápidos o de alta energía, si bien se puede realizar con el mismo tipo de dispositivos previa moderación de la energía de los neutrones, no será el foco principal del trabajo.

La detección de neutrones, como se explicará más adelante, requiere elementos que absorban los neutrones incidentes mediante un tipo particular de reacción nuclear (captura neutrónica) y emitan otros tipos de partículas detectables. Algunos elementos que presentan este comportamiento son ^3He (helio-3, gas), ^6Li (litio-6, sólido), ^{10}B (boro-10, sólido), ^{157}Gd (gadolinio-157, sólido). En particular, el desarrollo de detectores de neutrones basados en ^6Li ha recibido nuevo impulso dado que la tecnología existente basada en ^3He se ha visto afectada por una merma en la disponibilidad de este gas, proveniente del decaimiento del tritio (^3H) utilizado para la fabricación de armas nucleares (5).

Dentro de las opciones disponibles, el uso de ^6Li se presenta como una alternativa técnica y económicamente viable, que sólo requiere la separación del isótopo ^6Li del mucho más abundante ^7Li (la composición isotópica natural del litio es aproximadamente 7% ^6Li y 93% ^7Li , en proporción atómica). Es interesante resaltar que la separación isotópica del litio es un tema de interés nuclear por otros usos además de los ya mencionados:

- Por sus propiedades de captura neutrónica, el ^6Li se utiliza en blindajes neutrónicos en instalaciones de terapia radiante que utilizan neutrones (BNCT *Boron Neutron Capture Therapy*).
- En los reactores PHWR (*Pressurized Heavy Water Reactor*), en los cuales se utiliza LiOH para controlar el pH del refrigerante (agua pesada) de manera de minimizar problemas de corrosión, es conveniente utilizar $^7\text{LiOH}$ dado que este último absorbe menos neutrones que el LiOH natural, lográndose una mayor eficiencia en el quemado del combustible nuclear (6).
- Finalmente, la producción de tritio (^3H) para reactores nucleares de fusión, se realizará a partir de la irradiación de ^6Li con neutrones.

Además de lo expuesto, el presente trabajo se inscribe dentro del proyecto marco "Desarrollo y Caracterización de Materiales de Litio para la Producción de Energía" (Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica PICT 2013-1818), tendiente a potenciar el valor de las reservas de litio existentes en Argentina a través del estudio de materiales basados en este elemento y de tecnologías para su producción y aplicación a la generación de energía.

1.2.OBJETIVOS

Los objetivos del trabajo de tesis son:

- Ensayo de métodos de enriquecimiento de sales de ^6Li a partir de sales de litio de composición natural
- Obtención de sales de ^6Li , compuestos fluorescentes y preparación de materiales compuestos con polímero
- Desarrollo de métodos de formación de películas de espesores diversos conteniendo los compuestos sintetizados
- Prueba de los detectores (centelladores) en fuentes de neutrones.

1.3.ESTRUCTURA DE LA TESIS

En primer lugar, se exponen los fundamentos teóricos de la detección de neutrones, y las razones del uso de ^6Li con este objetivo. Luego se describen los dispositivos conocidos como centelladores, y se detallan sus usos principales. Se dedica un apartado a los compuestos fluorescentes que permiten la conversión en luz visible de las excitaciones generadas por los neutrones.

En segundo lugar, se resumen los principales métodos de separación y enriquecimiento de ^6Li publicados hasta el momento, y su aplicabilidad para el propósito de este trabajo. Se describen los métodos ensayados, de índole electroquímica, y se discuten los resultados obtenidos.

A continuación se detallan los análisis realizados sobre los componentes de un centellador comercial, en base a los cuales se seleccionaron las sales de litio y compuestos

fluorescentes utilizados para la fabricación de los centelladores. Se exponen los resultados de diversos ensayos de caracterización realizados sobre dichos compuestos, orientados a verificar la composición de las sales utilizadas, eficiencias de conversión, granulometría, y los espectros de fluorescencia, para determinar cómo estas variables pueden afectar el resultado final.

Seguidamente se explican las técnicas de aplicación de películas utilizadas para las pantallas centelladoras, orientadas a obtención de imágenes (neutrografía), y se exponen los resultados de diversos ensayos de caracterización de las películas aplicadas.

Asimismo se describe el método utilizado para la preparación de placas centelladoras, para su uso como detectores de neutrones.

Por último, a partir de los resultados de las pruebas efectuadas en distintas fuentes de neutrones se discute el desempeño de cada uno de los prototipos construidos en el marco del presente trabajo.

Al final se resumen las conclusiones, indicando asimismo algunas posibles líneas de trabajo futuras.

2. DETECCIÓN DE NEUTRONES

2.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS NEUTRONES

Los neutrones son partículas subatómicas con masa aproximadamente 1 u.m.a.¹ ($1,675 \times 10^{-27}$ kg) y sin carga eléctrica. Usualmente se los encuentra en los núcleos atómicos, unidos a los protones mediante la fuerza nuclear. Su presencia es necesaria para la estabilidad del núcleo atómico.

Asimismo, se pueden encontrar neutrones libres, producidos por fisión espontánea (decaimiento radiactivo), reacciones nucleares de fisión inducida, espalación (*spallation*) y fusión nuclear, así como reacciones nucleares de captura de partículas alfa, y de captura de radiación gamma; a continuación se verán algunas características de estos procesos. Los neutrones libres son inestables, con un período de semidesintegración $t_{1/2}$ ² de 611 seg, decayendo en un protón, un electrón y un antineutrino.

La fisión espontánea o decaimiento radiactivo es un proceso que implica la división de un núcleo atómico inestable (usualmente de número atómico $Z > 92$), en dos o más fragmentos, usualmente acompañado por la emisión de neutrones y rayos gamma. Este mecanismo es particularmente importante para los isótopos contenidos en el combustible nuclear gastado, tales como ²³⁵U, ²³⁸Pu y sus productos radiactivos. Dado que la emisión gamma es más fácilmente blindada y por otra parte puede corresponder a otro tipo de emisores, el control de movimientos no autorizados de este tipo de elementos se basa en la detección de los neutrones emitidos.

La fisión inducida implica la absorción de un neutrón³ por parte de un núcleo pesado, provocando su inestabilidad, lo que lo lleva a dividirse en dos o más fragmentos, emitiendo neutrones y rayos gamma. Este mecanismo es utilizado en los reactores de potencia para la generación de energía, y en los reactores de investigación como fuente de neutrones.

El mecanismo denominado espalación (*spallation*, cuya traducción sería fragmentación o astillamiento) implica que una partícula o núcleo suficientemente acelerado impacta un núcleo (no necesariamente pesado) y lo divide en dos o más fragmentos, con emisión de neutrones. Presenta características distintas a las de la fisión inducida y ha cobrado cierta importancia en los últimos años como una fuente de neutrones para investigación. En la naturaleza, es uno de los procesos que ocurre en la alta atmósfera cuando los rayos cósmicos inciden sobre las moléculas gaseosas de la atmósfera, generando un flujo de fondo de neutrones y otras partículas secundarias sobre la superficie terrestre.

¹ u.m.a.: unidad de masa atómica, equivalente $1,660 \times 10^{-27}$ kg, definida como 1/12 de la masa de un átomo de carbono-12. Esta definición arroja un valor ligeramente inferior a la masa de un protón o neutrón libre, dado que al asociarse en el núcleo de un elemento, dichas partículas logran un estado de menor energía, y por lo tanto menor masa, efecto que se conoce como "defecto de masa".

² El período de semidesintegración se define como el período en el cual la cantidad inicial de una especie radiactiva o población de partículas subatómicas se reduce a la mitad.

³ Asimismo, existe el mecanismo de fotofisión, que ocurre cuando un núcleo es impactado por rayos gamma de muy alta energía (mayor a 7 MeV), con similares consecuencias a la fisión inducida por neutrones.

La fusión nuclear, tal como ocurre en las estrellas como nuestro Sol o en reactores de fusión nuclear (aún en experimentación) implica la unión de dos núcleos livianos para formar uno más pesado, con la emisión de partículas adicionales (protones o neutrones). A escala de laboratorio, existen fuentes de neutrones que utilizan este mecanismo, basadas en aceleradores de núcleos livianos.

Las reacciones nucleares de captura alfa, abreviadas (α , n), implican la absorción de partículas alfa por parte de un núcleo, con la posterior emisión de neutrones. De la misma manera, las reacciones de captura de radiación gamma, abreviadas (γ , n), implican la absorción de un fotón gamma por parte de un núcleo, con la posterior emisión de neutrones. Ambos mecanismos son utilizados en fuentes de neutrones para investigación.

En una sección posterior se describirán con mayor detalle ejemplos de fuentes de neutrones basadas en los mecanismos mencionados.

Una característica importante de los neutrones libres, que define la forma en la que interactúan con la materia, es su energía cinética, habitualmente expresada en electronvolts (eV).

Tradicionalmente se hace una primera distinción entre neutrones lentos o de baja energía (< 0,5 eV) y rápidos o de alta energía (> 0,5 eV). Dicha energía de 0,5 eV corresponde a la llamada energía de corte del cadmio (*cadmium cutoff energy*) (3); los neutrones cuya energía cinética está por debajo de este valor son casi totalmente absorbidos por el isótopo ^{113}Cd , presente en las barras de control de los reactores nucleares.

Es habitual utilizar el concepto de *temperatura* de los neutrones para referirse a su energía cinética. Esta denominación surge del hecho que los neutrones de alta energía, al atravesar un medio con cierta temperatura, terminan reduciendo su energía cinética a un valor similar a la energía del movimiento térmico de los átomos que componen el medio. En particular, se denominan neutrones *térmicos* a aquellos cuya energía cinética es de aproximadamente 0,025 eV, el valor más probable de la energía debida al movimiento térmico de los átomos a 20°C, según la distribución de Maxwell-Boltzmann (7). En la Figura 2-1 se indica una clasificación más detallada de las energías neutrónicas y sus velocidades asociadas, si bien los rangos y denominaciones no están estandarizados y varían según la fuente consultada:

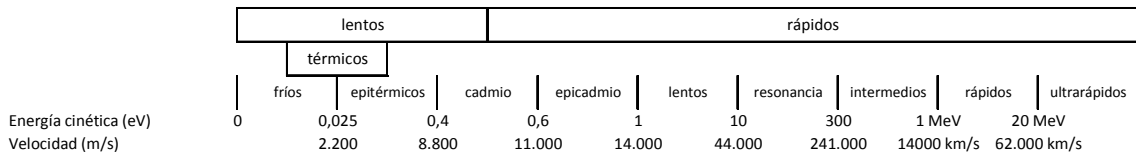


Figura 2-1: Rangos y denominaciones típicas de energía cinética de los neutrones [Fuente: elaboración propia en base a Ref (8)]

Se debe tener en cuenta que los neutrones generados por los distintos mecanismos mencionados anteriormente tienen energías cinéticas bastante superiores al rango denominado *térmico*; dicho rango se alcanza una vez que los neutrones moderan su energía, principalmente por colisiones elásticas con otros núcleos.

Como se verá a continuación, las posibles interacciones de los neutrones con la materia dependen en gran medida de su energía, lo cual brindará una base para entender las estrategias utilizadas para la detección de los mismos.

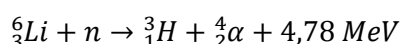
2.2.INTERACCIÓN DE LOS NEUTRONES CON LA MATERIA

Dado que los neutrones no tienen carga eléctrica, no interactúan con la nube electrónica de los átomos de la materia, sino sólo con los núcleos atómicos. En estas interacciones, puede modificarse significativamente la dirección y la energía del neutrón (mecanismos de dispersión inelástica y elástica), o bien el neutrón puede directamente desaparecer y ser reemplazado por partículas y radiaciones secundarias (mecanismos de captura neutrónica, fisión inducida, y espalación). El mecanismo predominante dependerá de la energía del neutrón, además de las características del núcleo impactado. (3). Si se consideran únicamente los mecanismos de dispersión inelástica y elástica, el alcance de los neutrones dentro de la materia puede ser considerable, en el orden de 0,1 m.

En las interacciones nucleares el concepto de *sección eficaz* mide la probabilidad de ocurrencia de determinada reacción. Tiene unidades de área y tradicionalmente es expresado en la unidad barn (10^{-24} cm²). Al analizar la interacción de neutrones con distintos elementos, cada especie tendrá una sección eficaz para dispersión elástica, una sección eficaz para absorción o captura, y así para cada una de las reacciones nucleares posibles, y además cada sección eficaz será función de la energía del neutrón incidente.

Por otra parte, en aquellas reacciones nucleares que involucran absorción o emisión de partículas o radiaciones con conversión de masa en energía o viceversa, la energía liberada o absorbida en la reacción habitualmente es denominada *valor Q*.

Así, en la reacción de captura neutrónica por parte del ⁶Li (litio-6)⁴:



El ⁶Li absorbe un neutrón y se convierte en tritio (³H) y una partícula alfa, liberando 4,78 MeV de energía; éste es el valor Q de la reacción. Reacciones con valores Q positivos se denominan exotérmicas y aquellas con valores Q negativos son endotérmicas. El valor Q representa la energía cinética añadida a los productos de la reacción; si es positiva, habitualmente se depositará en el medio, elevando su temperatura; si es negativa, representará la energía cinética mínima que deberán tener los reactivos para que la reacción ocurra.

Es importante notar que, cuando el neutrón incidente tiene una energía cinética despreciable respecto al valor Q de la reacción, la energía cinética final de los productos de la reacción estará dada únicamente por el valor Q. En esta situación se pierde información sobre la energía del neutrón incidente, y es la razón por la cual en general sólo se puede realizar espectroscopía de la energía cinética de neutrones, para neutrones suficientemente rápidos.

⁴ Las reacciones nucleares se suelen escribir en notación compacta A(b,c)D, donde A + b → c + D, siendo en general b y c partículas livianas. Las abreviaturas comunes son n: neutrón, p: protón, d: deuterón (²H⁺), α: partícula alfa, β: partícula beta, γ: fotón gamma. La reacción de captura neutrónica del litio-6 en notación compacta sería ⁶Li(n,α)³H.

2.2.1. INTERACCIÓN DE NEUTRONES RÁPIDOS CON LA MATERIA

Los neutrones rápidos (de alta energía) interactúan principalmente por dispersión con los núcleos atómicos del material que impactan, y tienen suficiente energía para romper enlaces covalentes. Los átomos desprendidos en la primera colisión pueden perder electrones en choques subsiguientes, generando ionizaciones y excitaciones en el material circundante. (4)

En la dispersión elástica, cuanto menor sea la masa del núcleo impactado es posible transferir una porción mayor de la energía cinética del neutrón incidente. Por esta razón, para la moderación de neutrones rápidos se prefieren elementos livianos, como el hidrógeno o el deuterio (^2H); éste último además presenta una menor sección eficaz para la absorción o captura de neutrones térmicos que el hidrógeno, siendo esta la razón por la cual se usa agua pesada en los reactores de fisión de uranio natural.

Si la energía del neutrón incidente es suficientemente alta, ocurre dispersión inelástica: el núcleo impactado (*recoil nucleus*) queda en un estado excitado y el neutrón pierde una fracción de energía mayor que en una colisión elástica equivalente; luego el núcleo excitado se desexcita emitiendo rayos gamma.

Los neutrones rápidos pueden ser capturados por ciertos isótopos (principalmente ^3He y ^6Li) aunque la sección eficaz para dichas reacciones es de algunos órdenes de magnitud menor que para los neutrones lentos o térmicos. Los neutrones rápidos también pueden causar fisión o espalación.

Es por estas razones que, si bien existen detectores de neutrones rápidos basados en reacciones de captura o de fisión (3), las dos estrategias de detección de neutrones rápidos más utilizadas son: (i) moderar su energía y detectarlos como neutrones lentos, o bien (ii) detectar los núcleos dispersados, generalmente de hidrógeno (*recoil protons*).

2.2.2. INTERACCIÓN DE NEUTRONES LENTOS CON LA MATERIA

Los neutrones de baja energía pueden interactuar con la materia por dispersión elástica y reacciones nucleares como captura o fisión inducida; sin embargo, no pueden producir espalación.

Para los neutrones lentos, la dispersión elástica es un mecanismo muy probable, pero no permite una transferencia de energía apreciable a los núcleos impactados, por lo cual no puede ser utilizado para la detección de dichos neutrones. Este mecanismo logra que gran parte de los neutrones lentos entren en equilibrio térmico con el medio (se "termalicen") antes de que ocurran otro tipo de interacciones (3).

En los mecanismos de captura o fisión inducida, el neutrón incidente es absorbido por el núcleo impactado, quedando este último en un estado excitado; el núcleo puede desexcitarse fisionándose, emitiendo un fotón, reemitiendo un neutrón o una partícula cargada, o bien mediante una combinación de estos mecanismos.

La detección de neutrones lentos, por lo expuesto, se basa en el mecanismo de captura, prefiriéndose aquellas reacciones que dan lugar a partículas cargadas, como protones o partículas alfa, o bien reacciones de fisión.

2.3.INTERACCIÓN DE PARTÍCULAS CARGADAS Y RADIACIÓN GAMMA CON LA MATERIA

Tal lo visto, la detección de neutrones se basa en aprovechar reacciones nucleares que conviertan a los neutrones en partículas pesadas cargadas (iones, partículas alfa), electrones rápidos (partículas beta y otros) o bien radiación gamma. Por lo tanto es importante entender cómo interactúa cada una de éstas con la materia.

Las *partículas pesadas cargadas* son aquellas cuya masa es igual o superior al protón (H^+). Entran dentro de esta categoría los protones dispersados, las partículas alfa (α^{2+} , núcleos de helio) generados en reacciones nucleares, y los productos de reacciones de captura o fisión. Dichas partículas interactúan principalmente con las nubes electrónicas de los átomos del medio, excitando electrones a niveles energéticos superiores, o bien arrancándolos del átomo, provocando ionización. Debido a la gran diferencia de masas entre la partícula incidente y los electrones de los átomos del medio, en cada interacción la partícula incidente transfiere una proporción muy pequeña de su energía cinética y prácticamente no es deflectada, con lo cual disminuye continuamente su velocidad en una trayectoria recta (excepto hacia el final del recorrido). Por esta razón para este tipo de partículas se puede definir un alcance o distancia de penetración para cada material (3), cuyo orden de magnitud típico para los sólidos es de decenas de micrones.

Las partículas pesadas cargadas también pueden interactuar con los núcleos atómicos mediante dispersión elástica, como en los experimentos de Rutherford de dispersión de partículas alfa. Sin embargo, dicho mecanismo es menos frecuente y por lo tanto no es significativo en la detección de partículas cargadas.

Dentro de los *electrones rápidos* se encuentran las partículas beta (β^-)⁵ y electrones generados por otros procesos. Los electrones rápidos interactúan con los materiales ionizándolos, excitando electrones sin arrancarlos, o bien por emisión de radiación electromagnética de frenado (*Bremsstrahlung*), siendo esta última más significativa para electrones de alta energía y medios de número atómico alto. En general, en cada interacción con los electrones de los átomos del medio, el electrón incidente transfiere una porción de energía cinética significativa y su trayectoria se ve fuertemente alterada, con lo cual el camino recorrido es una línea quebrada con frecuentes cambios de dirección. Por esta razón, para los electrones rápidos, el concepto de alcance no es tan claro, y el camino recorrido dentro del material es mucho mayor que la profundidad de penetración en la dirección de incidencia, siendo esta última del orden de milímetros en los sólidos.

La *radiación gamma* es radiación electromagnética de alta energía. En general, la radiación electromagnética puede interactuar en tres formas con la materia: por efecto fotoeléctrico, efecto Compton o producción de pares.

El efecto fotoeléctrico implica la absorción del fotón por un electrón de un átomo del material, lo que deriva en la ionización del átomo, o en la excitación de electrones sin arrancarlos. El efecto Compton implica una colisión elástica entre un fotón y un electrón en la cual parte de la energía del fotón es transferida al electrón, y el fotón es dispersado con menor energía. Finalmente la producción de pares ocurre cuando un fotón de alta energía interactúa con el núcleo y desaparece, produciendo dos partículas: un electrón y

⁵ En ciertas reacciones nucleares se generan partículas β^+ (positrón, antipartícula del electrón, con carga positiva), que además de interactuar mediante los mismos mecanismos, al aniquilarse con un electrón, emite radiación gamma.

un positrón; este último, al aniquilarse con otro electrón, resulta en la emisión de dos fotones gamma de 0,511 MeV. Tal como se evidencia en la Figura 2-2, a los efectos prácticos no ocurre producción de pares para fotones de energía menor a 5 MeV, y en el rango de bajas energías predomina el efecto fotoeléctrico (salvo para materiales de bajo número atómico).

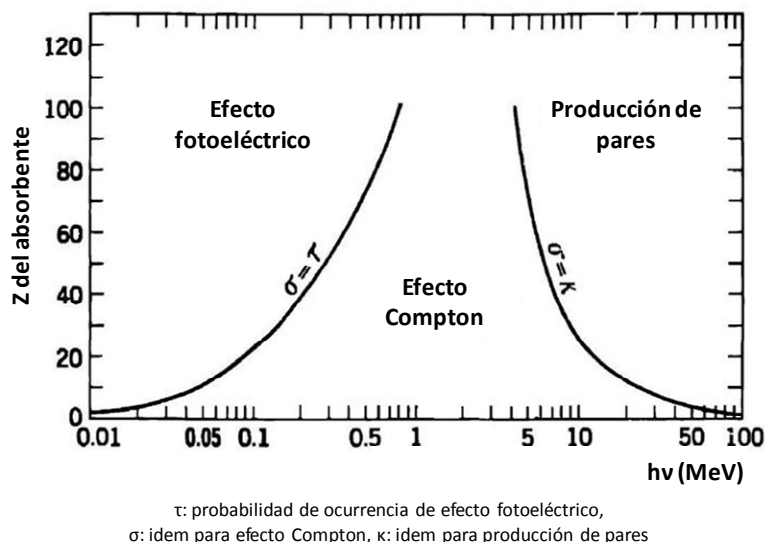


Figura 2-2: Interacción predominante de la radiación gamma con la materia, en función de la energía del fotón gamma ($h\nu$) y el número atómico Z del material absorbente [Según Ref (9)]

En resumen, las partículas cargadas y la radiación gamma, a través de distintos mecanismos, terminan generando ionizaciones (si se arrancan electrones) y excitaciones de los electrones (en el caso en que no lleguen a arrancarlos) en el material del medio. Discusiones detalladas de estos mecanismos se pueden encontrar en las Refs (3, 7, 9).

2.4. FUENTES DE NEUTRONES

A continuación se exponen distintos tipos de fuentes de neutrones basadas en los mecanismos de producción de neutrones vistos en la sección 2.1, la mayoría citadas en la Ref (3).

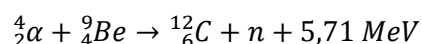
2.4.1. FISIÓN ESPONTÁNEA (DECAIMIENTO)

En la práctica, la fisión espontánea es un proceso de decaimiento significativo sólo para los elementos transuránicos (número atómico $Z > 92$). Se ha de tener en cuenta que los fragmentos de fisión a su vez pueden presentar actividad alfa y beta, con lo cual una fuente basada en este proceso en general se encapsula en un blindaje tal que escapen de la fuente sólo los neutrones y rayos gamma producto de la fisión.

Un isótopo de uso común utilizado en fuentes basadas en este proceso es ^{252}Cf (californio-252). Su período de semidesintegración es de 2,65 años, y si bien el proceso predominante es decaimiento por emisión de partículas alfa, presenta fisión espontánea con una tasa de emisión de neutrones de $2,30 \times 10^6$ n/s por μg de ^{252}Cf . Las energías de los neutrones emitidos tienen un pico entre 0,5 y 1 MeV, si bien cierta proporción de los mismos puede alcanzar hasta 8 o 10 MeV. El flujo neutrónico obtenido en estas fuentes de laboratorio es del orden de $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.4.2. CAPTURA DE PARTÍCULAS ALFA

Ciertos elementos emiten neutrones luego de la captura de partículas alfa, entre ellos ^{10}B , ^{11}B , ^{19}F , ^{13}C , ^7Li , y ^9Be , destacándose este último en la relación neutrones emitidos/partículas alfa incidentes. La reacción en el caso del ^9Be es:

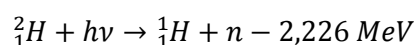
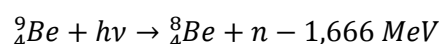


Aprovechando este mecanismo existen fuentes que combinan dichos elementos, con radioisótopos emisores alfa, como ^{239}Pu , ^{210}Po , ^{238}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{242}Cm , ^{226}Ra y ^{227}Ac . Algunos de estos radioisótopos, particularmente ^{226}Ra y ^{227}Ac , tienen largas cadenas de productos de la desintegración que añaden un fondo importante de radiación gamma, por lo cual son inconvenientes para algunas aplicaciones. En general, los criterios para seleccionar un emisor alfa por sobre otros serán: disponibilidad, costo, y período de semidesintegración; un período corto implicará una actividad específica alta (desintegraciones por segundo por unidad de masa), y por lo tanto una menor cantidad de radioisótopo –y un tamaño más pequeño de la fuente- para el flujo de partículas alfa buscado.

Algunas fuentes típicas basadas en este mecanismo son las combinaciones $^{239}\text{Pu}/\text{Be}$ ($t_{1/2}$ del ^{239}Pu : 24.000 años), $^{241}\text{Am}/\text{Be}$ ($t_{1/2}$ del ^{241}Am : 433 años), $^{238}\text{Pu}/\text{Be}$ ($t_{1/2}$ del ^{238}Pu : 87,4 años). Las tasas de emisión de neutrones típicas para estas fuentes son del orden de 10^7 n/s, y el espectro de energías de los neutrones emitidos presenta una serie de picos y valles, con una mayor proporción de neutrones entre 0 y 5 MeV, y una proporción decreciente entre 5 y 11 MeV. El flujo neutrónico obtenido en estas fuentes de laboratorio es del orden de 10^4 - 10^5 $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

2.4.3. CAPTURA DE RADIACIÓN GAMMA

Existen asimismo ciertos elementos que emiten neutrones a partir de la captura de radiación gamma; los neutrones emitidos por este mecanismo se denominan *foneutrones*. En la práctica, los dos elementos más utilizados que presentan este mecanismo son ^9Be y ^2H (deuterio). Las reacciones mencionadas requieren una energía mínima del fotón gamma incidente, como lo evidencian los valores negativos de Q:



Acoplado alguno de los elementos mencionados a un radioisótopo con emisión gamma se obtiene una fuente de fotoneutrones. Los emisores gamma más utilizados son ^{226}Ra , ^{124}Sb , ^{72}Ga , ^{140}La , y ^{24}Na . La principal ventaja es que si la radiación gamma es monoenergética, el espectro de neutrones obtenido es prácticamente monoenergético. Sin embargo, este tipo de fuentes tiene ciertas desventajas: se requiere una alta actividad del emisor gamma para obtener un flujo neutrónico razonable, y por lo tanto siempre hay un fondo de radiación gamma considerable; y por la misma razón, los períodos de semidesintegración de los emisores gamma utilizados deben ser cortos, requiriendo su reactivación periódica mediante irradiación en un reactor nuclear.

Las tasas de emisión típicas para este tipo de fuentes no superan los $3,3 \times 10^6$ n/s, y el espectro de energías de los neutrones presenta muy poca dispersión, en el rango 100 keV

– 1 MeV, según el emisor gamma utilizado. El flujo neutrónico obtenido en estas fuentes de laboratorio es del orden de 10^3 - 10^4 cm⁻².s⁻¹.

2.4.4. FISIÓN INDUCIDA

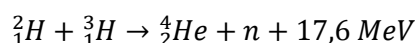
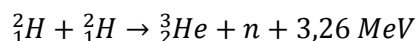
Los reactores nucleares de fisión son las fuentes más abundantes de neutrones. El espectro de energía de los neutrones generados en la fisión de ²³⁵U se extiende entre algunos keV y más de 10 MeV, siendo la energía promedio de los neutrones de alrededor de 2 MeV (7). Los flujos neutrónicos en el núcleo del reactor, en operación continuada, son del orden de 10^{14} cm⁻².s⁻¹ (3).

En Argentina desde el 2012 está en operación una instalación de neutrografía en el reactor RA-6 de Bariloche. Junto con la instalación de Brasil (IPEN, San Pablo), son las dos únicas que participan activamente en la adquisición de neutrografías en Sudamérica (2).

En particular, los flujos requeridos para aplicar la técnica de neutrografía sólo se consiguen a partir de reactores nucleares o fuentes de espalación. Con fuentes portátiles no es posible obtener imágenes de buena calidad (2).

2.4.5. FUSIÓN NUCLEAR

Las reacciones de fusión deuterio-deuterio y la fusión deuterio-tritio generan neutrones rápidos:



Además de obtenerse en reactores de fusión, que aún hoy se encuentran en etapa de experimentación, estas reacciones se pueden lograr en equipos de laboratorio que aceleran los iones deuterio con un potencial de entre 100 y 300 kV, incidiendo sobre un blanco de deuterio o tritio. Para un flujo de iones incidentes de 1mA, las tasas de emisión de neutrones pueden estar en el orden de 10^9 n/s para un blanco de deuterio y 10^{11} n/s para un blanco de tritio. Dado que la energía de la partícula incidente es muy pequeña comparada con el valor Q de la reacción, los neutrones emitidos tienen todos prácticamente la misma energía (alrededor de 3 MeV para la reacción deuterio-deuterio y 14 MeV para la reacción deuterio-tritio). El flujo neutrónico obtenido en estas fuentes de laboratorio es del orden de 10^5 cm⁻².s⁻¹.

2.4.6. ESPALACIÓN (SPALLATION)

En los últimos años se han desarrollado una serie de instalaciones de producción de neutrones basadas en este mecanismo alrededor del mundo: ISIS en el laboratorio Rutherford Appleton en Reino Unido, J-PARC en Japón, SINQ en PSI (Paul Scherrer Institut) en Suiza, SNS (Spallation Neutron Source) en ORNL (Oak Ridge National Laboratory) en EEUU, y recientemente (2017) China ha puesto en marcha una fuente de este tipo⁶.

En las instalaciones de SINQ en Suiza, la fuente de espalación más intensa en operación a la fecha, se acelera un haz de protones a energías de 590 MeV mediante tres aceleradores en cascada. El haz de protones acelerados de 1mA impacta en un blanco de Pb, produciendo $3,6 \times 10^{16}$ neutrones de alta energía por segundo mediante el mecanismo

⁶ IAEA Accelerator Knowledge Portal/ Database of Neutron Spallation Sources: <https://nucleus.iaea.org/sites/accelerators/Pages/Spallation.aspx>

de espalación, que son moderados mediante agua pesada, para obtener un haz de neutrones térmicos. Se pueden obtener también neutrones fríos, con una moderación adicional del haz en deuterio (^2H) líquido a 25 K. El flujo neutrónico obtenido es del orden de $10^{14} \text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

2.5. MÉTODOS DE DETECCIÓN DE NEUTRONES TÉRMICOS

2.5.1. NUCLEIDOS UTILIZADOS PARA CAPTURA DE NEUTRONES

Como se ha visto, la detección de neutrones térmicos se basa en reacciones nucleares de captura o fisión. Los detectores basados en el mecanismo de fisión, denominados “cámaras de fisión”, serán dejados de lado en el presente trabajo, entre otras cosas porque requieren materiales físi les tales como ^{233}U , ^{235}U y ^{239}Pu , sujetos a controles y salvaguardias. Dichos detectores se describen adecuadamente en la referencia (3).

A la hora de seleccionar un isótopo que presente el mecanismo de captura con el objeto de detectar neutrones térmicos, se deben tomar en cuenta varios factores (3):

- la sección eficaz del isótopo para la reacción de captura debe ser grande, para poder construir detectores eficientes de pequeñas dimensiones,
- el nucleido utilizado debe tener una alta proporción en la composición isotópica natural del elemento, o bien deben existir métodos económicos para su enriquecimiento,
- para lograr una adecuada discriminación respecto de radiación gamma de fondo, es importante un valor Q alto, que asegura que los productos de la reacción de captura neutrónica tengan una alta energía y consecuentemente puedan ser diferenciados de los rayos gamma presentes.

Es importante analizar bajo estos criterios a los principales nucleidos que exhiben el mecanismo de captura neutrónica (3, 7), cuyas características se resumen en la Tabla 2-1:

Tabla 2-1: Reacciones de captura neutrónica más utilizadas [Basado en Refs (3, 7)]

Nucleido y abundancia isotópica	Reacción	Sección eficaz de absorción (barns)	Energía de la reacción (MeV)
$^3\text{He}^{\text{a}}$	$^3\text{He}(\text{n}, \text{p}^+) \alpha^{2+}$	5.333	0,764
^6Li (7,40%)	$^6\text{Li}(\text{n}, \alpha^{2+}) ^3\text{H}^+$	940	4,78
^{10}B (19,8%)	$^{10}\text{B}(\text{n}, ^7\text{Li}^*) \alpha^{2+}, 94\%^{\text{b}}$	3.835	2,792
	$^{10}\text{B}(\text{n}, ^7\text{Li}) \alpha^{2+}, 6\%^{\text{b}}$	3.835	2,310
^{113}Cd (12,3%)	$^{113}\text{Cd}(\text{n}, \gamma) ^{114}\text{Cd}$	20.600	Varios $^{\text{c}}$
^{115}In (95,7%)	$^{115}\text{In}(\text{n}, \gamma) ^{116}\text{In}$	202	Varios $^{\text{c}}$
^{157}Gd (15,7%)	$^{157}\text{Gd}(\text{n}, \gamma) ^{158}\text{Gd}$	259.000	7,94 $^{\text{d}}$

$^{\text{a}}$ El ^3He se encuentra en la naturaleza en el orden de trazas; en la práctica, sólo se puede obtener como producto del decaimiento del tritio (^3H).

$^{\text{b}}$ La captura de un neutrón por parte de ^{10}B en el 94% de los casos da lugar a un estado excitado de ^7Li ($^7\text{Li}^*$), el cual posteriormente (10^{-13} s) emite un fotón gamma de 0,48 MeV (la energía de dicho fotón gamma no está incluida en el valor Q indicado). En el 6% de los casos, la captura da lugar directamente a ^7Li en estado base.

$^{\text{c}}$ En estas reacciones se emiten rayos gamma de diversas energías

$^{\text{d}}$ En esta reacción se producen rayos gamma y electrones de conversión interna

El ^3He ha sido históricamente el más utilizado en detectores basados en gas, pero como su suministro depende del decaimiento de los inventarios de tritio (^3H) utilizado para la fabricación de armas nucleares, principalmente en EEUU y Rusia, su disponibilidad ha venido reduciéndose en los últimos años y según un informe de 2009 (5), las reservas no alcanzan a cubrir las necesidades de este gas. Si bien se han considerado otras alternativas, como la recuperación de tritio del agua pesada utilizada en reactores CANDU (alternativa que en nuestro país se podría explorar), o la irradiación de blancos de ^6Li en reactores o fuentes de neutrones, para producir tritio⁷, en los últimos años se han buscado alternativas a los detectores basados en ^3He .

El ^6Li presenta una adecuada abundancia isotópica natural, y su enriquecimiento es factible. Presenta una sección eficaz de captura menor que ^3He o ^{10}B , lo cual implica una menor eficiencia de detección, pero por otro lado el mayor valor Q de la reacción asegura una mejor discriminación entre neutrones y radiación gamma de fondo.

El ^{10}B presenta una adecuada abundancia isotópica natural y su enriquecimiento es factible. En general es preferido para detectores basados en gas, ya sea como BF_3 (gas), o como recubrimiento de las paredes del tubo que contenga otro gas adecuado, que será ionizado por los productos de la reacción de captura neutrónica del ^{10}B .

El ^{113}Cd , dada su alta sección eficaz de captura de neutrones térmicos, encuentra aplicación principal como blindaje neutrónico y material absorbente, utilizado en las barras de control de los reactores nucleares. Prácticamente absorbe la totalidad de los neutrones con energías inferiores a 0,4-0,5 eV. No se encuentra entre los nucleidos más utilizados en detectores de neutrones dado que se prefieren las reacciones de captura que emitan partículas cargadas.

El ^{115}In luego de la captura neutrónica se convierte a ^{116}In , que es metaestable con un período de 54,2 minutos. Se utiliza primariamente como indicador personal de exposición a neutrones, dado que una lámina de In expuesta a radiación neutrónica exhibirá una actividad detectable. Al igual que en el caso anterior, dado que a partir de la captura neutrónica emite rayos gamma, no se cuenta entre los nucleidos más utilizados para detectores de neutrones.

