

Desarrollo de sensores electroquímicos en estado sólido para la determinación de tritio y litio en metales fundidos

Eduard Juhera Martí

<http://hdl.handle.net/10803/668737>

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. The access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

TESIS DOCTORAL

Título: Desarrollo de sensores electroquímicos en estado sólido para la determinación de tritio y litio en metales fundidos

Realizada por Eduard Juhera Martí

en IQS School of Engineering

y en el Departamento de Química Analítica y Aplicada

Dirigida por el Dr. Jordi Abellà Iglesias y el Dr. Sergi Colominas Fuster

A la meva família i amics,

Agradecimientos

En primer lloc, m'agradaria agrair a l'IQS el suport ofert per a poder realitzar aquesta Tesi doctoral mitjançant la concessió d'un contracte pre-doctoral durant un període de tres anys.

En segon lloc, m'agradaria agrair al Dr. Jordi Abellà no només la oportunitat i la confiança dipositada en mi per a dur a terme aquest projecte, sinó també la quantitat de consells i estones que m'ha donat. Haver pogut fer la Tesi doctoral a la secció d'electromètrics és un fet que sempre portaré dins. Gràcies per haver-me guiat durant tot aquest temps i per la amistat que n'ha esdevingut.

També m'agradaria dedicar unes paraules per agrair al Dr. Sergi Colominas tota l'ajuda, suport i confiança per a tirar endavant el projecte. Totes les estones al laboratori, al despatx, al bar o fora de la universitat m'han ajudat a créixer com a científic i com a persona. De la mateixa manera que amb el Dr. Abellà, l'amistat forjada durant tots aquests anys sempre la tindrè present a la meva vida.

Seguidament, m'agradaria agrair al Dr. Carles Colominas la quantitat de vegades que m'ha cedit equips seus per a poder realitzar difraccions de raigs X i altres anàlisis i a la Sra. Anna Ramos per tota l'ajuda rebuda en aquest àmbit.

Gràcies també a la Sra. Núria Ruiz i al Sr. César Alquézar per tota l'ajuda i recursos que m'han donat per a poder seguir amb la investigació.

Per una altra banda, m'agradaria agrair a la Marga tot el que ha suposat fer aquest viatge junts. Fer una Tesi doctoral i tenir una amiga al costat cada dia és un fet pràcticament insuperable. Gràcies per tots els moments viscuts.

En aquest sentit també vull agrair al Marc tots els moments viscuts tan dins com fora del laboratori. Sé que aquest tipus d'amistats també hi seran sempre presents.

M'agradaria recordar també a tots els estudiants de TFG i TFM que han fet possible que la meva Tesi doctoral avancés. Sense ells la recerca hauria sigut molt més lenta i menys divertida. Gràcies Edu, Martí, Rebu, Arnau, Pol, Joan, Itsaso i Iago.

Fora dels estudiants que m'han ajudat, m'agradaria agrair a la resta de gent que ha passat per "electros" durant el període de la meva Tesi. Gràcies a vosaltres tot ha sigut més amè i interessant. De la mateixa manera, gràcies a tots els amics que he fet durant aquest temps, amb els que he compartit auxiliaries, dinars, estones al bar, en passadissos, als laboratoris...

Finalment, m'agradaria agrair especialment a la Lidia el haver estat al meu costat durant tota la Tesi. Gràcies per ser-hi en els moments bons i dolents i sempre tenir paraules de suport per a que tot sortís bé i el projecte avancés. En aquest mateix espai vull agrair a la meva família el suport incondicional i els anys d'amor rebuts abans, durant i després de la Tesi. Sé que sempre puc comptar amb tots els membres de la família, passi el que passi.

Sumario

Debido al auge de la demanda energética mundial durante los últimos años y la perspectiva que esta demanda vaya en aumento en el futuro, existen, desde hace años, múltiples vías de investigación centradas en mejorar y aumentar la generación de energía.

Una de las alternativas a los combustibles fósiles y a las energías renovables es la energía nuclear. Esta fuente energética se puede obtener por dos procesos: fisión y fusión. Ambos procesos incluyen reacciones en las que intervienen los núcleos de los átomos.

La energía de fusión nuclear es una opción eficiente y limpia que puede ser muy prometedora como futura fuente energética. Existen varios proyectos dedicados al desarrollo de esta tecnología. Uno de los más importantes es ITER, con la participación de múltiples países y organizaciones.

Uno de los retos de ITER es el desarrollo de la envoltura regeneradora que se encontrará alrededor del plasma del reactor. En esta zona del reactor es donde se recolectarán los neutrones emitidos en la reacción de fusión y se aprovechará su energía. Además, resulta una pieza clave para regenerar uno de los combustibles usados durante la reacción, el tritio, un isótopo del hidrógeno que no se encuentra en la naturaleza y que deberá ser generado en continuo "in-situ".

La monitorización continua del contenido de tritio dentro de la envoltura regeneradora será vital para poder asegurar el abastecimiento de combustible al plasma. Para ello, se necesitan dispositivos capaces de cuantificar este isótopo en las condiciones químicas y de temperatura que existirán en la envoltura regeneradora.

Ya que actualmente no existe ningún dispositivo comercial capaz de realizar dicha tarea, uno de los objetivos principales de esta Tesis doctoral es el de desarrollar una tecnología que permita obtener sensores útiles para este fin.

Los sensores desarrollados en esta Tesis doctoral constan de electrolitos en estado sólido conductores de protón. Estos electrolitos, constituidos por cerámica, presentan este tipo de conducción iónica a alta temperatura. Aunque no se han realizado pruebas con tritio, los ensayos realizados con hidrógeno han permitido demostrar la capacidad de estos dispositivos como herramienta de control.

Por otro lado, en la envoltura regeneradora de los reactores de fusión nuclear, también será importante la monitorización de litio. El litio será usado para poder regenerar el tritio necesario para generar energía, ya que mediante reacciones con neutrones puede producirse tritio a partir del litio.

Otro de los retos de esta Tesis doctoral, pues, es el de empezar el estudio de posibles electrolitos en estado sólido conductores de litio. En este proyecto se han elegido diversas cerámicas como candidatas a este fin. Se han sintetizado, conformado y se ha probado su resistencia frente a plomo fundido.

Sumari

Degut a l'augment de la demanda energètica mundial durant els últims anys i a la perspectiva que aquesta creixi al futur, existeixen, des de fa anys, múltiples vies de recerca centrades en millorar i augmentar la generació d'energia.

Una de les alternatives als combustibles fòssils i a les energies renovables és la energia nuclear. Aquest font energètica pot provenir de dos processos: fissió i fusió. Ambdós processos inclouen reaccions en les que intervenen els nuclis dels àtoms.

L'energia de fusió nuclear és una opció eficient i neta que pot ser molt prometedora como a futura font energètica. Existeixen diversos projectes destinats al desenvolupament d'aquesta tecnologia. Un dels més importants és ITER, on hi participen múltiples països i organitzacions.

Un dels reptes d'ITER és el desenvolupament de l'embolcall regenerador que se situarà al voltant del plasma del reactor. És en aquesta zona del reactor on es recol·lectaran els neutrons emesos a la reacció de fusió per aprofitar la seva energia. A més, és una peça clau per a poder regenerar un dels combustibles utilitzats durant la reacció, el triti, un isòtop de l'hidrogen que no es troba a la natura i que haurà de ser generat en continu "in-situ".

La monitorització continua del contingut de triti dins de l'embolcall regenerador serà vital per a poder assegurar l'abastiment de combustible al plasma. Per això, es necessitaran dispositius capaços de quantificar aquest isòtop en les condicions químiques i de temperatura que existiran dins de l'embolcall regenerador.

Ja que actualment no existeix cap dispositiu comercial que sigui capaç de realitzar aquesta tasca, un dels objectius principals d'aquesta Tesi doctoral és el de desenvolupar una tecnologia que permeti obtenir sensors útils per a aquest fi.

Els sensors desenvolupats en aquesta Tesi doctoral incorporen electròlits en estat sòlid conductors de protó. Aquests electròlits, que estan constituïts per ceràmiques, presenten aquest tipus de conducció iònica a alta temperatura. Encara que no s'han realitzat proves amb triti, els assajos realitzats amb hidrogen han permès demostrar la capacitat d'aquests dispositius com a eina de control.

Per altra banda, a l'embolcall regenerador dels reactors de fusió nuclear, també serà important la monitorització del liti. El liti s'utilitzarà per a poder regenerar el triti necessari per generar energia, ja que mitjançant reaccions amb neutrons pot produir-se triti a partir de liti.

Un altre dels reptes d'aquesta Tesi doctoral, doncs, és el de començar l'estudi de possible electròlits en estat sòlid conductors de liti. En aquest projecte s'han escollit diverses ceràmiques com a candidates per aquest fi. S'han sintetitzat, conformat i provat la seva resistència front a plom fos.

Abstract

Due to the increase of global energetic demand in the recent years and the prospect that this demand will raise in the future, there have been, for many years, multiple research paths focused on improving and increasing the energy generation.

One of the alternatives to fossil fuels and renewable energies is nuclear energy. This energetic source can be produced through two procedures: fission and fusion. Both procedures include reactions in which the nucleus of atoms are involved.

Fusion nuclear energy is an efficient and clean option that can be very promising as a future energetic source. There are several projects focused on developing this technology, one of the most important projects is ITER, which involves many countries and organizations.

One of ITER's challenges is the development of the breeding blanket. This structure will be surrounding the plasma inside the reactor. In this area is where the energetic neutrons emitted by the fusion reaction will be captured. Its energy will be used, then, to generate electrical power. Apart from this, the breeding blanket is a crucial part in the tritium regenerating cycle. Tritium will be used as fuel in the fusion reaction, but as there are not enough natural tritium sources, it will have to be generated continuously "in-situ".

Tritium monitoring inside the breeding blanket will be vital to assure the continued fuel supply to the plasma. Because of that, the development of the devices able to quantify tritium under the chemical and temperature conditions inside the blanket is needed.

As nowadays there are no commercial devices able to do that, one of the main objectives of this PhD project is to develop a technology which leads to build sensors with that functionality.

The developed sensors during this project contain proton conducting solid state electrolytes. These electrolytes, made of ceramic, show ionic conductivity at high temperatures. Although no tritium has been used in any experiment, the conducted assays proved that the developed sensors can be used as a quantification tool.

Lithium monitoring inside the breeding blanket will also be an important part during the fusion energy generation. Lithium will be used to regenerate tritium inside the reactor in order to continuously produce energy. Tritium generation will be accomplished by neutron reaction with lithium.

Thus, the other challenge in this PhD project is to start the study of lithium conducting solid state electrolytes. Synthesis, conformation and resistance tests under molten lead have been performed to some electrolyte candidates.

Índice de acrónimos

- AAS: Atomic Absorbance Spectroscopy
- AES: Atomic Emission Spectrophotometry
- APD: Avalanche Photodiode
- BaCeY: $\text{BaCe}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$
- BP: Back Plates
- BTU: British Thermal Unit
- BU: Breeder Units
- CFC: Carbon Fiber Composite
- CODAC: Control, Data Access and Communication
- DCLL: Dual Coolant "He/Pb17Li"
- DCMS: Dual Coolant "He/Molten Salt"
- DEMO: Demonstration Power Plant
- DRX: Difracción de Rayos X
- ECRH: Electron Cyclotron Resonance Heating
- EDS: Energy-dispersive X-ray spectroscopy
- ELM: Edge Localized Modes
- EU: European Union
- Euroatom: Comunidad Europea de la Energía Atómica
- FEP: Flame Emission Photometry
- FLiBe: $(\text{LiF})_n \cdot (\text{BeF}_2)$
- FLiNaBe: LiF-BeF₂-NaF
- FW: First Wall
- HCCB: Helium-Cooled Ceramic Breeder
- HCLL: Helium-Cooled Lithium-Lead
- HCML: Helium-Cooled Molten Lithium
- IAEA: International Atomic Energy Agency
- ICP: Inductively Coupled Plasma
- ICRH: Ion Cyclotron Resonance Heating
- IO: ITER Organization
- ISE: Ion Selective Electrode
- ISS: Isotope Separation System
- ITER: International Thermonuclear Experimental Reactor

JET: Joint European Torus
LLTO: $\text{Li}_{0,4}\text{La}_{0,53}\text{TiO}_3$
LOD: Limit of Detection
LOQ: Limit of Quantification
LPO: Li_8PbO_6
LTO: Li_2TiO_3
LVO: LiV_2O_5
MS: Mass Spectrometry
NASICON: Sodium Super Ionic Conductor
OES: Optical Emission Spectrometry
PEG: Polietilenglicol
PIN: Photodiode: Zones p, intrinsic and n
PVA: Polyvinyl alcohol
PWR: Pressurized Water Reactor
R/H: Remote handling
RF: Radio Frequency o Russian Federation (depende del cotexto)
SCL: Self-Cooled liquid Lithium
SEM: Scanning Electronic Microscope
SP: Stiffening Plates
SrCeZrYb: $\text{Sr}(\text{Ce}_{0,9}\text{-Zr}_{0,1})_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$
TBM: Test Blanket Module
TFTR: Tokamak Fusion Test Reactor
TGA: Thermogravimetric analysis
TS: Thermal Shield
USA: United States of America
VS: Vessel Coil
WCCB: Water-Cooled Ceramic Breeder
ZETA: Zero Energy Toroidal Assembly
ZRA: Zero Resistance Ammeter

Índice

1.	Introducción	1
1.1	Panorama energético: Situación actual y perspectivas de futuro	2
1.2	Energía nuclear de fusión	4
1.2.1	Procesos de fusión y reacciones	4
1.2.2	Evolución de la fusión nuclear	8
1.2.3	ITER.....	11
1.3	Generación de Tritio.....	22
1.3.1	Reacciones de regeneración de Tritio	22
1.3.2	Test Blanket Modules o TBMs	24
1.3.3	Ciclo de combustible	27
1.4	Cuantificación de Tritio	28
1.4.1	Sensores de permeación	30
1.4.2	Sensores electroquímicos con electrolitos en estado sólido	32
1.4.2.1	Conducción protónica mediante perovskitas	33
1.4.2.2	Configuración potenciométrica	39
1.4.2.3	Configuración amperométrica.....	40
1.5	Conductores iónicos de litio	42
1.5.1	Mecanismos de conducción iónica de litio y propiedades.....	44
1.5.1.1	Cerámicas tipo Garnet	44
1.5.1.2	Cerámicas tipo perovskita conductoras iónicas de litio.....	45
1.5.1.3	Cerámicas tipo NASICON	45
1.5.2	Sensores de litio	46
2.	Objetivos	48
3.	Parte experimental, resultados y discusión.....	49
3.1	Sensores selectivos de hidrógeno	49
3.1.1	Síntesis y caracterización de las cerámicas conductoras de protón	49
3.1.1.1	Cerámica $BaCe_{0,6}Zr_{0,3}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ (BaCeY).....	50
3.1.1.2	Cerámica $Sr(Ce_{0,9}-Zr_{0,1})_{0,95}Yb_{0,05}O_{3-\alpha}$ (SrCeZrYb)	54
3.1.2	Conformación y caracterización de las cerámicas	57
3.1.2.1	Conformación de pastillas cerámicas mediante presión uniaxial	57
3.1.2.1.1	Cerámica $BaCe_{0,6}Zr_{0,3}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ (BaCeY).....	58
3.1.2.1.2	Cerámica $Sr(Ce_{0,9}-Zr_{0,1})_{0,95}Yb_{0,05}O_{3-\alpha}$ (SrCeZrYb)	63
3.1.2.2	Conformación de crisoles cerámicos mediante “slip casting”	66
3.1.2.2.1	Cerámica $BaCe_{0,6}Zr_{0,3}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ (BaCeY).....	66

3.1.2.2.2 Cerámica $\text{Sr}(\text{Ce}_{0,9}\text{-Zr}_{0,1})_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$ (SrCeZrYb)	70
3.1.3 Determinación de la conductividad iónica de los electrolitos sintetizados	73
3.1.3.1 Cerámica $\text{BaCe}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ (BaCeY)	83
3.1.3.2 Cerámica $\text{Sr}(\text{Ce}_{0,9}\text{-Zr}_{0,1})_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$ (SrCeZrYb)	84
3.1.4 Ensayos electroquímicos con sensores de hidrógeno	86
3.1.4.1 Configuración potenciométrica	87
3.1.4.1.1 Experiencias potenciométricas con la cerámica BaCeY	88
3.1.4.1.2 Comparación y discusión transversal.....	91
3.1.4.2 Configuración amperométrica.....	92
3.1.4.2.1 Experiencias amperométricas con la cerámica SrCeZrYb.....	94
3.1.4.2.2 Experiencias amperométricas con la cerámica BaCeY	102
3.1.4.2.3 Discusión de los resultados.....	106
3.1.5 Diseño y construcción de un sistema de medida de hidrógeno en continuo	109
3.1.5.1 Desarrollo de los módulos de medida	110
3.1.5.2 Desarrollo del módulo de permeación	116
3.1.5.3 Diseño final y ensamblaje.....	119
3.1.5.4 Equipos de medida y adquisición de datos.....	125
3.1.5.5 Discusión de los resultados obtenidos.....	140
3.2 Electrolitos en estado sólido conductores de litio.....	142
3.2.1 Selección de los electrolitos	142
3.2.2 Síntesis y conformación de las cerámicas.....	146
3.2.2.1 Cerámica Li_2TiO_3 (LTO).....	146
3.2.2.2 Cerámica $\text{Li}_{0,4}\text{La}_{0,53}\text{TiO}_3$ (LLTO)	152
3.2.2.3 Cerámica Li_8PbO_6 (LPO)	156
3.3 Ensayos de compatibilidad de las cerámicas con plomo fundido.....	162
3.3.1 Ensayos de mojabilidad	162
3.3.1.1 Electrolitos conductores de protón	163
3.3.1.2 Electrolitos conductores de litio	164
3.3.2 Ensayos de interacción de los crisoles cerámicos con plomo fundido.....	165
3.3.3 Ensayos de inmersión de las cerámicas conductoras de litio	171
3.3.3.1 Pastilla de Li_2TiO_3 (LTO)	172
3.3.3.2 Pastilla de $\text{Li}_{0,4}\text{La}_{0,53}\text{TiO}_3$ (LLTO).....	172
3.3.3.3 Pastilla de Li_8PbO_6 (LPO).....	173
4. Conclusiones	175
5. Bibliografía	177
6. Índice de Figuras	192

7. Índice de Tablas.....	197
8. Anexos.....	198

1. Introducción

1. Introducción

El continuo crecimiento de la demanda energética mundial genera la necesidad de buscar alternativas a las principales fuentes actuales, los combustibles fósiles. La investigación y desarrollo en este campo se centran en intentar complementarlos o sustituirlos, ya que no sólo es necesario aumentar la producción de energía, sino que además estas fuentes son perjudiciales para el medioambiente. La generación de residuos como el CO₂ son los principales causantes del efecto invernadero y del cambio climático.

Dentro de las alternativas estudiadas, una de las opciones que parece ser prioritaria es la generación de energía a partir de fuentes renovables. Estas fuentes energéticas no generan residuos al producir energía y, a priori, no son finitas. No obstante, su dependencia de factores que no se pueden controlar (viento, sol, mareas, etc.) supone que su producción energética no sea constante. La sobreproducción energética en los picos de producción no puede ser aprovechada durante los valles, ya que los sistemas de almacenamiento precisan aun de investigación para aumentar su eficacia. Por otro lado, los períodos de baja producción suponen carencias frente a la demanda energética.

Una posible alternativa es la energía de origen nuclear. Esta fuente energética se divide en dos vertientes: la energía de fisión y la energía de fusión. La energía de fisión, única fuente energética nuclear actual a nivel comercial, extrae energía de fisionar átomos pesados para obtener dos o más núcleos menores. Esta fuente energética, no obstante, presenta mucha problemática en cuanto a la gestión de los residuos debidos al combustible gastado.

La energía de fusión nuclear, en cambio, puede ser la alternativa adecuada a los combustibles fósiles. Esta energía puede presentar un alto rendimiento energético y una gestión de residuos mucho menos compleja que la de la fisión. No obstante, las condiciones que se deben implementar para conseguirla son más difíciles de conseguir. El gran reto de los proyectos dedicados a este fin es el de reproducir las reacciones de generación energética que ocurren en el Sol.

1.1 Panorama energético: Situación actual y perspectivas de futuro

La búsqueda de nuevas fuentes energéticas se ha convertido en uno de los objetivos principales de la comunidad científica en los últimos años. Esta búsqueda se debe al continuo crecimiento de la demanda de energía en todo el planeta. Este constante crecimiento y el hecho que la energía usada se extrae en gran parte de combustibles fósiles son las principales razones por las que es necesaria la investigación en este campo. Se deben encontrar fuentes alternativas a las actuales, ya que son finitas y dañinas para el medioambiente. La Figura 1.1 muestra la producción total de energía primaria a nivel global desde 1990 y la proyección de su evolución hasta el año 2040, desglosada según la fuente energética de procedencia [1].

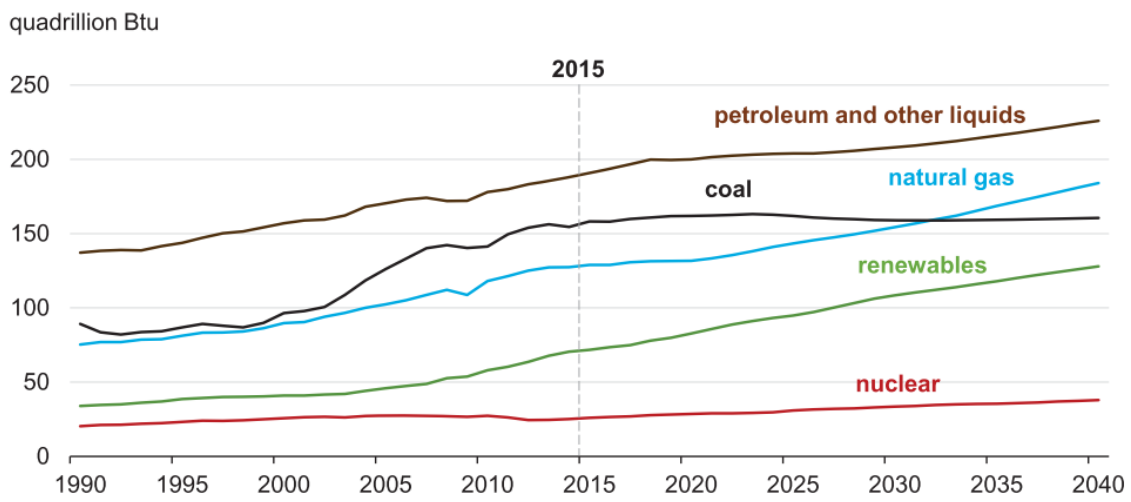


Figura 1.1 Producción energética mundial desde 1990 hasta 2015 y su proyección de cara al futuro. El gráfico se desglosa según la procedencia de la fuente energética. Las unidades de producción energética se expresan en Btu (British thermal unit, 1 kWh = 3412 Btu) [1].

Como se puede observar en la Figura 1.1, la producción energética mundial ha aumentado de forma continua desde 1990 hasta la actualidad. Está previsto que esta progresión continúe en los próximos años. Si se analiza la producción energética desde el punto de vista de la fuente de la que proviene, se observa que la energía nuclear es la única fuente que se mantiene prácticamente constante, con un leve crecimiento previsto para los próximos años. En este caso, la producción de energía ha sido muy estable desde 1990, observándose un pequeño descenso probablemente debido a la crisis económica que empezó en 2008. De cara al futuro, por eso, se prevé que la producción de energía de procedencia nuclear tenga un leve crecimiento. Este incremento se deberá, principalmente, a la construcción de reactores nucleares de fisión en China e India.

En cuanto al resto de opciones, la energía proveniente del petróleo, carbón, gas natural y fuentes renovables no ha parado de crecer desde 1990. La previsión de futuro para esta producción es que siga creciendo para todas las fuentes energéticas excepto para el carbón.

De la Figura 1.1 se pueden analizar las fuentes energéticas principales. Las tres fuentes energéticas más importantes son el petróleo (alrededor del 34% del consumo energético mundial proviene de él), el carbón (alrededor del 29%) y el gas natural (alrededor del 25%). Estas tres fuentes son combustibles fósiles. Son fuentes finitas y que han estado siendo usadas desde el inicio de la revolución industrial, durante la segunda mitad del s. XVIII. Fue durante ese

período cuando se empezó a consumir carbón de forma masiva. Además, se trata de fuentes energéticas contaminantes y no renovables.

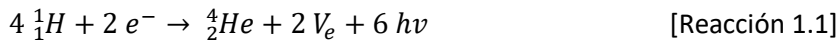
Las energías renovables (como la eólica, la solar o la geotérmica, entre otras) son la principal baza para substituir a corto/medio plazo los combustibles fósiles. No obstante, el gran crecimiento energético previsto en los próximos años puede suponer que estas fuentes energéticas no sean capaces de abastecer las demandas energéticas por sí solas, ya que uno de los principales inconvenientes de estas fuentes de energía es su discontinuidad en la producción.

Es en este punto donde la energía nuclear gana interés. La energía nuclear es una fuente de precio relativamente constante y de gran rendimiento. Esta fuente energética podría complementar muy bien las fuentes de energía renovables. Dentro de la energía nuclear existen dos tipos de procesos de donde es posible extraer energía: la fisión nuclear y la fusión nuclear. La fisión nuclear genera energía de la fisión de un núcleo atómico para generar dos o más núcleos de tamaño inferior. Esta fuente energética siempre ha sido objeto de polémica y problemática. Su producción ha sido causante de varios accidentes a lo largo de la historia. Los tres principales accidentes fueron: el accidente de Three Mile Island, en 1979 [2]; el accidente de Chernóbil, en 1986 [3]; y el accidente de Fukushima, en 2011 [4]. Las medidas adoptadas por la industria nuclear tras cada uno de estos accidentes han hecho que la seguridad en la producción de energía de fisión nuclear haya aumentado.

Por otro lado, la energía nuclear de fusión es una de las alternativas más prometedoras dentro del desarrollo de las nuevas fuentes energéticas del futuro. Esta fuente energética puede suponer una generación de electricidad de bajo coste, de alta eficiencia, baja generación residuos contaminantes (se prevé que el principal residuo sean sustancias tritadas, de radioactividad y tiempo de vida bajos) y con baja probabilidad de accidentes nucleares. En el siguiente apartado, se describe más detalladamente el principio de funcionamiento de esta fuente energética y sus perspectivas de futuro.

1.2 Energía nuclear de fusión

La fusión nuclear se produce en las estrellas. Esta generación de energía desprende grandes cantidades de calor. Esta reacción es factible gracias a las altas temperatura ($1,5 \cdot 10^7$ °C, aproximadamente), presión ($2,65 \cdot 10^5$ millones de bar) y gravedad ($273,3 \text{ m/s}^2$) que existen en su interior [5]. En estas condiciones extremas es posible, por ejemplo, la reacción de 4 átomos de hidrógeno para que se fusionen y formen un solo átomo de helio (Reacción 1.1).



En esta reacción de fusión reaccionan 4 átomos de hidrógeno con dos electrones para formar un átomo de helio y desprender 2 neutrinos y 6 fotones. En las circunstancias de temperatura y presión descritas, la materia que interviene en la reacción está en forma de plasma. El plasma es una mezcla gaseosa de partículas ionizadas y electrones [6]. Estas condiciones extremas son necesarias para que los átomos de hidrógeno puedan acercarse lo suficiente entre sí como para reaccionar entre ellos. Sin esta situación, la alta repulsión electrostática entre los núcleos atómicos haría imposible el acercamiento de estos átomos. Una vez esta barrera energética de repulsión ha sido superada se desprende una gran cantidad de energía.

Para poder reproducir en la Tierra las condiciones necesarias para que 4 átomos de hidrógeno reaccionen entre sí, se debería aumentar la temperatura por encima de $1,5 \cdot 10^7$ °C. Este incremento en la temperatura se debe a las condiciones de presión que hay en la tierra. Al no poderse aumentar la presión hasta los niveles del Sol, es necesario incrementar la temperatura de trabajo para poder formar un plasma favorable para las reacciones de fusión. Por este hecho, se decidió estudiar otros procesos de fusión que pudieran ser viables en la tierra. A continuación, se definirá qué se entiende por proceso de fusión y se describirán las posibles reacciones de fusión que podrían realizarse en la tierra para generar energía.

1.2.1 Procesos de fusión y reacciones

Los procesos de fusión son aquellos en los que dos o más núcleos atómicos se acercan lo suficiente como para reaccionar y formar uno o más núcleos atómicos diferentes, de mayor masa que los núcleos atómicos de partida. De este proceso, además, se desprenden partículas subatómicas (neutrones o protones). La diferencia entre las masas de los reactivos y los productos se manifiesta con un desprendimiento de energía. Este hecho se verifica mediante la ecuación de la masa-energía de Einstein (Ecuación 1.1):

$$E = mc^2 \quad [\text{Ec. 1.1}]$$

E corresponde a la energía en J, m corresponde a la masa en kg y c a la velocidad de la luz ($3 \cdot 10^8$ m/s). Esta ecuación expone que todo cuerpo con masa tiene asociada una cierta energía. Si los cuerpos iniciales contenían una energía determinada, los cuerpos resultantes deben seguir esta misma relación. Si la masa de los cuerpos resultantes es menor a la inicial, significa que la energía desprendida será superior.

Los procesos de fusión que generan núcleos más ligeros que los del ^{56}Fe o ^{62}Ni conllevan un desprendimiento de energía asociado. Estos dos elementos son los que tienen la menor masa por núcleo (mayor energía de enlace por nucleón) [7]. Una reacción de fusión que resulte en

estos elementos o en elementos más ligeros irá acompañada de un desprendimiento de energía (reacción exotérmica). Por otro lado, si una reacción de fusión tiene como producto elementos más pesados que ^{56}Fe o ^{62}Ni no será factible. Este hecho se demuestra mediante la relación entre la energía de enlace por nucleón y el número de nucleones en el núcleo de cada elemento. La Figura 1.2 muestra dicha relación.

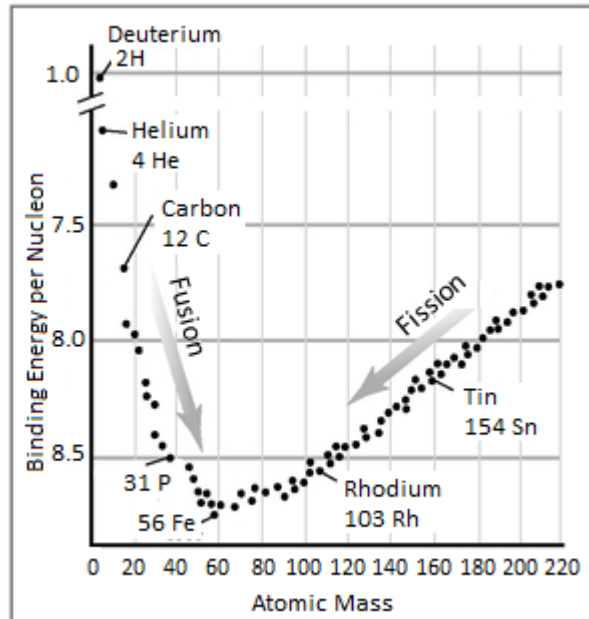


Figura 1.2 Curva de la energía nuclear de enlace [8].

La Figura 1.2 muestra como la energía de enlace nuclear va aumentando a medida que aumenta el número de nucleones en los núcleos de los átomos. Este crecimiento se frena a partir del ^{56}Fe , donde empieza a disminuir la energía nuclear de enlace por nucleón.

El objetivo, conociendo qué procesos de fusión existen, es encontrar la reacción que aporte el mayor balance energético positivo. Para ello, es necesario analizar las reacciones de fusión posibles y definir, en función del balance energético y de la probabilidad que suceda, cual es la más adecuada. A continuación, se analizarán diversas reacciones de fusión.

En primer lugar, en la Figura 1.3 se muestra la relación entre la probabilidad que una reacción suceda (parámetro también llamado sección eficaz nuclear) y la energía cinética.

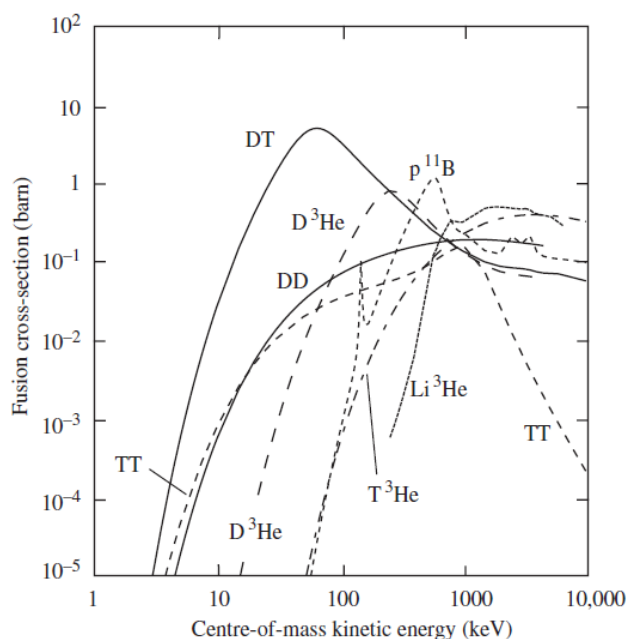


Figura 1.3 Sección eficaz nuclear de las reacciones de fusión en función de la energía cinética necesaria para que éstas se den [9].

Como se puede observar en la Figura 1.3, para cualquier cantidad de energía cinética aportada, menor a 100 keV, la reacción de fusión entre Deuterio y Tritio es la que presenta una mayor sección eficaz. Además, el máximo en la sección eficaz de dicha reacción es el máximo de menor energía cinética entre todos los máximos de la Figura 1.3. Por su lado, la reacción de Deuterio con Helio-3, la cual presenta la segunda mayor sección eficaz, no sólo necesita más energía para una misma probabilidad que la reacción de los dos isótopos de hidrógeno, sino que, además, su máximo de sección eficaz es menor y precisa de más aporte energético. Por esta razón, la reacción de Deuterio con Tritio es la más adecuada para ser la fuente energética en los futuros reactores de fusión.

Por otro lado, la Tabla 1.1 muestra posibles reacciones de fusión que podrían realizarse en la Tierra y la energía que se desprende de ellas en las condiciones de máxima sección eficaz.

Tabla 1.1 Ejemplos de reacciones de fusión y energía desprendida de cada una en las condiciones de máxima sección eficaz [9].

Reacción de fusión	Energía desprendida
$D + D \rightarrow \frac{3}{2}He + n$	3,268 MeV
$D + D \rightarrow T + n$	4,032 MeV
$D + \frac{3}{2}He \rightarrow \frac{4}{2}He + n$	18,351 MeV
$D + T \rightarrow \frac{4}{2}He + n$	17,586 MeV
$T + T \rightarrow \frac{4}{2}He + 2n$	11,327 MeV
$p + \frac{11}{5}B \rightarrow 3\frac{4}{2}He$	8,664 MeV
$p + \frac{6}{3}Li \rightarrow \frac{3}{2}He + \frac{4}{2}He$	3,890 MeV

Al observar las reacciones de la Tabla 1.1 se puede comprobar que las dos reacciones que desprenden mayor cantidad de energía son las reacciones de Deuterio con Helio-3 y Deuterio con Tritio. El resto de las reacciones de fusión que se muestran en la Tabla 1.1, no sólo desprenden una menor cantidad de energía, sino que además necesitan un mayor aporte energético para ser llevadas a cabo. Este hecho, refuerza la elección de la reacción de D + T como combustible en la energía nuclear de fusión.

Uno de los problemas que supone utilizar la reacción entre Deuterio y Tritio es la obtención del combustible para realizarla. Así como el Deuterio se puede obtener de fuentes naturales, la baja abundancia de tritio en la naturaleza supone una dificultad añadida para los futuros reactores de energía de fusión nuclear.

En cuanto al primer isótopo, existe Deuterio en una concentración de entre 0,0153 % y 0,0156 % molar en el agua de los océanos [10]. La extracción de este Deuterio es un proceso que se realiza a nivel industrial [11]. En primer lugar, el agua que contiene Deuterio (agua pesada o D₂O) se separa del resto mediante procesos de intercambio químico. Seguidamente, esta agua se somete a electrólisis para generar Deuterio gas.

Muy diferente es el caso del Tritio. Este isótopo del hidrógeno existe en muy bajas cantidades en la Tierra. Se calcula que en la naturaleza hay una reserva de aproximadamente 7,3 kg [12]. Este cálculo se extrae de la relación entre la producción de Tritio al interactuar los rayos cósmicos con los gases de la atmósfera y su tiempo de semivida (12,3 años). Por otro lado, existe una reserva de origen artificial, producto de pruebas realizadas con armas nucleares o residuos generados en plantas de energía nuclear. Se estima que Estados Unidos tiene unos 75 kg de Tritio, procedentes de 225 kg iniciales [13]. Esta reserva de Tritio está destinada a ser usada como parte de armas nucleares y como marcador en estudios biológicos y medioambientales.

El Tritio que se usará para empezar las pruebas en ITER no será de origen natural. Una de las fuentes del Tritio que se introducirá al plasma para empezar la reacción de fusión se produzca en reactores tipo CANDU [14,15]. Los reactores CANada Deuterium Uranium son reactores de fisión nuclear de agua pesada, en los que se producen unos 100 gramos de Tritio por año (por cada reactor de 600 MW). La producción de Tritio en los reactores CANDU podrá abastecer al reactor ITER durante 15 o 20 años. Más adelante, se deberá abastecer al reactor de manera alternativa. Gracias a la producción de Tritio en los reactores CANDU, mediados de la década de 2050, se podrá contar con 8 kg de Tritio para introducir en DEMO [16], el primer reactor de fusión nuclear que dará servicio comercial. No obstante, para alcanzar los 10 kg de Tritio necesarios, se dependerá de los avances tecnológicos realizados hasta el momento.

La manera más sostenible y eficiente será diseñar un sistema de generación de Tritio in-situ, en el reactor de fusión nuclear. Para ello, se han analizado varios procesos capaces de generar Tritio. En el apartado 1.3 (Generación de Tritio) se describen algunos de ellos y se argumenta la selección del proceso de bombardear ⁶Li mediante neutrones para regenerar el Tritio.

Antes de ello, es necesario poner en contexto la evolución de la energía nuclear en la historia de la ciencia. De esta manera es más intuitivo entender las decisiones tomadas.

1.2.2 Evolución de la fusión nuclear

Se podría decir que la primera vez que se habló de energía de fusión fue en la década de los años 20, cuando Sir Arthur Stanley Eddington propuso que grandes cantidades de energía se podrían desprender fusionando núcleos pequeños. De hecho, propuso que es de esta manera como se genera la energía que se desprende en el Sol y en las estrellas [17]. En 1929, Robert d'Escourt Atkinson y Fritz Houtermans realizaron los primeros cálculos sobre las reacciones nucleares de las estrellas. Gracias a estos cálculos se estableció que las reacciones de fusión se pueden dar a temperaturas muy menores de las que se pensaba. Finalmente, en 1939, Hans Bethe postuló el principio de funcionamiento de la energía de fusión en las estrellas.

En 1948, en el Imperial College de Londres, se generó el primer plasma. Se trataba de un plasma en forma de toroide que se mantenía encendido durante unas fracciones de segundo en una cámara de vacío de cristal. La generación de un plasma fue vital para la historia de la fusión nuclear, ya que es la forma que tiene la materia durante la reacción de fusión. No obstante, se trataba de un plasma muy inestable. Más tarde, en 1950, se propuso el confinamiento magnético tipo Tokamak, que dio lugar al primer proyecto en el cual se generó un plasma estable. Este proyecto lo propusieron los científicos soviéticos Andrei Sakharov e Igor Tamm.

Por otro lado, en 1954 en Harwell (Reino Unido), se construyó ZETA (Zero Energy Toroidal Assembly), que supuso la primera construcción a gran escala de un reactor de fusión nuclear. Y, más adelante, en 1958, científicos americanos, soviéticos e ingleses pusieron conocimientos en común, creando la base para la investigación que llegaría a generar proyectos internacionales como los existentes hoy en día. Esta unión de conocimiento fue la llamada "Atoms for Peace".

El reactor ZETA estuvo en funcionamiento desde 1954 hasta 1958. Este reactor supuso el primer reactor a gran escala que aplicaba tecnología "Z-pinch" para hacer el plasma. La tecnología Z-pinch es la tecnología utilizada para confinar un plasma de manera magnética [18]. Mediante corriente eléctrica, el plasma generado puede ser confinado gracias al campo magnético creado por la inducción del corriente eléctrico aplicado. Esta manera de confinar el plasma fue un paso muy importante para futuros proyectos y experimentos que utilizarían también este método de estabilización del plasma. La Figura 1.4 muestra una imagen del reactor ZETA. En esta imagen es posible comparar el tamaño del reactor con el de una persona.

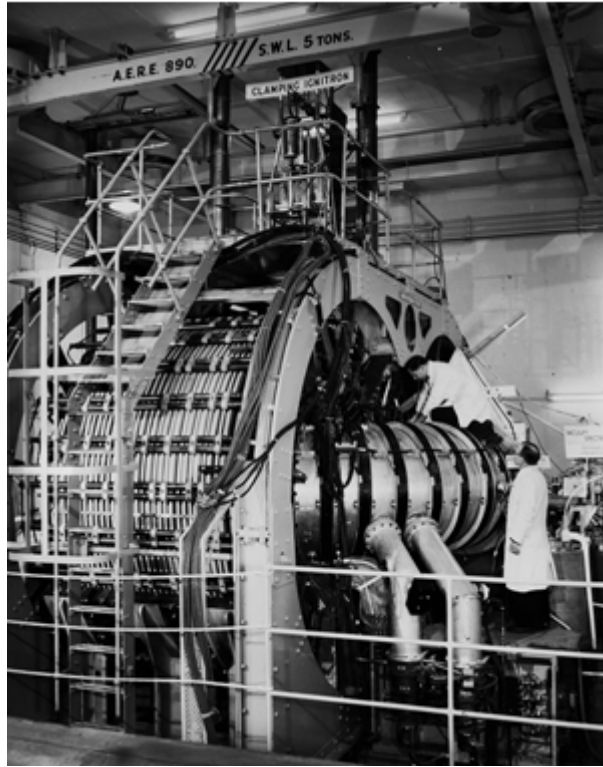


Figura 1.4 Reactor ZETA [19].

Como se puede apreciar en la Figura 1.4 las dimensiones del reactor eran considerables (unos 10 metros de alto y con un plasma de 3,2 metros de diámetro [20,21]). Este hecho dificultaba la experimentación y suponía un reto para realizar pruebas con el reactor. Durante el tiempo que estuvo activo, el reactor trabajó a temperaturas de entre 1 y 5 millones de grados centígrados. Con este reactor se produjeron muy bajas cantidades de energía de fusión, alrededor de 10 eV [21].

Después de ZETA, en 1961, John Nuckolls publicó el concepto de fusión de confinamiento inercial. Se introdujo así una nueva manera de confinar el plasma, mediante un láser. Esta manera de confinar el plasma fue, más adelante, objeto de estudio para decidir cuál era la mejor forma de confinarlo.

