

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**Cēlmetālu piemaisījumu analīze un uzkrāšanās cēloņi tritiju
ģenerējošā keramikā**

MAGISTRA DARBS

Autors: **Oskars Valtenbergs**

Stud. Apl. Nr.: ov12003

Darba vadītājs:

Profesors, *Dr. chem.* Arturs Vīksna

Zinātniskais konsultants:

Pētnieks, *Mg. chem.* Artūrs Zariņš

Rīga

2017

ANOTĀCIJA

Cēlmetālu piemaisījumu analīze un uzkrāšanās cēloņi tritiju ģenerējošā keramikā.

Valtenbergs O., zinātniskais vadītājs: profesors, *Dr. chem.* Vīksna A., zinātniskais konsultants: pētnieks, *MSc. chem.* Zariņš A. Maģistra darbs, 40 lappuses, 27 attēli, 6 tabulas, 31 literatūras avots, 4 pielikumi. Latviešu valodā.

Literatūras apskatā ir izklāstīta galvenā informācija par kodoltermisko sintēzi un eksperimentālo reaktoru (*International Thermonuclear Experimental Reactor – ITER*), kā arī tā testa blanketa moduļiem, tritija ģenerējošo keramiku un pētījumam izmantotajām analīzes metodēm. Ar dažādām analīzes metodēm, eksperimentāli tika analizētas modificētās litija ortosilikāta (Li_4SiO_4) minilodītes ar dažādu cēlmetālu (Pt, Au un Rh) piemaisījumu daudzumu. Novērtētas iespējamās cēlmetālu oksidācijas pakāpes un to sadalījums uz minilodīšu virsmas.

LITIJA ORTOSILIKĀTS, LITIJA PLATINĀTS, CĒLMETĀLI, pXRD, ICP-MS

ABSTRACT

Noble metal impurities analysis and accumulation reasons in tritium breeding ceramic. Valtenbergs O., scientific supervisor: professor, *Dr. chem.* Vīksna A., scientific consultant: researcher, *MSc. chem.* Zariņš A. Master thesis, 40 pages, 27 figures, 6 tables, 31 references, 4 appendices. In Latvian.

The theoretical review contains general information about fusion and the experimental reactor (International Thermonuclear Experimental Reactor – ITER) as well as information about test blanket modules, tritium breeder ceramics and element quantification methods. Modified lithium orthosilicate (Li_4SiO_4) pebbles with different content of the noble metal (Pt, Au, Rh) impurities were investigated with different analysis methods. The oxidation states and distribution of the noble metals on the surface of the pebbles were estimated.

LITHIUM ORTHOSILICATE, LITHIUM PLATINATE, NOBLE METALS, p-XRD, ICP-MS

SATURS

ANOTĀCIJA	2
ABSTRACT	3
APZĪMĒJUMU SARAKSTS	5
IEVADS.....	6
1. LITERATŪRAS APSKATS	7
1.1 Kodoltermiskā sintēze.....	7
1.2 Litija ortosilikāta minilodīšu ražošanas metode	9
1.3 Fizikāli-ķīmiskie procesi augstas enerģijas starojuma ietekmē	10
1.4 Ķīmiskā sastāva un piemaisījumu noteikšanas metodes.....	12
1.5 Noteikšanas metožu izvēle.....	18
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	19
2.1 Pētāmie modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu paraugi.....	19
2.2 Pētāmo modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu analīze	20
2.3 Izmantotie reaģenti:	22
2.4 Izmantotās iekārtas	22
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	24
3.1 Cēlmetālu korozija.....	24
3.2 Litija platināta sintēze un termiskā stabilitāte.....	25
3.3 Modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu kvalitatīvā analīze	28
3.4 Cēlmetālu mikro-piemaisījumu analīze	32
3.5 Rezultātu kopsavilkums.....	34
SECINĀJUMI.....	36
PATEICĪBAS.....	37
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	38
PIELIKUMI.....	Error! Bookmark not defined.
<i>1.pielikums "Tēzes un konferenču referāti"</i>	
<i>2.pielikums "Uzņemtie minilodīšu pulvera XRF spektri"</i>	
<i>3.pielikums "Uzņemtās rentgendifraktogrammas sintezētam Li_2PtO_3 pulverim"</i>	
<i>4.pielikums "Dokumentārā lapa"</i>	

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

FTIR	- Furjē transformāciju infrasarkanā spektrometrija (<i>no angļu val. Fourier Transformation Infra-Red spectrometry</i>)
DEMO	- Demonstratīvā kodoltermiskās sintēzes elektrostacija (<i>no angļu val. DEMONstration power plant</i>)
DTA	- D ifferenciāli T ermiskā A nalīze
HCLL modulis	- Hēlija dzesējošā litija svina modulis (<i>no angļu val. Helium Cooled Lithium Lead module</i>)
HCPB modulis	- Hēlija dzesējošā lodīšu slāņu modulis (<i>no angļu val. Helium Cooled Pebble Bed module</i>)
ICP-AES	- Induktīvi saistītās plazmas atomemisijas spektrometrija (<i>no angļu val. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectromerty</i>)
ICP-MS	- Induktīvi saistītās plazmas masas spektrometrija (<i>no angļu val. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
ITER	- Starptautiskais eksperimentālais kodoltermiskās sintēzes reaktors (<i>no angļu val. International Thermonuclear Experimental Reactor</i>)
p-XRD	- Pulvera rentgendifraktometrija (<i>no angļu val. Powder X-Ray Diffractometry</i>)
RD	- R adiācijas D efekti
RP	- R adiolīzes P rodukti
SEM-EDX	- Skenējošajā elektronu mikroskopija ar enerģijas disperso rentgenspektroskopiju (<i>no angļu val. Scanning Electron Microscopy with Energy-Dispersive X-ray spectroscopy</i>)
TBM	- Testa blanketa modulis (<i>no angļu val. Test Blanket Module</i>)
TG	- T ermogravimetrija
TOKAMAK	- Toroidālā kamera ar magnētiskajām spolēm (<i>no krievu val. ТОроидальная Камера с МАгнитными Катушками</i>)
XRF	- Rentgenfluorescentā spektrometrija (<i>no angļu val. X-Ray Fluorescence spectrometry</i>)

IEVADS

Nākotnē enerģiju iegūs kodoltermisko sintēžu ceļā, sapludinot deitērija un tritija atomus. Taču šie reaktori saskaras ar aktuālu problēmu – tritija ģenerēšanu. Tritijs nav atrodams dabā un līdz ar to, tas ir jāģenerē reaktorā. Šobrīd notiek aktīvi pētījumi pie tritija ģenerējošas keramikas izpēti un par potenciālu materiālu tiek uzskatītas modificēta litija ortosilikāta (Li_4SiO_4) minilodītes ar titāna dioksīda (TiO_2) piedevu. TiO_2 tiek pievienots, lai uzlabotu minilodīšu mehānisko stabilitāti un minilodītēs kā sekundārā fāze veidojas litija metatitanāts. Šīs minilodītes tiks testētas un validētas Starptautiskajā eksperimentālajā kodolsintēzes reaktorā jeb ITER (*no angļu val. International Experimental Thermonuclear Reactor*), Eiropas Savienības izstrādātajā ar hēliju dzesēto lodīšu slāņa testa blanketeta modulī jeb HCPB TBM (*no angļu val. helium cooled pebble bed test blanket module*).

Šobrīd par perspektīvāko modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu ražošanas metodi tiek uzskatīta modificētā kausējuma metode, kura balstās uz Li_4SiO_4 - Li_2TiO_3 kausējuma iegūšanu Pt-Rh tīģelī. Par sintēzes izejmateriāliem izmanto litija hidroksīda monohidrātu ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), silīcija dioksīdu (SiO_2) un TiO_2 . Augstās temperatūras dēļ ($T\sim 1300\text{ }^\circ\text{C}$) reakcijas Pt-Rh tīģelis un tā Pt-Au uzgalis korodē un tā rezultātā minilodītēs uzkrājas cēlmetālu (Pt, Au, Rh) mikropiemaisījumi.

Iepriekš ir maz apskatītas iespējamās cēlmetālu oksidācijas pakāpes un to sadalījums Li_4SiO_4 minilodītēs. Literatūrā ir daudz apskatīts Na un K sāļu ietekme uz Pt traukiem, bet tieši Li sāļi nav plaši apskatīti. Svarīgi ir apskatīt Li sāļu ietekmi uz attiecīgajiem traukiem un kā tie tiek korodēti augstas temperatūras, jo mūsdienās ar vien plašāk izmanto platīna traukus. Pēc šī darba izstrādes ražotājam var sniegt rekomendācijas sintēzes procesa uzlabošanai.

Darba mērķis: Izpētīt modificētu Li_4SiO_4 minilodīšu ražošanas procesa ietekmi uz to ķīmisko sastāvu un novērtēt Pt, Au, Rh sadalījumu tajās.

Darba uzdevumi:

1. Izpētīt modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu ar dažādu cēlmetālu mikropiemaisījumu daudzumu ķīmisko sastāvu un termiskās īpašības.
2. Novērtēt cēlmetālu iespējamās oksidācijas pakāpes, izmantojot cēlmetālu korozijas pētījumus.
3. Noteikt cēlmetālu mikropiemaisījumu daudzumu minilodītēs

Darbs veikts ar LU finansētā projekta nr. Y9-B044-ZF-N-300 atbalstu.

1. LITERATŪRAS APSKATS

Literatūras apskatā ir apkopota informācija par kodolsintēzes procesiem, Eiropas Savienībā izstrādātiem tritija ģenerējošiem testa blanketu moduļiem, blanketu zonas funkcionālajiem materiāliem, tritiju ģenerējošo keramikas ražošanas metodiku, keramikas analīzes metodēm un jonizējošā starojuma izraisītiem procesiem.

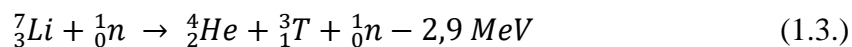
1.1 Kodoltermiskā sintēze

Kodoltermiskās sintēzes būtība. Kodoltermiskajā sintēzē enerģija tiek iegūta, saplūstot kopā diviem vieglo atomu kodoliem. Tritija un deiterija (T-D) kodolsaplūšanas reakcija (1.1.) ir viena no perspektīvākajām kodolsintēzes reakcijām gan ekonomisku apsvērumu, gan iespējamības un efektivitātes ziņā.



Kodoltermiskās sintēzes vajadzībām deiteriju paredzēts iegūt no dabas resursiem, t.i. smagā ūdens, savukārt tritiju plāno sintezēt, izmantojot kodolreakcijas (1.2) [1]. Par perspektīvākajiem materiāliem tritija ģenerēšanai uzskata litiju saturošas keramikas - litija ortosilikātu (Li_4SiO_4) un litija metatitanātu (Li_2TiO_3).

Litijam dabā ir sastopami divi izotopi: ${}^6\text{Li}$ (izplatība dabā: 7,3%) un ${}^7\text{Li}$ (izplatība dabā: 92,7%). Abu izotopu kodolreakcijas ar neitroniem (1.2., 1.3.) ir līdzīgas, t.i., abās veidojas tritijs un hēlijs, taču ${}^6\text{Li}$ papildus šiem produktiem izdalās arī enerģija un šīs reakcijas iespējamība ir lielāka nekā ${}^7\text{Li}$. Tieši šī iemesla dēļ litija saturošā keramikas tiks bagātinātas ar ${}^6\text{Li}$ izotopu [2].



Starptautiskais eksperimentālais kodolsintēzes reaktors jeb ITER (*no angļu val. International Experimental Thermonuclear Reactor*) ir starptautisks kodolsintēzes pētniecības projekts. Tas tulkojumā no latīņu valodas nozīmē „ceļš” un tas ir nākamais solis ceļā uz enerģiju ražojoša kodoltermiskās sintēzes reaktora izveidi [3]. Projektā iegūtos rezultātus izmantos pasaulē pirmā elektroenerģiju ražojošā reaktora - DEMO (*no angļu val. DEMONstration power plant*), plānošanai, projektēšanai un būvniecībai [4].

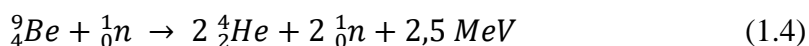
ITER uzbūve ir ļoti komplicēta, taču tam var izšķirt vairākas būtiskas galvenās konstrukcijas sastāvdaļas – kristotats, polodiālie un toroidālie magnēti, blanketu zona, karsēšanas sistēma un diagnostikas iekārtas.

ITER projekta laikā trijās no astoņpadsmit ekvatoriālajām atverēm jeb portiem (*no angļu val. equatorial ports*) izmantos arī tritiju ģenerējošo testa blanketa moduļu jeb TBM (*no angļu val. Test Blanket Modules*) koncepciju testēšanai un pilnveidošanai [4].

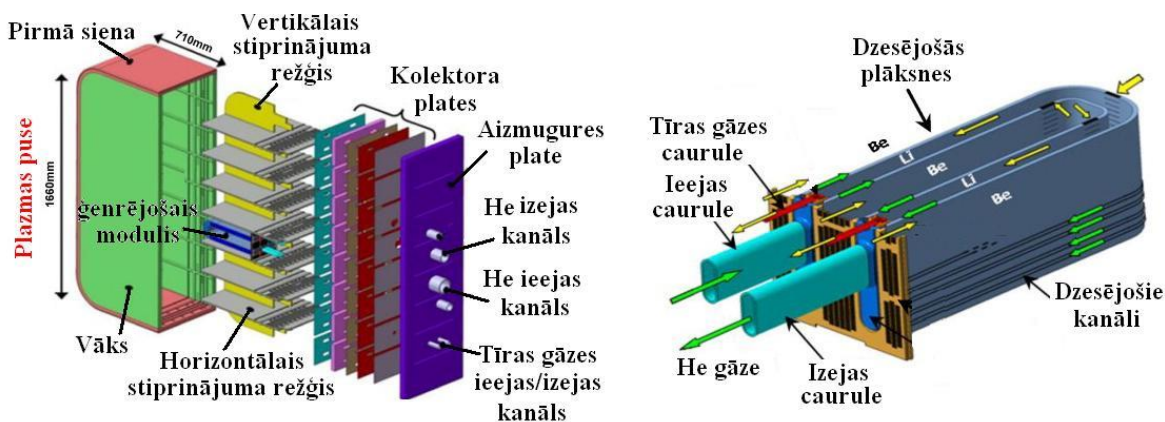
Testa blanketa moduļi. Eiropas Savienība ir izstrādājusi un testēšanai izvirzījusi divas - šķidro un cietu tritiju ģenerējošo materiālu, koncepcijas [2]:

- 1) ar hēliju dzesēto litija svina jeb HCLL (*no angļu val. Helium Cooled Liquid Lead*) modulis;
- 2) ar hēliju dzesēto lodīšu slāņu jeb HCPB (*no angļu val. Helium Cooled Pebble Bed*) modulis.