El ^{157}Gd presenta una muy alta sección eficaz de captura, y su abundancia isotópica natural es adecuada. Si bien a partir de la captura neutrónica emite rayos gamma, también presenta la emisión de electrones de conversión interna que son directamente ionizantes y que tienen un alcance típico de unos 20 μm en el material del detector. Esto es especialmente útil para aplicaciones de neutrografía.

⁷ Según la Ref. (5), el precio del ^3He que podría obtenerse a partir de tritio recuperado del agua pesada utilizada en reactores CANDU en Canadá se estimó en alrededor de USD 125/litro, un valor razonable respecto de USD 88/litro, precio de las últimas ventas realizadas por el DOE (Department Of Energy) de EEUU para el ^3He proveniente del inventario de tritio en poder del gobierno. Para comparación, los precios ofertados por el gobierno de EEUU para nuevas ventas eran de USD 300/litro, mientras que proveedores europeos cotizaban hasta USD 1.100/litro (todos los valores son de 2009). El informe también menciona que la producción de tritio para obtener ^3He es antieconómica: obtener 1g de tritio cuesta 20 a 100 veces el valor del ^3He resultante.

2.5.2. DISPOSITIVOS PARA DETECCIÓN DE RADIACIÓN IONIZANTE: CONTADORES Y CENTELLADORES

Tal lo visto en las secciones anteriores, la detección de los neutrones térmicos se realiza a partir de la captura de los neutrones por un nucleido, que luego emite radiación ionizante, la cual crea ionizaciones y excitaciones en la materia circundante.

A partir del descubrimiento de las reacciones nucleares se han desarrollado dos tipos de dispositivos para la detección de radiación ionizante en general: los *contadores*, que se basan en detectar las ionizaciones generadas por la radiación, y los *centelladores*, que se basan en la propiedad de ciertos materiales de emitir luz al ser excitados por radiación ionizante.

Se ha de destacar que tanto los contadores como centelladores reaccionan a la radiación ionizante en general (partículas cargadas, ya sea iones, partículas alfa o beta, y radiación gamma), en mayor o menor medida según sus características. Al acoplar o incorporar a dichos detectores un nucleido que capture neutrones, se transforman en detectores de neutrones, ya que el nucleido convierte los neutrones incidentes en radiación ionizante. Sin embargo, dado que los detectores son también sensibles a otros tipos de radiación ionizante de fondo, se busca la posibilidad de discriminar adecuadamente señales que correspondan a neutrones, de otras señales (particularmente las correspondientes a radiación gamma).

Los *contadores* se basan en la detección de ionizaciones: se aplica una diferencia de potencial en el material del detector, y la ionización de átomos del material causada por la radiación, genera cargas negativas y positivas que, bajo efecto del potencial aplicado, migran en direcciones opuestas, hasta alcanzar electrodos conectados a un circuito de medición. Para bajos flujos de radiación ionizante, los pulsos generados por las ionizaciones individuales pueden ser contados, de allí el nombre de estos dispositivos. Sin embargo, para flujos altos, los pulsos se superponen y sólo es posible medir corrientes promedio. Este es el principio de funcionamiento de los detectores gaseosos (cámaras de ionización, contadores proporcionales, contador Geiger-Mueller), y de los detectores de estado sólido basados en semiconductores. Para detección de neutrones térmicos con este tipo de dispositivos se utiliza un nucleido de captura gaseoso (tal como ^3He o BF_3), o se recubren las paredes del contenedor del gas con ^{10}B , o bien se incorpora un nucleido de captura a los detectores de estado sólido. Existen asimismo diseños para la detección de neutrones rápidos, basados en las ionizaciones creadas por los protones dispersados (3).

Los *centelladores* se basan en las excitaciones que generan las partículas cargadas y la radiación en los electrones de los átomos del material del detector, sin arrancarlos. En particular, los centelladores para detección de neutrones se componen de un nucleido de captura (^{10}B , ^6Li , ^{157}Gd) que convierte los neutrones incidentes en partículas cargadas y radiación, y un material fluorescente que es excitado por ellas. Al desexcitarse, el material fluorescente emite luz visible o UV⁸. Existen materiales fluorescentes orgánicos (a menudo denominados *fluoróforos*⁹) e inorgánicos (denominados genéricamente *fósforos*¹⁰).

⁸ La propiedad que exhiben ciertos materiales de emitir luz luego de ser excitados por partículas cargadas o radiación electromagnética, se denomina genéricamente *luminiscencia*. En particular, si la desexcitación es rápida (10^{-8} - 10^{-9} s) se denomina *fluorescencia*; si es más lenta, se denomina *fosforescencia*.

⁹ En inglés, “*fluorophores*” o abreviadamente “*fluors*” (4).

En general, los centelladores son acoplados a algún dispositivo que permita amplificar y detectar los fotones emitidos, como un tubo fotomultiplicador o fotodiodo avalancha, para luego procesar electrónicamente las señales generadas, o bien se dispone una cámara para registrar la imagen generada por los fotones emitidos. Las siguientes secciones se enfocarán en los distintos tipos de centelladores existentes.

2.6. TIPOS DE CENTELLADORES Y USOS

Como ya se mencionó, los *centelladores* se construyen a partir de materiales fluorescentes que se excitan al ser alcanzados por partículas cargadas o radiación ionizante, y luego emiten fotones en el rango de longitud de onda visible o ultravioleta, debido al mecanismo de desexcitación electrónica.

El material centellador ideal debería poseer ciertas características (3, 7). En primer lugar, debería convertir la energía de las partículas y la radiación incidente en fotones detectables con una alta eficiencia lumínica (*light yield*), definida como la cantidad de fotones producida por unidad de energía de la radiación incidente. Dicha conversión de energía debería idealmente exhibir una respuesta lineal: la eficiencia debería ser independiente de la energía de la partícula o fotón incidente.

Asimismo, particularmente para aquellas aplicaciones que requieren conteo de pulsos como medición de flujos de radiación, el mecanismo de desexcitación con emisión de fotones debería ser lo más rápido posible, para generar pulsos rápidos: dicho de otra forma, priorizar la fluorescencia por sobre la fosforescencia.

Por otra parte, el material debería ser transparente para la longitud de onda de los fotones emitidos; como los materiales en general emiten y absorben fotones en la misma longitud de onda, se añaden impurezas para evitar la absorción de la luz emitida, como se explicará en la sección 2.7. Además, como muchos compuestos (especialmente los orgánicos) emiten fotones en la región UV del espectro, a menudo se añaden otras impurezas que actúan modificando la longitud de onda de los fotones emitidos (*wavelength shifters*) para llevarlos a la región visible, que en general es la de mayor sensibilidad de los fotodetectores.

Finalmente, el material debería tener buenas cualidades ópticas para acoplarlo adecuadamente a fotosensores, y poder ser fabricado en los tamaños y formas requeridos, además de exhibir una relación conveniente precio/prestaciones.

No existe material que reúna absolutamente todas estas características, por lo cual la elección de uno en particular dependerá de balancear los requisitos para una aplicación dada.

Tal como se ha mencionado, existen materiales centelladores orgánicos e inorgánicos, y el mecanismo de luminiscencia difiere en ambos. Dentro de los orgánicos, existen centelladores sólidos, líquidos y gaseosos; mientras que en los inorgánicos, como el mecanismo depende de la existencia de una red cristalina regular, sólo puede ocurrir en los sólidos.

Los centelladores orgánicos fluorescen por transiciones electrónicas que ocurren en cada molécula, principalmente en los anillos bencénicos de los compuestos aromáticos.

¹⁰ En inglés, "*phosphors*" (33).

Como el proceso es molecular, puede ocurrir con el material en estado sólido, líquido o gaseoso (7). Los centelladores orgánicos cristalinos más comunes son el antraceno y estilbena (*stilbene*), siendo el primero el de mayor eficiencia dentro de los orgánicos, por lo que a menudo se utiliza como patrón de comparación. Ciertos compuestos orgánicos pueden ser polimerizados y por lo tanto moldeados en diversas formas, como placas, cilindros, bloques y hasta fibras flexibles. Por otro lado, dentro de los centelladores orgánicos líquidos, es común el uso de xileno o tolueno. Los centelladores orgánicos tienen generalmente una respuesta en tiempo más rápida que los inorgánicos pero una menor eficiencia lumínica. Son utilizados principalmente para la medición de radiación alfa o gamma, y para la detección de neutrones rápidos a través de los protones dispersados.

Los centelladores inorgánicos son sólidos cristalinos con pequeñas cantidades de impurezas (dopantes) que aumentan la eficiencia de luminiscencia y permiten la emisión de fotones en el espectro visible. En la sección 2.7 se discutirán con más detalle los mecanismos de luminiscencia en este tipo de centelladores.

Los halogenuros de metales alcalinos son en general buenos centelladores. El ioduro de sodio dopado con talio (NaI:Tl) en forma de monocristal, tiene la mayor eficiencia lumínica dentro de los inorgánicos y es prácticamente lineal en su respuesta en energía. Si bien es posible maquinarlo en distintos tamaños y formas, es higroscópico y exhibe cierta fragilidad. Otros centelladores inorgánicos muy utilizados son CsI:Na, CsI:Tl, LiI:Eu, y ZnS:Ag (7). El ZnS:Ag tiene una alta eficiencia lumínica, comparable a la del NaI:Tl, pero su uso se reduce a películas de poco espesor dado que es un polvo policristalino opaco a su propia luminiscencia. Es usualmente utilizado en la detección de partículas cargadas; Rutherford usó este material en sus experimentos de detección de partículas alfa.

Existen asimismo centelladores de vidrio de silicato, dopados con cerio, que exhiben respuesta en tiempo intermedia entre los orgánicos e inorgánicos. Una aplicación interesante de este tipo de material es en forma de fibras ópticas, lo cual permite flexibilidad en el diseño de detectores.

En cuanto al uso de centelladores para detección de neutrones, un centellador inorgánico muy utilizado es LiI:Eu (ioduro de litio dopado con europio), preparado con LiI enriquecido en ^6Li , con lo cual el nucleido de captura es parte de la matriz cristalina. Al igual que el NaI:Tl, es altamente higroscópico, por lo cual se aloja en un contenedor hermético de paredes finas, con una ventana óptica en uno de los extremos (3).

Otra formulación muy popular es la de Stedman, quien reportó en 1960 (10) la fabricación de un detector de neutrones a partir de una mezcla de ^6LiF y ZnS:Ag, en una matriz de Lucite (nombre comercial del poli-metil metacrilato -PMMA-, comúnmente conocido como "acrílico"). Dicha formulación es empleada tanto para aplicaciones de conteo como de neutrografía.

Los centelladores inorgánicos de vidrio dopado, mediante la adición de ^6Li , se pueden utilizar como detectores de neutrones.

Asimismo, para aplicaciones de neutrografía, en los últimos años se ha utilizado el oxisulfuro de gadolinio dopado con terbio ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$), preparado con gadolinio enriquecido en ^{157}Gd con lo cual el nucleido de captura neutrónica forma parte del compuesto centellador (11).

En la búsqueda de alternativas económicas a los detectores de ^3He emplazados en controles fronterizos para detección de materiales nucleares (*RPMS o Radiation Portal Monitors*), se han reportado detectores de neutrones usando ^6Li como nucleido de captura (en forma de ^6LiF), en una matriz de poliestireno (que centellea en la región UV) con aditivos que modifican la longitud de onda al rango visible (*wavelength shifters*) (4). En el mismo trabajo, se han explorado nuevas formulaciones basadas en la copolimerización de estireno con sales orgánicas de litio enriquecido en ^6Li , lo cual mejora la transparencia y el rendimiento.

2.7. COMPUESTOS CENTELLADORES INORGÁNICOS

Como se mencionó anteriormente, la luminiscencia en los centelladores inorgánicos se basa en transiciones electrónicas dentro de la estructura cristalina del material, por lo que puede ocurrir sólo en los sólidos. Dado que el estudio detallado de dichos mecanismos debe ser abordado mediante mecánica cuántica, serán expuestos sólo en forma conceptual, con base en la referencia (3). El tema es tratado en detalle en la referencia (12), enfocada en centelladores inorgánicos, así como en las referencias (13) y (14), que describen diversas aplicaciones de los compuestos fluorescentes además de los centelladores.

En una red cristalina, los electrones de los átomos del material sólo pueden ocupar ciertas bandas de energía: la banda de valencia, que corresponde a los electrones enlazados a átomos de la red cristalina, y la banda de conducción, que corresponde a los electrones que tienen suficiente energía para migrar libremente por la red cristalina. En los materiales aislantes o semiconductores, existe una banda intermedia de energías, llamada zona prohibida o *bandgap*, en la cual los electrones no pueden encontrarse en un cristal puro, y el ancho de este *bandgap* es tal que la excitación térmica de los electrones no alcanza a promoverlos desde la banda de valencia a la de conducción.

Mediante la absorción de energía en un valor igual o mayor al del *bandgap*, un electrón de la banda de valencia puede ser excitado a la banda de conducción, normalmente vacía, dejando un hueco en la banda de valencia, normalmente llena. Si la energía absorbida fuese mayor que la del *bandgap*, el electrón excitado atraviesa un proceso de relajación por el cual disminuye su energía hasta el mínimo de la banda de conducción. Finalmente, en un tiempo muy corto, se desexcita recombinándose con el hueco generado, y se emite un fotón cuya energía es igual a la del *bandgap*. Sin embargo, en un cristal puro este proceso es muy ineficiente para generar luminiscencia ya que es muy probable que el fotón generado sea nuevamente absorbido generando otro par electrón-hueco, y además, el valor del *bandgap* suele ser tal que la energía del fotón emitido resulta en una longitud de onda fuera del rango visible.

Los defectos en la red cristalina, o pequeñas cantidades de impurezas añadidas (llamadas *activadores*) modifican la estructura electrónica del cristal, favoreciendo la luminiscencia. Se crean niveles de energía dentro de la zona prohibida que permiten la desexcitación del par electrón-hueco con la emisión de un fotón de energía menor a la del *bandgap*, por lo cual el fotón tiene bajas probabilidades de ser reabsorbido en otros

lugares de la red¹¹; asimismo, si se elige correctamente el activador, la transición dará lugar a un fotón en el rango visible. El proceso se esquematiza en la Figura 2-3:

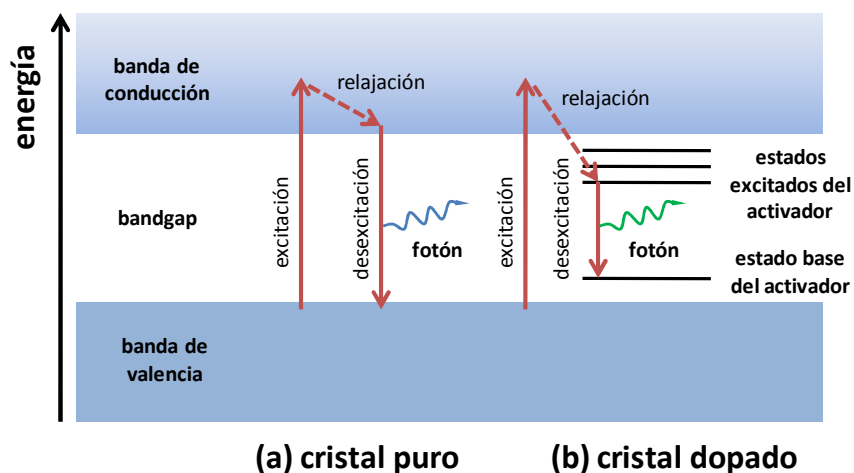


Figura 2-3: Bandas de energía y transiciones electrónicas (a) en un cristal puro, (b) en un cristal dopado [Ref (3)]

Una partícula cargada que atraviese el medio produce pares electrón-hueco, causados por la excitación de electrones desde la banda de valencia a la de conducción. El hueco migra al sitio del activador, ionizándolo, ya que la energía de ionización de la impureza es menor a la de un sitio típico de la red. Por otro lado, el electrón excitado migra por el cristal hasta encontrar un activador ionizado; allí, si la configuración permite una transición electrónica al estado base del activador, se desexcita con la emisión de un fotón. Otras posibilidades incluyen: (i) la formación de una configuración que no permite una transición directa al estado base del activador, sólo posible luego de un cierto tiempo por excitación térmica adicional; esto explica la luminiscencia retardada o *fosforescencia*, o bien (ii) la formación de una configuración que permite transiciones no radiativas (sin emisión de fotones) al estado base; en este último caso, la energía de excitación se disipa como vibración de la red cristalina.

Resumiendo, como la emisión ocurre en los activadores, la impureza o defecto y sus alrededores son llamados *centro de luminiscencia*, o también *centro de emisión* o de *recombinación*. Éste es el mecanismo que explica el centelleo de los compuestos como el ZnS:Ag: los huecos creados por la excitación de los electrones de la banda de valencia, son atrapados por el ión Ag^+ que sustituye al ión Zn^{2+} en ciertos sitios de la red; la recombinación de los electrones excitados con los huecos atrapados resulta en la posterior emisión de un fotón en el rango característico del azul (15).

Con mayor precisión, el mecanismo descrito anteriormente se denomina *luminiscencia de centros* y su característica fundamental es que la emisión ocurre por transiciones electrónicas en un *mismo* ión o complejo molecular iónico activador. Existen otras variantes de este mecanismo de luminiscencia:

¹¹ El aumento de la proporción de dopante por lo general disminuye la eficiencia del proceso luminiscente, lo que se conoce con el nombre de *concentration quenching*, ya que aumenta la probabilidad de que el fotón emitido pueda ser reabsorbido en otros sitios dopados.

- Luminiscencia por *transferencia de cargas*: la emisión ocurre por transiciones electrónicas entre iones *diferentes*. Por ejemplo en el material CaWO_4 , la luminiscencia ocurre por transferencia de carga entre el ión oxígeno y el ión tungsteno. Este material no requiere dopantes y por lo tanto se dice que es *auto-activado* (*self-activated*).
- Luminiscencia por *pares donante-aceptor*: ocurre cuando en un cristal se introducen impurezas donantes de electrones (tipo n) y aceptoras de electrones (tipo p). Por ejemplo, para el compuesto ZnS:Ag, Cl (sulfuro de zinc co-dopado con plata y cloro), los niveles de energía en los sitios activadores se modifican y se altera la longitud de onda de los fotones emitidos respecto de la emisión correspondiente a un único dopante.

Finalmente, se destaca que el interés en los compuestos fluorescentes inorgánicos para uso en centelladores, además de muchas otras aplicaciones, ha resurgido a partir de la década del '80 y es un campo de investigación muy activo (3).

3. SEPARACIÓN ISOTÓPICA ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$

3.1. IMPORTANCIA DE LA SEPARACIÓN ISOTÓPICA DE LITIO

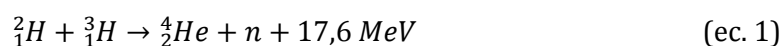
La separación de los isótopos de litio es de gran interés para la industria nuclear, por diversas razones.

En los reactores nucleares de fisión, de agua presurizada (PWR) o agua pesada presurizada (PHWR), se utiliza ácido bórico (H_3BO_3) en el circuito primario, con el fin de controlar la reacción nuclear, a través de la reacción de captura neutrónica $10^{\text{B}}(\text{n}, \alpha){}^7\text{Li}$. La disminución de pH favorece la corrosión en los materiales estructurales (principalmente acero y zircaloy), con lo cual se agrega LiOH para aumentar el pH (o pD, potencial deuterio, en el caso de agua pesada) a un valor de entre 10,5 y 10,9 a 25° C (6). Para este fin, es conveniente utilizar LiOH enriquecido en ${}^7\text{Li}$, ya que este isótopo tiene una pequeña sección eficaz para absorción de neutrones y no produce isótopos radiactivos, como otros agentes alcalinizantes tales como NaOH, KOH o NH_3 . El uso de LiOH natural no es tan conveniente ya que el ${}^6\text{Li}$ tiene una mayor sección eficaz para la reacción de captura neutrónica, lo cual disminuye los neutrones disponibles para la fisión, y además lleva a la producción de tritio (${}^3\text{H}$); sin embargo, el alto costo del LiOH enriquecido puede justificar económicamente el uso del LiOH natural¹².

En los reactores de fisión de sal fundida (*MSR: Molten Salt Reactors*), un diseño de los llamados de cuarta generación que se encuentra en etapa de desarrollo de prototipos, el circuito primario opera con una mezcla de sales (LiF con BeF_2 y UF_4) en estado líquido a 700° C, que sirven a la vez como refrigerante y combustible nuclear; el circuito secundario utiliza una mezcla de LiF y BeF_2 a 450°C. En ambos casos es imperativo utilizar ${}^7\text{Li}$ (enriquecido al 99,995%) para evitar la formación de tritio, y para esta aplicación el requerimiento está en el orden de 1000 kg de ${}^7\text{Li}$ por cada reactor (6).

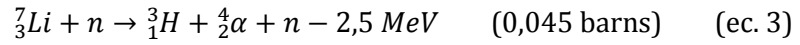
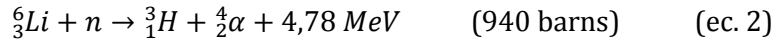
Los mayores productores de Li enriquecido han sido EEUU y Rusia, y más recientemente China, debido a sus requerimientos de ${}^6\text{Li}$ para producir tritio (${}^3\text{H}$) destinado a la construcción de armas nucleares. Hoy los principales proveedores son Rusia y China, ya que EEUU dejó de producir ${}^6\text{Li}$ en sus instalaciones en Oak Ridge en 1963. La dependencia de proveedores externos para los usos pacíficos ha generado cierta preocupación en EEUU y ha motivado la búsqueda de alternativas (6).

Por otro lado, hace varios años que la fusión nuclear es objeto de interés por su potencialidad como fuente de generación de energía limpia. Más allá de los enormes desafíos que implica su desarrollo, el aprovechamiento de la fusión nuclear requerirá grandes cantidades de deuterio y tritio; mientras que el agua de mar es una fuente virtualmente ilimitada del primero, el segundo es escaso en la naturaleza, y para su obtención, el método más conveniente es el bombardeo de blancos de Li, con los mismos neutrones producidos en la reacción de fusión (ec. 1).



¹² La CNA1 consumía unos 50 kg/año de LiOH enriquecido en ${}^7\text{Li}$ (el precio actual del ${}^7\text{Li}$ ronda USD 10.000/kg) hasta el año 2000, cuando fue reemplazado por LiOH natural (6).

Como ya se ha mencionado, el isótopo ${}^6\text{Li}$ tiene una mayor sección eficaz de captura neutrónica (ec. 2) para la producción de tritio que el ${}^7\text{Li}$ (ec. 3):



Para tener una idea de las necesidades futuras, el proyecto europeo DEMO prevé el desarrollo de un reactor de fusión de alrededor de 1,5 GW de potencia, cuya operación comenzaría en 2033; su consumo anual de ${}^6\text{Li}$ se estima en el orden de 47 toneladas/año (6). Por esta razón, de avanzar en los próximos años el desarrollo de la fusión nuclear, se requerirán cantidades importantes de ${}^6\text{Li}$, y por lo tanto el desarrollo de procesos de enriquecimiento eficientes y de bajo impacto energético y ambiental.

Asimismo, como se ha visto, el isótopo ${}^6\text{Li}$ es muy utilizado en la fabricación de centelladores para detección de neutrones, objeto del presente trabajo, además de su aplicación como blindaje neutrónico en instalaciones de investigación y de terapia radiante que utilizan neutrones.

Finalmente, en los últimos años el litio ha cobrado gran protagonismo como componente de baterías secundarias (recargables) Li-ion. Si bien para este uso se utiliza Li de composición isotópica natural, el estudio de las reacciones electroquímicas ha demostrado que en ciertos materiales existe un efecto de separación isotópica, por lo cual existe sumo interés en evaluar si este hecho puede ser aprovechado para la preparación de electrodos para baterías y al mismo tiempo para la separación isotópica para algunas de las aplicaciones antes mencionadas en la industria nuclear.

3.2. MÉTODOS DE SEPARACIÓN ISOTÓPICA DE LITIO

Los métodos de separación isotópica se dividen en tres categorías generales:

- aquellos basados directamente en la diferencia de masa de los isótopos (destilación, gravedad, difusión, centrifugación, separación electromagnética),
- los basados en pequeñas diferencias de velocidad de reacción debidas a la diferencia de masa (intercambio químico/ métodos electroquímicos),
- y los basados en propiedades no directamente relacionadas con la masa (diferencias en las energías de ionización).

Para cuantificar el grado de separación isotópica se define el factor de enriquecimiento R^{13} , el cual aplicado al caso del litio, se calcula como indica la (ec. 4):

$$R = \frac{({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{original}}}{({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{procesado}}} \quad (\text{ec. 4})$$

Un proceso que logre enriquecimiento en el isótopo ${}^6\text{Li}$ disminuirá la relación en el denominador y por lo tanto R será mayor a 1.

Alternativamente, también se utiliza otra definición, llamada factor de fraccionamiento; habitualmente se expresa en tanto por mil (‰) y para el caso del litio se define como indica la (ec. 5):

¹³ En la literatura también se encuentra como $\alpha_{7/6}$ o factor de separación S.

$$\Delta {}^7\text{Li} = \frac{({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{procesado}}}{({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{original}}} - 1 \quad (\text{ec. 5})$$

Con esta definición, un proceso que logre enriquecimiento en el isótopo ${}^6\text{Li}$ disminuirá la relación en el numerador y por lo tanto $\Delta {}^7\text{Li}$ resultará negativo.

Como se verá a continuación, el factor de enriquecimiento del método más utilizado a escala industrial es muy pequeño, $R \approx 1,06$ (o alternativamente $\Delta {}^7\text{Li} \approx -54,1 \text{ ‰}$). Esto implica que en un paso unitario del proceso de enriquecimiento, partiendo de la composición isotópica natural (92,4% ${}^7\text{Li}$ y 7,6% ${}^6\text{Li}$ en proporción atómica), se logra tan solo pasar a una proporción de 8,0% atómico de ${}^6\text{Li}$. Este hecho obliga a diseñar procesos en cascada, que repiten el paso elemental hasta lograr el enriquecimiento deseado, lo cual explica el costo involucrado en la obtención de ${}^6\text{Li}$ enriquecido¹⁴.

Los principales desafíos que presenta el Li para su separación isotópica son: su alta reactividad con el oxígeno y la humedad atmosférica, y el hecho de que es sólido a temperatura ambiente; si bien el punto de fusión del litio metálico es relativamente bajo (180°C), la mayoría de las sales térmicamente estables funden a más de 400°C, por otro lado, no se conoce compuesto gaseoso del litio a temperatura ambiente o cercana (a diferencia del UF_6 en el caso del uranio).

Dentro de las técnicas basadas directamente en la diferencia de masas, la centrifugación y difusión usadas ampliamente para el uranio no tienen aplicación extensiva para el caso del litio, a juzgar por la falta de referencias en la bibliografía. Sin embargo, recientemente se ha reportado que China ha desarrollado una técnica de centrifugación para el enriquecimiento de ${}^7\text{Li}$, aparentemente aún en etapa de experimentación, en el marco de su programa de desarrollo de reactores de sal fundida (16).

En la misma categoría de técnicas, la destilación aprovecha una diferencia de 3,5°C en la temperatura de ebullición entre ${}^6\text{Li}$ y ${}^7\text{Li}$ (T_{eb} del Li = 1342°C), permitiendo idealmente un R teórico dado por $(\text{masa } {}^7\text{Li} / \text{masa } {}^6\text{Li})^{1/2} = 1,08$ (6); sin embargo, esta técnica requiere un control muy preciso de la temperatura y de la atmósfera utilizada dada la reactividad del litio. Se han reportado valores de R para destilación en vacío, entre 1,052 y 1,064 (17). Asimismo, se encuentra bajo estudio un prototipo que combina la destilación a baja presión, con la centrifugación asistida por difusión (6).

El método de separación electromagnética se basa en el mismo principio que la espectrometría de masas: la distinta deflexión que sufren partículas cargadas de distinta masa en un campo magnético. Esta técnica fue utilizada para el enriquecimiento de U en EEUU en el marco del proyecto Manhattan, y luego aplicada a Li, pero posteriormente fue dejada de lado en favor de otras técnicas, por el alto consumo de energía y poca escalabilidad para procesar grandes cantidades.

Los métodos más utilizados se basan en las pequeñas diferencias de velocidad de reacción debidas a la diferencia de masa. En 1947, J. Bigeleisen y M. Goeppert-Mayer (18) expusieron el fundamento teórico de estas diferencias, mostrando que la diferencia de masas entre distintos isótopos altera los niveles de energía vibracional y por lo tanto su

¹⁴ Según la referencia (20), el ${}^6\text{Li}$ disponible comercialmente se vende a altos precios en cantidades muy pequeñas (alrededor de USD 500 los 10 g, es decir USD 50.000/kg).

reactividad química; este efecto se puede cuantificar a través de la relación de funciones de partición reducidas de los isótopos (*RPFR: Reduced Partition Function Ratio*), calculables mediante métodos computacionales. Las principales consecuencias prácticas de dicho análisis teórico indican que: (i) para aprovechar este mecanismo para la separación isotópica, conviene que el elemento a separar se encuentre en dos fases en las cuales los ambientes atómicos (y por ello los enlaces) en los que participa el elemento sean significativamente distintos (17), y (ii) el isótopo más pesado "prefiere" en general el medio en el cual se encuentra enlazado más fuertemente (19).

Dentro de esta categoría se encuentran los métodos de intercambio químico. El más utilizado, llamado proceso COLEX (*COlumn EXchange*), se basa en un proceso contracorriente en el cual una solución acuosa de LiOH entra en contacto con amalgama de Li; el ^6Li se concentra en la amalgama mientras que el ^7Li se concentra en el LiOH, obteniéndose un factor de enriquecimiento R entre 1,02 a temperatura ambiente y 1,06 a 0°C . Tanto el proceso COLEX, como un proceso similar denominado OREX (que utiliza LiCl en PDA -propilendiamina- en lugar de LiOH), y una variante electroquímica del mismo (ELEX), fueron aplicados en EEUU entre 1955 y 1963 a gran escala para obtener las cantidades de ^6Li requeridas para el desarrollo y fabricación masiva de armas termonucleares. Debido al impacto ambiental que implica el uso de mercurio, desde entonces se han buscado alternativas a los métodos basados en amalgama, si bien continúan en uso en China y Rusia. En particular, la empresa rusa NCCP (*Novosibirsk Chemical Concentration Plant*) es hoy uno de los principales proveedores de ^7Li , utilizando el proceso ELEX (electrólisis de una solución de sal de litio usando un cátodo de mercurio, a contracorriente) (20).

Durante la década de 1970, gracias al descubrimiento de nuevos agentes complejantes (poliéteres macrocíclicos, como éteres corona y criptandos) los sistemas de dos fases líquidas en equilibrio volvieron a atraer la atención de los investigadores, lográndose valores de R similares al del proceso COLEX (6). Por otro lado, se han utilizado exitosamente técnicas cromatográficas para la separación de ^6Li y ^7Li en cantidades de laboratorio, en las cuales una solución de sal de litio atraviesa una columna con resinas de intercambio iónico, siendo el ^6Li retenido preferencialmente en las resinas. Los factores de separación unitarios alcanzados son pequeños, en el orden de $R = 1,01$ (17), pero el método es fácilmente escalable.

Los métodos electroquímicos aplicables, además de la electrólisis con cátodo de Hg, son electromigración, electroforesis, electrodiálisis e inserción o deposición electroquímica. En cuanto a electromigración, se han reportado rendimientos relevantes en la electrólisis de sales de litio fundidas con cátodo de grafito poroso a través del cual se inyecta Cl_2 para generar preferencialmente $^6\text{LiCl}$ (21). Los desafíos para escalar este proceso se originan en la alta agresividad de las sales de litio fundidas para con los materiales estructurales habituales, y las condiciones de temperatura y presión requeridas. En cuanto a la electroforesis, proceso que se basa en las distintas velocidades de los iones $^6\text{Li}^+/^7\text{Li}^+$ bajo la influencia de un campo eléctrico en un fluido conductor, en la referencia (22) se reporta un proceso teóricamente escalable con un R unitario de 1,058. En la referencia (23) se describe un método de electrodiálisis utilizando membranas porosas de Teflon/Nafion impregnadas con líquidos iónicos, lográndose valores de R entre 1,1 y 1,4 en condiciones de muy baja corriente, por lo que existen dudas sobre la escalabilidad del método. Por último, para los métodos de inserción o deposición

electroquímica, se han reportado efectos de separación isotópica en diversos materiales, como Ni (24), Zn (25), Sn (26), grafito (27), óxidos de Sn y Fe (28), y óxidos de Mn (19) y Co (29), bajo condiciones fácilmente alcanzables en el laboratorio, obteniéndose en algunos casos factores de enriquecimiento de interés práctico, con R alrededor de 1,03.

Finalmente, en el método de separación isotópica por ionización selectiva mediante láser, conocido como AVLIS (*Atomic Vapor Laser Isotope Separation*) se aprovechan pequeñas diferencias en los niveles de excitación electrónica de los distintos isótopos, producto de interacciones entre los electrones y los nucleones. Si bien la energía de ionización de distintos isótopos del mismo elemento coincide, las energías intermedias de los estados excitados no, y esto permite, utilizando láseres sintonizables, ionizar selectivamente un isótopo frente al resto en dos o tres pasos, para luego separarlos mediante campos electromagnéticos. Si bien el método ha recibido bastante atención para la separación isotópica de U, en el caso del Li hay muy pocos estudios; permite muy buena separación en cantidades de laboratorio, pero hay dudas sobre su escalabilidad (6).

3.3. DEFINICIÓN DE MÉTODOS DE SEPARACIÓN ISOTÓPICA A ENSAYAR

De todos los métodos de separación isotópica mencionados en la sección 3.2, se decidió que los ensayos se enfocarían en métodos electroquímicos, dada la amplia experiencia en el tema del grupo donde se realizó este trabajo de Tesis.

Teniendo en cuenta que algunos integrantes del grupo de trabajo se encontraban abocados a la obtención de materiales carbonosos mesoporosos del tipo "hard carbon", para su empleo en sistemas de almacenamiento de energía (baterías y celdas de combustible) se decidió en primer lugar realizar ensayos de inserción electroquímica de litio en electrodos de estos materiales, para determinar si existía un efecto de separación isotópica.

En la referencia (27) se describe un efecto de separación isotópica por inserción electroquímica en electrodos de grafito, a partir de la electrólisis de una solución 1 M de LiClO_4 (perclorato de litio) en una mezcla 1:2 en volumen de carbonato de etileno (EC) y metil-etil carbonato (MEC), ambos solventes orgánicos. En el ánodo de grafito se inserta preferencialmente el isótopo ^6Li , obteniéndose un factor de enriquecimiento R entre 1,007 y 1,025.

En contraste con el grafito, cuya estructura es totalmente regular y consta de capas equiespaciadas de grafeno (átomos de C siguiendo una disposición hexagonal en un plano), los llamados "hard carbons"¹⁵ muestran una estructura desordenada, compuesta de apilamientos de láminas de grafeno en distinta orientación, con poros intermedios. Está demostrado que el litio interactúa con el grafito formando "compuestos de intercalación"¹⁶, en los cuales se logra una relación de hasta un átomo de litio por cada seis de carbono (LiC_6). El litio transfiere su electrón 2s a la estructura huésped y permanece entre las láminas de grafeno como un ión apantallado. En los "hard carbons" esto también ocurre, y dada la disposición espacial de las láminas de grafeno, la relación Li/C es mayor

¹⁵ También llamados "carbones no grafitizables" ya que la estructura no se convierte a grafito a altas temperaturas.