En 1965, en la Conferencia Internacional de Energía de Fusión (IAEA, Fusion Energy Conference) en Culham, Reino Unido, los científicos soviéticos presentaron resultados muy prometedores con reactores de forma toroide. Estos resultados se vieron finalmente plasmados en 1968, cuando estos mismos científicos mostraron el diseño definitivo de *Tokamak*. Un modelo de confinamiento magnético en forma toroide capaz de llegar a temperaturas diez veces superiores a las de los modelos anteriores. Este incremento suponía un gran avance, ya que permitía la posibilidad de explorar reacciones de fusión.

El término Tokamak proviene del ruso y es un acrónimo que significa "cámara toroide con bobinas magnéticas". Es decir, el nombre Tokamak describe la forma del reactor que contiene el plasma en su interior. El desarrollo de este tipo de reactor fue muy importante para la historia de la energía de fusión, ya que es el diseño que se tomó como referente para posteriores proyectos.

El siguiente paso después de la invención del Tokamak sucedió en 1978, cuando se creó el proyecto JET (Joint European Torus). Este proyecto suponía un nuevo modelo dentro del campo

de los reactores de fusión nuclear. Se inició en 1983, a la vez que se ponía en marcha un reactor de prueba Tokamak en los Estados Unidos. En 1991 el reactor JET produjo, por primera vez, una cantidad considerable de energía (1,7 MW) a partir de una reacción controlada de fusión. No obstante, la relación entre energía aportada y generada (Q) fue de 0,7. Más tarde, en 1993, el reactor de USA (TFTR) llegó a producir hasta 10 MW con una $Q = 0,27$. El actual record de energía generada se consiguió con el reactor JET en 1997, 16 MW a partir de 24 MW de energía aportada ($Q = 0,67$).

JET está situado en Oxfordshire y se trata del mayor reactor de fusión existente actualmente. Es un modelo tipo Tokamak y en él trabajan más de 350 científicos e ingenieros de toda Europa. La Figura 1.5 muestra un esquema del reactor.

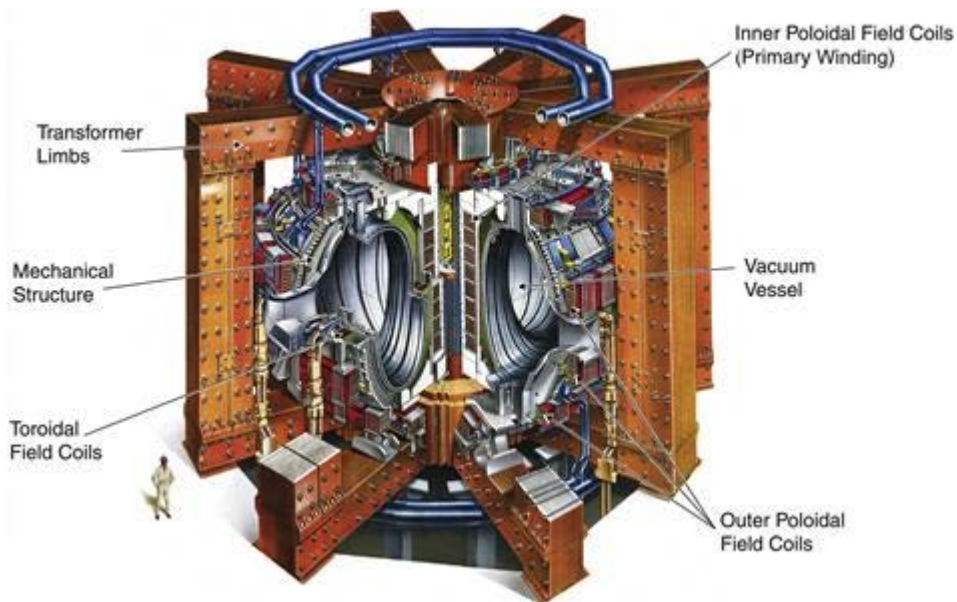


Figura 1.5 Esquema del reactor JET [22].

Además de ser el reactor más grande, JET es el único capaz de operar a partir de una mezcla de deuterio y tritio, que será el combustible que se usará en los futuros reactores. De hecho, JET se construyó con el objetivo de estudiar el comportamiento que tendría el plasma en los reactores futuros, ya que sus dimensiones y condiciones se asemejan a las planeadas para próximos proyectos. En concreto, el plasma de forma toroide mide 3 metros de diámetro mayor y 0,9 metros de diámetro menor, con una capacidad total de 200 m³ de volumen.

Las características más destacables del reactor JET se resumen en la siguiente lista [23]:

- Un sistema auxiliar de calefacción flexible y de alta energía, compuesto por un sistema de inyección de haces de neutrones (34 megavatios), un sistema de calefacción de resonancia ciclotrónica de ion (10 megavatios) y una corriente híbrida de menor energía (7 megavatios).
- Una zona de diagnóstico de alrededor de 100 instrumentos capaz de capturar cerca de 18 gigabytes de información por cada pulso del plasma.
- Un inyector de "pastillas" de alta energía para reponer el combustible del plasma.
- Una válvula de inyección de gas para el estudio del plasma.
- Capacidad de trabajar con tritio.

- Componentes de berilio, capaces de estar cerca del plasma.
- Control remoto que permite el trabajo dentro de la cámara de vacío sin necesidad de acceso al interior.

El objetivo actual de JET es proporcionar la máxima información útil para el proyecto más importante de la historia de la fusión nuclear, ITER.

1.2.3 ITER

El "International Thermonuclear Experimental Reactor" (ITER) es un proyecto científico a gran escala que pretende demostrar la factibilidad tecnológica y científica de la energía de fusión. Uno de los objetivos del proyecto está centrado en el balance energético. La fórmula $Q > 10$ indica que se pretende que ITER produzca 10 veces más energía de la que consume. En concreto, se propone consumir unos 50 MW de energía y generar alrededor de 500 MW [22].

En el caso que ITER proporcione resultados prometedores se proseguirá con otro proyecto, DEMO (Demonstration Power Plant). DEMO pretende ser el primer reactor nuclear de fusión con fines comerciales. Si todo funciona correctamente, DEMO llevará la fusión a la era industrial y será una fuente energética doméstica hacia 2050. Estas fechas y términos de implementación pueden verse demorados por varias razones. Las principales razones son económicas, políticas y tecnológicas.

ITER surgió de un grupo de países que creyeron que debería aparecer un proyecto que pudiera desarrollar una fuente de energía nueva, más limpia y que fuera sostenible. El proyecto inicial fue promovido por la Unión Soviética, Estados Unidos, Euratom (conjunto de países europeos que formaban la Comunidad Europea de la Energía Atómica) y Japón en 1985. Más tarde, en 2003, China y Corea del Sur se unieron a él y, finalmente, India se unió en 2005. El diseño conceptual del proyecto se inició en 1988 y, después de varios diseños, el definitivo fue aprobado en 2001. Con el proyecto ITER, se empezó uno de los mayores y más ambiciosos proyectos científicos de la historia, comportando una colaboración entre países también inédita. De hecho, cada componente de la planta nuclear será fabricado por un país diferente, y su desarrollo será compartido con el resto. De este modo se pretende conseguir que, después del proyecto, cada país con su agencia doméstica propia sea capaz de construir un reactor de fusión por sí mismo. Las Figuras 1.6 y 1.7 muestran los países involucrados en el proyecto y la aportación de cada país a este mismo.

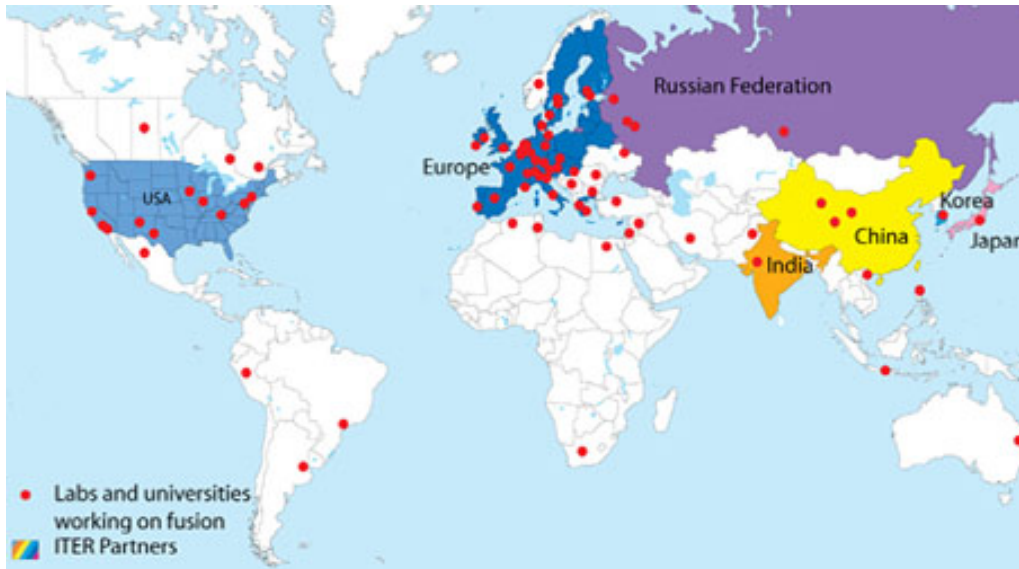


Figura 1.6 Países participantes en ITER y laboratorios que trabajan en algún aspecto de la fusión [24].

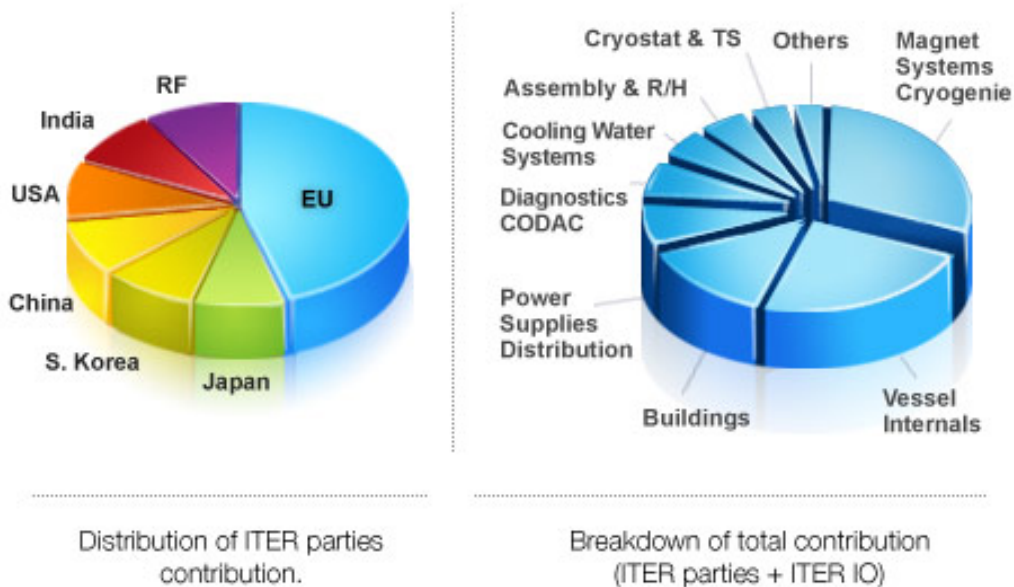


Figura 1.7 Distribución de las partes participantes en ITER y distribución según la aportación de cada una de ellas [24].

El lugar de emplazamiento de ITER fue decidido después de un largo proceso que finalizó en 2005. El 28 de junio se decidió por unanimidad que el lugar propuesto por la Unión Europea sería el elegido. Concretamente, la instalación de ITER se sitúa en Cadarache, cerca de Aix-en-Provence, en el sur de Francia. Desde entonces han sucedido un seguido de eventos destacables que se detallan a continuación [25]:

2005: Decisión de situar el proyecto en Francia.

2006: Firma del acuerdo de ITER.

2007: Formación formal de la organización de ITER.

2007-2009: Aclimatación del emplazamiento.

2010-2014: Soporte base de la estructura y fundamentos sísmicos para el Tokamak.

2012: Licencia nuclear: ITER se convierte en una instalación nuclear básica bajo la ley francesa.

El aspecto actual del reactor en construcción se muestra en la Figura 1.8.



Figura 1.8 Vista aérea de la construcción del reactor ITER a 28 de marzo de 2019.

Después de los objetivos cumplidos hasta el momento se pretenden conseguir muchos más logros. La siguiente lista los detalla y los fecha [25]:

2014-2021: Construcción del edificio Tokamak (Acceso para actividades en la estructura en 2019)

2010-2021: Construcción de la planta de ITER y los edificios auxiliares para el primer plasma.

2008-2021: Fabricación de los componentes principales del primer plasma.

2015-2021: Los componentes son transportados a través del itinerario de ITER.

2018-2025: Fase I del proyecto.

2024-2025: Fase integradora del comisionado.

Diciembre de 2025: Primer plasma.

2035: Empiezan las operaciones con Deuterio y Tritio.

Antes de las operaciones con Deuterio y Tritio, ITER funcionará con hidrógeno. Seguidamente, se procederá a trabajar con Deuterio y pequeñas cantidades de Tritio. Finalmente, se utilizarán mezclas al 50% de Deuterio y Tritio, para llegar a fusión nuclear total.

Todas estas operaciones sucederán en un reactor tipo Tokamak. Este reactor medirá 24 metros de alto y 30 metros de ancho. Será menor que el de una planta convencional, pero se espera que produzca 500 MW de energía. Toda ella extraída del plasma en forma toroide de 800 m³ de volumen. La Figura 1.9 muestra un esquema del reactor.

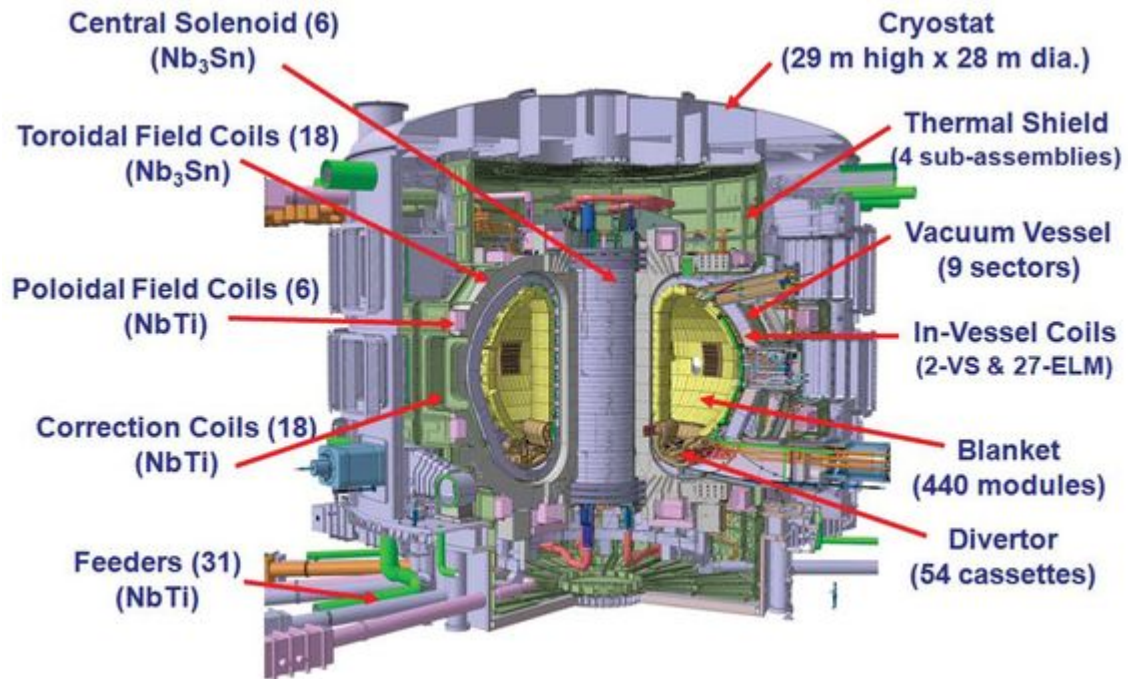


Figura 1.9 Reactor ITER y sus componentes [26].

La Figura 1.9 muestra una representación del reactor ITER y señala algunos de sus componentes principales. Los materiales que conforman estos componentes son críticos para el buen funcionamiento del reactor ya que, como se explica en el siguiente apartado, las temperaturas a las que se encontrarán los componentes serán extremas. Se pretende que coexistan imanes superconductores a temperaturas cercanas al cero absoluto cerca de un plasma que debe estar a unos 150 millones de grados centígrados. Este hecho se conseguirá gracias al confinamiento del plasma, que mediante campos magnéticos muy potentes no estará en contacto con ningún componente del reactor. Los campos magnéticos serán producidos mediante bobinas superconductoras, que rodearán la cámara del plasma, y mediante una corriente eléctrica que circulará a través del propio plasma.

A continuación, se describirán algunos de los componentes más relevantes del reactor.

El reactor de ITER estará formado por 7 componentes principales. Cada uno de ellos se compone de multitud de componentes menores que permiten su funcionamiento:

- Imanes
- Cámara de vacío
- Envoltura regeneradora
- Divertor
- Zona de diagnóstico
- Sistemas de calefacción

- Criostato

No obstante, además de los componentes que forman el reactor en sí, también existen componentes externos, indispensables para el buen funcionamiento de éste. Algunos de estos componentes son:

- Sistema de vacío
- Sistema de refrigeración
- Control remoto
- Suministro de energía
- Celda caliente

Imanes [27]

El sistema magnético de ITER estará compuesto por 24 bobinas. 18 bobinas superconductoras de campo toroidal y 6 bobinas de campo poloidal. Además de las bobinas, el reactor contendrá un solenoide central y una colección de bobinas correctoras que confinarán, darán forma y controlarán el plasma que se encontrará en el interior de la cámara de vacío.

Para maximizar la eficiencia y reducir el consumo de energía, ITER usará imanes superconductores que pierden su resistencia si son enfriados a muy bajas temperaturas. Por eso, el campo toroidal y el poloidal se situarán entre la cámara de vacío y el criostato, donde serán enfriados y protegidos del calor que se generará por los neutrones de la reacción de fusión, con helio líquido.

El material superconductor del cual estarán hechos el solenoide central y las bobinas toroidales está diseñado para poder trabajar con campos magnéticos de alta potencia. Se trata de una aleación de niobio y estaño (Nb₃Sn). Por su lado, las bobinas poloidales y correctoras estarán fabricadas con otra aleación, de niobio-titanio (NbTi). Se usará este material para poder trabajar a muy baja temperatura (4 K o -269 °C) y alcanzar la superconductividad [28].

La Figura 1.10 muestra, en color gris, las bobinas del sistema toroidal.

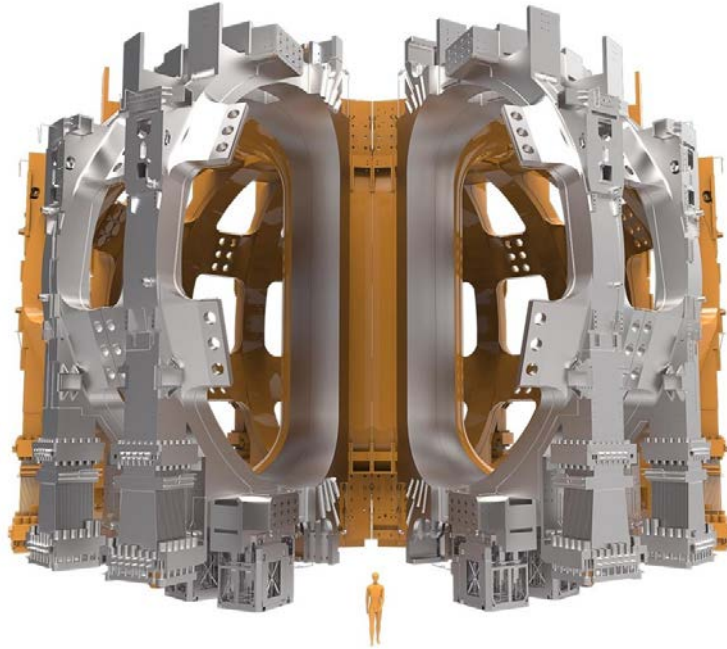


Figura 1.10 Bobinas del sistema toroidal (en gris) [25].

Las 18 bobinas mostradas en la Figura 1.10, en color gris, serán las encargadas de confinar las partículas del plasma. Estas bobinas producirán una energía magnética total de 41 gigajoules y un campo magnético máximo de 11,8 teslas.

La Figura 1.11 muestra, en color gris, las bobinas del sistema poloidal.

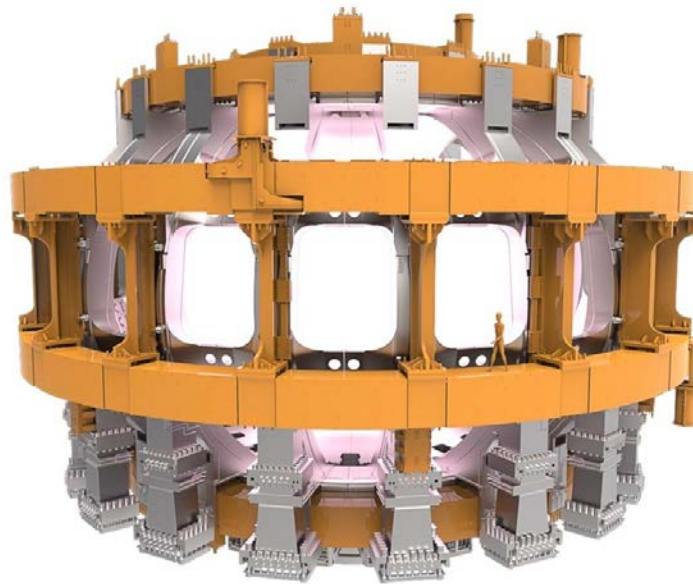


Figura 1.11 Bobinas del sistema poloidal (en gris) [25].

Las 6 bobinas en forma de anillo de la Figura 1.11, en gris, se situarán fuera del sistema toroidal. Estas bobinas darán forma al plasma y lo estabilizarán, alejándolo de las paredes de la cámara de vacío. Producirán una energía magnética total de 4 gigajoules y un campo magnético máximo de 6 teslas.

La Figura 1.12 muestra un esquema del solenoide central.



Figura 1.12 Solenoide central [25].

El solenoide central mostrado en la Figura 1.12 será la “columna vertebral” del sistema magnético de ITER. Este solenoide permitirá introducir una corriente muy potente dentro del plasma y mantenerla durante largos pulsos. El solenoide central estará formado por seis bobinas independientes que permitirán generar una energía magnética total de 6,4 gigajoules y un campo magnético máximo de 13 teslas [28].

Cámara de vacío [29]

La cámara de vacío será un receptáculo herméticamente sellado, fabricado de acero, que se encontrará dentro del criostato. En ella se dará la reacción de fusión y servirá de primera barrera de seguridad. En su cámara de forma toroide, las partículas de plasma girarán continuamente en espiral y nunca tocarán las paredes del receptáculo.

Las medidas de la cámara serán las que marcarán el volumen del plasma de fusión; como mayor sea la cámara, mayor cantidad de energía podrá ser producida. La cámara de vacío de ITER será el doble de grande y 16 veces más pesada que las presentes en los Tokamaks anteriores, con un diámetro interno de 6 metros. Medirá poco más de 19 metros de diámetro externo y unos 11 metros de alto, y pesará más de 5000 toneladas.

Además, tendrá una doble pared de acero inoxidable con canales para circular agua de refrigeración. Las paredes internas de la cámara estarán cubiertas por los módulos de la “envoltura regeneradora”, que la protegerán de los neutrones de alta energía.

Los 44 puertos de la cámara permitirán su control mediante sistemas externos, además de sistemas de diagnóstico, calentamiento y vacío.

Envoltura regeneradora o breeding blanket [30]

La envoltura regeneradora o “breeding blanket” cubrirá la superficie interior de la cámara de vacío. Servirá para proteger la cámara y los imanes del calor y de los neutrones que se desprendan de la reacción de fusión. Los neutrones emitidos se frenarán en esta envoltura, convirtiendo su energía cinética en energía calorífica, recolectada por el refrigerante. En las plantas de fusión nuclear, esta energía se usará para producir energía eléctrica.

La envoltura regeneradora constará de 440 módulos individuales. Cada uno medirá 1 x 1,5 metros y pesará 4,6 toneladas. Cada módulo tendrá una pared que encarará directamente el plasma para extraer calor. Además, incorporará un escudo semi-permanente que protegerá de los neutrones.

La envoltura regeneradora de ITER es uno de los retos más críticos del proyecto: junto con el divertor, encarará directamente el plasma caliente. Para cubrir la pared frontal se ha decidido usar berilio. Para construir el resto de la envoltura se ha elegido cobre de alta dureza y acero inoxidable.

Uno de los pasos del proyecto ITER, cuando esté más avanzado, será poder generar Tritio. Para ello, se usarán algunos de los módulos de la envoltura. Este hecho será importante ya que es imprescindible que una planta de energía de fusión nuclear, que produzca energía a gran escala, genere su propio Tritio.

Los proyectos que desarrollan estudios para la construcción de esta envoltura regeneradora denominan “Test Blanket Modules” (TBM). Se trata de los prototipos de envolturas que se están desarrollando y se construirán para hacer pruebas en ITER.

En el apartado 1.3 se habla ampliamente de las maneras que existen de generar Tritio dentro del reactor de fusión y se argumenta la selección realizada para ITER. Además, se describen los diferentes diseños de TBM propuestos por la comunidad científica.

Divertor [31]

El divertor de ITER estará situado en el fondo de la cámara de vacío. Estará formado por 54 piezas controlables a distancia y desmontables. Cada pieza sujetará tres componentes que encararán el plasma. Estos componentes estarán situados en la intersección de las líneas de campo magnético donde el plasma de alta energía se encontrará con los componentes del reactor.

En el divertor, la energía cinética del plasma se transformará en calor, por ello se necesitará un buen sistema de refrigeración, ya que los flujos de calor desprendidos serán muy intensos. Por eso, la selección del material de construcción es otro punto crítico, ya que muy pocos materiales pueden soportar estas condiciones (3000 °C durante 20 años). Algunos de los materiales propuestos son: CFC (composite de carbono con fibras de carbono reforzadas) o tungsteno.

Las funciones principales del divertor serán, pues, extraer calor, cenizas de helio (helio producido durante la reacción de fusión, que, al ser un residuo, se define como ceniza para aclararlo) y otras impurezas del plasma.

Zona de diagnóstico [32]

Una extensa zona de diagnóstico se instalará en ITER para controlar, evaluar y optimizar el rendimiento del plasma. Además, esta zona de diagnóstico servirá para ampliar el conocimiento de la física del plasma. La zona de diagnóstico incluirá medidas de temperatura, densidad, concentración de impurezas y tiempos de confinamiento de partículas y de energía.

El sistema constará de unos 50 sistemas individuales de medida, incluyendo todo el rango de técnicas de control de plasma como: láseres, rayos X, cámaras de neutrones, monitorización de impurezas, espectrómetros de partículas, analizadores de gas y presión, fibra óptica, etc.

Debido al ambiente agresivo en el interior de la cámara de vacío, estos sistemas deberán soportar condiciones que nunca se habrán dado en herramientas de diagnóstico (flujos de partículas o neutrones 5, 10 o 1000 veces mayores a las actuales). No obstante, sus mediciones deberán seguir siendo precisas y exactas.

La Figura 1.13 muestra un esquema de la situación de la zona de diagnóstico.

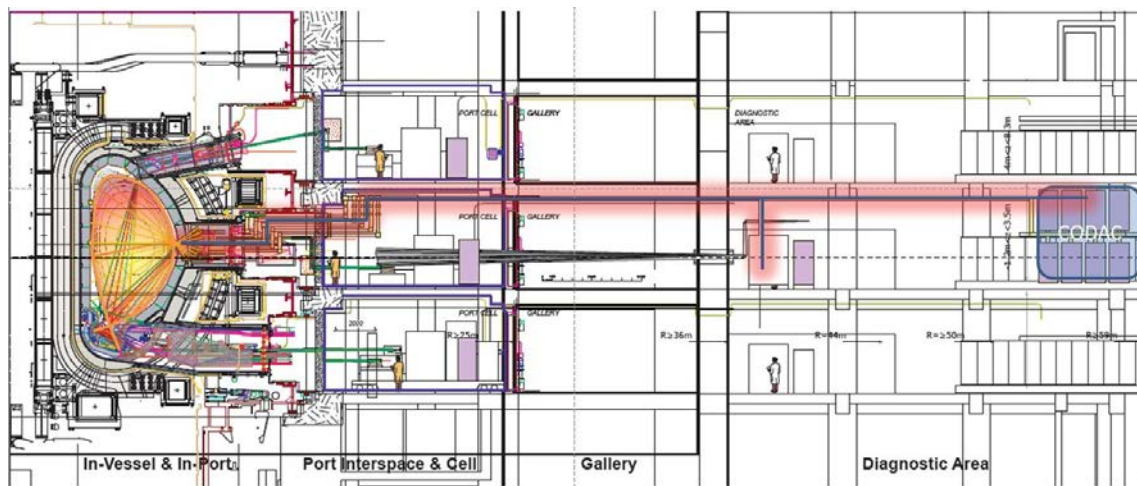


Figura 1.13 Esquema de la situación de la zona de diagnóstico respecto de la cámara de vacío [25].

Como se puede observar en la Figura 1.13 la zona de diagnóstico estará relativamente alejada de la cámara de vacío. Para tener una mayor referencia, se muestra el tamaño que tendrían sus operadores en comparación con todo el sistema. Aun así, se considera un componente interno del reactor ya que formará parte del mismo edificio. La palabra CODAC significa "Control, Data Access and Communication" y podría definirse como el cerebro y sistema nervioso central de ITER. Conectará físicamente todos los sistemas de la planta usando redes digitales y asegurando que hablan el mismo idioma.

Sistemas de calefacción [33]

Las temperaturas dentro del reactor ITER deben alcanzar los 150 millones de grados para que el gas pueda alcanzar el estado plasma y para que la reacción de fusión pueda transcurrir.

El reactor ITER Tokamak constará de tres fuentes de calor externas que trabajarán para aportar 50 MW al reactor. Se tratará de inyecciones de haces de partículas neutras y dos fuentes de ondas electromagnéticas de alta frecuencia.

El objetivo de ITER, no obstante, es obtener un plasma donde la energía producida por la reacción de fusión sea suficiente para mantener la temperatura del plasma. De este modo, los

sistemas de calefacción externos reducirían en gran medida su aportación llegando a obtener, como mínimo, el 50% de la energía necesaria a partir del propio plasma. Es importante considerar, sin embargo, que al iniciar las operaciones con el reactor, el calor deberá ser aportado íntegramente desde el exterior. Una vez iniciado es cuando podrá auto-abastecerse.

La Figura 1.14 muestra un esquema de las tres fuentes de calor usadas en ITER.

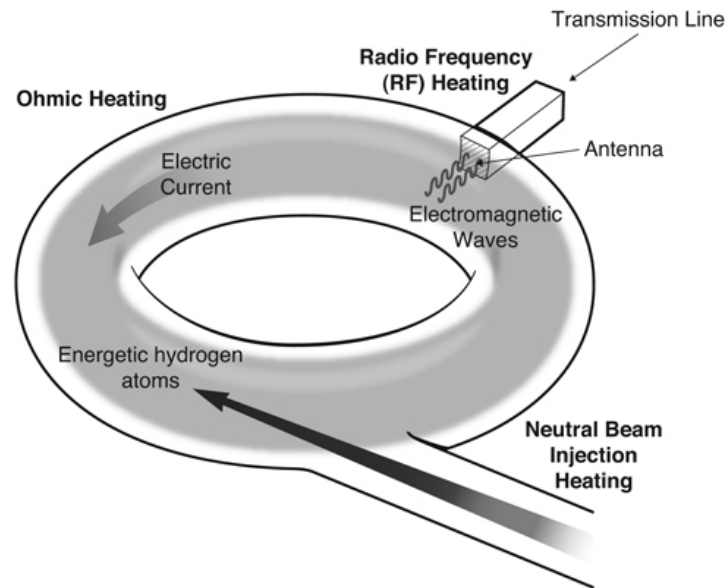


Figura 1.14 Esquema de las fuentes de calor externas que recibirá el plasma en ITER [19].

Inyección de haces de partículas neutras

Los inyectores de haces incorporarán partículas neutras de alta energía al plasma donde, por colisión, transferirán energía a las partículas del plasma.

Antes de la inyección, los átomos de deuterio se acelerarán fuera del reactor hasta una energía cinética de 1 MeV. Como sólo los átomos con carga se pueden acelerar con un campo magnético, los electrones se sustraerán de los átomos neutros para crear iones cargados positivamente. Este proceso se realizará después a la inversa para inyectar las partículas dentro del plasma. Para ello, las partículas pasarán por una celda que contendrá un gas donde recobrarán los electrones necesarios para poder entrar al plasma como partículas neutras rápidas.

Ondas electromagnéticas de alta frecuencia

Dos tipos de sistemas se utilizarán en ITER para dar energía al plasma mediante ondas electromagnéticas.

La calefacción mediante el "Ciclotron de iones" (Ion Cyclotron Resonance Heating o ICRH) usará ondas radiomagnéticas de diferentes frecuencias para aportar calor extra al plasma. La energía de las ondas se transferirá por un haz de alta intensidad de radiación electromagnética con una frecuencia entre 40 y 55 MHz. Un generador, líneas de transmisión y una antena serán necesarios para este sistema. El generador producirá ondas de radiofrecuencia de alta potencia que serán transportadas a través de las líneas de transmisión hasta una antena situada en la cámara de vacío, que enviará las ondas hacia el plasma.

Por otro lado, la calefacción mediante el “Ciclotrón de electrones” (Electron Cyclotron Resonance Heating o ECRH) calentará los electrones del plasma con un haz de radiación electromagnética de alta intensidad con una frecuencia de 170 GHz (frecuencia de resonancia de los electrones). Los electrones transferirán la energía absorbida a los iones por colisión. Este sistema también se usará para depositar calor en zonas específicas del plasma, como mecanismo para minimizar los posibles procesos que puedan enfriar el plasma. En comparación con el ICRH, el ECRH tiene la ventaja que el haz puede transmitirse por el aire, cosa que permite tener la fuente lejos del plasma y simplificar el mantenimiento. La energía se proporcionará mediante girotrones de alta potencia y frecuencia. ITER incluirá el desarrollo de un girotrón de 1 MW operando a 170 GHz de frecuencia con una duración de pulso de 500 segundos.

Criostato [34]

El criostato es una estructura de acero inoxidable que rodeará toda la cámara de vacío y los imanes superconductores. Estará hecho de una sola pared vertical reforzada con barras horizontales y verticales. Medirá 29,3 metros de alto y 28,6 metros de ancho.

El criostato contendrá varias aberturas, algunas tan grandes como 4 metros de diámetro, que permitirán el acceso a la cámara de vacío para los sistemas de refrigeración, la alimentación de los imanes, las fuentes de calor auxiliares, el sistema de diagnóstico y la manipulación de la envoltura protectora y del divertor.

El criostato jugará un papel fundamental en el funcionamiento del reactor. Debido a que el plasma estará a cientos de millones de grados, es necesario una manera de disminuir la temperatura de los componentes del reactor. El criostato será el componente que mantendrá las piezas del reactor a la temperatura de trabajo óptima para ellas. Sin el criostato, el material del cual estará fabricado el reactor no soportaría las temperaturas de trabajo del plasma, y por lo tanto, no podría llevarse a cabo el proceso de fusión.

1.3 Generación de Tritio

Uno de los mayores retos de ITER es conseguir el autoabastecimiento de tritio al reactor. Para ello, será necesario encontrar una manera de regenerar el combustible gastado durante la reacción de fusión. Como se ha explicado en apartados anteriores, los combustibles elegidos para ser usados en la reacción son Deuterio y Tritio. Ambos isótopos del hidrógeno deben ser aportados de forma continua a la reacción. Para conseguir dicha meta se ha desarrollado un ciclo de combustible que recuperará el combustible no gastado durante la reacción y regenerará el combustible que sea necesario. La descripción de este ciclo de combustible se explica en el apartado 1.3.3.

Antes de conocer el ciclo de combustible es necesario conocer cuáles son las reacciones que han sido evaluadas para la regeneración de Tritio. A continuación, se describen diferentes mecanismos de generación de Tritio y se razona la decisión tomada para ITER.

1.3.1 Reacciones de regeneración de Tritio

Al ser un isótopo muy escaso y con un tiempo de semivida de 12,3 años, el Tritio debe ser regenerado dentro del reactor de fusión nuclear. La reacción de decaimiento del Tritio se muestra en la Reacción 1.2:



Se trata de un decaimiento beta negativo (desprendimiento de un electrón) que produce un núcleo de helio-3. Este decaimiento conlleva un desprendimiento energético de 18,6 keV. La energía cinética del electrón desprendido puede variar, con un promedio de 5,7 keV [35].

La búsqueda de reacciones nucleares que pueden generar Tritio es fundamental para poder usar este isótopo como combustible. La producción de Tritio puede darse de diversas formas: como residuo en reacciones de fisión (muy minoritaria), de forma natural (muy minoritaria) o de forma artificial. De todos los procesos artificiales posibles, a continuación, se describen los que presentan mayor disponibilidad y desprendimiento energético. Estos se dan a partir de deuterio, berilio y litio.

La obtención de Tritio a partir de deuterio puede venir de dos procesos: como residuo en reactores de agua pesada o bombardeando átomos de Deuterio. En los reactores de agua pesada se usa óxido de deuterio como moderador de neutrones. Los átomos de deuterio captan neutrones en su núcleo y forman Tritio [36]. La reacción 1.3 muestra dicho proceso:



Esta reacción tiene una sección eficaz relativamente baja, así que la producción de Tritio mediante dicha reacción es baja. Aun así, el agua pesada es un muy buen moderador de neutrones y este hecho se podría aprovechar dentro de los reactores de fisión para generar Tritio para los de fusión.

La otra reacción que destacar es la que llevó, precisamente, al descubrimiento del Tritio. Ernest Rutherford, M.L. Oliphant y Paul Harteck bombardearon átomos de Deuterio con núcleos de Deuterio de alta energía (deuterones):



Esta reacción nuclear tiene como productos un protón y un átomo de Tritio. No obstante, el requerimiento energético que supone generar deuterones de alta energía no compensa la producción de Tritio mediante esta reacción.

El tritio también se puede obtener mediante berilio. Uno de los usos del berilio en los reactores de fusión nuclear será como multiplicador de neutrones. En la Reacción 1.5 se muestra la reacción entre ${}^9\text{Be}$ y un neutrón [37]:



Cuando el ${}^9\text{Be}$ capta un neutrón se generan dos átomos de helio y se liberan dos neutrones. Estos neutrones se usarán dentro de los reactores de fusión para generar Tritio. No obstante, la reacción de berilio con un neutrón también puede acabar produciendo átomos de Tritio. En la Tabla 1.2 se muestran las secuencias de reacciones necesarias para obtenerlo [38]:

Tabla 1.2 Reacciones de producción de Tritio a partir de berilio-9[39,40].

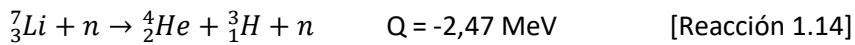
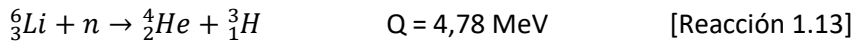
Secuencia 1	${}^9_4\text{Be} + n \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^6_2\text{He}$ (sección eficaz = 30 mb) [Reac. 1.6] ${}^6_2\text{He}_{(t_{1/2} = 807 \text{ ms})} \rightarrow e^- + {}^6_3\text{Li}$ [Reacción 1.7] ${}^6_3\text{Li} + n \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^3_1\text{H}$ [Reacción 1.8]
Secuencia 2	${}^9_4\text{Be} + n \rightarrow {}^{10}_4\text{Be} + \gamma$ (sección eficaz ≈ 0) [Reacción 1.9] ${}^{10}_4\text{Be} + n \rightarrow {}^8_3\text{Li} + {}^3_1\text{H}$ [Reacción 1.10]
Secuencia 3	${}^9_4\text{Be} + n \rightarrow {}^7_3\text{Li} + {}^3_1\text{H}$ (sección eficaz = 9 mb) [Reacción 1.11] ${}^7_3\text{Li} + n \rightarrow {}^5_2\text{He} + {}^3_1\text{H}$ [Reacción 1.12]

En la Secuencia 1 se observa cómo después de generar dos isótopos de helio, el helio-6 decae a litio-6. Este litio-6 puede capturar un neutrón para formar Tritio. Por otro lado, la Secuencia 2 muestra que el berilio-9 también puede producir berilio-10 que, captando un neutrón, forma litio-8 y Tritio. Por último, la Secuencia 3 muestra como otro producto posible de esta reacción nuclear es el litio-7. Este litio-7 también puede generar Tritio al capturar un neutrón.

La posibilidad que el berilio no sólo sea un multiplicador de neutrones, sino que además genere productos que pueden acabar formando Tritio es una característica para su selección como multiplicador de neutrones.

Exceptuando el caso de la Secuencia 2, la formación de Tritio a partir de berilio precisa otra reacción que requiere la presencia de litio. De hecho, el litio será la fuente usada en los reactores de fusión para ser la materia prima para regenerar Tritio. El posible Tritio que se forme partiendo de berilio también podría ser usado como combustible para la reacción de fusión.

Finalmente, el Tritio también se puede obtener mediante el litio. De hecho, el litio tiene dos isótopos capaces de producir Tritio. A continuación, se muestran las reacciones nucleares de formación de Tritio junto con la energía desprendida durante la reacción (Reacciones 1.13 y 1.14):



Las Reacciones 1.13 y 1.14 muestran que la única reacción favorecida termodinámicamente es que contiene la presencia de litio-6. Este hecho se debe a que es una reacción exotérmica y el entorno donde evolucionará (breeding blanket) estará a alta temperatura. Por su lado, la reacción con litio-7 es una reacción endotérmica, este tipo de reacción necesita extraer calor del entorno para avanzar. Este hecho disminuiría el rendimiento de la reacción y, como consecuencia, se obtendría un Q menor. Los neutrones captados por el litio para realizar la reacción de formación serán los neutrones desprendidos de la propia reacción de fusión.

Se concluye, por lo tanto, que será necesario aportar litio-6 al reactor de fusión, una vez empiece a producir energía, para poder generar in-situ Tritio. Esta aportación continua de litio se realizará posteriormente a su extracción de la naturaleza. El litio es relativamente abundante en la Tierra (65 ppm) y se encuentra en rocas volcánicas y en sales naturales. Las abundancias naturales de cada isótopo son: 7,59% para el litio-6 y 92,41% para el litio-7. Debido a la superior abundancia del isótopo no deseado se deberá enriquecer el litio a aportar al reactor, aumentando la presencia de litio-6

Una vez decidida la fuente que aportará Tritio a la reacción de fusión es necesario conocer cómo será el módulo donde se producirá esta reacción de generación. Los proyectos que se han dedicado hasta el momento a desarrollar esta tecnología para la envoltura regeneradora se denominan "Test Blanket Module" o TBM. En el siguiente apartado se explican los diferentes prototipos de TBM en desarrollo y sus principales características.

1.3.2 Test Blanket Modules o TBMs

Los Test Blanket Modules o TBMs serán prototipos de envoltura regeneradora que se probarán en ITER para, finalmente, escoger uno que se instale en DEMO [30]. Sus 3 principales objetivos serán:

- Convertir la energía de los neutrones desprendidos en la reacción de fusión (80% de la energía de fusión) en calor y recogerlo mediante sistemas de refrigeración que permitan una alta eficacia en la conversión (superior al 30%).
- Producir y recuperar todo el Tritio requerido como combustible para los reactores de Deuterio y Tritio.
- Contribuir como escudo de neutrones y radiación gamma para las bobinas superconductoras.