HCLL testa blanketa modulī gan kā tritija ģenerējošo materiālu, gan kā neitronu pavairotāju plānots izmantot litija-svina eitektiku (Pb-15.7Li). Savukārt HCPB testa blanketa modulī (1.1. att.), kā tritiju ģenerējošo keramiku plāno izmantot litiju saturošu keramiku, Li_4SiO_4 vai Li_2TiO_3 minilodītes, bet kā neitronu pavairotāju – berilija (Be) lodītes (1.4) [5].



Abās izstrādātajās testa blanketa moduļu koncepcijās, gan kā dzesēšanas gāzi, gan kā tritija nesējgāzi plāno izmantot hēliju, jo tā ir inerta gāze.



1.1. attēls. HCPB testa blanketa moduļa uzbūve (A) un vienas tritiju ģenerējošās vienības šķērsriezuma attēls (B) ar galvenajiem struktūras elementiem [5]

Tehnoloģiskās prasības tritiju ģenerējošai keramikai. Eiropas Savienības izstrādātajā cieto materiālu, t.i. HCPB moduļa, koncepcijā Li_4SiO_4 minilodīšu diametram ir jābūt no 0,2 līdz 0,6 mm, Li_2TiO_3 minilodītēm no 0,6 līdz 1,2 mm, bet Be lodītēm no 0,8 līdz 1 mm (1.2. att.). Ja Be lodītēm diametrs ir 1 mm, tad attiecīgi pārklājuma faktors šajos moduļos ir 63% [6].



1.2.attēls. Li_4SiO_4 minilodītes (pa kreisi), Li_2TiO_3 minilodītes (vidū) un Be lodītes (pa labi) [7-9]

Li_4SiO_4 un Li_2TiO_3 minilodītēm ir laba tritija izdalīšanās pakāpe, relatīvi augsts litija blīvums un termiskā stabilitāte. Abām minētajām keramikām ir piemēroti galvenie fizikāli-ķīmiskie parametri (1.1. tabula), tomēr pašlaik Eiropas Savienībā par perspektīvāko tritiju ģenerējošo keramiku uzskata Li_4SiO_4 minilodītes, jo tām ir augsts litija blīvums.

1.1.tabula

Litija saturošo savienojumu galvenie fizikāli-ķīmiskie lielumi

Parametrs	Tritiju ģenerējošā keramika				
	Li_2TiO_3	Li_4SiO_4	Li_2O	Li_2SiO_3	LiAlO_2
Blīvums, g cm^{-3}	3,42	2,39	2,01	2,52	2,61
$T_{\text{kuš}}$, K	1823	1528	1700	1477	1883
Li blīvums, g cm^{-3}	0,43	0,55	0,94	0,39	0,27

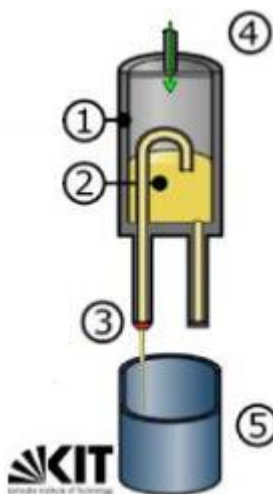
Pašlaik vairākas zinātniskās grupas arī padziļināti pēta alternatīvas tritiju ģenerējošās keramikas, piemēram, modificētās Li_4SiO_4 minilodītes ar TiO_2 piedevu. TiO_2 piedevu dēļ, kā sekundārā fāze modificētās minilodītēs veidojas Li_2TiO_3 . Pirmie rezultāti norāda, ka pievienojot TiO_2 piedevas minilodīšu mehāniskā stabilitāte paaugstinās [10].

1.2 Litija ortosilikāta minilodīšu ražošanas metode

Pašlaik viena no perspektīvākajām metodēm modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu ar TiO_2 piedevu ražošanai ir *uzlabotā* kausējuma metode. Tā balstās uz Li_4SiO_4 – Li_2TiO_3 kausējuma iegūšanu (1.5) un tā izpilināšanu šķidrā slāpekļī, kā rezultātā veidojas minilodītes. Modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu iegūšanai kā sintēzes izejvielas izmanto litija hidroksīda monohidrātu ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), silīcija dioksīdu (SiO_2) un TiO_2 . Iegūtās Li_4SiO_4 minilodītes ar TiO_2 piedevām termiski apstrādā līdz pat 500 h 1243 K temperatūrā, minilodīšu struktūras defektu novēršanai [11]. Iekārtas shēma aplūkojama 1.3.attēlā.



$\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ kausējumu iegūst platīna (Pt)-rodija (Rh) tīgelī un izpilina caur Pt-zelta (Au) uzgali. Iepriekšējos pētījumos M.H.H. Kolb *et.al.* [10] un O. Leys *et.al.* [12] izteica hipotēzi, ka izkausēta LiOH un sintēzes produktu ietekmē, augstās temperatūrās, var korodēt Pt-Rh tīgelis un Pt-Au uzgalis, kā rezultātā minilodītēs var uzkrāties cēlmetāli - Pt, Au un Rh, mikropiemaisījumi (līdz pat 300 mg L^{-1}).



1.3.attēls Kausējuma-izsmidzināšanas iekārtas shēma: 1 – Pt-Rh tīgelis, 2 – kausējums, 3 – Pt-Au sprausla (diametrs: 300-400 μm), 4 – spiediens ($\sim 2 \text{ bar}$), 5 – Djuāra trauks ar šķidro slāpekli (N_2) [11].

Nākotnē ekonomisku un ekoloģisku dēļ, šīs lodītes būs jāpārstrādā, jo tās zaudēs savu litija saturu un tās saplaisās. Tāpēc šobrīd ir uzsākti pētījumi pie šo lodīšu pārstrādes, sintēzes procesā izmantojot jau gatavas iepriekš saražotās minilodītes. Tiek uzskatīts, ka minilodītes, kas ražotas kausējama-izsmidzināšanas metodē var pārstrādāt, atjaunojot tajās litija saturu un izgatavojot jaunas minilodītes [12].

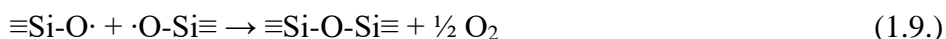
1.3 Fizikāli-ķīmiskie procesi augstas enerģijas starojuma ietekmē

Starptautiskā kodoltermiskās sintēzes reaktora ekspluatācijas apstākļos tritiju ģenerējošā keramika, piemēram, modificētās Li_4SiO_4 minilodītes, būs pakļautas spēcīga neitronu starojuma plūsmai (līdz pat 10^{18} neitroni $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), augstai temperatūrai (līdz pat $920 \text{ }^\circ\text{C}$) un magnētiskajam laukam (7-10 T) [6]. Neitronu starojuma ietekmē tritiju ģenerējošā keramikā var notikt vairāki procesi – kodolreakcijas, atomu nobīdes un radiolīze. Iepriekš tika veiktajos pētījumos tika noteikts, ka cēlmetāliem (Pt, Au un Rh) ietekme uz radiācijas defektu (RD) un radiolīzes produktu (RP) veidošanos, uzkrāšanos un rekombinācijas procesiem ir minimāla vai tādas nav vispār.

Minilodīšu radiolīzi būtiski var ietekmēt gan cēlmetālu oksidācijas pakāpe, gan to sadalījums minilodīšu tilpumā.

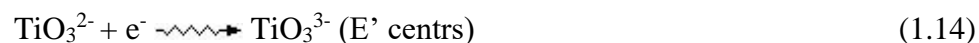
Modificētās minilodītes sastāv no divām savstarpēji atdalītām kristāliskām fāzēm – primārās (Li_4SiO_4) un sekundārās (Li_2TiO_3) fāzes, tamdēļ tiek uzskatīts, ka radiolīzes procesi abās fāzēs notiks atsevišķi.

Li₄SiO₄ keramikas radiolīze. Li_4SiO_4 radiolīze noris trīs stadijās. Pirmajā radiolīzes stadijā veidojas un uzkrājas primārie elektronu un caurumu veida RD (1.6, 1.7). Otrajā radiolīzes stadijā veidojas sekundārie RD (1.8.) un ķīmiski stabili savienojumi – RP (1.9.-1.12.). Kā galvenie RP literatūrā [15] ir minēti - molekulārais skābeklis (O_2), koloidālais litījs (Li_n) un silīcijs (Si_n), silanola ($\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$), disilikāta ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) un peroksīda ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) saites saturoši produkti u.c. Simbols „ \equiv ” apzīmē trīs saites ar skābekļa atomiem.

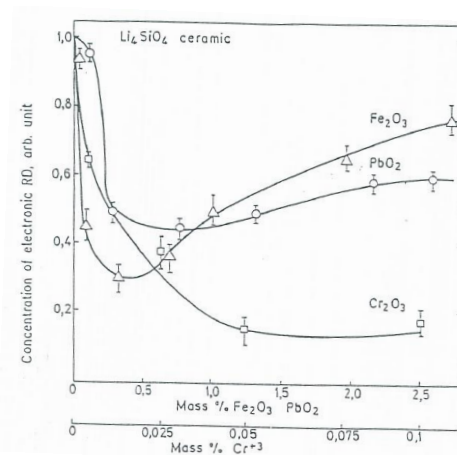


Trešajā radiolīzes stadijā notiek ķīmiskas reakcijas starp RP, veidojot ķīmiski stabilus savienojumus, piemēram, Li_2O , SiO_2 u.c.

Li₂TiO₃ keramikas radiolīze. Li_2TiO_3 radiolīze noris vienā stadijā un tajās jonizējošā starojuma ietekmē veidojas un uzkrājas divu veidu RD - TiO_3^- un TiO_3^{3-} (1.13; 1.14) [14, 15].



Metālu piemaisījumu ietekme uz radiolīzes procesiem. Profesors J. Tīliks ar kolēģiem [13] iepriekš ir analizējis dzelzs, svina un hroma piemaisījumu ietekmi uz radiolīzes procesiem (1.4. att.). Iegūtie rezultāti norāda, ka šie elementi var būtiski ietekmēt radiolīzes procesus.



1.4.attēls Dzelzs, svina un hroma piemaisījumu ietekme uz radiācijas defektu un radiolīzes produktu veidošanos un uzkrāšanos Li₄SiO₄ keramikā [13]

Polivalento jonu reakcijas ar elektroniem ir vienkāršoti parādītas 1.15. vienādojumā. Savukārt virsmas reakcija ar radiolītisko O₂ parādīta 1.16. vienādojumā [13].

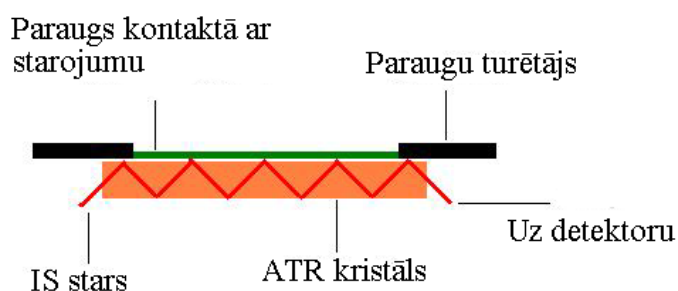


1.4 Ķīmiskā sastāva un piemaisījumu noteikšanas metodes

Literatūrā ir aprakstītas vairākas fizikāli-ķīmiskās metodes, kuras var izmantot modificēto Li₄SiO₄ minilodīšu ķīmiskā sastāva un mikropiemaisījumu analīzei. Pašlaik populārākās metodes ir Furjē transformāciju infrasarkanā (FT-IR) spektrometrija, pulvera rentgendifraktometrija (p-XRD), induktīvi saistītās plazmas masas (ICP-MS) spektrometrija, rentgenfluorescentā (XRF) spektrometrija, skenējošā elektronu mikroskopija ar enerģijas disperso rentgenspektrometriju (SEM-EDX), termogravitmetrija un diferenciāli termiskā analīze (TG-DTA).

Furjē transformāciju infrasarkanā spektrometrija (FT-IR) ir moderna instrumentālā spektrometrijas metode, kuras pamatā ir klasiskā infrasarkanā spektrometrija un Furjē transformācijas. Klasiskā infrasarkanā spektrometrija (IS) pamatojas uz molekulu emitētā vai absorbētā elektromagnētiskā starojuma detektēšanu analizējamajā vielā (saišu vibrācijas), savukārt Furjē transformācija ir matemātisks process, kas ir nepieciešams, lai iegūtos datus pārvērstu spektrā. FT-IR metodē pret paraugu vienlaicīgi raida dažādu frekvenču gaismu kūļus un mēra, cik daudz no šīs gaismas absorbē analizējama viela, līdz ar to FT-IR gaismas spēja ir daudz lielāka par spektrometriem, kas izmanto monohromātiskus gaismas starus. Ņemot vērā, ka IS gaismas avotu

intensitāte parasti ir ļoti zema, FT-IR spektrometrijas metodes pielietošana ļauj pētīt daudzas parādības, piemēram, saišu vibrācijas, kuras principiāli nevar novērot, lietojot citas metodes [16, 17]. Vispārīga ATR-FTIR shēma ir aplūkojama 1.5.attēlā.



1.5.attēls ATR-FTIR shematiskā uzbūve [18]

IS spektrometrijā izšķir četru veidu atstarojošo starojumu – spoguļa, difūzo, iekšējo un pavājināto pilnīgo atstarošanu (ATR). Spoguļa atstarojums ir tad, kad atstarojošā virsma ir gluda un pulēta. Atstarojošo staru leņķis ir indentisks, tam kas nāk no starojuma avota. Šis gan nav tik plaši izmantots kā difūzais un ATR.

Difūzā atstarošanas IS (DRIFT) ir efektīvs veids, kā iegūt IS spektrus pulverveida paraugiem un tam praktiskā nepieciešama sagatavošana. Šis ir diezgan sarežģīts process, kas notiek, kad stars ietriecas pulvera virsmā. Tomēr, tāpēc, ka virsma ir dažādi orientēta IR stari atstarojas uz visām pusēm. Atstaroto staru intensitāte ir gandrīz neatkarīga no skatāma leņķa. Fullers un Griffits ir izveidojuši teorētisko modeli relatīvajai atstarotajai intensitātei (1.17)

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1-R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (1.17)$$

kur R'_{∞} ir attiecība starp atstaroto intensitāti un neabsorbējošu standartu (piemēram, KCl).