¹⁶ Se define intercalación como la inserción reversible de átomos en una matriz huésped, con mínima modificación de la estructura. En el texto se usará intercalación e inserción como sinónimos.

que en el grafito, tal como se esquematiza en la Figura 3-1. La máxima relación Li/C se lograría en el caso hipotético de que todos los apilamientos de láminas de grafeno fueran individuales, y correspondería a la fórmula Li_2C_6 (30):

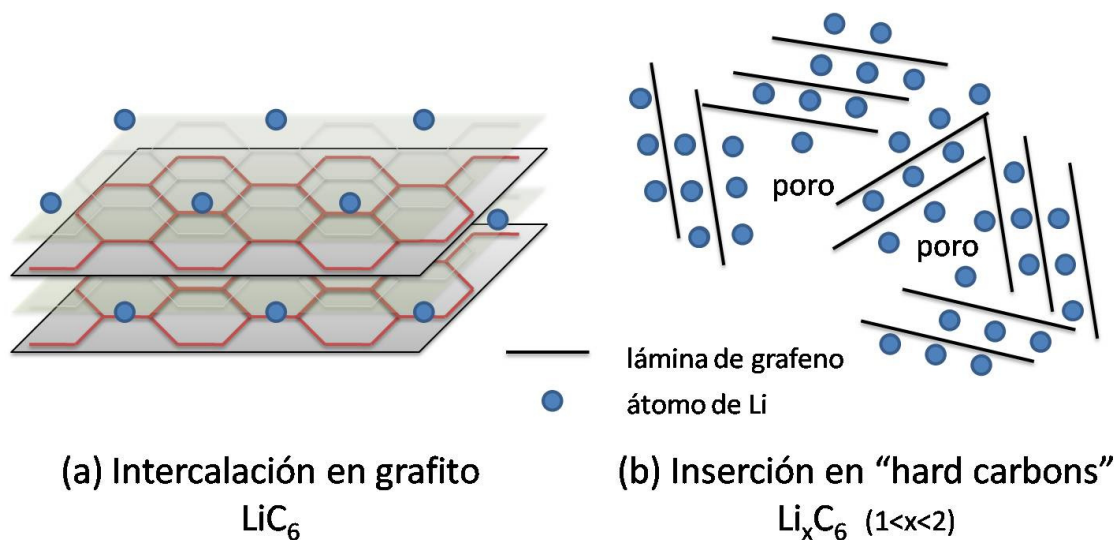


Figura 3-1: Intercalación de litio (a) en grafito, (b) en "hard carbons" [Según Ref (30)], que en general presentan entre 2 y 3 láminas de grafeno

Es interesante mencionar que la investigación de los mecanismos de intercalación de litio en distintos materiales ha sido clave para el espectacular desarrollo de las baterías Li-ion que hoy se encuentran en todos los dispositivos portátiles, y en particular, la intercalación de litio en materiales de tipo "hard carbons" viene recibiendo una atención considerable, debido a su potencial aplicación en ánodos¹⁷ de baterías litio-aire, aún en experimentación.

Dado que el efecto de inserción preferencial para el ^6Li existe para el grafito (en solvente orgánico), se buscó verificar si ocurría también en los materiales del tipo "hard carbon", los cuales, dada su capacidad de inserción superior a la del grafito, probablemente mostrarían rendimientos superiores. Si bien todas las referencias en la literatura a inserción de litio en materiales tipo "hard carbon" involucran el uso de solventes orgánicos (los cuales requieren una atmósfera inerte) se decidió realizar los ensayos en medio acuoso, ya que de demostrarse el efecto de separación isotópica, facilitaría el proceso y se podría aplicar directamente a la extracción de Li enriquecido isotópicamente, de las salmueras en las que se encuentra el litio natural.

Se previó asimismo ensayar métodos ya comprobados de separación isotópica por electrodeposición, lo cual finalmente fue llevado a cabo sobre electrodos de Ni, siguiendo la referencia (24). En dicho trabajo se describe la electrodeposición preferencial de ^6Li sobre un electrodo de Ni metálico, a partir de una solución 1 M de LiClO_4 (perclorato de litio) en propilen-carbonato (PC), reportándose valores R de hasta 1,03.

¹⁷ Por convención en las baterías los electrodos son designados ánodo y cátodo según el sentido de la corriente en el proceso de *descarga*. En un diseño propuesto para la batería Li-aire, en el proceso de descarga el litio insertado en el ánodo de "hard carbon" se oxida migrando al electrolito, mientras que en el cátodo, de carbón poroso, se reduce O_2 atmosférico.

4. ENSAYOS DE SEPARACIÓN ISOTÓPICA $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

4.1. ENSAYOS DE INSERCIÓN ELECTROQUÍMICA EN “HARD CARBONS”

4.1.1. ENSAYOS A CON ELECTRODOS TIPO PELÍCULA EN CELDA CERRADA (PURGA CON AIRE)

Se prepararon electrodos sobre una base de papel conductor de fibra de carbono (Toray TGP-H-060), aplicando mediante pipeta una suspensión del "hard carbon" en polvo, en una solución de Nafion (utilizado como aglutinante *-binder-*) en isopropanol y agua, dispersada mediante ultrasonificación. Para un electrodo con una superficie activa de 2 cm x 2 cm, las cantidades típicas utilizadas para la preparación de la solución eran 36 mg de "hard carbon", 128 mg de solución de Nafion (5%p/p en isopropanol), 300 mg de agua y 150 mg de isopropanol. La masa total depositada en cada electrodo, una vez evaporados los solventes mediante secado en estufa al vacío a 100°C, fue de entre 8 mg y 11 mg, compuesta en un 85% en peso por "hard carbon" y en un 15% en peso por Nafion.

Los “hard carbons” utilizados fueron sintetizados utilizando como precursor resina resorcinol-formaldehído (RF) polimerizada usando acetato de sodio como catalizador. Como “molde duro” (*hard template*) se utilizó sílice comercial con distintos tamaños de partícula (Sipernat 50: 40-50 μm y Aerosil 200: 7-12 nm) y como agente estabilizante se utilizó un polication (poly-diallyldimethylammonium chloride, pDADMAC). La resina RF fue calcinada a 1000°C en atmósfera inerte de N_2 durante 2 hs para posteriormente remover el “molde duro” con un tratamiento en una solución acuosa de NaOH 3M a 60°C durante 24 hs. Finalmente, el carbón fue lavado con agua deionizada (Milli-Q) y secado previo a su utilización.

Los “hard carbons” ensayados provenían de distintas síntesis; sus principales características se resumen en la Tabla 4-1, mientras que en la Figura 4-1 se muestra la distribución de tamaño de poros de cada carbón.

Tabla 4-1: Características de los "hard carbons" utilizados en los electrodos tipo película

Denominación	Relación másica Resorcinol/ SiO_2	Sílice utilizada	Área Superficial Específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) ^{a, b}	Tamaño de poro ^{a, c}
Carbón #1	1,33	Sipernat	998	Distribución bimodal con máximos en 4,8 nm y 27,2 nm
Carbón #2	1,33	Aerosil	665	Distribución bimodal con máximos en 8,3 nm y 27,2 nm

^a Se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2000 para determinar las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K.

^b El área superficial específica fue obtenida utilizando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

^c La distribución de tamaño de poro (PSD) fue determinada a partir de la rama de desorción utilizando el modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

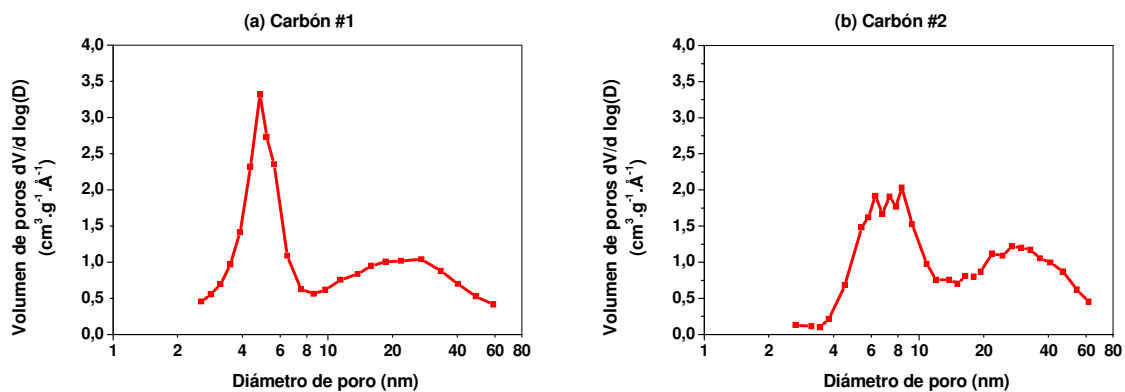


Figura 4-1: Distribución del tamaño de poro para (a) Carbón #1, (b) Carbón #2

Los electrodos tipo película fueron ensayados en forma preliminar en una celda abierta, en una solución acuosa de LiCl 1 M, para verificar su comportamiento y estabilidad, midiendo la corriente circulada a distintos potenciales fijos, utilizando como contraelectrodo (CE) una placa de grafito conectada también como electrodo de referencia (RE).

A continuación, otros electrodos del mismo tipo fueron montados en una celda cerrada estanca (volumen de la celda: 2 ml), mostrada en la Figura 4-2, en la cual se podía hacer circular distintas soluciones. Cabe aclarar que la celda mencionada no permitía el uso de un tercer electrodo de referencia, por lo cual se utilizó con este fin el mismo contraelectrodo de grafito.

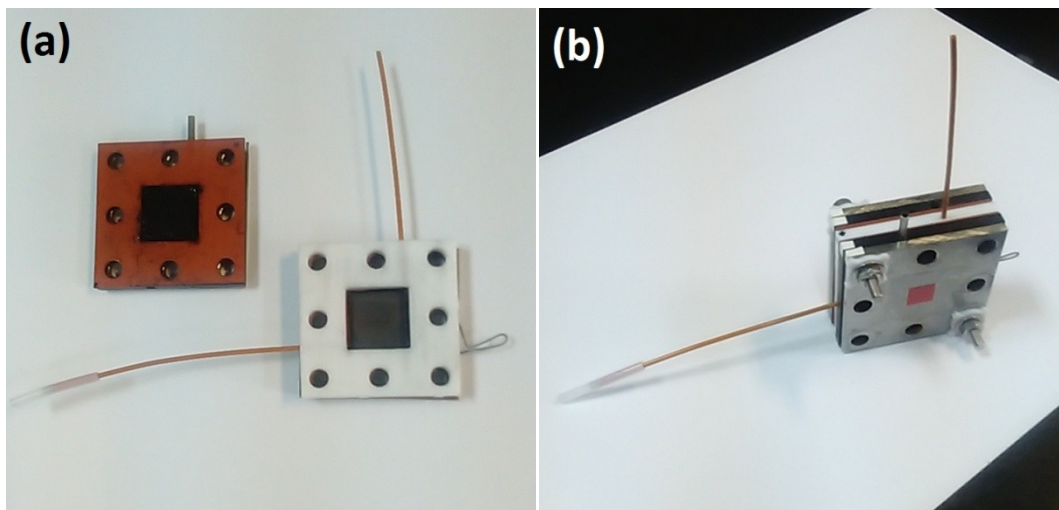
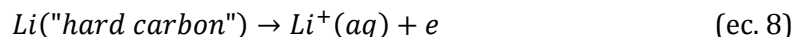


Figura 4-2: Celda cerrada utilizada con electrodos tipo película (a) desarmada, (b) ensamblada

Para realizar la inserción (reducción) de Li^+ en el electrodo de trabajo, se utilizó como electrolito una solución acuosa de LiCl 1M, polarizando dicho electrodo a un potencial negativo respecto del RE/CE de grafito. La reacción en el electrodo de trabajo está dada por la (ec. 6), mientras que la reacción en el contraelectrodo está dada por la (ec. 7).



Por otro lado, para realizar la extracción (oxidación) del Li insertado en el electrodo de trabajo, se previó utilizar una solución acuosa ácida (HCl 0,1M o 0,01M), polarizando dicho electrodo a un potencial positivo respecto del RE/CE de grafito. La reacción en el electrodo de trabajo está dada por la (ec. 8), mientras que en el contraelectrodo la reacción es la de la (ec. 9).



Utilizando un potenciostato Nanoteq modelo TEQ-02, se realizaron voltametrías cíclicas a una velocidad de barrido de 10 mV/s, entre -1600 mV y 0 mV vs grafito, en LiCl 1M, y entre 0 mV y 1600 mV vs grafito, en HCl 0,01 M. El objetivo era determinar una ventana de potenciales a utilizar para los ciclos de inserción y extracción, sin desprendimiento significativo de gases en los electrodos, lo que indicaría la descomposición del agua. En la Figura 4-3 se muestran los voltagramas obtenidos.

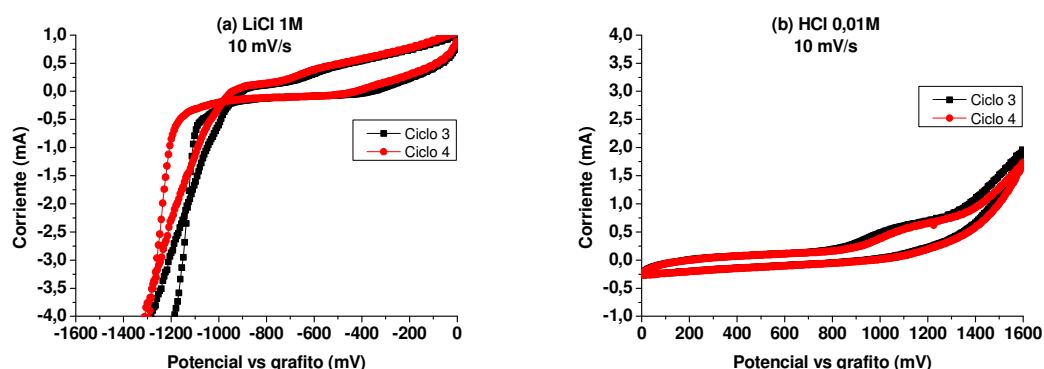


Figura 4-3: Voltametrías cíclicas de electrodos tipo película, (a) entre -1600 mV y 0 mV en LiCl 1M, (b) entre 0 mV y 1600 mV en HCl 0,01 M

A partir de esto se definió utilizar un potencial de -1200 mV vs grafito para favorecer la reacción de inserción (reducción) en el electrodo de trabajo (ec. 6), y un potencial de +1200 mV vs grafito para favorecer la reacción de extracción (oxidación) en el electrodo de trabajo (ec. 8).

Para evaluar la existencia de un efecto de enriquecimiento isotópico, se ensayaron con la celda mostrada en la Figura 4-2, ciclos alternados de potencial constante con circulación de distintas soluciones: (i) un ciclo de inserción, con un flujo de 2 ml/ min de solución de LiCl 1M en agua, durante el cual se aplicó un potencial de -1200mV vs RE/CE (grafito), y (ii) un ciclo de extracción, con un flujo de 2 ml/ min de solución acuosa de HCl 0,01M, durante el cual se aplicó un potencial de +1200 mV vs RE/CE (grafito). Al finalizar cada ciclo, se purgó la celda mediante la inyección de aire desde el conducto superior, se cambiaron los conductos de alimentación y descarga de la celda, para evitar contaminación cruzada de las soluciones, y se llenó la celda con la solución del ciclo siguiente, con la precaución de hacerlo desde el conducto inferior, para evitar la formación de una cámara de aire en el interior de la celda estanca. Se utilizaron asimismo distintas bombas (Milton Roy miniPump modelos 396/ 2396) y recipientes para cada solución. El proceso de purga, cambio de conductos y llenado de la celda entre ciclos de inserción y extracción, se realizó en todos los casos sin potencial aplicado.

Luego de varias pruebas para poner a punto el procedimiento, se realizaron los ensayos denominados “A” bajo dos condiciones distintas:

A-1: 10 ciclos de inserción de 10 min + 10 ciclos de extracción de 10 min, alternados.

A-2: 50 ciclos de inserción de 2 min + 50 ciclos de extracción de 2 min, alternados.

La corriente en los ciclos de inserción y extracción a potencial constante mostró un comportamiento del tipo exponencial decreciente, como se muestra en la Figura 4-4:

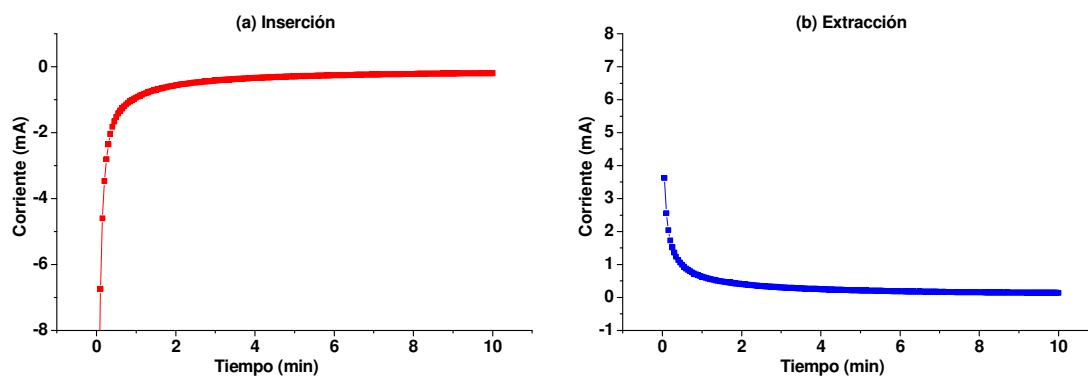


Figura 4-4: Gráficos típicos corriente versus tiempo para (a) ciclo de inserción, (b) ciclo de extracción [Ensayo A-1]

La solución de extracción (HCl 0,01 M en agua) se recirculó en cada uno de los ensayos, ya que en dicha solución se extraería el Li insertado (enriquecido en ^6Li si la inserción fuera preferencial para dicho isótopo). La solución de inserción fue en todos los casos solución fresca de LiCl 1M en agua, con Li de composición isotópica natural.

Las muestras de solución de extracción fueron analizadas mediante ICP-MS (espectrometría de masas por plasma) para obtener la concentración de Li y la proporción isotópica de ^6Li .

4.1.2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS A

En la Tabla 4-2 se resumen los resultados de los análisis ICP-MS realizados sobre las soluciones de extracción de los ensayos A y la solución original de LiCl 1M.

Tabla 4-2: Resultados de ensayos A de inserción electroquímica con electrodos tipo película en celda cerrada (purga con aire)

Ensayo/ Muestra	[Li+] calculada (ppm peso)	[Li+] medida (ppm peso)	⁶ Li (% atómico)
A-1 (Muestra # 4.1) HCl 0,01M (vol 100 ml) 10 ciclos de extracción 10' Electrodo: Carbón #1	0,76 ^a	117 ± 23	7,7 ± 0,1
A-2 (Muestra # 4.3) HCl 0,01M (vol 15 ml) 50 ciclos de extracción 2' Electrodo: Carbón #2	10,2 ^a	2509 ± 376	7,5 ± 0,1
Muestra # 5.17 Solución original LiCl 1 M	7000	7038 ± 1056	7,5± 0,1

^a Calculado en base a la carga circulada durante los ciclos de extracción asumiendo que la presencia de Li⁺ en la solución se debe únicamente a la extracción (oxidación) electroquímica del Li insertado en el electrodo de "hard carbon".

Como se puede apreciar, no se detectó un efecto de separación isotópica dentro de la incertidumbre de medición. Llamó la atención la concentración de Li en la solución de extracción, mucho mayor que la estimada a partir de la corriente circulada. Ni siquiera considerando un llenado total del volumen de poros del "hard carbon", se lograron justificar las concentraciones medidas experimentalmente. Por esta razón se concluyó que la purga de la celda con aire al final de cada ciclo era incompleta, quedando un remanente de solución dentro de la celda.

4.1.3. ENSAYOS B CON ELECTRODOS TIPO PELÍCULA EN CELDA CERRADA (LAVADO CON AGUA)

A partir de los resultados anteriores, se decidió repetir los ensayos, realizando un lavado con circulación de 1 ml/ min de agua deionizada (Milli-Q) durante 5 minutos al final de cada ciclo, manteniendo el potencial aplicado. Se realizaron algunas pruebas preliminares en las cuales se verificó que al final de cada ciclo de lavado, la corriente disminuía a un valor absoluto de 0,05 mA o menos, lo cual resultó indicativo de la eficiencia del lavado.

Con estas modificaciones al procedimiento, se realizaron nuevos ensayos denominados "B" bajo las siguientes condiciones: 10 ciclos de inserción de 5 min a -1200mV vs grafito + 10 ciclos de lavado de 5 min a -1200mV + 10 ciclos de extracción de 5 min a +1200mV vs grafito + 10 ciclos de lavado de 5 min a +1200mV.

La solución de extracción utilizada fue HNO₃ 0,01 M en agua. Al igual que en el procedimiento anterior, la solución de extracción fue recirculada y la solución de inserción (LiCl 1M) fue en todos los casos solución fresca.

4.1.4. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS B

En la Tabla 4-3 se exponen los resultados de los análisis realizados sobre las soluciones de extracción de los ensayos B y la solución original de LiCl 1M. Los análisis fueron realizados mediante ICP-MS, excepto en el caso de la proporción isotópica de ^6Li en las soluciones de extracción, que fue determinada mediante TI-MS (espectrometría de masas por ionización térmica), método que presenta mayor precisión.

Tabla 4-3: Resultados de ensayos B de inserción electroquímica con electrodos tipo película en celda cerrada (lavado con agua)

Ensayo/ Muestra	[Li+] calculada (ppm peso)	[Li+] medida (ppm peso)	^6Li (% atómico)
B-1 (Muestra # 5.6) HNO_3 0,01M 10 ciclos de extracción 5' con lavado Electrodo: Carbón #1	2,43 ^a	261 ± 39	7,61 ± 0,08
B-2 (Muestra # 5.19) HNO_3 0,01M 10 ciclos de extracción 5' con lavado Electrodo: Carbón #2	2,15 ^a	40,0 ± 6,0	7,76 ± 0,08
Muestra # 5.17 Solución original LiCl 1 M	7000	7038 ± 1056	7,5 ± 0,1

^a Calculado en base a la carga circulada durante los ciclos de extracción asumiendo que la presencia de Li^+ en la solución se debe únicamente a la extracción (oxidación) electroquímica del Li insertado en el electrodo de "hard carbon".

Nuevamente, no se detectaron evidencias de separación isotópica, dentro de la incertidumbre de medición. Para descartar influencias del *binder* utilizado (Nafion) o del sustrato (papel de fibra de carbono Toray) se decidió ensayar electrodos monolíticos.

4.1.5. ENSAYOS C CON ELECTRODOS MONOLÍTICOS

A partir del corte de un cilindro de "hard carbon" sintetizado, se obtuvieron electrodos monolíticos en forma de discos de aproximadamente 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Dichos discos se montaron en un portaelectrodo con contacto de alambre de Au, y se ensayaron en una celda abierta, tal como se muestra en la Figura 4-5, con una placa de grafito como contraelectrodo (CE) y electrodo de referencia (RE) de Ag/AgCl.

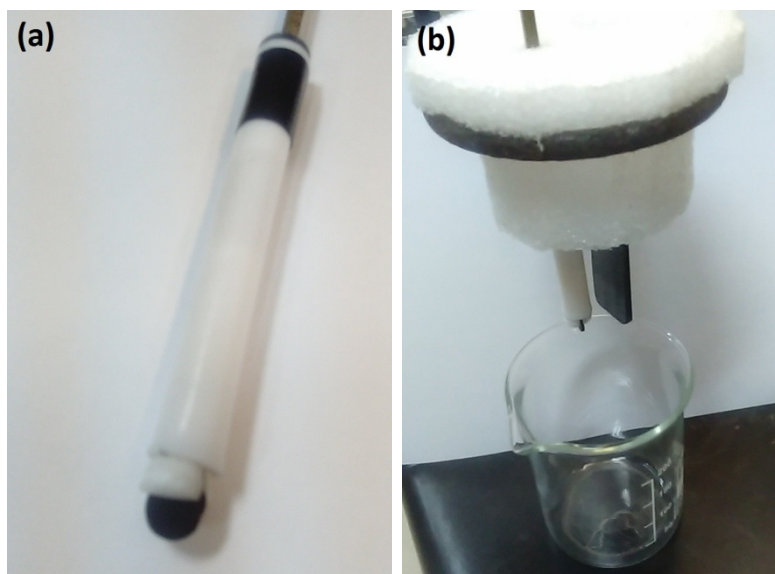


Figura 4-5: (a) Portaelectrodo utilizado con los electrodos monolíticos y (b) Ensamble de la celda abierta, mostrando electrodo de trabajo monolítico de "hard carbon" y CE de grafito

Las características del "hard carbon" utilizado en este caso, se resumen en la Tabla 4-4, mientras que en la Figura 4-6 se muestra la distribución del tamaño de poro.

Tabla 4-4: Características del "hard carbon" utilizado en los electrodos monolíticos

Denominación	Relación másica Resorcinol/ SiO ₂	Sílice utilizada	Área Superficial Específica (m ² .g ⁻¹) ^{a, b}	Tamaño de poro ^{a, c}
Carbón #3	1,33	Sipernat	716	Distribución unimodal con máximo en 5,5 nm

^a Se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2000 para determinar las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K.

^b El área superficial específica fue obtenida utilizando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

^c La distribución de tamaño de poro (PSD) fue determinada a partir de la rama de desorción utilizando el modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

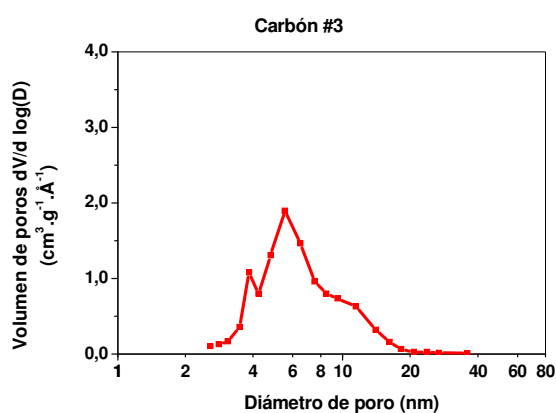


Figura 4-6: Distribución del tamaño de poro para el Carbón #3

El objeto de estos ensayos denominados “C” fue estudiar la respuesta de los electrodos monolíticos mediante voltametrías cíclicas, para detectar señales vinculadas a la inserción/ extracción de Li y determinar los potenciales a los que estos procesos estarían ocurriendo.

En primer lugar, se estudió la respuesta de un electrodo monolítico mediante voltametría cíclica, en solución acuosa de LiCl 1M, con el electrodo prístino (sin uso previo), y con el mismo electrodo luego de un ciclo de inserción/ extracción a potenciales constantes. Al igual que en los ensayos anteriores, la solución de extracción fue analizada para determinar la existencia de un efecto de separación isotópica.

En segundo lugar, se realizó una voltametría cíclica con otro electrodo idéntico, sin uso previo, en solución acuosa de KCl 1M. En teoría la inserción de K es menos probable que la de Li dado el mayor tamaño del ión K^+ , con lo cual debería haber diferencias en los voltagramas respecto del primer caso.

Finalmente, para estudiar la influencia de la historia previa del electrodo, se realizó una voltametría cíclica del primer electrodo (que ya había sufrido un ciclo de inserción/ extracción de Li), en solución acuosa de KCl 1M. Para descartar cualquier influencia del electrodo de grafito, en las voltametrías cíclicas realizadas en soluciones de KCl se utilizó un contraelectrodo de alambre de Pt.

En la Tabla 4-5 se indican los detalles de los ensayos C, realizados con dos electrodos monolíticos idénticos obtenidos a partir del Carbón #3.

Tabla 4-5: Ensayos C realizados con electrodos monolíticos

Electrodo	Ensayo
Monolito #1 (Carbón #3)	C-1 Voltametría cíclica entre -400 y 1000 mV vs Ag/AgCl, a 0,1 mV/s, en solución acuosa LiCl 1M. CE: grafito
	C-2 Inserción a potencial constante -1200 mV vs Ag/AgCl durante 36 hs en solución acuosa LiCl 1M. CE: grafito
	C-3 Extracción a potencial constante 500 mV vs Ag/AgCl durante 30 hs en 50 ml de solución acuosa HCl 0,1M. CE: grafito
	C-4 Voltametría cíclica entre -400 y 1000 mV vs Ag/AgCl, a 0,1 mV/s, en solución acuosa LiCl 1M. CE: grafito
	C-5 Voltametría cíclica entre -400 y 1000 mV vs Ag/AgCl, a 0,1 mV/s, en solución acuosa KCl 1M. CE: alambre Pt
Monolito #2 (Carbón #3)	C-6 Voltametría cíclica entre -400 y 1000 mV vs Ag/AgCl, a 0,1 mV/s, en solución acuosa KCl 1M. CE: alambre Pt

La baja velocidad de barrido elegida para las voltametrías cíclicas (0,1 mV/s) se encuentra en el rango típico utilizado en estudios sobre inserción y extracción (0,1 mV/s - 0,5 mV/s) en materiales carbonosos. Teniendo en cuenta que los procesos de inserción y extracción están limitados por la difusión del ión insertado en la matriz, en la práctica es difícil detectar sus señales a velocidades de barrido de 1 mV/s o superiores.

Dado que el potenciostato Nanoteq modelo TEQ-02 no permite el uso de velocidades de barrido menores a 1 mV/s, se lo utilizó únicamente para los ensayos de inserción/extracción a potencial constante, mientras que para las voltametrías cíclicas se utilizó un potenciostato Autolab modelo PGSTAT302N.

En cada cambio de soluciones, se enjuagó el conjunto de electrodos con abundante agua deionizada (Milli-Q).

4.1.6. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS C

En la Figura 4-7 se pueden apreciar los resultados de las voltametrías cíclicas correspondientes a los ensayos C.

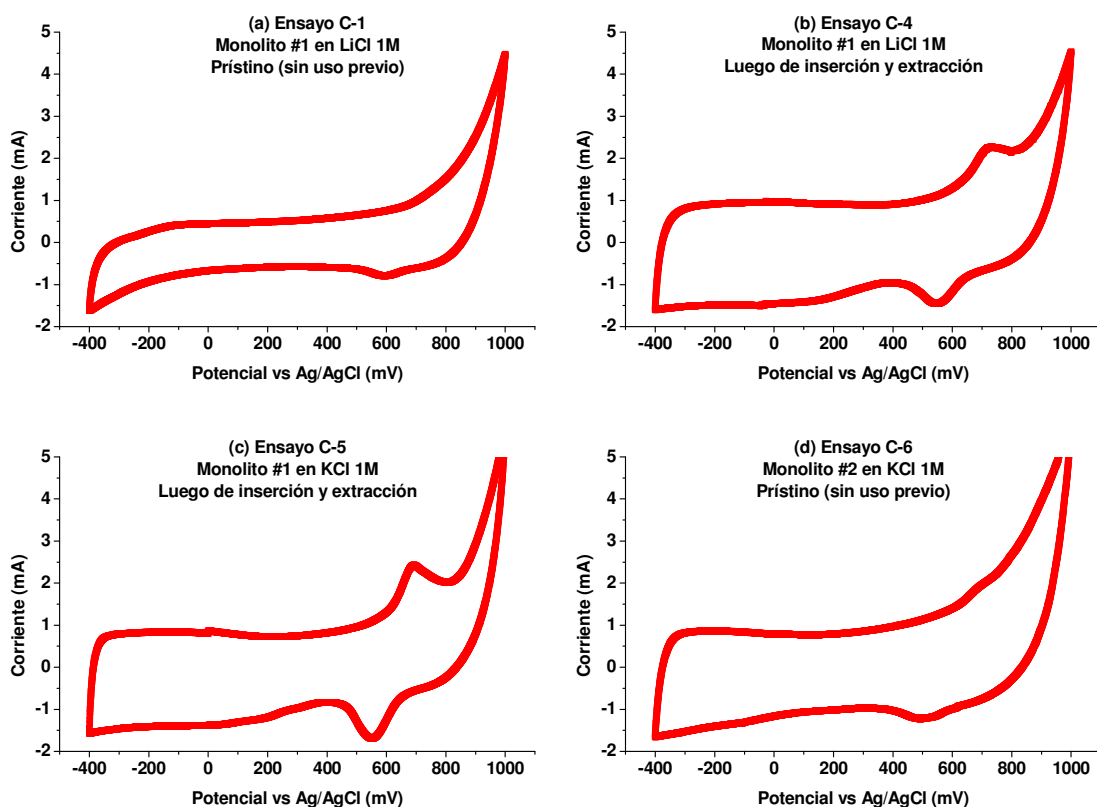


Figura 4-7: Voltaграмas correspondientes a los ensayos (a) C-1, (b) C-4, (c) C-5, (d) C-6

Los voltaграмas correspondientes a los electrodos prístinos (sin uso previo) no evidencian picos marcados, tanto en LiCl (ensayo C-1), Figura 4-7(a) como en KCl (ensayo C-6), Figura 4-7(d). Es decir que para los electrodos sin uso, la inserción y extracción, tanto de Li como de K, no parecerían significativas.

Luego de un ciclo de inserción de 36 hs y un ciclo de extracción de 30 hs, el voltagrama del monolito #1 en LiCl (ensayo C-4), Figura 4-7(b) muestra picos que corresponderían a las reacciones de inserción/ extracción de Li, aproximadamente a 550 mV vs Ag/AgCl en la rama catódica (reducción) y 720 mV vs Ag/AgCl en la rama anódica (oxidación).

Al ensayar el mismo monolito en KCl, (ensayo C-5), Figura 4-7(c), vuelven a aparecer picos aproximadamente a los mismos potenciales (550 mV vs Ag/AgCl en la rama catódica y 700 mV vs Ag/AgCl en la rama anódica). Esto sugeriría que se trata de extracción/

inserción de Li proveniente de la historia previa del electrodo, si bien no se puede descartar la existencia de inserción/ extracción de K.

Por otro lado, en la Tabla 4-6 se muestran los resultados del análisis ICP-MS sobre la solución de extracción del ensayo C-3, incluyendo como referencia el análisis de la solución original de LiCl 1M:

Tabla 4-6: Resultados de ensayos C de inserción electroquímica con electrodos monolíticos

Ensayo/ Muestra	[Li+] calculada (ppm peso)	[Li+] medida (ppm peso)	⁶ Li (% atómico)
C-3 (Muestra # 5.14) HCl 0,1M Extracción 30 hs a 500 mV vs Ag/AgCl Electrodo: Monolito #1	1,18 ^a	186 ± 28	7,5 ± 0,1
Muestra # 5.17 Solución original LiCl 1 M	7000	7038 ± 1056	7,5± 0,1

^a Calculado en base a la carga circulada durante los ciclos de extracción asumiendo que la presencia de Li⁺ en la solución se debe únicamente a la extracción (oxidación) electroquímica del Li insertado en el electrodo de "hard carbon".

Nuevamente, los resultados no evidencian separación isotópica, dentro de la incertidumbre de medición.

Llama la atención que a pesar del enjuague con agua deionizada en cada cambio de solución, la concentración de Li en la solución de extracción excede bastante la calculada a partir de la carga circulada, lo cual indicaría algún grado de absorción de la solución original en la matriz porosa, no atribuible a fenómenos electroquímicos.

4.1.7. ENSAYOS D CON ELECTRODOS MONOLÍTICOS

En base a los resultados anteriores, se realizaron nuevos ensayos denominados "D", que consistieron en un ciclo de inserción y un ciclo de extracción, utilizando una solución acuosa de KCl 1M como solución de extracción. El electrodo fue el mismo monolito #1 utilizado anteriormente. Se ajustaron los potenciales de inserción y extracción según la posición de los picos en el voltograma del ensayo C-5, y se decidió utilizar tiempos de ciclo menores que en los ensayos C-2 (inserción) y C-3 (extracción). En la Tabla 4-7 se muestra el detalle de los ensayos.

Tabla 4-7: Ensayos D realizados con electrodos monolíticos

Monolito	Ensayo
#1 (Carbón #3)	D-1 Inserción a potencial constante 550 mV vs Ag/AgCl durante 2,5 hs en solución acuosa LiCl 1M. CE: grafito
	D-2 Extracción a potencial constante 750 mV vs Ag/AgCl durante 6 hs en 50 ml de solución acuosa KCl 1M. CE: grafito

4.1.8. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS D

La solución de extracción del ensayo D-2 fue analizada mediante ICP-MS. Los resultados se muestran en la Tabla 4-8, incluyendo como referencia el análisis de la solución original de LiCl 1M:

Tabla 4-8: Resultados de ensayos D de inserción electroquímica con electrodos monolíticos

Ensayo/ Muestra	[Li+] calculada (ppm peso)	[Li+] medida (ppm peso)	⁶ Li (% atómico)
D-2 (Muestra # 5.16) KCl 1M Extracción 6 hs a 750 mV vs Ag/AgCl Electrodo: Monolito #1	0,21 ^a	3,2 ± 0,6	8,0 ± 0,1
Muestra # 5.17 Solución original LiCl 1 M	7000	7038 ± 1056	7,5 ± 0,1

^a Calculado en base a la carga circulada durante el ciclo de extracción asumiendo que la presencia de Li⁺ en la solución se debe únicamente a la extracción (oxidación) electroquímica del Li insertado en el electrodo de "hard carbon".