Para poder conseguir estos objetivos se realizarán tres fases de pruebas con cada prototipo de TBM. Los 3 primeros años se realizarán pruebas con un plasma de H-H (fase hidrógeno – hidrógeno). A partir de este punto se pasará a usar Deuterio, con una breve etapa usando D-D y una etapa larga usando D-T (fase Deuterio – Tritio). Finalmente, se probarán los prototipos con las condiciones que soportarían en DEMO. Durante estas fases de prueba se estudiarán 4 objetivos[30]:

- Validación de las predicciones teóricas sobre la integridad estructural bajo combinaciones de cargas térmicas, mecánicas y electromagnéticas.

- Validación de las predicciones sobre la capacidad y eficiencia de recuperar y generar Tritio.
- Validación de las predicciones térmicas con fuentes de calor de gran volumen.
- Demostración del funcionamiento integral de todos los sistemas de la envoltura regeneradora.

Las principales diferencias entre prototipos residen en la manera de aportar Tritio al reactor o en la forma de convertir la energía en calor. Debido a que la aplicación de los sensores que se han desarrollado en esta Tesis se centra en su uso en TBMs con el eutéctico Pb-Li como fuente de litio, sólo se describirán en detalle las TBMs tipo HCLL y DCLL. A continuación, no obstante, se enumeran el resto de prototipos de TBM que hay en desarrollo: Helium-Cooled Ceramic Breeder [41,42] (HCCB; Fuente de litio sólida: Li_2TiO_3 , Li_4SiO_4 o Li_2O), Water-Cooled Ceramic Breeder [43–45] (WCCB; Fuente de litio sólida: Li_2TiO_3 , Li_4SiO_4 o Li_2O), Dual Coolant “He/Molten Salt” [46,47] (DCMS; Fuente de litio líquida: sales de litio fundidas), Self-Cooled liquid Lithium [48–50] (SCL; Fuente de litio líquida: litio fundido) y Helium-Cooled Molten Lithium [51,52] (HCML; Fuente de litio líquida: litio fundido).

El modelo HCLL usa una fuente de litio en estado líquido. Concretamente, esta TBM usa el eutéctico de la aleación plomo y litio (Pb-17Li) fundido. Este prototipo está siendo desarrollado en la Unión Europea y en China. Sus principales características se muestran a continuación [53]:

- Estructura de acero ferrítico/martensítico
- Multiplicador de neutrones: Pb-17Li
- Fuente de litio: Pb-17Li
- Refrigerante: helio a 8 MPa y 300 °C/500 °C

En este tipo de TBM el eutéctico plomo-litio sirve tanto de fuente para regenerar Tritio como de multiplicador de neutrones. El litio usado estará enriquecido hasta un 90% en litio-6 [54] y el elemento que realiza las funciones de multiplicador de neutrones será el plomo [55].

La Figura 1.15 muestra un esquema de cómo será el TBM tipo HCLL.

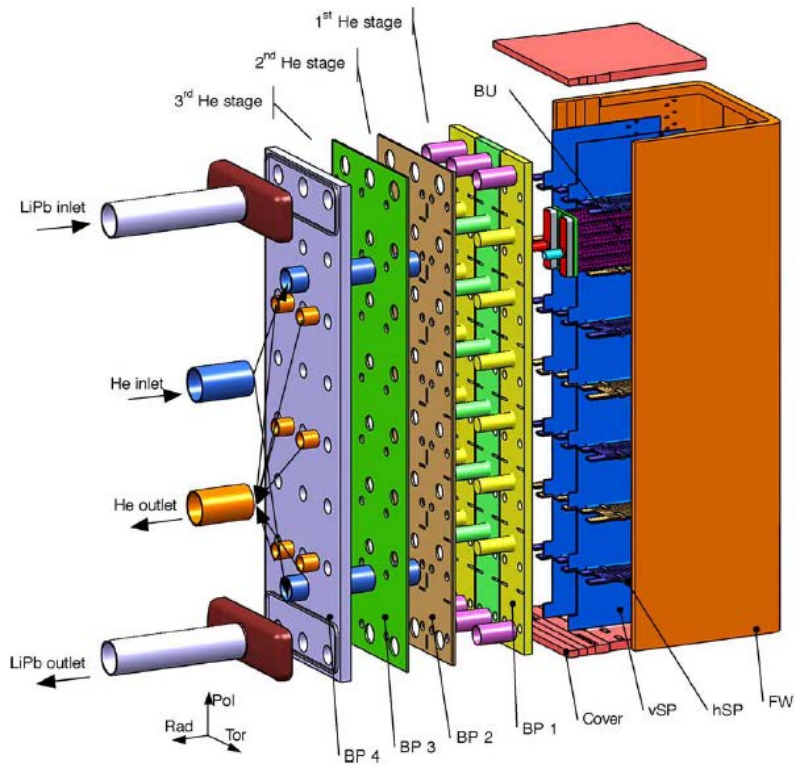


Figura 1.15 Esquema de un TBM tipo HCLL [56].

Como se muestra en la Figura 1.15, el TBM tipo HCLL contiene una carcasa en forma de U constituida de la primera pared (FW o first Wall) y las paredes de los lados. Esta estructura está cerrada por diversos platos (BP) que constituyen el colector del refrigerante. Dentro de la TBM hay platos radiales y toroidales (SP o stiffening plates). Estos platos constituyen las unidades regeneradoras (BU o breeder units).

El TBM tipo DCLL también usa el eutéctico Pb-Li fundido como fuente de litio [57]. Este tipo de TBM se está desarrollando en Estados Unidos y China. Las características principales de la DCLL son [57]:

- Estructura de acero ferrítico/martensítico
- Multiplicador de neutrones: Pb-17Li
- Fuente de litio: Pb-17Li
- Refrigerante: helio a 8 MPa y 300 °C/500 °C y Pb-17Li a 460 °C/700 °C

La diferencia básica entre el HCLL y el DCLL reside en el refrigerante. Así como en el HCLL el refrigerante sólo estaba formado por helio a alta presión, en este caso, el módulo contiene dos circuitos de refrigeración: uno externo con helio a alta presión y otro interno con el eutéctico Pb-Li. A continuación, en la Figura 1.16, se muestra la estructura de la TBM tipo DCLL.

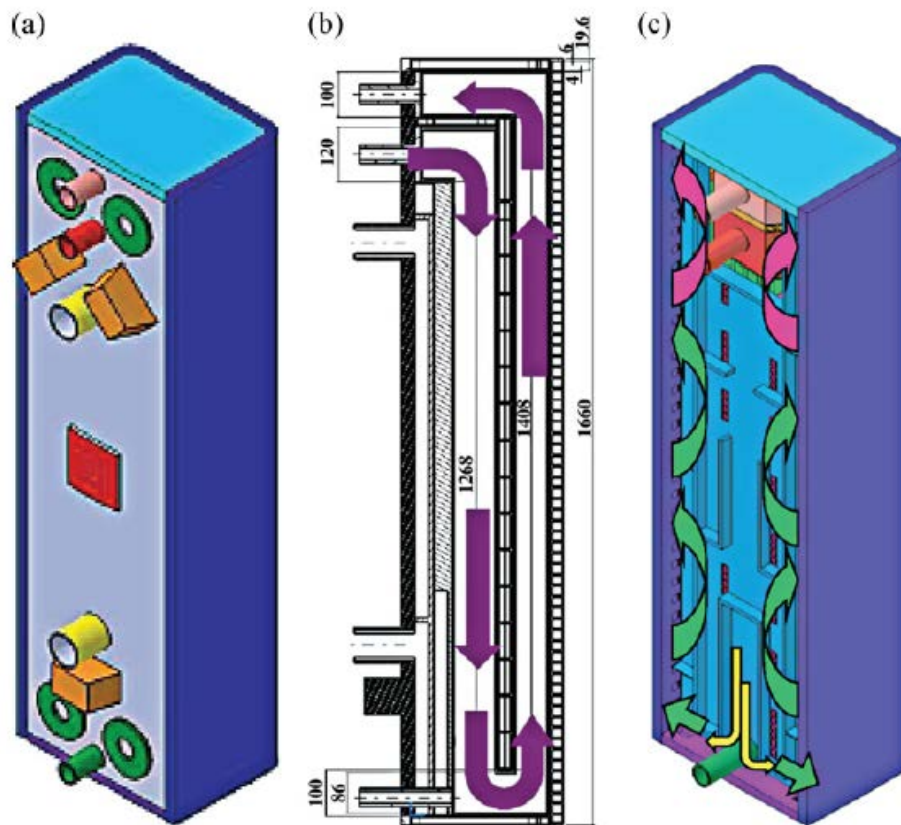


Figura 1.16 Esquema de una TBM tipo DCLL [57].

Como se puede observar en las Figuras 1.15 y 1.16, tanto la DCLL como la HCLL presentan un circuito vertical por donde circula Pb-Li y el refrigerante de la TBM. En la Figura 1.16 a se observa la estructura externa de la DCLL. En la b), se muestra el circuito del eutéctico Pb-Li en su interior. En la c se puede ver la distribución del flujo de helio detrás de la primera pared del módulo, con la entrada en su parte baja y la salida en su parte alta.

Una vez seleccionada la TBM que será instalada en ITER, se deberá integrar dentro de un ciclo de combustible. Este ciclo hará entrar el combustible generado, recirculará el combustible no utilizado y descartará el consumido. En el siguiente apartado se describe el ciclo de combustible que utilizará ITER para dicho fin

1.3.3 Ciclo de combustible

El combustible usado en ITER se encontrará dentro de un circuito cerrado. El reactor usará combustible formado por deuterio y tritio. El primer paso, al iniciar la reacción de fusión, será evacuar todo el aire e impurezas presentes en la cámara de vacío. Seguidamente, los imanes de confinamiento y control del plasma se iniciarán y se introducirá el combustible en forma de gas de baja densidad con un sistema de inyección. Cuando el combustible ya esté en el interior de la cámara de vacío, se iniciarán los sistemas de calefacción externos y se aplicará una corriente eléctrica que hará que el gas se rompa eléctricamente, se ionice y forme el plasma.

Dentro del ciclo de combustible, solo una pequeña parte de Tritio y Deuterio será consumida en el plasma (entre el 1% y el 10 % [58]). El combustible no consumido será extraído y procesado a través de una separación isotópica que permitirá volver a inyectar este combustible más adelante.

En la Figura 1.17 se muestra un esquema resumen del ciclo del combustible que se llevará a cabo en ITER.

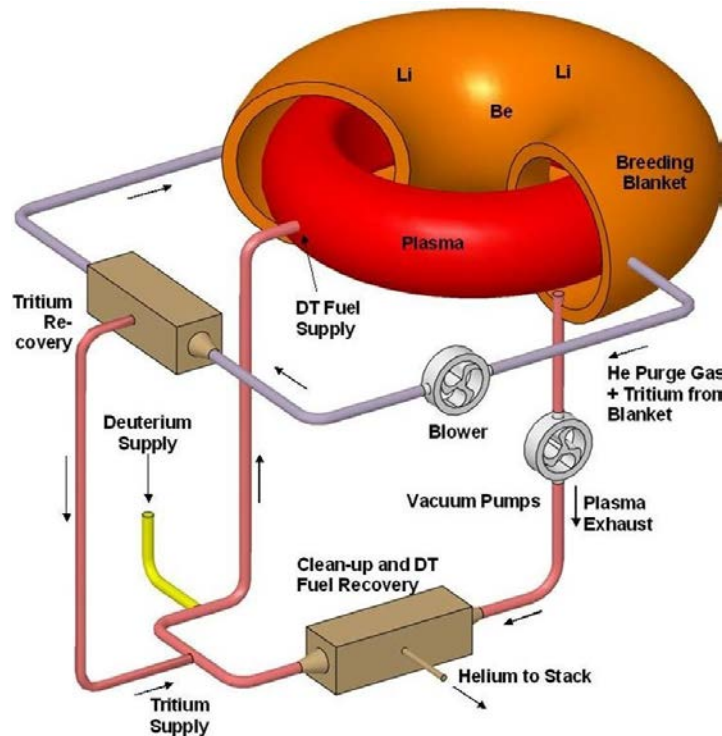


Figura 1.17 Esquema del ciclo de combustible de ITER [25].

El sistema de ciclo de combustible mostrado en la Figura 1.17 extraerá el combustible no reaccionado y el helio producido hacia el divertor, como gases de escape. Este combustible no usado será recirculado hacia el plasma y reusado. Para hacerlo se utilizará un sistema de separación de isótopos (Isotope Separation System o ISS [59]) para separar los dos isótopos presentes en el combustible antes de volver a ser inyectados al plasma. Por otro lado, dentro de este mismo ciclo de combustible, en la envoltura regeneradora se generará Tritio a partir de litio-6. Los neutrones desprendidos de reacción de fusión bombardearán el litio-6 de la "breeding blanket" y generarán Tritio que será también inyectado en el plasma.

1.4 Cuantificación de Tritio

Uno de los retos más importantes de ITER será regenerar Tritio en el interior del propio reactor de fusión. Es por ello, que en el apartado 1.3.3 se han descrito los diferentes proyectos para desarrollar la tecnología que permitirá esta regeneración (TBMs). Un punto importante será el seguimiento del contenido de Tritio en todo momento. De hecho, en los TBMs como el DCMS este sistema de control de Tritio es vital, ya que la seguridad del módulo depende de ello.

Es necesario, por lo tanto, disponer de una tecnología que permita la monitorización en continuo de este isótopo. Además, este sistema debe poder ser utilizado en las condiciones de proceso, temperatura y presión requeridas en el reactor de fusión.

Hasta el momento, las tecnologías que permiten monitorizar el contenido de tritio en los TBM son técnicas que necesitan una extracción de muestra y una preparación previa para poder

cuantificar dicho isótopo. El objetivo principal de esta tesis doctoral es sentar los fundamentos para poder desarrollar un dispositivo que permita cuantificar Tritio sin necesidad de extracción, en las condiciones de operación de los TBMs. Por esta razón, se ha trabajado con hidrógeno. Por otro lado, también se pretende empezar a desarrollar un sensor de litio. Este dispositivo también debería ser capaz de trabajar en dichas condiciones.

Dentro de este capítulo es necesario diferenciar entre las técnicas comerciales para cuantificar Tritio que se usan actualmente y las propuestas tecnológicas en desarrollo. Además, se debe diferenciar el contexto en el que se usa cada dispositivo de cuantificación de Tritio. Es decir, existen sensores de Tritio que pueden ser usados a temperatura ambiente y en fase gas, pero que no se podrían usar en las condiciones de proceso de un reactor de fusión nuclear. Estos dispositivos podrían ser usados para el control del entorno del reactor nuclear de fusión o a modo de análisis externo de control de las TBM. Dentro de este grupo de técnicas se pueden identificar los calorímetros de Tritio [60,61], los métodos de cuantificación de Tritio por formación de helio-3 [62,63], los detectores de centelleo (líquidos [64–68] y sólidos [69,70]), las cámaras de ionización [71,72], los contadores proporcionales [73] o los detectores en estado sólido (fotodiodos PIN [74–76] y fotodiodos de avalancha [77,78]).

Por otro lado, hay tecnologías que han demostrado su viabilidad para detectar hidrógeno en condiciones de proceso muy adversas (alta temperatura y presión) pero que no son capaces de discriminar entre los isótopos del hidrógeno. No obstante, estos dispositivos son el primer paso hacia el desarrollo de sensores de Tritio capaces de cuantificar el isótopo deseado dentro de los reactores de fusión nuclear. A continuación, se describen en detalle las dos tecnologías más prometedoras en cuanto a esta aplicación, enfatizando la descripción en los sensores basados en electrolitos en estado sólido.

Debido a la falta de tecnologías adaptadas a las condiciones de proceso de los futuros reactores de fusión nuclear es necesario desarrollar dispositivos que sean capaces de cuantificar Tritio operando en ellas. El trabajo realizado en esta tesis consiste en el desarrollo de un sensor para operar en metal fundido y/o en fase gas. Es por ello, que en este apartado se describirá los tipos de sensores actualmente en desarrollo que pueden trabajar en estas condiciones de operación.

Las condiciones de trabajo que el sensor debe soportar son: altas temperaturas (entre 400 °C y 600 °C), ambientes químicamente agresivos (metal fundido; como plomo o el eutéctico plomo-litio) y ambientes reductores.

Los sensores descritos hasta el momento se basan en la radioactividad del Tritio. No obstante, el sensor que se pretende desarrollar no debe estar basado en radiación. Además, al estar en fase de prototipo no se ha utilizado Tritio. Las pruebas realizadas hasta el momento se han llevado a cabo con hidrógeno, que tiene unas características químicas y físicas muy similares a su isótopo. Una vez estos proyectos de investigación hayan sido más desarrollados se pasará a las pruebas con Deuterio y Tritio, que es el isótopo de interés real. No obstante, se debe tener presente que las tecnologías en desarrollo no son herramientas de especiación entre isótopos. Para poder realizar esta diferenciación se deberá modificar la estructura de la membrana selectiva del sensor.

1.4.1 Sensores de permeación

Los primeros sensores que se describen son los sensores de permeación. Estos sensores se basan en la propiedad que tiene el hidrógeno de difundir a través de ciertos metales. El metal seleccionado como membrana selectiva, además, debe presentar alta resistencia química y soportar las condiciones de trabajo de la TBM donde tenga que operar.

La permeación de hidrógeno a través de metales ha sido demostrada en varias publicaciones [79–81]. Esta permeación depende de muchos parámetros: temperatura, corrosión del metal, estrés al que está sometido el metal, concentración de hidrógeno, etc. Además, cada metal presenta unas características de difusión distintas en función de sus propiedades. En el artículo [82] se presenta un resumen y una lista completa de referencias de los datos existentes sobre transporte de hidrógeno a través de varios materiales metálicos.

Hasta el momento los trabajos realizados desarrollando este tipo de sensores han utilizado básicamente tres metales como membrana de permeación selectiva de hidrógeno: niobio [83–85], hierro- α [83–86] y paladio [86].

El funcionamiento de estos sensores se basa en la diferencia de presión que presentará el sensor en su interior cuando el hidrógeno permee a través de su membrana. La Figura 1.18 muestra un esquema del diseño de unos de estos sensores.

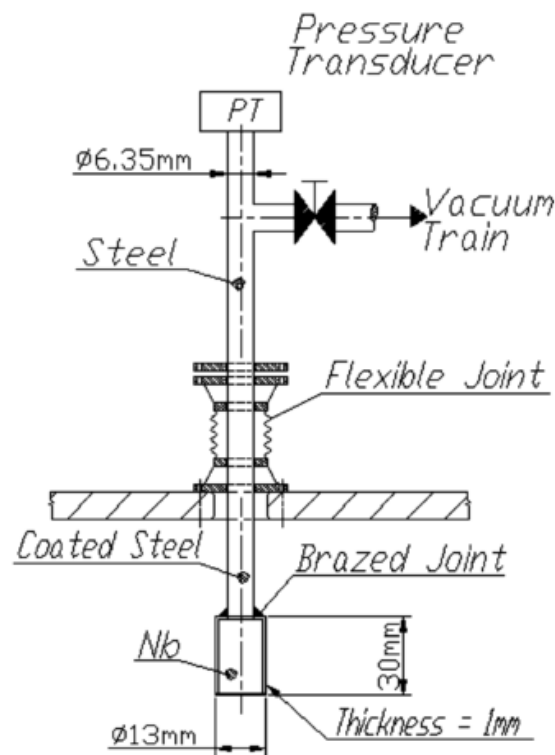


Figura 1.18 Diseño de un ejemplo de sensor de permeación [83].

La Figura 1.18 muestra el diseño de un ejemplo de sensor de permeación de hidrógeno con un metal como membrana selectiva (niobio, en este caso). Este diseño pertenece al grupo de investigación del Dr. Andrea Ciampichetti [83]. El montaje consiste en una lámina o cápsula de niobio unida a un tubo de acero inoxidable de manera que la unión sea estanca. En el otro

extremo del tubo de acero se conecta un transductor de presión, una válvula de ultra-vacío y una bomba de vacío. La cápsula con la membrana de niobio es la parte sensible al hidrógeno.

Estos detectores pueden funcionar en dos modos: modo de equilibrio y modo dinámico. En el modo de equilibrio, antes de empezar, se realiza el vacío en el interior del sensor y se cierra la válvula de vacío. Una vez la presión interior es estable, se inyecta una concentración determinada de hidrógeno en el interior del reactor (exterior del sensor). Gracias a la permeación selectiva del hidrógeno a través de la membrana, la presión en el interior del sensor aumenta hasta llegar a una presión de equilibrio. Esta presión de hidrógeno de equilibrio medida puede relacionarse con la concentración de hidrógeno a través de la Ley de Sievert (Ecuación 1.2):

$$C_L = K_S P_{eq}^{0,5} \quad [\text{Ec. 1.2}]$$

Donde C_L es la concentración de hidrógeno en el reactor en M, K_S es la constante de Sievert para el material de la membrana en $\text{M}\cdot\text{mbar}^{-0,5}$ y P_{eq} es la presión de equilibrio del hidrógeno medida por el sensor en mbar.

Por otro lado, en modo dinámico, la concentración de hidrógeno se mide por la velocidad permeación a través de la membrana metálica selectiva. Para ello, una vez cerrada la válvula se mide la presión a dos tiempos concretos. El diferencial de presión obtenido permite calcular una velocidad de difusión. Si se considera una difusión de régimen puro, el flujo de difusión en estado estacionario es:

$$J_{SS} = \frac{K_S D P_{eq}^{0,5}}{s} \quad [\text{Ec. 1.3}]$$

Donde J_{SS} es el flujo en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, D es la difusividad del hidrógeno a través del material de la membrana selectiva en m^2/s y s es el grosor de las paredes de la membrana en m. El valor experimental de J_{SS} permitirá relacionar la P_{eq} de la Ecuación 1.3 con la concentración de hidrógeno en el metal fundido usando la Ecuación 1.2.

La Figura 1.19 muestra ejemplos de los gráficos conseguidos mediante pruebas con este tipo de sensores realizados por el grupo de *Ciampichetti et al.*

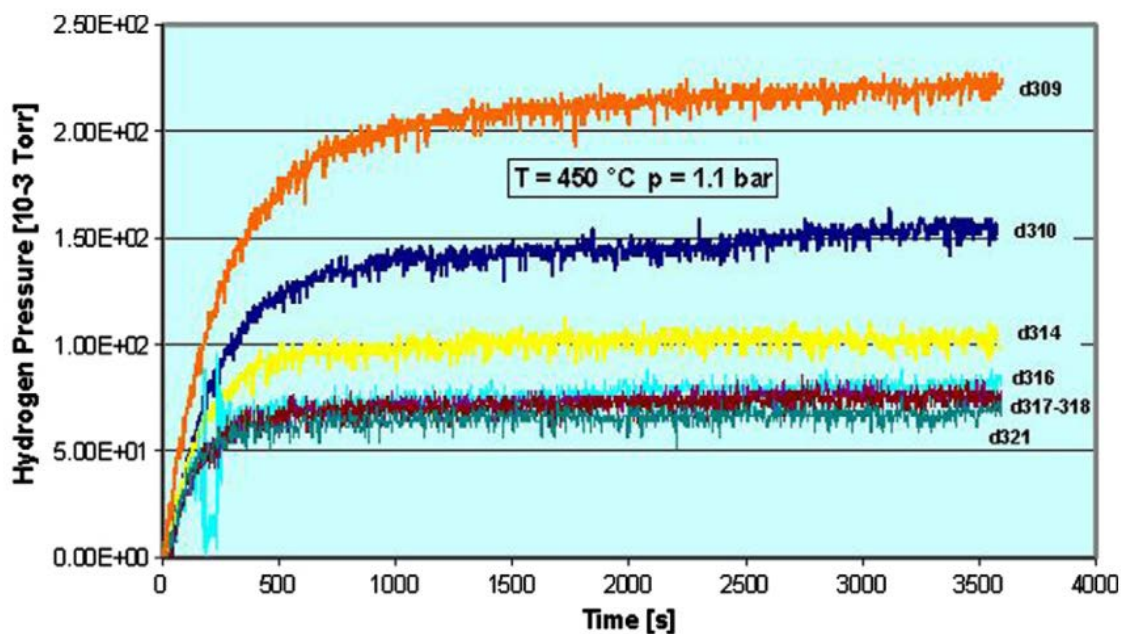


Figura 1.19 Ensayo con un sensor de permeación con niobio como membrana selectiva. Las diferentes curvas corresponden a los diferentes días en los que se realizó el ensayo, la fecha del ensayo se muestra al lado de cada curva [84].

La Figura 1.19 muestra un ensayo realizado a 450 °C y con una presión parcial de hidrógeno de 1.1 bar en metal líquido. Como se puede observar en la Figura, la presión medida por el sensor aumenta desde el momento que empieza el ensayo, al inyectar hidrógeno al metal líquido. A partir de ese instante la señal registrada se estabiliza transcurridos unos 1000 segundos. Los valores de presión registrados, no obstante, muestran mucha variabilidad entre sí, una vez estabilizados. La máxima diferencia entre valores es de unos 0,15 Torr. De hecho, el fenómeno observado es el decrecimiento de la señal con el tiempo (si se observan los días de los ensayos se demuestra esta afirmación). Esta disminución de la señal puede explicarse por la oxidación de la membrana metálica. Esta oxidación podría darse cuando el sensor esté expuesto a un ambiente oxidante, por ejemplo, al no estar operando. Este hecho, pues, sería perjudicial de cara a implementar el sensor en el reactor de fusión, ya que si la membrana selectiva se oxida puede modificar su rendimiento a lo largo del tiempo. La parte sensible de los sensores a desarrollar debe ser resistente a las condiciones de operación que existan dentro de los reactores. Una de las posibles soluciones propuestas es la de depositar una capa de platino encima del metal sensible al hidrógeno para evitar su oxidación [87]. Aun así, este tipo de sensores necesitan aún mucha investigación para poder ser considerados candidatos como sensores de Tritio en TBMs. El no poder garantizar una cierta estabilidad química y, por lo tanto, de señal, los inhabilita como dispositivos de monitorización fiables. Además, los tiempos de respuesta que presentan en el modo de equilibrio son demasiado largos como para monitorizar el contenido de Tritio en los reactores.

1.4.2 Sensores electroquímicos con electrolitos en estado sólido

El segundo tipo de sensores que se describen son sensores de tipo electroquímico. En este caso, el sensor no devolverá una señal de presión si no que registrará una señal eléctrica, de diferencia de potencial o de intensidad. El tipo de señal registrado depende de la configuración del sensor: potenciométrica o amperométrica. La parte sensible al analito en este tipo de sensores es el

electrolito en estado sólido. Este electrolito debe ser selectivo del analito y resistente a las condiciones operacionales de la breeding blanket, es decir, debe soportar temperatura y condiciones químicas adversas. Un candidato que cumple con estas características son las cerámicas tipo perovskita. Dentro de este tipo de cerámicas, existen las perovskitas conductoras de protón.

Las cerámicas tipo perovskita son compuestos inorgánicos que presentan un sistema cristalino ortorrómbico (pseudocúbico). Su fórmula química general es ABO_3 , donde A y B son cationes de diferentes tamaños. A suele ser un catión grande, normalmente un alcalino, un alcalinotérreo o un lantánido. Por su lado, B es un catión de tamaño medio con preferencia por la coordinación octaédrica, normalmente un metal de transición. La Figura 1.20 muestra un esquema de la estructura perovskita.

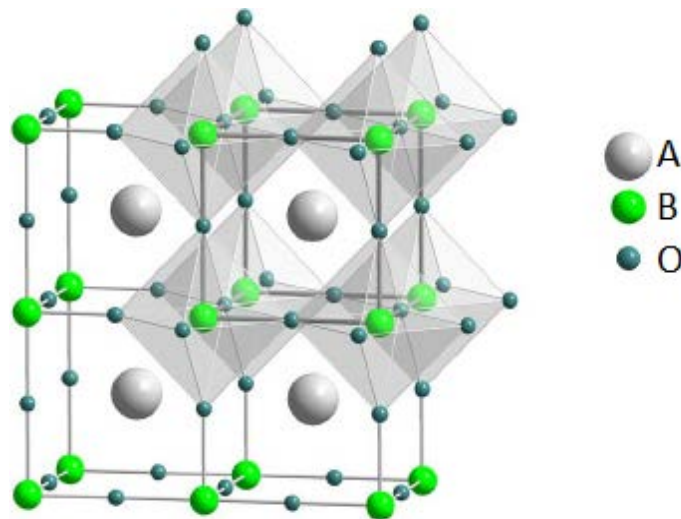


Figura 1.20 Estructura de la perovskita [88].

La conducción de protones mediante este tipo de cerámicas ha sido demostrada en varios artículos [89–91]. A continuación, se describe en detalle el mecanismo de conducción de los protones a través de la estructura de la cerámica [92–94].

1.4.2.1 Conducción protónica mediante perovskitas

Históricamente, los primeros mecanismos de conducción estudiados fueron la conductividad electrónica de los metales y los semiconductores. Como consecuencia, los conductores iónicos basados en diferentes especies químicas como el litio, el sodio, el potasio, la plata, el cobre o el oxígeno han sido ampliamente investigados y usados para producir dispositivos comerciales. Uno de los dispositivos más usados es la sonda lambda, presente en todos los automóviles, que utiliza cerámicas conductoras de oxígeno para medir la concentración de dicho gas en el escape del vehículo.

El pequeño tamaño del protón y la fuerte interacción con el anión óxido hace posible su salto desde un punto cristalográfico hasta otro. De acuerdo con este mecanismo se han estudiado y formulado diversos modelos asociados al transporte protónico en estructuras tipo perovskita.

La conductividad de las especies iónicas es directamente proporcional a la densidad de iones móviles, como se demuestra en la Ecuación 1.4.

$$\sigma = nq\mu \quad [\text{Ec. 1.4}]$$

Donde σ es la conductividad en S/m, n es la densidad de iones móviles en m^{-3} , q es la carga específica en kg/C y μ es la movilidad iónica en $\text{m}^2/\text{s}\cdot\text{V}$. La densidad de las especies móviles suele estar controlada mediante la química de defectos, donde la movilidad es función de las propiedades intrínsecas del material y de la temperatura. La movilidad μ puede ser descrita con la Ecuación de Nernst-Einstein (Ecuación 1.5).

$$\mu = \frac{qD}{k_B T} \quad [\text{Ec. 1.5}]$$

Donde μ es la movilidad iónica en $\text{m}^2/\text{s}\cdot\text{V}$, q es la carga específica en kg/C, k_B es la constante de Boltzmann con un valor de $1,3810^{-23}$ J/K, T es la temperatura en K y D es la difusividad para cada portador de carga en m^2/s . Esta difusividad se puede expresar como función de la frecuencia de salto y la distancia de salto de los portadores de carga, como se muestra en la Ecuación 1.6.

$$D = \frac{f\lambda^2}{6} \quad [\text{Ec. 1.6}]$$

Donde D es la difusividad para cada portador de carga en m^2/s , f es la frecuencia de salto en s^{-1} y λ es la distancia de salto en m. La frecuencia f se describe como un proceso de activación térmica, como indica la Ecuación 1.7.

$$f = zw_0 e^{-E_a/k_B T} \quad [\text{Ec. 1.7}]$$

Donde z es el número de direcciones hacia donde el salto puede ocurrir, w_0 es una combinación de entropía de activación (ΔS en J/mol·K) y frecuencia de vibración de la estructura ($w_0 = v_0 \cdot e^{\Delta S/k_B}$) en Hz y E_a es la energía de activación en J.

Combinando las Ecuaciones 1.4 y 1.7 se obtiene la conductividad en función de la temperatura (Ecuación 1.8).

$$\sigma T = A e^{-E_a/k_B T} \quad [\text{Ec. 1.8}]$$

Donde

$$A = \frac{znw_0 q^2 \lambda^2}{6k_B} \quad [\text{Ec. 1.9}]$$

Mediante la expresión de la conductividad en función de la temperatura es posible determinar la energía de activación para el transporte iónico (Ecuación 1.10).

$$\ln(\sigma T) = \frac{E_a}{k_B} \frac{1}{T} + \ln A \quad [\text{Ec. 1.10}]$$

En general, los electrones y vacantes en los electrolitos conductores sólidos mixtos necesitan una energía de activación baja (unos 0,25 eV) para empezar el proceso de conducción. No obstante, el valor de energía de activación para la conducción iónica de O^{2-} es más alta (entre 0,6 y 1,2 eV [95]). En perovskitas basadas en óxidos de bario y cerio, por ejemplo, en una atmosfera saturada de vapor de agua y a temperaturas entre 400 °C y 700 °C, su conductividad eléctrica es considerada despreciable. Así pues, el mecanismo de conducción en esas condiciones se atribuye al transporte de protones. En este caso, la energía de activación para la conductividad de protón tiene un valor intermedio, variando en muchos casos desde 0,4 hasta 0,6 eV [96,97]. Conceptualmente hablando, estos valores de energía de activación significan que

la dependencia de la conductividad con la temperatura es menor a la medida para los conductores de ion óxido. De hecho, una menor energía en el transporte protónico indica que estas perovskitas pueden presentar, a temperaturas bajas, una conductividad total más alta que la de los conductores iónicos basados en óxido de cerio. Por consiguiente, la investigación de algunas propiedades, como la formación de defectos, el transporte de protones o la estabilidad química tiene una importancia vital en la optimización de la conductividad protónica. Teniendo todo esto en cuenta, existe un gran potencial para usar estos materiales en dispositivos electroquímicos para generar energía limpia, producir hidrógeno o monitorizar analitos.

Sabiendo que la conducción iónica en los electrolitos en estado sólido se da a través de vacantes positivas, electrones en exceso, vacantes de iones óxido y protones intersticiales que interactúan con iones óxido[98], se debe estudiar el mecanismo para generar los defectos dentro de la estructura de la perovskita. Una manera de hacerlo es doparla con otros átomos. Al doparla con diferentes metales, la estructura gana en estabilidad y en capacidad de conducción [99,100]. Esta conducción se ve favorecida por las altas temperaturas, aumentando el número de vacantes y creando más canales de circulación de protón. La Figura 1.21 muestra cómo cambia la estructura de la perovskita al ser dopada con un átomo metálico diferente al de su estructura principal.

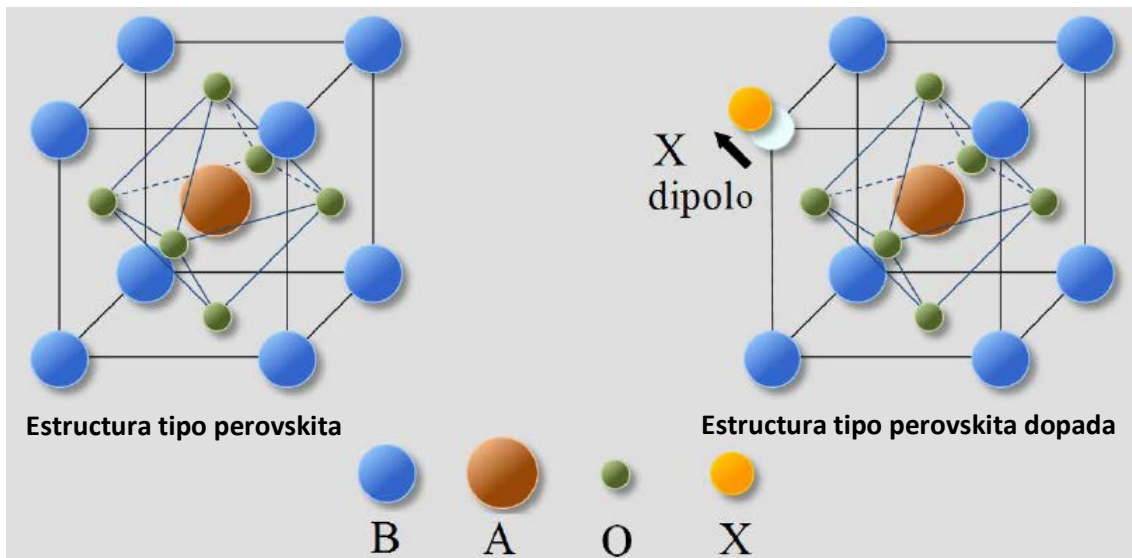


Figura 1.21 Ejemplo de estructura de perovskita dopada. A: catión de tamaño grande (alcalino o alcalinotérreo), B: catión de tamaño mediano (metal de transición), O: anión óxido y X: catión dopante [101].

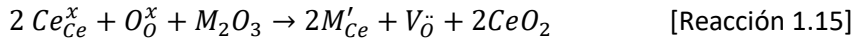
La Figura 1.21 muestra el proceso de dopaje de una cerámica tipo perovskita. Este dopaje puede afectar a la estructura cristalina de la cerámica de varias formas: sustituyendo un átomo por otro, creando una vacante o deformando la celda cristalina. El efecto de introducir nuevos átomos en la estructura hace que los protones puedan moverse por su interior. Para poder llegar a crear la estructura cristalina deseada es necesario sintetizar la cerámica mediante rutas que usan altas temperaturas. La conducción y estabilidad final las cerámicas también depende de estos procesos de síntesis. Finalmente, es necesario realizar un proceso de sinterizado para que las partículas cerámicas queden unidas entre sí y así evitar el transporte molecular. Este proceso también influirá en el rendimiento de la cerámica como conductora de protón.

A continuación, se describen, en mayor profundidad, los procesos de creación de defectos (como las vacantes) y la ganancia de estabilidad mediante la introducción de elementos dopantes en la estructura cerámica.

Química de defectos

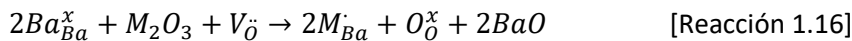
De Souza et al. [102] estudiaron la relación entre la química de defectos y las propiedades de transporte de la conductividad iónica cerámica BaCeO₃.

La introducción de defectos en la estructura perovskita y su distribución en la red cristalina son factores importantes que determinan su conductividad protónica. Idealmente, la sustitución de iones trivalentes en la posición B por Ce⁴⁺ sucede, de acuerdo con la notación de Kröger-Vink [103], mediante la reacción siguiente (Reacción 1.15):



Donde Ce son iones de cerio, O son iones óxido, M es el metal presente en la perovskita y V son vacantes de oxígeno. La sustitución de Ce por los iones trivalentes (M) en la estructura libera vacantes de oxígeno y hace que se forme óxido de cerio con los iones que no han dopado la estructura. Gracias a esta liberación de las vacantes de oxígeno, la conducción de protones por el interior de la estructura se ve facilitada.

Aun así, factores como la atmósfera gaseosa, la estequiometría o el tamaño del dopante tienen influencia en la formación de los defectos. La sustitución de Ba²⁺ en las posiciones A de las redes cristalinas por un dopante de mayor radio iónico como La³⁺ o Sm³⁺ han sido propuestos después de algunos cálculos teóricos (Reacción 1.16) [104].



Donde Ba son iones de bario, M es el metal presente en la perovskita, O son iones óxido y V son vacantes de oxígeno. Esta reacción consume vacantes de oxígeno en vez de crear nuevas, disminuyendo así la conductividad de protón. El equilibrio entre los dopantes que sustituyen las posiciones A o B depende de la composición inicial de la mezcla de reactivos. Es por ello que se han realizado estudios para investigar la sustitución de Ba²⁺ por diferentes iones y el impacto que tienen estos dopantes en la conducción de protones. Por ejemplo, la influencia del contenido de Ba²⁺ en la cerámica Ba_xCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-δ}, *Iwahara et al.* [105] concluyeron que la máxima conductividad (unos 0,015 S/cm) se obtenía a 600 °C con x = 0,95. De acuerdo con estos resultados, se ha estudiado el uso de itrio como catión dopante de la cerámica BaCeO₃.

Mecanismos de incorporación y transporte de protón

Cada vez que el ceriato de bario está expuesto a vapor de agua, las vacantes de oxígeno se llenan de grupos hidroxilo. Este hecho significa que se incorporan protones a la estructura de la perovskita, como se describe en la reacción de formación de defectos (Reacción 1.17).



La entalpía de incorporación de agua o disolución (AH_{H₂O}), que determina la cantidad de protonación a una temperatura concreta, se puede describir cómo (Ecuación 1.11)

$$\Delta H_{H_2O} = 2E_{OH} - E(V_{O}) + E_{PT} \quad [\text{Ec. 1.11}]$$

Donde E_{OH} es la energía relacionada con la sustitución de O²⁻ por el grupo hidroxilo OH⁻, E(V_O) es la energía necesaria para crear una vacante de ion óxido y E_{PT} es la energía asociada a la reacción de transferencia de protón en fase gaseosa. Esta entalpía de incorporación de agua depende del tipo y de la cantidad de dopante presente en la perovskita. Existen cálculos teóricos [93] que indican cambios en E_{OH} en función de la cantidad de dopante. Además, en función del

dopante, se pueden dar asociaciones entre los protones y los cationes, que limitarían la movilidad de los protones en compuestos con cantidades altas de dopantes.

Los parámetros termodinámicos fundamentales que describen la química de defecto de un conductor protónico con estructura perovskita se pueden extraer a través de las constantes de equilibrio asociadas a las reacciones de creación de defectos. De acuerdo con las reacciones 1.18 y 1.17, que representan estos defectos



Las concentraciones de los diferentes portadores de carga se pueden expresar como (Ecuación 1.12 y Ecuación 1.13)

$$p = K_1 [V_{O}^{\cdot\cdot}]^{1/2} p_{O_2}^{1/4} \quad [\text{Ec. 1.12}]$$

$$[H^{\cdot}] = K_2 [V_{O}^{\cdot\cdot}]^{1/2} p_{H_2O}^{1/4} \quad [\text{Ec. 1.13}]$$

Donde K_1 y K_2 las constantes de equilibrio de las reacciones 1.17 y 1.18; p , $[H^{\cdot}]$ y $[V_{O}^{\cdot\cdot}]$ son las concentraciones de los defectos de electrones, protones y vacantes, p_{O_2} es la presión parcial de oxígeno y p_{H_2O} es la presión parcial de vapor de agua. Por consiguiente, la condición de electroneutralidad para la cerámica BaCeO₃ dopada se define como (Ecuación 1.14)

$$2[V_{O}^{\cdot\cdot}] + p + [H^{\cdot}] = [M'_{Ce}] \quad [\text{Ec. 1.14}]$$

Donde $[M'_{Ce}]$ es la concentración de dopantes trivalentes en posiciones de Ce. Mediante el análisis termodinámico, se puede calcular la solubilidad del agua en un conductor protónico concreto. Además, los parámetros termodinámicos pueden ser también estimados mediante las constantes de equilibrio asociadas a las reacciones de creación de defectos. Durante la evaluación de la formación de estos defectos y de su relación con las propiedades de transporte se deben tener en cuenta distintas variables como la concentración de dopantes, la temperatura, y las presiones parciales de oxígeno y vapor de agua. Estas variables están directamente relacionadas con la concentración de los portadores de carga (vacantes de oxígeno, protones, electrones y defectos). Se ha demostrado que a temperaturas altas y en condiciones oxidantes estos protones, vacantes de oxígeno y defectos de electrones pueden coexistir [106,107].