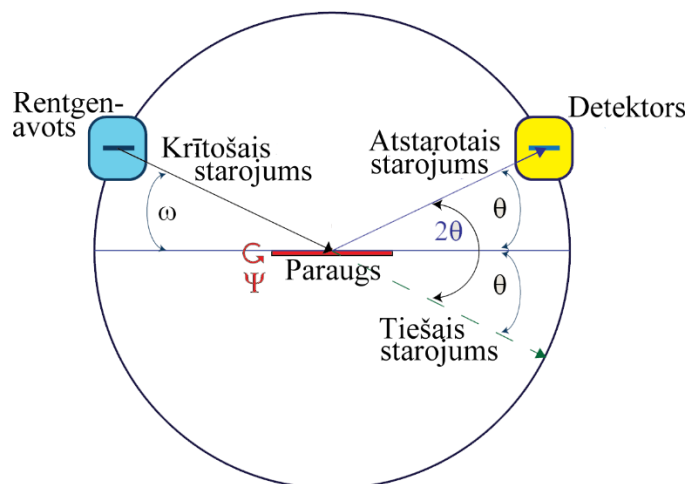
Iekšējā atstarošanas spektrometrija tiek izmantota, lai iegūtu IS spektrus kurus ir grūti sagatavot, piemēram ar ierobežotu šķīdību, pastas, plēvītes utml. Kad stars iet cauri no blīvākas vietas uz mazāk blīvāku, notiek atstarošana. Pirms notiek atstarošana, IS stars iespiežas mazāk blīvajā vietā – šo staru sauc par gaistošo staru. Viļņa garumos, kur notiek šo gaistošo staru absorbcija notiek pavājināta atstarošana (ATR). ATR spektri ir relatīvi līdzīgi parastajiem IS spektriem, tomēr relatīvas intensitātes ir atšķirīgas.

IS spektrometrijā ir arī fotoakustiskā IS spektrometrija (PAS). Tā sniedz iespēju iegūt UV, redzamās gaismas un IS absorbcijas spektrus cietām vielā, biežāk šķīdumiem. Spektu iegūšana ar parastajām metodēm šiem materiāliem visbiežāk ir ļoti grūti vai pilnībā neiespējama, gaismas

laušanas dēļ. PAS efektu novēro, kad aizvērtā šūnā gāzei virsū tiek raidīts starojums, kura viļņu garums tiek absorbēts. Šis absorbētais starojums veicina gāzes periodisku uzsilšanu, kas arī sniedz spektra signālus [17].

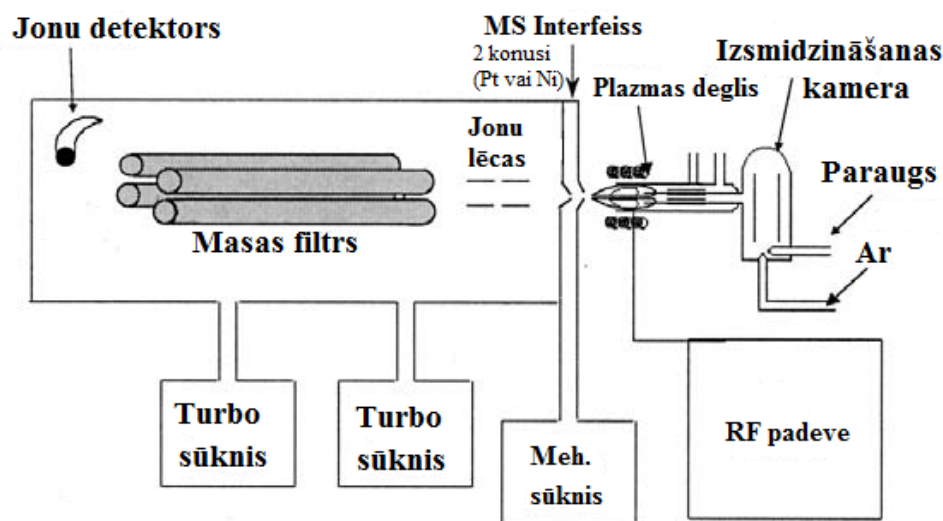
Ramana spektrometrija. Šī metode arī balstās uz infrasarkano starojumu. Raman spektrus iegūst paraugu apstarojot ar spēcīgu lāzeri redzamās vai tuvu IS radiāciju. Apstarošanas laikā izkliedēto staru spektrs tiek mērīts kādā leņķī, visbiežāk 90° . Lai izvairītos no fluorescences, ierosinātie stari tiek labi noņemti ar absorbcijas lentu. Parasti Ramana spektra intensitātes ir tikai 0,001% no avota starojuma, līdz ar to tas var apgrūtināt Ramana spektru šifrēšanu. [17]

Pulvera rentgendifraktometrija (p-XRD) pamatojas uz pulverī saberztu kristālisku vielu apstarošanu ar rentgenstariem noteiktā leņķu intervālā un starojuma pastiprināšanās vai pavājināšanās detektēšanu. Rentgenstari iesvārsta elektronus ar tādu pašu frekvenci kā izmantotajam starojumam. Iesvārstītie lādiņi izkliedē apkārtējā vidē elektromagnētiskos viļņus. Lai šo parādību varētu novērot, izmanto speciālu iekārtu – tajā noteiktā leņķī ar rentgenlampu apstaro kristālisko vielu, aiz kuras noteiktā leņķī ir detektors. Detektors reģistrē rentgenstarojuma intensitāšu pastiprināšanos. Difrakcijas ainu izskatu nosaka simetrija un kristālisko vielu elementāršūnu izmēri un simetrija, līdz ar to šī metode ir ļoti ērta vielu kristālisko formu noteikšanai [19]. pXRD vispārīgā shēma ir aplūkojama 1.6.attēlā.



1.6.attēls Pulvera rentgendifraktometra vispārīgā shēma [20]

Induktīvi saistītās plazmas masas spektrometrija (ICP-MS) ir viens no masspektrometrijas veidiem, ar kuru var detektēt metālu un atsevišķu nemetālu masas koncentrāciju šķīdumā - līdz pat ng L^{-1} (ppt). ICP-MS iekārtas vispārīgā shēma redzama 1.7.attēlā.



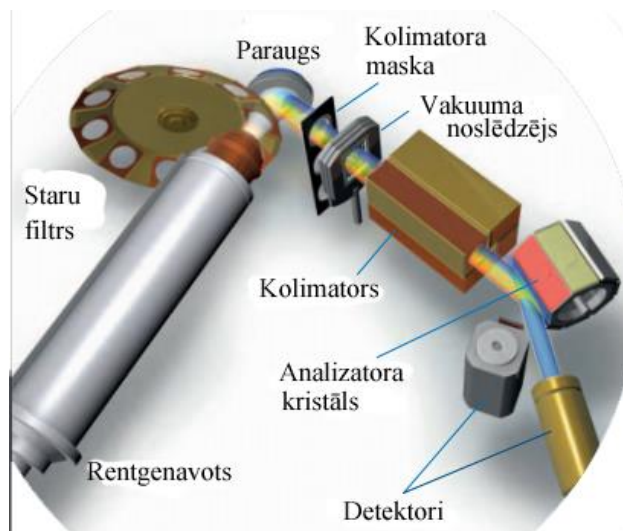
1.7.attēls ICP-MS iekārtas vispārīga shēma [21]

Šajā metodē analizējamam paraugam jābūt izšķīdinātam. Ar argona gāzes palīdzību, izsmidzināšanas kamerā šķīdums tiek pārvērsts smalkā aerosolā. Tālāk šis aerosols (daļiņu diametrs: $<10 \mu\text{m}$) tiek ievadīts plazmā. Plazmu iegūst pateicoties augstam magnētiskajam laukam, kuru rada radiofrekvence (RF). Gāze tādā veidā veido augstas temperatūras izlādi (līdz 10^4 K). Šādā temperatūrā parauga šķīdumā esošie ķīmisko elementu savienojumi tiek pārvērsti jonos. Vienlādiņa joni tiek ievadīti masas spektrometrā (MS), caur MS interfeisu, ar mehāniskā sūkņa palīdzību ($p \sim 133\text{-}267 \text{ Pa}$). Kad jonu kūlis ir ticis cauri interfeisa rajonam, tas tiek novadīts galvenajā vakuuma reģionā, kurā vakuuma apstākļus nodrošina turbomolekulārie sūkņi. Jonu optiskā reģiona galvenais uzdevums ir elektrostātiski fokusēt jonu kūli uz masas sadalīšanas iekārtu, tai pat laikā neļaujot fotoniem un neitrālām daļiņām sasniegt detektoru. Jonu kūlis tiek ievadīts masas sadalīšanas iekārtā, kurā atdala analīta jonus no traucējošiem joniem. Tālāk šo jonu kūli pārvērš elektriskā signālā, kuru uztver detektors [21]. Platīna un zelta detektēšanas robeža ir $\leq 1 \text{ ppt}$ [22].

Alternatīva metode ICP-MS var būt lāzerablācija (LA), kā arī tā kombinētā metode LA-ICP-MS. ICP-MS paraugu sagatavošanā bieži nākas lietot stipras skābes, kas savukārt var bojāt un korodēt iekārtu, līdz ar to samazinot tās darbības mūžu. Taču lāzerablācijai nav nepieciešams šķīdināt paraugu, tomēr tam ir jābūt ar horizontālu/gludu virsmu, lai varētu veikt mērījumus.

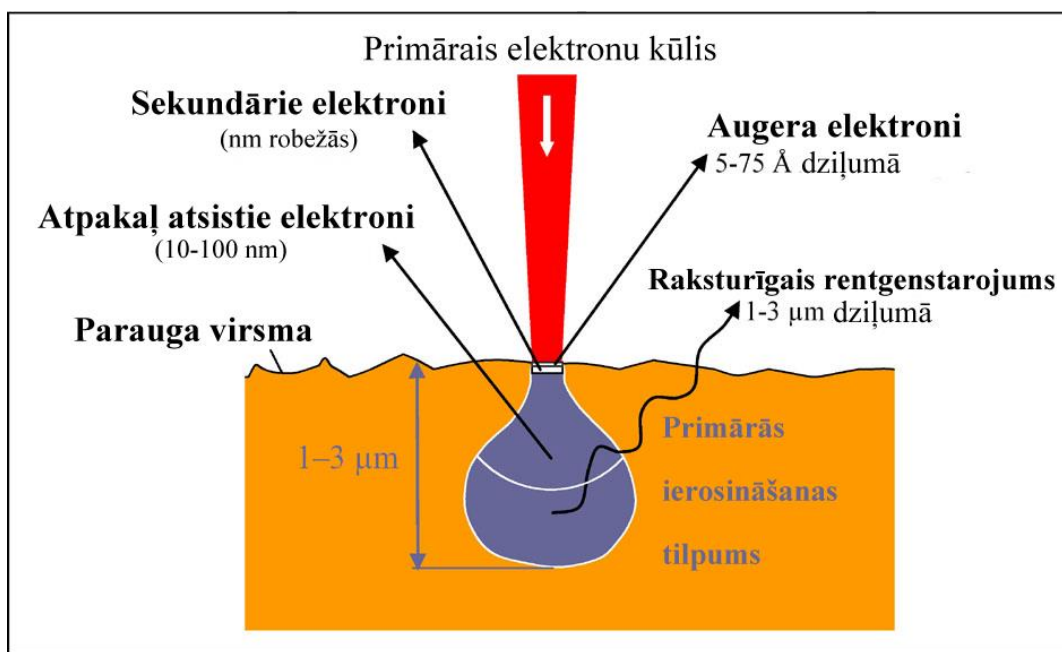
Rentgenfluorescentā spektrometrija jeb XRF (no angļu val. *X-Ray Fluorescence*) ir instrumentālā analīzes metode ķīmisko elementu kvalitatīvai un kvantitatīvai noteikšanai. Veicot XRF mērījumus, tiek izmantots rentgenstarojums, kas no vielas atomu iekšējiem enerģijas līmeņiem izsit elektronus, līdz ar to veidojas tukšumi. Šos tukšumus aizpilda elektroni no

augstākiem enerģijas līmeņiem. Šajās pārejās veidojas sekundārais rentgenstarojums, ar mazāku enerģiju. Katram elementam ir atšķirīgs raksturīgais rentgenstarojums, jo ir atšķirīgas pārejas. Izstaroto starojumu ir nepieciešams sadalīt spektrālās līnijas, ko var izdarīt, piemēram, ar enerģijas dispersijas detektoru. Metodei ir trīs galvenās priekšrocības - ātrums (ātri var noteikti dominējošos elementus), augsta precizitāte un metode ir paraugus nesagraujoša [19]. Iekārtas vispārīgā shēma aplūkojama 1.8 attēlā.



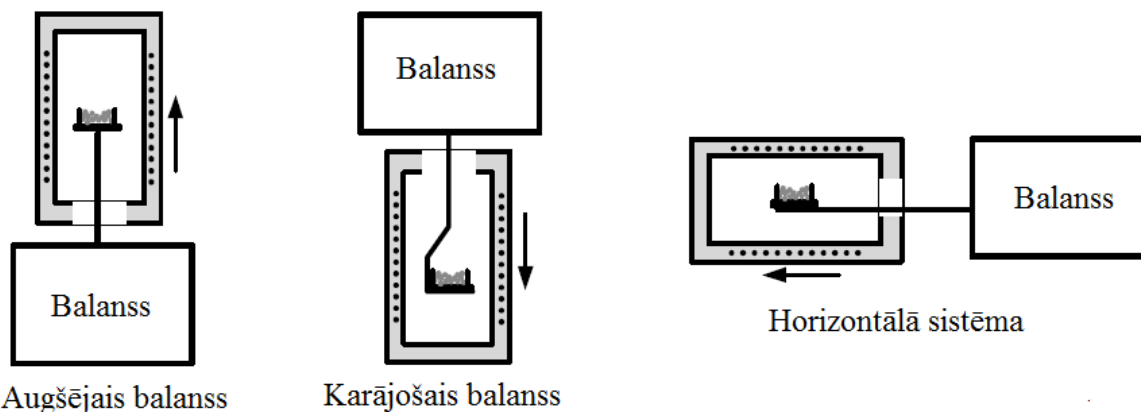
1.8.attēls XRF vispārīgā shēma [23]

Skenējošā elektronu mikroskopija ar enerģijas disperso rentgenspektroskopiju jeb SEM-EDX (no angļu val. *Scanning Electron Microscopy with Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*) ir moderna instrumentālā mikroskopijas metode, ko arī var izmantot mikropiemaisījumu detektēšanai uz parauga virsmas. Šajā metodē uz analizējamo paraugu tiek raidīti elektronu kūļi, kas ir koncentrēti vienā punktā uz parauga virsmas. Detektorā nokļūst sekundārie elektroni, kas mijiedarbojoties ir ieguvuši papildus enerģiju. SEM signāli sniedz informāciju par parauga virsmas morfoloģiju, ķīmisko sastāvu un kristālisko struktūru [24]. SEM vispārīgā darbības shēma parādīta 1.9. attēlā.