La muestra correspondiente al ensayo D-2 exhibe enriquecimiento en el isótopo ⁶Li, correspondiente a un factor R = 1,06, aunque la concentración medida de Li es muy pequeña (en el orden de ppm).

Los ensayos realizados no permiten determinar si el efecto de separación isotópica detectado en el ensayo D-2, está relacionado con la solución de extracción utilizada (KCl en lugar de HCl en el ensayo C-3), a la menor duración de los ciclos de inserción/ extracción (6 hs frente a 30 hs en el ensayo C-3) o bien a efectos derivados de la historia previa del electrodo que modifiquen su estructura.

Queda claro que se requieren múltiples ensayos adicionales para verificar la repetibilidad y reproducibilidad del procedimiento, corroborar la magnitud del efecto de separación, y entender la influencia de las variables mencionadas.

De confirmarse el efecto de separación en este tipo de materiales, en medio acuoso, resulta sumamente interesante la posibilidad de diseñar un proceso en cascada para procesar las salmueras en las que se encuentra el litio en la naturaleza.

4.2. ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN SOBRE NÍQUEL METÁLICO

Tal lo previsto, además de los ensayos de inserción electroquímica de Li en "hard carbons" en medio acuoso, se ensayó un método de separación isotópica por electrodeposición sobre láminas de Ni, en electrolito orgánico, siguiendo la referencia (24). En el trabajo mencionado se describe la electrodeposición preferencial de ^6Li sobre un electrodo de Ni metálico, a partir de una solución 1 M de LiClO_4 (perclorato de litio) en propilen-carbonato (PC). El factor de enriquecimiento obtenido varía según el sobrepotencial aplicado respecto del potencial de equilibrio para la deposición, y el mayor valor obtenido en dicho estudio es $R = 1,03$ aproximadamente.

Se prepararon electrodos de chapa de Ni, de espesor 0,5 mm, con un área activa (sumergida en la solución) de 2 cm x 2 cm en cada cara (total 8 cm²), y electrodos de esponja de Ni de la misma medida. El área activa de las esponjas, a partir de la masa y dimensiones de los "hilos" que componen la esponja, asimilables a alambres, se estimó en aproximadamente 5,6 cm².

La celda utilizada fue construida a partir de un vaso de precipitado de 25 ml de capacidad y una tapa de Teflon, con orificios practicados específicamente para fijar los electrodos en la forma más precisa posible, como se puede ver en la Figura 4-8. Como electrodo de referencia se utilizó un alambre de Li metálico (Sigma-Aldrich) de aproximadamente 3 mm de diámetro, y como contraelectrodo una placa de aproximadamente 3 cm x 2 cm de Li metálico, obtenida por conformado del alambre mencionado.

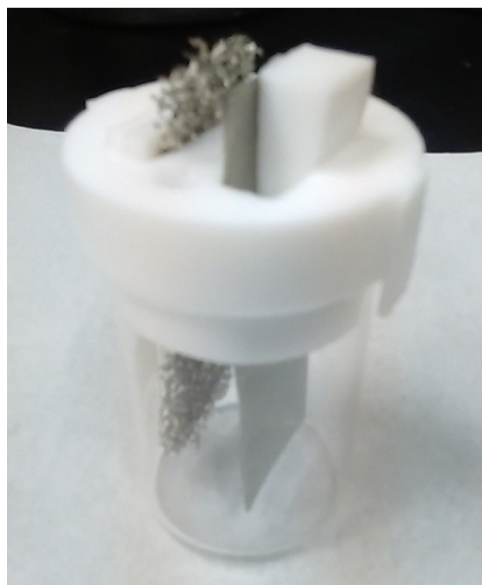


Figura 4-8: Celda utilizada para la electrodeposición, mostrando la fijación de electrodos de esponja (izq.) y placa de Ni (der.)

La celda fue armada y ensayada en atmósfera de Ar dentro de una caja de guantes, y el electrolito utilizado fue una solución 1 M de LiClO_4 (perclorato de litio, Sigma-Aldrich) en propilen-carbonato (PC, Sigma-Aldrich).

Utilizando un potenciostato Nanotek modelo TEQ-02, se determinó en primer lugar el potencial de equilibrio de deposición de Li metálico (E^0) sobre cada tipo de electrodo de Ni, a partir de voltametrías cíclicas entre -600 y 1000 mV vs Li, a una velocidad de barrido

de 4 mV/s. El valor de E^0 fue obtenido a partir de la intersección de las curvas, y para el caso de las placas resultó $E^0 = -21,3$ mV vs Li, mientras que para el caso de las esponjas resultó $E^0 = -78,3$ mV vs Li. En la Figura 4-9 se muestran las voltametrías cíclicas.

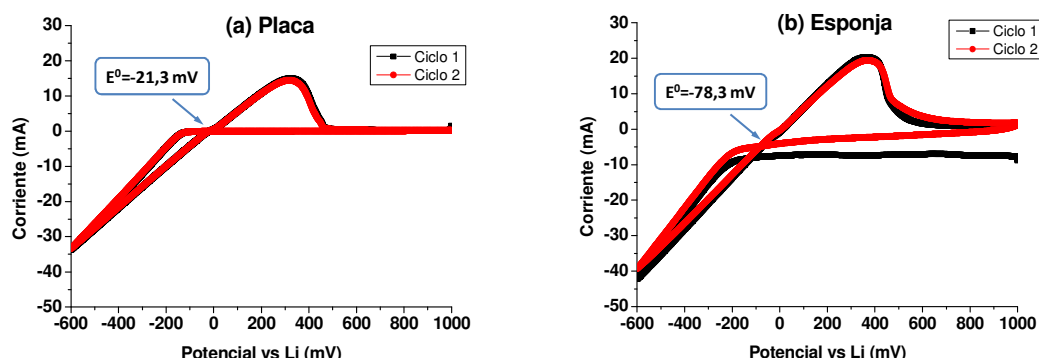


Figura 4-9: Voltametrías cíclicas de (a) placa de Ni, (b) esponja de Ni

A partir de este potencial de equilibrio, se definió realizar dos ensayos a potencial constante para cada tipo de electrodo, a sobrepotenciales de -50 mV y -500 mV respecto de E^0 . El objetivo era verificar que existía un efecto de separación isotópica y que éste era más pronunciado a menor sobrepotencial respecto de E^0 , tal lo detallado en la referencia (24). Cabe aclarar que en dicha referencia los ensayos se realizaron con un mismo valor de carga total circulada (0,1 C). En nuestro caso el software de control del equipo no tenía esta opción, por lo que se controló esta variable ajustando manualmente la duración del ensayo a partir de la corriente circulante. Esto permitió en tres de los cuatro casos lograr el mismo orden de magnitud de carga circulada (entre 0,25 y 0,45 C), mientras que en el caso restante circuló 1,47 C.

Finalizada la electrodeposición, cada electrodo de Ni fue enjuagado en propilencarbonato (PC) fresco, y colocado en un recipiente plástico, como se puede ver en la Figura 4-10; a simple vista se evidenció, en el caso de las placas, un depósito de color grisáceo, mientras que en el caso de las esponjas, no se pudo advertir un depósito evidente sino más bien un cambio de tonalidad en las superficies brillantes de los alambres de Ni.

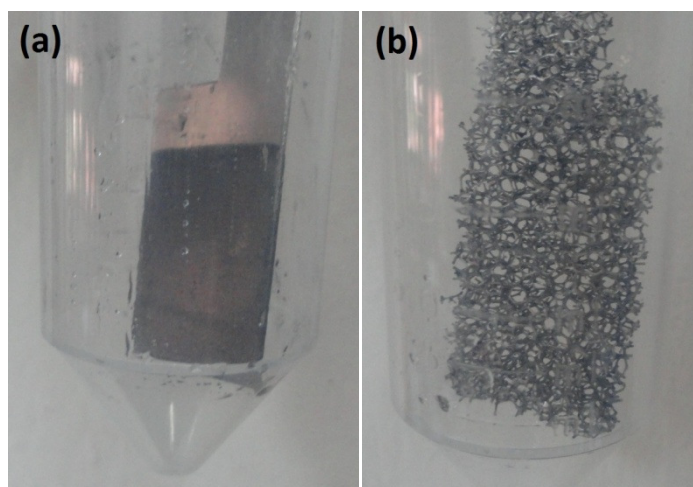


Figura 4-10: (a) Placa de Ni y (b) Esponja de Ni, luego de la electrodeposición de Li

Una vez extraídos de la caja de guantes, los electrodos fueron trasvasados a otros recipientes, para minimizar la presencia de solvente orgánico escurrido de los mismos, y se adicionaron 15 ml de agua deionizada (Milli-Q) en el recipiente de cada electrodo, para obtener una solución acuosa de LiOH a partir del Li electrodepositado. Al adicionar el agua, se evidenció, como era de esperar, un desprendimiento de burbujas (H_2), y las placas quedaron a simple vista limpias y libres del depósito.

4.3. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN SOBRE NÍQUEL

METÁLICO

Las soluciones de LiOH obtenidas fueron analizadas mediante TI-MS y los resultados se detallan en la Tabla 4-9, incluyendo como referencia el análisis de la solución original de $LiClO_4$ 1M:

Tabla 4-9: Resultados de ensayos de electrodeposición sobre Ni

Muestra	E ⁰ (mV vs Li)	ΔE (mV vs Li)	E (mV vs Li)	t (s)	Carga circulada (C)	⁶ Li (% atómico)
Placa 1	-21,3	-50	-71,3	502	-0,26	7,85 ± 0,20
Placa 2		-500	-521,3	40	-1,47	7,85 ± 0,14
Esponja 1	-78,3	-50	-128,3	51	-0,43	7,67 ± 0,07
Esponja 2		-500	-578,3	10	-0,45	7,62 ± 0,07
Solución original de LiClO ₄ 1M en PC						7,51 ± 0,07

Como se puede apreciar, se verificó un efecto de separación isotópica del orden del reportado en la referencia (24), con $R \approx 1,03$ en el mejor de los casos. No fue posible, en base a los ensayos realizados, verificar si efectivamente el factor de separación isotópica disminuye a mayor sobrepotencial respecto de E^0 .

En el caso de las esponjas, habría una ligera disminución de la separación isotópica a mayor sobrepotencial, si bien los valores son prácticamente coincidentes dentro de la incertidumbre experimental. Por otro lado, los ensayos de las placas arrojaron iguales valores de separación isotópica para distintos valores de sobrepotencial, aunque no son estrictamente comparables por haber circulado una cantidad de carga 5,7 veces mayor en la Placa 2 con respecto a la Placa 1. Se requieren ensayos adicionales para entender la influencia de la carga circulada en el efecto de separación, de manera de optimizar la masa separada en cada ciclo, y sería importante cuantificar el efecto de separación utilizando otro tipo de esponjas de Ni con mayor área específica que las placas de igual medida.

El presente método tiene potencial para ser utilizado en un proceso tipo cascada, con la desventaja de requerir el uso de solventes orgánicos.

5. ELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SALES DE ^6Li Y COMPUESTOS FLUORESCENTES PARA CONSTRUCCIÓN DE CENTELLADORES

5.1. ANÁLISIS DE UN CENTELLADOR COMERCIAL

Se realizaron diversos ensayos sobre dos placas centelladoras comerciales utilizadas para obtención de imágenes mediante neutrones. El objetivo fue verificar la composición de la película centelladora, su espesor, y granulometría de la carga utilizada, para identificar las variables principales a tener en cuenta a la hora de fabricar los prototipos.

5.1.1. MICROSCOPIA ÓPTICA

Se analizó una placa centelladora AST (Applied Scintillation Technologies, hoy Scintacor) provista por el grupo del reactor RA-3 (CAE-CNEA). Dicha placa cuenta con una película centelladora de unos 500 μm de espesor, aplicada sobre un sustrato de aluminio de 1mm de espesor, que le brinda rigidez mecánica.

En la Figura 5-1 (a) se muestra la placa centelladora, con dimensiones de 20 x 20 cm, mientras que en la Figura 5-1 (b) se puede ver una imagen de la superficie de la placa, obtenida por microscopía óptica.

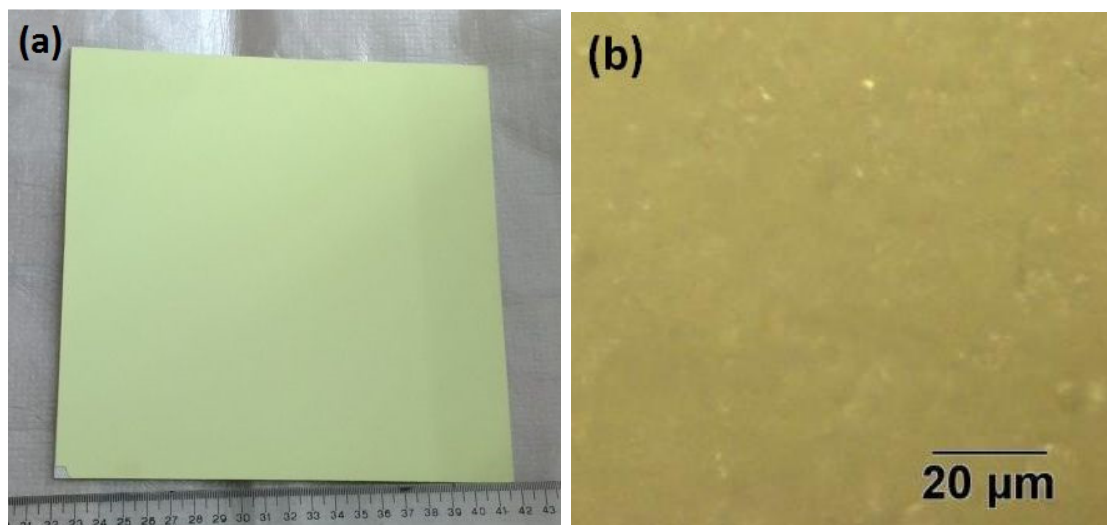


Figura 5-1: Placa centelladora AST para neutrografía: (a) a simple vista, (b) al microscopio óptico

5.1.2. SEPARACIÓN POLÍMERO - CARGA INORGÁNICA

Por otro lado, a partir de otra placa centelladora TRITEC, utilizada en el reactor RA-6 (CAB-CNEA) para la obtención de neutrografías (películas centelladoras de 100 μm y 200 μm de espesor, sobre sustrato de aluminio de 1,5mm de espesor), se obtuvo mediante raspado una muestra en polvo de la película centelladora.

A partir de esta muestra en polvo, se realizó una separación de la carga inorgánica y el polímero utilizado como aglutinante (*binder*).

Para dicho fin, se colocó una muestra de unos 150 mg del polvo, en 15 ml de xileno (fórmula $(CH_3)_2C_6H_4$), y se sometió a reflujo en un baño termostatzado a una temperatura de 75°C durante 24 hs, con agitación, hasta que en el fondo del recipiente quedara sólo la carga inorgánica. Se trasvasó el líquido y el sólido depositado a un tubo, y se centrifugó 2 veces durante un lapso de 5 minutos cada vez, logrando una total separación entre el líquido y el sólido. El líquido (polímero disuelto en solvente) se trasvasó a otro recipiente. Al sólido remanente se le agregaron algunos ml de xileno, y luego de agitar la mezcla se la filtró con un filtro de nitrato de celulosa de 0,45 µm de tamaño de poro, para finalmente someterlo a un secado a temperatura ambiente.

El polímero disuelto en solvente se transfirió a un vidrio tipo reloj, para lograr, una vez evaporado el solvente a temperatura ambiente, una película que se pudiera retirar y someter a un ensayo FTIR (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) con el objetivo de identificar el polímero utilizado.

Llamó la atención el hecho de que la película de polímero, luego de un par de días a temperatura ambiente, seguía exhibiendo una consistencia pegajosa, la cual tampoco mejoró al intentar secarla en un horno a 100°C durante un par de horas. Por ello, se repitió la extracción con un solvente más volátil, dado que el alto punto de ebullición del xileno no permitía asegurar su evaporación total de la muestra, y por lo tanto podría introducir ruido en el ensayo FTIR.

Se repitió la extracción mencionada sobre 190 mg de muestra en polvo de la película centelladora, en un baño termostatzado a 74°C, en esta oportunidad utilizando cloroformo ($CHCl_3$) como solvente, cuyo punto de ebullición es de 61,15 °C.

En la Tabla 5-1 se resumen los resultados de las dos extracciones realizadas:

Tabla 5-1: Resultado de las extracciones realizadas sobre una muestra de la película de un centellador comercial (TRITEC)

Extracción	Peso de muestra (polímero + carga inorgánica) (mg)	Peso de carga inorgánica luego de secado (mg)	Peso de película de polímero luego de secado (mg)
1 (xileno)	156	120	22
2 (cloroformo)	191	126	14

Esto permite estimar, más allá de las pérdidas ocurridas durante la extracción, que la proporción en peso de la carga inorgánica en el total de la mezcla que compone la película centelladora, es entre 83 y 90%.

5.1.3. ENSAYOS SOBRE LA CARGA INORGÁNICA

La carga inorgánica separada en la primera extracción del punto anterior, fue sometida a un ensayo de difracción de rayos X (XRD) de polvos con el objeto de identificar los compuestos cristalinos presentes. Dicho ensayo fue realizado en un Difractómetro Panalytical modelo Empyrean con Detector PIXCEL3D, del Laboratorio DRX, Depto Física de la Materia Condensada, Gerencia de Área Investigación y Aplicaciones No Nucleares.

El difractograma obtenido confirmó la presencia de LiF (fluoruro de litio) y ZnS (sulfuro de zinc). Cabe aclarar que el ensayo no permite determinar la presencia de dopantes en el ZnS dado que estos no modifican la estructura cristalina del mismo. En la Figura 5-2 se muestra el espectro de difracción de rayos X de muestra, indicando los picos correspondientes al LiF y ZnS, identificados mediante comparación con bases de datos cristalográficas disponibles:

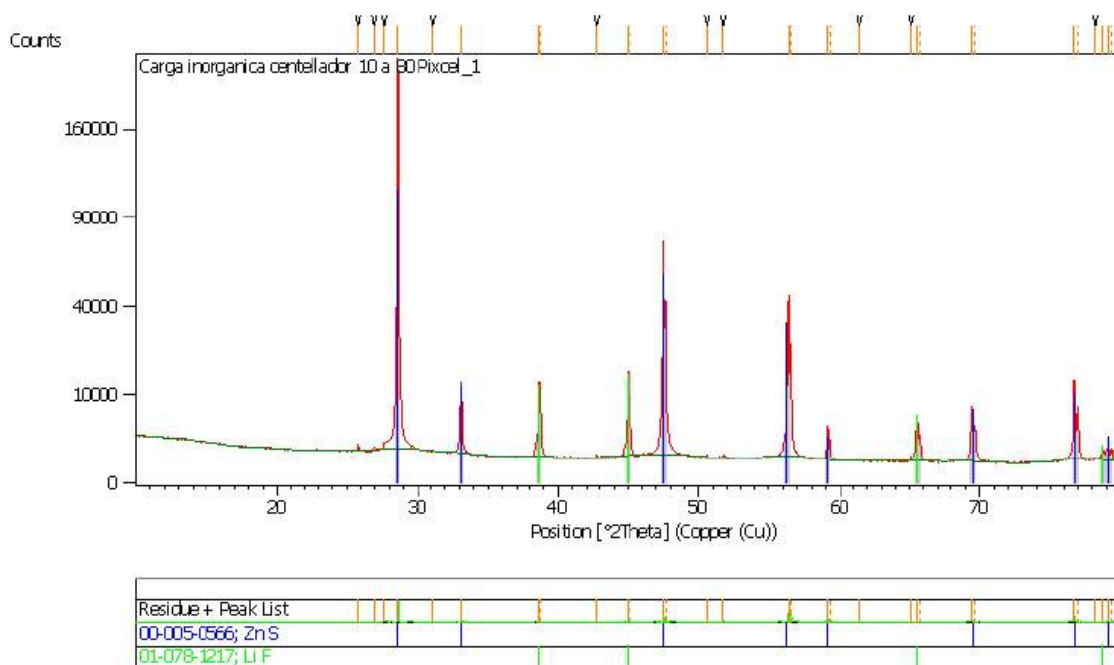


Figura 5-2: Espectro de difracción de rayos X de la carga inorgánica de un centellador comercial (TRITEC)

En segundo lugar, unos 20mg de la carga inorgánica fueron sometidos, previa molienda y suspensión en una solución de agarosa, a un ensayo de fluorescencia de rayos X (XRF), que permite identificar los elementos presentes. Se verificó (aunque el ensayo no permite cuantificación, y tampoco la detección de Li) la presencia de F, Zn, S y Al, además de otros elementos que podrían corresponder a impurezas originalmente presentes, o bien introducidas al separar la película centelladora de la placa de aluminio que la soporta.

Finalmente, la carga inorgánica fue observada en un microscopio electrónico de barrido (SEM *Scanning Electron Microscope*), lo cual permitió confirmar que el tamaño de las partículas era de 10 μm o menor, como se puede apreciar en las imágenes de la Figura 5-3. Con el mismo equipo se realizó un ensayo EDX (*Energy Dispersive X ray analysis*) sobre los distintos tipos de partículas presentes, que confirmó sus elementos constitutivos (cabe aclarar que no se puede detectar Li por su bajo número atómico). Tal lo esperado, se encontraron partículas que correspondían al sustrato de aluminio de la placa centelladora.

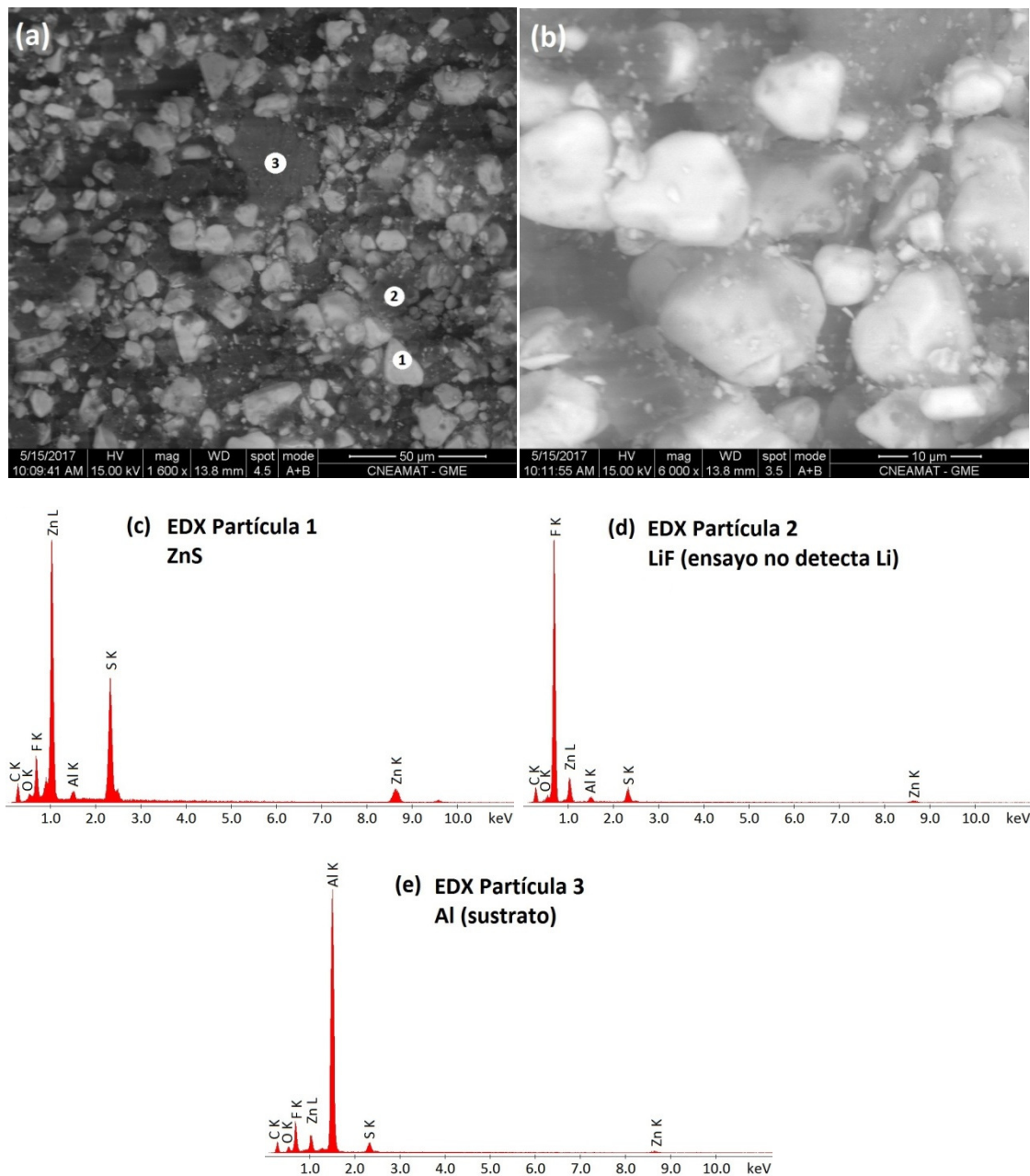


Figura 5-3: Imágenes obtenidas mediante SEM de la carga inorgánica de un centellador comercial (TRITEC) (a) a 1600X, (b) a 6000X; (c), (d), (e) espectros EDX correspondientes a las distintas partículas identificadas en (a)

5.1.4. ENSAYOS SOBRE EL POLÍMERO

Se realizó un primer ensayo FTIR sobre la muestra de película centelladora antes de realizar la separación carga inorgánica-polímero. Si bien no es una condición ideal, el espectro obtenido fue comparado en forma manual con el de los tres polímeros más utilizados para la construcción de centelladores, según la referencia (4): PMMA (poli-metil metacrilato), PS (poliestireno)¹⁸ y PVT (poli-vinil tolueno)¹⁹. En la Figura 5-4 se aprecian los espectros de dos ensayos realizados sobre la muestra (los cuales muestran transmitancias superiores a 100% por haber sido obtenido en condiciones no óptimas de humedad), y los espectros de referencia de los 3 polímeros candidatos:

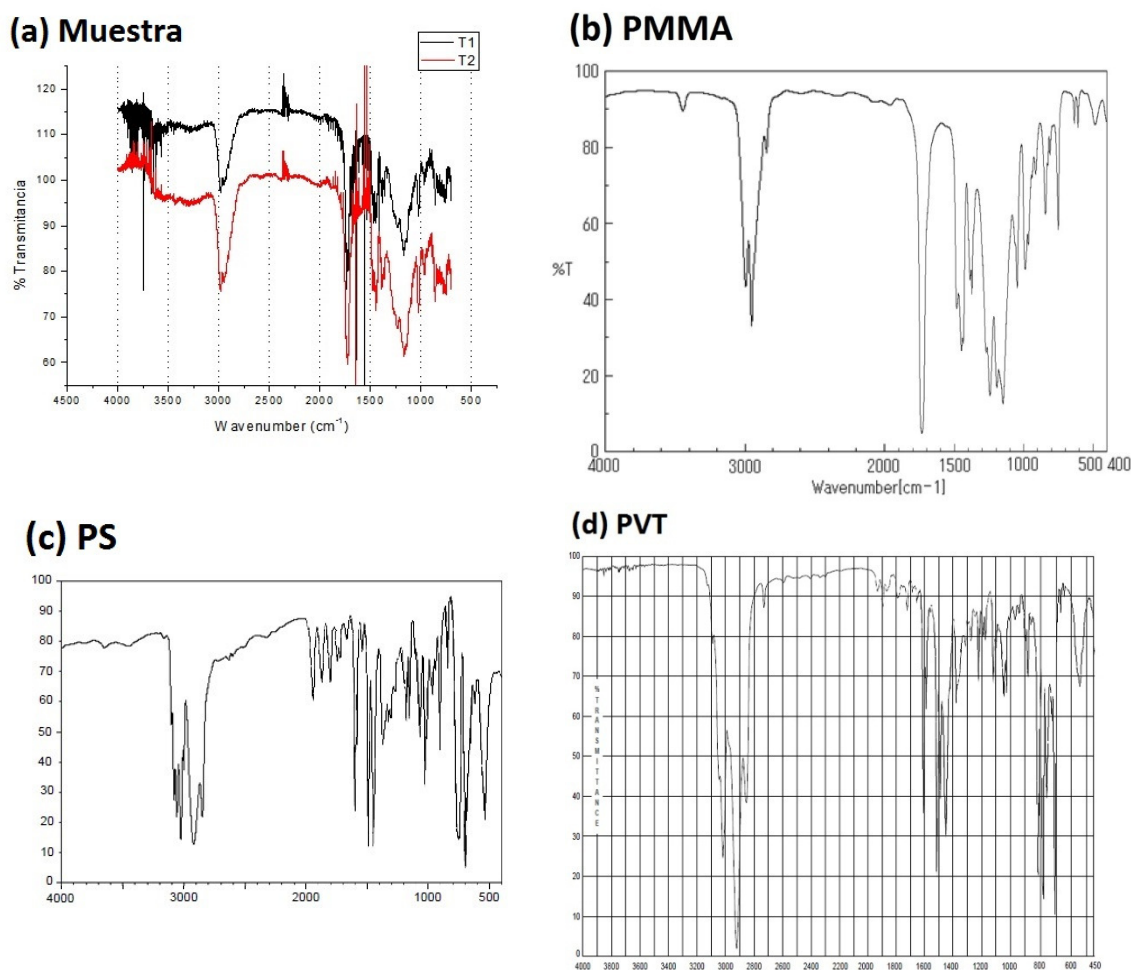


Figura 5-4: Espectros FTIR de (a) dos ensayos (T1 y T2) sobre muestra de centellador comercial (TRITEC), (b) PMMA, (c) PS, (d) PVT

Una comparación a simple vista evidencia que el espectro de la muestra guarda bastante similitud con el del PMMA.

¹⁸ Espectros FTIR de PMMA y PS obtenidos de <http://sdb.sdb.aist.go.jp/>, Spectral Database for Organic Compounds SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japón.

¹⁹ Espectro FTIR de PVT obtenido de Sigma-Aldrich Inc., www.sigmaaldrich.com

Para confirmar dicho resultado, se realizó un ensayo FTIR en un equipo Thermo Scientific Nicolet iS50 instalado en UMYMFOR (FCEN-UBA)²⁰ que dispone de software de análisis de espectros con búsqueda en base de datos. El ensayo se realizó en este caso sobre una película de polímero resultante de la segunda extracción, realizada con cloroformo, dado que este solvente, al ser más volátil, probablemente se pudiera eliminar casi totalmente de la película a ensayar. En la Figura 5-5 se muestran los resultados:

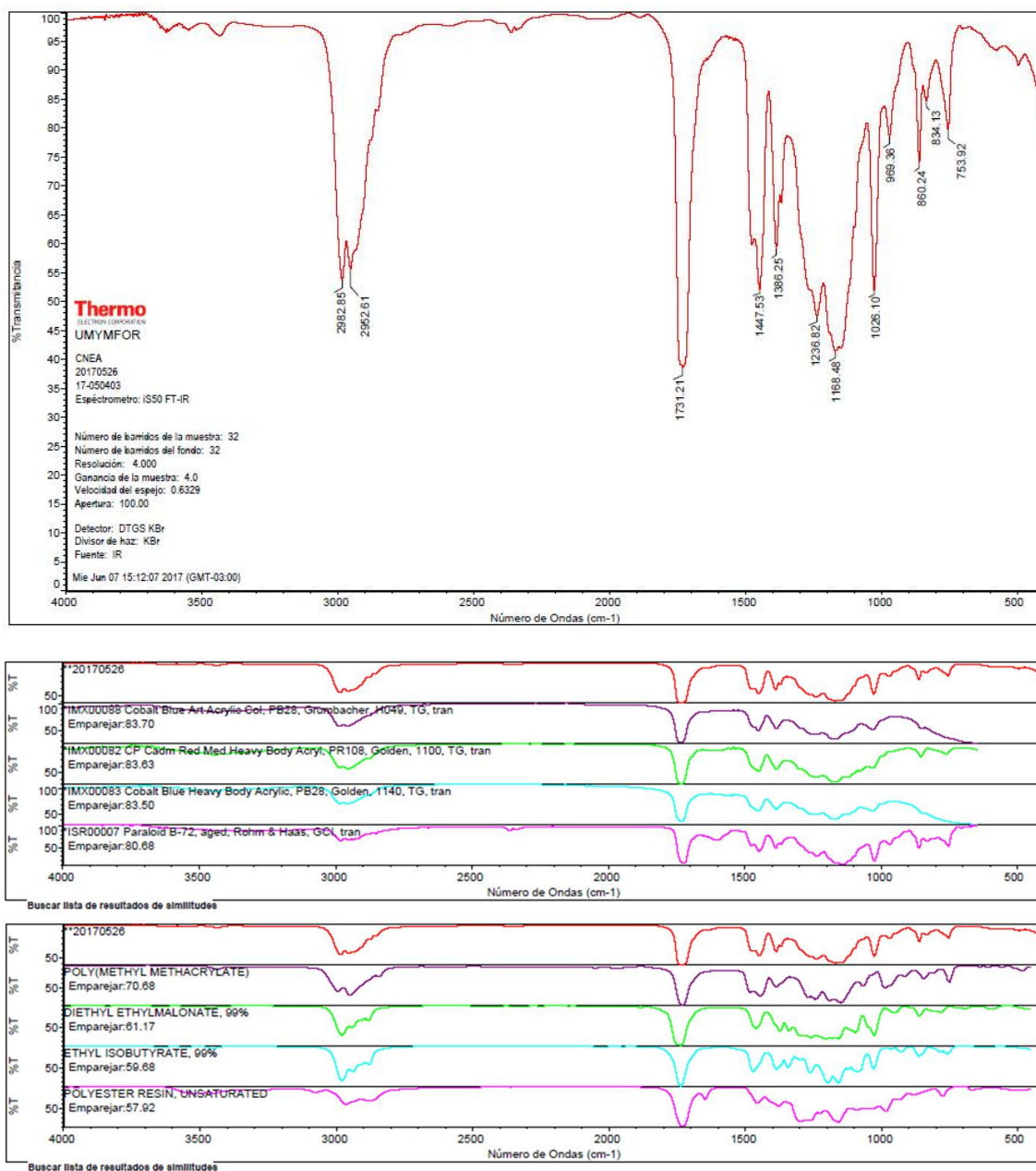


Figura 5-5: Espectro FTIR del polímero extraído con cloroformo de la muestra de centellador comercial (TRITEC) y espectros con alto porcentaje de coincidencia.

La búsqueda en base de datos realizada a través del software, muestra una coincidencia del 70% con el polímero identificado en forma preliminar (PMMA), y una

²⁰ Unidad de Microanálisis y Métodos Físicos aplicados a la Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires.

coincidencia aún mayor (80%) con una resina comercial denominada Paraloid (marca comercial de Dow Chemical).

5.2. DEFINICIÓN DE PROTOTIPOS A CONSTRUIR

En este punto, tomando en cuenta los resultados obtenidos a partir del análisis de las muestras del centellador comercial, se decidió en primer lugar elaborar prototipos de centelladores según la fórmula original de Stedman (10), utilizando ^6LiF como compuesto de captura neutrónica, ZnS:Ag como compuesto fluorescente, y PMMA como matriz o aglutinante (*binder*). Para tal fin, más allá de trabajar paralelamente en métodos de enriquecimiento de litio a partir de sales de composición natural, se obtuvo gracias a la colaboración del grupo BNCT de CNEA, una cierta cantidad de Li_2CO_3 enriquecido al 90% en ^6Li , que se utilizó para sintetizar LiF enriquecido.

La elección de LiF por sobre otras sales de litio se basa en maximizar la proporción de Li por unidad de masa molecular, de hecho es la elección preferida para la construcción de detectores de neutrones. En la referencia (4) se exploran otras alternativas estables, descartando sales higroscópicas, y se concluye que luego de LiF , Li_3PO_4 sería una segunda alternativa viable, y en tercer lugar se encontraría el salicilato de litio (LiSal).

Asimismo se adquirió ZnS:Ag (Eljen Technology EJ-600), y polímero comercial Paraloid, en forma de barniz ya preparado (polímero disuelto en tolueno) y también en pellets que eventualmente podrían ser disueltos en distintos solventes.