Aunque existen divergencias, los dos mecanismos de transporte de protones más aceptados son el mecanismo vehicular y el mecanismo de Grotthuss [108,109]. En el mecanismo vehicular los protones difunden en forma de H₃O⁺. Este tipo de mecanismo se puede observar en compuestos como HF, HCl, Nafion o SnO₂·nH₂O [110]. En el mecanismo de Grotthuss, en cambio, los protones difunden por una combinación entre reorientación molecular alrededor del oxígeno y saltos de los protones de un oxígeno hasta el ion vecino más cercano. La orientación del grupo O-H establece la dirección del paso de H⁺ hacia el ion oxígeno adyacente más cercano. El período de rotación para completar una revolución es de 10⁻¹² segundos y el tiempo de salto es de unos 10⁻⁹ segundos, lo cual se considera el paso limitante del mecanismo de conducción [111,112]. Este mecanismo se da en sales ácidas sólidas (como CsH₂PO₄) y en perovskitas como BaCeO₃ o BaZrO₃. Una representación esquemática del mecanismo se muestra en la Figura 1.22.

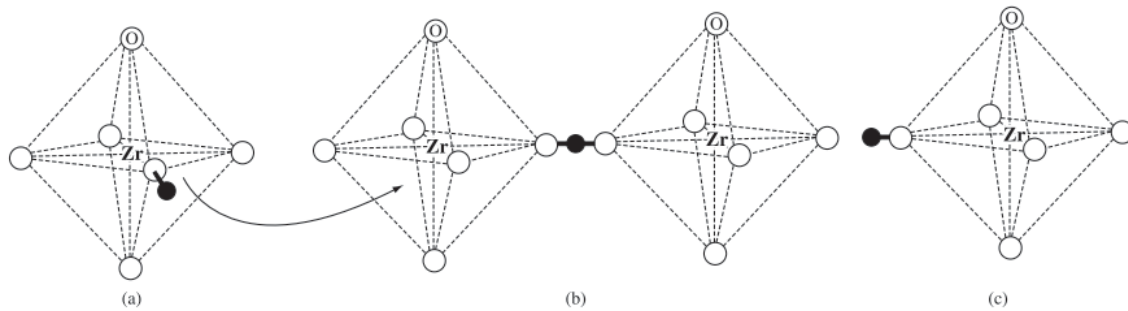
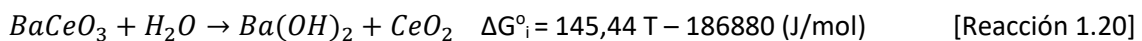
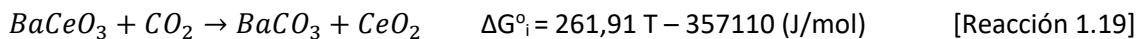


Figura 1.22 Representación esquemática del mecanismo de Grotthuss para transporte de protones [93].

Es importante observar que, durante el salto del protón, el enlace O-H de un sitio se mantiene mientras, simultáneamente, se forma el enlace con el ion oxígeno adyacente (Figura 1.22 b). La transferencia de protón se lleva a cabo mediante un mecanismo en el que la formación de un enlace viene precedida por la rotura de otro enlace. La fuerte interacción entre el protón y los dos oxígenos vecinos es suficiente como para no necesitar un aporte extra de energía para romper el enlace O-H [113].

Estabilidad química

Aunque los compuestos basados en ceratos de bario presenten conducción protónica a alta temperatura, estos materiales ven favorecidas sus reacciones frente a atmósferas de CO_2 y H_2O a dichas temperaturas. La presencia de estos gases en contacto con las cerámicas produce la formación de carbonatos (Reacción 1.19) o hidróxidos (Reacción 1.20) de forma espontánea [114].



Esta reactividad puede llevar a la descomposición del electrolito, limitando su uso a dispositivos electroquímicos que actúen en condiciones muy concretas. Esta degradación fue mostrada por Scholten et al. [115] al someter BaCeO_3 a una atmósfera de CO_2 a alta temperatura. Para usar estos electrolitos, por lo tanto, se debe mantener la temperatura por debajo de un cierto valor o la presión parcial de CO_2 debe ser suficientemente baja como para minimizar dicha reacción. Por esta razón, se han investigado diferentes procesos y modificaciones en los electrolitos para resolver el problema de su baja estabilidad. Estos procesos y modificaciones se deben realizar sin alterar las propiedades conductoras de protón de las cerámicas.

Una de las posibles modificaciones para aumentar la estabilidad de los electrolitos es el proceso de cambio de iones Ce^{4+} ($R = 0,87 \text{ \AA}$) por iones de diferente tamaño como Nd^{3+} ($R = 0,983 \text{ \AA}$), Gd^{3+} ($R = 0,938 \text{ \AA}$) o Zr^{4+} ($R = 0,72 \text{ \AA}$). Estas modificaciones han servido para reducir los efectos de la reactividad de los ceratos en atmósferas ricas en CO_2 [116]. Con este propósito, se ha observado que la adición de cationes al sistema ABO_3 de los ceratos de bario contribuye significativamente a mejorar su estabilidad en atmósferas de CO_2 . La influencia de los diferentes radios iónicos en las redes cristalinas también ha sido estudiada, llevando a la conclusión que estas sustituciones conllevan un cambio de volumen de la celda cristalina. Uno de los cationes con más influencia es el Zr^{4+} , debido a su reducido tamaño.

Como se ha mencionado anteriormente, estas modificaciones no deben suponer un descenso de la conductividad de los electrolitos, ya que, normalmente, la adición de cationes para aumentar la estabilidad viene asociada con un descenso drástico de dicha característica.

Siguiendo este punto de vista, se ha observado que, mediante la manipulación de las especies químicas electroactivas y la concentración de los dopantes es posible conseguir una composición química específica que presente alta conductividad protónica y alta estabilidad química. *Liu et al.* [117] mostraron que la sustitución de una baja cantidad de Ce^{4+} en los sitios B por Zr^{4+} en la cerámica $BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-d}$ y la inserción de cationes Yb^{3+} como parte del mecanismo de formación de defectos eran bastante eficaces para conseguir una alta conductividad iónica. A 450 °C, por ejemplo, la conductividad iónica observada en una atmosfera saturada de vapor de agua era de $1 \cdot 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$, aproximadamente el doble que el valor de la conductividad de un compuesto similar sin Yb^{3+} .

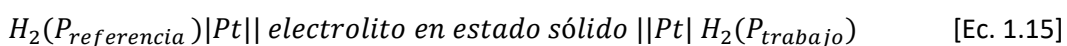
La capacidad de conducción de la cerámica se consigue mediante su síntesis. Durante dicho proceso de síntesis es cuando se forman las vacantes y los defectos que permitirán el transporte de protones a través de su estructura cristalina. El proceso de sinterizado, en cambio, dota a la cerámica de una macroestructura estable, que no permite el paso de materia a través de la cerámica.

Una vez la cerámica ha sido sintetizada y sinterizada se debe constituir como electrolito, montando un sensor de hidrógeno. Como se ha mencionado anteriormente, estos sensores electroquímicos pueden operar con configuración potenciométrica o amperométrica. En función de la configuración usada, sus características de sensibilidad, límite de detección y límite de cuantificación serán diferentes. En los dos siguientes apartados se explican ambas configuraciones, teniendo en cuenta las variables que modifican la señal y los parámetros que influyen en los resultados obtenidos.

En esta tesis se han desarrollado sensores electroquímicos de hidrógeno. El objetivo final de estos sensores será cuantificar tritio en metales fundidos. Por este motivo, dichos sensores se pueden considerar como una primera aproximación de futuros sensores de tritio. Para poder desarrollar sensores de tritio, será necesario evaluar en futuros trabajos la influencia de la presencia de deuterio y tritio disueltos en metales fundidos en la respuesta de los sensores. Dicho efecto se podrá estudiar inicialmente realizando experiencias con deuterio.

1.4.2.2 Configuración potenciométrica

El sensor en configuración potenciométrica consta de tres partes diferenciadas: el electrolito, el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo. En este caso, el electrolito es la cerámica perovskita conductora de protón; el electrodo de referencia se consigue platinando una de las caras del electrolito y fijando la presión parcial de hidrógeno que hay en dicho compartimento y el electrodo de trabajo se consigue platinando la otra cara del electrolito e introduciendo cierta cantidad de hidrógeno en su compartimento. La diferencia entre ambos electrodos es que en el de trabajo existe una presión parcial de hidrógeno variable. En esta configuración, el sensor mide una señal de diferencia de potencial, causada por la diferencia de concentraciones de hidrogeno (medidas en presión parcial) entre los dos electrodos. La medida de la diferencia de potencial se realiza a circuito abierto, es decir, sin que circule corriente. De hecho, en esta configuración, el sensor funciona como una pila de concentración. El esquema de dicha pila sería el siguiente:



Las presiones parciales de hidrógeno presentes en cada uno de los electrodos son los que fijan la señal de voltaje que registra el voltímetro. Al estar los dos electrodos separados por un conductor de protón, su selectividad queda fijada.

La Ecuación 1.15 se puede representar de forma esquemática como muestra la Figura 1.23.

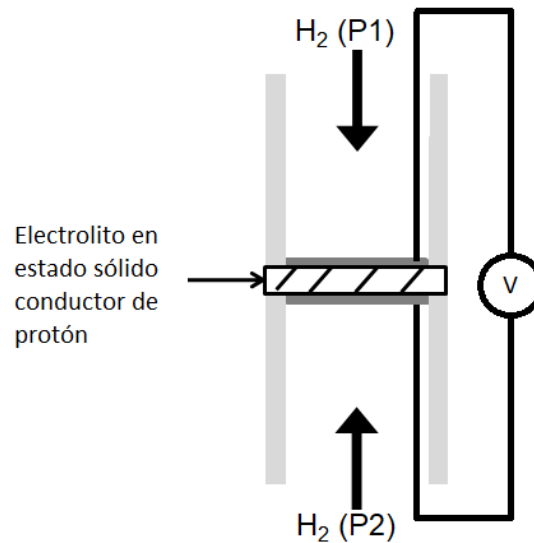


Figura 1.23 Esquema del funcionamiento de un sensor potenciométrico.

En la Figura 1.23 se observa como el electrolito en estado sólido (la perovskita dopada en este caso) une los dos electrodos del sensor. Ambos electrodos están conectados a un voltímetro de alta impedancia que mide la diferencia de potencial que hay entre ellos. La conexión eléctrica entre el equipo de medida y el electrolito se realiza mediante los hilos de platino que están en contacto con la superficie platinada del electrolito. La diferencia de potencial que medirá el sensor vendrá definida por la diferencia de concentraciones (o presiones parciales) de hidrógeno en los dos electrodos. Ambos parámetros pueden relacionarse mediante la ecuación de Nernst (Ec. 1.16).

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \quad [\text{Ec. 1.16}]$$

Donde E es la diferencia de potencial medida entre los electrodos del sensor en V, R es la constante de los gases ideales (8,314472 J/K·mol), T es la temperatura de trabajo en K, n es el número de electrones intercambiados (dos, en este caso), F es la constante de Faraday (96485 C/mol), P₁ es la presión parcial de hidrógeno en electrodo de referencia en bar y P₂ es la presión parcial de hidrógeno en el electrodo de trabajo en bar.

Mediante esta ecuación solamente es necesario fijar una de las dos concentraciones de hidrógeno (en el electrodo de referencia) para poder calcular la presión parcial en el electrodo de trabajo. La diferencia de potencial entre los dos electrodos puede medirse usando un voltímetro de alta impedancia.

1.4.2.3 Configuración amperométrica

Por otra parte, el sensor en configuración amperométrica también consta de tres componentes: el electrolito, el polo negativo y el polo positivo. En este caso, el electrolito es la cerámica

perovskita conductora de protón; el polo negativo es donde se oxida la especie de interés y se generan electrones; y el polo positivo es donde se reduce la especie de interés mediante los electrones que circulan a través del equipo de medida. En esta configuración se mide una señal de corriente eléctrica, que se genera al aplicar una diferencia de potencial entre los dos polos del sensor. Para poder esquematizar el funcionamiento del sensor en esta configuración se presenta la Figura 1.24.

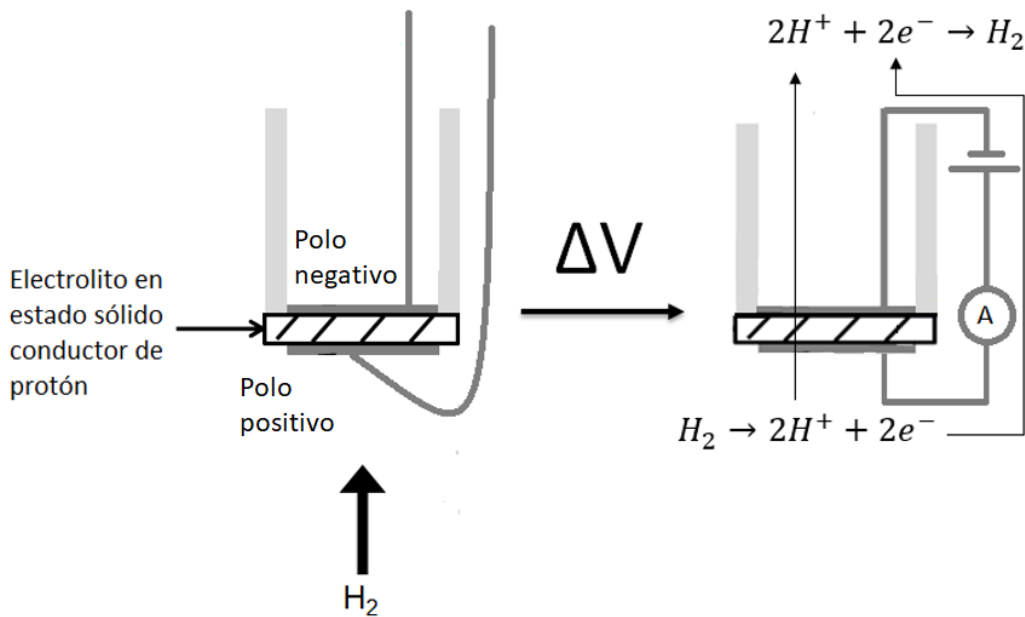


Figura 1.24 Esquema del funcionamiento de un sensor amperométrico.

Como se puede observar en la Figura 1.24 al aplicar un voltaje entre los polos del sensor el hidrógeno presente en el polo positivo del sensor se oxidará, generando protones y electrones. Los protones difundirán a través de la membrana selectiva (cerámica tipo perovskita, actuando como electrolito en estado sólido) y los electrones circularán a través de un hilo de platino conectado a un amperímetro de resistencia cero o ZRA (zero resistance ammeter). Una vez en el polo negativo, los protones serán reducidos a hidrógeno con los electrones que llegan por el hilo de platino que cierra el circuito eléctrico. El hecho de poder controlar el voltaje aplicado permite al sensor tener mayor o menor sensibilidad en función de las necesidades del usuario. Este hecho da al sensor una ventaja frente a la configuración potenciométrica, en la cual ningún parámetro, a parte de la temperatura, puede modificarse.

La ecuación que relaciona la concentración de hidrógeno con la corriente registrada es la Ecuación de Cottrell (Ec. 1.17):

$$i = \frac{nFAc_j^0 \sqrt{D_j}}{\sqrt{\pi t}} \quad [\text{Ec. 1.17}]$$

Donde i es la intensidad medida en A, n es el número de electrones intercambiados (en este caso, 2), F es la constante de Faraday (96485 C/mol), A es la superficie del electrolito en cm^2 , c_j^0 es la concentración de analito a oxidar o reducir en M, D_j es el coeficiente de difusión del analito a través de la membrana selectiva (electrolito en estado sólido en este caso) en cm^2/s y t es el tiempo.

En esta configuración el coeficiente de difusión de la membrana no es un parámetro tabulado. Este coeficiente depende de muchas variables, como el sinterizado de la cerámica, la

temperatura de trabajo, el grosor de la membrana o la diferencia de potencial aplicada. Es por ello por lo que, en vez de calcular la concentración de hidrógeno mediante la Ecuación 1.17, se realizan rectas de calibrado con cada sensor construido, relacionando experimentalmente la intensidad medida con la concentración de hidrógeno. Así pues, la relación entre intensidad y concentración pasa a ser una funcionalidad lineal (Ec. 1.18):

$$i \propto P_{H_2} \quad [\text{Ec. 1.18}]$$

Esta dependencia lineal se deberá calcular cada vez que se use un sensor. El hecho de que parámetros como el grosor del electrolito o el voltaje aplicado hagan variar la relación entre intensidad y presión parcial conlleva a que el calibrado sea imprescindible. Así pues, cada sensor desarrollado presentará una recta de calibrado característica que será función de los parámetros operacionales (temperatura, diferencia de potencial, etc.) y de los propios parámetros físicos del sensor (grosor del electrolito, grado de sinterizado, etc.)

1.5 Conductores iónicos de litio

Del mismo modo que surge la necesidad de desarrollar tecnologías capaces de monitorizar el contenido de Tritio de las TBMs, urge también el requisito de disponer de algún dispositivo capaz de cuantificar cantidad de litio en la "breeding blanket". El litio es el elemento que será usado en los reactores de fusión como precursor del Tritio. Se debe desarrollar algún método para conocer qué reserva de litio está disponible en todo momento en el reactor. De esta manera, si la concentración de litio disminuye, se podrá conocer qué cantidad se necesita volver a aportar al reactor. El principal uso de este dispositivo sería para TBMs con el eutéctico Pb-17Li como fuente de litio. Si el litio presente en el módulo está en forma de cerámica su cuantificación será mucho más compleja (extracción de muestra, digestión, etc.).

De forma análoga al apartado 1.4 con los sensores de Tritio, en este apartado se describirán los sistemas de medida de litio que hay actualmente en desarrollo. Los dispositivos usados actualmente para la monitorización de litio se centran en la cuantificación de este elemento en forma iónica y en disolución. Al ser un metal alcalino, su forma más estable es como Li^+ , esta forma ionizada puede encontrarse disuelta en agua o combinado con otros aniones para formar una sal o un óxido. La mayoría de los dispositivos, pues, están enfocados al tratamiento de estas dos formas de litio. Entre estas tecnologías se encuentran los sistemas basados en emisión atómica [118], los sensores poliméricos conductores [119] o los sensores basados en ionóforos [120].

Así pues, es necesario encontrar una tecnología que no sólo permita trabajar a altas temperaturas y en metales fundidos, sino que además pueda cuantificar litio metálico (estado de oxidación 0) de forma continua. Todos los métodos mencionados hasta el momento necesitan una extracción de muestra, una preparativa y un análisis en el exterior del reactor. A continuación, se describe la principal opción que existe en la actualidad para cuantificar litio de forma directa y continua en las condiciones de operación indicadas. Se trata de sensores basados en electrolitos en estado sólido, parecidos a los descritos para cuantificar Tritio, que pueden resistir las condiciones de trabajos necesarias.

La investigación en electrolitos en estado sólido conductores de litio es muy amplia y variada. Este tipo de electrolitos se utilizan principalmente para aplicaciones de generación de energía

como, por ejemplo, en las baterías de ion-litio. Este tipo de baterías no solo ofrecen un gran rendimiento energético, sino que además son menos contaminantes que los dispositivos anteriores, como las baterías de plomo. En su interior, se requiere un conductor de litio que ofrezca buen rendimiento y un tiempo de vida largo. Los electrolitos en estado sólido ofrecen estas prestaciones.

Dentro de la familia de los electrolitos en estado sólido existen diversas variantes de conductores de litio. Desde polímeros que trabajan a temperatura ambiente hasta cerámicas que necesitan altas temperaturas para conducir. La Figura 1.25 muestra el esquema de un ejemplo de batería de ion-litio con un electrolito en estado sólido.

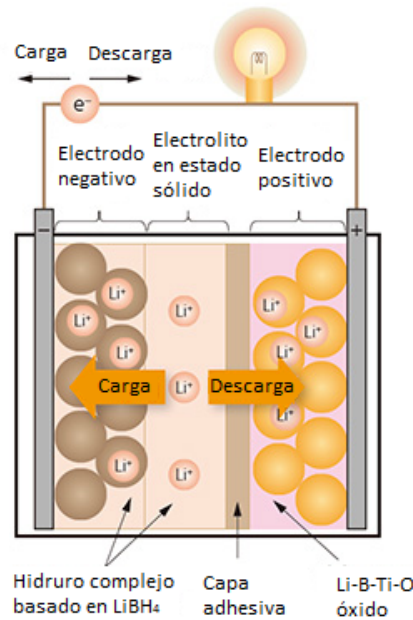


Figura 1.25 Esquema del funcionamiento de una batería de ion-litio con un electrolito en estado sólido [121].

La Figura 1.25 muestra como las baterías de ion-litio con electrolito en estado sólido intercambian iones Li^+ a través de este conductor de litio. En función del ciclo que se encuentre el dispositivo (carga o descarga) los iones de litio y los electrones intercambiados circularan en un sentido o en otro. El electrolito en estado sólido es el encargado del transporte dichos iones de un electrodo al otro.

Esta propiedad de conducción selectiva puede ser aprovechada para construir un sensor selectivo de litio. De la misma manera que en una batería, si sólo los iones de este elemento se transfieren de un electrodo al otro, también se puede generar una señal electroquímica que sea sólo función de su concentración.

Existen varios tipos de electrolitos en estado sólido que podrían desarrollar esta función en un sensor de litio. No obstante, deben ser electrolitos que soporten las condiciones de trabajo de las TBMs. *Zheng et al.* [122] presentaron una relación de ejemplos de cerámicas conductoras de litio que podrían ser usadas para este fin. Entre estos tipos de cerámicas se encuentran, por ejemplo, las cerámicas tipo Garnet, las cerámicas tipo perovskita o las cerámicas de estructura tipo NASICON [123]. Cada cerámica tiene una temperatura óptima de trabajo y un valor de conductividad iónica máximo distinto. Es necesario valorar cuáles son las cerámicas más prometedoras y construir un sensor de litio a partir de ellas. A continuación, se describen

brevemente los mecanismos de conducción de las cerámicas candidatas a ser usadas como electrolitos en estado sólido en sensores de litio [124].

1.5.1 Mecanismos de conducción iónica de litio y propiedades

La difusión de las especies móviles a través de un sólido cristalino necesita sobrepasar diversas barreras energéticas, que separan dos mínimos locales energéticos (típicamente huecos cristalográficos para litio) [125,126]. Estas barreras energéticas, las cuales se suelen denominar energía de migración o energía de movimiento (E_m), tienen una importante influencia en la movilidad y conductividad iónica a través de la estructura de las cerámicas. Energías de migración bajas supondrán altas movilidades y conductividades iónicas.

La conductividad iónica de los sólidos cristalinos también depende de la cantidad de intersticios, vacantes y ocupación de sus huecos en su estructura. Estos vienen determinados por el salto energético iónico o la energía de formación de defecto (E_f) de los conductores iónicos. Además, los intersticios y las vacantes pueden ser creados por sustituciones de sus cationes aliovalentes. Su formación viene determinada por la energía de retención (E_r) [126]. La energía de activación (E_a) de los conductores iónicos es función directa de estas tres energías (E_m , E_f y E_r).

La conductividad del ion litio en un sólido cristalino se puede describir por el producto del número de iones de litio móviles por unidad de volumen, el cuadrado de la carga de cada ion de litio (en este caso, su valor es 1) y el valor absoluto de la movilidad de los iones de litio. Este valor absoluto se define como μ y depende del coeficiente de difusión D según la Ecuación de Nernst-Einstein (Ecuación 1.16). Sus variables se describen en el apartado 1.4.2.1 (Conducción protónica mediante perovskitas). Se debe tener en cuenta que sus valores serán distintos a los usados con los conductores de protón, ya que se trata de iones y redes cristalinas diferentes.

La conducción del ion litio se ha utilizado en multitud de estructuras cristalinas y composiciones. Como las medidas de su conductividad se obtienen mediante muestras policristalinas, la presencia de límites de grano se debe tener en cuenta. Estos límites de grano suponen un aumento en la del conductor iónico. De hecho, su aportación a la resistencia de la muestra es mayor que la resistencia intrínseca del propio material [127–132].

La conductividad iónica de una muestra depende en gran medida del tipo de estructura cristalina y composición que presente. De hecho, dentro de una misma familia de compuestos esta conductividad puede variar hasta 5 o 6 órdenes de magnitud. Este hecho sugiere que modificar la estructura cristalina del compuesto puede ser una estrategia efectiva para incrementar su conductividad iónica. Encontrar los compuestos de mayor conductividad no es una tarea sencilla, ya que no siempre depende de su diseño. Es por ello, que para encontrar los conductores más rápidos se suelen caracterizar a través de métodos empíricos [133], modificando su estructura mediante la sustitución de cationes y la formación de defectos. La mejora de la conductividad mediante estas modificaciones, como se ha mencionado anteriormente, también es función de la estructura del conductor de litio.

1.5.1.1 Cerámicas tipo Garnet

Estos óxidos derivan de la fórmula general $A_3B_2(XO_4)_3$, como por ejemplo $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$, donde A son cationes octacoordinados, B son cationes hexacoordinados y X son cationes tetraordinados. En los conductores de litio tipo garnet, el lito ocupa la posición tetraédrica,

como en $\text{Li}_3\text{Nd}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$. No obstante, para obtener conductividades iónicas de litio apreciables se debe incorporar más litio a la estructura reajustando la estequiometría de los cationes A y B. De esta manera se pueden obtener diversos compuestos con estequiometrias muy distintas. Algunos ejemplos pueden ser: $\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Lu}$), $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$), $\text{Li}_6\text{Ala}_2\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) o $\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Sn}$) [134]. En general, incrementando la cantidad de litio en la estructura se aumenta la velocidad de conducción del ion litio a través de la cerámica [135]. No obstante, hay casos en los que la sustitución aliovalente de La por Ba incrementa aún más la conductividad, alcanzando valores superiores a los máximos conseguidos mediante la inserción de litio [136–138]. Esta sustitución aliovalente puede inducir cambios en la distribución del ion litio en la red cristalina, haciendo que algunos de estos iones ocupen sitios octaédricos [139,140]. Esta ocupación es crucial para aumentar la conductividad de litio a través de la estructura de la cerámica, pudiendo alcanzar incrementos hasta 9 órdenes de magnitud [134]. Las cerámicas conductoras de litio tipo Garnet han sido demostradas como térmicamente estables hasta los 900 °C y químicamente estables frente a litio metálico [141].

1.5.1.2 Cerámicas tipo perovskita conductoras iónicas de litio

Como se ha comentado en el apartado 1.4.2, la estructura general de las perovskitas es ABO_3 , una celda cristalina con los cationes A (normalmente metales alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras) en los vértices del cubo, los cationes B (normalmente metales de transición) en el centro y oxígeno en los centros de las caras. Los cationes A suelen tener 12 sitios de coordinación y los cationes B 6 sitios. El litio se puede introducir en la estructura mediante dopaje aliovalente en los huecos A, creando compuestos como $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\alpha_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0,16$; α representa las vacantes de la estructura [141]). Esta introducción de litio modifica tanto el contenido en litio como la cantidad de vacantes. Estas modificaciones tienen una influencia directa en la conductividad iónica de la muestra [142]. Los iones de litio pueden difundir a través de la estructura saltando de vacante en vacante. Esta difusión puede ser incrementada usando metales alcalinos o tierras raras de gran tamaño en los sitios A de la estructura. Este incremento de la difusión conlleva un aumento de la conductividad iónica. Un aumento de la conductividad y una disminución de la energía de activación puede ser observada al aumentar el tamaño del ion A ($\text{Sm}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Pr}^{3+} < \text{La}^{3+}$) [143,144]. Por ejemplo, si la estructura $\text{Li}_{0.34}\text{M}_{0.55}\text{TiO}_3$ está formada por Nd^{3+} en vez de La^{3+} se observará un crecimiento de la conductividad iónica de 4 órdenes de magnitud. Estas cerámicas suelen ser estables a altas temperaturas y altos voltajes aplicados. No obstante, existen ciertos titanatos de litio y lantano que se reducen al aplicarles 1,5 V, hecho que los convierte en inservibles para algunas aplicaciones electroquímicas [145,146].

1.5.1.3 Cerámicas tipo NASICON

La estructura tipo NASICON, generalmente, presenta una celda cristalina romboédrica. No obstante, se han reportado también fases monoclinicas y ortorrómbicas [147,148]. La fórmula general de estos compuestos es $\text{L}_{1+6x}\text{M}^{4+}_{2-x}\text{M}'^{3+}_x(\text{PO}_4)_3$ donde $\text{L} = \text{Li}$ o Na , $\text{M} = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Hf}$, o Zr y $\text{M}' = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{In}$, o La . En esta estructura, el litio puede ocupar dos posiciones: la M1, hexacoordinada y de simetría octaédrica, o la M2 octacoordinada y situada entre dos octaedros de MO_6 . La migración de litio se da mediante el salto entre las dos posiciones. Básicamente, existen dos estrategias para incrementar la conductividad del ion litio a través de su estructura. En primer lugar, cambiando el tamaño de la red cristalina se aumenta la conductividad del ion

litio. Este proceso se puede realizar mediante el aumento de los cationes M. Por ejemplo, al sustituir el catión M de $\text{LiMM}'(\text{PO}_4)_3$ de Ge^{3+} (0.53 Å) o Ti^{4+} (0.605 Å) a Hf^{4+} (0.71 Å) se incrementa la conductividad iónica en 4 órdenes de magnitud [149]. En segundo lugar, la sustitución aliovalente [150] por cationes M'^{3+} como Al^{3+} o Sc^{3+} en $\text{LiMM}'(\text{PO}_4)_3$ puede incrementar considerablemente la conductividad de la muestra mediante el aumento de la concentración y la movilidad del litio. No obstante, esta sustitución está limitada sólo hasta el 15% ($x = 0,3$) debido a la gran diferencia de radio iónico entre las especies. Por encima de este nivel de sustitución se observa la formación de fases secundarias. Los conductores tipo NASICON son típicamente estables en contacto con aire, agua y potenciales altos [151].

1.5.2 Sensores de litio

Una vez estudiados los posibles conductores de litio en estado sólido se debe realizar su proceso de síntesis y su caracterización antes de ser incorporados como electrolitos en un sensor. Para ello se deben realizar múltiples ensayos de conformación, sinterizado, compatibilidad con metal fundido, respuesta frente a ambientes reductores, etc. Además, al no ser productos comerciales, su síntesis también forma parte del desarrollo del sensor. Una vez realizadas todas estas pruebas se debe comprobar el funcionamiento del sensor frente a sistemas de referencia, probar las diferentes variables de proceso que puedan afectar a su rendimiento, evaluar el rango lineal de cada electrolito en función de estas variables y comprobar cuáles son los límites de cuantificación y detección de cada uno.

Cabe destacar que ya se han realizado estudios sobre la posibilidad de desarrollar sensores con este tipo de configuración. Barbier [152] ya demostró que es posible construir un sensor electroquímico que cuantifique litio en eutécticos de plomo-litio. Este sensor usaba β -Alúmina como electrolito en estado sólido. En la Figura 1.26 se muestra un esquema del sensor desarrollado.

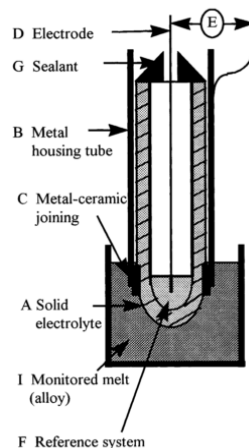


Figura 1.26 Sensor selectivo de litio [152].

Como se observa en la Figura 1.26, el electrolito en estado sólido está en contacto con la aleación de litio a medir. Este electrolito, además, separa la aleación del sistema de referencia. En este caso el sistema de referencia consistía en una mezcla bifásica de litio y bismuto. La composición de esta mezcla es perfectamente conocida, por lo tanto, su concentración de litio se puede calcular. Así pues, es posible cuantificar la concentración de litio en la aleación presente en el electrodo de trabajo mediante la ecuación de Nernst (Ec. 1.19):

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Li(Pb-Li)}}{a_{Li(ref)}} \quad [\text{Ec .1.19}]$$

Donde E es la diferencia de potencial entre los electrodos del sensor en V, R es la constante de los gases ideales (8,314472 J/K·mol), T es la temperatura de trabajo en K, n es el número de electrones intercambiados (uno, en este caso), F es la constante de Faraday (96485 C/mol), $a_{Li(Pb-Li)}$ es la actividad del litio en la aleación a medir (adimensional) y $a_{Li(ref)}$ es la actividad del litio en el sistema de referencia (adimensional).

La diferencia de potencial entre los electrodos puede ser medida con un voltímetro de alta impedancia. Mediante esta medida es sencillo cuantificar la concentración de litio en la aleación muestra. Este sensor, por lo tanto, puede ser útil para monitorizar el litio de las TBMs HCLL y WCLL (que usan Pb-Li). No obstante, las concentraciones que es capaz de medir son más altas que las deseadas para las "breeding blanket". Por esta razón, la investigación para encontrar otros electrolitos que puedan ser usados en sensores de litio es necesaria.

2. Objetivos

2. Objetivos

El objetivo general de esta Tesis Doctoral es el desarrollo de sensores electroquímicos de hidrógeno y litio para ser empleados en condiciones de alta temperatura. Se ha escogido trabajar con hidrógeno como un primer paso para el desarrollo de sensores de tritio.

Para alcanzar el objetivo general, se proponen los siguientes objetivos específicos:

1. Síntesis y caracterización estructural y electroquímica de cerámicas conductoras de protón para ser utilizadas como electrolito en estado sólido en sensores de hidrógeno.
2. Evaluación y caracterización electroanalítica de los electrolitos sólidos conductores de protón en configuraciones potenciométrica y amperométrica.
3. Diseño y construcción de un sistema de medida en continuo de hidrógeno para estudiar la permeación de este gas a través de metales.
4. Selección, síntesis y caracterización estructural de cerámicas conductoras de litio para ser utilizadas como electrolito en estado sólido en sensores de litio.

3. Parte experimental, resultados y discusión

3. Parte experimental, resultados y discusión

La necesidad de tener monitorizado en todo momento el combustible dentro de la envoltura regeneradora de los reactores de fusión hace necesario el desarrollo de sistemas de cuantificación de tritio. Durante la introducción de este trabajo se han explicado diversas metodologías posibles para monitorizar dicho isótopo. Al concluir esta introducción parece claro que una de las opciones más prometedoras es el uso de sensores electroquímicos basados en electrolitos en estado sólido. Por ello, a lo largo de este capítulo se describe el desarrollo de dichos sensores. Desde la síntesis de la cerámica que servirá como electrolito, hasta el empleo de los sensores en sistemas con más de un sensor.

Gracias al conocimiento que se tiene de las condiciones que existirán dentro de los reactores de fusión nuclear se puede afirmar que el sensor a desarrollar debe poder trabajar en un ambiente con metales fundidos y alta temperatura. Por ello, el primer paso en este proyecto debe ser el de seleccionar el material del cual estará constituida la parte sensible al analito. Dicho material, así como el resto de los componentes del dispositivo, deben ser sólidos y resistentes o líquidos con presiones de vapor muy reducidas. Además, el hecho de trabajar con isótopos de hidrógeno supone que el material no puede reducirse por culpa de esta atmosfera. El último factor a tener en cuenta es el tipo de sensor que se pretende desarrollar. En este caso, al estar buscando un dispositivo electroquímico, no hay más opciones que los electrolitos en estado sólido. Estos electrolitos deben ser conductores del ion de interés y presentar las características de estabilidad física y química mencionadas anteriormente. El material ideal para ser usado esta aplicación es la cerámica. Concretamente, cerámicas que presenten conducción de protón y de ion litio.

3.1 Sensores selectivos de hidrógeno

En estudios previos de nuestro grupo de investigación se ha evaluado la respuesta electroquímica de distintos electrolitos en estado sólido conductores de protón. El objetivo de esos estudios fue seleccionar los mejores candidatos para la construcción de futuros sensores de hidrógeno [153–156]. En esta tesis, se han seleccionado los dos materiales que proporcionaron una mejor respuesta: la cerámica $\text{BaCe}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ (código: BaCeY) y la cerámica $\text{Sr}(\text{Ce}_{0,9}\text{-Zr}_{0,1})_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$ (código: SrCeZrYb). Se trata de dos cerámicas tipo perovskita conductoras de protón [89,157]. El objetivo principal del presente trabajo es evaluar la respuesta electroquímica de los sensores construidos y determinar su sensibilidad y rango de concentraciones de trabajo.

3.1.1 Síntesis y caracterización de las cerámicas conductoras de protón

Una vez seleccionadas las cerámicas que se utilizarán como electrolitos en estado sólido (BaCeY y SrCeZrYb), éstas deben ser sintetizadas y caracterizadas. Al no ser productos comerciales es importante que la síntesis sea satisfactoria y reproducible. Además, es necesario caracterizar cada lote obtenido de cerámica sintetizada antes de usarse como electrolito, ya que

formulaciones diferentes a las deseadas supondrán cambios en la calidad de la cerámica, pudiendo mostrar menor conductividad o ninguna.

La caracterización de las cerámicas BaCeY y SrCeZrYb después de su síntesis se ha realizado mediante varios tipos de análisis. En primer lugar, se utiliza difracción de rayos X (DRX) para analizar sus fases cristalinas. En segundo lugar, se estudia la microestructura del polvo cerámico obtenido y, finalmente, se realizan microanálisis EDS. El análisis EDS permite detectar impurezas con concentraciones superiores al 1% p/p y obtener una relación atómica semicuantitativa de los componentes de la muestra. Concentraciones menores a estas no podrán ser detectadas.

Para realizar las difracciones de rayos X se utiliza un difractómetro X'Pert PANalytical con radiación de Cu K α . Para llevar a cabo las difracciones, se fija el voltaje del tubo de rayos X a 40 kV y el corriente a 30 mA. Los barridos se realizan normalmente entre 30° y 80° y se comparan las señales obtenidas con la información presente en la base de datos del equipo. Además, se comparan los difractogramas obtenidos con difractogramas de bibliografía donde se haya caracterizado la misma cerámica. De esta manera se comprueba si la síntesis ha sido completa y/o si las cerámicas han formado fases cristalinas distintas a las esperadas.

Por otro lado, para realizar las micrografías y los microanálisis EDS se utiliza un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-5310. Con este equipo se observa la microestructura de las muestras sintetizadas y se determina la presencia o ausencia de impurezas después del proceso de síntesis o conformado.

A continuación, se describe la síntesis de las dos cerámicas mencionadas y su caracterización.

3.1.1.1 Cerámica BaCe_{0,6}Zr_{0,3}Y_{0,1}O_{3- α} (BaCeY)

La síntesis de la cerámica BaCeY se extrae de bibliografía, de un estudio realizado por *Katahira et al.* [158]. Se trata de un proceso de síntesis por vía seca. En primer lugar, se pesan las cantidades estequiométricas de cada reactivo para conseguir la composición deseada. Para sintetizar 50 g de la cerámica se deben mezclar 32,37 g de BaCO₃ (Alfa Aesar 99,0 – 101,0 %), 16,94 g de CeO₂ (Scharlau 99,9 %), 1,85 g de Y₂O₃ (Alfa Aesar 99,99 %) y 6,06 g de ZrO₂ (Alfa Aesar 99,5 %). La mezcla sólida de estos reactivos se introduce en un molino de bolas y se moltura. Debido a que se trata de una síntesis por vía seca, es decir, mezclando directamente sólidos pulverulentos, es necesario incrementar el contacto entre los reactivos. En el presente trabajo se ha usado un molino de bolas planetario de alta energía Retsch PM 100 con 30 bolas de óxido de zirconio de diámetro 10 mm (Retsch, Ref: 05.368.0094). El vaso utilizado tiene un volumen de 125 ml y está fabricado de óxido de zirconio (Retsch, Ref: 01.462.0187). Con este molino de bolas se molturan las muestras durante 30 minutos a 350 rpm. Seguidamente, se calcina la mezcla obtenida a 1400 °C durante 24 horas. Finalmente, el polvo cerámico obtenido se vuelve a molturar con el molino de bolas repitiendo el proceso. Esta repetición ayuda a eliminar los reactivos de partida que pueden quedar presentes en la mezcla.

El primer análisis de caracterización del polvo cerámico de BaCeY mostrado es la difracción de rayos X. El equipo utilizado permite comprobar si en su base de datos existe una muestra que devuelva los mismos ángulos. En caso de que esta muestra no se encuentre, se deben comparar las señales obtenidas con los difractogramas mostrados en bibliografía. La Figura 3.1 muestra la comparación entre el difractograma bibliográfico [89] de la cerámica BaCeY y el difractograma experimental obtenido al analizar la cerámica sintetizada.

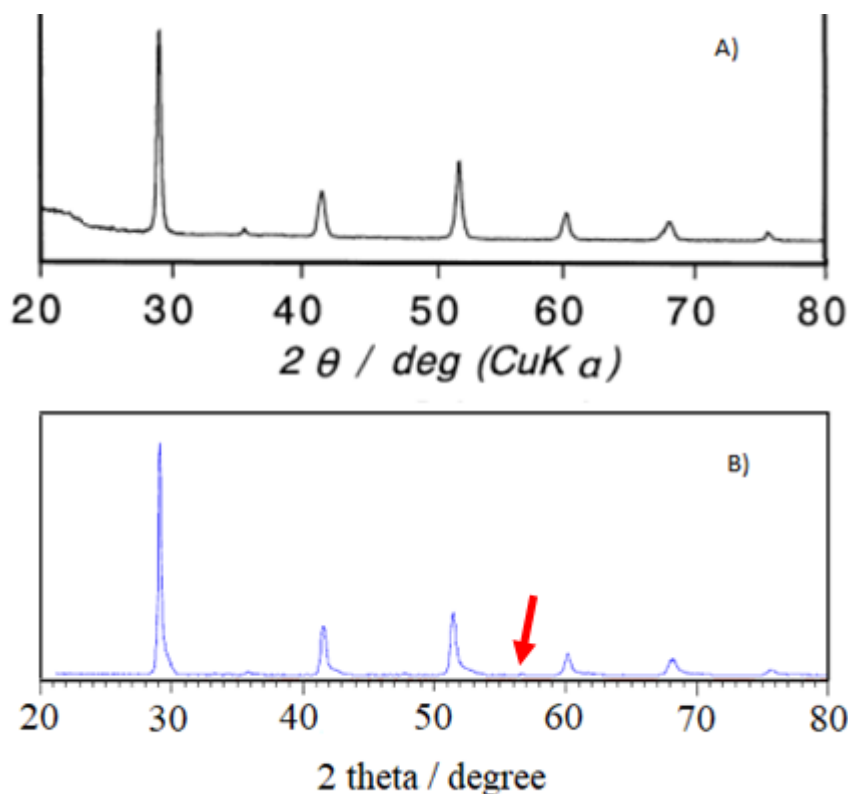


Figura 3.1 Comparación entre el difractograma de la cerámica BaCeY bibliográfico [89] (A) y el experimental (B). La flecha roja indica una señal no deseada.