1.9.attēls SEM-EDX vispārīgā shēma [25]

Termogravimetrija-diferenciāli termiskā analīze (TG-DTA) ir eksperimentāla metode, kurā parauga masas un temperatūras izmaiņas (endotermiskas reakcijas) tiek mērītas kā funkcija no parauga karsēšanas temperatūras vai laika. Paraugu var karsēt vai nu ar izvēlētu ātrumu, vai arī izturēt konstantā temperatūrā (izotermiskie mērījumi). Temperatūras režīma izvēle ir atkarīga no vēlamajiem pētāmā parauga fizikāli ķīmiskajām īpašībām. TG-DTA svarīga loma ir izvēlētajai atmosfērai un tā var būt, reaģējoša, oksidējoša vai inerta. DTA signāli norāda uz termiskiem efektiem, kas nav saistīti ar masas izmaiņām, piemēram, kušanu vai kristalizāciju. DTA laikā tiek mērīta temperatūras starpība starp pētāmo un salīdzināšanas paraugu. Kā salīdzināšanas paraugu visbiežāk izmanto tukšu keramikas trauciņu. TG-DTA iekārtām ir iespējami trīs dažādi paraugu svēršana veidi, kas parādīti 1.10.attēlā [26].



1.10.attēls TG-DTA iekārtu dažādu balansu veidi [26]

1.5 Noteikšanas metožu izvēle

Ekspērimētāam tiek izvēlētas iepriekš minētas metodes, to precizitātes un zemo noteikšanas robežu dēļ. Savukārt termogravimetrija vislabāk parāda vielu termisko stabilitāti un to sadalīšanos augstās temperatūrās. Ekspērimētā ir jālieto kombinētas metodes, lai iegūtu vairāk un precīzākas informācijas par paraugu saturu. Līdzīga veida ekspērimētiem tiek plaši izmantotas šīs metodes.

Piemēram Olivers Leis ar kolēģiem [12]. Vācijā analizē pārstrādātās minilodītes ar šīm metodēm – ar ICP-MS noteikti piemaisījumi izejas materiālos, Li saturs noteikts ar ICP-OES, Si un Ti saturs ar XRF.

Litija platināta izpētei literatūrā arī tiek minētas līdzīgas metodes. O'Malley *et.al.* [27] struktūras analīzei izmantoja pXRD (40 kV, 50 mA, 10-100 2theta°) un termiskajai analīzei arī izmanto termogravimetru, paraugu karsējot līdz 1300 °C (10 °C/min, O₂ plūsam 40 mL/min).

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Šajā nodaļā ir aprakstīti pētāmie paraugi, to sagatavošanas metodes. Tiek aprakstīta litija platināta sintēze un uzskaitītas visas izmantotās eksperimentālās analīžu metodes.

2.1 Pētāmie modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu paraugi

Pētījumā izmantoja četru veidu modificētās Li_4SiO_4 minilodītes ar vienādu TiO_2 daudzumu (aptuveni 20 mol% Li_2TiO_3), bet dažādu cēlmetālu mikro-piemaisījumu koncentrāciju tajās. Minilodītes izgatavoja ar modificēto kausējuma metodi (KIT, Vācijā).

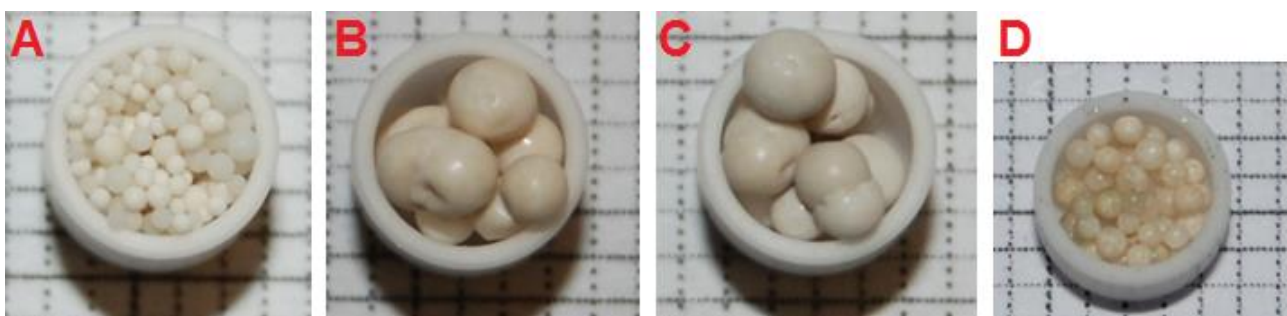
2.1. tabula

Pētījumam izmantoto modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu specifikācija

Paraugs	#1	#1a	#2	#3
Ķīmiskais sastāvs:				
Li, masas%	21,9 ± 0,2	21,9 ± 0,2	21,20 ± 0,06	21,40 ± 0,08
Si, masas%	18,30 ± 0,04	18,30 ± 0,04	20,0 ± 0,2	20,2 ± 0,1
Ti, masas%	8,03 ± 0,05	8,03 ± 0,05	7,04 ± 0,01	6,96 ± 0,04
Pt, ppm¹	289 ± 2	289 ± 2	102 ± 2	22 ± 1
Au, ppm¹	156 ± 1	156 ± 1	33 ± 1	<6
Rh, ppm¹	<5	<5	<6	<6
Fāzu sastāvs	80 mol% Li_4SiO_4 20 mol% Li_2TiO_3	80 mol% Li_4SiO_4 20 mol% Li_2TiO_3	83 mol% Li_4SiO_4 17 mol% Li_2TiO_3	83 mol% Li_4SiO_4 17 mol% Li_2TiO_3
Diametrs, μm	250-1250	650-900	>1250	>1250
Termiskā apstrāde	-	950 °C, 504 h, gaisā	-	-

¹ noteikts kvantitatīvi ar ICP-AES metodi KIT, Vācijā

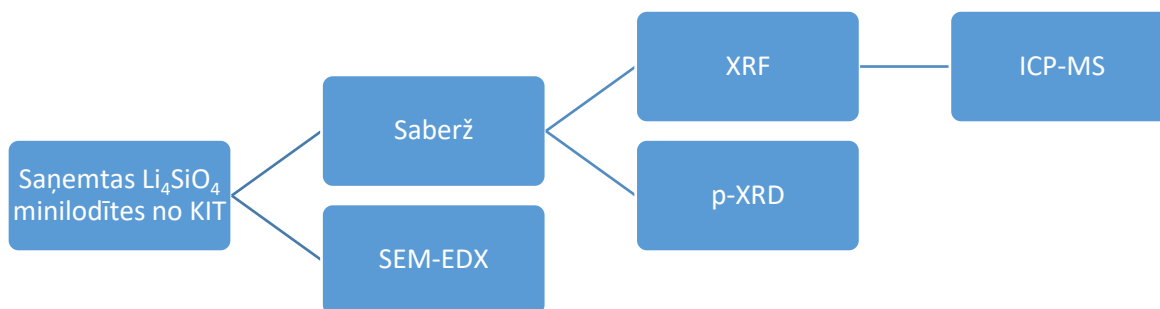
Modificētās Li_4SiO_4 minilodītes ar dažādu cēlmetālu (Pt, Au un Rh) daudzumu ir baltā krāsā, bet termiski apstrādātās minilodītes (paraugs #1a) ir gaiši dzeltenā krāsā (2.1. attēls). Minilodīšu krāsu vistīcāmāk nosaka piemaisījumi, kas rodas ražošanas procesā. Piemēram, kristālisks litija platināts (Li_2PtO_3) ir spilgti dzeltenā krāsā, un šis savienojums, iespējams, var izveidoties minilodīšu ražošanas procesa vai termiskās apstrādes laikā.



2.1.attēls Eksperimentos izmantotās modificētās Li_4SiO_4 minilodītes ar 20 mol% Li_2TiO_3 . A – paraugs #1, B – paraugs #2, C – paraugs #3, D – paraugs #1a.

2.2 Pētāmo modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu analīze

Eksperimenta vispārīga shēma ir parādīta 2.2.attēlā.



2.2. attēls Veikto eksperimentu vispārīgā shēma

Modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu fāzu un ķīmisko sastāvu analizēja ar p-XRD un FT-IR spektrometriju. Minilodīšu termisko stabilitāti un gaistošos savienojumus – ūdeni un oglekļa dioksīdu, kas var uzkrāties uz minilodīšu virsmas analizēja ar TG-DTA. Ar SEM-EDX pēta minilodīšu virsmas mikrostruktūru un cēlmetālu sadalījumu uz tās.

Piemērota šķīdinātāja atrašanai, 8 vārglāzes tika iesvērts 0,01 g (ar precizitāti līdz 4 cipariem aiz komata) saberzts Li_4SiO_4 minilodīšu pulveris. Par potenciālajiem šķīdinātājiem izmantoja – konc. HCl, konc. HCl:30% H_2O_2 (3:1), konc. HCl:konc. HNO_3 (3:1) un konc.HCl:konc. HNO_3 :konc.HF (3:1:1), kuru kopējais tilpums ir 10 mL. Iegūtos skābju šķīdumus, atšķaida ar dest. H_2O , kvantitatīvi pārnesa 100 mL mērkolbās un ar dejonizētu H_2O atšķaida līdz atzīmei. Līdzīgi tiek pagatavoti arī “tukšie” mērījumi. Pēc tam iegūtos šķīdumus analizē ar ICP-MS.

Par piemērotāko šķīdinātāju tika izvēlēts koncentrētu skābju maisījums HCl: HNO_3 : HF (3:1:1) ar kopējo tilpumu 5 mL. Sākotnēji tika iesvērti aptuveni 160 mg katra parauga un tiem uzņemt XRF spektri. Pēc tam paraugus izšķīdināja skābju maisījumā un ievietoja mikroviļņu krāsnī

(1h, 130 °C, 600 W). Iegūto šķīdumu atšķaidīja līdz 50 mL lielam tilpumam un tiem tika veikti ICP-MS mērījumi.

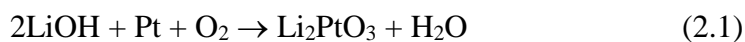
Cēlmetālu korozijas izpēte. Cēlmetālu korozijas modelēšanas un izpētes shēma ir aplūkojama 2.3.attēlā.



2.3. attēls Veiktās cēlmetālu korozijas izpētes vispārīgā shēma

Pt, Au un Rh korozijas izpēti veic, lai novērtētu iespējamās cēlmetālu oksidācijas pakāpes modificētās Li_4SiO_4 minilodītēs. Pt, Au un Pt-Rh plāksnītes (laukums: 1 cm^2) porcelāna trauciņos pārklāj ar aptuveni 1 g LiOH (600-1000 °C) vai Li_4SiO_4 (1050 °C) pulvera un 2h karsē mufelkrāsnī. Karsēšanas temperatūras izvēlētas tā, lai tās pārsniegtu LiOH un Li_4SiO_4 kušanas temperatūras – attiecīgi 462 un 1024 °C. Iegūtajiem pulveriem un cēlmetālu plāksnītēm pirms un pēc karsēšanas uzņem p-XRD.

Litija platināta (Li_2PtO_3) sintēze. Li_2PtO_3 pulveri sintēzē (2.1.), lai varētu izpētīt tā termiskās īpašības un varētu novērtēt, vai šis savienojums var teorētiski uzkrāties modificētās Li_4SiO_4 minilodītēs ražošanas procesa laikā. Lai novērtētu reakcijas notikšanas temperatūras apgabalu, Li_2PtO_3 sintēzi sākuma veic TG-DTA iekārtā. Kermikas trauciņā iesver Pt un $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ pulverus stehiometriskās attiecībās un karsē līdz 1200 °C (10 °C min^{-1}).



Keramikas tīgelītī, ievieto Au foliju, lai novērstu LiOH reakcijas ar tīgeli, un tajā iesver 10 mg Pt pulvera un 5 mg $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Iegūto pulvera maisījumu ievieto mufelkrāsnī un 1h iztur 800 °C temperatūrā. Lai novērstu reakcijas izejvielu uzkrāšanos gala produktā, izkarsētajam maisījumam pievieno vēl 3 mg $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ un maisījumu iztur mufelkrāsnī tādos pašos apstākļos. Iegūtajam pulverim pirms un pēc karsēšanas uzņem p-XRD un TG-DTA.

2.3 Izmantotie reaģenti:

1. Slāpekļskābe HNO_3 (65 % Suprapur, Merck, Lot., CAS Nr.: [7697-37-2]; R:35, S:28-26-36-45);
2. sālsskābe HCl (30% Suprapur, Merck, Lot., Nr. Z0306418, CAS Nr. 7647-01-0; H290-H314-H335; P260-P280-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338)
3. Fluorūdeņražsābe HF (40 % Suprapur, Merck, Lot., Nr. B0843025, CAS Nr. 7664-39-3, R: 26/27/28-35, S: 7/9-26-36/37-45, H: H300+H310+H330 H314, P: P280 P284 P301+P330+P331 P302+P350 P304+P340 P309+P310)
4. ūdeņraža peroksīds H_2O_2 (30 % Suprapur, Merck, Lot.Nr.:ZU62061798, CAS Nr.: [7722-84-1]; R:23-41, S:26-28A-36/37/39-45)
5. Melnā Pt pulveris
6. $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ pulveris
7. Li_4SiO_4 pulveris

2.4 Izmantotās iekārtas

Skenējošajā elektronu mikroskopijā ar enerģijas disperso rentgenspektroskopiju (SEM-EDX). Modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu virsmas mikrostruktūru un elementu sastāvu analizēja ar lauka emisijas SEM Hitachi S-4800 ar Bruker XFlash Quad 5040 123 eV EDX sistēmu. SEM attēlu izmantošanai izmantots spriegums 3 un 15 kV, 80-25000x pietuvinājums, bet EDX mērījumiem spriegums ir 15 vai 20 kV un pietuvinājums 500-3500x.