5.3. CARACTERIZACIÓN DE $^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ Y ^6LiF

A partir de carbonato de litio Li_2CO_3 , enriquecido en litio-6 al 90% en proporción atómica, (según se pudo corroborar mediante análisis ICP-MS), se sintetizó LiF enriquecido en ^6Li para ser utilizado como compuesto de captura neutrónica en los centelladores.

En las imágenes obtenidas por SEM, mostradas en la Figura 5-6, se puede apreciar la morfología y tamaño de las partículas que componen el Li_2CO_3 , cuyo aspecto es el mismo, independientemente del grado de enriquecimiento en ^6Li . En el mismo ensayo se realizó un análisis EDX para identificar elementos presentes.

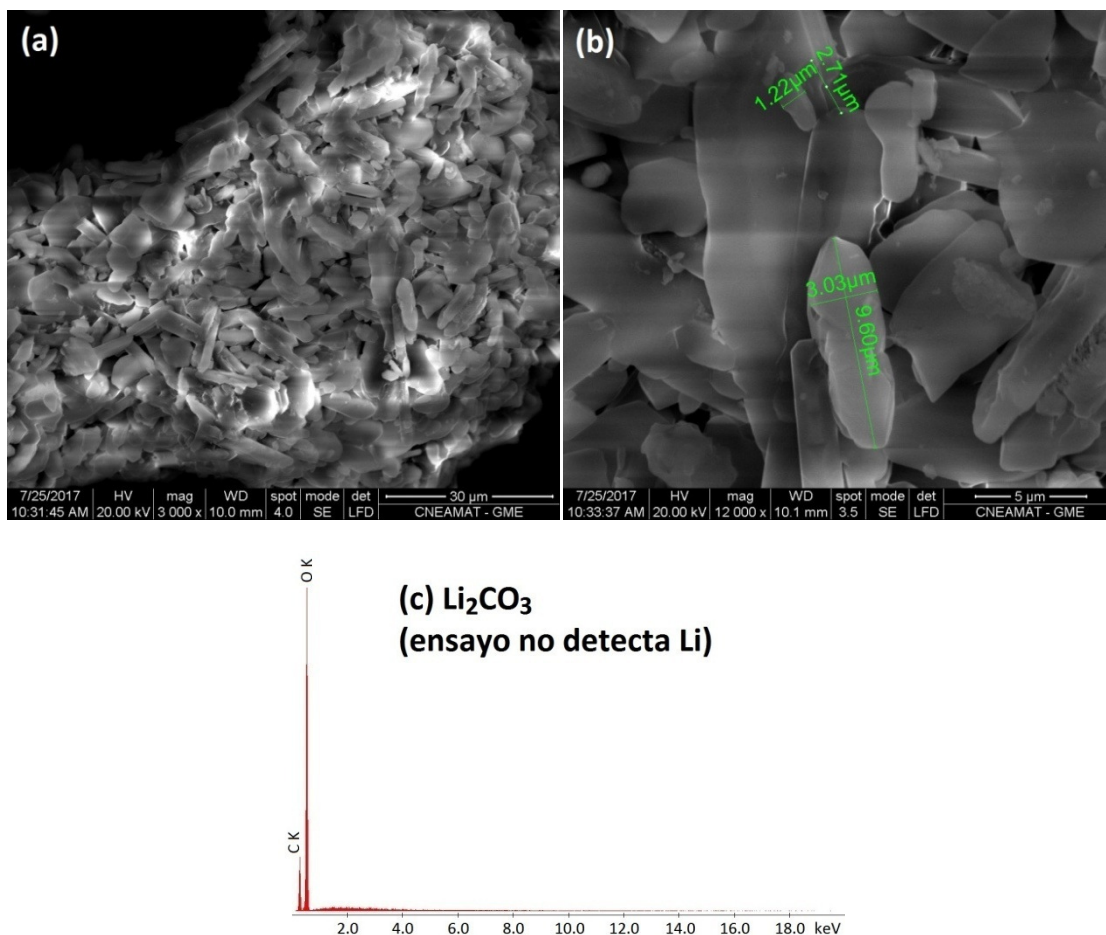


Figura 5-6: (a) y (b) Imágenes obtenidas mediante SEM de Li_2CO_3 , (c) espectro EDX de la muestra

La síntesis de LiF fue realizada adicionando HF (ácido fluorhídrico, concentrado al 40%) al Li_2CO_3 , lo que ocasiona desprendimiento de CO_2 , y posteriormente filtrando, lavando y secando el precipitado de LiF producto de la reacción.

La solubilidad del Li_2CO_3 en agua a 25° C es de 1,29 g/ 100g H_2O , mientras que la solubilidad del LiF en agua a 25° C es de 0,13 g/ 100g H_2O .

Las imágenes de la Figura 5-7, obtenidas por SEM, muestran la morfología y tamaño de las partículas obtenidas, muy diferentes de las del Li_2CO_3 original, mientras que el análisis EDX sólo muestra la presencia de F:

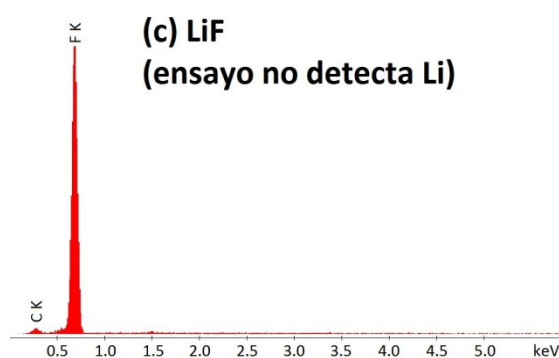
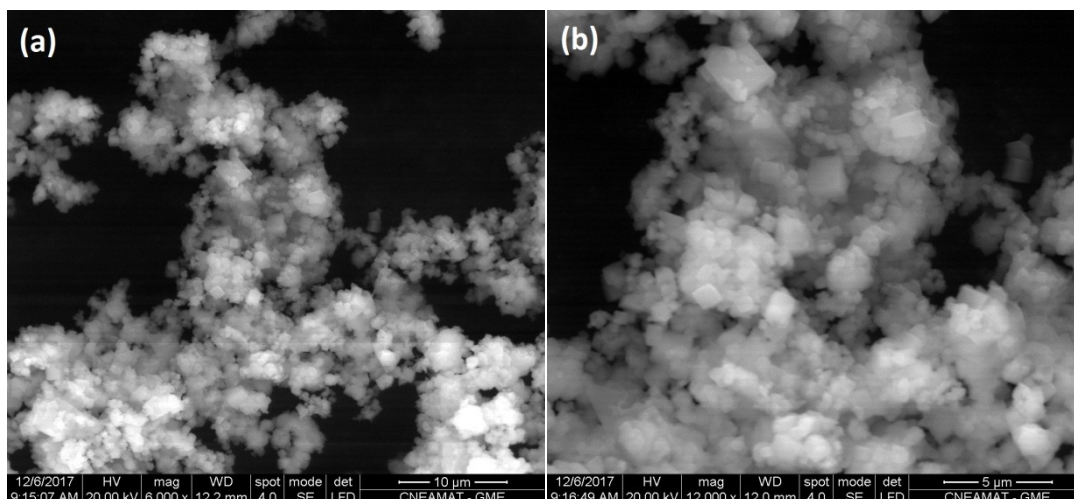


Figura 5-7: (a) y (b) Imágenes obtenidas mediante SEM de LiF, (c) espectro EDX de la muestra

Como se puede apreciar, los cristales de LiF tienen un tamaño en el orden del micrón, y se aglomeran formando partículas en el orden de las decenas de micrones.

Asimismo, se realizó un ensayo de difracción de rayos X sobre el polvo obtenido, lo cual permitió confirmar que se trataba de LiF cristalino. El difractograma se muestra en la Figura 5-8.

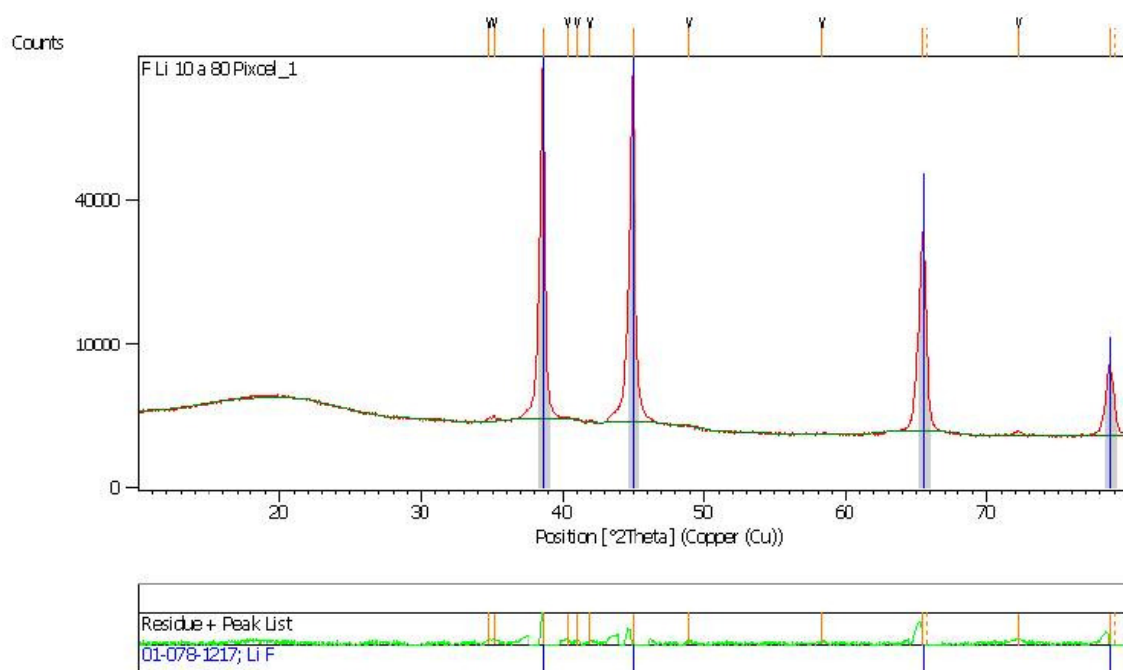


Figura 5-8: Espectro de difracción de rayos X del LiF obtenido

Para verificar la eficiencia de la conversión en LiF se realizó un análisis cuantitativo de carbón en la muestra de LiF por el método LECO, arrojando un % en peso del 0,012% $\pm$ 0,001% (120 ppm).

5.4. CARACTERIZACIÓN DE ZNS:AG

Sobre una muestra del sulfuro de zinc dopado con plata (ZnS:Ag) adquirido comercialmente (Eljen Technology EJ-600) se realizó un ensayo ICP-MS para determinar la proporción de dopante; se midió una concentración de Ag de 219 ± 44 ppm (mg/kg).

Cabe aclarar que según las especificaciones (31), el tamaño promedio de partícula del ZnS en el producto comercial era de 8 μm . Esto se pudo corroborar más tarde mediante SEM realizado sobre la mezcla ZnS:Ag y LiF (ver sección 6).

Por otro lado, para verificar las propiedades de fluorescencia, se realizó un ensayo con un espectrofluorómetro de estado estacionario PTI Quantamaster modelo 4CN equipado con una lámpara de xenón UXL-75XE, sobre la muestra de ZnS:Ag comercial en suspensión en una solución de agarosa.

Excitando con luz UV de distintas longitudes de onda fijas (270, 290, 310, 330, 350 y 370nm) y registrando en cada caso la respuesta entre 390 y 550nm se obtuvieron los espectros de emisión, mostrados en la Figura 5-9.

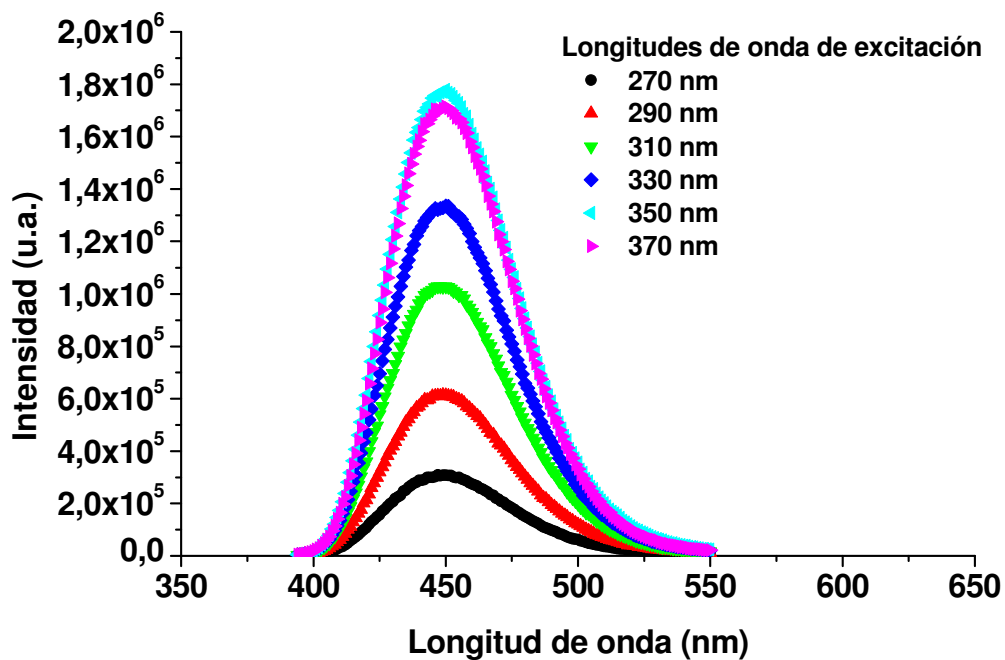


Figura 5-9: Espectros de emisión del ZnS:Ag utilizado

Como se puede apreciar, las características de los espectros de emisión coinciden con el de la especificación del producto (ver Figura 5-10), que muestra un pico de emisión en 450nm; a partir de los resultados se concluye que la mayor emisión ocurre cuando se lo excita con longitudes de onda alrededor de 350nm.

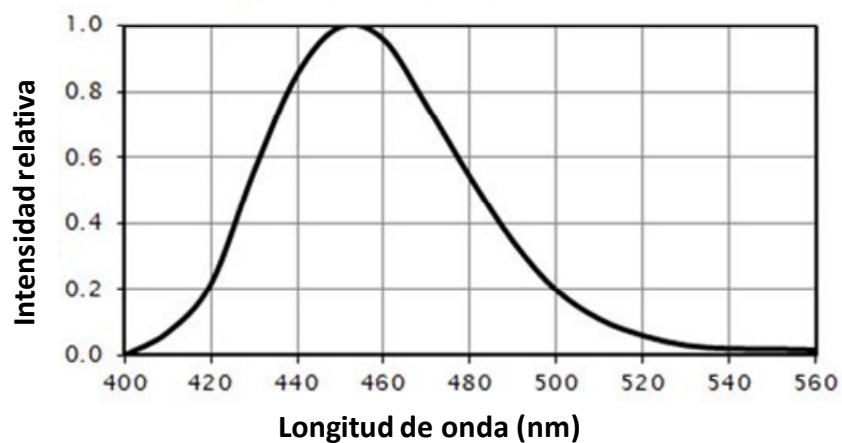


Figura 5-10: Espectro de emisión del ZnS:Ag comercial EJ-600 [Ref (31)]

En cuanto al tiempo de desexcitación o decaimiento de la fluorescencia (*decay time*), las especificaciones del producto indican que es aproximadamente de 200 ns.

5.5. OTROS COMPUESTOS CENTELLADORES PROBADOS

5.5.1. ZnS:Mn

Con la intención de ensayar la síntesis de un compuesto fluorescente que pudiera utilizarse en los centelladores, se probaron algunos métodos simples de síntesis de ZnS dopado, basados en la referencia (32). Se obtuvo ZnS:Mn (sulfuro de zinc dopado con manganeso) siguiendo el siguiente procedimiento: a una solución acuosa de acetato de zinc, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (548 mg en 10 ml de H_2O) se agregó gota a gota una solución acuosa de cloruro de manganeso, MnCl_2 (23 mg en 5 ml de H_2O), con agitación magnética y a una temperatura de 80°C . A esta solución se agregó gota a gota una solución acuosa de sulfuro de sodio, Na_2S (275 mg en 10 ml de H_2O). Se mantuvo la agitación a 80°C de la mezcla durante 10 minutos, y luego se centrifugó y secó el precipitado formado. Para las cantidades utilizadas, el Mn se encuentra en una proporción de aproximadamente 7% atómico respecto del Zn.

Expuesto a luz UV, el compuesto resultante mostró fluorescencia en la región del naranja-rojo (550-700 nm), como se muestra en la Figura 5-11 (a), coincidiendo cualitativamente con el espectro de emisión indicado en la referencia (32), mostrado en la Figura 5-11 (b).

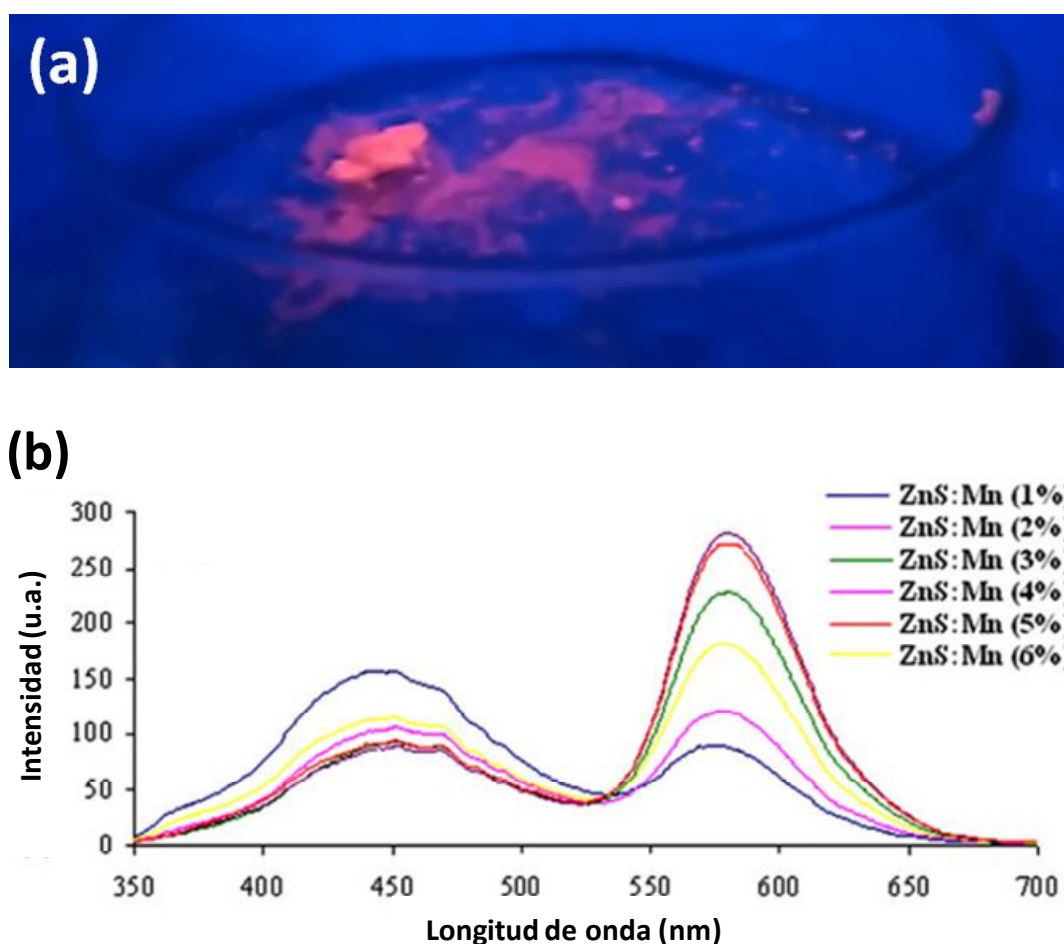


Figura 5-11: (a) Fluorescencia al UV del ZnS:Mn sintetizado, (b) espectros de emisión del ZnS:Mn para distintas concentraciones (% atómico) del dopante respecto del Zn [Ref (32)]

Las fotografías de la Figura 5-12, obtenidas mediante SEM, corresponden al ZnS:Mn molido en forma manual en mortero de ágata, y evidencian una gran dispersión de los tamaños de partícula, mostrando grandes aglomerados de alrededor de 100 μm , y sobre éstos partículas del orden de 10 μm y menores aún.

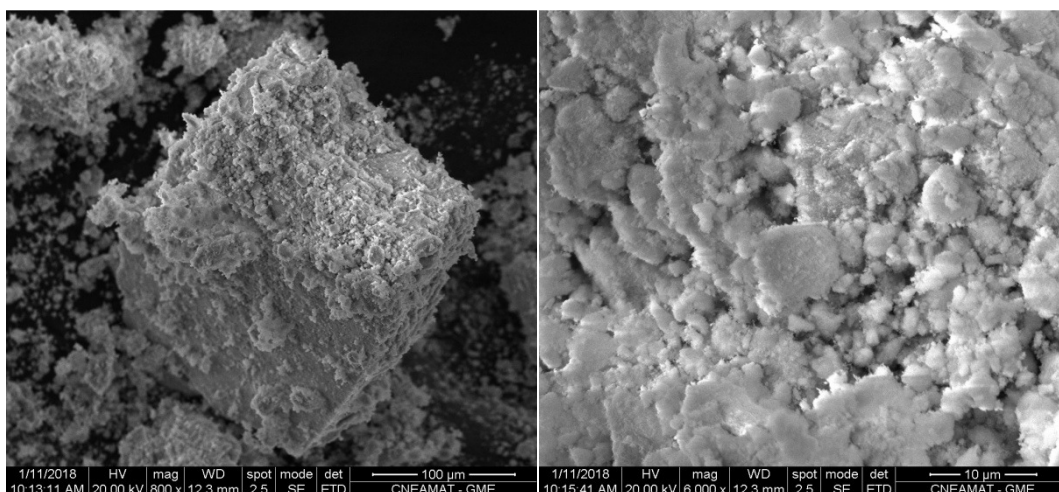


Figura 5-12: Imágenes SEM de ZnS:Mn

Para obtener partículas más finas se podría recurrir al uso de un molino de bolas de alta energía. En el futuro se podrían explorar, asimismo, métodos de síntesis optimizados para la obtención de nanopartículas.

En cuanto al tiempo de desexcitación o decaimiento de la fluorescencia (*decay time*), en la referencia (33) se menciona que para este compuesto es del orden de 1 ms, es decir, varios órdenes de magnitud más lento que el ZnS:Ag.

5.5.2. POLÍMERO CENTELLADOR EJ-200

El Dr. F. Izraelevitch (Instituto Dan Beninson - CAE-CNEA) facilitó un bloque de 1 cm^3 de polímero centellador comercial EJ-200 (Eljen Technology), que fue utilizado para la preparación de placas centelladoras para ser usadas como detectores de neutrones.

Según sus especificaciones (34), este polímero centellador está compuesto por una base de PVT (poli-vinil tolueno) con aditivos que modifican la longitud de onda de los fotones emitidos (*wavelength shifters*), ya que el PVT fluoresce en la región UV, en el rango 275-350 nm (4).

El espectro de emisión del EJ-200, mostrado en la Figura 5-13, tiene un pico en los 425 nm (región azul).

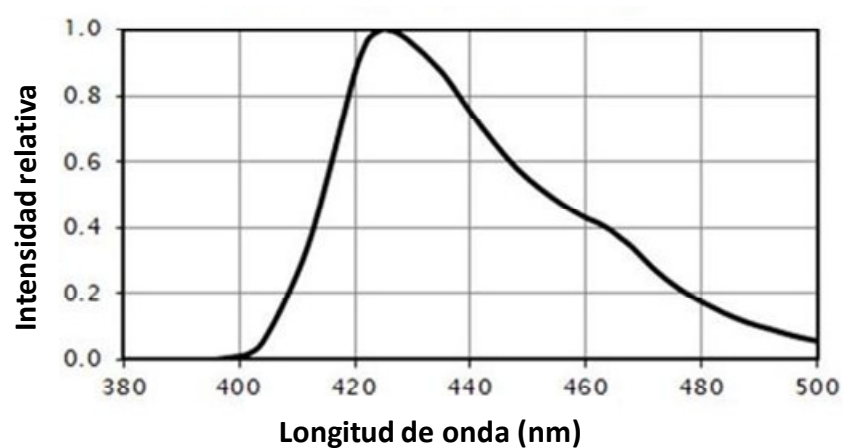


Figura 5-13: Espectro de emisión del polímero centellador comercial EJ-200 [Ref (34)]

El tiempo de desexcitación o decaimiento de la fluorescencia (*decay time*) según especificaciones es de 2,1 ns, con lo cual resulta un centellador de decaimiento mucho más rápido que los basados en ZnS:Ag.

6. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS CON SALES DE ^6Li Y COMPUESTOS FLUORESCENTES

Tal como se pudo corroborar mediante los análisis realizados a las placas centelladoras comerciales, las mismas estaban basadas en una mezcla de LiF enriquecido (compuesto de captura neutrónica) y ZnS:Ag (compuesto fluorescente) en una matriz polimérica.

Se decidió por lo tanto, avanzar en la fabricación de prototipos de centelladores basados en la fórmula original de Stedman (10); según esta referencia, para obtener 1cm^2 de película centelladora con un espesor aproximado de 0,8 mm, se requieren 50 mg de LiF, 100 mg de ZnS:Ag, y 50 mg de "Lucite" (nombre comercial del PMMA, también conocido como "acrílico"). Se parte de los tres componentes en polvo, con un tamaño de partícula de aproximadamente $12\text{ }\mu\text{m}$ y se moldea por conformado en caliente.

Es importante notar que el insumo más costoso de esta formulación es el LiF enriquecido, justamente por el esfuerzo que requiere el proceso de enriquecimiento. Una placa centelladora de $20\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ para uso en neutrografía tiene un valor comercial de unos USD 3.000, siendo gran parte de dicho valor correspondiente al costo del LiF enriquecido.

Para las películas centelladoras se buscan las siguientes características:

- Mínimo espesor compatible con adecuada eficiencia lumínica: un mayor espesor incrementa la carga de ^6LiF aumentando la probabilidad de detección de neutrones, pero también incrementa el costo del centellador dado que requiere una mayor cantidad de este componente; asimismo, una película más gruesa vuelve opaca la película centelladora a la luz generada en su interior, con lo cual es posible que los fotones generados en capas profundas sean absorbidos y no logren llegar al detector. Se menciona como límite un máximo de $25\text{ mg de ZnS por cm}^2$, a partir del cual la eficiencia comienza a disminuir (3).
- Alta homogeneidad: especialmente para aplicaciones de neutrografía, es importante que la carga inorgánica de la película centelladora esté distribuida homogéneamente para que el centelleo sea a su vez homogéneo y no distorsione la imagen.

Con el fin de obtener películas finas, la aplicación debe ser realizada sobre un sustrato que otorgue una adecuada rigidez mecánica. Para ello se optó por utilizar una placa de aluminio de 1,5 mm de espesor, tal como la utilizada en las placas centelladoras comerciales.

Se decidió entonces preparar una mezcla de LiF enriquecido y ZnS:Ag en proporción 1:2 en peso (1 mg LiF por cada 2 mg ZnS:Ag), la cual fue mezclada en distintas relaciones con el polímero aglutinante. Las imágenes de la Figura 6-1, obtenidas mediante SEM permiten apreciar la morfología y tamaños de las partículas de la mezcla, luego de ser molida manualmente en mortero de ágata:

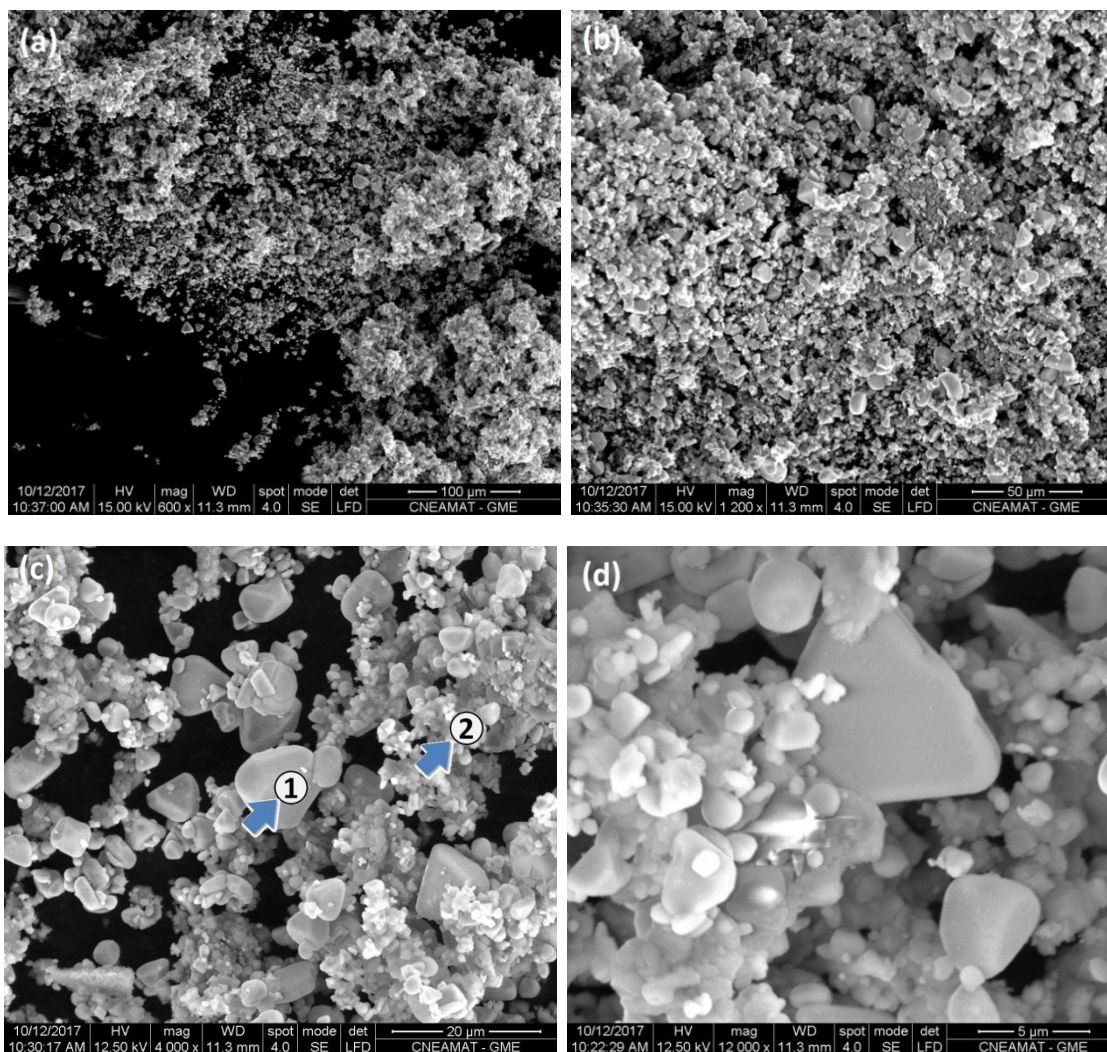


Figura 6-1: (a), (b), (c), (d): Imágenes obtenidas mediante SEM de la mezcla LiF y ZnS:Ag. En (c) la partícula indicada como (1) corresponde a ZnS:Ag mientras que la (2) corresponde a LiF

Las partículas más grandes corresponden a ZnS:Ag, mientras que las partículas más pequeñas a cristales de LiF.

El polímero utilizado como aglutinante (Paraloid, marca comercial de Dow Chemical) fue obtenido tanto en forma de pellets como en forma de barniz, disuelto en tolueno (aproximadamente 30% en peso de polímero, lo cual corresponde a 20% en volumen de polímero sólido).

Se evaluó adicionar el polímero en forma de polvo, para luego preparar las películas mediante conformado en caliente, pero dicha técnica hubiera requerido moler los pellets de polímero a un tamaño micrométrico. Se prefirió preparar una suspensión de la mezcla de LiF enriquecido y ZnS:Ag, en el barniz. Variando la dilución del barniz fue posible controlar la viscosidad y el tiempo de secado de la película.

Es importante destacar que tanto el LiF como el ZnS son insolubles en agua y en solventes orgánicos. La viscosidad del polímero disuelto en tolueno en la proporción estándar utilizada ($\approx 30\%$ en peso de polímero) es similar a la de un barniz comercial, pero los sólidos de LiF y ZnS:Ag suspendidos decantan rápidamente (a los 30 segundos ya

se advierte a simple vista). La técnica de ultrasonificación no resultó efectiva para el mezclado y homogeneización de la suspensión, por lo cual se debió recurrir al mezclado con agitador manual. Reducir la proporción de solvente respecto de polímero para aumentar la viscosidad tampoco produjo buenos resultados ya que dificulta el manejo y aplicación posterior de la suspensión.

Para subsanar este problema convendría en el futuro explorar una disminución del tamaño de las partículas de la carga inorgánica, utilizando un molino de bolas, eventualmente combinado con el uso de emulsionantes, o bien directamente buscar la síntesis de los compuestos utilizados en forma de nanopartículas.

Para las suspensiones de LiF y ZnS:Ag en barniz de Paraloid, se decidió probar las siguientes técnicas de aplicación, para determinar cuál ofrecía mejores resultados para la fabricación de prototipos orientados a la obtención de imágenes con neutrones (neutrografía):

- Aplicación con pipeta sobre el sustrato
- Aplicación con aerógrafo
- Aplicación de la mezcla de LiF y ZnS:Ag en polvo sobre el polímero en caliente

En las siguientes secciones se analizarán las características relevantes de cada una de estas técnicas, y se discutirán los resultados obtenidos para cada una.

6.1. TÉCNICAS DE APLICACIÓN DE PELÍCULAS

6.1.1. APLICACIÓN CON PIPETA

Esta técnica consiste en aplicar la suspensión mediante una micropipeta en forma continua, de manera de cubrir sin interrupciones la superficie del sustrato, según el esquema mostrado en la Figura 6-2:

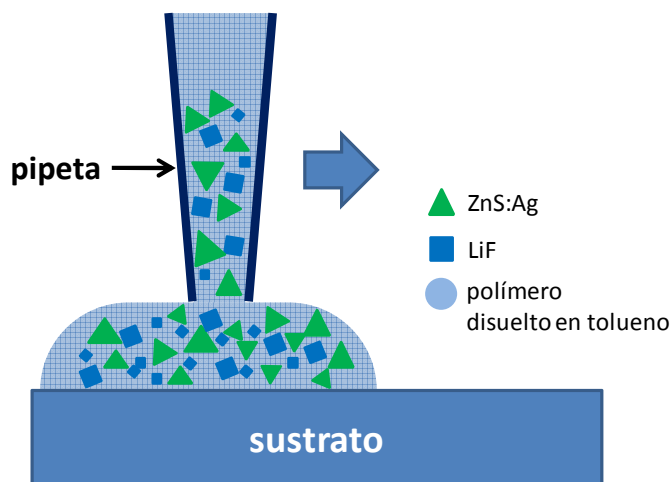


Figura 6-2: Aplicación con pipeta

Utilizando el barniz en su dilución estándar (30% en peso de polímero), e incluso con una dilución adicional de 1:1 en volumen (1 parte en volumen de tolueno por cada parte de barniz) se logró una viscosidad tal que hacía innecesario el uso de una máscara o barrera de contención, ya que cuidadosamente aplicada, la suspensión no rebasaba el

borde del sustrato, formando un menisco. A diluciones mayores, sin embargo, la suspensión tenía baja viscosidad y fácilmente fluía fuera de la placa.