La comparación de la Figura 3.1 muestra como las señales características de la cerámica BaCeY sintetizada coinciden con las señales del difractograma bibliográfico. Los picos principales de ambos difractogramas coinciden en los mismos ángulos de difracción (29°, 36°, 42°, 52°, 61°, 68° y 76°). De esta manera, se demuestra que la síntesis de la cerámica BaCeY ha sido satisfactoria, ya que el producto final tiene la misma estructura cristalina que el sintetizado en las publicaciones (estructura tipo perovskita). La principal diferencia observada es la aparición de un pico entre los 56° y los 57° (marcado en la Figura con una flecha). Esta señal se puede deber a una impureza presente en la formulación de la cerámica. Otra de las diferencias observadas es la presencia de colas en algunos picos del difractograma experimental. Estas colas pueden relacionarse con fases parecidas a la fase principal. Una diferente proporción entre los elementos que forman la cerámica puede dar lugar a desplazamientos en los valores de los ángulos característicos de la estructura. Esta diferente proporción de los elementos, generalmente dopantes, deforma la celda cristalina y devuelve señales ligeramente distintas a las de la estructura mayoritaria [89]. Se puede considerar que ambos tipos de impurezas no afectarán a la conductividad del electrolito, debido a su baja concentración [159]. Además, ambas impurezas pueden ser reducidas repitiendo el proceso de molienda y tratamiento térmico varias veces. Para demostrarlo, la Figura 3.2 muestra una ampliación de la comparación de dos difractogramas, antes y después de repetir los procesos de molienda y tratamiento térmico.

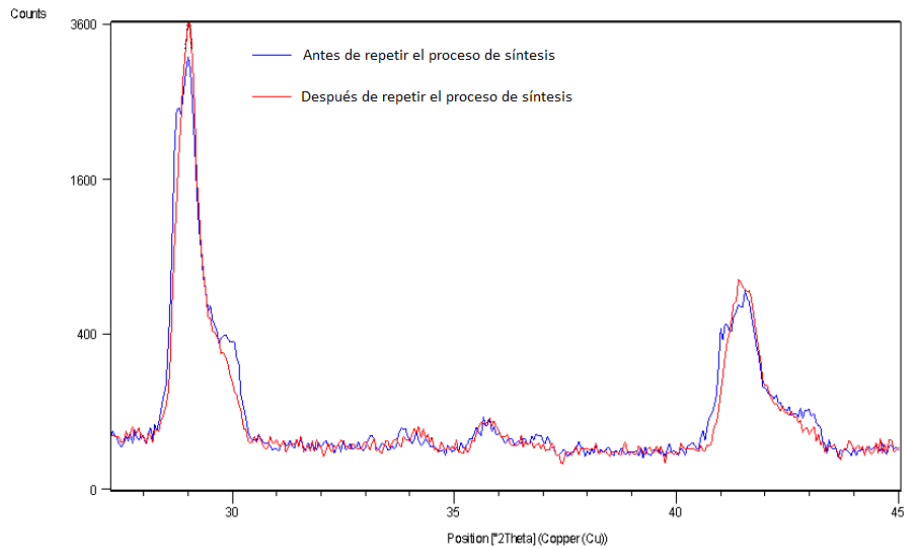


Figura 3.2 Ampliación de una comparación de dos difractogramas de la cerámica BaCeY. La línea azul muestra el difractograma de una cerámica con un solo proceso de síntesis. La línea roja el de una cerámica con varios ciclos de molturado y calcinado.

Como se puede observar en la Figura 3.2 el hecho de repetir el proceso de molturado y calcinación del polvo cerámico tiene efecto en la estructura cristalina del electrolito. La línea roja (difractograma de la cerámica sintetizada con repetición del proceso) presenta menos ruido que la azul. Este hecho demuestra que la cerámica contiene menos fases que su precursora. Además, la señal cercana a los 30° no presenta picos secundarios unidos al pico principal. Estos picos secundarios, presentes en la línea azul, pueden ser señales de reactivos de partida que no han acabado de reaccionar. Al realizar los procesos de molienda y térmico en repetidas ocasiones, estos reactivos de partida tienen más oportunidades de reaccionar. Así, la concentración de la fase cristalina deseada es mayor.

Una vez confirmado que la estructura cristalina de la cerámica es la deseada (tipo perovskita) se procede a evaluar la microestructura mediante SEM y la composición de la muestra mediante microanálisis EDS. En primer lugar, se han realizado micrografías del polvo cerámico obtenido. La Figura 3.3 muestra una de ellas.

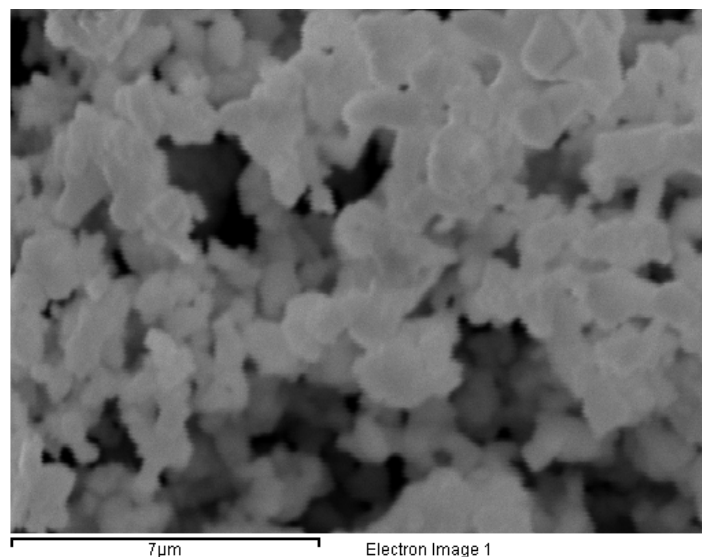


Figura 3.3 Micrografía SEM de la cerámica BaCeY sintetizada.

En esta Figura 3.3 se puede observar que las partículas presentes en la micrografía tienen un tamaño de entre 2 μm y 5 μm de diámetro, aproximadamente. Es importante que el tamaño de las partículas de polvo sea suficientemente pequeño como para tener la energía libre de superficie necesaria. Esta energía libre de superficie es la fuerza motriz que permite el proceso de sinterizado. A mayor tamaño de partícula, se necesitará una mayor temperatura para sinterizar [160]. Si, además, se consigue este tamaño de partícula de forma homogénea para todo el polvo cerámico se puede considerar como adecuado para su posterior sinterizado. Para valorar si el tamaño de partícula obtenido es adecuado, se debe conformar, sinterizar y observar la microestructura de la cerámica. La presencia de poros, grietas o defectos será la consecuencia de un tamaño de partícula demasiado elevado.

El último análisis realizado es el microanálisis EDS. Mediante esta técnica se realiza una estimación de la concentración de cada elemento presente en la muestra y se puede realizar una estimación de las impurezas mayoritarias. A continuación, se muestra a modo de ejemplo un espectro EDS del polvo cerámico BaCeY (Figura 3.4), así como una tabla comparativa con la composición esperada y la estimación realizada por el equipo (Tabla 3.1).

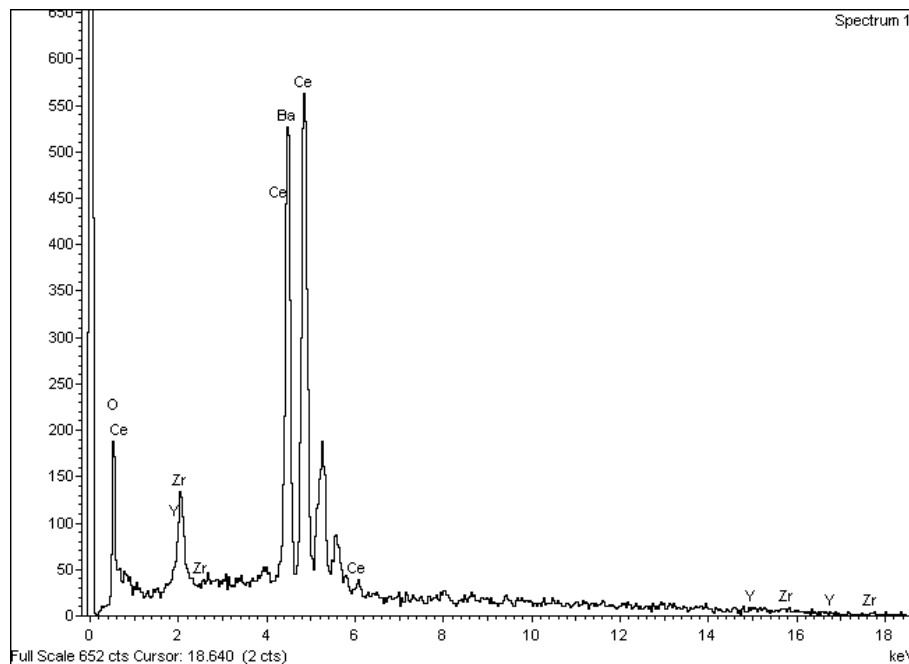


Figura 3.4 Espectro EDS de la cerámica BaCeY sintetizada.

Como se observa en la Figura 3.4, todos los elementos que forman parte de la composición de la cerámica aparecen en el espectro EDS. Este hecho demuestra que la concentración de estos 5 elementos es suficiente como para ser detectados. Además, mediante este espectro, se comprueba que la cerámica no presenta elementos no deseados en su formulación (en concentraciones superiores al 1% p/p).

Mediante el microanálisis semicuantitativo que ofrece el EDS es posible extraer una relación atómica estimada de los elementos que forman la cerámica. Este análisis permite verificar la relación entre los componentes de la muestra. No obstante, debido a las características de la técnica (límite de cuantificación alrededor del 1% p/p), la determinación de los elementos en bajo nivel de concentración acumulará un mayor error que la de los elementos mayoritarios. La Tabla 3.1 muestra la comparación entre la relación atómica cuantificada por SEM-EDS y la relación atómica teórica extraída de la fórmula de la cerámica.

Tabla 3.1 Comparación entre la relación atómica de los elementos que conforman la cerámica BaCeY medida y teórica.

Elemento	Relación atómica experimental	Relación atómica teórica
Ba	1,00	1,00
Ce	0,60	0,60
Zr	0,20	0,30
Y	0,03	0,10

Si se comparan las relaciones atómicas experimentales de la Tabla 3.1, se observa que la concentración de Ba y Ce es mayor que la de Zr y Y. Este hecho se ajusta a la formulación de la cerámica ($BaCe_{0,6}Zr_{0,3}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$). Además, se observa que los valores de Zr y Y son menores que los teóricos, aunque son cercanos a los esperados. De este resultado se deduce que la composición de la cerámica corresponde a la del compuesto BaCeY. Por otro lado, el análisis por difracción de rayos X confirma que la estructura cristalina de la muestra es la adecuada.

Después de los tres análisis realizados sobre el polvo cerámico obtenido se puede concluir que la síntesis de la cerámica BaCeY ha sido satisfactoria.

3.1.1.2 Cerámica $Sr(Ce_{0,9}Zr_{0,1})_{0,95}Yb_{0,05}O_{3-\alpha}$ (SrCeZrYb)

La síntesis de la cerámica SrCeZrYb se basa en un estudio realizado por *Zhang et al.* [157]. Se trata de un proceso de síntesis por vía húmeda. Concretamente, se utiliza el método de los citratos. Este método utiliza ácido cítrico como quelante para favorecer la interacción entre los metales implicados en la reacción. Para obtener 50 g de SrCeZrYb se pesan 38,80 g de $Sr(NO_3)_2$ (Alfa Aesar 99,0 %), 68,05 g de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ (Alfa Aesar 99,5 %), 4,03 g de $ZrO(NO_3)_2$ (Alfa Aesar 99,9 %) y 3,46 g de $Yb(NO_3)_3$ (Alfa Aesar 99,9 %) y se disuelven en unos 1800 mL de agua. La disolución obtenida debe tener una concentración en metales aproximadamente 0,2 M. Por otro lado, se prepara una disolución de la mitad de volumen que la anterior, unos 900 ml, con una concentración 0,6 M de ácido cítrico, disolviendo unos 104 g de dicho ácido. Seguidamente, las dos disoluciones se mezclan y se ajusta su pH hasta 8 añadiendo NH_3 al 30% (v/v). A continuación, se calienta la disolución para eliminar el agua hasta obtener un gel de color verdoso. El gel obtenido se transfiere a una cápsula de porcelana y se pre-calcula en una placa calefactora. Una vez la materia orgánica ha sido pre-calcinada se introduce en una mufla y se calcina a 500 °C durante 1 hora. Finalmente, se trasvasa el polvo obtenido a una nave de alúmina y se calienta a 1100 °C durante 24 horas. Una vez finalizado el proceso térmico se moltura el polvo cerámico obtenido con un molino de bolas estándar durante 24 horas.

Igual que en el caso anterior, el primer análisis de caracterización realizado es la difracción de rayos X del polvo cerámico. El difractograma obtenido se compara con un difractograma bibliográfico [157]. La Figura 3.5 muestra dicha comparación.

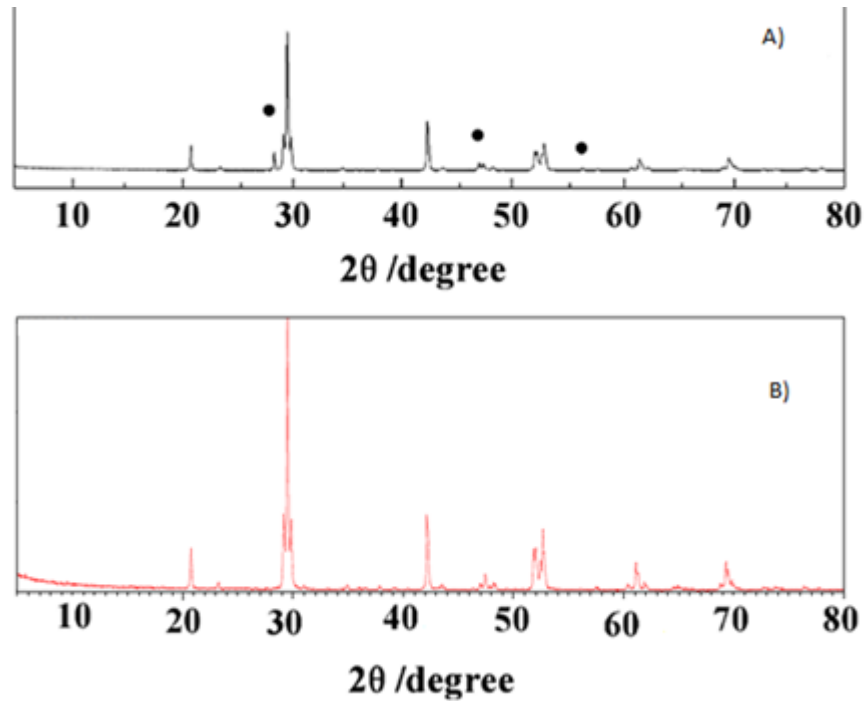


Figura 3.5 Comparación entre el difractograma de la cerámica SrCeZrYb bibliográfico [157] (A) y el experimental (B).

En el difractograma A (extraído de bibliografía) se observan unos puntos negros, que indican la presencia de silicio. Este silicio de alta pureza se utilizó por los autores como patrón interno para calibrar el difractómetro de rayos X. Los picos correspondientes a estas señales no se observan en el difractograma experimental. El resto de los picos mostrados coinciden en ambos difractogramas (en los ángulos 21°, 29°, 42°, 48°, 51°, 53°, 61° y 69°), hecho que corrobora que la cerámica sintetizada y la bibliográfica presentan la misma estructura cristalina.

Una vez la estructura cristalina de la cerámica ha sido comprobada se procede a analizar la microestructura del polvo cerámico en el microscopio electrónico. El primer paso consiste en realizar micrografías del polvo cerámico obtenido. La Figura 3.6 muestra una micrografía SEM de la cerámica SrCeZrYb sintetizada.

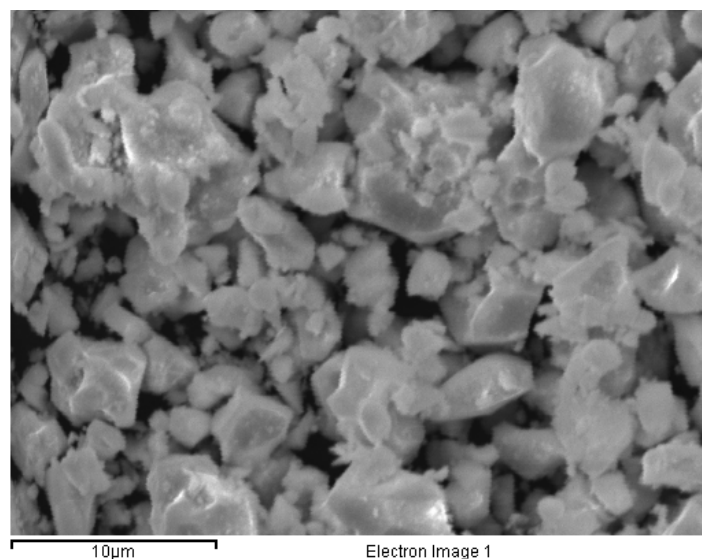


Figura 3.6 Segunda micrografía SEM de la cerámica SrCeZrYb sintetizada.

La Figura 3.6 muestra que el tamaño de partícula de la cerámica SrCeZrYb sintetizada está entre 2 y 3 μm de diámetro. Igual que se ha mencionado en el análisis de la cerámica BaCeY, es importante que el tamaño de las partículas de polvo sea adecuado para el proceso de sinterizado. A mayor tamaño de partícula, se necesitará una mayor temperatura para su sinterizado [160]. Para valorar si el tamaño de partícula obtenido es adecuado, se debe conformar, sinterizar y observar la microestructura de la cerámica. La presencia de poros, grietas o defectos será la consecuencia de un tamaño de partícula demasiado elevado.

Para comprobar si existe alguna contaminación en la cerámica se han realizado microanálisis EDS de ésta. La Figura 3.7 muestra el espectro EDS de la cerámica SrCeZrYb sintetizada.

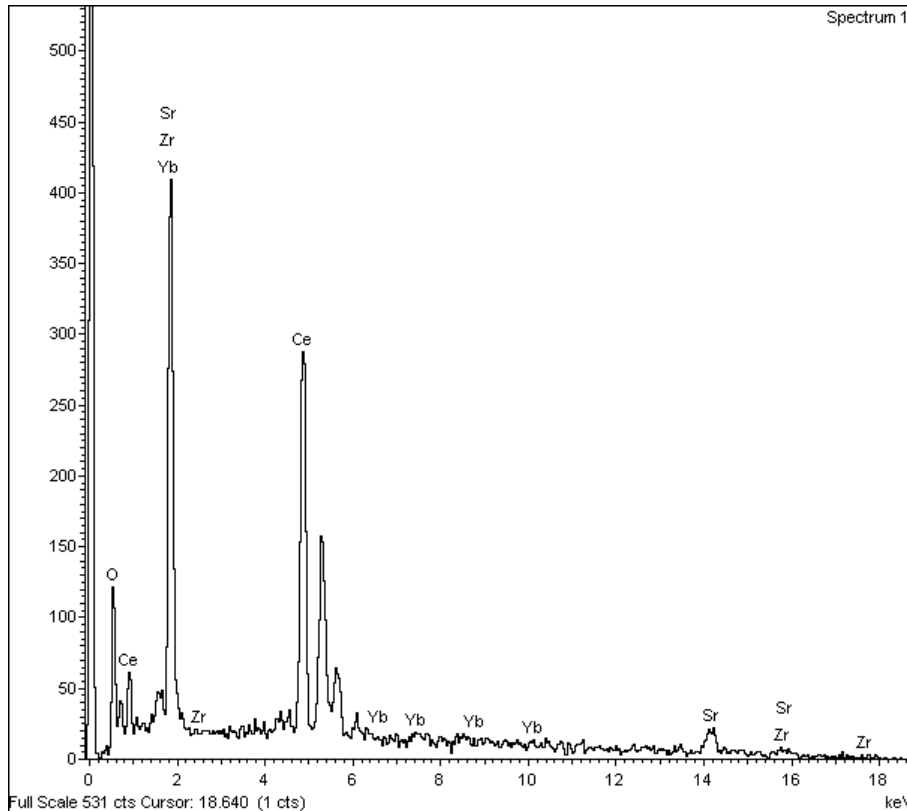


Figura 3.7 Espectro EDS de la cerámica SrCeZrYb sintetizada.

Como se puede observar en la Figura 3.7, todos los elementos que forman parte de la composición de la cerámica se detectan en el microanálisis EDS realizado. Este hecho confirma que todos los elementos están en una concentración suficiente como para ser detectados. Por otro lado, se comprueba que la cerámica no presenta impurezas en concentraciones destacables. La composición estimada de la cerámica y su comparación con la composición teórica se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Comparación entre la relación atómica de los elementos que conforman la cerámica SrCeZrYb medida y teórica.

Elemento	Relación atómica experimental	Relación atómica teórica
Sr	1,00	1,00
Ce	0,93	0,85
Zr	0,05	0,09
Yb	0,03	0,05

La Tabla 3.2 muestra la comparación entre la relación atómica estimada de los elementos que forman parte de la composición de la cerámica y la relación atómica teórica basada en la fórmula de la cerámica. Al comparar los valores obtenidos se observa que el orden de magnitud de los valores mostrados es el mismo en todos los casos. No obstante, la cantidad de Ce en la relación atómica medida es superior que en la teórica. Esta desviación, así como las desviaciones en la concentración de Zr y Yb se deben al límite de cuantificación del equipo, alrededor del 1% p/p. Este límite de cuantificación no permite alcanzar una mayor exactitud en sus medidas. Del mismo modo que con la cerámica BaCeY, la baja concentración de los elementos puede inducir errores en la cuantificación de la relación atómica. Aun así, los resultados obtenidos son aceptables. Por lo tanto, se confirma que la síntesis de la cerámica ha sido adecuada ya que la difracción de rayos X no mostraba fases cristalinas no deseadas.

Una vez finalizada la caracterización de la cerámica SrCeZrYb se concluye que la síntesis ha sido satisfactoria.

3.1.2 Conformación y caracterización de las cerámicas

Para poder usar las cerámicas sintetizadas como electrolitos en estado sólido es necesario darles forma y sinterizarlas. En el presente trabajo se han conformado las cerámicas obtenidas de dos maneras distintas. En primer lugar, se han conformado ambas cerámicas en forma de pastilla, usando un método por presión uniaxial. En segundo lugar, se ha optado por conformar las cerámicas en forma de crisol, utilizando el método de slip casting.

A continuación, se describen los procesos seguidos para conformar las cerámicas con ambos métodos. Para el caso del conformado mediante slip casting, el proceso depende de la cerámica a conformar.

3.1.2.1 Conformación de pastillas cerámicas mediante presión uniaxial

En primer lugar, se han conformado las cerámicas en forma de pastillas. Este proceso de conformado se realiza mediante un método de presión uniaxial. Para ello, se utiliza un molde de 13 mm de diámetro (Specac, Ref: PT. N. 3000). En él, se introducen unos 0,75 gramos de cerámica y se les aplica una presión de 30 MPa durante 1 hora. Al retirar la pastilla de dentro del molde es necesario sinterizarla para que su forma quede fijada. Para hacerlo se aplica un programa de temperatura que depende del tipo de cerámica que se quiera sinterizar.

Para conformar las cerámicas se han utilizado tres programas de temperatura diferentes. Para evaluar los resultados de cada uno se han comparado los difractogramas y las micrografías de las pastillas obtenidas. Los tres programas utilizados presentan una rampa de calentamiento de 350 °C/h. La diferencia entre ellos es la temperatura final alcanzada (1300 °C, 1400 °C y 1500 °C). Una vez se alcanza la temperatura de sinterizado, se mantiene dicha temperatura durante 12 horas y finalmente se deja enfriar hasta temperatura ambiente dentro de la mufla.

Para caracterizar las cerámicas una vez conformadas se registran los correspondientes difractogramas de rayos X y se estudia la microestructura mediante SEM. Los equipos usados son los mismos que los mencionados en el apartado 3.1.2.

3.1.2.1.1 Cerámica $BaCe_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$ (BaCeY)

Para conformar la cerámica BaCeY se han utilizado tres programas de temperatura diferentes. Los tres programas utilizados presentan una rampa de calentamiento de 350 °C/h. La diferencia entre ellos es la temperatura final alcanzada (1300 °C, 1400 °C y 1500 °C). Una vez se alcanza la temperatura de sinterizado, se mantiene dicha temperatura durante 12 horas. Para analizar las diferencias en los resultados obtenidos después de sinterizar la cerámica se realizan difracciones de rayos X, observaciones mediante SEM y microanálisis EDS.

En primer lugar, la Figura 3.8 muestra la comparación entre los difractogramas de las pastillas de BaCeY sinterizadas a 1300 °C, 1400 °C y 1500 °C y el difractograma de la cerámica en forma pulverulenta.

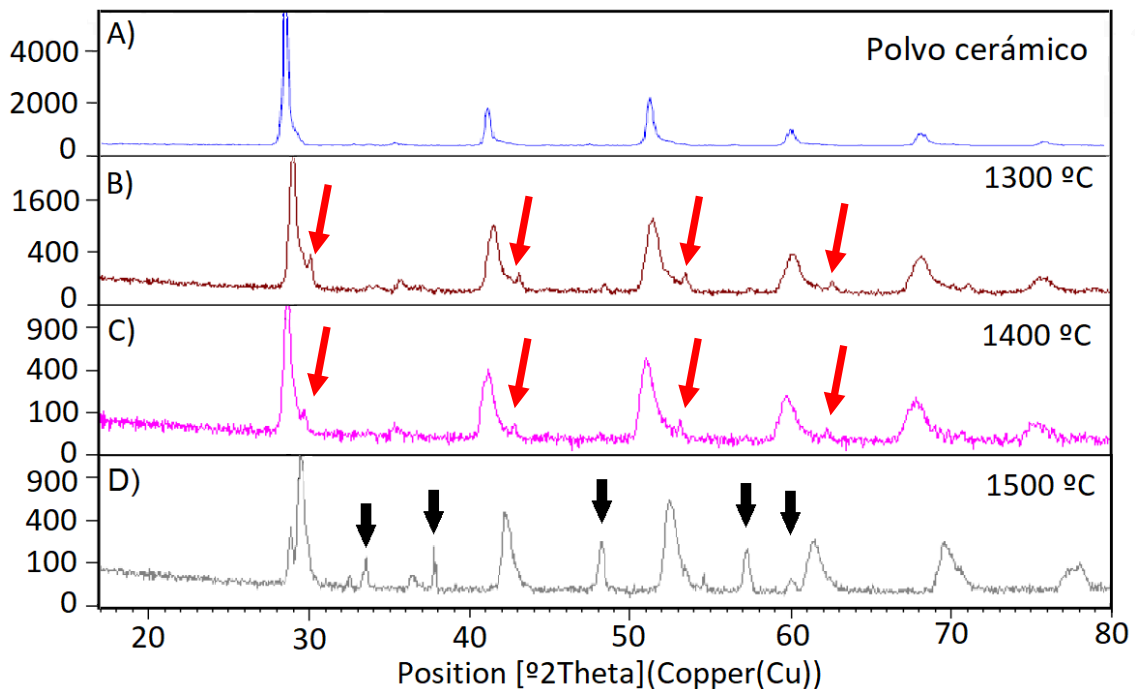


Figura 3.8 Comparación de los difractogramas de la cerámica BaCeY en forma de polvo (A) y sinterizada a 1300 °C (B), 1400 °C (C) y 1500 °C (D). Las flechas rojas indican impurezas y las negras la aparición de una fase cristalina nueva.

La Figura 3.8 muestra los cambios en el difractograma de la cerámica BaCeY después de haber sido sometida a diferentes procesos de sinterizado. En el difractograma B (1300 °C), se observa la presencia de picos secundarios, menores a los picos principales, a 30°, 43°, 54° y 63°. Estas señales se asocian a fases cristalinas diferentes a la deseada. Al comparar los picos principales

de los difractogramas A y B, se concluye que la estructura cristalina de la cerámica no ha cambiado significativamente al sinterizarla. Los ángulos de difracción mayoritarios son los mismos en ambos registros. También destaca la diferencia en las intensidades mostradas entre los difractogramas A y B. En el registro A, correspondiente al polvo cerámico, los picos principales tienen una mayor intensidad que en el B. Este hecho se puede explicar por dos razones: la concentración de la fase cristalina analizada en la muestra o la absorción de la muestra [161]. En este caso, al pasar del análisis del polvo cerámico (que ocupa todo del espacio del portamuestras) a una pastilla cerámica (que es de menor diámetro que el círculo del portamuestras) se reduce la cantidad de muestra analizada, por ello, la intensidad de las señales en los difractogramas B, C y D es menor que en el difractograma A. En segundo lugar, el difractograma C muestra los ángulos característicos de una pastilla de BaCeY sinterizada a 1400 °C (29°, 36°, 42°, 52°, 61°, 68° y 76°). Del mismo modo que en el caso anterior, se observan señales menores a las señales principales, a 30°, 43°, 54° y 63°.

Finalmente se analiza la pastilla cerámica sinterizada a 1500 °C. El difractograma D muestra un mayor número de señales que el resto de difractogramas. Aparte de las señales principales, coincidentes con los otros registros, en este difractograma aparecen nuevas señales, diferentes a las anteriores. Las más destacables son a 35°, 38°, 48°, 57° y 60°. Esta presencia de nuevos picos indica la formación de una fase cristalina distinta a la mostrada hasta el momento. Esta aparición se debe, probablemente, a la descomposición térmica de la cerámica BaCeY, suponiendo una pérdida parcial de la fase perovskita original. La aparición de una nueva fase tendrá un impacto negativo en la conductividad de la cerámica como electrolito, ya que aumentará su resistencia y disminuirá la conducción de protones a través de su estructura [162]. Debido a esta descomposición se decide descartar la temperatura de 1500 °C como temperatura de sinterizado de la cerámica.

Así pues, del análisis de difracción de rayos X para caracterizar el sinterizado de la cerámica a diferentes temperaturas, se extrae que tanto 1300 °C como 1400 °C pueden ser utilizadas como temperatura de sinterizado. En ninguno de los dos casos la estructura cristalina de la cerámica se ve afectada, ya que las señales principales de sus difractogramas coinciden con el difractograma del polvo original. La baja concentración de las nuevas fases no debería afectar a las propiedades electroquímicas de la cerámica [163,164].

Con el objetivo de decidir la temperatura de sinterizado de la cerámica BaCeY que se usará en su conformación se realizan más análisis de caracterización de las pastillas. En concreto, se observa su microestructura mediante microscopía electrónica. Según bibliografía, a mayor cantidad de límites de grano (es decir, a menor tamaño de grano) la conductividad del electrolito disminuye, ya que tanto los poros como los límites de grano pueden comportarse como granos de otro material [165]. EL objetivo de este análisis, pues, es identificar si el sinterizado de la cerámica produce defectos en su microestructura, ya sean poros, grietas o un número elevado de límites de grano. La Figura 3.9 muestra las micrografías SEM de dos pastillas de BaCeY. Una sinterizada a 1300 °C y otra a 1400 °C.

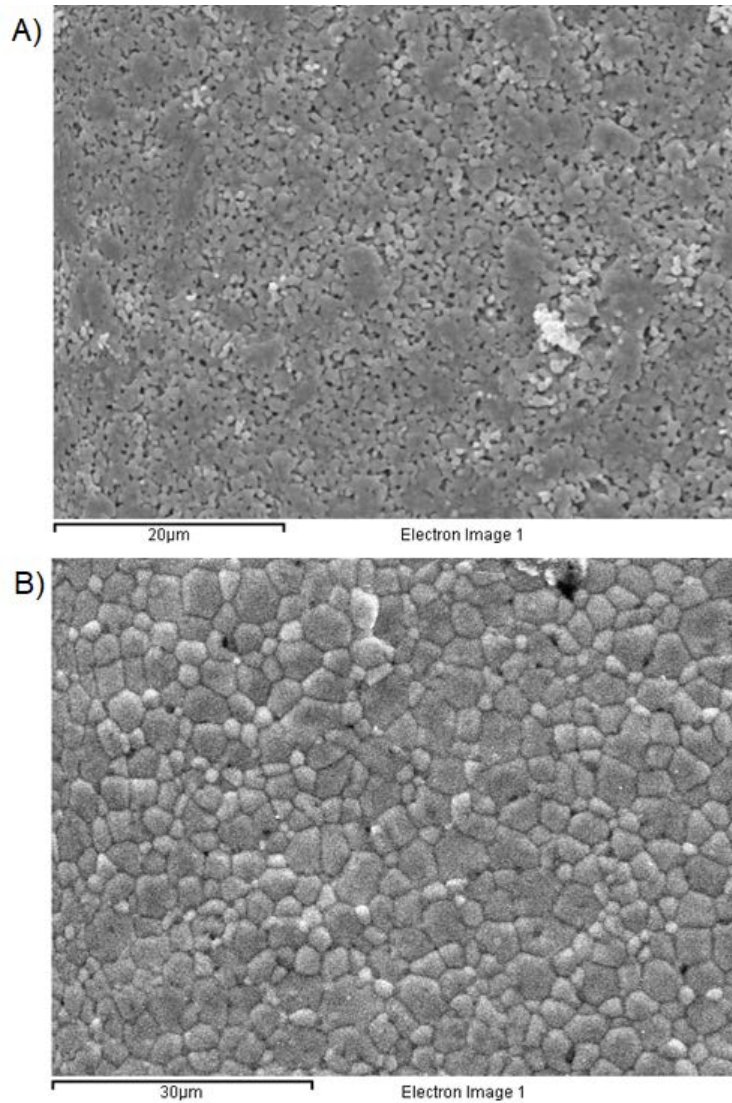


Figura 3.9 Micrografías SEM de dos pastillas de cerámica BaCeY. A) Sinterizada a 1300 °C y B) Sinterizada a 1400 °C.

La Figura 3.9 muestra cómo la pastilla de BaCeY sinterizada a 1300 °C (A) presenta poros en su microestructura. En la micrografía B, en cambio, no se observan. Además, en la primera micrografía los granos formados son menores a los de la segunda. Estos hechos se pueden explicar por la menor temperatura de sinterizado del primer caso. Cuanto mayor sea la temperatura de sinterizado, mayor será la velocidad de crecimiento de los granos de la estructura. Por lo tanto, para un mismo tiempo de sinterizado, los granos de la cerámica sinterizada a 1400 °C mostrarán un mayor tamaño. Los procesos de sinterizado, básicamente, unen las partículas cerámicas entre sí, hasta eliminar los poros [166]. La Figura 3.10 muestra un esquema de dicho proceso.

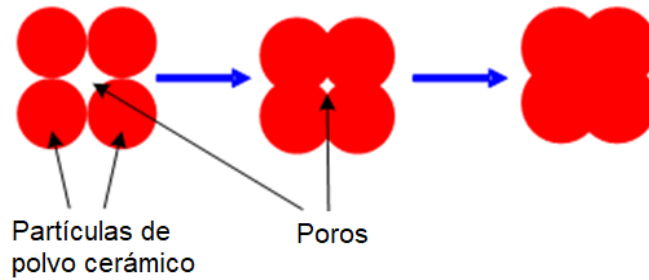


Figura 3.10 Esquema del proceso de sinterizado de una cerámica [166].

La Figura 3.10 muestra como, por efecto de la temperatura, las partículas cerámicas se acercan hasta formar una capa continua. Si la temperatura o el tiempo del proceso son insuficientes, la superficie de la cerámica mostrará porosidad [166]. Una vez las partículas han sido unidas, la temperatura y el tiempo de sinterizado también influyen el tamaño de grano final. Los defectos en la micrografía de la Figura 3.9 A, pues, son debidos a una baja densificación de la muestra, causada por una insuficiente temperatura de proceso. Estos poros restantes tendrán un efecto negativo al usar la pastilla como electrolito en estado sólido. Los poros y límites de grano modifican la conductividad iónica de la cerámica, disminuyéndola [165]. Se debe aumentar la temperatura o el tiempo de sinterizado para intentar eliminar la porosidad de la superficie. La micrografía de la Figura 3.9 B, por otro lado, no presenta defectos apreciables en su superficie. La menor cantidad de poros y límites de grano la convierte en una mejor candidata para ser usada como electrolito en estado sólido. Se demuestra, por lo tanto, que 1400 °C es una mejor temperatura para sinterizar la cerámica BaCeY.

Para acabar de confirmar si el proceso de conformado modifica la pastilla en algún aspecto se han realizado microanálisis EDS de pastillas sinterizadas a 1400 °C. Estos microanálisis servirán para confirmar si hay impurezas en la muestra. La Figura 3.11 muestra el espectro EDS de dicho análisis.

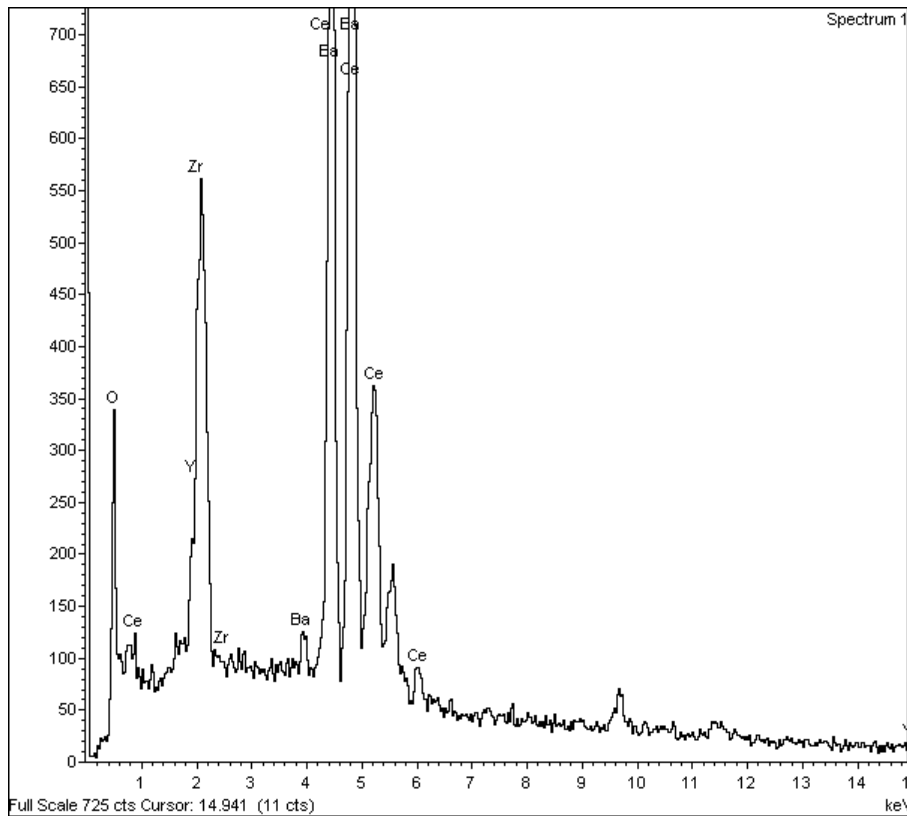


Figura 3.11 Espectro EDS de una pastilla de BaCeY sinterizada a 1400 °C.

La Figura 3.11 demuestra que el proceso de sinterizado no ha contaminado la cerámica sinterizada. Todos los elementos presentes en el polvo cerámico se muestran en el espectro EDS de la pastilla. Además, no aparece ningún elemento no deseado, pudiéndose confirmar que no hay impurezas de concentración detectable en la composición de la pastilla cerámica.

Igual que se ha realizado con el polvo cerámico, es necesario comparar la relación atómica experimental y la relación atómica teórica de la cerámica, después del proceso de sinterizado. La Tabla 3.3 muestra dicha comparación.

Tabla 3.3 Comparación entre la relación atómica de los elementos de una pastilla cerámica de BaCeY medida y teórica.

Elemento	Relación atómica experimental (pastilla)	Relación atómica experimental (polvo)	Relación atómica teórica
Ba	1,00	1,00	1,00
Ce	0,61	0,60	0,60
Zr	0,18	0,20	0,30
Y	0,04	0,03	0,10

La Tabla 3.3 muestra como la composición estimada de la cerámica en forma de pastilla es muy similar a la medida en el polvo cerámico. La relación atómica entre los elementos de la cerámica no varía significativamente después del proceso de sinterizado. La diferencia entre la relación atómica medida y teórica de los elementos de menor concentración se puede deber, igual que

se ha comentado anteriormente, al límite de cuantificación de la técnica (1% p/p). Se debería realizar una calibración más precisa, con patrones de los elementos a cuantificar.

Gracias a la difracción de rayos X mostrada anteriormente, se confirma que el proceso de conformado ha sido adecuado ya que no aparecen fases mayoritarias no deseadas. Después de haber realizado los análisis de caracterización, se concluye que el proceso de sinterizado de la cerámica BaCeY a 1400 °C durante 12 horas es el adecuado. Mediante este proceso térmico la cerámica puede ser conformada sin alterar sus propiedades.

3.1.2.1.2 Cerámica $Sr(Ce_{0,9}Zr_{0,1})_{0,95}Yb_{0,05}O_{3-\alpha}$ (SrCeZrYb)

Debido a que se ha concluido que la temperatura de sinterizado de la cerámica BaCeY es 1400 °C, para sinterizar la cerámica SrCeZrYb se prueba la misma temperatura. El tiempo del proceso de sinterizado también será el mismo, 12 horas. A continuación, se muestran los resultados de los análisis de caracterización de la cerámica sinterizada. La Figura 3.12 muestra la comparación entre el difractograma obtenido para la cerámica sinterizada y el de la cerámica en forma de polvo.

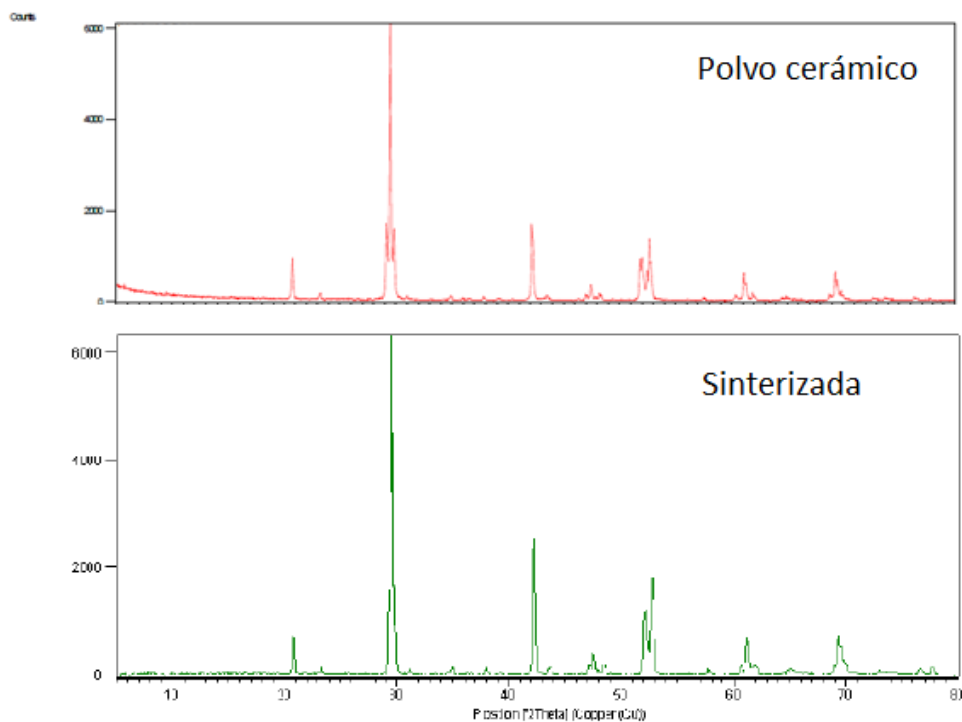


Figura 3.12 Comparación de los difractogramas de la cerámica SrCeZrYb en forma de polvo y sinterizada.