Pulvera rentgendifraktometrija (p-XRD). Darbā izmantoja pulvera rentgendifraktometru D8 ADVANCE (Bruker, 2005). Aparāta darba režīms: starojums Cu-K_α , anodspriegums 40 kV, anodstrāva 40 mA, 0,02 mm biezs Ni-K_β filtrs, spraugas: diverģences – 0,6 mm; pretizkliedes – 8 mm. Rentgendifraktogrammas uzņēma 2θ leņķu intervālā 10–70 °.

Furjē transformāciju infrasarkanā spektrometrija (FT-IR). ATR-FT-IR spektrus uzņēma ar Bruker Vertex 70v spektrometru (dimanta kristāls, $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, $\pm 4\text{ cm}^{-1}$, vakuumā, spiediens 2,5-2,9 hPa).

Rentgenfluorescentā (XRF) spektrometrija. Modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu ķīmisko sastāvu analizēja ar XRF spektrometriju. XRF spektri tika uzņemti ar Bruker S8-TIGER. XRF kivešu sprauga 8mm, analīzes metode – *best detection*, oksīdi. Kivetes noklāšanai izmantota polipropilēna rentgen plēve TF-250 5 μm .

Termogravimetrija un diferenciāli termiskā analīze (TG-DTA). EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 ($T_{\max} = 1500$ °C; $\Delta TG = \pm 0,2$ µg; $\Delta DTA = \pm 0,06$ µV; horizontālā balansēšanas sistēma; AST-2 Autosampler).

Induktīvi saistītās plazmas masas spektrometrija (ICP-MS). Pt un Au daudzuma noteikšanai modificētās Li_4SiO_4 minilodītēs tika izmantots induktīvi saistītās plazmas masspektrometrs ELAN DRC-e, PerkinElmer (RF jauda 1350W, plazmas gāzes plūsmas ātrums 15 L/min, palīgģāzes plūsmas ātrums 1,2 L/min, smidzinātāja plūsmas ātrums 0,90 L/min). No rūpnieciski sagatavotā standartšķīduma (Pt/Au PerkinElmer Pure $\gamma = 1000$ mg/L 10% HCl) tika veikta standartšķīdumu sērijas pagatavošana ar šādām masas koncentrācijām 5, 10, 20, 30, 50 µg L⁻¹. Taisnes vienādojuma korelācijas koeficients bija $R^2 > 0,9995$.

Pt un Au masu paraugā aprēķina pēc vienādojuma 2.1.

$$m_{Pt} = \frac{(\gamma_{anal} - \gamma_{tukš}) * 0,001 * V_{\text{šk}}}{1000} \quad (2.1)$$

kur γ_{anal} – analizējamā parauga masas koncentrācija (µg L⁻¹), $\gamma_{tukš}$ – tukšā parauga masas koncentrācija (µg L⁻¹), $V_{\text{šk}}$ – šķīduma kopējais tilpums (50/100 mL).

Masas daļu procentos paraugā aprēķina, izmantojot vienādojumu 2.2.

$$w_{Pt} = \frac{m_{Pt}}{m_{iesv}} * 100 \quad (2.2)$$

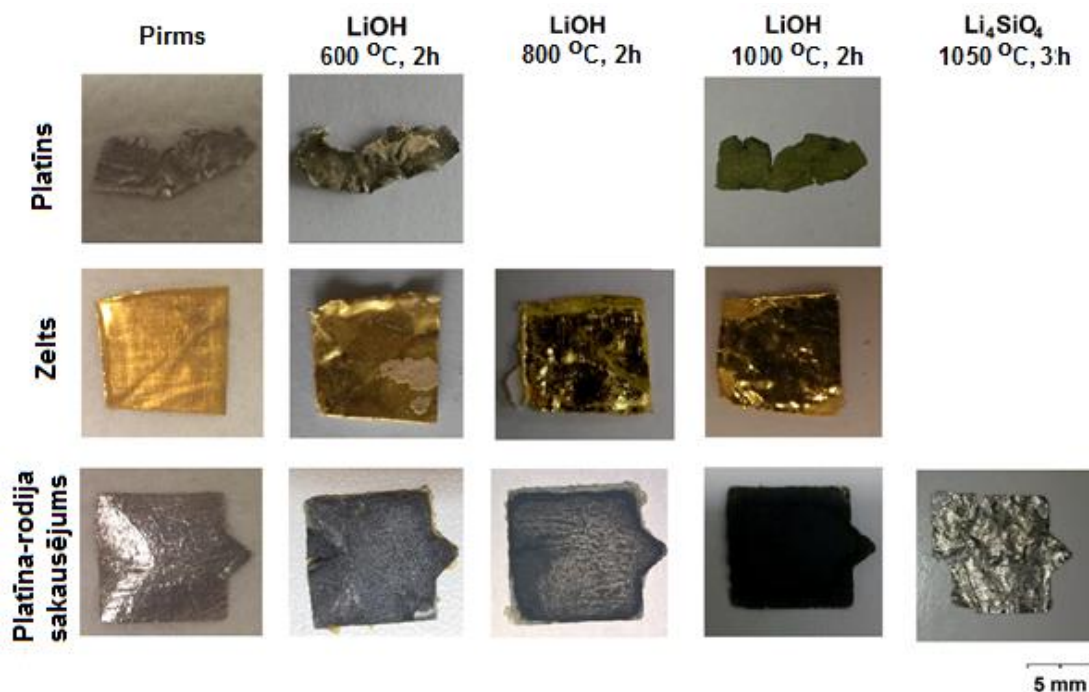
kur m_{Pt} – platīna aprēķinātā masa (mg), m_{iesv} – iesvara masa (mg). Iegūto rezultātu pareizinot ar 10^4 , var pāriet uz ppm mērvienību.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Rezultātu izvērtējumā apkopoti galvenie pētījumā iegūtie rezultāti. Tiek apskatīts minilodīšu ķīmiskais sastāvs, kas tika pētīts ar vairākām metodēm, tiek aprakstīti cēlmetālu (Pt, Au, Rh) korozija, litija platināta sintēze un tā termiskā stabilitāte.

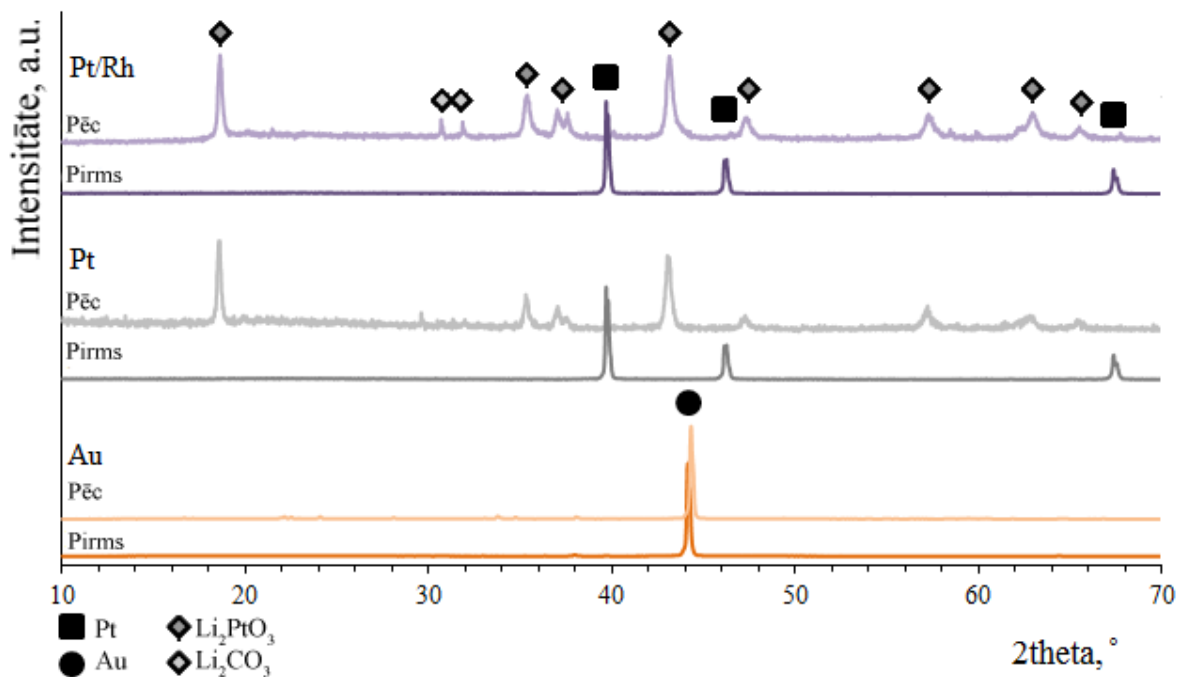
3.1 Cēlmetālu korozija

Iegūtie p-XRD, FT-IR un TG-DTA rezultāti liecina, ka cēlmetālu oksidācijas pakāpes modificētās Li_4SiO_4 minilodītēs nav iespējams noteikt ar tradicionālām fizikāli-ķīmiskām metodēm, tamdēļ ir jāizmanto citas analīzes metodes vai arī citi pētījumu varianti. Viens no iespējamajiem variantiem ir cēlmetālu korozijas pētījumi. Ar korozijas pētījumiem varētu novērtēt cēlmetālu oksidācijas pakāpes, kuras var būt iespējamās šajā gadījumā. Pēc karsēšanas līdz pat $1100\text{ }^\circ\text{C}$ uz Pt, Au un Pt-Rh plāksnišu virsmas novēro korozijas pēdas, kuras var aplūkot 3.1.attēlā.



3.1.attēls Pt, Au un Pt-Rh plāksnes pirms un pēc karsēšanas

Izmantojot p-XRD uz Pt un Pt-Rh virsmas galvenokārt detektē Pt un Rh korozijas produktus - Li_2PtO_3 un LiRhO_3 , bet uz Au plāksnes būtiskas izmaiņas nenovēro. Pt, Au un Pt-Rh plāksnišu virsmas difraktogrammas pirms un pēc karsēšanas ($800\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h) aplūkojamas 3.2. attēlā. Taču jāņem vērā, ka paraugu ir grūti iepozicionēt kivetē, kas var izraisīt spektrālas nobīdes.



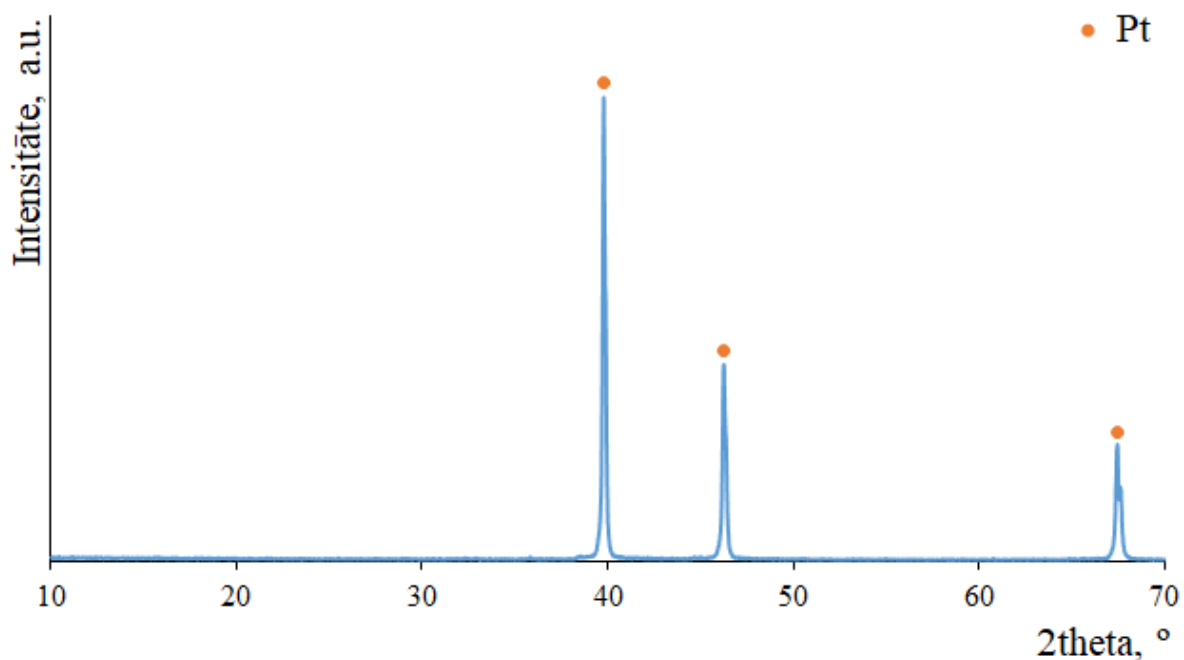
3.2.attēls pXRD Pt, Au un Pt-Rh plāksnēm pirms un pēc karsēšanas

3.2 Litija platināta sintēze un termiskā stabilitāte

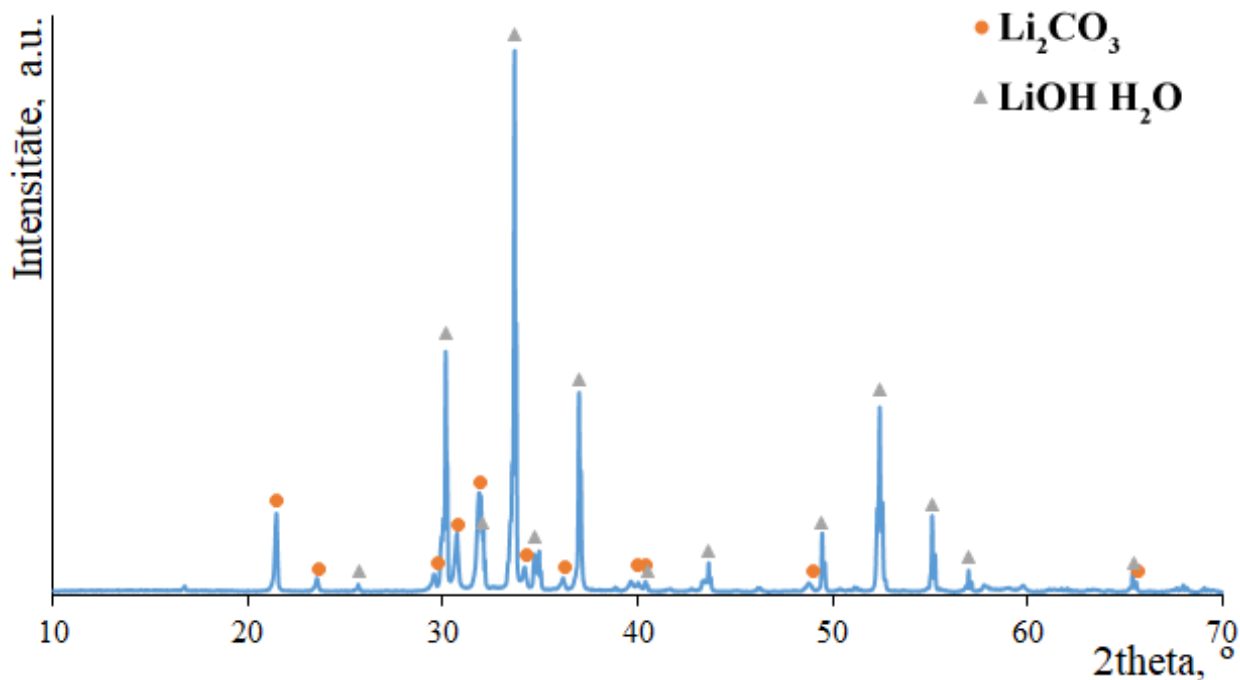
Iegūtie cēlmetālu korozijas izpētes rezultāti vienozīmīgi norāda, ka viens no galvenajiem korozijas produktiem, kas varētu uzkrāties modificētās Li_4SiO_4 minilodītēs ražošanas procesa laikā ir Li_2PtO_3 . Tomēr, lai noskaidrotu, vai šis savienojums var uzkrāties modificētās Li_4SiO_4 minilodītēs ražošanas procesa laikā, ir nepieciešams novērtēt tā termiskās īpašības.