6.1.2. APLICACIÓN CON AERÓGRAFO

Esta técnica consiste en la aplicación de la suspensión mediante un aerógrafo, el cual, con un chorro de aire comprimido, proyecta gotas muy pequeñas de la suspensión desde una boquilla sobre el sustrato, tal como se muestra en la Figura 6-3:

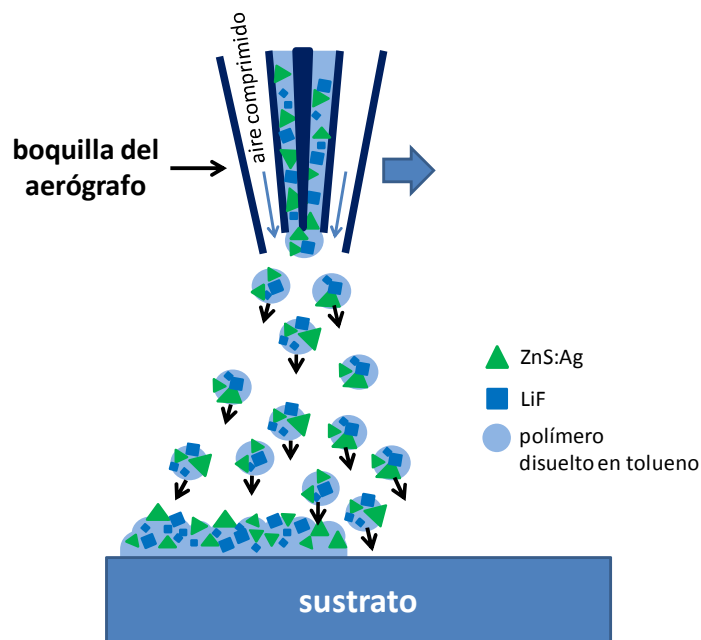


Figura 6-3: Aplicación con aerógrafo

En esta técnica, además de la destreza para rociar el sustrato en forma homogénea, manteniendo una distancia adecuada, es crítico el grado de dilución del barniz: para la dilución estándar, el solvente se secaba demasiado rápido y la superficie resultaba notoriamente granulada, también era frecuente el bloqueo de la boquilla con polímero solidificado. Luego de varios ensayos, y con una dilución adicional de 2:1 en volumen (2 partes en volumen de tolueno por cada parte en volumen de barniz), se lograron películas de aspecto homogéneo.

6.1.3. APLICACIÓN EN FORMA DE POLVO SOBRE POLÍMERO

Esta técnica está descripta en la bibliografía (33) y detallada en una patente (35). Básicamente se trata de recubrir el sustrato con una película de polímero (aplicando el barniz con pipeta o aerógrafo), y una vez evaporado el solvente, calentar el sustrato a unos 200°C de manera que el polímero se ablande y presente cierta adherencia, sin llegar a fundirse; a continuación se espolvorea la carga inorgánica sobre la superficie del polímero, y se esparce homogéneamente con la ayuda de un pincel suave, como se esquematiza en la Figura 6-4:

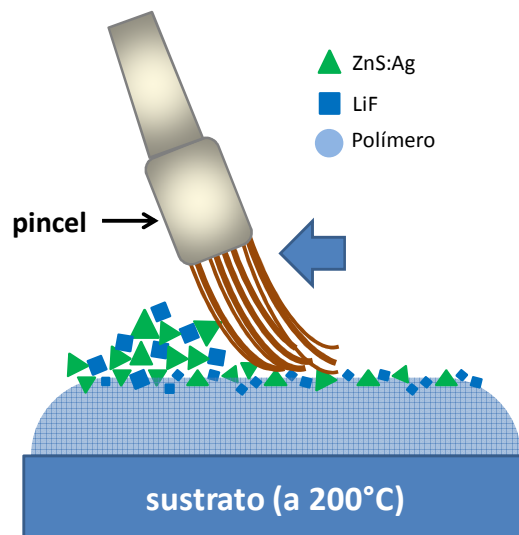


Figura 6-4: Aplicación en forma de polvo sobre polímero

De esta manera, se logra la adhesión de una capa muy fina de partículas inorgánicas al polímero, prácticamente una monocapa de partículas. Si se mantiene la temperatura, en teoría las partículas adheridas lentamente se sumergirán en la superficie del polímero, y eventualmente podría aplicarse una siguiente capa de partículas (35). También es posible aplicar otra capa de polímero y repetir la aplicación; en los ensayos realizados se prefirió esta última opción.

6.2. PREPARACIÓN DE PLACAS CENTELLADORAS PARA OBTENCIÓN DE IMÁGENES

Luego de ensayos preliminares realizados con el fin de adquirir experiencia práctica en los distintos métodos de aplicación, se decidió preparar nueve placas de 4 cm x 3 cm y 1,5 mm de espesor (placas A), con el objetivo de probarlas en la instalación de neutrografía del RA-6 (CAB-CNEA). Sobre dichas placas se aplicaron películas centelladoras con los métodos mencionados anteriormente, y con distintas proporciones de los componentes.

Una vez aplicadas las películas, se cortó una tira de 1 cm x 3 cm de cada placa, que fue retenida como muestra para realizar ensayos complementarios. De esta manera, el tamaño final de las placas enviadas al RA-6 era de 3 cm x 3 cm.

Las películas depositadas fueron caracterizadas midiendo su masa, espesor (utilizando un medidor de espesores Mahr Federal modelo $\mu\text{max}\mu\text{m XL}$), y obteniendo imágenes SEM para observar su microestructura.

6.2.1. PELÍCULAS APLICADAS CON PIPETA

Se prepararon tres placas de aluminio de 4 cm x 3 cm (área 12 cm²), y se aplicaron mediante pipeta, las suspensiones detalladas en la Tabla 6-1:

Tabla 6-1: Suspensiones aplicadas con pipeta

Placa	Volumen barniz (ml)	Dilución adicional barniz ^a	Volumen barniz diluido (ml) ^b	LiF (mg) ^b	ZnS:Ag (mg) ^b	Polímero (mg) ^b	Capas
A-1	1	-	1	72	144	172	1
A-4	0,75	1:1	1,5	90	180	132	2
A-7	0,75	1:1	1,5	72	144	143	3

^a La dilución adicional del barniz se expresa como partes en volumen de tolueno por cada parte en volumen de barniz

^b Se consigna volumen total de barniz diluido, y carga inorgánica y de polímero en la suspensión preparada; los volúmenes y masas efectivamente aplicados son menores debido a pérdidas.

En el caso de la placa A-1 se buscó depositar aproximadamente 6 mg/cm² de LiF enriquecido, 12 mg/cm² de ZnS:Ag, y 14 mg/cm² de polímero. Las cantidades de LiF y ZnS:Ag fueron proporcionales a la fórmula de Stedman, tomando en cuenta que los valores reportados en ésta permitían obtener una película de 0,8 mm (800 µm); en nuestro caso, fueron ajustados para obtener una película de aproximadamente 100 µm. Por practicidad, se realizó la suspensión en 1 ml de barniz a la dilución estándar; en las pruebas preliminares se había comprobado que, dada su viscosidad, dicho volumen se podía aplicar sin máscaras o barreras de contención en una placa de 4 cm x 3 cm. Esta decisión llevó a que la masa de polímero fuera un poco más del doble de la proporcional a la fórmula de Stedman.

Para la placa A-4 se buscó incrementar la carga inorgánica respecto a la A-1, reduciendo la cantidad de polímero, y para la placa A-7 se mantuvo la misma carga inorgánica, reduciendo algo la cantidad de polímero. En estos dos últimos casos se debió incrementar la dilución.

En los casos de las placas A-4 y A-7, dado que la suspensión era menos viscosa, fue aplicada en dos y tres capas respectivamente, con secado intermedio. En la Tabla 6-2 se muestran las características de las películas obtenidas:

Tabla 6-2: Características de películas aplicadas con pipeta

Placa	Espesor (µm) ^a	Peso total película (mg)	LiF (mg/cm ²)	ZnS:Ag (mg/cm ²)	Polímero (mg/cm ²)	Apariencia de la película
A-1	232 ± 103	263	4,0	7,9	10,1	Brillante en toda su extensión, poco homogénea
A-4	288 ± 56	288	5,4	10,8	7,9	Mate en el centro, laterales brillantes, poco homogénea
A-7	259 ± 113	351	5,9	11,7	11,6	Idem A-4

^a El espesor fue medido en tres puntos de la placa, se consigna el promedio y la desviación estándar.

La masa total depositada estuvo entre el 66% y 98% de la masa de las suspensiones preparadas, sin tomar en cuenta el solvente. Las pérdidas corresponden a suspensión

remanente en el recipiente de preparación original y en las puntas de la micropipeta utilizada para la aplicación, y son mayores cuanto más viscosa (menos diluida) es la suspensión.

Como se puede apreciar en la Figura 6-5, la placa A-4 exhibe una diferencia de brillo notoria en distintas áreas de la película; lo mismo ocurrió en la placa A-7. La placa A-1 no mostró diferencias de brillo pero, al igual que las otras dos, mostró inhomogeneidades, aparentemente por aglomeración de la carga inorgánica en ciertas zonas, que producen una apariencia granulada.

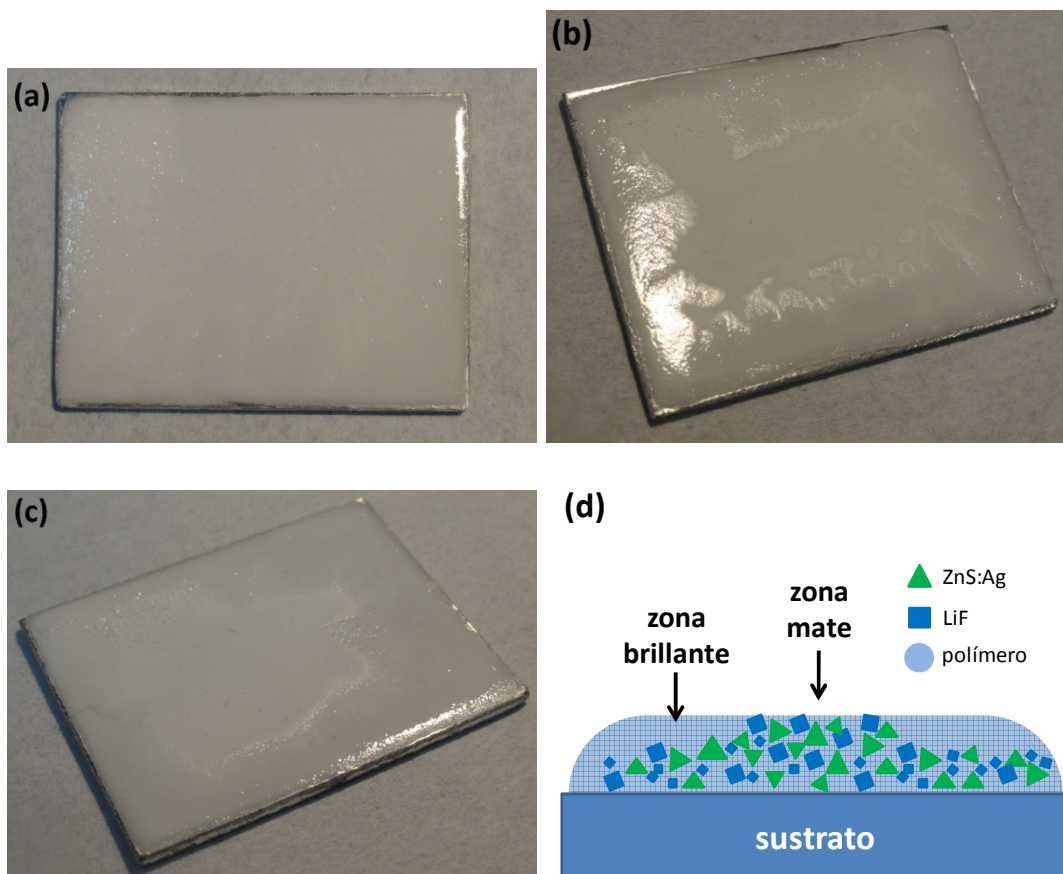


Figura 6-5: Aspecto superficial de las placas (a) A-1, (b) A-4, (c) A-7; (d) Esquema indicando una posible explicación de la diferencia en brillo de la superficie en las placas A-4 y A-7

Como se indica en la Figura 6-5 (d), es posible que la diferencia de brillo en las placas A-4 y A-7 se deba a que en las zonas brillantes, la carga inorgánica es menor y ha decantado sobre el sustrato, dejando una capa de polímero con menor carga en la superficie, mientras que en las zonas mate, la carga inorgánica es mayor y está homogéneamente mezclada con el polímero en todo el espesor de la película.

Ya durante la aplicación se percibían diferencias de contenido de carga inorgánica en la suspensión, dado que los sólidos en suspensión decantan, tanto dentro de la pipeta como en la película.

En la imagen obtenida mediante SEM de la Figura 6-6, se evidencia que en la superficie de una zona brillante y homogénea (en la placa A-1) prácticamente no sobresalen partículas de carga inorgánica:

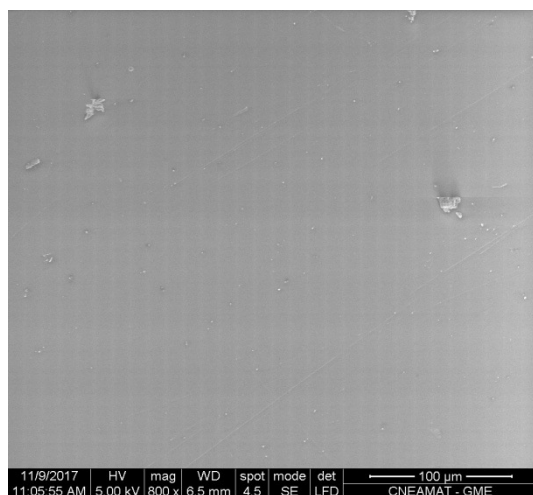


Figura 6-6: Imagen SEM de la placa A-1

Los ensayos realizados permitieron confirmar que la aplicación con pipeta tiene sus limitaciones para obtener buena homogeneidad, salvo en pequeñas superficies (1 a 5 cm²). Puede ser útil por lo tanto para la preparación de pequeñas placas orientadas a la detección de neutrones, como se verá más adelante, pero no para la fabricación de placas orientadas a la obtención de imágenes (neutrografía).

6.2.2. PELÍCULAS APLICADAS CON AERÓGRAFO

Sobre otras tres placas de aluminio de 4 cm x 3 cm, se aplicaron mediante aerógrafo, las suspensiones detalladas en la Tabla 6-3:

Tabla 6-3: Suspensiones aplicadas con aerógrafo

Placa	Volumen barniz (ml)	Dilución adicional barniz ^a	Volumen barniz diluido (ml) ^b	LiF (mg) ^b	ZnS:Ag (mg) ^b	Polímero (mg) ^b	Capas
A-6	1	2:1	3	144	289	158	2
A-8	0,5	2:1	1,5	73	145	88	1
A-9	2	2:1	6	144	289	321	2

^a La dilución adicional del barniz se expresa como partes en volumen de tolueno por cada parte en volumen de barniz

^b Se consigna volumen total de barniz diluido, y carga inorgánica y de polímero en la suspensión preparada; los volúmenes y masas efectivamente aplicados son menores debido a pérdidas.

En el caso de la placa A-6 se buscó depositar aproximadamente 12 mg/cm² de LiF, 24 mg/cm² de ZnS:Ag, y 12 mg/cm² de polímero, todas cantidades proporcionales a la fórmula de Stedman, para lograr una película de aproximadamente 200 μm de espesor. La película fue aplicada en dos capas con secado intermedio.

Para la placa A-8 se aplicó una sola capa con las mismas proporciones de carga inorgánica y polímero, por lo cual la cantidad de cada componente fue aproximadamente la mitad que para la placa A-6. Finalmente, para la placa A-9 se aplicaron dos capas con secado intermedio, con la misma carga inorgánica y aproximadamente el doble de polímero que la placa A-6.

Para que la suspensión fuera suficientemente fluida para poder ser aplicada con aerógrafo, se debió recurrir en todos los casos a una dilución adicional de 2 partes en volumen de tolueno por cada parte en volumen de barniz. En la Tabla 6-4 se resumen las características de las películas obtenidas:

Tabla 6-4: Características de las películas aplicadas con aerógrafo

Placa	Espesor (μm) ^a	Peso total película (mg)	LiF (mg/cm ²)	ZnS:Ag (mg/cm ²)	Polímero (mg/cm ²)	Apariencia de la película
A-6	119 $\pm$ 83	96	2,0	3,9	2,2	Rugosa, medianamente homogénea
A-8	202 $\pm$ 92	94	1,9	3,7	2,3	Rugosa, muy homogénea
A-9	228 $\pm$ 117	204	3,2	6,5	7,3	Algo rugosa, muy homogénea

^a El espesor fue medido en tres puntos de la placa, se consigna el promedio y la desviación estándar.

La masa total depositada representó sólo entre 16% y 31% de la masa de las suspensiones preparadas, sin tomar en cuenta el solvente. Las pérdidas corresponden a suspensión proyectada fuera del sustrato, y depósitos en los bordes de la boquilla y conductos del aerógrafo. Para placas de mayor superficie, es esperable que la proporción de pérdidas sea menor, debido a la menor incidencia de la suspensión proyectada fuera del sustrato.

Llamativamente no se observaron grandes diferencias entre la masa depositada en las placas A-6 y A-8; teóricamente, en el caso de la placa A-6 se hubiera debido depositar aproximadamente el doble que en la A-8; las pérdidas en el caso de la placa A-6 pueden deberse al bloqueo frecuente de la boquilla del aerógrafo debido a aglomeración de partículas.

Como se puede apreciar en la Figura 6-7, la superficie de la placa A-9 resultó la más homogénea a la vista. Un factor que puede haber contribuido es el incremento en la proporción de polímero respecto de las placas A-6 y A-8. En la placa A-6 resaltan zonas con mayor carga inorgánica que otras (notar el efecto de una gota gruesa proyectada por bloqueo de la boquilla del aerógrafo), y tanto en la A-6 como A-8 son notorios algunos aglomerados de partículas.

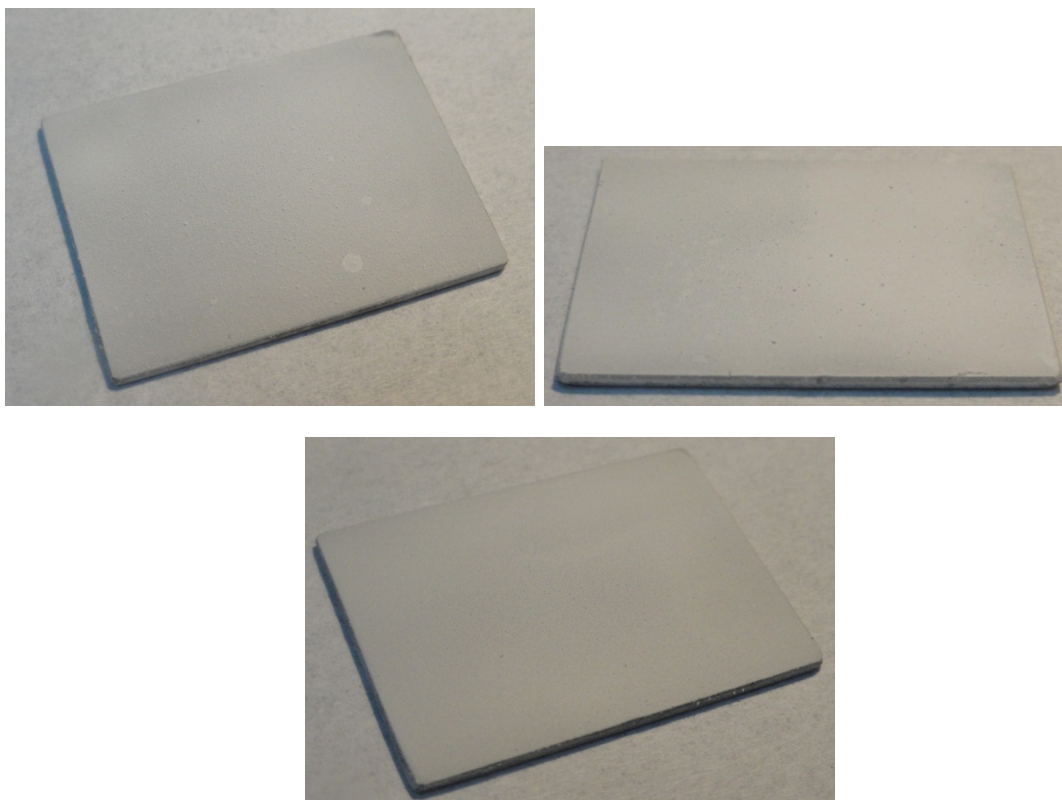


Figura 6-7: Aspecto superficial de las placas (a) A-6, (b) A-8, (c) A-9

En la imagen obtenida mediante SEM de la Figura 6-8 se advierte que a nivel microscópico, la superficie de la película de la placa A-8 es muy irregular.

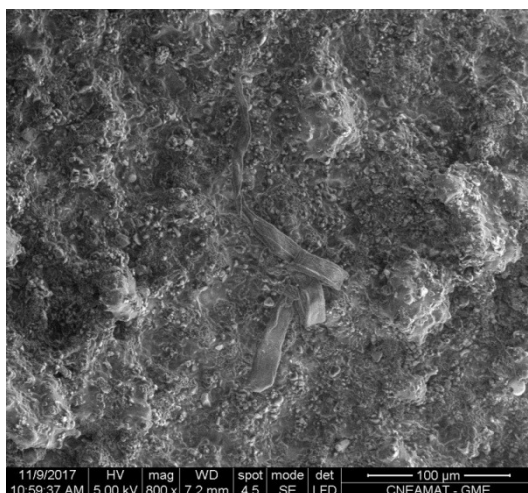


Figura 6-8: Imagen SEM de la placa A-8

La película formada parece tener muchas cavidades, lo que lleva a pensar en la conveniencia de incrementar la proporción de polímero, tal como se hizo en la placa A-9, para obtener una matriz más compacta.

La técnica de aplicación con aerógrafo resultó la más práctica para obtener películas razonablemente homogéneas y con una carga inorgánica adecuada, por lo cual resulta la preferida para la fabricación de pantallas centelladoras en tamaños orientados a obtención de imágenes (neutrografía), en el orden de las decenas de cm^2 .

Para mejorar aún más la homogeneidad de la aplicación con esta técnica sería interesante explorar el uso de sistemas automatizados de aplicación de tipo "chorro de tinta" (*inkjet*). Un factor crítico en esta técnica es evitar la decantación de los sólidos, que pueden obturar conductos y boquillas de aplicación, lo cual requiere la agitación constante de la suspensión o bien explorar aditivos emulsionantes, tal lo ya mencionado.

6.2.3. PELÍCULAS APLICADAS EN FORMA DE POLVO SOBRE POLÍMERO

Finalmente, sobre otras tres placas de aluminio de 4 cm x 3 cm, se aplicó una capa de polímero en forma de barniz, y una vez evaporado el solvente, se calentaron de a una por vez en un horno a 200°C. Luego de estabilizarse la temperatura durante 30 minutos, se distribuyó la carga inorgánica en polvo sobre la superficie con la ayuda de un pincel, con lo cual una parte de la carga inorgánica se adhirió a la película. En la Tabla 6-5 se indican los detalles de los compuestos aplicados para cada placa:

Tabla 6-5: Compuestos aplicados en forma de polvo sobre el polímero

Placa	Aplicación polímero	Carga aplicada	Carga adherida ^b
A-3	Con aerógrafo 2 ml barniz en dilución 1:1 ^a Total 4 ml	72 mg LiF + 144 mg ZnS:Ag Total 216 mg	42 mg
A-10	Con pipeta 0,5 ml barniz sin dilución adicional	Total 183 mg	34 mg
A-11 Paso 1	Con pipeta 0,5 ml barniz sin dilución adicional	50 mg LiF	40 mg LiF
A-11 Paso 2	Con aerógrafo 1 ml barniz en dilución 1:1 ^a Total 2 ml	182 mg ZnS:Ag	87 mg ZnS:Ag

^a La dilución adicional del barniz se expresa como partes en volumen de tolueno por cada parte en volumen de barniz

^b La carga adherida se calculó por diferencia de masa entre la carga aplicada y la no adherida; ésta última se recuperó realizando la aplicación con la placa colocada sobre un papel de mayor tamaño, que permitió recolectar el sobrante.

En el caso de la placa A-3 se aplicó carga inorgánica en la proporción utilizada en la fórmula de Stedman (2 mg de ZnS:Ag por cada mg de LiF). La cantidad total de carga inorgánica correspondía a 6 mg/cm² de LiF y 12 mg/cm² de ZnS:Ag. La carga inorgánica adherida, calculada por diferencia de masa entre la carga aplicada y la recuperada, fue alrededor del 20% de la masa aplicada. En el caso de la placa A-3 el polímero fue aplicado con aerógrafo, mientras que en el caso de la placa A-10 el polímero fue aplicado con pipeta; sobre ésta última, una vez seca y en caliente, se aplicó la mezcla en polvo remanente de la placa A-3, resultando una proporción de masa adherida similar al caso anterior (18% de la masa aplicada).

La película de la placa A-11 fue aplicada en dos pasos: en el primer paso se depositó solamente LiF sobre una capa de polímero aplicada con pipeta; una vez enfriada la placa, se aplicó una segunda capa de polímero con aerógrafo, y sobre ésta, una vez seca y en caliente, se aplicó sólo ZnS:Ag. La proporción de masa adherida respecto de la aplicada fue

mucho mayor para el LiF que para el ZnS:Ag (80% versus 48% de la masa aplicada, respectivamente), esto probablemente esté vinculado con la dispersión de los tamaños de partícula.

En todos los casos, se aplicó una última capa de polímero con aerógrafo (1 ml de barniz disuelto en 1 ml de tolueno) para fijar las partículas de carga inorgánica que no estuvieran bien adheridas. En la Tabla 6-6 se exhiben las características de las películas obtenidas:

Tabla 6-6: Características de las películas aplicadas en forma de polvo sobre el polímero

Placa	Espesor (μm) ^a	Peso total película (mg)	LiF (mg/cm^2)	ZnS:Ag (mg/cm^2)	Polímero (mg/cm^2)	Apariencia de la película
A-3	107 ± 9	222	0,9	1,7	15,9 ^b	Mate, lisa, muy homogénea
A-10	252 ± 10	152	0,7	1,4	10,6	Idem
A-11	180 ± 12	134	1,5	3,2	6,4	Idem

^a El espesor fue medido en tres puntos de la placa, se consigna el promedio y la desviación estándar.

^b Valor estimado.

A partir de los resultados obtenidos es evidente que el método logra películas muy finas, de muy alta homogeneidad, y con una superficie muy lisa (notar la muy baja dispersión del espesor), ya que se adhieren preferentemente las partículas más finas, evitando los aglomerados. En las imágenes de la Figura 6-9 se puede observar lo mencionado.

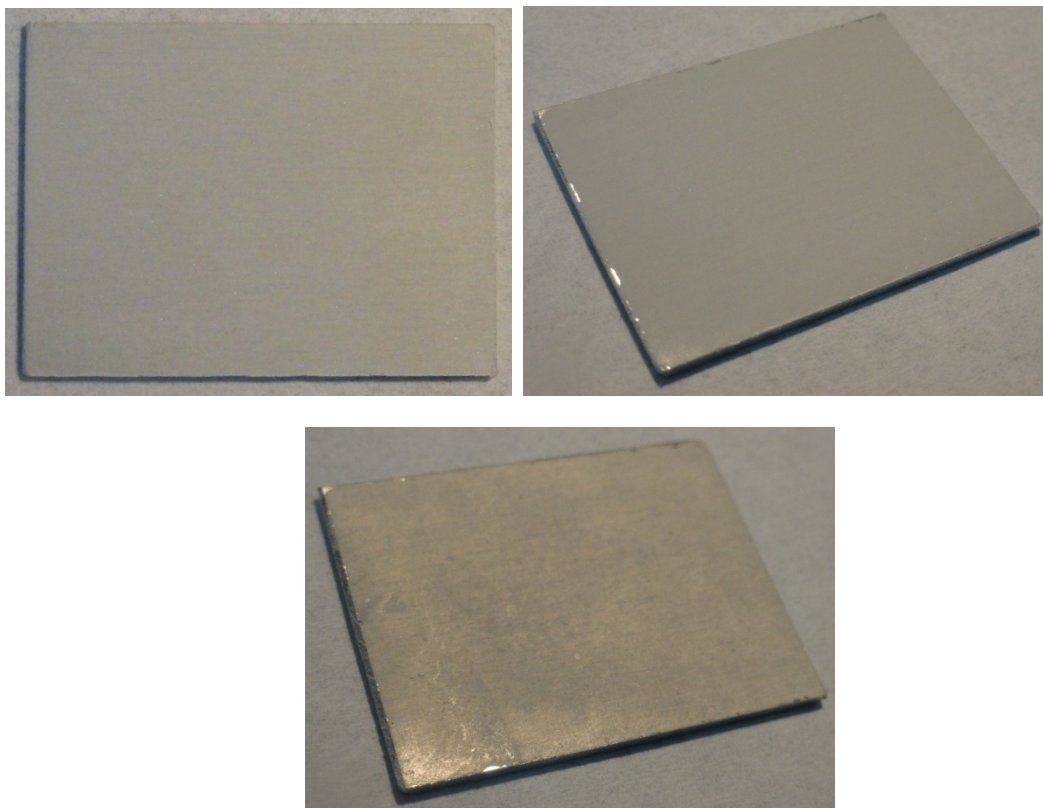


Figura 6-9: Aspecto superficial de las placas (a) A-3, (b) A-10, (c) A-11 (sólo con la primera capa de LiF, antes de aplicar la segunda capa de ZnS:Ag)

Como se ve en la Figura 6-10, las partículas de carga inorgánica adheridas al polímero tienen tamaños muy similares, y quedan homogéneamente distribuidas; sin embargo, no se aprecia un cubrimiento completo de la superficie.

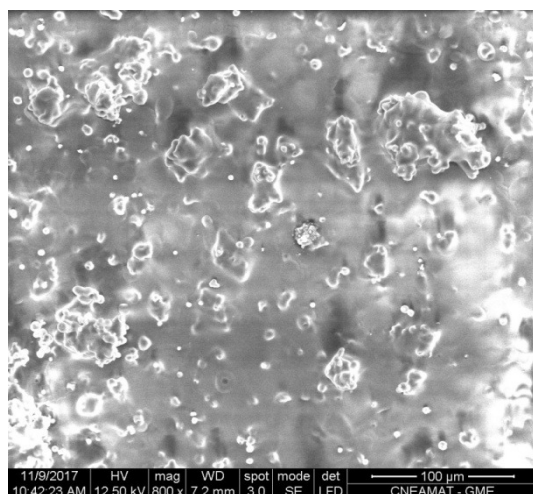


Figura 6-10: Imagen SEM de la placa A-11

Pese a la ventaja que supone la obtención de películas muy finas y homogéneas, la mayor desventaja de la técnica de aplicación en polvo sobre polímero resulta en la baja cantidad de carga inorgánica adherida en cada aplicación, y la laboriosidad de la misma.

6.3. PREPARACIÓN DE PLACAS CENTELLADORAS PARA DETECCIÓN DE NEUTRONES

En colaboración con el Dr. Federico Izraelevitch (Instituto Dan Beninson - CAE-CNEA) se realizaron ensayos sobre prototipos de placas centelladoras, para evaluar su desempeño como detectores de neutrones.

Para tal fin, además de aprovechar las muestras remanentes de 1 cm x 3 cm de las placas orientadas a obtención de imágenes (placas A), se prepararon nuevas placas de aluminio de 1 cm x 1 cm y 1,5 mm de espesor (placas B), sobre las cuales se aplicaron con pipeta, suspensiones de distinta composición. En la Tabla 6-7 se resumen las características finales de las películas aplicadas:

Tabla 6-7: Características de las películas aplicadas en las placas B-1 a B-8

Placa	Polímero		Compuesto fluorescente		Captura neutrónica	
	Nombre	mg/cm ²	Especie	mg/cm ²	Especie	mg/cm ²
B-1	EJ-200 ^a	12	EJ-200 ^a	N/A	--	--
B-2		12			LiF enriq	3
B-3		12			LiF nat	10
B-4		12			LiF nat	20
B-5		35			LiF enriq	5
B-6		35			LiF nat	30
B-7	Paraloid ^b	52	ZnS:Ag	10	LiF enriq	5
B-8		52	ZnS:Mn	10	LiF enriq	5

^a El compuesto EJ-200 (Eljen Technology) es un polímero intrínsecamente centellador: es una matriz de PVT (poli-vinil tolueno, con fluorescencia en el rango UV) con aditivos para que emita luz visible. Para la preparación de la suspensión se disolvió un bloque sólido de EJ-200 de 1 cm³ en 9 ml de tolueno.

^b Se utilizó el mismo barniz de Paraloid que para las placas A, sin dilución adicional.

Como se ve, en este caso se decidió probar el desempeño del polímero centellador comercial EJ-200 mencionado en la sección 5.5.2, utilizando distintas proporciones de LiF natural y enriquecido como compuesto de captura neutrónica. La intención era verificar si se lograba una eficiencia aceptable con LiF natural, lo cual disminuye el costo del centellador ya que se evita el costoso proceso de enriquecimiento de Li.

Asimismo se buscó verificar el desempeño del compuesto centellador inorgánico ZnS:Mn preparado según lo visto en la sección 5.5.1, para comparar con el ZnS:Ag comercial. El aspecto de las placas B-1 a B-8 se puede apreciar en la Figura 6-11:



Figura 6-11: Aspecto de las placas B-1 a B-8

En la placa B-1 sólo se buscó corroborar la transparencia de la película aplicada, por esa razón no tiene carga inorgánica. En la imagen de la Figura 6-11 se aprecia que el incremento de proporción de carga inorgánica respecto al polímero causa la aparición de aglomerados e irregularidad en la superficie. Sin embargo, esto no debería constituir un problema grave para la detección de neutrones, salvo que perjudique el acoplamiento óptico al fotodetector utilizado.

7. PRUEBA DE LOS CENTELLADORES EN FUENTES DE NEUTRONES

Las placas centelladoras preparadas con las técnicas mencionadas en la sección 6, fueron probadas en distintas fuentes de neutrones. En lo que sigue se detallarán las pruebas realizadas y los resultados obtenidos.

7.1. PRUEBA DE LOS CENTELLADORES PARA OBTENCIÓN DE IMÁGENES

Las nueve placas A, preparadas según lo indicado en 6.2 orientadas a la obtención de imágenes, fueron probadas en la línea de neutrografía del RA-6 (CAB-CNEA). El funcionamiento de una línea de neutrografía se indica esquemáticamente en la Figura 7-1:

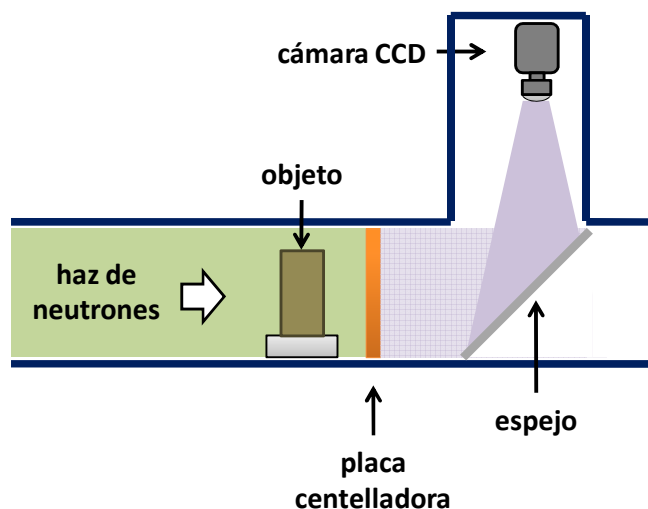


Figura 7-1: Esquema de funcionamiento de una línea de neutrografía

Luego de su interacción con el objeto, los neutrones producen una imagen en la placa centelladora, que es adquirida por una cámara CCD, luego de ser reflejada por un espejo (o por un conjunto de espejos, en una disposición tipo "periscopio" en el caso particular del RA-6) con el objeto de situar la cámara fuera del haz de neutrones.

El flujo de neutrones térmicos en la línea de neutrografía del RA-6 es del orden de $10^6 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Para obtener una única imagen se utiliza un tiempo de exposición de entre 15 y 20 segundos, y por lo general se toman entre 5 y 10 imágenes consecutivas para luego calcular la mediana de todas las imágenes, con lo que se disminuye el ruido estadístico, obteniendo una imagen de mayor nitidez.

En la Figura 7-2 se puede apreciar el aspecto final de las placas centelladoras enviadas para la prueba (placas A); se evidencian algunos defectos ocasionados por el manipuleo durante el recorte a la medida final de 3 cm x 3 cm (punto en la placa A-8 y bordes mellados en otras placas).