La Figura 3.12 muestra como el proceso de sinterizado de la cerámica SrCeZrYb a 1400 °C no varía los ángulos característicos de su difractograma. No aparecen nuevos ángulos en el difractograma y los registrados no se ven desplazados hacia valores distintos. Estos resultados confirman que el tratamiento térmico del elemento cerámico no modifica la estructura cristalina del material base sintetizado.

De manera análoga a la caracterización de la cerámica BaCeY, el siguiente análisis realizado es la observación de micrografías SEM de la superficie de una pastilla de SrCeZrYb sinterizada a 1400 °C durante 12 horas. Con este análisis se observará la microestructura de la cerámica

después del proceso de sinterizado. La Figura 3.13 muestra una micrografía SEM de una pastilla de SrCeZrYb sinterizada mediante dicho proceso.

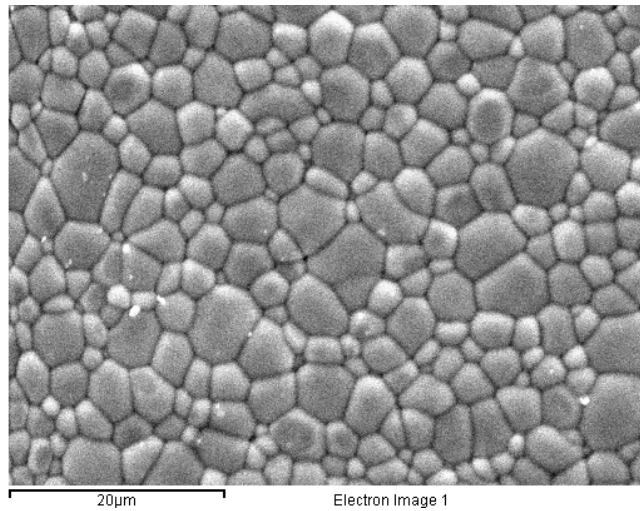


Figura 3.13 Micrografía SEM de una pastilla de SrCeZrYb sinterizada a 1400 °C.

La Figura 3.13 muestra que el sinterizado a 1400 °C genera una superficie homogénea en la microestructura de la cerámica SrCeZrYb. No se observan poros ni grietas en la micrografía tomada y los granos formados tienen tamaños similares entre sí. Los granos formados tienen tamaños entre 2 y 5 µm de diámetro, aproximadamente. Este tamaño de grano es adecuado, ya que es parecido al mostrado en bibliografía [167].

El último ensayo de caracterización realizado sobre las pastillas de SrCeZrYb es un microanálisis EDS. La Figura 3.14 muestra el espectro obtenido.

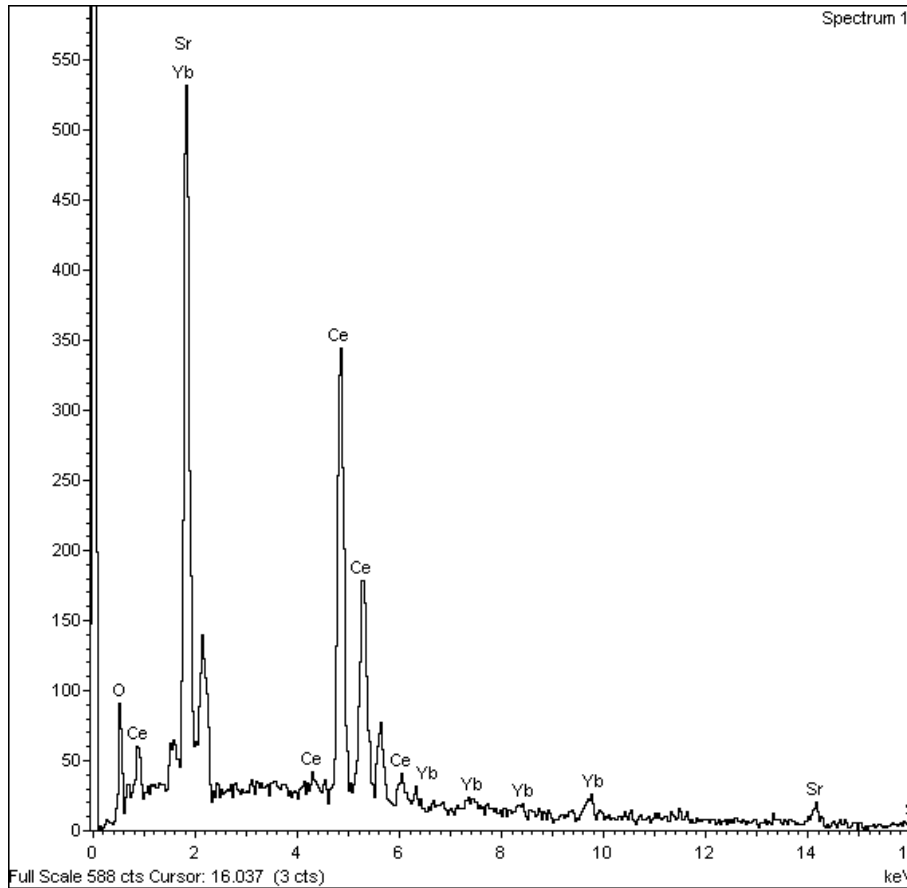


Figura 3.14 Espectro EDS de una pastilla de SrCeZrYb.

La Figura 3.14 muestra como 3 de los 4 elementos que componen la cerámica se detectan mediante el microanálisis EDS. Este hecho puede explicarse por la presencia de la capa de oro en la superficie de la pastilla analizada. Debido a la baja concentración de Zr en la muestra, la señal de este elemento queda oculta debajo de la señal de Au. Las energías de enlace similares para ambos hacen que el pico de oro (2,120 keV) quede superpuesto al de Zr (2,042 keV). En la Figura 3.14 se observa una señal alrededor de 2 keV que no está identificada, este pico corresponde al Au. Esta señal no se identifica ya que el oro ha sido añadido para poder analizar la pastilla mediante el microscopio (por ello, se excluye mediante el software del equipo). No obstante, el resto de los elementos esperados están presentes en el espectro y ningún tipo de impureza se detecta mediante el análisis. La comparación entre la relación atómica experimental y teórica se muestra en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Comparación entre la relación atómica de los elementos de una pastilla cerámica de SrCeZrYb medida y teórica.

Elemento	Relación atómica experimental (pastilla)	Relación atómica experimental (polvo)	Relación atómica teórica
Sr	1,00	1,00	1,00
Ce	0,83	0,93	0,85
Zr	-	0,05	0,095
Yb	0,03	0,03	0,05

Se puede observar en la Tabla 3.4 como la relación entre los dos elementos mayoritarios de la cerámica es muy similar en la relación experimental y la teórica. Este hecho corrobora que el proceso de sinterizado de la cerámica no afecta a la composición de ésta. Por otro lado, el contenido de los dos elementos restantes es insuficiente para poder cuantificarlos con exactitud (LOQ de la técnica = 1% p/p). Se debería calibrar el equipo con patrones de los elementos a cuantificar.

La realización de la caracterización de las pastillas de SrCeZrYb sinterizadas a 1400 °C durante 12 horas prueba que la temperatura y tiempo seleccionados muestran resultados satisfactorios. La estructura cristalina y la composición de la muestra no varían. Además, la microestructura de la pastilla es homogénea y sin poros.

3.1.2.2 Conformación de crisoles cerámicos mediante "slip casting"

Para aumentar la superficie activa del electrolito conductor de protón se decide buscar un procedimiento de conformado de la cerámica mediante moldeado. Tras diversos estudios bibliográficos, se decidió optar por una técnica sencilla, barata y relativamente reproducible. El procedimiento elegido para conformar las cerámicas en forma de crisol consiste en realizar la técnica de slip casting. Esta metodología utiliza la capilaridad de un molde de yeso para obtener la forma deseada para la cerámica. Tras mezclar el polvo cerámico con disolvente y aditivos se vierte dicha mezcla en el molde y se espera a que se forma un grueso de pared suficiente y consistente junto a la pared del molde. Seguidamente, se descarta la barbotina sobrante por vertido.

En función de la cerámica a conformar se utilizan diferentes disolventes y aditivos. Los procesos experimentales para encontrar los disolventes y aditivos adecuados para cada cerámica suponen tiempo y obtención de resultados no satisfactorios. Así que después de un proceso complejo a base experimentación empírica se consiguieron optimizar métodos de conformación para ambas cerámicas.

El primer reto a tener en cuenta es la estabilidad que debe tener el cuerpo "verde" antes de ser sinterizado. El polvo cerámico debe consolidarse de tal manera que se pueda extraer del molde sin romperse, manteniendo la forma establecida y sin que se formen grietas en la estructura. Para ello, se deben realizar pruebas previas mezclando el polvo cerámico obtenido con diferentes solventes y aditivos, para encontrar la mezcla y las proporciones adecuadas para consolidar la forma.

A continuación, se describen los procesos seguidos para conformar las cerámicas BaCeY y SrCeZrYb como crisoles. Una vez conformados, los crisoles se caracterizan mediante Difracción de rayos X y microscopía SEM.

3.1.2.2.1 Cerámica $BaCe_{0,6}Zr_{0,3}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ (BaCeY)

El primer paso para poder conformar la cerámica BaCeY es disminuir el tamaño de las partículas obtenidas de la síntesis del polvo cerámico. Se mezclan 40 gramos del polvo cerámico con 15 mL de EtOH (Panreac, 99,8%) y 0,75 mL de aceite de pescado (Fish Oil from Menhaden, Sigma, Ref: F8020) en un vaso de zirconia (125 ml, Retsch, Ref: 01.462.0187), que se usará como recipiente en el molino de bolas planetario (Retsch PM 100). Dentro del vaso también se incluyen 30 bolas de zirconia de 10 mm de diámetro (Retsch, Ref: 05.368.0094). Los componentes de la mezcla se

eligieron mediante estudios previos de la sección[168,169]. Se introduce la mezcla en el molino de bolas planetario durante 30 minutos a 350 rpm. Una vez finalizado este tiempo se abre lentamente el recipiente, para evitar que el etanol evaporado no se proyecte súbitamente hacia el exterior al extraer la tapa. El contenido del recipiente se trasvasa luego a un molino de bolas estándar y se le añaden 15 mL más de EtOH. La dispersión se mezcla durante 2 horas en el molino de bolas convencional. El líquido formado es el “slurry” que se introduce en el molde de yeso. El vertido del “slurry” se realiza de manera continuada, rellenando el contenido de líquido hasta el mismo nivel durante unos diez minutos. Una vez se observa que la pared formada por la cerámica es la deseada se vacía el “slurry” sobrante y se deja secar el contenido del molde. Finalmente, se separa del molde y se sinteriza. La Figura 3.15 muestra el programa de temperaturas seguido para sinterizar la cerámica en forma de crisol.

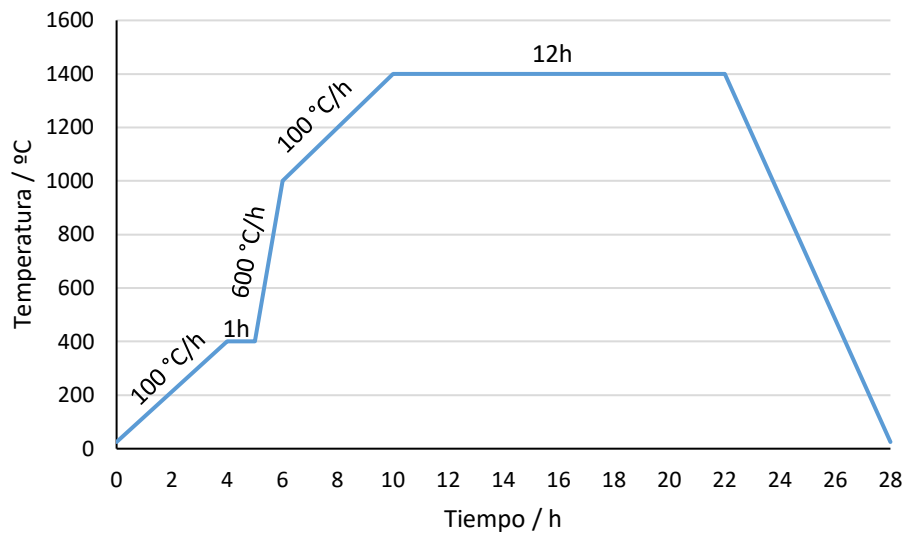


Figura 3.15 Programa de temperaturas usado para sinterizar la cerámica BaCeY en forma de crisol.

Una vez la cerámica ha sido sinterizada se caracteriza mediante Difracción de rayos X y microscopía SEM.

Mediante el proceso de conformado (slip casting + sinterizado) descrito en el apartado 3.1.3.2 se obtienen crisoles de cerámica BaCeY. Para caracterizarlos, en primer lugar, se realiza un análisis visual macroscópico, para observar si existen defectos visibles. En la Figura 3.16 se presentan dos ejemplos de crisoles de BaCeY sinterizados, obtenidos mediante el proceso descrito anteriormente.

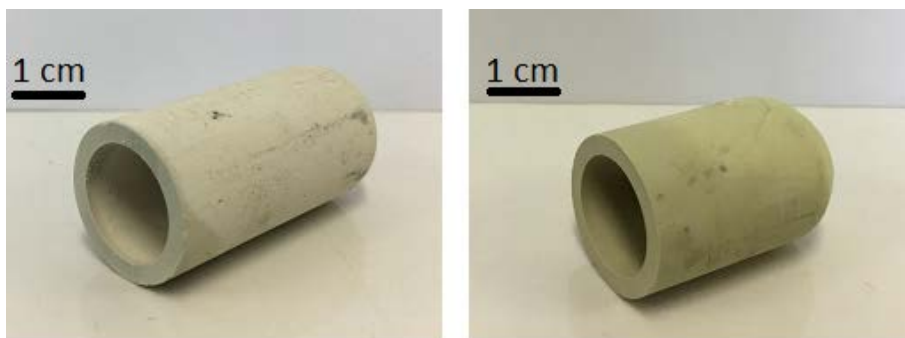


Figura 3.16 Crisoles de cerámica BaCeY obtenidos mediante un proceso de slip casting.

Como se puede observar en la Figura 3.16 los crisoles obtenidos presentan una superficie homogénea en toda su estructura externa. Mediante este primer análisis visual se pueden observar algunos defectos macroscópicos superficiales. No obstante, se debe comprobar si dichos defectos son suficientemente profundos como para afectar a las propiedades electroquímicas de la cerámica. Para ello, se analiza su superficie externa y estructura interna mediante microscopía electrónica, para verificar si estos defectos pueden suponer intercambio físico de gases a través de la pared del crisol.

La parte superior de los crisoles se elimina mediante corte, para obtener una superficie plana. Este proceso se realiza con cortadora metalográfica (Buehler, Modelo Isomet). Dicho corte es necesario ya que si la superficie tiene defectos es mucho más difícil unirla a un tubo de alúmina mediante cemento cerámico para fabricar el sensor. Los crisoles obtenidos miden entre 2 y 6 cm de largo, tienen un diámetro externo de 1,7 cm y un presentan grueso de pared de unos 2 mm.

Para poder caracterizar los crisoles obtenidos se analiza la pared externa, interna y el interior de esta mediante microscopio electrónico SEM. Por otro lado, también se realizan difracciones de rayos X de los crisoles, para determinar si su estructura cristalina se ha visto afectada por el proceso de conformación y sinterizado. La Figura 3.17 muestra una micrografía SEM del interior de la pared del crisol, obtenido de la sección transversal del mismo, de un crisol de cerámica BaCeY.

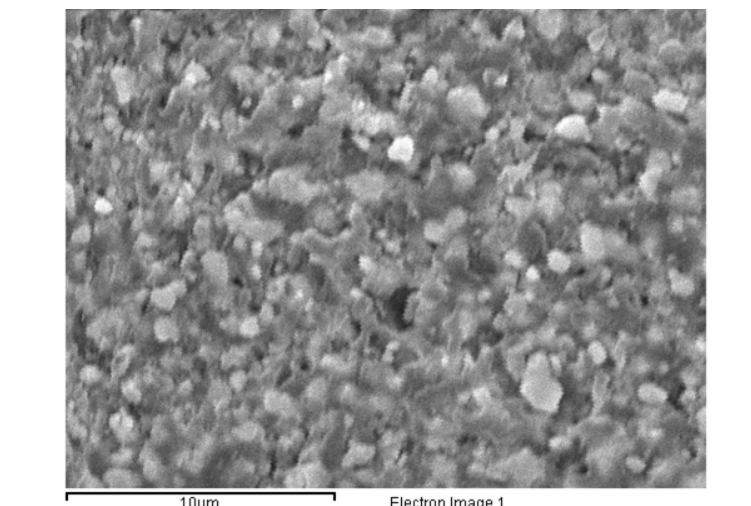


Figura 3.17 Micrografía SEM del interior de una pared de un crisol de cerámica BaCeY.

La Figura 3.17 muestra como los crisoles cerámica de BaCeY sinterizados presentan algunos defectos en su microestructura. Se observan poros de tamaño igual o inferior a 1 μm de diámetro. No obstante, en esta micrografía no se observan grietas que puedan fragilizar la estructura del crisol. La buena densificación de la cerámica genera una superficie suficientemente homogénea en toda la pared del crisol como para que los defectos observados no influyan en el funcionamiento de la cerámica como electrolito. Aun así, debido a la presencia de una grieta superficial (ver Figura 3.16) se deben realizar microscopias de la zona cercana para comprobar si el defecto observado es profundo o sólo superficial.

La otra zona del crisol que debe analizarse es el extremo cerrado de la zona inferior del crisol. Al tener una forma curvada pueden albergarse tensiones en esa zona. Estas tensiones pueden convertirse en grietas o en defectos perjudiciales para la respuesta electroquímica de la cerámica como electrolito. La Figura 3.18 muestra una micrografía del extremo cerrado de un

crisol de BaCeY. Para poder obtener micrografías de la cerámica, se encapsula el crisol con resina epoxídica y se realiza una sección mediante cortadora metalográfica. Así pues, la zona analizada corresponde a un corte transversal del extremo cerrado del crisol.

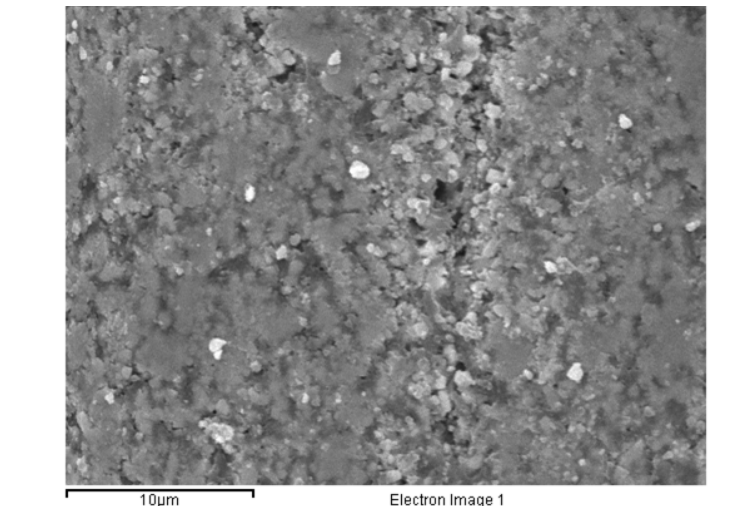


Figura 3.18 Micrografía SEM de un corte transversal de la parte final de un crisol de BaCeY.

En la Figura 3.18 se observa una grieta en la zona analizada. Esta grieta tiene una longitud de unos 20 µm, aunque parece que su profundidad sea escasa. No se observan poros en el resto de la superficie de la Figura. Este hecho indica que la mayor parte de la microestructura de la zona se ha sinterizado correctamente. Debido a que la cantidad de defectos es reducida, su efecto sobre el funcionamiento de la cerámica como electrolito debería ser menor.

Para confirmar que el proceso de slip casting y sinterizado no ha cambiado la estructura cristalina de la cerámica se han realizado difracciones de rayos X. Los difractogramas obtenidos se han comparado con los difractogramas del polvo cerámico original. La Figura 3.19 muestra dicha comparación.

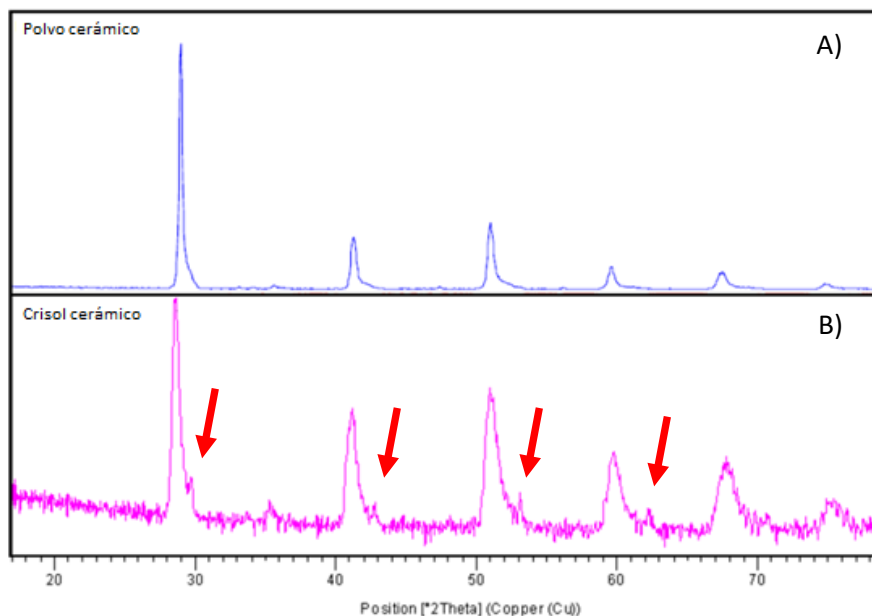


Figura 3.19 Difractogramas obtenidos para la cerámica BaCeY en forma de polvo (A) y para el crisol de cerámica BaCeY sinterizado (B). Las flechas rojas indican picos secundarios no deseados.

La Figura 3.19 muestra como el difractograma del crisol sinterizado (B) presenta los mismos ángulos característicos que el de la cerámica en forma de polvo (A). El difractograma del polvo ya fue comparado con el bibliográfico [89], en la Figura 3.8, para confirmar que la estructura cristalina obtenida es la deseada. Si bien es verdad que en el difractograma B) de esta Figura 3.19 aparecen picos menores al lado de los principales (marcados con flechas), se puede considerar que no afectarán a la conductividad del electrolito, debido a su baja concentración [159].

Así pues, se puede concluir que el proceso de conformación y sinterizado de los crisoles de cerámica BaCeY da resultados satisfactorios. Los crisoles obtenidos no presentan defectos significativos en su microestructura y mantienen la misma fase cristalina que la cerámica original. Es de esperar, pues, que su funcionamiento como electrolito en estado sólido conductor de protón también sea satisfactorio.

3.1.2.2.2 Cerámica $Sr(Ce_{0,9}Zr_{0,1})_{0,95}Yb_{0,05}O_{3-\alpha}$ (SrCeZrYb)

La mezcla del "slurry" está compuesta por 40,2 g de cerámica SrCeZrYb, 19 ml de etanol (Panreac, 99,8%), 1,6 g de alcohol polivinílico (PVA, Sigma-Aldrich, 99+%) y 6,0 g de polietilenglicol (PEG 2000, Fluka) y 0,75 ml de aceite de pescado (Fish Oil from Menhaden, Sigma, Ref: F8020). Estos componentes se introducen en un vaso de zirconia (125 ml, Retsch, Ref: 01.462.0187), que se usará como recipiente en el molino de bolas planetario (Retsch PM 100). Dentro del vaso también se incluyen 30 bolas de zirconia de 10 mm de diámetro (Retsch, Ref: 05.368.0094). Se introduce la mezcla en el molino de bolas planetario durante 30 minutos a 350 rpm. Se incorpora talco a la pared del molde para ayudar a la separación de ambos cuerpos ("Green body" y molde de yeso). Si se observa talco adherido en el green body, se elimina cuidadosamente con un pincel antes de proceder al sinterizado.

La Figura 3.20 muestra el programa de temperaturas seguido para sinterizar la cerámica SrCeZrYb en forma de crisol.

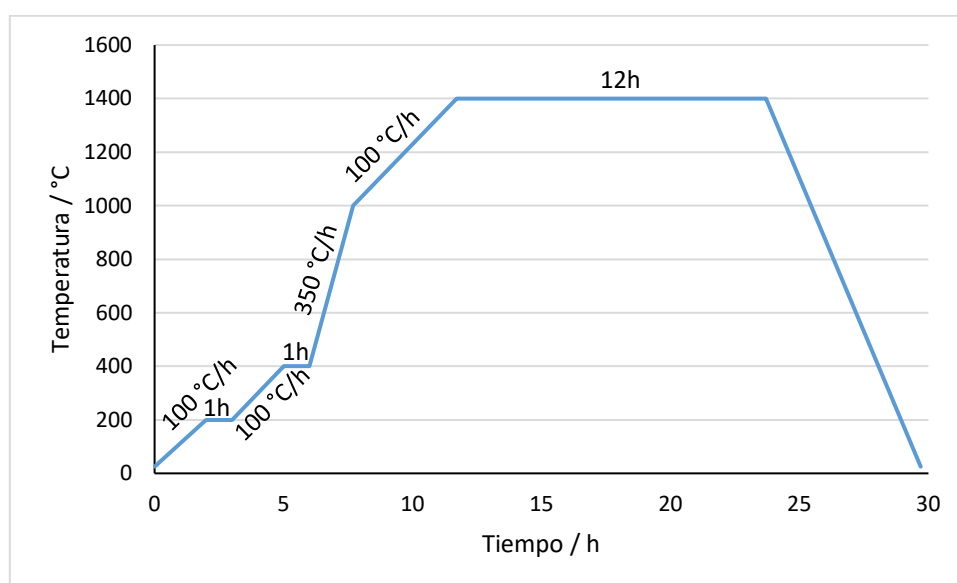


Figura 3.20 Programa de temperaturas usado para sinterizar la cerámica SrCeZrYb en forma de crisol.

Del mismo modo que con la cerámica BaCeY, se presenta la caracterización de los crisoles de SrCeZrYb. El cambio más sustancial respecto a la cerámica BaCeY es que, durante el proceso de

sinterizado, el tramo de calcinación de la materia orgánica es más lento. Debido a la mayor carga orgánica de la mezcla y a que el alcohol polivinílico descompone a 230 °C [170], se realiza una parada en la rampa de temperatura 200 °C. A esta temperatura la materia orgánica empezará a descomponer. Una hora después, se sigue aumentando la temperatura hasta 400 °C, con la misma velocidad de ascenso. Por otro lado, la rampa de temperatura de 400 °C a 1000 °C también disminuye. En este caso, se ha disminuido de 600 °C/h a 350 °C/h. Este ascenso de temperatura más lento se debe a que, al contener mayor cantidad de materia orgánica, el crisol es más susceptible a contener mayor número de poros, una vez sinterizado. Por lo tanto, interesa que haya una rampa lenta para que la densificación sea más controlada. Finalmente, para finalizar el sinterizado, la última rampa vuelve a ser de 100 °C/h hasta la temperatura de sinterizado.

Después del proceso de sinterizado se realiza la caracterización de los crisoles mediante un análisis visual macroscópico. En primer lugar, en la Figura 3.21, se muestra una fotografía de un crisol sinterizado a 1400 °C.



Figura 3.21 Crisol de SrCeZrYb sinterizado a 1400 °C.

Como se puede observar en la Figura 3.21, el crisol obtenido se ha deformado durante el proceso de sinterizado. Este resultado se debe, probablemente, a una temperatura de sinterizado demasiado elevada. Si la temperatura a la que se somete la cerámica es demasiado elevada su estructura puede colapsar, reblandecerse y deformarse[171]. Este problema puede solucionarse disminuyendo la temperatura aplicada para sinterizar la cerámica. Se decide, pues, disminuir la temperatura máxima del proceso de sinterizado hasta los 1300 °C. La Figura 3.22 muestra un crisol obtenido aplicando el nuevo programa de temperaturas.



Figura 3.22 Crisol de SrCeZrYb sinterizado a 1300 °C.

La Figura 3.22 muestra cómo, al haber disminuido la temperatura de sinterizado, el crisol cerámico se deforma menos que en el caso anterior. No obstante, se pueden observar grietas en la parte exterior de la estructura formada. Por esta razón, la posibilidad que estos defectos existan también en el interior de la cerámica es muy elevada. La presencia de estos defectos es

negativa para usar la cerámica como electrolito en estado sólido, ya que actúan como fases cristalinas distintas a la cerámica[165].

Se decide disminuir más la temperatura de sinterizado del crisol para reducir la posibilidad de generar defectos en la estructura. En concreto, se disminuye hasta los 1200 °C. La Figura 3.23 muestra uno de los crisoles obtenidos al sinterizar a esta temperatura.



Figura 3.23 Crisol de SrCeZrYb sinterizado a 1200 °C.

En la Figura 3.23 se puede observar que el crisol obtenido a 1200 °C no presente defectos visibles en su superficie exterior. Este hecho podría indicar que la temperatura de 1200 °C es la adecuada para sinterizar la cerámica SrCeZrYb. No obstante, para caracterizar la microestructura del crisol se deben realizar micrografías de la superficie cerámica para comprobar si existen, poros, grietas o defectos. La Figura 3.24 muestra micrografías SEM de crisoles de SrCeZrYb sinterizados a 1200 °C.

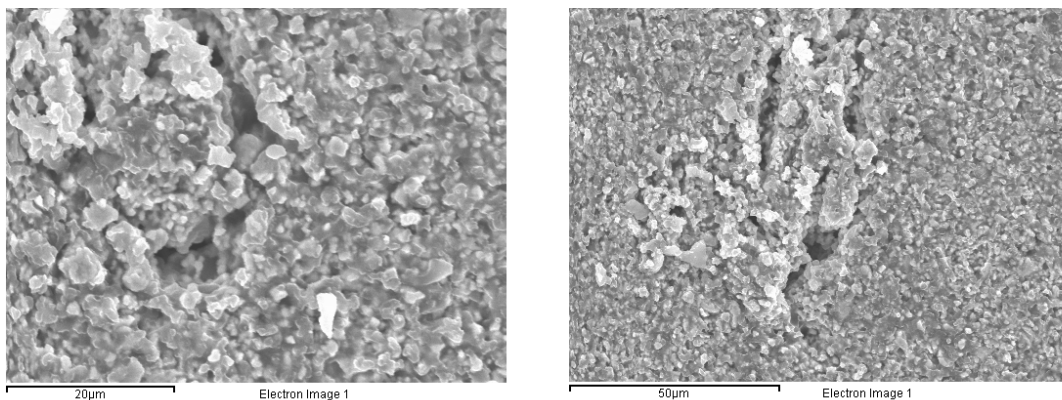


Figura 3.24 Micrografías SEM de un crisol de SrCeZrYb sinterizado a 1200 °C.

Las micrografías de la Figura 3.24 muestran que el sinterizado de la cerámica a 1200 °C no es completo. En ambas imágenes se observan defectos en la microestructura del crisol, ya sean poros o grietas. Estos defectos se deben, probablemente, a una temperatura insuficiente durante el proceso de sinterizado, que no llega a cerrar los poros formados durante el acercamiento de las partículas.

Se concluye, pues, que la cerámica SrCeZrYb presenta demasiadas dificultades como para obtener un crisol cerámico con las características deseadas. Los defectos observados por exceso o por falta de temperatura descartan esta cerámica para ser conformada y usada como electrolito en estado sólido.

3.1.3 Determinación de la conductividad iónica de los electrolitos sintetizados

La conductividad iónica es un parámetro clave en el desarrollo de electrolitos en estado sólido. Este parámetro está directamente relacionado con las características del electrolito como membrana selectiva del sensor del que formará parte. El valor de su conductividad iónica significará la facilidad que presenta el electrolito en hacer migrar los iones de interés a través suyo. Dicho de otra manera, la resistencia o impedancia que presenta frente a este paso de iones. Para valorar la impedancia que ofrece el electrolito se requiere medir su resistividad. La resistividad se define como la resistencia que opone el material al paso de corriente sin depender de sus dimensiones. Una vez determinada la resistividad, se calcula su inverso para obtener la conductividad.

La técnica más usada para determinar la conductividad de un material es el método de Van der Pauw. En función del número de puntos de contacto con la muestra el método de Van der Pauw se divide en dos técnicas: 4-point probe (4 puntos de contacto) y 2-point probe (2 puntos de contacto) [172]. A continuación, se describirán los principios de funcionamiento de ambas técnicas.

4-point probe

El 4-point probe es la técnica más completa a la hora de medir de resistividad de muestras de conductividad moderada y elevada. Es habitual, además, que los montajes comerciales que usan el método de Van de Pauw mediante 4-point probe también incorporen la opción de realizar medidas usando 2-point probe.

Van der Pauw demostró que existen dos resistencias características de un material: R_A y R_B asociadas a dos conexiones, como se muestra en la Figura 3.25 [173].

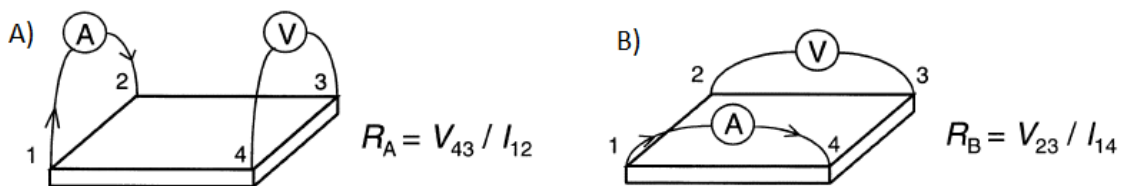


Figura 3.25 Método de Van der Pauw para determinar la conductividad de un film [173].

Como se muestra en la Figura 3.25 se colocan 4 contactos óhmicos infinitamente pequeños (para que interfieran lo mínimo posible en la medida) en los extremos de la lámina a estudiar. Idealmente, el material estudiado tendrá un grosor muy inferior al ancho y el largo de la pieza. A continuación, se mide el paso de corriente entre dos de los extremos y el potencial entre los otros dos extremos. De este modo, se puede determinar la resistencia de la pieza. En el caso de la Figura 3.25 A se obtendrá R_A o $R_{12,34}$ a partir de la ley de Ohm (ecuación 3.1).

$$R = \frac{V}{I} \quad [\text{Ec. 3.1}]$$

Donde R es la resistencia en Ω , V es la diferencia de potencial aplicada en V y I es la intensidad medida en A . En este caso, la diferencia de potencial sería la V_{43} y la intensidad sería I_{12} .

Si no se tiene la certeza que la muestra sea simétrica, se debe medir también la resistencia $R_{34,12}$ y calcular el promedio de ambos valores para obtener R_A (Resistencia del límite vertical). De manera análoga, se realizan las mismas medidas y cálculos ($R_{23,14}$ y $R_{12,23}$ en la Figura 3.25 B) para

obtener R_B (Resistencia del límite horizontal). Finalmente, R_A y R_B se relacionan con la resistencia del film (R_S) según dicta la ecuación de Van der Pauw (Ecuación 3.2) [172].

$$\exp\left(\frac{-\pi R_A}{R_S}\right) + \exp\left(\frac{-\pi R_B}{R_S}\right) = 1 \quad [\text{Ec. 3.2}]$$

Una vez conocida la resistencia del film R_S , se puede calcular la resistividad (ρ) como el producto de R_S y la distancia (d). Finalmente, la conductividad se calcula como el inverso de la resistividad.

Aunque este método es ampliamente utilizado para determinar la conductividad iónica de un material, el método de Van der Pauw 4-point probe está limitado a muestras que presenten las siguientes condiciones:

- Forma plana y con un grueso uniforme en todo el largo y ancho de la pieza.
- La muestra debe ser regular y no poder tener agujeros.
- La muestra debe ser homogénea e isotrópica
- El área de contacto debe ser al menos un orden de magnitud inferior al área de la muestra.

Cualquier desviación respecto de la idealidad (cumpliendo exhaustivamente con los 4 requisitos anteriores) se debe tener en cuenta a la hora de realizar el cálculo de resistividad. Es por ello por lo que se han desarrollado una serie de factores de corrección o FC (basados en datos experimentales). Estos factores de corrección son coeficientes que multiplican al cociente entre el potencial y la intensidad y que en el caso ideal serán iguales a 1. En la Ecuación 3.3 se muestra el cálculo de la resistencia del film teniendo en cuenta los factores de corrección más habituales.

$$R_S = FC_{Grueso} \cdot FC_{Geometria} \cdot FC_{Temperatura} \cdot \frac{V}{I} \quad [\text{Ec. 3.3}]$$

Estos factores de corrección son adimensionales y habitualmente dependen del grueso de la muestra, de su geometría y de la temperatura de trabajo.

Para el caso del grueso, el FC se considera despreciable si el cociente entre grueso (t) y el espaciado entre los contactos óhmicos (S) es inferior o igual a 0,4. Así pues, en estos casos el FC será igual a 1. Para cocientes entre 0,4 y 3,45 el FC se calcula según la Ecuación 3.4 (ecuación experimental).

$$FC_{Grueso} = \frac{1}{D\left(\frac{t}{S}\right)} \cdot \frac{1,3863}{\left(\frac{t}{S}\right)} \quad [\text{Ec. 3.4}]$$

Donde

$$D\left(\frac{t}{S}\right) = 1 + 2 \sum_{n=1}^M \left\{ \left[\frac{1}{4} + \left(n \cdot \frac{t}{S}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - \left[1 + \left(n \cdot \frac{t}{S}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} + \sum_{n=M+1}^N \left[\frac{3}{4} \cdot \left(\frac{1}{n \cdot \frac{t}{S}}\right)^3 - \frac{45}{54} \cdot \frac{3}{4} \cdot \left(\frac{1}{n \cdot \frac{t}{S}}\right)^5 + \frac{315}{512} \cdot \left(\frac{1}{n \cdot \frac{t}{S}}\right)^7 \right] \quad [\text{Ec. 3.5}]$$

Donde M es un entero ($2 \cdot 1/(t/S)+1$) y N es el valor menor de n en que el incremento en el segundo sumatorio de la ecuación es menor a 10^{-5} .

Para cocientes de t/S superiores a 3,45 la ecuación utilizada para determinar el factor de corrección de grueso es la mostrada en la Ec. 3.6.

$$FC_{Grueso} = 2 \cdot \frac{\ln(2)}{\left(\frac{t}{S}\right)} \quad [\text{Ec. 3.6}]$$

El factor de corrección según la geometría de la muestra se aplica siempre que los espaciados entre los contactos óhmicos no sean constantes o en el caso de que uno de los extremos de la muestra no sea conductor. Para calcularlo primero deben medirse las resistencias R_A y R_B y luego incorporarlas a la Ecuación 3.7.

$$FC_{Geometría} = -14,696 + 25,173 \cdot \left(\frac{R_A}{R_B}\right) - 7,872 \cdot \left(\frac{R_A}{R_B}\right)^2 \quad [\text{Ec. 3.7}]$$

Esta ecuación será válida sólo si la longitud del extremo no conductor es superior a 3 veces el espaciado de los contactos (hecho que ocurrirá en la mayoría de los casos en que se utilice la técnica 4-point probe).

Finalmente, el tercer factor (FC según la temperatura) corrige la temperatura hasta temperatura ambiente (23 °C), según la Ecuación 3.8.

$$FC_{Temperatura} = (1 - TCR \cdot (T - 23)) \quad [\text{Ec. 3.8}]$$

Donde T es la temperatura de la medida en °C y TCR es un valor corrector que varía entre un 0,01% y un 6% para cada grado y que se puede consultar en la norma ASTM F84-99.

Como se puede observar después de esta descripción, toda variación de la muestra respecto a la idealidad (área circular plana e infinita) supone un incremento en la dificultad de la medida de la conductividad. Es por ello, que según el tipo de muestra a analizar la técnica de medida varíe ligeramente [174].

Una de las grandes desventajas que presenta esta técnica de medida se trata de una razón práctica, ya que no existen dispositivos comerciales para realizar las medidas de conductividad a temperaturas elevadas (ya que las cerámicas sintetizadas presentan conductividad iónica a temperaturas por encima de 300 °C). Los dispositivos comerciales existentes están diseñados para medir conductividades de semiconductores a baja temperatura, como el silicio. Es por ello por lo que se decidió adquirir dos cabezales de cuatro puntas comerciales y diseñar un sistema de calefacción para que dañara lo mínimo posible ambos dispositivos. Los dispositivos adquiridos fueron: la "probe 4PP HT4-JBT08550" con recubrimiento Macor® suministrado por la empresa Microworld y la "Jandel Macor Probe" suministrada por la empresa Euris. En la Tabla 3.5 se pueden observar las especificaciones de los dos dispositivos.

Tabla 3.5 Especificaciones técnicas de los dispositivos 4PP HT4-JBT08550 y Jandel Macor Probe.

Cabezal	4PP HT4-JBT08550	Jandel Macor Probe
Radio de las puntas	254 μm	100 μm
Material de las puntas	Carburo de tungsteno	Carburo de tungsteno
Espaciado entre las puntas	1,27 mm	1 mm
Presión del muelle	180 g	100 g
Conexiones eléctricas	4 conectores	4 conectores
Longitud del cable eléctrico	90 cm	40 cm

A modo de ejemplo, a continuación, se describirá el desarrollo del sistema de calefacción y los resultados obtenidos con el cabezal 4PP HT4-JBT08550. En la Figura 3.26 se muestra una imagen de su estructura.



Figura 3.26 Dispositivo 4PP HT4-JBT08550.

Para comprobar el funcionamiento del dispositivo de medida de conductividad se realizaron ensayos de medida previos a los de las cerámicas sintetizadas. Concretamente, se midió la conductividad de una oblea de silicio comercial tipo p (Sigma Aldrich, Ref: 647675-1EA) a temperatura ambiente. Para ello se siguió el procedimiento descrito en la l'ASTM F1529-97, aplicando una intensidad de 0,5 mA durante 60 segundos y una intensidad de -0,5 mA durante otros 60 segundos con un potencióstato Solartron ST 1286. Los valores de intensidad escogidos se deben a las características de la oblea de silicio utilizada. Debido a su conductividad teórica, calculada por el fabricante, se debía aplicar un rango de intensidades específicas.

Dicha intensidad se aplicó entre las dos puntas externas de cabezal. A la vez, se midió la diferencia de potencial entre las dos puntas internas del dispositivo. El hecho de realizar las medidas cambiando el signo de la intensidad permite conocer si las 4 puntas están clavadas en la muestra de manera simétrica. En la Figura 3.27 se muestra el resultado del ensayo realizado.