Li_2PtO_3 sintēzē, kā izejvielas izmanto Pt un $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ pulverus. Lai novērtētu izejmateriālu tīrību, gan Pt pulverim, gan $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ uzņēma pXRD. To difraktogrammas aplūkojams 3.3. un 3.4. attēlā. $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ pulveris sastāv no $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ un Li_2CO_3 , kas veidojas saskarē ar gaisu, t.i. oglekļa dioksīdu (3.1.).



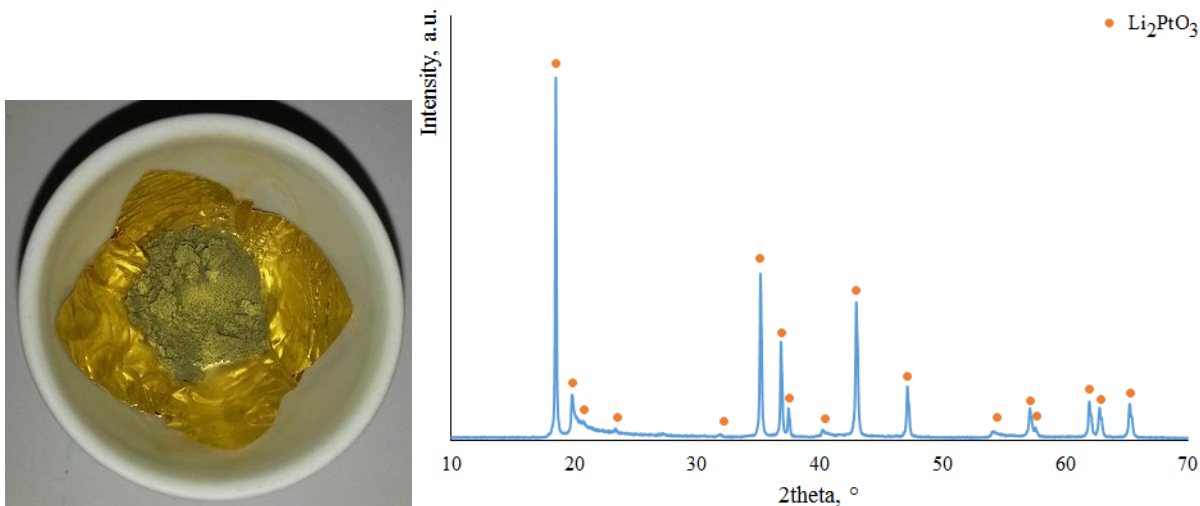


3.3.attēls Pt pulvera difraktogramma

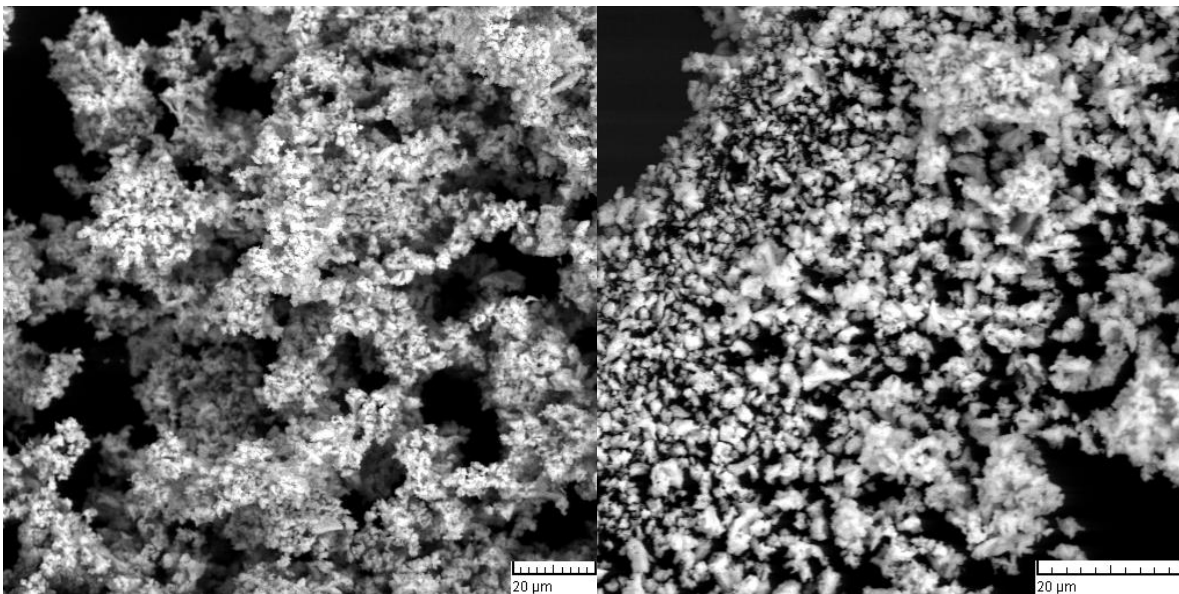


3.4.attēls LiOH·H₂O pulvera difraktogramma

Sākotnēji analizējot uzsintezēto Li₂PtO₃ pulveri ar p-XRD tika noteikts, ka sintēze ir bijusi nepilnīga, t.i., difraktogramma uzrādīja neizreagējušu Pt (3.5. attēls). Tāpēc tikai veikta atkārtota sintēze, izmantojot jaht uzsintezēto Li₂PtO₃, pēc kuras platīns vairs netika detektēts. Uzsintezētajam pulverim, tika uzņemti arī SEM attēli (3.6. attēls), lai varētu aplūkot tā mikrostruktūru.



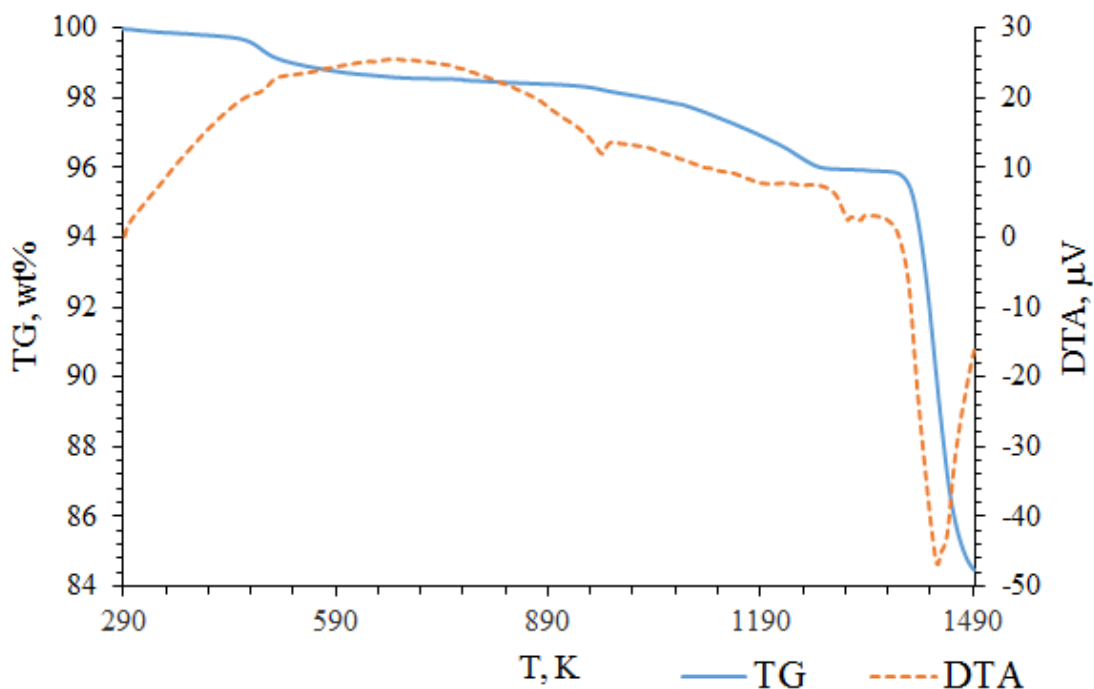
3.5.attēls Uzsynetētais Li_2PtO_3 un tā difraktogramma



3.6.attēls Uzsynetētā Li_2PtO_3 SEM attēli (pa kreisi – 1000x; pa labi – 2000x)

Li_2PtO_3 pulvera TG līknē novēro trīs masas samazinājumus. Ap 200 °C un 700-1000 °C novērotie masas samazinājumi ir skaidrojami ar LiOH un Li_2CO_3 sadalīšanos, t.i. H_2O un CO_2 desorbciju. Straujākais masas samazinājums 1100 °C temperatūrā norāda uz Li_2PtO_3 sadalīšanos, t.i. skābekļa izdalīšanos (3.2.).

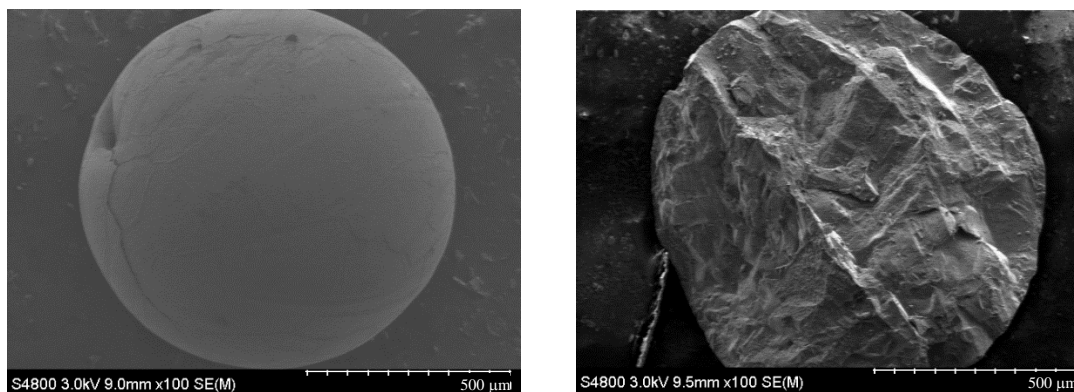




3.7.attēls Uzsyntezētā Li_2PtO_3 pulvera TG, DTA un DTG līknes (1200 °C, 10 °C/min, gaisa atm.)

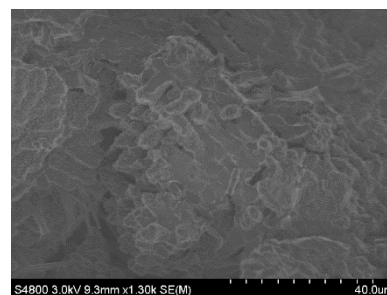
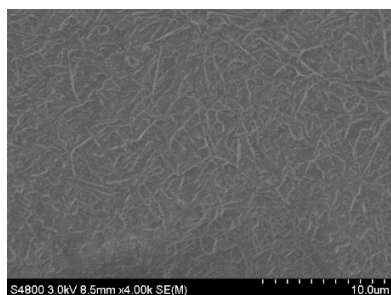
3.3 Modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu kvalitatīvā analīze

Sākotnēji modificētās Li_4SiO_4 minilodītes ar dažādu cēlmetālu daudzumu analizē ar SEM-EDX - pa vienai lodītei, no katra parauga (3.8. attēls), pēc tam pulverveida paraugiem uzņēma XRF, p-XRD un FT-IR. Ar SEM-EDX uz minilodīšu virsmas galvenokārt novēro primārās un sekundārās fāzes elementus – skābekli (O), silīciju (Si) un titānu (Ti) (3.9. attēls).



3.8.attēls Modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu ar 20 mol% Li_2TiO_3 virsmas mikrostruktūra (pa kreisi – veselai minilodītei, pa labi – uz pusēm pāršķeltai)

SEM attēls



EDX
rezultāti

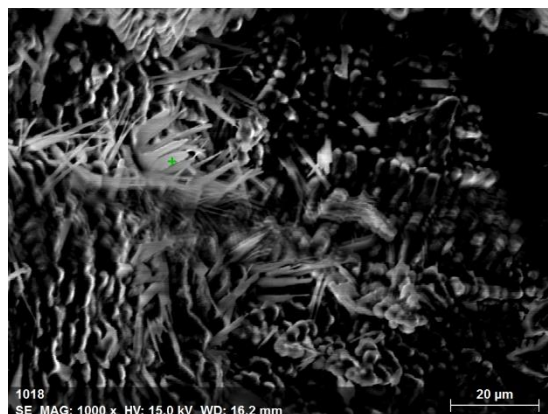
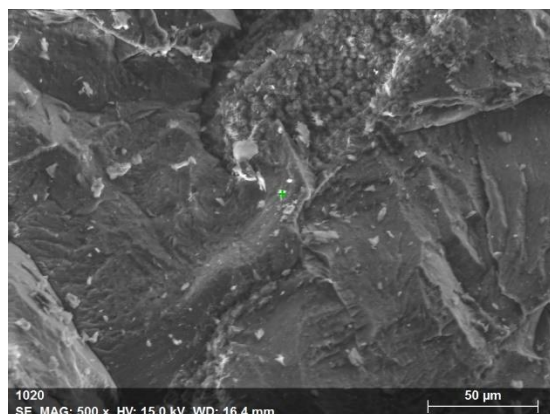
74±25 at.% O
6,4±1,6 at.% Si
2,1±0,7 at.% Ti

73±21 at.% O
12±2 at.% Si
5,0±1,2 at.% Ti

3.9.attēls Modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu ar 20 mol% Li_2TiO_3 (paraugs #2) virsmas ķīmiskais sastāvs (pa kreisi – lodītes virsmai, pa labi – lodītes šķērsgrīzumam)

Pt mikropiemaisījumus detektē tikai modificētās Li_4SiO_4 minilodītes ar lielāko cēlmetālu daudzumu - paraugā #1a (3.10. attēls), un tiem ir heterogēns sadalījums uz minilodīšu virsmas (3.11. attēls). Šie rezultāti netieši apstiprina, ka visticamāk minilodīšu dzelteno krāsu var saistīt ar Pt tīģeļa korozijas produktu, t.i. Li_2PtO_3 . Atsevišķos paraugos tiek detektēts arī Au, taču tā rezultāti neiekļaujas kļūdu robežās piemēram - $0,08\pm 0,10$ at.% Savukārt Rh neizdevās detektēt EDX detektēšanas robežu dēļ vai arī cēlmetālu heterogēnā sadalījuma dēļ uz minilodīšu virsmas, kā arī iespējams cēlmetāli ir dziļāk parauga, kur EDX starojums netiek klāt. Lodīšu šķērsgrīzumā novērojami arī monokristāli, kurus visticamāk veido pamatfāze (3.12.attēls).