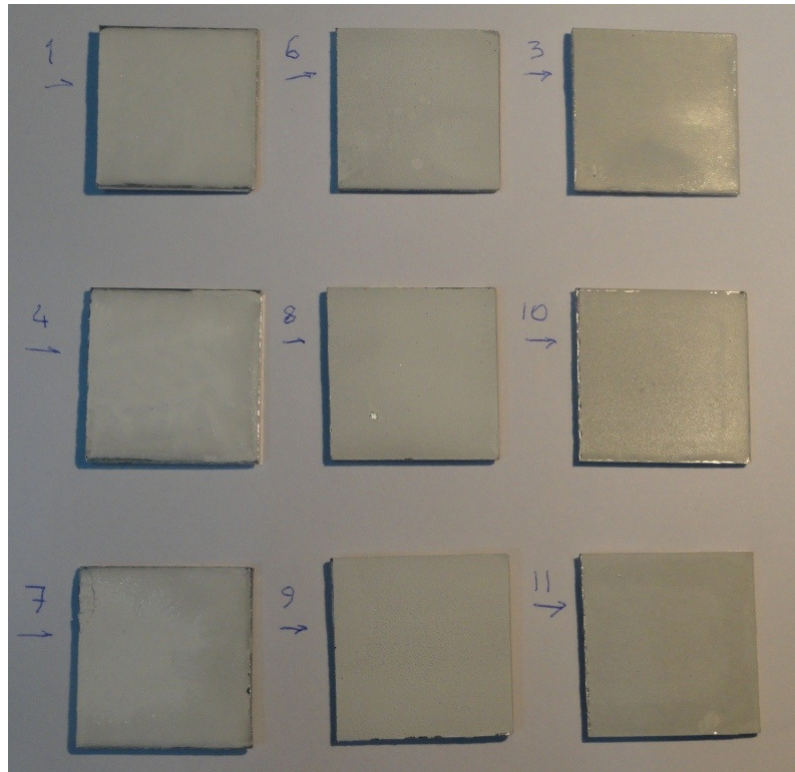


Figura 7-2: Aspecto de las nueve placas centelladoras utilizadas en la prueba

En primer lugar, se ubicaron las nueve placas en la posición objeto de la línea de neutrografía, en un marco de cartón corrugado con orificios calados de aproximadamente 2,5 cm x 2,5 cm (tamaño algo menor que cada placa), y se tomaron imágenes utilizando una placa centelladora comercial. Esto permite evaluar el grado de absorción de neutrones que presentan las placas centelladoras. La mediana de 10 imágenes individuales es mostrada en la Figura 7-3. El cuadrado negro cerca de la esquina inferior derecha de la figura corresponde a una placa de cadmio de 1 mm de espesor, que sirve como referencia de orientación de las muestras y a la vez como patrón de comparación de absorción de neutrones (la absorción de neutrones térmicos por parte del Cd es prácticamente 100%, por la muy alta sección eficaz de absorción que presenta el isótopo ^{113}Cd con abundancia natural 12,3% atómica).

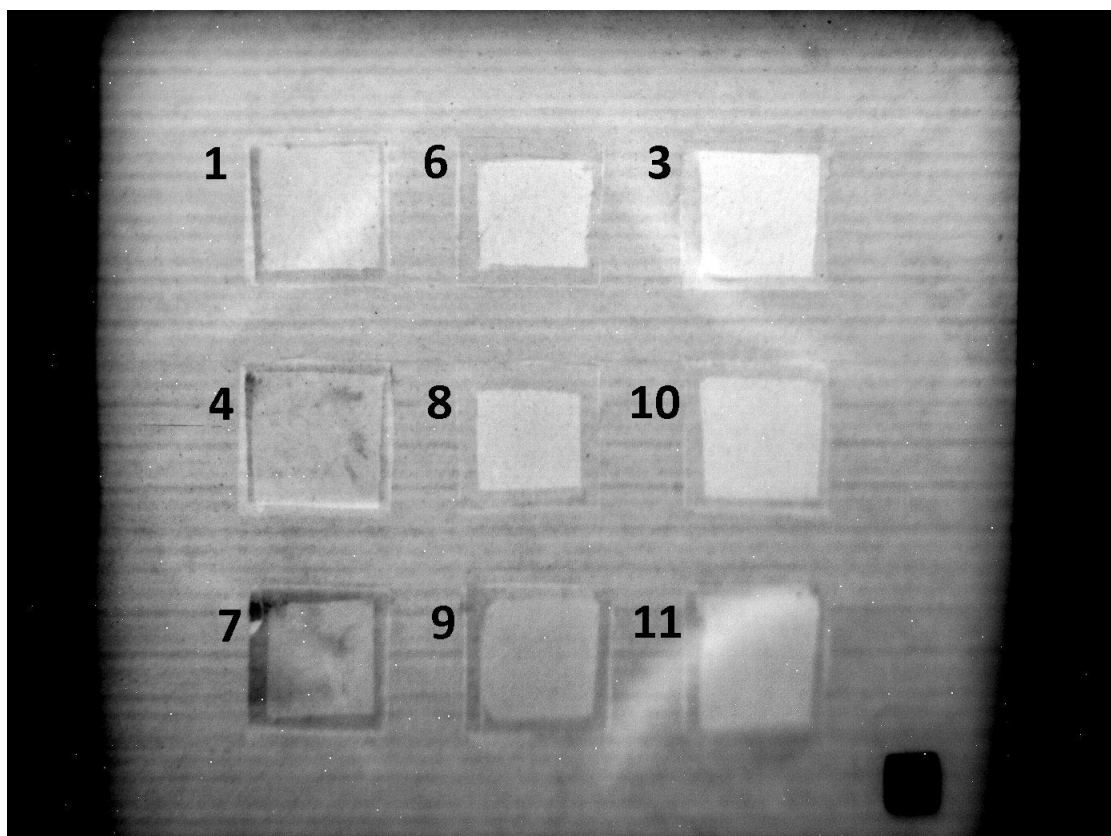


Figura 7-3: Imagen obtenida con una placa centelladora comercial, de las placas A colocadas en posición objeto, sin procesar (mediana de 10 imágenes individuales).

La similar tonalidad de las placas A-6, A-8 y A-9 (aplicación con aerógrafo) con respecto a las placas A-3, A-10 y A-11 (aplicación en forma de polvo sobre polímero) indican similar grado de absorción neutrónica. Las placas A-1, A-4 y A-7 (aplicación con pipeta) muestran una tonalidad algo más oscura que todas las otras, indicando mayor absorción de neutrones, si bien hay cierta inhomogeneidad. Esto, indirectamente, da una idea de la distribución de ^6Li en las placas.

Las franjas horizontales que se advierten en la imagen corresponden al cartón corrugado, que dispersa neutrones debido a su contenido de hidrógeno. La imagen asimismo muestra marcas en forma de arco en zonas cercanas a las esquinas, que corresponden a distribución irregular del flujo neutrónico en el haz.

Para compensar las irregularidades del haz de neutrones y poder obtener alguna información cuantitativa, en neutrografía se trabaja con imágenes normalizadas. La imagen normalizada se obtiene aplicando la (ec. 10) para cada pixel de la imagen:

$$N = \frac{M - CO}{TL - CO} \quad (\text{ec. 10})$$

Donde N: imagen normalizada, M: imagen de la muestra sin procesar, CO: imagen de "campo oscuro", y TL: imagen de "tubo libre" (sin muestras colocadas en la posición objeto). Los valores de M, TL y CO corresponden a una escala relativa de grises, donde 0 corresponde a negro y 1 a blanco.

La imagen de campo oscuro (CO) se obtiene sin realizar irradiación con neutrones, por lo cual no debería haber fotones que lleguen a la cámara CCD. Cualquier valor distinto de

cero en un punto de dicha imagen es producto de ruido electrónico o píxeles fallados en el sensor CCD, es por esto que se adopta como piso de referencia y se sustrae de las imágenes M y TL en la (ec. 10).

La imagen de tubo libre (TL) se obtiene con una placa centelladora comercial, sin muestras colocadas en la posición objeto.

Se debe tener en cuenta que los valores de N en teoría deberían estar entre 0 y 1, dado que las imágenes M y TL son obtenidas bajo las mismas condiciones de tiempo de exposición y flujo neutrónico. Sin embargo, la (ec. 10) sólo contempla efectos de absorción pero no toma en cuenta efectos de dispersión (*scattering*) que también ocurren. Por esta razón pueden obtenerse en la imagen N, píxeles con valores de N mayores a 1.

En la imagen normalizada N, los tonos de gris obtenidos son relativos a la máxima intensidad de luz emitida cuando no hay muestras en la posición objeto. Por lo tanto, tonos más claros corresponden a menor absorción de neutrones en las muestras ensayadas (en nuestro caso, los prototipos de placas centelladoras).

Las imágenes fueron procesadas mediante el software ImageJ 1.50i²¹. En nuestro caso la imagen M de la muestra sin procesar corresponde a la Figura 7-3 presentada anteriormente. En la Figura 7-4 (a) se puede apreciar la imagen de campo oscuro (CO), mientras que en la Figura 7-4 (b) se muestra la imagen de tubo libre (TL), en la cual se ve claramente la inhomogeneidad del haz de neutrones, y algunas zonas sombreadas en la placa centelladora comercial. Cada imagen es la mediana de 10 imágenes individuales, excepto la imagen CO, que es la mediana de 5 imágenes individuales.

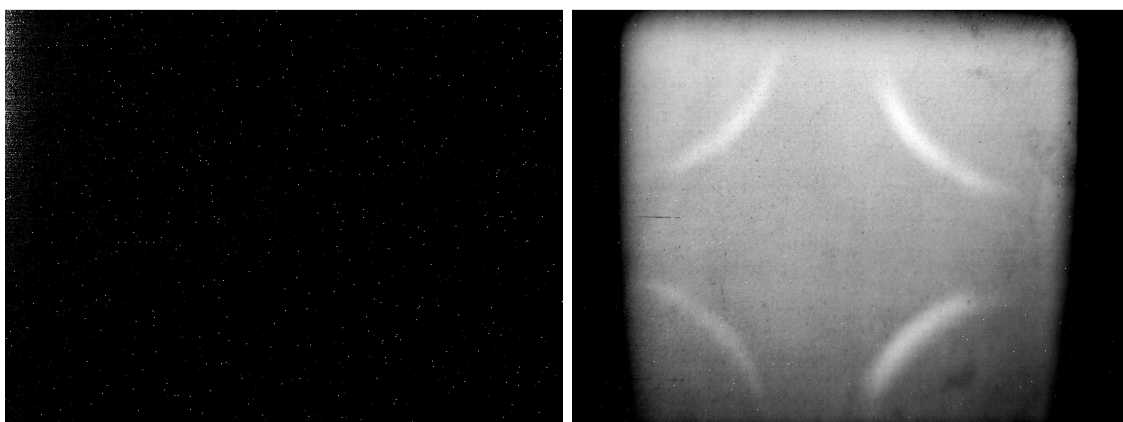


Figura 7-4: (a) Imagen de campo oscuro [CO], (b) Imagen de tubo libre [TL]

La imagen normalizada N, obtenida aplicando la (ec. 10), se muestra en la Figura 7-5, en la cual se advierte que se han eliminado las inhomogeneidades debidas al haz de neutrones.

²¹ El software ImageJ 1.50i, desarrollado por Wayne Rasband del National Institutes of Health, EEUU, se encuentra en el dominio público y puede ser descargado desde <http://imagej.nih.gov/ij>.

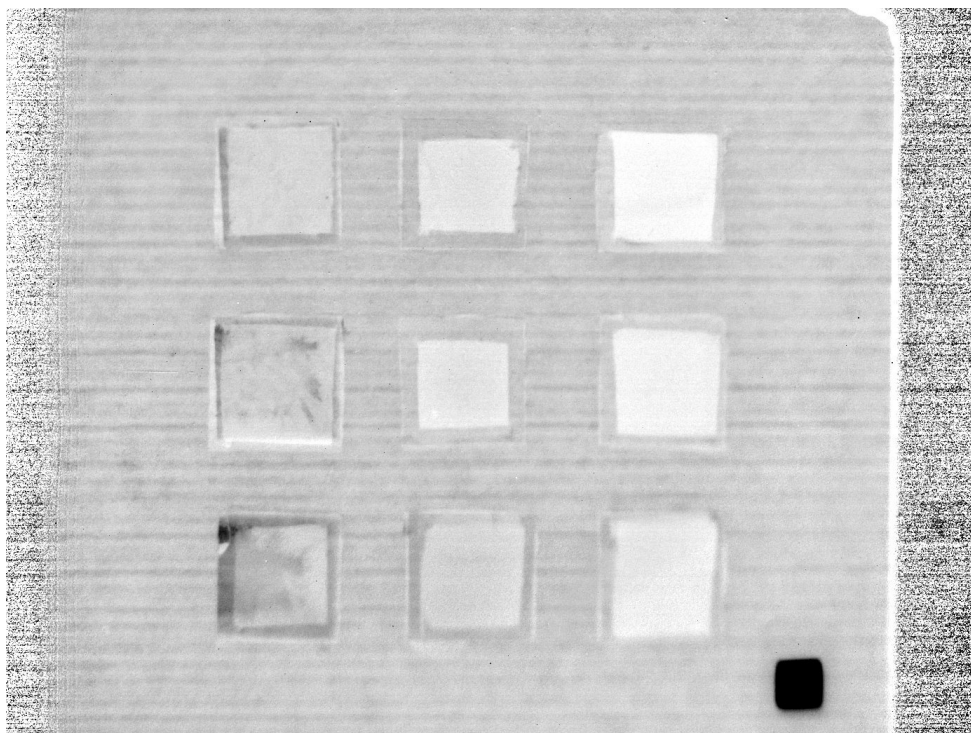


Figura 7-5: Imagen normalizada de las placas A

A partir de la imagen normalizada se analizaron datos cuantitativos de intensidades (promedio y desviación estándar), para las áreas mostradas en la Figura 7-6, que corresponden a zonas de las placas no enmascaradas por el marco de cartón corrugado, y al patrón de Cd.

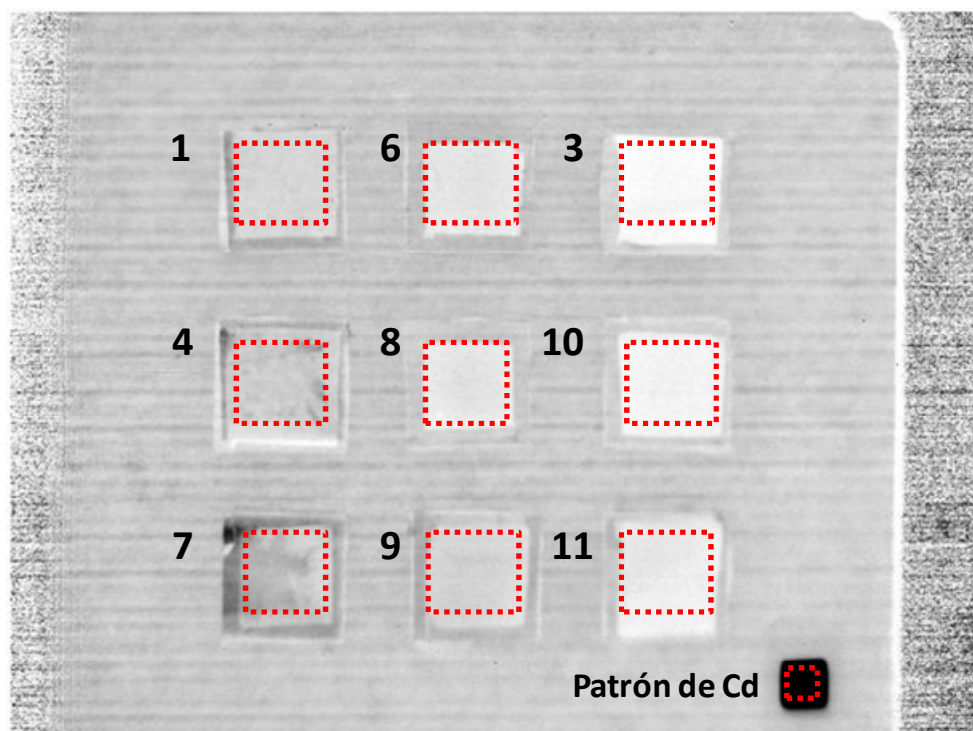


Figura 7-6: Imagen normalizada de las placas A, indicando las áreas para las cuales se analizaron datos cuantitativos de intensidad (ver Tabla 7-1).

Los resultados del análisis cuantitativo realizado con el software ImageJ sobre las áreas mostradas en la Figura 7-6 se resumen en la Tabla 7-1.

Tabla 7-1: Promedio y desviación estándar de intensidad en áreas seleccionadas de las placas A y Patrón de Cd

Técnica de aplicación	Placa	Intensidad normalizada (Promedio)	Intensidad normalizada (Desviación estándar)
Pipeta	A-1	1,006	0,005
	A-4	0,994	0,012
	A-7	0,982	0,017
Aerógrafo	A-6	1,021	0,006
	A-8	1,023	0,007
	A-9	1,005	0,008
Polvo sobre polímero	A-3	1,042	0,005
	A-10	1,035	0,005
	A-11	1,029	0,008
-	Patrón Cd	0,288	0,114

Como se puede apreciar, las placas A-6, A-8 y A-9 (aplicación con aerógrafo) y las placas A-3, A-10 y A-11 (aplicación en forma de polvo sobre polímero) presentan mayor intensidad (menor absorción de neutrones), con pequeña dispersión. Las placas A-1, A-4 y A-7 (aplicación con pipeta) muestran valores mayores de absorción de neutrones, pero particularmente en el caso de las placas A-4 y A-7, con una dispersión mayor que los grupos antes mencionados. Estos resultados están en línea con la carga de LiF calculada para cada placa, y con la inhomogeneidad observada en las películas depositadas.

A continuación se obtuvo una imagen de las nueve placas sometidas a irradiación con neutrones, sin muestras colocadas en la posición objeto. Es decir, se quitó la placa centelladora comercial, con lo cual la imagen obtenida corresponde directamente al centelleo de las placas ensayadas, en respuesta al flujo de neutrones. Dicha imagen se muestra en la Figura 7-7.

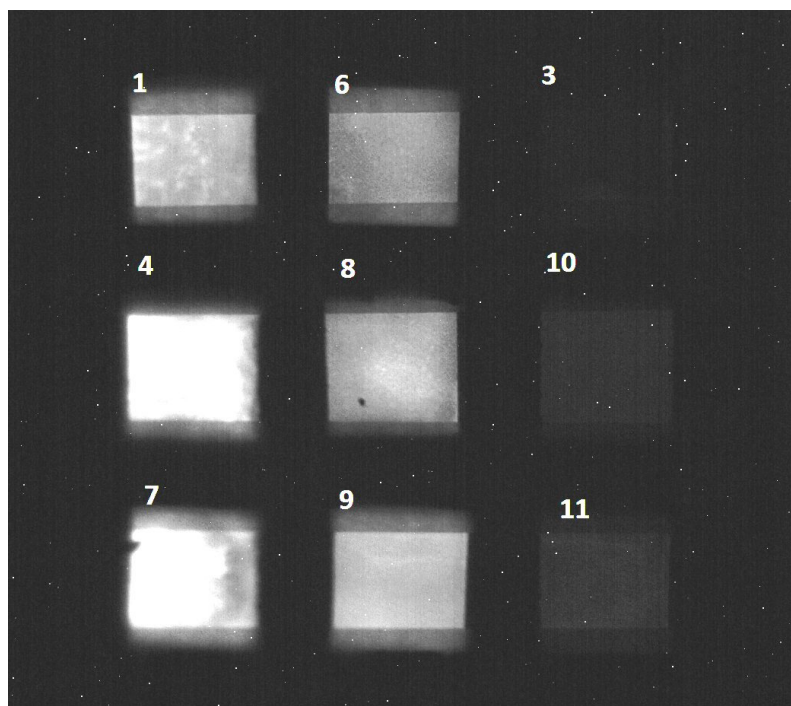


Figura 7-7: Imagen de las placas A por irradiación con neutrones sin muestras en la posición objeto

Como se puede ver, las películas aplicadas con pipeta (placas A-1, A-4, A-7) mostraron mayor centelleo, pero también alta inhomogeneidad. Las películas aplicadas con aerógrafo (placas A-6, A-8, A-9) mostraron menor luminiscencia pero asimismo mayor homogeneidad en la imagen, destacándose en este aspecto la placa A-9. Finalmente, en el caso de las películas aplicadas en forma de polvo sobre el polímero, la placa A-3 prácticamente no muestra centelleo y en las placas A-10 y A-11 el mismo es muy tenue.

Con el objeto de analizar los resultados obtenidos, en la Tabla 7-2 se resumen las características relevantes de las placas irradiadas:

Tabla 7-2: Características de las placas ensayadas

Técnica de aplicación	Placa	Espesor (μm)	LiF (mg/cm ²)	ZnS:Ag (mg/cm ²)	Polímero (mg/cm ²)	⁶ Li (mg/cm ²) ^a	⁶ Li (átomos/cm ²) ^a
Pipeta	A-1	232 ± 103	4,0	7,9	10,1	0,9	8,6 x 10 ¹⁹
	A-4	288 ± 56	5,4	10,8	7,9	1,2	1,2 x 10 ²⁰
	A-7	259 ± 113	5,9	11,7	11,6	1,3	1,3 x 10 ²⁰
Aerógrafo	A-6	119 ± 83	2,0	3,9	2,2	0,4	4,3 x 10 ¹⁹
	A-8	202 ± 92	1,9	3,7	2,3	0,4	4,1 x 10 ¹⁹
	A-9	228 ± 117	3,2	6,5	7,3	0,7	6,9 x 10 ¹⁹
Polvo sobre polímero	A-3	107 ± 9	0,9	1,7	15,9	0,2	1,9 x 10 ¹⁹
	A-10	252 ± 10	0,7	1,4	10,6	0,2	1,5 x 10 ¹⁹
	A-11	180 ± 12	1,5	3,2	6,4	0,3	3,2 x 10 ¹⁹

^a Se estimó la masa y cantidad de átomos de ⁶Li teniendo en cuenta la proporción isotópica de ⁶Li (90% para el LiF enriquecido).

Es notable la diferencia en centelleo de las placas A-3, A-10 y A-11 (aplicación en polvo sobre polímero) respecto de las placas A-6, A-8 y A-9 (aplicación con aerógrafo), cuando sus cargas inorgánicas no son tan disímiles. Teniendo en cuenta que en la técnica de

aplicación en polvo sobre polímero, se adhieren preferentemente las partículas más finas, una posible explicación es que al aplicar la mezcla, se adhieran preferentemente las partículas de LiF (cuyo tamaño está en el orden del micrón) frente a las de ZnS:Ag (cuyo tamaño promedio es de 8 μm), y por lo tanto se modifique la composición deseada de la película. Si esto fuera así, la cantidad de ZnS:Ag efectiva podría ser menor a la calculada, y la eficiencia de centelleo mucho menor, si bien la eficiencia de captura de neutrones de las placas A-3, A-10 y A-11 es similar a las de las placas A-6, A-8 y A-9, como parece desprenderse de la Figura 7-3 y el análisis presentado anteriormente.

Dejando de lado en la comparación las placas A-3, A-10 y A-11, se puede ver que la variable que más influye en el centelleo de las placas es la cantidad de ^6Li por cm^2 . Por lo tanto, se decidió preparar dos nuevas placas, en este caso de 5 cm x 4 cm, con la técnica de aplicación con aerógrafo, que brindó los mejores resultados en cuanto a homogeneidad, aplicando una mayor cantidad de carga inorgánica que en las muestras anteriores. En la Tabla 7-3 se muestran las características de las nuevas placas preparadas:

Tabla 7-3: Características de las nuevas placas preparadas (A-12 y A-13)

Técnica de aplicación	Placa	Espesor (μm) ^b	LiF (mg/cm^2)	ZnS:Ag (mg/cm^2)	Polímero (mg/cm^2)	^6Li (mg/cm^2) ^c	^6Li (átomos/ cm^2) ^c
Aerógrafo (dilución barniz 2:1) ^a	A-12	187 $\pm$ 17	2,25	4,5	2,25	0,5	4,9 x 10 ¹⁹
	A-13	252 $\pm$ 53	2,8	5,6	2,8	0,6	6,0 x 10 ¹⁹

^a La dilución adicional del barniz se expresa como partes en volumen de tolueno por cada parte en volumen de barniz

^b El espesor fue medido en tres puntos de la placa, se consigna el promedio y la desviación estándar.

^c Se estimó la masa y cantidad de átomos de ^6Li teniendo en cuenta la proporción isotópica de ^6Li (90% para el LiF enriquecido).

En la Figura 7-8 se muestran imágenes obtenidas mediante SEM de las placas A-12 y A-13. Se ha logrado una matriz más compacta (comparar con la Figura 6-8), probablemente por la experiencia lograda en la técnica de aplicación, ya que la diferencia no puede atribuirse a una modificación a las proporciones de los componentes (se utilizó una proporción de polímero similar a la de las placas A-6 y A-8). Es interesante notar que la proporción en peso de la carga inorgánica en el total, es del 75%, valor que se acerca al de la placa centelladora comercial, estimado entre 83% y 90% (ver sección 5.1.2).

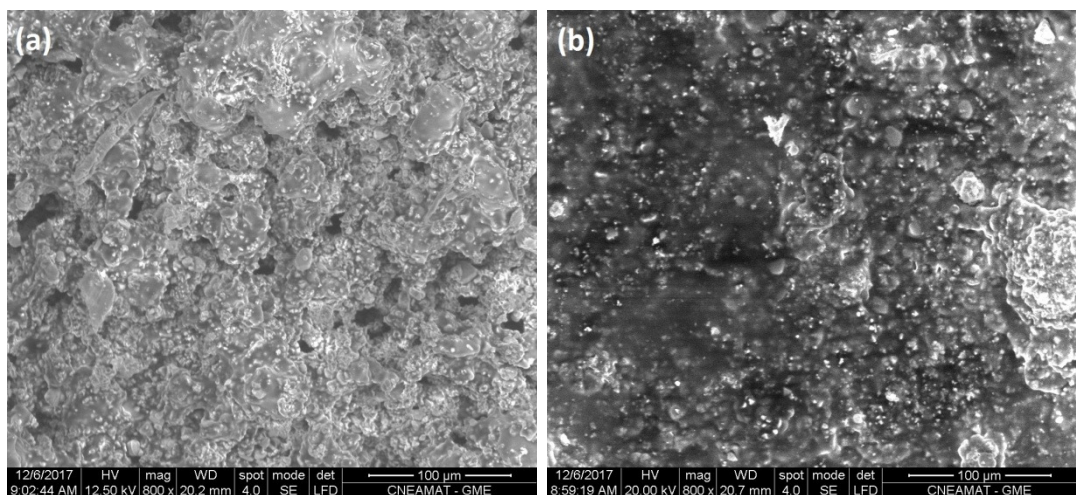


Figura 7-8: Imágenes SEM de las placas (a) A-12, (b) A-13

Las placas A-12 y A-13 fueron probadas en la línea de neutrografía del RA-6 (CAB-CNEA), obteniendo imágenes de un objeto (arrancador de tubo fluorescente), para comparar su desempeño con respecto a placas centelladoras comerciales, en cuanto a definición de la imagen y tiempo de exposición necesario. En la Tabla 7-4 se indican las especificaciones de las placas centelladoras comerciales, y en las Figuras 7-9 y 7-10 se muestran las imágenes obtenidas.

Tabla 7-4: Características de las placas centelladoras comerciales utilizadas en la comparación con las placas A-12 y A-13

Marca	Espesor película centelladora (µm)	Sustrato (espesor)	Formulación	Resolución (µm)
AST (Scintacor) ^a	500	Al (1 mm)	ZnS:Ag/ ⁶ LiF Relación 2:1 en peso	N/D
Tritec	100	Al (1,5 mm)		45
	200			50

^a Se utilizaron dos placas marca AST de idénticas especificaciones, con distinto tiempo de uso.

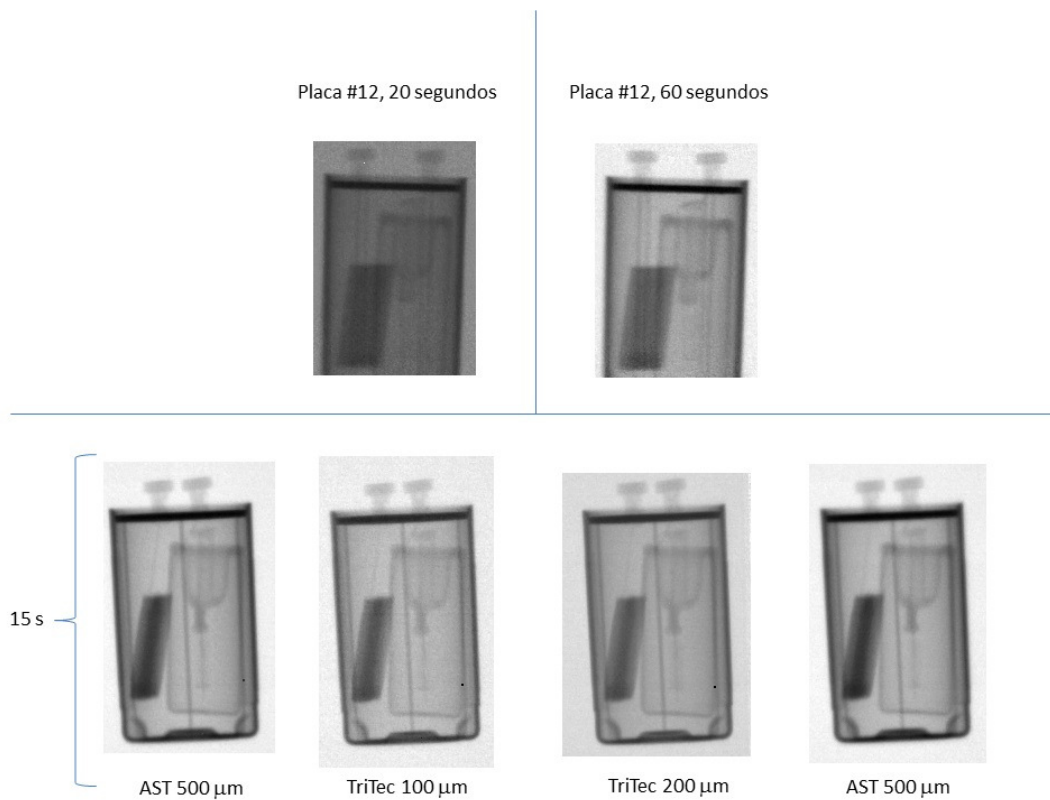


Figura 7-9: Comparación de desempeño de placa A-12 con centelladores comerciales

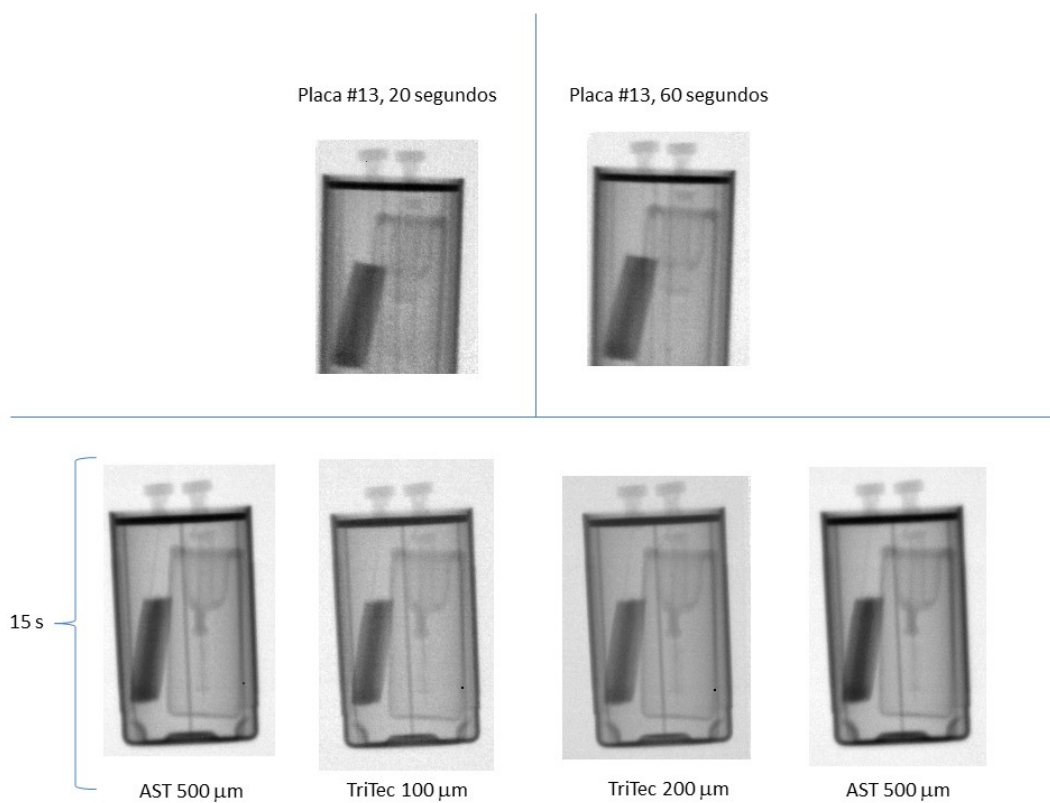


Figura 7-10: Comparación de desempeño de placa A-13 con centelladores comerciales

Como se puede apreciar, tanto con la placa A-12 como con la placa A-13 se han obtenido imágenes de calidad aceptable respecto de las obtenidas con las placas centelladoras comerciales, si bien en el caso de la placa A-12 se ha requerido un tiempo más largo de exposición (60 s frente a 15 s en el caso de las placas comerciales) para obtener una imagen de brillo y contraste similar.

En el caso particular de la placa A-13, que tiene un 20% más de ^6Li que la placa A-12, se puede apreciar que la imagen obtenida en 20 s de tiempo de exposición, tiene un brillo y contraste similar a las obtenidas con las placas centelladoras comerciales en un tiempo similar (15 s) aunque la resolución parece ser algo menor. A partir de esto se podría concluir que la eficiencia centelladora de la placa A-13 se encontraría cercana a la de placas centelladoras comerciales, pero que sería conveniente disminuir el tamaño de partícula y la homogeneidad para mejorar la resolución.

7.2. PRUEBA DE LOS CENTELLADORES PARA DETECCIÓN DE NEUTRONES

Las pruebas de las placas centelladoras para detección de neutrones fueron realizadas en el laboratorio de Instrumentación y Control (CAE-CNEA), utilizando una fuente de $^{241}\text{Am}/\text{Be}$ de 100 mCi la cual produce 2.10^5 n/s. La misma se encuentra dentro de un bloque de parafina que actúa como moderador. El bloque tiene un hueco cilíndrico vertical, en el centro del cual se colocan los detectores a ensayar. En dicho punto, el flujo neutrónico producido por la fuente es de $(226 \pm 34) \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Cada placa centelladora fue acoplada a un fotodetector (fotomultiplicador de Si, abreviado habitualmente SiPM -*Silicon PhotoMultiplier*-) y envuelto en cinta aisladora opaca para evitar que la luz ambiente pudiera causar señales adicionales a las generadas por los neutrones. El fotodetector fue conectado a un circuito electrónico dedicado que convierte los pulsos de corriente en señales de tensión, y permite contar aquellos pulsos que superen un valor de tensión umbral predefinido; esto permite discriminar entre las señales generadas por neutrones y el fondo debido a radiación gamma, dado que los rayos gamma generan pulsos de menor amplitud.

Tanto la fijación del umbral como la adquisición de los datos se hizo a través de una PC conectada al circuito electrónico. Asimismo se contó con un osciloscopio digital que permitió caracterizar las señales de tensión generadas a partir de los pulsos de corriente emitidos por el fotodetector. En la Figura 7-11 se muestra un esquema del dispositivo experimental:

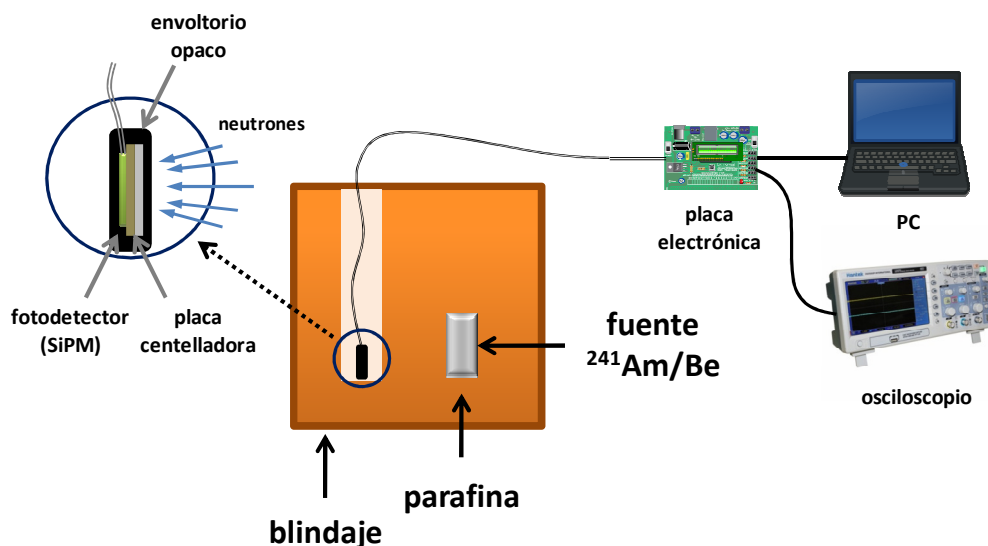


Figura 7-11: Esquema del dispositivo utilizado para prueba de centelladores como detectores de flujo neutrónico

El objetivo de los ensayos fue verificar la eficiencia de los centelladores como detectores de neutrones, comparados con un detector estándar tipo “cámara de fisión”.