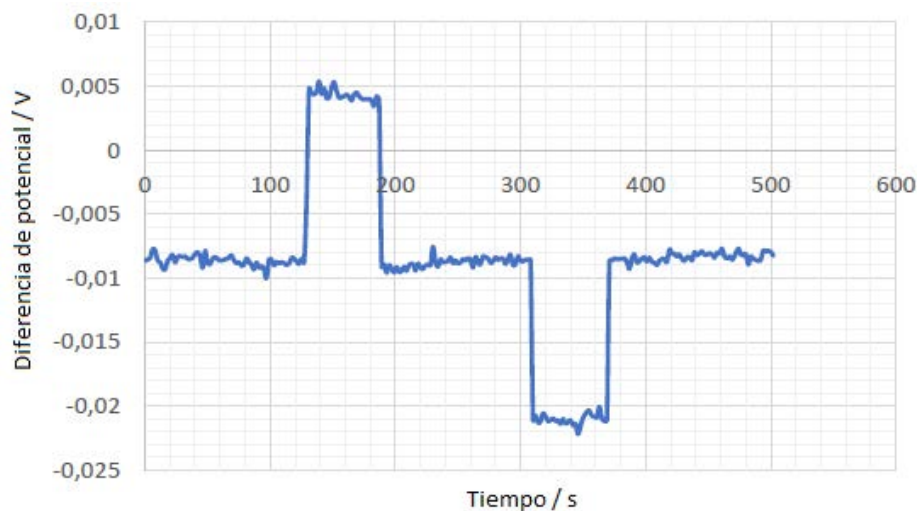


Figura 3.27 Medida de conductividad de una oblea de silicio tipo p con el método de las 4 puntas.

Como se puede observar en la Figura 3.27 se aplicaron 0,5 mA de intensidad después de 120 segundos de empezar el ensayo. Seguidamente, se aplicó dicha intensidad durante 60 segundos y se volvió a esperar 120 segundos. Finalmente, se aplicaron -0,5 mA durante otros 60 segundos. Los resultados obtenidos en el ensayo demuestran que el cabezal comercial funcionaba adecuadamente, ya que las alturas de los dos pulsos de intensidad aplicados fueron equivalentes (alrededor de los 10 mV).

Una vez realizada esta comprobación, se prosiguió a medir la conductividad iónica de las cerámicas sintetizadas. Para ello, se pusieron en contacto las 4 puntas del cabezal con una

pastilla, soportada sobre una resistencia calefactora que permitía el calentamiento de la muestra. La resistencia calefactora constaba de una barra de cobre cubierta por una resistencia de tipo abrazadera de 1,5 W suministrada por Sanara S.A. Dicha resistencia se conectó a un termopar tipo J, situado cerca de la cerámica, y se controlaba la temperatura a través de unos controladores de PID (Fuji PXR4). Ya que la calefacción solamente se producía desde abajo el cabezal no debería sufrir daños por la temperatura.

Para conseguir la atmosfera deseada (10% de H₂ en Argón) se diseñó un sistema de confinamiento que permitía la entrada de la atmosfera deseada y el desplazamiento del oxígeno presente. En primer lugar, se mecanizó una brida metálica de acero inoxidable 304 (Lesker, Ref: VPZL-463) en la que se realizan tres orificios. La función de dichos orificios fue: entrada de la atmosfera deseada, introducción de un termopar e introducción del cabezal de medida de la conductividad. En la Figura 3.28 se muestra la brida mecanizada.

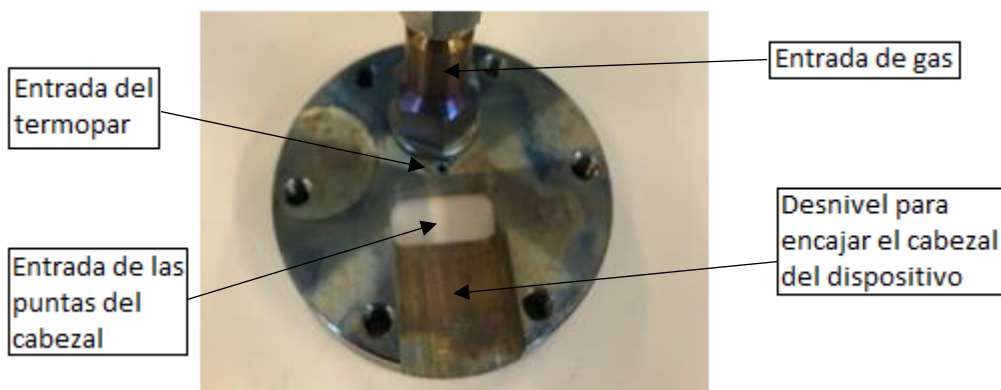


Figura 3.28 Brida de confinamiento del sistema.

La entrada de gas al sistema se controló mediante un controlador de caudal másico Bronkhorst EL-FLOW. El gas introducido se trata de una mezcla comercial de hidrógeno al 10% en Argón (Varigon H10, Abelló Linde). El cabezal de medida se sujetaba y desplazaba mediante un sistema mecánico con un brazo articulado que permitía encajar las puntas en el orificio adecuado. En la Figura 3.29 se muestra el sistema diseñado.



Figura 3.29 Sistema de confinamiento diseñado.

Como se puede observar la Figura 3.29 el sistema quedaba fijado mediante unas pinzas metálicas para impedir el movimiento de la brida, el cabezal o la pastilla. Además, se introdujo un disco de grafoil perforado para impedir el enfriamiento de la muestra. Finalmente, se colocó una lámina de nitruro de aluminio (4 cm de diámetro y 0,03 cm de grueso, de Goodfellow Ref: 700-824-67) entre la pastilla cerámica y la resistencia calefactora para impedir el contacto eléctrico entre material metálico de la resistencia y la cerámica.

Para medir la conductividad de las cerámicas se decidió realizar un ensayo parecido al de la oblea de silicio, pero disminuyendo la intensidad aplicada. En concreto, el programa consistía en:

- Medir la diferencia de potencial sin aplicar intensidad durante 120 segundos.
- Aplicar $-5 \cdot 10^{-7}$ A durante 60 segundos.
- Medir la diferencia de potencial sin aplicar intensidad durante 120 segundos.
- Aplicar $5 \cdot 10^{-7}$ A durante 60 segundos.
- Medir la diferencia de potencial sin aplicar intensidad durante 120 segundos.

El primer ensayo realizado, con una pastilla cerámica de BaCeY a 600 °C obtuvo los resultados mostrados en la Figura 3.30.

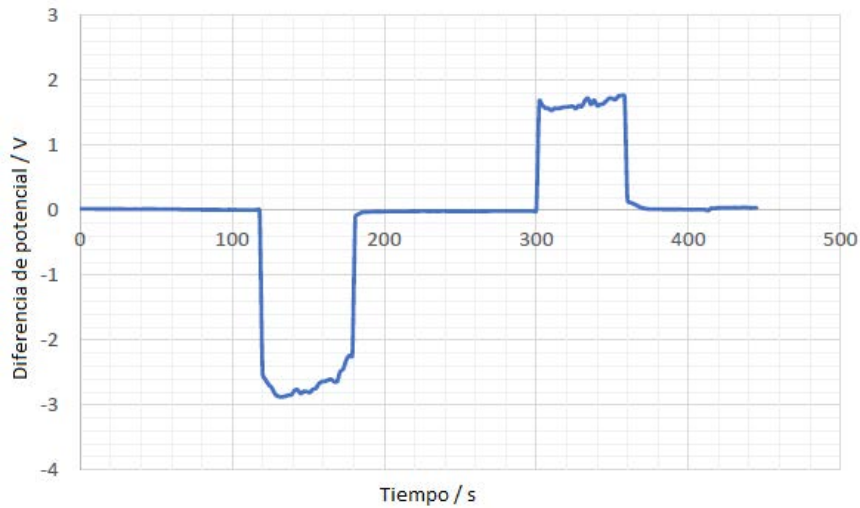


Figura 3.30. Medida de la conductividad iónica de una pastilla de BaCeY a 600 °C con el método de las 4 puntas.

Como se puede observar en la Figura 3.30 la altura de los pulsos de diferencia de potencial no son equivalentes al aplicar la intensidad a signos opuestos. En primer lugar, al aplicar $-5 \cdot 10^{-7}$ A la diferencia de potencial alcanza prácticamente los -3 V. En cambio, al aplicar $5 \cdot 10^{-7}$ A la diferencia de potencial no supera los 2 V. Esta diferencia entre ambos valores indica que las 4 puntas del cabezal no fueron clavadas de forma igual sobre la pastilla de muestra. Por lo tanto, los resultados obtenidos en el ensayo realizado no pueden ser usados para calcular la conductividad iónica de la cerámica.

Se repitió el ensayo en diversas ocasiones y en ninguna de ellas se obtuvieron resultados válidos. Además, al calcular la conductividad con algunos de los valores obtenidos se obtenían resultados muy inferiores a los teóricos (alrededor de 3 órdenes de magnitud). Estos hechos condujeron a pensar que el dispositivo podría haber sido dañado durante los ensayos, razón por la cual no se podrían obtener resultados adecuados. Por ello, se analizó el estado del cabezal y se comprobó que los muelles internos que sujetaban las 4 puntas habían sido quemados durante las experiencias a alta temperatura. La Figura 3.31 muestra el estado de las puntas después de varios ensayos.



Figura 3.31. Dispositivo comercial de medida de conductividad después de realizar ensayos a alta temperatura.

Como se puede observar en la Figura 3.31, las puntas del dispositivo no presentan la misma altura. Este hecho se debe a que los muelles que permiten clavar las puntas a la cerámica han sido dañados y no realizan el trabajo de fuerza adecuado. Debido a que el estado del cabezal no

permitía realizar las medidas de conductividad de una forma adecuada se descartaron los resultados obtenidos en los ensayos. Probablemente, tiempos de exposición más cortos podrían haber impedido la inutilización de los muelles. No obstante, la complejidad de obtener resultados válidos habría aumentado ostensiblemente.

A falta de más dispositivos comerciales se decidió desarrollar un método alternativo para poder medir la conductividad iónica de las cerámicas sintetizadas.

2-point probe

Este es un método más simple que el 4-point probe. Se trata del método más usado para determinar conductividades de muestras de conductividad moderada o baja. Este hecho se debe a que es un método de sencilla aplicación. También se suele usar en muestras pequeñas donde el método de 4 puntas no sería viable.

Las muestras analizadas con esta técnica suelen tener forma de disco o pastilla de poco grueso. Otra característica de dichas muestras es que no pueden ser conductoras eléctricas si no que deben ser semiconductoras. De lo contrario, la conductividad iónica quedaría oculta en la señal.

El funcionamiento de esta técnica es el mostrado en la Figura 3.32.

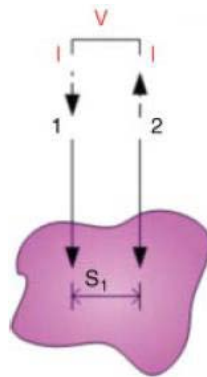


Figura 3.32 Método 2-point probe para medir la conductividad de una muestra.

En este método se colocan 2 puntas sobre la superficie de la muestra, separadas por un espaciado S (S_1 en la Figura 3.32). Se aplica un voltaje entre ambas y se mide el corriente que circula entre ellas. Gracias a ello se puede calcular la resistencia usando la Ecuación 3.9.

$$R_{total} = \frac{V}{I} = 2R_C + 2R_{sp} + R_S \quad [\text{Ec. 3.9}]$$

Donde R_C es la resistencia generada por el contacto entre las puntas y la superficie, R_{sp} es la resistencia generada por el paso de corriente en la superficie y R_S es la resistencia del material en la superficie.

Para medidas de materiales con resistividades elevadas ($1 \text{ M}\Omega/\text{sq}$) las resistencias inducidas R_C y R_{sp} son despreciables. Por lo tanto, para calcular la resistencia de la pieza se utiliza directamente la ley de Ohm.

Una alternativa al funcionamiento mostrado en la Figura 3.32 y que es el más comúnmente usado para realizar medidas de conductividad iónica es el mostrado en la Figura 3.33.

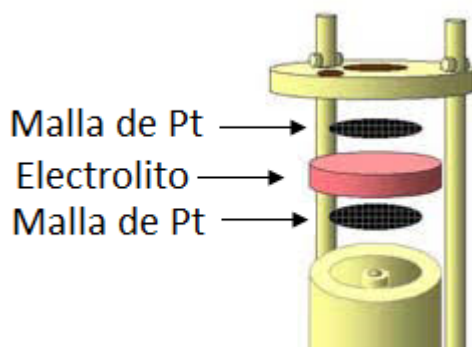


Figura 3.33 Montaje experimental de medida de conductividad iónica [175].

Mediante este montaje se coloca un contacto óhmico en cada una de las caras de la muestra de manera que se determina la conductividad a través del grueso de la pieza. Al aplicar un voltaje determinado entre ambas caras se genera una intensidad de corriente que dependerá de la resistencia del material. Dicha resistencia se utilizará para calcular la resistividad de la muestra.

En el presente Trabajo se ha decidido utilizar un sistema de dos polos, basado en métodos de determinación de conductividad parecidos al de la Figura 3.33. Estos métodos de determinación presentan diversas ventajas frente a otros sistemas. Un ejemplo es la capacidad para ser usados en sistemas a alta temperatura. La versatilidad de su diseño hace que puedan ser usados de la manera más conveniente en cada caso. Si bien es verdad que presentan limitaciones en cuanto a la conformación del electrolito, éstas pueden ser solventadas fabricando pastillas de diámetro y grueso conocido con el electrolito a analizar.

En los ensayos realizados se aplica una diferencia de potencial conocida al electrolito y se registra una intensidad de corriente. La intensidad medida dependerá de la conductividad iónica del electrolito expuesto a una atmosfera del analito de interés (en este caso, hidrógeno). En función de los parámetros del electrolito (como el área activa, el grosor, los límites de grano o las dislocaciones) los valores de intensidad registrados también variarán. La resistencia calculada puede relacionarse con la resistividad de la cerámica mediante la Ecuación 3.10.

$$\rho = R \frac{A}{t} \quad [\text{Ec. 3.10}]$$

Donde ρ es la resistividad en $\Omega \cdot \text{cm}$, R es la resistencia calculada en Ω , A es la superficie de la pastilla cerámica en cm^2 y t es el grosor de la pastilla en cm . Una vez conocida la resistividad del electrolito es posible conocer su conductividad realizando el inverso del valor obtenido.

El montaje diseñado se basa en diversos ensayos extraídos de bibliografía [176–178]. En este ensayo se platinan las dos caras de una pastilla de electrolito y se une a un tubo de alúmina mediante cemento cerámico. La Figura 3.34 muestra un esquema de la zona cercana al electrolito.

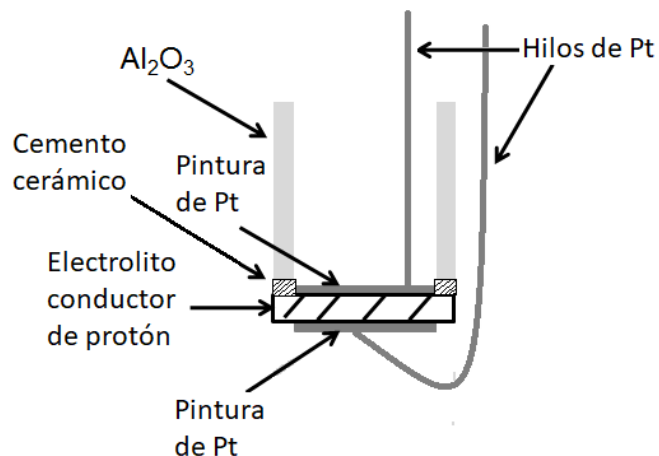


Figura 3.34 Esquema de la zona cercana al electrolito del sensor.

En la Figura 3.34 se puede observar como el electrolito en forma de pastilla está unido a un tubo de alúmina (Al-23 alumina tubes, Ref: 30076, Alfa Aesar), de 16 mm de diámetro, mediante cemento cerámico (Zircon potting cement 13R, Glassbond). El electrolito está recubierto por ambas caras con pintura de platino (Platinum ink for ceramic substrates, Alfa Aesar, Ref: 43653). Ambas caras de la pastilla se conectan a un potencióstato/galvanostato mediante hilos de platino (Platinum wire, 0,5 mm dia, Ref: 10286, Alfa Aesar 99,95%). El esquema del montaje experimental usado para medir la conductividad de los dos electrolitos sintetizados se muestra en la Figura 3.35.

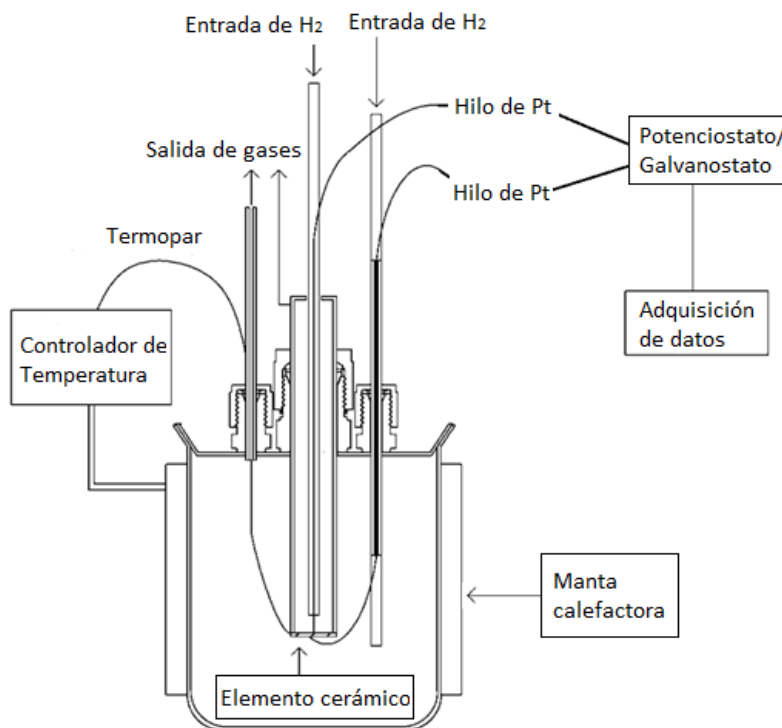


Figura 3.35 Montaje experimental para medir la conductividad de los electrolitos conductores de protón.

En la Figura 3.35 se muestra como el tubo de alúmina se sitúa en el interior de un reactor de acero inoxidable. El sistema se calienta a la temperatura deseada mediante una resistencia eléctrica tipo abrazadera (1500 W, de la empresa Sanara S.A.) y un controlador de temperatura tipo PID (Fuji PXR4) con un termopar tipo K. En el interior del reactor y del tubo de alúmina con

el elemento cerámico se introduce una mezcla de gas de cobertura de hidrógeno al 10% en argón (Varigon H10, Abelló Linde). Los caudales de entrada de los gases son de 250 ml/min. Estos caudales se controlan mediante controladores de caudal másico Bronkhorst EL-FLOW.

Para realizar las medidas de conductividad se fija la temperatura de trabajo (de 450 °C a 700 °C, con intervalos de 50 °C) y se aplica una diferencia de potencial entre las dos caras de la pastilla cerámica para poder medir la intensidad que circula a través de ella. La diferencia de potencial aplicada ha sido de 5 V. El equipo usado es un potencióstato/galvanostato Solartron 1286.

A continuación, se describen los resultados obtenidos para cada uno de los electrolitos conductores de protón sintetizados.

3.1.3.1 Cerámica $BaCe_{0,6}Zr_{0,3}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ (BaCeY)

Para determinar la conductividad de la cerámica BaCeY se conforma el electrolito en forma de pastilla. Dicha pastilla tiene 13 mm de diámetro, por lo tanto, 1,33 cm² de área geométrica y 1,92 mm de grueso. Gracias a estos dos parámetros es posible calcular la resistividad del electrolito mediante la Ecuación 3.10. La resistencia de dicha ecuación habrá sido calculada previamente mediante la Ecuación 3.1, ya que el voltaje aplicado es conocido (5 V) y la intensidad registrada se extrae de los ensayos realizados. El ensayo realizado consiste en registrar la intensidad generada al aplicar 5 V al electrolito a diferentes temperaturas en una atmosfera de hidrógeno al 10% en Argón. Posteriormente, el valor obtenido a cada temperatura se utiliza para calcular la resistividad del electrolito.

En la Figura 3.36 se observa el registro de intensidad obtenido al aplicar 5 V a una pastilla cerámica de BaCeY a diferentes temperaturas.

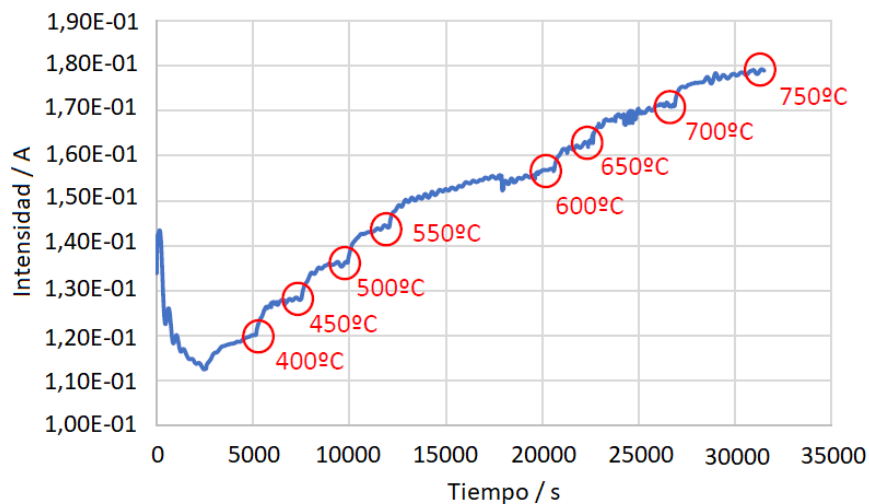


Figura 3.36. Registro de la intensidad medida a diferentes temperaturas al aplicar 5 V a una pastilla de BaCeY en una atmosfera de H₂ al 10%.

Como se puede observar en la Figura 3.36, el ensayo de determinación de la conductividad se ha realizado en continuo. La intensidad medida registra un incremento de su valor cada vez que la temperatura de trabajo aumenta. En la Figura se marcan mediante círculos los valores de intensidad que fueron utilizados para calcular la resistencia del electrolito a cada temperatura. Los valores de resistencia obtenidos mediante la ley de Ohm (Ec. 3.1) se usaron, seguidamente, para calcular la resistividad del electrolito con la Ecuación 3.10. Los valores de resistividad obtenidos a cada temperatura se compararon con valores extraídos de bibliografía. En la Figura

3.37 se muestra la comparación entre la resistividad medida de una pastilla de BaCeY a diferentes temperaturas aplicando 5 V y la resistividad de la misma cerámica publicada en bibliografía [89,179].

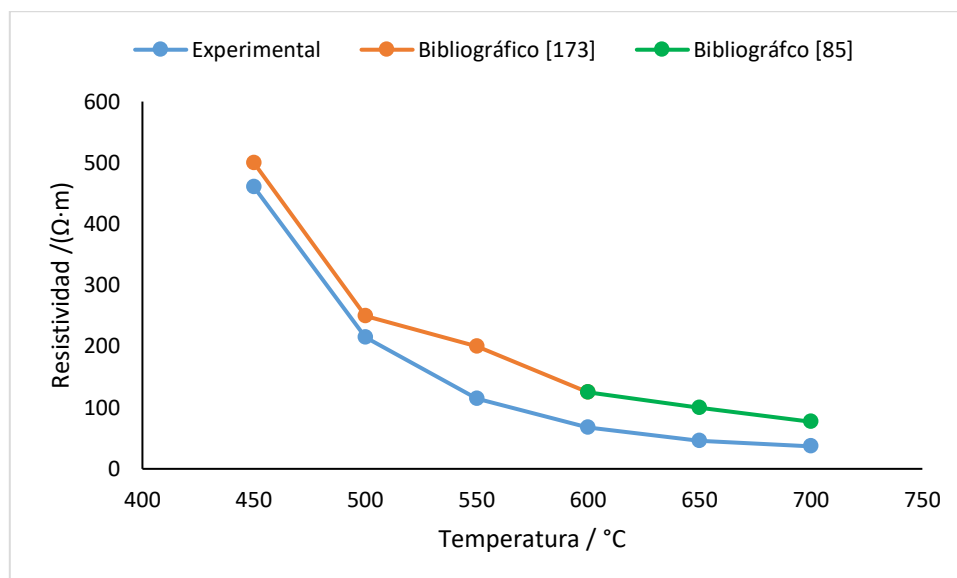


Figura 3.37 Comparación de la resistividad de una pastilla de BaCeY a diferentes temperaturas aplicando 5 V y su comparación con datos bibliográficos.

Como se puede observar en la Figura 3.37, la resistividad de las pastillas cerámicas depende de la temperatura a la que se encuentra. Concretamente, cuanto mayor sea la temperatura de trabajo, menor es la resistividad de la cerámica. No obstante, la disminución de la resistividad a partir de los 500 °C es menos pronunciada que en las temperaturas anteriores. Este dato es interesante ya que la temperatura de trabajo de las TBMs estará alrededor de estos 500 °C. Por lo tanto, la temperatura de trabajo del sensor permitirá que el electrolito trabaje en unas condiciones de alta conductividad iónica. Por otro lado, si se comparan los valores de resistividad obtenidos y los extraídos de bibliografía, se observa que la tendencia de ambas series de datos es la misma. La desviación que existe entre sus valores se debe probablemente a diferencias en la microestructura de la pastilla, como el número y el tamaño de los límites de grano, los poros u otros defectos. Estas desviaciones, no obstante, no son significativas, ya que si se compara el valor de conductividad obtenido, por ejemplo a 500 °C ($4,6 \times 10^{-3}$ S/cm) y a 700 °C ($2,7 \times 10^{-2}$ S/cm), con valores presentados en bibliografía ($4,6 \times 10^{-3}$ S/cm a 500 °C [179] y $1,3 \times 10^{-2}$ S/cm a 700 °C [89]) se comprueba que ambos valores se encuentran en los mismos órdenes de magnitud, con desviaciones no superiores a los 14 mS/cm.

3.1.3.2 Cerámica $Sr(Ce_{0,9}Zr_{0,1})_{0,95}Yb_{0,05}O_{3-\alpha}$ (SrCeZrYb)

Par determinar la conductividad de la cerámica SrCeZrYb se ha realizado un ensayo análogo al de la cerámica BaCe.Y. En este caso, las pastillas cerámicas usadas presentaban un área geométrica de 1,33 cm² y un grueso de 0,96 mm. Del mismo modo que en el ensayo anterior, el electrolito se encontraba en una atmosfera de hidrógeno al 10% en argón y se le aplicó una diferencia de potencial de 5 V. Mediante las ecuaciones 3.1 y 3.2 la resistividad de la cerámica a diferentes temperaturas pudo ser determinada.

En la Figura 3.38 se observa el registro de intensidad obtenido al aplicar 5 V a una pastilla cerámica de SrCeZrYb a diferentes temperaturas.

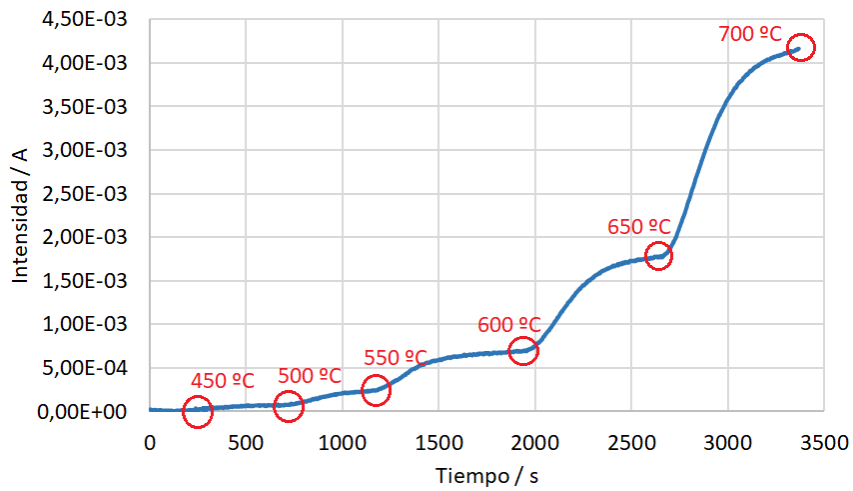


Figura 3.38. Registro de la intensidad medida a diferentes temperaturas al aplicar 5 V a una pastilla de SrCeZrYb en una atmosfera de H₂ al 10%.

En la Figura 3.38 se observa como la intensidad registrada durante el ensayo aumenta cada vez que la temperatura de trabajo se incrementa. Del mismo modo que en la determinación de la conductividad de la cerámica BaCeY, en esta Figura se marcan, mediante círculos rojos, los valores de intensidad usados para calcular la resistencia de la cerámica a cada temperatura (usando la Ley de Ohm, Ec. 3.1). Posteriormente, los valores de resistividad obtenidos son utilizados para calcular la resistividad (Ec. 3.2). Los resultados de resistividad calculados se comparan, finalmente, con valores extraídos de bibliografía. A continuación, en la Figura 3.39, se presenta los resultados obtenidos y su comparación con valores bibliográficos de resistividad de la cerámica sintetizada. Los datos bibliográficos se extraen del artículo publicado por *Zhang et al.* [164].

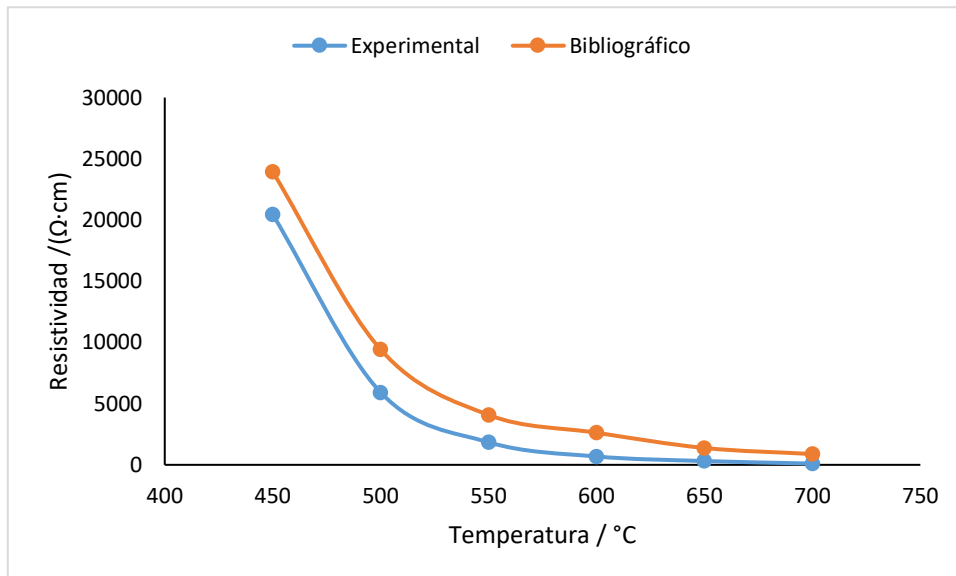


Figura 3.39 Resistividad de una pastilla de SrCeZrYb a diferentes temperaturas aplicando 5 V y su comparación con datos bibliográficos.

La Figura 3.39 muestra un perfil similar al que se mostraba la Figura 3.37 para la cerámica BaCeY. La resistividad de la cerámica SrCeZrYb decae a medida que aumenta la temperatura de trabajo. Además, a partir de los 500 °C, el descenso de la resistividad es menor. De nuevo, la tendencia

de ambas series de datos (experimental y bibliográfico) es muy parecida. Las diferencias entre sus valores pueden explicarse por diferencias microestructurales de las cerámicas. Si se comparan los valores de conductividad obtenidos a 500 °C ($1,7 \times 10^{-4}$ S/cm) y a 700 °C ($9,6 \times 10^{-3}$ S/cm) con los valores bibliográficos [164] a las mismas temperaturas ($1,1 \times 10^{-4}$ S/cm a 500 °C y $1,1 \times 10^{-3}$ S/cm a 700 °C) se comprueba que las desviaciones entre ellos no superan los 8,5 mS/cm. Este hecho demuestra que los ensayos realizados presentan resultados satisfactorios.

Al comparar los valores obtenidos para las dos cerámicas, se observa que la cerámica BaCeY presenta una mayor conductividad iónica de protón que la cerámica SrCeZrYb. Este hecho se demuestra a todas las temperaturas probadas, tanto experimentalmente como bibliográficamente. Estos resultados dan a la cerámica BaCeY mejores prestaciones para ser usada como electrolito en estado sólido en sensores de hidrógeno, ya que, previsiblemente, debería dar mayor señal que la cerámica SrCeZrYb para una misma concentración de hidrógeno.

Una vez la conductividad iónica de protón de los electrolitos ha sido comprobada, se empieza el proceso de desarrollo de los sensores de hidrógeno basados en dichos electrolitos en estado sólido. En el apartado siguiente se describe el desarrollo de los sensores y se discuten los resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos realizados usando ambas cerámicas como electrolito en estado sólido.

3.1.4 Ensayos electroquímicos con sensores de hidrógeno

En este apartado se muestran y discuten los resultados de los ensayos potenciométricos y amperométricos realizados. En primer lugar, se describen los potenciométricos, dividiéndolos por temperatura de trabajo. En segundo lugar, se presentan los resultados de los ensayos amperométricos. En este caso, además de dividirlos por temperatura también se distinguen por electrolito, por diferencia de potencial aplicada entre los electrodos del sensor y por el tipo de conformación del electrolito en estado sólido.

Para diseñar el montaje experimental donde se realizarán los ensayos, en primer lugar, se debe unir el electrolito conformado a un tubo de alúmina (Al-23 alumina tubes, Ref: 30076, Alfa Aesar) de 16 mm de diámetro. El material usado para sellar dicha unión depende del conformado del electrolito. Si el electrolito tiene forma de pastilla se ha usado un cemento cerámico comercial (Zircon potting cement 13R, Glassbond). Por otro lado, cuando el electrolito ha sido conformado como crisol se ha usado un cemento vítreo, desarrollado en el propio laboratorio de Métodos Electrométricos[180]. Este sellante vítreo está compuesto de: 35% (p/p) de Al_2O_3 (Reagenzien Merck), 22,5% (p/p) de vidrio pyrex en polvo, 22,5% (p/p) de vidrio normal en polvo y 20% (p/p) de $NaAlO_2$ (Alfa Aesar). La mezcla de estos componentes debe humectarse y aplicarse entre el tubo de alúmina y el crisol cerámico. Una vez seca, se calienta a 70 °C durante 12 horas y después se sinteriza a 1200 °C durante 30 minutos.

A partir de la unión de la cerámica conductora con el tubo de alúmina se construye todo el montaje experimental de los sensores de hidrógeno. El elemento cerámico debe estar platinado por ambas caras para que sea conductor eléctrico. Para ello se aplica la pintura Platinum ink for ceramic substrates (Alfa Aesar, Ref: 43653) y se calcina a 500 °C para eliminar la carga orgánica. Una vez platinado se cierra circuito eléctrico en el sensor empleando hilos de platino (Platinum wire, 0,5 mm dia, Ref: 10286, Alfa Aesar 99,95%).

El tubo de alúmina unido al electrolito en estado sólido se introduce en un reactor. Los materiales usados y las conexiones eléctricas son las mismas que en los montajes descritos en las Figuras 3.34 y 3.35.

Durante los ensayos electroquímicos se ha trabajado en dos configuraciones (potenciométrica y amperométrica) y a diferentes temperaturas y condiciones de operación (Presión parcial de hidrógeno, voltaje aplicado, etc.). En los apartados siguientes se describen las principales diferencias operacionales de los sistemas diseñados en función de la configuración del sensor.

3.1.4.1 Configuración potenciométrica

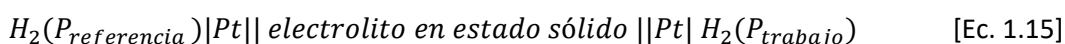
En esta configuración se decide que la cara interior del elemento cerámico (corresponde al interior del tubo de alúmina) sea el electrodo de referencia y la exterior el de trabajo. Dentro del reactor se introduce gas de cobertura (la composición se fija según convenga, Ar o H₂ diluido en Ar) que se controla mediante controladores de caudal másico (EL-FLOW, Bronkhorst). De la misma manera, el contenido de gas del electrodo de referencia (en el interior del sensor) también se controla mediante controladores de caudal másico (EL-FLOW, Bronkhorst). Para conseguir las concentraciones deseadas de hidrógeno en ambos electrodos se mezclan cantidades conocidas de argón de alta pureza (99,9992%, Carburos metálicos) e hidrógeno al 10% en argón (Varigon H10, Abelló Linde). El caudal total de gas en cada electrodo se mantiene constante a 200 ml/min. Para fijar la presión parcial de hidrógeno en el electrodo de trabajo, se diluye una mezcla comercial de hidrógeno al 10% con Ar para que la suma de ambos caudales sea 200 ml/min. A modo de ejemplo, la Tabla 3.6 presenta una relación entre la presión parcial de hidrógeno y las mezclas de gas que se deben realizar para conseguir las.

Tabla 3.6 Relación entre las presiones parciales usadas en los ensayos potenciométricos y los caudales de gas usados para conseguir las.

Presión parcial de hidrógeno	Caudal de Argón de alta pureza	Caudal de Varigon H10
20 mbar	160 ml/min	40 ml/min
15 mbar	170 ml/min	30 ml/min
10 mbar	180 ml/min	20 ml/min
5 mbar	190 ml/min	10 ml/min

Para evaluar el funcionamiento del sensor se fija la presión parcial de hidrógeno (o presión parcial) en el electrodo de referencia a 20 mbar y se mide la diferencia de potencial entre los electrodos. En el electrodo de trabajo se varía la presión parcial de hidrógeno (ver Tabla 3.6) cada cierto tiempo y se compara el valor de voltaje medido por el sensor y el valor calculado por la Ecuación de Nernst. Estas diferencias de potencial se miden con un voltímetro de alta impedancia Solartron SI 7061.

En esta configuración el sensor funciona a circuito abierto. Al no haber conexión eléctrica entre los dos compartimentos del sensor, la señal que devuelve el dispositivo es la diferencia de potencial entre sus electrodos. De hecho, el sensor funciona como una pila de concentración. El esquema de dicha pila sería el mostrado en la Ecuación 1.15 (en la introducción).



Los resultados mostrados en este apartado comparan la diferencia de potencial medida entre los dos electrodos del sensor con los valores calculados mediante la ecuación de Nernst.

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \quad [\text{Ec. 1.16}]$$

Conociendo los valores P_1 y P_2 (Presión parcial de hidrógeno en el electrodo de referencia y Presión parcial de hidrógeno en el electrodo de trabajo) se puede calcular que diferencia de potencial debería medir el sensor. Este valor se puede comparar con el voltaje medido experimentalmente.

La Figura 3.40 muestra, de manera esquemática, el sensor cuando opera en modo potenciométrico.

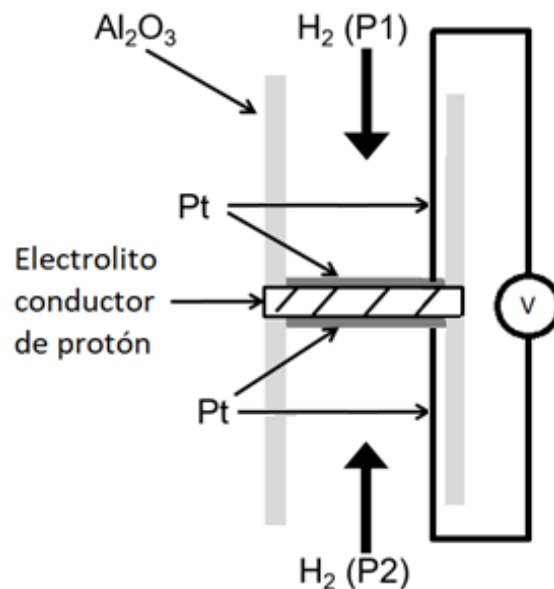


Figura 3.40. Esquema del sensor.

En la Figura 3.40 se observa como el sensor contiene dos compartimentos (Electrodo de referencia y de trabajo) con presiones parciales de hidrógeno distintas. Gracias al electrolito conductor de protón, esta variación en las concentraciones se convierte en una diferencia de potencial entre los dos electrodos del sensor. La diferencia de potencial experimental debe ser comparada con la calculada con la Ecuación de Nernst.

3.1.4.1.1 Experiencias potenciométricas con la cerámica BaCeY

En este apartado se muestra los resultados obtenidos en los ensayos potenciométricos con sensores que usan la cerámica BaCeY como electrolito en estado sólido conductor de protón. Los resultados mostrados se dividen según las temperaturas de trabajo de los ensayos. En este caso, se han realizado ensayos a 500 °C y a 575 °C.

Experiencias a 500 °C

El ensayo consiste en variar la presión parcial de hidrógeno en el electrodo de trabajo mientras se mantiene constante (a 20 mbar) en el de referencia, a 500 °C. La Figura 3.41 muestra la

diferencia de potencial medida a lo largo del tiempo entre los dos electrodos del sensor. Este valor medido se compara con el calculado mediante la Ec. 1.16 (Ecuación de Nernst).

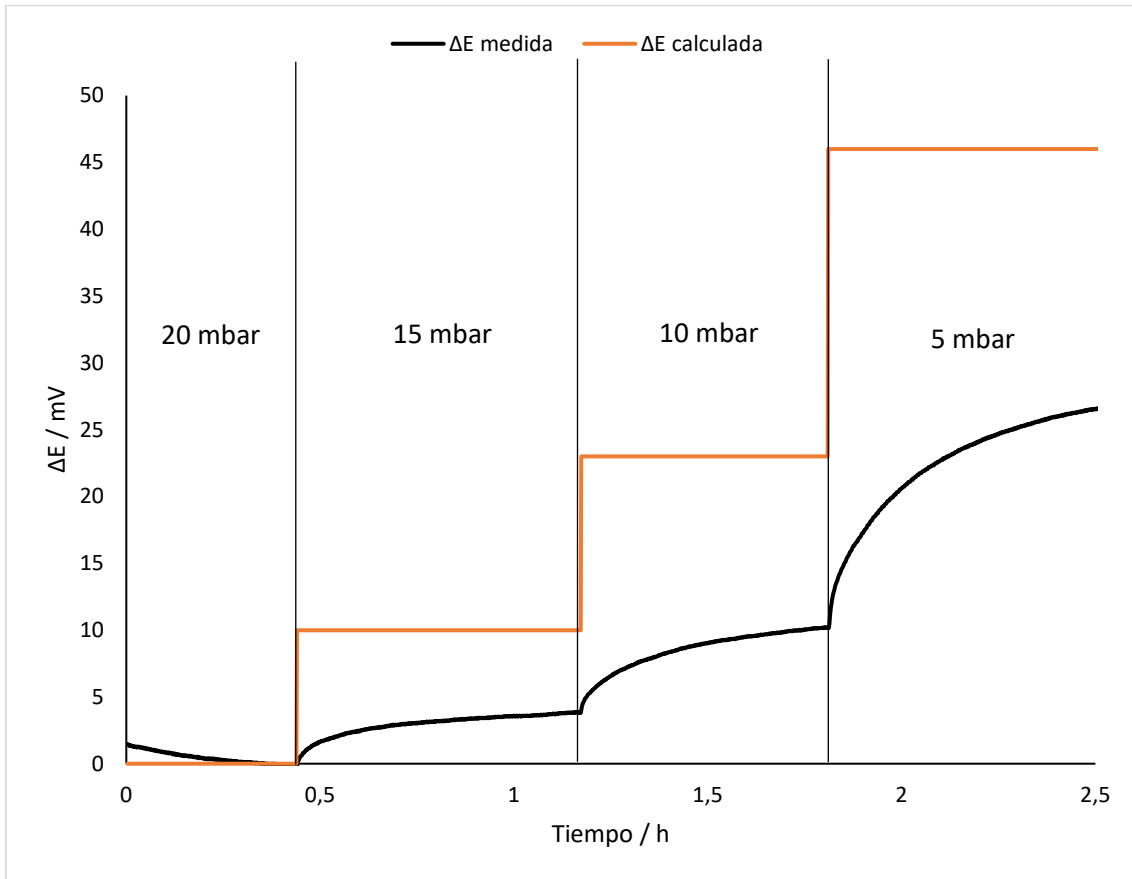


Figura 3.41 Diferencia de potencial medida a lo largo del tiempo entre los dos electrodos del sensor, a 500 °C, al variar la presión parcial de hidrógeno en el electrodo de trabajo, utilizando la cerámica BaCeY como electrolito en estado sólido. En la parte superior de la Figura se indica la presión parcial de hidrógeno en el electrodo de trabajo.