SEM
attēls

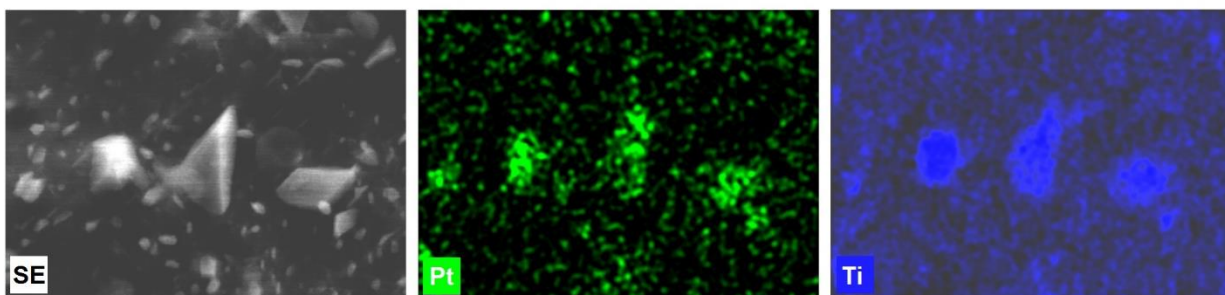


EDX
rezultāti

71±28 m% O
15±2 m% Si
11±1 m% Ti
0,20±0,14 m% Pt

68±51 m% O
6±2 m% Si
11±2 m% Ti

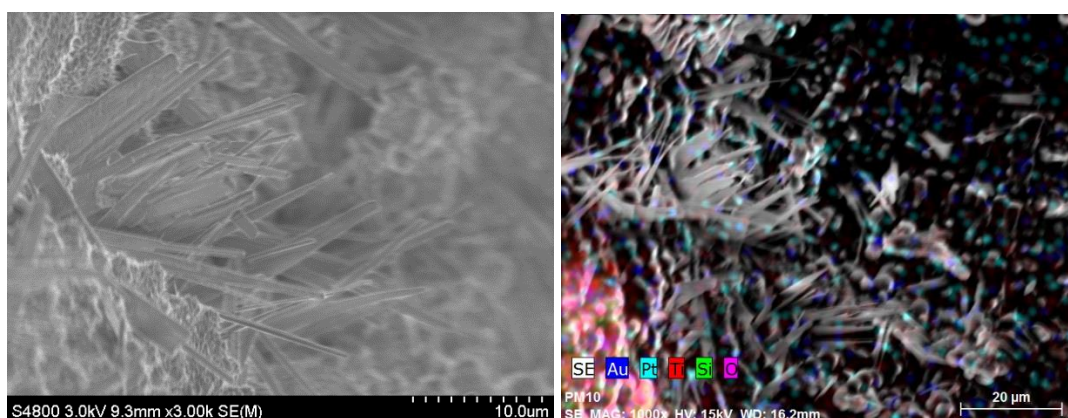
3.10.attēls Modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu ar 20 mol% Li_2TiO_3 (paraugs #1) virsmas ķīmiskais sastāvs dažādās vietās



71±28 m% O; 8,3±1,4 m% Si; 6,1±0,7 m% Ti; 1,9±0,3 m% Pt

4 μm

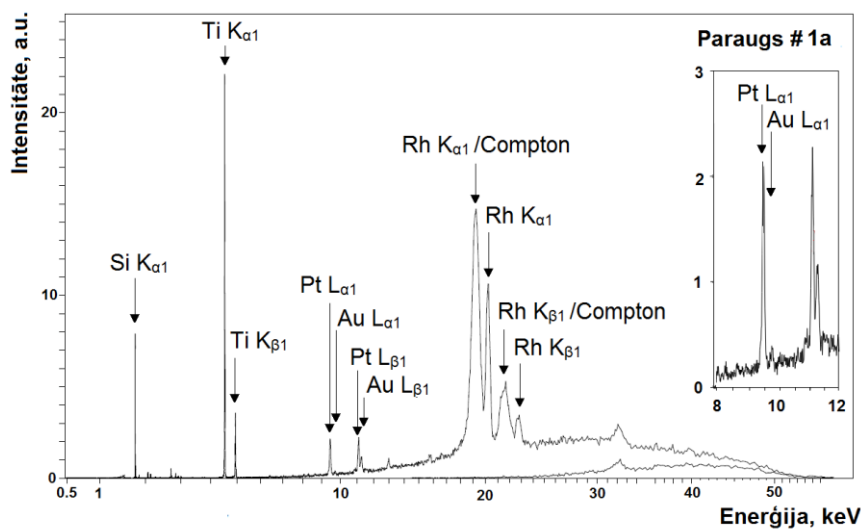
3.11.attēls Modificēto Li_4SiO_4 minilodišu ar 20 mol% Li_2TiO_3 (paraugs #1a) virsmas ķīmiskais sastāvs



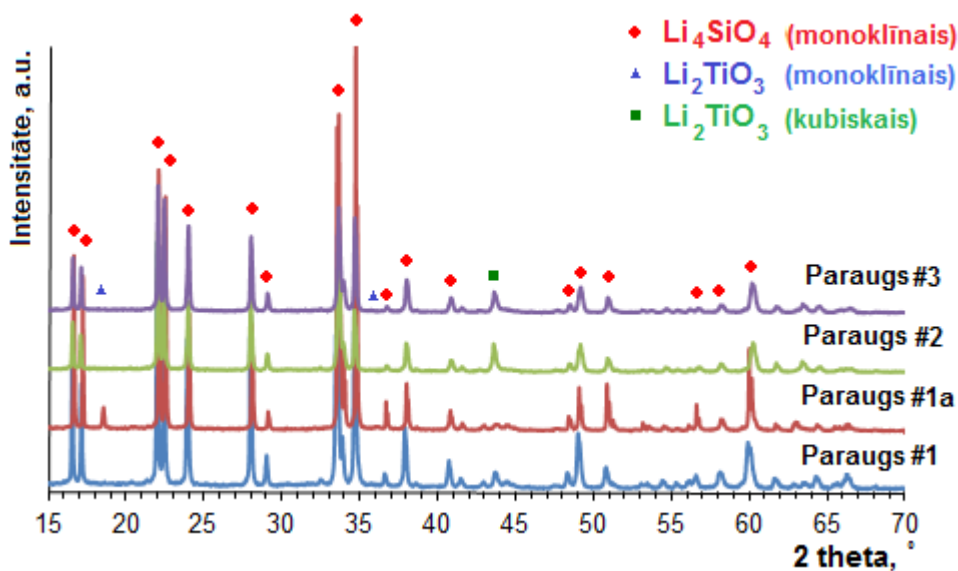
3.12.attēls Modificēto Li_4SiO_4 minilodišu ar 20 mol% Li_2TiO_3 (paraugs #1) šķēsgriezuma mikrostruktūra (pa kreisi) un tā ķīmiskais sastāvs (pa labi)

Analizēto modificēto Li_4SiO_4 minilodišu XRF spektrs ir redzams 3.13. attēlā. XRF spektros galvenokārt novēro Si un Ti raksturīgās $K_{\alpha 1}$ un $K_{\beta 1}$ līnijas. Raksturīgās Pt līnijas ($L_{\alpha 1}$, 9,44 keV un $L_{\beta 1}$, 11,07 keV) ir mazāk intensīvas un pārklājas ar Au līnijām ($L_{\alpha 1}$, 9,71 keV un $L_{\beta 1}$, 11,44 keV). Rodīju ar XRF nav iespējams noteikti, jo tā spektrālās līnijas pārklājas ar sekundārā avota starojumu ($K_{\alpha 1}$, 20,22 keV un $K_{\beta 1}$, 22,72 keV). Izmantojot p-XRD (3.14.attēls), minilodītēs galvenokārt detektē primārās fāzes – Li_4SiO_4 , un sekundārās fāzes – Li_2TiO_3 , refleksus. Ar p-XRD nedetektē platīna korozijas produktu – Pt vai Li_2PtO_3 , refleksus, jo visticamāk to signāli pārklājas ar primārās un sekundārās fāzes refleksiem vai arī tie ir zem detektēšanas robežas. Izmantojot FTIR spektroskopiju, detektē saišu vibrācijas, kas atbilst primārajai un sekundārajai fāzei (3.15. attēls). Saišu vibrācijas, kuru viļņu skaitļi ir 400-650 un 700-1050 cm^{-1} ir saistītas ar Li-O, Si-O, O-Si-O un Ti-O saitēm, bet viļņu skaitļi 1400-1500 cm^{-1} ar C-O saitēm [28, 29]. Pt-O saites (400-700 cm^{-1}), kas varētu būt raksturīgas Li_2PtO_3 , neizdevās detektēt, bet tās visticamāk pārklājas ar primāro

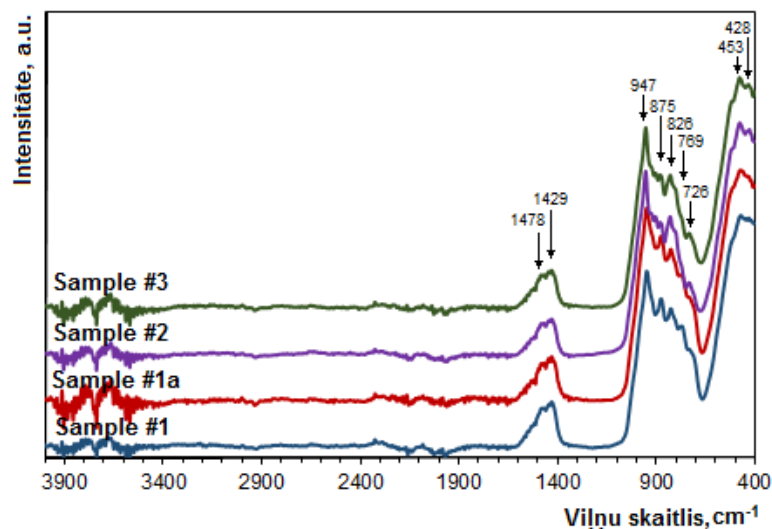
un sekundāro fāžu saišu vibrācijām. C-O saišu detektēšana var tikt skaidrota ar Li_2CO_3 veidošanos un uzkrāšanos minilodītes, kas savukārt notiek termiskās apstrādes vai uzglabāšanas rezultātā.



3.13.attēls Modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu ar 20 mol% Li_2TiO_3 (Paraugs #1a) XRF spektrs

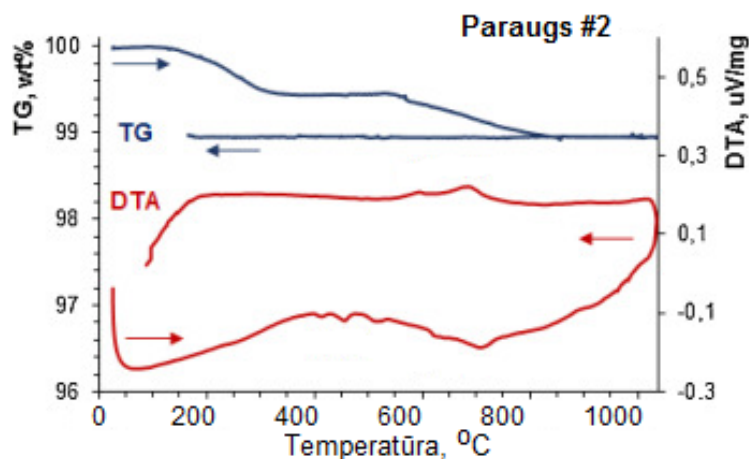


3.14.attēls Modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu ar 20 mol% Li_2TiO_3 difraktogramma



3.15.attēls FTIR spektrs modificētajām Li_4SiO_4 minilodītem ar 20 mol% Li_2TiO_3 .

Analizēto modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu TG-DTA līknes ir redzamas 3.16. attēlā. Karsējot paraugus līdz 800 °C novērots masas samazinājums (0,3 – 1,4 masas%), ko var skaidrot ar H_2O un CO_2 desorbciju. DTA līknē novēro četrus endotermiskus (400 °C; 750 °C) signālus, ko var saistīt ar Li_2TiO_3 un Li_4SiO_4 fāzu pārejām. Citus procesus, piemēram, Pt kušanu vai Li_2PtO_3 sadalīšanos, nenovēro to mazās koncentrācijas dēļ.



3.16.attēls Modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu ar 20 mol% Li_2TiO_3 (paraugs #2) TG-DTA līkne

3.4 Cēlmetālu mikro-piemaisījumu analīze

Kā jau iepriekš ir minēts, platīns un zelts tika detektēti, izmantojot XRF spektroskopiju, savukārt to koncentrācijas tika noteiktas, izmantojot ICP-MS. ICP-MS iegūtie rezultāti apkopoti tabulās 3.1. un 3.2.