Tal lo adelantado en la sección 6.3, además de ensayar algunas de las placas B (preparadas mediante la técnica de aplicación con pipeta), se decidió ensayar un remanente de la placa A-9, preparada por aplicación con aerógrafo, con la intención de evaluar la influencia del método de aplicación en el desempeño de las placas como detectores. El remanente de la placa A-9, originalmente de 1 cm x 3 cm, fue recortado a un tamaño de 1 cm x 1,5 cm.

El procedimiento de ensayo fue en general el siguiente: luego de preparado el ensamble centellador/ fotodetector y sellado con cinta opaca, se lo introdujo dentro del blindaje de la fuente de neutrones.

En primer lugar, mediante el osciloscopio digital, se analizó la forma de los pulsos generados, vinculada con el tiempo de desexcitación del compuesto fluorescente utilizado, y la respuesta temporal del fotodetector.

En la Figura 7-12 se puede apreciar la respuesta temporal del conjunto placa centelladora/ fotosensor para las placas A-9 y B-6, adquirida mediante osciloscopio digital, evidenciando el menor tiempo de decaimiento del compuesto centellador orgánico EJ-200 frente al inorgánico ZnS:Ag. La Figura 7-12 (b) muestra los mismos pulsos que la Figura 7-12 (a), aumentando la escala para apreciar el detalle de la respuesta en el rango 0 a 1,5 μ s.

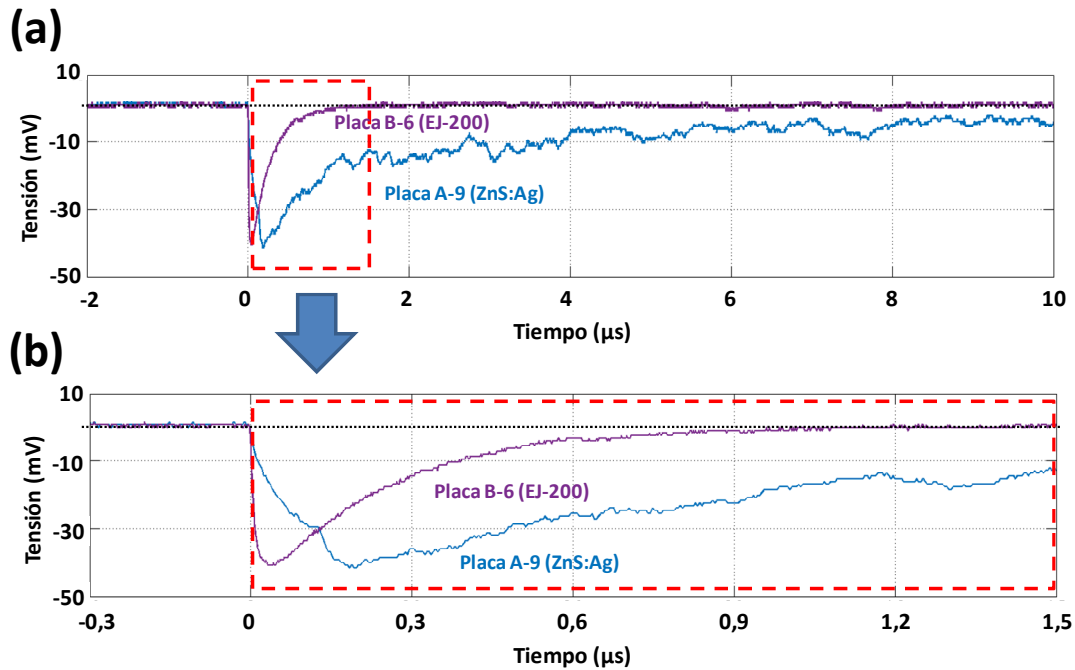


Figura 7-12: Forma de los pulsos generados por las placas centelladoras A-9 y B-6 acopladas a un SiPM: (a) escala 0-10 μ s, (b) escala 0-1,5 μ s

Luego, se procedió a conectar el ensamble al circuito electrónico de conteo, y se realizaron mediciones con el ensamble centellador/ fotodetector dentro de la fuente de neutrones, fuera de la fuente, y en el Instituto Dan Beninson, alejado 100 m del laboratorio, con distintos valores de tensión umbral, con el fin de evaluar la discriminación de la radiación de fondo y el ruido electrónico. En la Figura 7-13 se muestran los resultados de ensayos realizados sobre la placa A-9, en distintas ubicaciones. Como se aprecia, con un valor de tensión umbral superior a 60 mV se logra que la contribución del fondo (rayos gamma y ruido electrónico), en el peor caso (Laboratorio IyC, fuera de la fuente), sea menor a 10 cuentas por minuto con este detector.

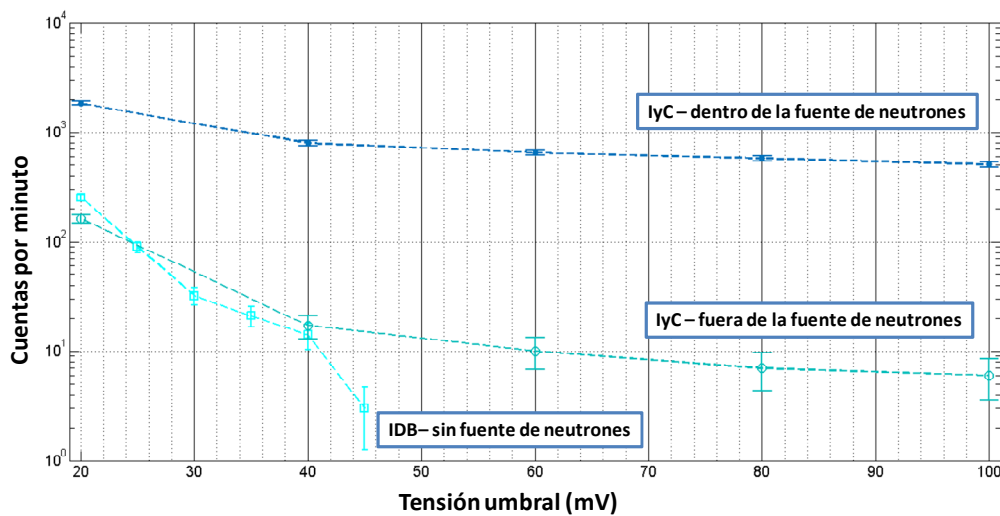


Figura 7-13: Mediciones de la placa A-9 en distintas ubicaciones, para distintos valores de tensión umbral

A continuación, se repitió el ensayo del mismo conjunto centellador/ fotodetector, variando la ubicación geométrica del mismo dentro del hueco de la fuente de neutrones, y desarmando/ rearmando el ensamble, para verificar la repetibilidad de las mediciones. En la Figura 7-14 se muestran el esquema de las distintas condiciones de medición y los resultados de los ensayos realizados sobre la placa A-9, los cuales exhiben una consistencia aceptable.

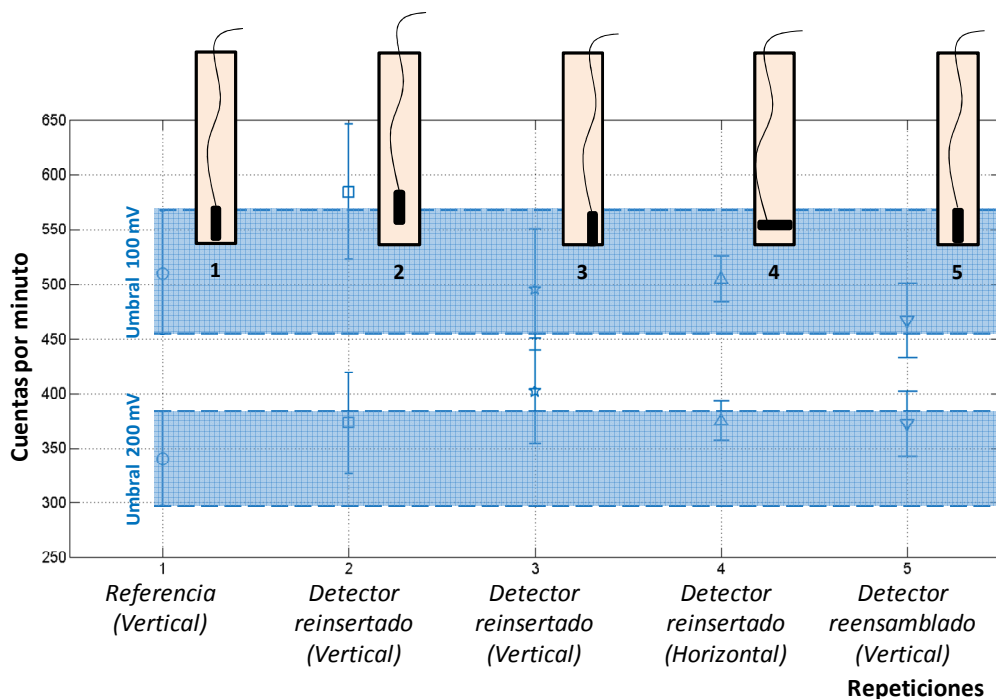


Figura 7-14: Repetibilidad de las mediciones sobre la placa A-9: esquema de las distintas condiciones y resultados para distintos valores de tensión umbral

Verificada la repetibilidad de las mediciones, se comparó el desempeño de las distintas formulaciones de las placas centelladoras, realizando para cada placa dos ciclos de conteo de pulsos de 5 minutos de duración, a distintos valores de umbral (100 y 200 mV), con el ensamble placa/ fotodetector insertado en la fuente de neutrones.

En la Tabla 7-5 se muestran los resultados de los ciclos de conteo para las placas ensayadas. La eficiencia de cada placa como detector de neutrones se expresa en términos de las cuentas por segundo contabilizadas por el detector, por unidad de flujo neutrónico ($\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Es habitual abreviar la unidad de flujo neutrónico como nv (expresión que define el valor del flujo neutrónico), donde n es la densidad neutrónica promedio (cm^{-3}) y v la velocidad promedio de los neutrones ($\text{cm}.\text{s}^{-1}$).

Tabla 7-5: Resultados de ciclos de conteo para las placas ensayadas

Placa	Compuesto fluorescente	Captura neutrónica	${}^6\text{Li}$ (mg/cm 2) ^a	${}^6\text{Li}$ (átomos/cm 2) ^a	Cuentas por minuto (Umbral 100 mV)	Cuentas por minuto (Umbral 200 mV)	Eficiencia (cps/nv) ^b
A-9	ZnS:Ag	LiF enriq	0,7	$6,9 \times 10^{19}$	505	375	$0,028 \pm 0,00064$
B-5	EJ-200 (a)	LiF enriq	1,1	$1,1 \times 10^{20}$	721	513	$0,038 \pm 0,00075$
B-6		LiF nat	0,5	$5,3 \times 10^{19}$	493	225	$0,017 \pm 0,00050$
B-7	ZnS:Ag	LiF enriq	1,1	$1,1 \times 10^{20}$	491	352	$0,026 \pm 0,00062$
B-8	ZnS:Mn	LiF enriq	1,1	$1,1 \times 10^{20}$	7	--	--

^a Se estimó la masa y cantidad de átomos de ${}^6\text{Li}$ por cm 2 teniendo en cuenta la proporción isotópica de ${}^6\text{Li}$ (90% en el LiF enriquecido, y 7,59% en el LiF natural).

^b Calculada a partir de las cuentas por segundo medidas con una tensión umbral de 200 mV, y el flujo neutrónico de la fuente en la configuración utilizada $[(226 \pm 34) \text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$. La eficiencia del detector tipo “cámara de fisión” utilizado como patrón de comparación es de 0,12 cps/nv.

Como se puede ver, la mayoría de las formulaciones probadas tuvo una respuesta en el rango de 0,02 cps/nv a 0,04 cps/nv (entre 1/6 y 1/3 de la del detector tipo “cámara de fisión”), excepto la correspondiente a la placa B-8, con el compuesto centellador ZnS:Mn. La eficiencia de detección prácticamente nula de este detector puede deberse en parte a que el compuesto fluoresce en el rango del rojo, y el SiPM utilizado tiene mayor sensibilidad en el rango del azul; otro motivo puede ser la dispersión de tamaño de las partículas de ZnS:Mn, que como se mostró en la sección 5.5.1, pueden llegar a 100 μm , frente a las partículas de LiF cuyo tamaño en general está por debajo de 10 μm , lo cual podría afectar la eficiencia del centelleo.

La Figura 7-15 facilita la comparación de la eficiencia de los detectores, en función de su carga de ${}^6\text{Li}$ y sus características constructivas.

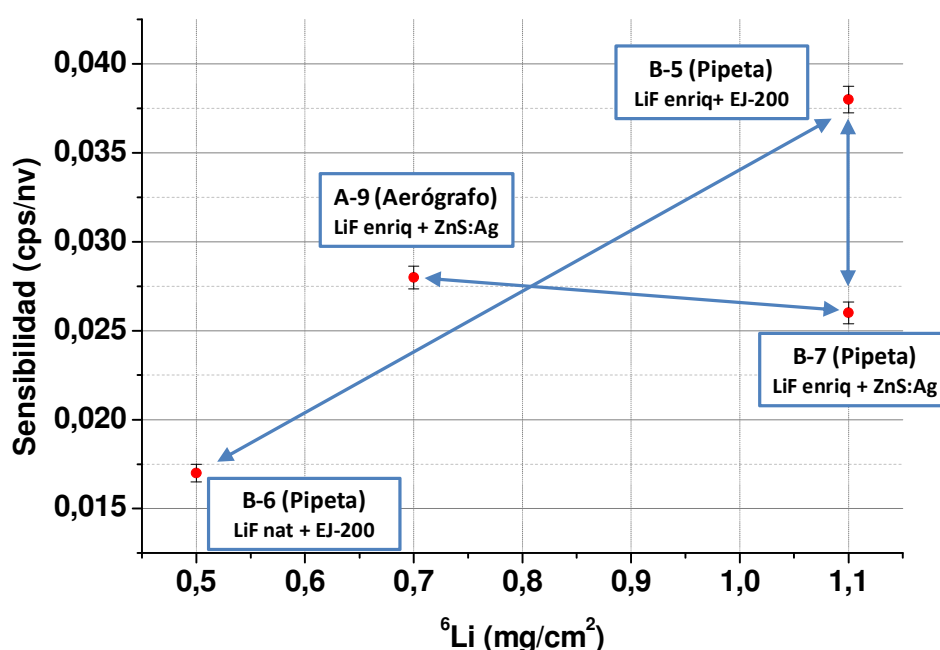


Figura 7-15: Eficiencia de las placas ensayadas, en función de su carga de ${}^6\text{Li}$. Se indican las características constructivas relevantes y las comparaciones detalladas en el texto.

Comparando la placa A-9 (aplicación con aerógrafo) con la placa B-7 (aplicación con pipeta), ambas con la misma formulación, se aprecia que la A-9, con el 64% de la carga de ^6Li de la B-7, tiene una eficiencia casi 8% superior. Lo cual llevaría a pensar que la alta homogeneidad lograda con la aplicación con aerógrafo también es más ventajosa en este caso, no sólo para aplicaciones de neutrografía.

Si se compara la placa B-5 (basada en EJ-200) con la B-7 (basada en ZnS:Ag), ambas preparadas con LiF enriquecido, con la misma carga de ^6Li y método de aplicación, se ve que la placa B-5 presenta una eficiencia 46% superior a la B-7. Es decir que con el uso de EJ-200 se requerirían menores cantidades de LiF enriquecido para lograr un detector de la misma eficiencia que uno basado en ZnS:Ag, con el consiguiente ahorro económico, dado que los costos del ZnS:Ag y del EJ-200 son comparables entre sí (y mucho menores al del LiF enriquecido).

Por último, si se consideran las placas B-5 (preparada con LiF enriquecido) y B-6 (preparada con LiF natural), ambas basadas en EJ-200 y con el mismo método de aplicación, se observa un resultado interesante. Dado que para lograr una cierta carga de ^6Li con LiF natural se debe utilizar una cantidad 11 o 12 veces mayor que de LiF enriquecido al 90%, se podría pensar que la eficiencia de la placa preparada con LiF natural sería proporcionalmente menor, por volverse la película centelladora más opaca a los fotones generados en su interior.

Sin embargo, comparando los resultados de dichas placas se aprecia que la eficiencia varía en la misma proporción que la carga de ^6Li : la placa B-6, con 45% de ^6Li respecto de la B-5, tiene aproximadamente 45% de eficiencia de esta última. Si bien esto probablemente no tenga una validez general, lleva a pensar que, dentro de ciertos rangos de flujo neutrónico, se podría directamente reemplazar el LiF enriquecido por LiF natural, con el consiguiente ahorro en costos.

Claramente, para determinar el ámbito potencial de aplicación de los detectores preparados, se requiere estudiar la linealidad de la respuesta en función de distintos flujos neutrónicos, y su rapidez de respuesta frente a súbitas variaciones de flujo. Otro punto importante que no se ha podido evaluar con los ensayos realizados es la durabilidad de los detectores. Esto requerirá múltiples ensayos adicionales que evalúen una posible degradación de la placa centelladora (especialmente el polímero) así como del fotodetector (SiPM).

En conclusión, las placas centelladoras preparadas, muestran potencial de aplicación como detectores de neutrones, y permitirían complementar y quizás reemplazar en algunos casos a detectores tipo “cámara de fisión”, con la ventaja de tener un menor tamaño, probablemente menor costo y evitando el uso de materiales físisles tales como ^{235}U , sujeto a controles y salvaguardias.

De los compuestos centelladores ensayados, los basados en EJ-200 y ZnS:Ag respondieron según lo previsto, prefiriéndose el EJ-200 para aplicaciones que requieran conteo de altos flujos de partículas, ya que presenta un menor tiempo de decaimiento que el ZnS:Ag, tal lo evidenciado en la Figura 7-12. Asimismo, dado que un detector basado en EJ-200 requiere menor cantidad de LiF enriquecido para lograr la misma eficiencia que uno basado en ZnS:Ag, el uso de EJ-200 podría generar un ahorro en costos. Por supuesto,

habría que estudiar si esta diferencia en eficiencia se mantiene en todo el rango de flujos neutrónicos de interés.

Por otro lado, si bien el centellador basado en ZnS:Mn no mostró una eficiencia relevante, se requerirían ensayos adicionales antes de descartar dicho compuesto para esta aplicación. Particularmente, se podría trabajar sobre la proporción de dopante y el tamaño de las partículas del compuesto, además de utilizar un SiPM con mayor sensibilidad en el espectro de emisión del compuesto.

Finalmente, resulta interesante que los detectores basados en LiF de composición isotópica natural hayan mostrado una sensibilidad no despreciable. Se requieren ensayos adicionales, en particular su respuesta a variaciones en el flujo neutrónico y su durabilidad, para determinar si es factible su aplicación práctica como detectores. De ser así, se estima que sería económicamente conveniente ya que se evita el costoso proceso de enriquecimiento isotópico.

8. CONCLUSIONES Y POSIBILIDADES FUTURAS

En el desarrollo del presente trabajo se ha plasmado una contribución a dos esfuerzos de relevancia tecnológica: el desarrollo de centelladores y el enriquecimiento isotópico de litio.

El enriquecimiento isotópico de litio tiene una importancia estratégica en el presente, y cobrará aún mayor importancia en el futuro, vinculada con el desarrollo de los reactores de fusión nuclear. Más aún, dadas las reservas que nuestro país posee de dicho metal, el desarrollo e implementación de procesos de enriquecimiento isotópico sería de sumo interés para agregar valor a su extracción. En el presente trabajo, se verificó un efecto previamente reportado de separación isotópica por electrodeposición sobre Ni, técnica que podría ser optimizada para la obtención de pequeñas cantidades de ^6Li , y eventualmente escalada. Asimismo, se ensayaron materiales tipo "hard carbon" para los cuales, si se verifica el efecto de separación isotópica insinuado en los resultados de la sección 4.1.8, tentativamente se podrían desarrollar procesos de enriquecimiento en medio acuoso, con bajo impacto ambiental. En cualquiera de los dos casos, está claro que se requieren nuevos ensayos para verificar, optimizar y entender la influencia de distintas variables, pero se entiende que se han obtenido resultados prometedores.

En lo que respecta a la fabricación de centelladores basados en ^6Li , lo que representa otra interesante posibilidad de agregar mayor valor al litio extraído de las reservas en nuestro país, se han comprobado formulaciones conocidas (basadas en ^6LiF y ZnS:Ag) y técnicas simples que permiten obtener placas centelladoras para aplicaciones de neutrografía, y detectores para medición de flujo neutrónico. En particular, sería importante realizar ensayos adicionales para optimizar la formulación de las películas centelladoras, buscando minimizar los tamaños de partícula, y automatizar el método de aplicación, de forma de lograr máxima homogeneidad (especialmente para aplicaciones de neutrografía) al mínimo costo. Asimismo resulta de interés profundizar la caracterización de detectores basados en otros compuestos fluorescentes (ZnS:Mn , EJ-200 o similares), y sales de litio de composición isotópica natural o de bajo enriquecimiento en ^6Li , para verificar su potencial en aplicaciones de medición de flujo neutrónico.

Se entiende que este aporte, sumado a los esfuerzos que están desarrollando distintos grupos dentro de CNEA, permite avanzar hacia el desarrollo y fabricación local de centelladores para los instrumentos científicos del LAHN (RA-10) y en la instrumentación de otros reactores, lo cual representa una oportunidad de sustitución de importaciones y eventualmente de provisión a terceros.

9. AGRADECIMIENTOS

9.1. INSTITUCIONALES

Al Dr. Ricardo Carranza y al Dr. Manuel Iribarren, por la paciencia y predisposición en aclarar mis múltiples consultas previas a embarcarme en el programa de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, y por la orientación y apoyo recibidos durante el transcurso del mismo.

A Ana Kurcin y Diego Milione del Instituto Sábato, por el apoyo brindado en las cuestiones administrativas.

A mis profesores y compañeros de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, quienes fueron pilares fundamentales para superar el intenso año académico 2016.

Al Dr. Horacio Corti y al Dr. Federico Viva, director y co-director respectivamente de mi trabajo de tesis, por el apoyo y la orientación recibida para la realización del mismo durante 2017, por convocar la colaboración de todos los que hicieron posible este proyecto y hacer posibles las compras de los insumos necesarios.

Al Dr. Federico Roncaroli, a la Ing. Cecilia Albornoz, y a mis compañeros del grupo SEACE (Sistemas Electroquímicos de Almacenamiento y Conversión de Energía), por la ayuda y orientación en química, electroquímica y procedimientos de laboratorio, en particular a Ana Katherine Díaz Durán, Victoria Gómez Andrade, Gabriela Horwitz, Eduardo Fuentes Quezada, Lucas Mendioroz y Gonzalo Montiel. A Axel Canatelli, quien ingresó al grupo para realizar su trabajo de tesis en la misma línea, por las sugerencias sobre el borrador de la tesis.

Al Dr. Ezequiel de la Llave, por las valiosas sugerencias y orientación proporcionada, y en especial por la ayuda recibida para los ensayos electroquímicos realizados en la caja de guantes en INQUIMAE (FCEN-UBA).

Al grupo BNCT, por facilitarnos el Li_2CO_3 enriquecido a partir del cual se preparó el LiF utilizado en los centelladores.

A la Tec. Paula Curotto, del grupo BNCT, por realizar la síntesis del LiF enriquecido utilizado en los centelladores.

Al Dr. Diego Onna del grupo del Dr. Galo Soler Illia, por la colaboración para la síntesis de ZnS:Mn , ensayado como compuesto fluorescente.

Al Dr. Aureliano Tartaglione, responsable del instrumento ASTOR en el LAHN (RA10), por coordinar la prueba de las placas centelladoras para obtención de imágenes, y por la ayuda y orientación en el posterior procesamiento e interpretación de las imágenes.

Al Ing. Julio Marín por las imágenes obtenidas mediante irradiación con neutrones en el RA-6 (CAB-CNEA).

A la Dra. Silvia Thorp, al Dr. Federico Izraelevitch y a Emanuel Arévalo por las pruebas de los centelladores para medición de flujo neutrónico realizadas en CAE-CNEA.

A Marta Bavio, Erica Zubillaga, Mauricio Fernández, y el Dr. Eduardo Gautier del grupo Espectroscopía de Masas por los múltiples análisis ICP-MS y TI-MS realizados sobre las muestras de litio y compuestos utilizados en los centelladores.

Al Dr. Roberto Servant de la División Servicios Analíticos, Gerencia Química por la colaboración brindada respecto de las técnicas analíticas requeridas.

A Silvia Adriana Domínguez del grupo Microscopía Electrónica, por los ensayos SEM y EDX de los compuestos utilizados en los centelladores.

Al Dr. Daniel Vega y a la Dra. Gabriela Leyva, por los ensayos DRX (Difracción de Rayos X), ensayos FTIR (Fourier-Transform IR) y la colaboración en la identificación de los espectros obtenidos. Al Dr. Luis García Ródenas por la capacitación en el uso del equipo FTIR.

A la Dra. Graciela Custo y a la Dra. Luciana Cerchietti, por los ensayos FRX (Fluorescencia de Rayos X) sobre los compuestos utilizados en los centelladores, y por facilitarnos soluciones de agarosa para el ensayo de espectrofluorimetría.

Al Dr. Martín Mirenda del grupo Fisicoquímica de Superficies, por la realización del ensayo de espectrofluorimetría del ZnS:Ag utilizado en los centelladores.

A Oscar Carrasco de ACDEF, por la atención brindada para las compras de insumos del proyecto.

Al Ing. Domingo Simoncelli y al Sr. Hugo Zárate, de Taller, por los cortes de las placas metálicas utilizadas en el presente trabajo.

Al Dr. Juan M. Ranalli, por el apoyo para mi continuidad en CNEA.

A los jurados, Dra. Mariela del Grosso (CNEA), Lic. Marcelo Miller (CNEA), y Dr. Enrique Nassif (INVAP) por la predisposición, sugerencias y correcciones.

A Elisabet y Cristian de RRPP CAC, y a Pablo y Martín de Sistemas de INVAP, por el soporte para la presentación y videoconferencia.

9.2.PERSONALES

Muy en especial: a mi esposa, María Soledad, a mis hijos, Catalina, Agustín y Santiago, a mis padres, Ana Lía y Pedro, familiares y amigos, por apoyarme en este proyecto.

10. REFERENCIAS

1. Sitio Web LAHN - Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones

Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) - Argentina.

<http://www.lahn.cnea.gov.ar>. (Accedido en Noviembre de 2017)

2. Marín, J. – “Caso Científico: Instrumento de Imágenes con Haces de Neutrones”

Sitio Web LAHN - Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones

Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) - Argentina.

<http://www.lahn.cnea.gov.ar/index.php/instrumentacion/tomografo>

(Accedido en Noviembre de 2017)

3. Knoll, G. F. – “Radiation Detection and Measurement”, 4th Ed. - Wiley, 2010.

ISBN 978-0-470-13148-0.

4. Mabe, A. N. – “Neutron Scintillation Detectors Based on Polymers Containing Lithium-6 for Radiation Portal Monitor Applications” – PhD Dissertation (Tesis de Doctorado) -

University of Tennessee, EEUU, 2013. http://trace.tennessee.edu/utk_graddiss/2453.

5. Kouzes, R. T. – “The ^3He Supply Problem” - PNNL - Pacific Northwest National

Laboratory – Report # PNNL-18388. EEUU, Abril 2009.

6. Corti, H. R. – Capítulo 6: “El litio en la tecnología nuclear” del libro “Litio: Un Recurso Natural Estratégico”. Editor: E.J. Baran - ANCEFN - Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (www.ancefn.org.ar) - Buenos Aires, 2017.

7. Turner, J. E. – “Atoms, Radiation, and Radiation Protection”, 2nd Ed. - Wiley -1995.

ISBN 0-471-59581-0.

8. Carron, N. J. - “An Introduction to the Passage of Energetic Particles through Matter” -

CRC Press - 2006. ISBN 978-1-4200-1237-8.

9. Evans, R. D. – “The Atomic Nucleus” - McGraw-Hill – New York, 1955.

10. Stedman, R. - “Scintillator for Thermal Neutrons using Li_6F and ZnS (Ag) ” - Rev. Sci. Instrum. 1960, Vol. 31, pág. 1156. doi: 10.1063/1.1716833

11. Trtik, P. y Lehmann, E. H. – “Isotopically-enriched gadolinium-157 oxysulfide scintillator screens for high-resolution neutron imaging” - Nuc. Instrum. Meth. Phys A. 2015, Vol. 788, pág. 67. doi: 10.1016/j.nima.2015.03.076

12. Lecoq, P.; Annenkov, A.; Getkin, A.; Korzhik, M.; Pedrini, C. – “Inorganic Scintillators for Detector Systems: Physical Principles and Crystal Engineering” - Springer-Verlag - Berlin, 2006. ISBN 978-3-540-27768-2.

13. Yen, W. M.; Shionoya, S. y Yamamoto, H. – “Phosphor Handbook”, 2nd Ed. - CRC Press - 2007. ISBN 978-0-8493-3564-8.

14. Ronda, C. R. - “Luminescence: From Theory to Applications” - Wiley - 2007.

ISBN 978-3-527-62106-4.

15. **Mikhailik, V. B.; Henry, S.; Horn, M.; Kraus, H.; Lynch, A.; Pipe, M.** – “Investigation of luminescence and scintillation properties of a ZnS–Ag/6LiF scintillator in the 7–295 K temperature range” - Journal of Luminescence. 2013, Vol. 134, pág. 63.
doi: 10.1016/j.jlumin.2012.09.013

16. **Zhimin, D., Yang, Z. y Kun, C.** – “Thorium Molten Salt Reactors (TMSR) Development in China” - Institute of Advanced Nuclear Energy - Chinese Academy of Sciences.
IAEA Technical Meeting on the Status of Molten Salt Reactor Technology - 2016.
https://www.iaea.org/NuclearPower/Downloadable/Meetings/2016/2016-10-31-11-03-NPTDS/05_TMSR_in_China.pdf (Accedido en Enero de 2018).

17. **Symons, E.A.** – “Lithium Isotope Separation: A Review of Possible Techniques” - CFFTP - Canadian Fusion Fuels Technology Project. Report # CFFTP-G-85036. Canada, 1985.

18. **Bigeleisen, J.; Goeppert Mayer, M.** – “Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions” - J. Chem. Phys. 1947, Vol. 15, 5, pág. 261.
doi: 10.1063/1.1746492

19. **Okano, K.; Takami, Y.; Yanase, S; Oi, T.** - “Lithium Isotope Effects upon Electrochemical Release from Lithium Manganese Oxide” - Energy Procedia. 2015, Vol. 71, pág. 140. doi:10.1016/j.egypro.2014.11.864

20. **Giegerich, T.; Day, C.; Knitter, R.; Osman, N.** - “Lithium enrichment issues in the sustainable supply chain of future fusion reactors” - Institute for Technical Physics - Karlsruhe Institute of Technology. IAEA 1st Technical Meeting on the Safety, Design and Technology of Fusion Power Plants. - Mayo de 2016.
https://nucleus.iaea.org/sites/fusionportal/Technical%20Meeting%20Proceedings/1st%20IAEA%20TM%20on%20Fusion%20Power%20Plant%20Safety/Presentations/Giegerich_G.pdf (Accedido en Enero de 2018).

21. **Benarie, M.** – “Enrichment of 6Li Isotope in dekagram qty by electromigration in molten Lithium Chlorine” - J.Inorganic and Nuclear Chem. 1961, Vol. 18, pág. 32.
doi:10.1016/0022-1902(61)80368-0

22. **Sedano, L.; Barrado, A.; Fernández, M.; Conde, A.; Queijido, A.; Quiñones, J.** - Preliminary studies of in-cell electrophoresis as 6Li enrichment technique” - Fusion Eng. Des. 2011, Vol. 86, pág. 2662. doi: 10.1016/j.fusengdes.2010.11.028

23. **Hoshino, T.; Terai, T.** – “Basic Technology for 6Li Enrichment using an ionic-liquid impregnated organic membrane” - J. Nuclear Mat. 2011, Vol. 417, pág. 696.
doi:10.1016/j.jnucmat.2010.12.129

24. **Black, J. R.; Umeda, G.; Dunn, B.; McDonough, W. F.; Kavner, A.**- “Electrochemical Isotope Effect and Lithium Isotope Separation” - Journal of the American Chemical Society. 2009, Vol. 131, pág. 9904. doi: 10.1021/ja903926x

25. **Mouri, M.; Yanase, S.; Oi, T.** – “Observation of Lithium Isotope Effect Accompanying Electrochemical Insertion of Lithium into Zinc” - J. Nucl. Sci. Tech. 2008, Vol. 45, 5, pág. 384. doi: 10.1080/18811248.2008.9711448

26. **Yanase, S.; Oi, T.; Hashikawa, S.** – “Observation of Lithium Isotope Effect Accompanying Electrochemical Insertion of Lithium into Tin” - J. Nucl. Sci. Tech. 2000, Vol. 37, 10, pág. 919. doi: 10.1080/18811248.2000.9714973
27. **Yanase, S.; Hayama, W.; Oi, T.** – “Lithium Isotope Effects Accompanying Electrochemical Intercalation of Lithium into Graphite” - Z. Naturforsch. 2003, Vol. 58a, pág. 306. doi:10.1515/zna-2003-5-610
28. **Mouri, M.; Asano, K.; Yanase, S.; Oi, T.** – “Lithium Isotope Effects Accompanying Electrochemical Insertion of Lithium into Metal Oxides” - J. Nucl. Sci. Tech. 2007, Vol. 44, 1, pág. 73. doi: 10.1080/18811248.2007.9711258
29. **Takami, Y.; Yanase, S.; Oi, T.** – “Observation of Lithium Isotope Effects Accompanying Electrochemical Release from Lithium Cobalt Oxide” - Z. Naturforsch. 2013, Vol. 68a. doi:10.5560/ZNA.2012-0080
30. **Liu, Y.; Xue, J. S.; Zheng, T.; Dahn, J. R.** – “Mechanism of lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins” - Carbon. 1996, Vol. 34, 2, pág. 193. doi: 10.1016/0008-6223(96)00177-7
31. **Eljen Technology** – “ZnS:Ag Phosphor Powder EJ-600 Data Sheet”
[http://www.eljentechnology.com/images/products/data_sheets/EJ-600 .pdf](http://www.eljentechnology.com/images/products/data_sheets/EJ-600.pdf) (Accedido en Mayo de 2017)
32. **Ramasamy, V.; Praba, K.; Murugadoss, G.** – “Synthesis and study of optical properties of transition metals doped ZnS nanoparticles” - Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. Octubre de 2012, Vol. 96, pág. 963. doi: 10.1016/j.saa.2012.07.125
33. **Yen, W. M.; Weber, M. J.** – “Inorganic Phosphors: Compositions, Preparations and Optical Properties” - CRC Press, 2004. ISBN 0-8493-1949-8.
34. **Eljen Technology** – “EJ-200, EJ-204, EJ-208, EJ-212 Data Sheet”
http://www.eljentechnology.com/images/products/data_sheets/EJ-200 EJ-204 EJ-208 EJ-212.pdf (Accedido en Enero de 2018)
35. **Lehmann, W.** – “Method of forming a uniform layer of luminiscent material on a surface” – Patente US Pat 2 798 821 - EEUU, 9 de Julio de 1957.