ICP-MS rezultāti, lai atrastu piemērotu šķīdinātāju

Šķīdinātājs	miesv, g	γ_{Pt} , $\mu\text{g mL}^{-1}$	w _{Pt} , %	γ_{Au} , $\mu\text{g mL}^{-1}$	w _{Au} , %
konc. HCl	0,0137	0	0	0	0
HCl:H ₂ O ₂	0,0120	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-5}$	$8,99 \cdot 10^{-3}$	$7,49 \cdot 10^{-3}$
HCl:HNO ₃	0,0122	$6,89 \cdot 10^{-6}$	$5,65 \cdot 10^{-6}$	$9,02 \cdot 10^{-3}$	$7,40 \cdot 10^{-3}$
HCl:HNO₃:HF	0,0092	$6,44 \cdot 10^{-5}$	$7,00 \cdot 10^{-5}$	$7,97 \cdot 10^{-3}$	$8,66 \cdot 10^{-3}$

Pēc iegūtajiem rezultātiem ir redzams, ka piemērotākais šķīdinātājs ICP-MS mērījumiem ir HCl:HNO₃:HF (3:1:1).

Noteiktais Pt un Au saturs Li₄SiO₄ minilodītēs

Paraugs	miesv, g	γ_{Pt} , $\mu\text{g mL}^{-1}$	w _{Pt} , %	γ_{Au} , $\mu\text{g mL}^{-1}$	w _{Au} , %
#1	0,15846	$7,79 \cdot 10^{-4}$	$2,46 \cdot 10^{-5}$	0,12	0,004
	0,16251	$7,35 \cdot 10^{-4}$	$2,26 \cdot 10^{-5}$	0,14	0,004
	0,16102	$6,94 \cdot 10^{-4}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$	0,16	0,005
#2	0,15560	$6,79 \cdot 10^{-4}$	$2,18 \cdot 10^{-5}$	0,17	0,005
#3	0,16125	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$3,74 \cdot 10^{-5}$	0,00	<0,001
#1a	0,13389	$2,43 \cdot 10^{-3}$	$9,07 \cdot 10^{-5}$	0,18	0,007

Aprēķina piemēri:

$$\gamma_{tukš} = -0,6272 \mu\text{g/L}$$

$$m_{Pt} = \frac{(\gamma_{anal} - \gamma_{tukš}) \cdot 0,001 \cdot V_{šļk}}{1000} = \frac{(0,1521 + 0,6272) \cdot 0,001 \cdot 50}{1000} = 0,00004 \text{ mg}$$

$$w_{Pt} = \frac{m_{Pt}}{m_{iesv}} \cdot 100 = \frac{0,00004}{158,46} \cdot 100 = 2,46 \cdot 10^{-5} \% = 0,25 \text{ ppm}$$

Pēc datu apstrādes noteiktās platīna un zelta masas daļas ir apkopotas 3.3.tabulā.

Noteiktais Pt un Au saturs Li_4SiO_4 minilodītēs

Paraugs	w _{Pt} , %	w _{Au} , %
#1	$(2,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$0,004 \pm 0,002$
#2	$(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$0,005 \pm 0,002$
#3	$(3,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	<0,001
#1a	$(9,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$0,007 \pm 0,002$

Iegūtie ICP-MS rezultāti nesakrīt ar ražotāja norādītajiem daudzumiem, bet dati korelē. Atšķirības no ražotāja datiem ir skaidrojamas ar piemaisījumu neviendabīgo izkārtojumu paraugā un nav zināms kurai daļai ražotājs ir veicis savus mērījumus. ICP-MS rezultāti tikai daļēji sakrīt ar XRF veiktajiem mērījumiem – Au gadījumā ir vērojamas līdzīgas tendences, taču Pt gadījumā nav sakrītoši un ICP-MS rezultāti ir daudz zemāki nekā XRF datiem.

3.5 Rezultātu kopsavilkums

Iegūtie SEM-EDX rezultāti norāda, ka cēlmetāliem – Pt, Au un Rh, ir heterogēns sadalījums uz modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu virsmas un ticamākais arī minilodīšu tilpumā. Cēlmetālu heterogēno sadalījumu minilodītēs iespējams izskaidrot ar *uzlabotās* kausējuma metodes ražošanas principiem [10,11], t.i. sintēzes tīģeļa korozijas rezultātā tiek ienesti Li_4SiO_4 - Li_2TiO_3 kausējumā, kas tālāk tiek izpilināts. Nav izslēgts, ka daļa korozijas produktu – lielās masas dēļ, uzkrājas pašā tīģelī un minilodītēs nokļūst tikai daļa no visiem cēlmetāliem.

Au ir viens no vismazāk reaģējošajiem elementiem un tamdēļ var pieņemt, ka tā mikropiemaisījumi modificētās Li_4SiO_4 minilodītes būs metāliskā formā. Gaiši dzeltenais Li_2PtO_3 ir termiski stabils līdz aptuveni 1100 °C, tas varētu uzkrāties minilodītes ražošanas procesā laikā, tomēr nav izslēgts, ka minilodīšu tilpumā Pt var būt arī metāliskā formā. Rodijam stabilākā oksidācijas pakāpe ir +3 un tamdēļ ir iespējams, ka ražošanas procesā minilodītes var uzkrāties arī melnais litija rodāts (LiRhO_2) [30], paralēli metāliskam Rh. Visi pētījumā iegūtie rezultāti ir apkopoti 3.4. tabulā.

Analītiskajā metodēs iegūtie rezultāti (paraugs #1a)

	ICP-MS				XRF	SEM-EDX	p-XRD
	Masas%			KIT (Vācija), masas%*	Masas%	Masas%	
	2015	2016	2017				
Si	-	-	-	-	29 ± 4	13 ± 6	Li ₄ SiO ₄
Ti	-	-	-	-	19,3 ± 0,7	9 ± 5	Li ₂ TiO ₃
O	-	-	-	-	-	70 ± 5	-
Pt	0,0442 ± 0,0002	(3 ± 2)*10 ⁻⁵	(9,1 ± 0,4)*10 ⁻⁵	0,0289 ± 0,0002	0,393 ± 0,014	0,16 ± 0,08	Li ₂ PtO ₃
Au	-	<0,0005	0,007 ± 0,002	0,0156 ± 0,0001		0,06 ± 0,02	?
Rh	-	-	-	<0,0005	-	-	-

*ICP-AES

SECINĀJUMI

1. Modificētās Li_4SiO_4 minilodītēs piemaisījumiem (Pt, Au, Rh) ir heterogēns sadalījums. Cēlmetāli galvenokārt lokalizējas uz virsmas.
2. Attiecīgajos korozijas apstākļos (600-1000 °C) zelts ir ķīmiski inerts. Modificēto Li_4SiO_4 minilodīšu iegūšanas procesā tas uzkrājas metāliskā formā. Inertuma dēļ Au minilodītes uzkrājas mazākos daudzumos, kā arī apgrūtina analīžu veikšanu.
3. Atsevišķos gadījumos minilodītes uzkrājas rodijs gan litija rodāta (LiRhO_2) formā, gan metāliskā formā. Rodijs, tieši tā pat kā zelts, ir inertāks sorbcijā par platīnu un uzkrājas pavisam nelielos daudzumos.
4. Litija platināta (Li_2PtO_3) termiskā stabilitāte līdz 1100 °C veicina tā uzkrāšanos modificētās Li_4SiO_4 minilodītēs to sintēzes laikā.
5. Veiktās analīzes norāda uz to, ka minilodīšu sastāvā ir abu galveno fāžu elementi Li, Si, Ti un O. Ražošanas specifikas dēļ minilodīšu sastāvā ir piemaisījumi Pt un Au.

PATEICĪBAS

Pateicos visiem kolēģiem un sadarbības partneriem, kas palīdzēja izstrādāt šo kursa darbu:

- 1) LU Ķīmiskās fizikas institūta Cietvielu radiācijas ķīmijas lab. vad., vadošajai pētniecei, Dr. *chem.* Guntai Ķizānei par iespēju izstrādāt šo kursa darbu viņas darbinieku kolektīvā;
- 2) LU Ķīmijas fakultātes analītikas katedras laborantei Gunitai Ošai par ICP-MS analīžu uzņemšanu;
- 3) LU Ķīmijas fakultātes fizikālās ķīmijas katedras lektoram Agrim Bērziņam un Artim Konam par iespēju uzņemt p-XRD un XRF spektrus.
- 4) Karlsrūes Tehnoloģiju institūta pētniekiem – Dr. Regīna Knitter, Matthias H.H. Kolb un Oliver Leys, par Li_4SiO_4 minilodīšu izgatavošanu.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Dobran, F. Fusion energy conversion in magnetically confined plasma reactors. *Progress in Nuclear Energy*. **2012**, *60*, 89-116.
2. Zariņš, A. Silīcija dioksīda un termiskās apstrādes ietekme uz fizikāli ķīmiskajiem procesiem litiju saturošā keramikā inertā un gaisa atmosfērā. Maģistra darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2012.
3. Kas ir ITER projekts?
http://www.lza.lv/index.php?option=com_content&task=view&id=524&Itemid=220
(skatīts 23.11.2016)
4. ITER the way to new energy. <http://www.iter.org/> (skatīts 23.11.2016.).
5. Poitevin, Y.; Boccaccini, L.V.; Zmitko, M.; Ricipito, I.; Salavy, J.-F.; Diegele, E.; Gabriel, F.; Magnani, E.; Neuberger, H.; Lässer, R.; Guerrini, L. Tritium breeder blankets design and technologies in Europe: Development status of ITER test blanket modules, test & qualification strategy and roadmap towards DEMO. *Fusion Engineering and Design*. **2010**, *85*, 2340-2347.
6. Poitevin, Y.; Boccaccini, L.V.; Cardella, A.; Giancarli, L.; Meyder, R.; Diegele, E.; Laesser, R.; Benamati, G. The European breeding blankets development and the test strategy in ITER. *Fusion Engineering and Design*. **2005**, *75-79*, 741-749.
7. Litija ortosilikāta un litija metatitanāta mikrolodītes.
http://foto.lu.lv/arhivs/2004/g_jul/slides/J038.html (skatīts 23.11.2016.).
8. Litija ortosilikāta un litija metatitanāta mikrolodītes.
http://foto.lu.lv/arhivs/2004/g_jul/slides/J039.html (skatīts 23.11.2016.).
9. Berilija mikrolodītes. http://foto.lu.lv/arhivs/2004/g_jul/slides/J040.html (skatīts 23.11.2016.).
10. Knitter, R.; Kolb, M.H.H.; Kaufmann, U.; Goraieb, A.A. Fabrication of modified lithium orthosilicate pebbles by addition of titania. *Journal of Nuclear Materials*. **2013**, *442*, 433-436.
11. Kolb, M.H.H.; Knitter, R.; Kaufmann, U.; Mundt, D. Enhanced fabrication process for lithium orthosilicate pebbles as breeding material. *Fusion Engineering and Design*. **2011**, *86*, 2148-2151.

12. Leys, O.; Bergfeldt, T.; Kolb, M.H.H.; Knitter, R.; Goraiebb, A.A. The reprocessing of advanced mixed lithium orthosilicate/metatitanate tritium breeder pebbles. *Fusion Engineering and Design*. **2016**, *107*, 70-74.
13. Tiliks, J.E.; Kizane, G.K.; Supe, A.A.; Abramenkovs, A.A.; Tiliks, J.J.; Vasiljev, V.G. Formation and properties of radiation-induced defects and radiolysis products of lithium orthosilicate. *Fusion Engineering and Design*. **1991**, *17*, 17-20.
14. Tiliks, J.; Ķizane, G.; Vitiņš, A.; Vītiņš, G.; Meistars, J. Physicochemical processes in blanket ceramic materials. *Fusion and Engineering and Design*. **2003**, *69*, 519-522.
15. Abramenkovs, A.; Tiliks, J.; Ķizāne, G.; Grishmanovs, V.; Supe, A. Basic study of influence of radiation defects on tritium release processes from lithium silicates. *Journal of Nuclear Materials*. **1997**, *248*, 116-120.
16. Grigorjeva, L. Infrasarkanā Furje spektroskopija. Laboratorijas darba apraksts (Fizi5011). LU Fizikas un matemātikas fakultāte.
17. Douglas A. Skoog, F.James Holler, Stanley R.Crouch.: *Principles of Instrumental Analysis 6th Edition*; Thomson Books: Belmont, USA, 2007
18. ATR shēma
http://coatings.mst.edu/media/research/coatings/images/Schematic_multiple_reflection_ATR_system.JPG (skatīts 23.05.2017.)
19. Asoc.prof. Actiņš, A. Rentgenmetodes ķīmijā. Lekciju konspekts. LU Ķīmijas fakultāte.
20. pXRD shēma <http://biophysics.fsu.edu/soma/wp-content/uploads/sites/13/2014/12/FSU-CSL-PXRD-Geometry.png> (skatīts 23.05.2017.)
21. Thomas, R.: *Practical Guide to ICP-MS*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 2004
22. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ICP-MS
<http://www.ucl.ac.uk/eastman/research/departments/biomaterials-and-tissue-engineering/facilities/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry> (skatīts 23.11.2016.).
23. XRF shēma <https://my.bruker.com/acton/attachment/2655/f-0885/1/-/-/-/elemental-analysis-wdxrf.pdf> (skatīts 23.05.2017.)
24. Scanning Electron Microscopy (SEM)
http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html (skatīts 23.11.2016.).

25. SEM shēma <https://www.surfgroup.be/sites/default/files/images/equipment/SEM-pear.jpg>
(skatīts 23.05.2017.)
26. Gabbott, P.: *Principles and Applications of Thermal Analysis*; Blackwell Publishing: Oxford, 2008
27. O'Malley., M.J.; Verweij., H.; Woodward., P.M. Structure and properties of ordered Li_2IrO_3 and Li_2PtO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*. **2008**, *181*, 1803-1809.
28. Ortiz-Landeros., J.; Martínez-dlCruz., L.; Gómez-Yáñez., C.; Pfeiffer., H. Towards understanding the thermoanalysis of water sorption on lithium orthosilicate (Li_4SiO_4). *Thermochimica Acta*. **2011**, *515*, 73-78.
29. Zhou., Q.; Mou., Y.; Ma., X.; Xue., L.; Yan., Y. Effect of fuel-to-oxidizer ratios on combustion mode and microstructure of Li_2TiO_3 nanoscale powders. *Journal of the European Ceramic Society*. **2014**, *34*, 801-807.
30. Madhavi., S.; Subba Rao., G. V.; Chowdari., B. V. R.; Li., S. F. Y. Synthesis and Cathodic Properties of $\text{LiCo}_{1-y}\text{Rh}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.2$) and LiRhO_2 . *Journal of The Electrochemical Society*. **2001**, *148*, A1279-A1286.
31. Valtenbergs, O. Modificēto litija ortosilikāta minilodīšu radiolīze. Bakalaura darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2015.