Como se observa en la Figura 3.41, cada vez que hay una variación de la presión parcial de hidrógeno en el electrodo de trabajo se induce una variación en la diferencia de potencial medida por el sensor. La señal de voltaje medida se debe comparar con la diferencia de potencial calculada con la ecuación de Nernst. Estos dos valores se comparan para cada presión parcial de hidrógeno introducida en el reactor. En la Figura 3.41 se muestran dos series de datos, una correspondiente a la señal experimental y otra a la calculada. Como se puede observar, ambas series siguen la misma tendencia, aumentando la diferencia de potencial cada vez que la presión parcial de hidrógeno es reducida en el electrodo de trabajo. En el primer tramo del ensayo, cuando las presiones parciales de hidrógeno son iguales en los dos electrodos, la diferencia de potencial medida es de 1 mV. La desviación respecto al valor de diferencia de potencial calculado (0 mV) es de 1 mV. Al disminuir la presión parcial del electrodo de trabajo de 20 mbar hasta 15 mbar, la diferencia de potencial medida aumenta hasta los 4 mV. Este valor se desvía del valor calculado mediante la Ecuación de Nernst en 6 mV ($\Delta E_{\text{calculada}} = 10$ mV). El segundo cambio de señal registrado sucedió al disminuir la presión parcial de hidrógeno de 15 mbar a 10 mbar. En este caso, la diferencia de potencial medida pasó de 4 mV a 10 mV, suponiendo una desviación de 13 mV respecto a la diferencia de potencial calculada ($\Delta E_{\text{calculada}} = 23$ mV). Finalmente, la máxima desviación entre los valores medidos y calculados se observa para 5 mbar de presión parcial de hidrógeno en el electrodo de trabajo. Dicha desviación corresponde a 19 mV ($\Delta E_{\text{medida}} = 27$ mV y $\Delta E_{\text{calculada}} = 46$ mV).

Las desviaciones observadas se pueden deber a una cuestión de tiempo. En el capítulo siguiente se discutirá en mayor detalle dicha cuestión, enlazando el largo tiempo necesario para alcanzar el potencial de equilibrio con la relación logarítmica entre las diferencias de potencial medidas y las presiones parciales de hidrógeno.

Experiencias a 575 °C

De manera análoga a las experiencias realizadas a 500 °C, se fija la presión parcial de hidrógeno en el electrodo de referencia en 20 mbar y se mide la diferencia de potencial entre los electrodos al variar la presión parcial de hidrógeno en el electrodo de trabajo. La Figura 3.42 muestra los resultados obtenidos para el sensor potenciométrico de BaCeY a 575 °C.

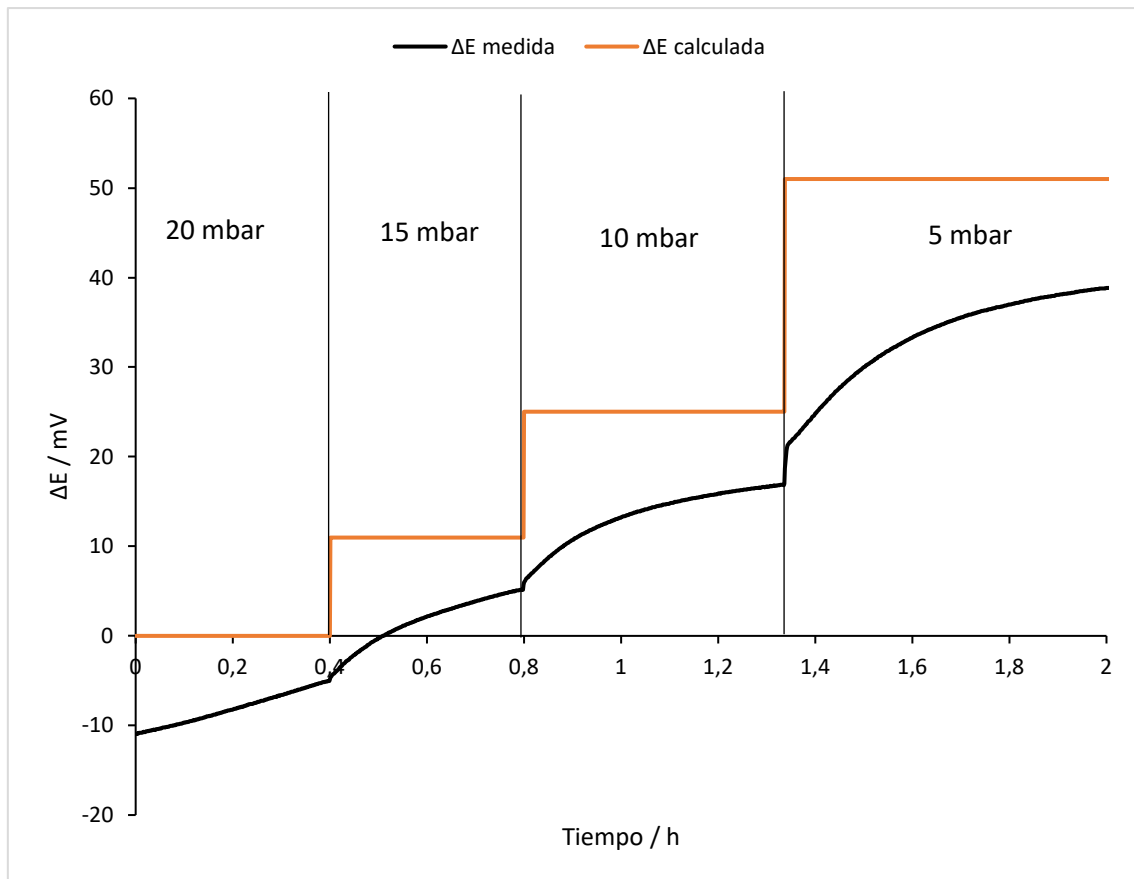


Figura 3.42 Diferencia de potencial a lo largo del tiempo entre los dos electrodos del sensor, a 575 °C, al variar la presión parcial de hidrógeno en el electrodo de trabajo, utilizando la cerámica BaCeY como electrolito en estado sólido. En la parte superior de la Figura se indica la presión parcial de hidrógeno en el electrodo de trabajo.

En la Figura 3.42 se observa que el sensor registra un cambio en la señal al variar la presión parcial de hidrógeno en el electrodo de trabajo. Del mismo modo que en el ensayo anterior, la tendencia de ambas series de datos (medida y calculada) es la misma. Cada vez que la presión parcial de hidrógeno se reduce en el electrodo de trabajo, la diferencia de potencial aumenta. Por lo tanto, la tendencia de la señal medida es la que marca la Ecuación de Nernst. En este caso, al empezar el ensayo con la misma presión parcial de hidrógeno en ambos electrodos se registra una diferencia de potencial de -5 mV. Este valor se encuentra 5 mV por debajo del valor calculado ($\Delta E_{\text{calculada}} = 0 \text{ mV}$). Al disminuir la presión parcial de hidrógeno de 20 mbar hasta 15 mbar se registró un cambio en la diferencia de potencial medida de -5 mV a 5 mV. En este tramo,

la desviación entre el valor medido y calculado fue de 6 mV ($\Delta E_{\text{calculada}} = 11 \text{ mV}$). Finalmente, las diferencias de potencial medidas para presiones parciales de 10 mbar y 5 mbar fueron 17 mV y 38 mV, respectivamente. Al calcular mediante la ecuación de Nernst las diferencias de potencial esperadas para dichas presiones parciales se observó una desviación de 8 mV y 13 mV, respectivamente. De nuevo, la máxima desviación se registró para la presión de hidrógeno menor. Esta presión parcial, además es la más alejada de la del electrodo de referencia, por lo tanto, el error en su medida también será mayor.

Las desviaciones observadas entre los valores de diferencia de potencial medida y calculada se podrían justificar de nuevo debido al largo tiempo de estabilización de la señal y la relación logarítmica entre las variables. Al no alcanzar el potencial de equilibrio y estar en un continuo estado transitorio, no es posible conseguir medir la diferencia de potencial calculada.

3.1.4.1.2 Comparación y discusión transversal

Si se comparan los resultados obtenidos a ambas temperaturas se observa que los valores de desviación entre las diferencias de potencial medidas y calculadas son cercanos. En ambos casos, la menor desviación se observa para 20 mbar de hidrógeno en el electrodo de trabajo (1 mV de desviación a 500 °C y 5 mV de desviación a 575 °C). A medida que la diferencia de presiones parciales de hidrógeno entre los dos electrodos del sensor aumenta, la desviación entre los valores de diferencia de potencial también crece. En las dos temperaturas, la máxima desviación se observa para la presión parcial de hidrógeno de 5 mbar (19 mV a 500 °C y 13 mV a 575 °C).

Como se ha comentado anteriormente, las desviaciones observadas pueden ser debidas a que el tiempo requerido para alcanzar el potencial de equilibrio en una celda de concentración es elevado. Por lo tanto, el sensor muestra una respuesta lenta para poder medir dicho potencial. Este hecho supone que los valores de diferencia de potencial, registrados tras 30 minutos, no sean los mismos que los calculados mediante la Ecuación de Nernst. A pesar de ello, la tendencia del registro medido es la esperada. Los valores de este registro muestran convergencia hacia el valor calculado con la ecuación de Nernst. Debido a que el tiempo necesario para alcanzar la situación de equilibrio aumenta a medida que aumenta la diferencia entre las presiones parciales en ambos electrodos (referencia y trabajo), la desviación entre los valores de diferencia de potencial medidos y los calculados también aumenta. Estas desviaciones se ven magnificadas debido a la relación logarítmica entre la concentración de hidrógeno y la diferencia de potencial. Esta relación logarítmica supone que pequeñas diferencias en un valor de diferencia de potencial medido traduzcan en un gran cambio en el valor de presión parcial de hidrógeno calculado mediante la Ecuación de Nernst. Por lo tanto, si la diferencia de potencial medida fuera ligeramente diferente a la utilizada esperada para una presión parcial de hidrógeno concreta, la desviación entre el valor medido y el valor esperado podría ser notable.

Además, a bajas presiones parciales de hidrógeno se puede dar pérdida de hidrógeno por una reacción con el reactor de acero inoxidable donde se realiza el ensayo. De hecho, esta pérdida de hidrógeno se dará a cualquier presión parcial, pero el efecto en las medidas realizadas por el sensor se verá magnificado cuanto menor sea la cantidad de hidrógeno dentro del reactor. Este consumo supondría un cambio en la presión parcial de hidrógeno introducida en el reactor, cambiando así también la diferencia de potencial medida entre los electrodos del sensor.

Otra posible explicación de las desviaciones observadas en ambos ensayos podría explicarse por el desplazamiento del valor de la señal de manera constante en todo el ensayo. De ser así, se debería observar la diferencia entre el valor de diferencia de potencial leído al cambiar la presión

parcial de hidrógeno en vez que estudiar el valor absoluto de la señal. De hecho, al traducir este defecto de diferencia de potencial medida a presión parcial de hidrógeno en el electrodo de trabajo se observa una cuantificación por exceso. A modo de ejemplo, tomando valores de los ensayos a 500 °C (ver Figura 3.41), se pueden recalculan las presiones parciales de hidrógeno en el electrodo de trabajo. La Tabla 3.7 muestra la comparación entre las presiones parciales nominales y las presiones parciales recalculadas mediante las diferencias de potencial medidas por el sensor con BaCeY a 500 °C.

Tabla 3.7. Presiones parciales de hidrógeno recalculadas mediante las diferencias de potencial medidas por el sensor de BaCeY a 500 °C (ver Figura 3.41).

Diferencia de potencial medida por el sensor	Presión parcial de hidrógeno recalculada	Presión parcial de hidrógeno nominal
0 mV	20 mbar	20 mbar
4 mV	17 mbar	15 mbar
10 mV	15 mbar	10 mbar
27 mV	9 mbar	5 mbar

Como se puede observar en la Tabla 3.7 los valores de presión parcial, obtenidos al usar las diferencias de potencial medidas por el sensor en la ecuación de Nernst, son superiores a los valores nominales. Las desviaciones entre ellos presentan un valor máximo de 5 mbar de presión parcial. La máxima desviación entre los valores mostrados es la obtenida para una diferencia de potencial de 10 mV, que corresponde a una presión parcial de 15 mbar (5 mbar por encima de la presión parcial nominal). Como se ha mencionado anteriormente, estas diferencias entre las presiones parciales nominales y calculadas se pueden deber a los largos tiempos necesarios para alcanzar el potencial de equilibrio y/o a un desplazamiento de la señal.

3.1.4.2 Configuración amperométrica

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en los ensayos amperométricos realizados. A diferencia de los ensayos potenciométricos, los resultados obtenidos en este capítulo se dividen en dos apartados: Experiencias amperométricas con el electrolito BaCeY y experiencias amperométricas con el electrolito SrCeZrYb. Además, dentro de cada capítulo se discuten los resultados en función de otros parámetros como la temperatura, el voltaje aplicado o el conformado de la cerámica. Finalmente, se discutirá la comparación de los resultados obtenidos con ambas cerámicas en un apartado separado.

En la Figura 3.43 se muestra, de manera esquemática, el sensor cuando opera en modo amperométrico. En ella también se muestra el principio de funcionamiento del sensor.

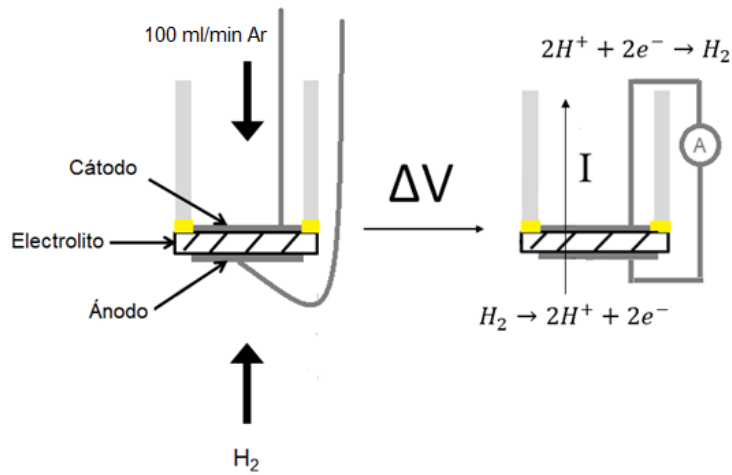


Figura 3.43 Ampliación de la zona del electrolito en estado sólido en el montaje experimental para medir la conductividad iónica de los electrolitos.

En la Figura 3.43 se muestra como la señal del sensor (corriente) se obtiene gracias a la conducción de protones a través de la membrana del sensor. Esta conducción es posible por la oxidación del hidrógeno analito en el polo positivo. La generación de protones y electrones permite el paso de protones a través del electrolito y el transporte de los electrones hacia el amperímetro. Finalmente, en el polo negativo, el hidrógeno molecular se vuelve a generar gracias a la reducción de los protones.

Mediante los ensayos amperométricos se estudia la respuesta del sensor a cambios en la temperatura de trabajo y en el voltaje aplicado entre sus electrodos. Para analizar los resultados se miden parámetros analíticos como el rango lineal del sensor, la sensibilidad, el límite de cuantificación o el límite de detección. Es muy importante resaltar que, debido a la fabricación manual e individual de los electrolitos, estos parámetros pueden ser diferentes al cambiar un sensor por otro, aunque contengan el mismo electrolito. Diferencias como el sinterizado de la cerámica o el platinado de la superficie del electrolito pueden suponer cambios en los valores de intensidad registrados y, por lo tanto, en la sensibilidad, límite de cuantificación y límite de detección. Hay que enfatizar, pues, que si se quieren analizar dichos parámetros analíticos en función de la temperatura o el voltaje aplicado se debe hacer siempre con el mismo sensor. De este modo, los cambios observados en sus valores se deberán sólo a cambios de operación y no a cambios en el electrolito.

Debido a que en este trabajo se han usado hasta 4 sensores diferentes con pastillas de SrCeZrYb, cada vez que un resultado se haya obtenido después de cambiar de sensor se especificará en el texto. Los parámetros analíticos deberán ser medidos de nuevo después de cada cambio.

Para realizar los ensayos amperométricos, en primer lugar, cada lado del electrolito se une mediante hilos de platino a un potencióstato/galvanostato Gamry PC3-300. Se decide que el polo positivo sea la cara externa del electrolito unida al tubo de alúmina y el polo negativo la interna. En el interior del tubo se introduce solamente argón de alta pureza (100 ml/min de 99,9992%, Carburos metálicos) y en el polo positivo se introducen mezclas de argón con hidrógeno. En función del ensayo realizado (dependiendo del electrolito y su conformación), las presiones parciales de hidrógeno y sus mezclas varían. En cualquier caso, las mezclas usadas se obtienen con argón de alta pureza 99,9992%, Carburos metálicos) y Varigon H10 (argón + hidrógeno al 10%, Abelló Linde) o Varigon H05 (argón + hidrógeno al 0,5%, Abelló Linde). Las mezclas con Varigon H10 se consiguen con un caudal final de 200 ml/min (iguales a las de la

Tabla 3.6) y las de Varigon H05 con un caudal de 600 ml/min. A modo de ejemplo, en la Tabla 3.8 se muestra la relación entre algunas de las presiones parciales utilizadas en los ensayos con Varigon H05 y los caudales de gas introducidos en el polo positivo para conseguirlas.

Tabla 3.8 Relación entre las presiones parciales usadas en los ensayos amperométricos con los electrolitos en forma de crisol y los caudales de gas usados para conseguirlas.

Presión parcial de hidrógeno	Caudal de Argón de alta pureza	Caudal de Varigon H05
0,25 mbar	570 ml/min	30 ml/min
0,50 mbar	540 ml/min	60 ml/min
0,75 mbar	510 ml/min	90 ml/min
1,00 mbar	480 ml/min	120 ml/min

El sistema se calienta mediante una manta calefactora y se controla su temperatura a través de un termopar conectado a un dispositivo de control idéntico al descrito en la Figura 3.35. Tanto la temperatura del ensayo como el voltaje aplicado entre los electrodos del sensor dependen del electrolito usado. Todos los ensayos se han realizado con una interfase electroquímica Solartron 1286.

3.1.4.2.1 Experiencias amperométricas con la cerámica SrCeZrYb

Los resultados mostrados pertenecen a sensores construidos con la cerámica SrCeZrYb como electrolito en estado sólido. Dichos resultados son los valores obtenidos al aplicar una diferencia de potencial conocida durante un cierto tiempo entre los electrodos del sensor. En este tipo de ensayos se fija una temperatura de trabajo conocida y se inyecta una presión parcial de hidrógeno en el polo positivo también conocida.

En primer lugar, en la Figura 3.44, se muestran los resultados obtenidos para el blanco (sólo Argón 99,9992% en el polo positivo). En este ensayo, la temperatura de trabajo es de 500 °C y el voltaje aplicado de 0,5 V.

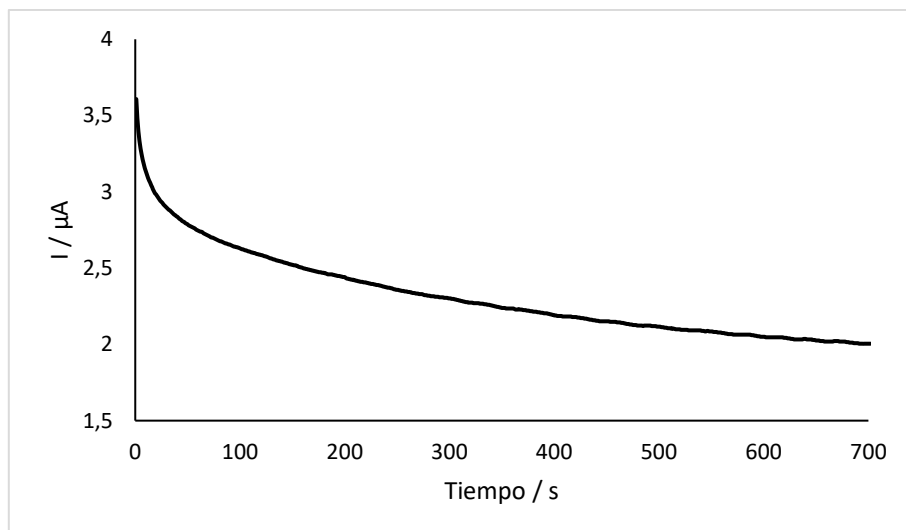


Figura 3.44 Curva intensidad – tiempo con un sensor de SrCeZrYb en argón, a 500 °C y aplicando una diferencia de potencial de 0,5 V.

La curva intensidad - tiempo presentada, en la Figura 3.44, muestra como la señal de intensidad registrada, al aplicar un voltaje de 0,5 V, presenta un transitorio hacia un valor final. El valor final se alcanza alrededor de los 700 segundos, tiempo que dura el ensayo. La señal mostrada en la Figura 3.44 corresponde a la señal del blanco, ya que no se ha introducido hidrógeno en el sistema (solamente Ar 99,9992%). El valor de la intensidad del blanco es de 2 μA. Este valor de intensidad debe ser restado de las medidas realizadas en las mismas condiciones en presencia de hidrógeno. Este ensayo, sin hidrógeno, se realiza cada vez que se modifica alguno de los parámetros experimentales (temperatura, diferencia de potencial o si se sustituye el sensor por uno nuevo) para poder medir la intensidad del blanco en cada caso.

Una vez conocida la intensidad del blanco se midió la intensidad a lo largo del tiempo en presencia de hidrógeno. En concreto, se inyectó una presión parcial de 5 mbar. Esta amperometría se realiza a 500 °C y aplicando 0,5 V entre los electrodos del sensor. La Figura 3.45 muestra los resultados obtenidos.

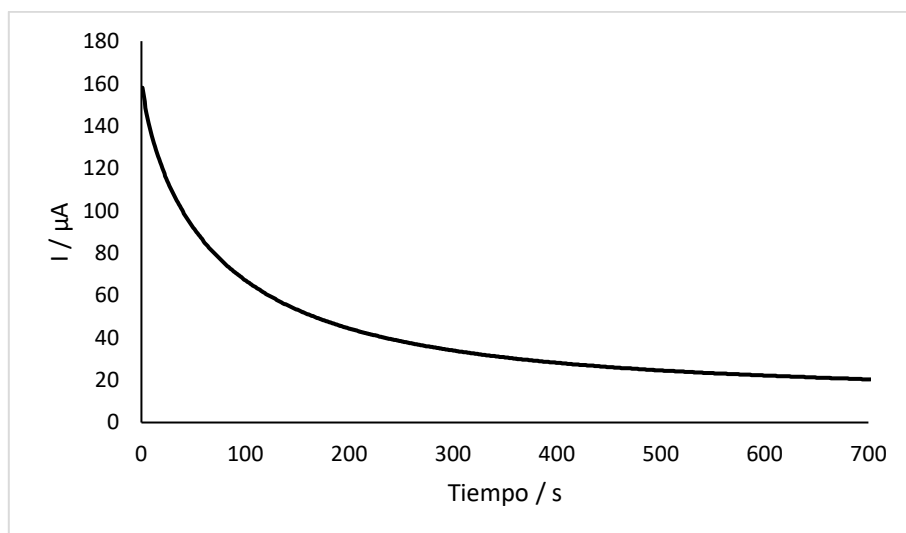


Figura 3.45 Curva intensidad - tiempo con un sensor de SrCeZrYb a 500 °C, con una presión parcial de 5 mbar de hidrógeno y aplicando una diferencia de potencial de 0,5 V.

La Figura 3.45 muestra que, en estas condiciones, el sensor también presenta un transitorio al aplicar una diferencia de potencial entre sus electrodos. Una vez la señal se ha estabilizado, se registra un valor de intensidad mayor que en el ensayo del blanco. Al introducir hidrógeno en el reactor donde se encuentra el sensor, la señal de intensidad generada es unas 10 veces superior a la mostrada en el blanco. La presencia de hidrógeno permite que, gracias a la conducción de protones a través de la estructura del electrolito, se genere una intensidad que llega hasta el detector. El valor de esta intensidad, en este caso, es de 20 μA . A la hora de usar este valor para cuantificar hidrógeno se deberá restar el valor de la intensidad del blanco (obteniendo la intensidad corregida). En este caso, para este sensor y condiciones, la intensidad corregida tendría un valor de 18 μA (20 μA registrados menos 2 μA del blanco, mostrado en la Figura 3.44).

Después de comprobar que la señal de intensidad aumenta al introducir hidrógeno al sistema se debe comprobar si la intensidad registrada es función de la presión parcial de hidrógeno. Para hacerlo, se realizan amperometrías en las mismas condiciones de operación (500 °C de temperatura de trabajo y 0,5 V aplicados) durante 700 segundos. en la Tabla 3.9 se presenta una relación entre los valores de intensidad registrados (una vez la señal ha sido estabilizada) y las presiones parciales de hidrógeno que fueron introducidas en el reactor antes de realizar la amperometría.

Tabla 3.9 Intensidades medidas al aplicar una diferencia de potencial de 0,5 V a 500 °C en un sensor con la cerámica SrCeZrYb como electrolito.

Presión parcial H ₂ / mbar	Intensidad medida / μA	Intensidad corregida / μA
0	2	-
5	20	18
10	25	23
15	26	24
20	29	27
25	30	28

La Tabla 3.9 muestra como cada vez que la presión parcial de hidrógeno en el reactor aumenta, manteniendo las condiciones de operación constantes, el valor de la señal de intensidad también crece. Estos datos corroboran que la señal de intensidad del sensor es función de la presión parcial de hidrógeno presente en el compartimento del polo positivo. Si la relación entre estas dos variables es lineal es posible generar una recta de calibrado que permita usar el sensor como herramienta de cuantificación de hidrógeno. No obstante, es necesario conocer el rango lineal del sensor antes de poder extraer la ecuación de dicha recta. Es por ello por lo que se realizan amperometrías en un amplio rango de concentraciones de hidrógeno (entre 0 mbar y 55 mbar), para poder conocer entre qué concentraciones se registra una relación lineal con la intensidad.

La Figura 3.46 muestra la relación entre las intensidades corregidas y las concentraciones de hidrógeno (desde 2,5 mbar hasta 50 mbar) a 500 °C y aplicando 0,5 V con un sensor de SrCeZrYb. Los valores mostrados en la Figura 3.46 no corresponden con los valores de las amperometrías mostradas en la Tabla 3.9 ya que se trata de un sensor nuevo. Como se ha comentado en la

introducción de este apartado, al haber usado una pastilla de SrCeZrYb diferente en cada conjunto de ensayos, los valores de intensidad registrados pueden variar.

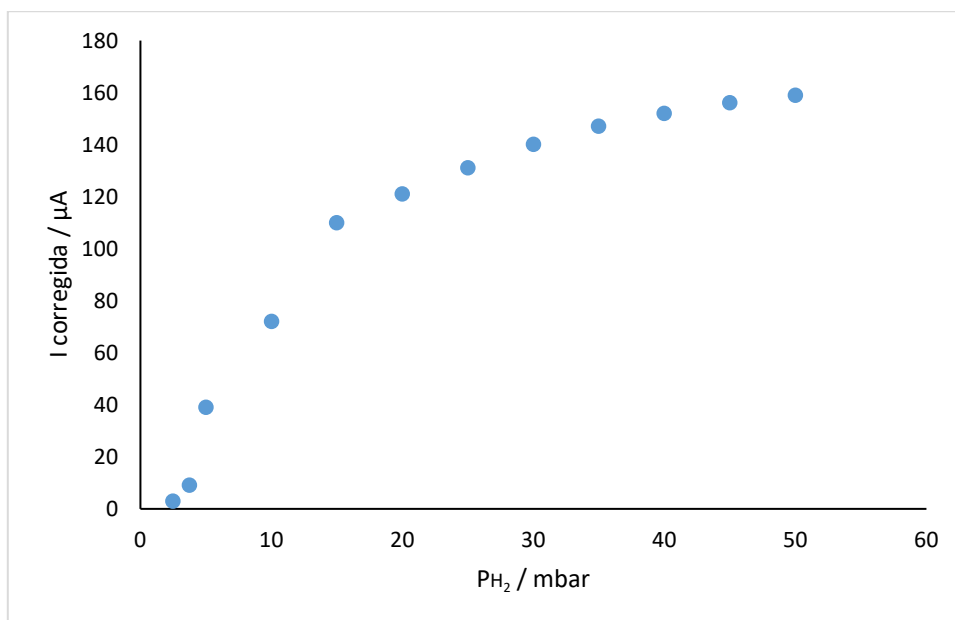


Figura 3.46 Relación intensidad/presión parcial de hidrógeno (desde 2,5 mbar hasta 50 mbar) para un sensor de SrCeZrYb en modo amperométrico a 500 °C y aplicando una diferencia de potencial de 0,5 V entre sus electrodos.

En la Figura 3.46 se puede observar como el valor de la intensidad corregida (intensidad registrada menos la intensidad del blanco) aumenta cada vez que la presión parcial de hidrógeno en el polo positivo se incrementa. Este hecho concuerda con los datos expuestos en la Tabla 3.9, que mostraba como los valores de intensidad de otro sensor con la misma cerámica también aumentaban en función de la presión parcial de hidrógeno. En la Figura 3.46, además, se puede observar como existe una zona de relación lineal entre ambos parámetros. Esta zona lineal es la que debe considerarse como el rango lineal del sensor, en estas condiciones experimentales. La linealidad de la zona puede comprobarse mediante un ajuste por mínimos cuadrados. Según la Association of Analytical Communities (AOAC) [181], se establece que valores de R^2 superiores a 0,99 implican una relación lineal entre las dos variables relacionadas. En este caso, el rango lineal del sensor se comprende entre los 5 mbar y los 15 mbar. Por debajo de 5 mbar el sensor no puede cuantificar con exactitud la presión parcial de hidrógeno presente. Por otro lado, por encima de 15 mbar la relación entre presión parcial y señal registrada pierde la linealidad. Este hecho se puede explicar por la saturación del sensor al aumentar la presión parcial de hidrógeno.

A continuación, en la Figura 3.47 se muestra una ampliación de la zona lineal del barrido realizado. En esta Figura también se incluye la ecuación de la recta obtenida.

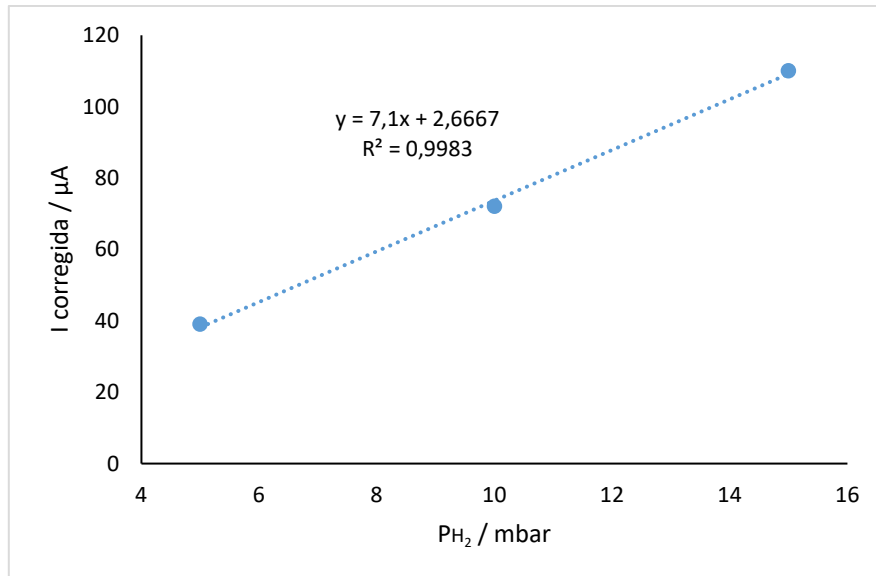


Figura 3.47 Recta de calibrado obtenida para un sensor de SrCeZrYb en modo amperométrico a 500 °C y aplicando una diferencia de potencial de 0,5 V entre sus electrodos.

La recta obtenida muestra un pendiente (sensibilidad) de 7,1 $\mu\text{A}/\text{mbar}$ y un coeficiente de correlación de 0,9983. El rango lineal del sensor en estas condiciones de operación abarca desde 5 mbar hasta 15 mbar. Como se ha comentado anteriormente, estos parámetros son función de diferentes variables como la temperatura, el voltaje aplicado o el sensor que se esté utilizando. Para conocer en qué condiciones de operación el sensor presenta una mejor sensibilidad y rango lineal se deben realizar matrices de experiencias con la temperatura de trabajo y el voltaje aplicado como variables. De nuevo, es importante mencionar que, para realizar un análisis correcto, estos conjuntos de ensayos se deben realizar siempre con el mismo sensor, sin cambiar la pastilla usada como electrolito en estado sólido.

A continuación, se muestran las rectas de calibrado de un sensor de SrCeZrYb obtenidas para cada temperatura y diferencia de potencial usadas. Estas rectas de calibrado se obtienen de la zona lineal del barrido de concentraciones realizado con un mismo sensor a cada una de las condiciones de operación indicadas. Como se puede observar en la Tabla 3.10, la ecuación de la recta obtenida para 500 °C y 0,5 V es distinta a la de la Figura 3.47. Este hecho se debe a que se han realizado las rectas de calibrado con sensores diferentes.

Tabla 3.10 Rectas de calibrado obtenidas con un sensor de SrCeZrYb en modo amperométrico.

Condiciones de operación del sensor	Ecuación de la recta (I / μ A; P _{H₂} / mbar)	R ²	Rango lineal / mbar
500 °C y 0,5 V	$I = 0,40 \cdot P_{H_2} + 26,6$	0,9990	10 – 20
500 °C y 1,5 V	$I = 0,54 \cdot P_{H_2} + 41,6$	0,9918	10 – 25
500 °C y 5 V	$I = 1,70 \cdot P_{H_2} + 63,7$	0,9988	5 – 15
575 °C y 0,5 V	$I = 2,10 \cdot P_{H_2} + 51,0$	0,9992	10 – 20
575 °C y 1,5 V	$I = 2,70 \cdot P_{H_2} + 74,8$	0,9995	10 – 20
575 °C y 5 V	$I = 4,66 \cdot P_{H_2} + 129,5$	0,9926	5 – 20
650 °C y 0,5 V	$I = 2,64 \cdot P_{H_2} + 54,2$	0,9927	10 – 20
650 °C y 1,5 V	$I = 3,61 \cdot P_{H_2} + 123,7$	0,9977	10 – 40
650 °C y 5 V	$I = 8,29 \cdot P_{H_2} + 334,9$	0,9980	10 – 35

El primer parámetro analítico que destacar en la Tabla 3.10 es la pendiente de dichas rectas. Como se presenta en dicha Tabla, el valor de la pendiente de la recta de calibrado, es decir la sensibilidad del sensor, es función de las condiciones de operación en las que trabaja el dispositivo. Se puede observar que, si la temperatura de trabajo aumenta el pendiente también se incrementa. Por ejemplo, al aumentar la temperatura desde 500 °C hasta 575 °C (manteniendo el voltaje aplicado a 0,5 V) se observa un incremento desde 0,4 μ A/mbar hasta 2,1 μ A/mbar. Este crecimiento del pendiente es de alrededor del 425%. Del mismo modo, si se aumenta la temperatura hasta los 650 °C (manteniendo los 0,5 V aplicado), el incremento de pendiente es del 25% (desde 2,1 μ A/mbar hasta 2,64 μ A/mbar). Esta misma tendencia se observa al incrementar la temperatura cuando el voltaje aplicado es distinto. Un ejemplo es el cambio de temperatura de 575 °C hasta 650 °C mientras se aplican 5 V. Este incremento de temperatura supone un aumento del pendiente desde 4,66 μ A/mbar hasta 8,29 μ A/mbar (aumento del 78%).

Otro factor importante que modifica la sensibilidad del sensor es el voltaje aplicado entre sus electrodos. Al observar la Tabla 3.10 se comprueba que el valor del pendiente se también incrementa al aumentar el voltaje aplicado. Por ejemplo, para una temperatura de 500 °C, aumentar el voltaje de 0,5 V hasta 1,5 V supone un aumento desde 0,40 μ A/mbar hasta 0,54 μ A/mbar. Este incremento es del 35%. A esta misma temperatura, incrementar el voltaje aplicado hasta los 5 V supone un incremento del 214%, desde 0,54 μ A/mbar hasta 1,70 μ A/mbar. Al trabajar a temperaturas más altas, el impacto de los cambios en este parámetro se reduce. Aun así, a todas las temperaturas, el incremento del voltaje aplicado desde 1,5 V hasta 5 V supone un aumento en el valor del pendiente de al menos un 72%.

El hecho de poder modificar la sensibilidad del sensor en función de la temperatura de trabajo o del voltaje aplicado permite al usuario tener control sobre la operación del sensor.

El segundo parámetro que se puede analizar es el coeficiente de linealidad. En todas las rectas obtenidas se obtiene un valor de R² superior a 0,99. De hecho, el criterio para decidir el rango lineal del sensor analizado es hallar los valores intensidad que se ajusten a una recta, al

relacionarlos con la presión parcial de hidrógeno. Mediante este criterio se obtienen los valores de la última columna de la Tabla.

Como se puede observar, los valores de rango lineal mostrados son muy parecidos en todas las condiciones de operación del sensor utilizadas. Los rangos lineales que contienen concentraciones menores son los obtenidos a 500 °C y aplicando 5 V y a 575°C y aplicando 5 V. En ambos casos, la recta de calibrado empieza a 5 mbar (ya que a presiones parciales menores se perdía la linealidad). En cuanto al resto de rectas, la mínima presión parcial cuantificable es de 10 mbar. En los dos casos de menor rango lineal, el voltaje aplicado al sensor es de 5 V. Este hecho no se observa al aumentar la temperatura hasta 650 °C. No obstante, al aumentar la temperatura de trabajo, el rango lineal se incrementa, alcanzando concentraciones de 35 y 40 mbar. Aunque no se pueda afirmar rotundamente que exista una relación constante entre la temperatura de trabajo y la amplitud del rango lineal del sensor, el hecho que se observen cambios en dicho parámetro indica que el usuario puede también tener control sobre él.

Experiencias amperométricas en continuo

Debido a que uno de los objetivos a largo plazo del desarrollo de estos sensores es probar la capacidad que tienen de trabajar a tiempos largos, se decide usar el sensor en continuo. De este modo, se puede comprobar si para ensayos de mayor duración, los sensores devuelven una señal constan. En este apartado, por lo tanto, no se realizan cronoamperometrías individuales para cada presión parcial, sino que se registra la intensidad durante tiempos más largos, cambiando la presión parcial de hidrógeno de manera progresiva. Las condiciones experimentales seleccionadas para este ensayo son 500 °C de temperatura de trabajo y 5 V aplicados. La Figura 3.48 muestra la curva intensidad – tiempo obtenida. Esta cronoamperometría se ha realizado con un sensor de SrCeZrYb distinto a los anteriores, por lo tanto, los valores de intensidad mostrados son diferentes. Se utiliza un potenciostato Solartron 1286 para realizar las experiencias.

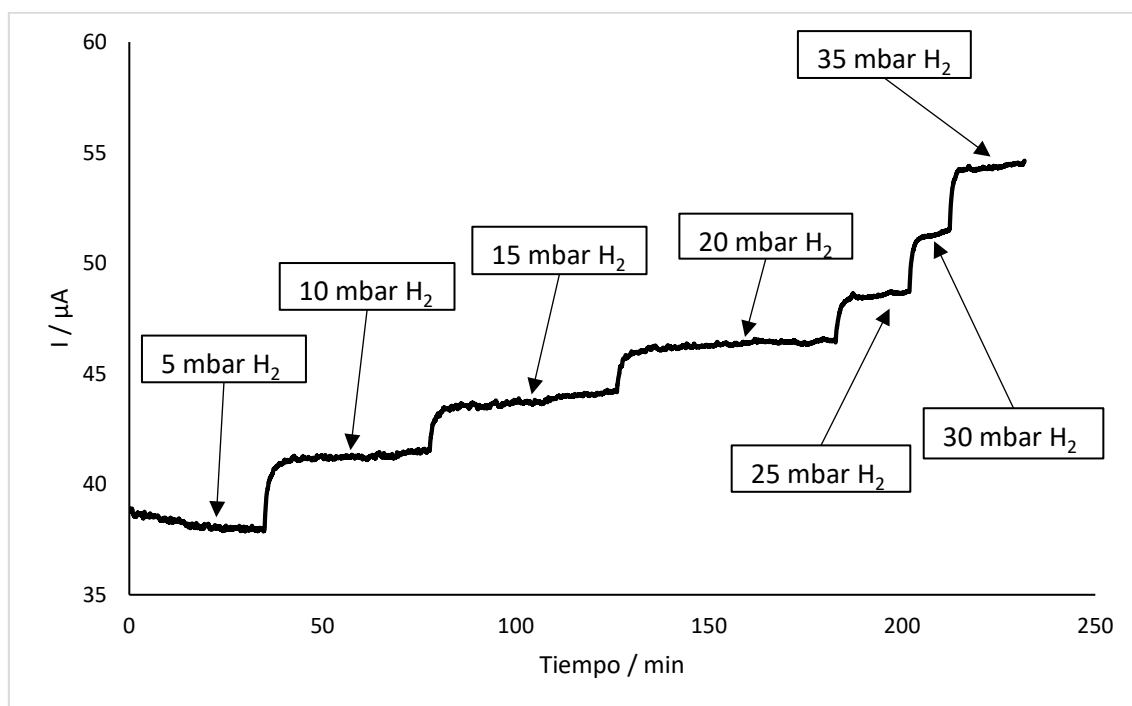


Figura 3.48 Curva intensidad – tiempo en continuo con un sensor de SrCeZrYb a 500 °C y aplicando una diferencia de potencial de 5 V.

La Figura 3.48 muestra cómo, al utilizar el sensor en continuo, cada vez que hay un cambio en la presión parcial de hidrógeno, la señal de intensidad registrada cambia. Al aumentar la presión parcial de hidrógeno en el sistema, el valor de intensidad corriente también crece. Cada vez que varía la cantidad de hidrógeno, el sensor tarda unos 5 minutos en alcanzar el 80% del valor final de intensidad medida (tiempo de respuesta). Los incrementos en la señal de intensidad varían entre 2 y 3 μA cada vez que la presión parcial de hidrógeno aumenta en 5 mbar.

Para poder comprobar si el sensor sigue manteniendo una relación lineal entre la presión parcial de hidrógeno y la intensidad medida se deben representar ambas variables, una en función de la otra. Los valores de intensidad usados para representar la recta de calibrado son los registrados una vez la señal del sensor se estabiliza. La Figura 3.49 muestra dicha recta.

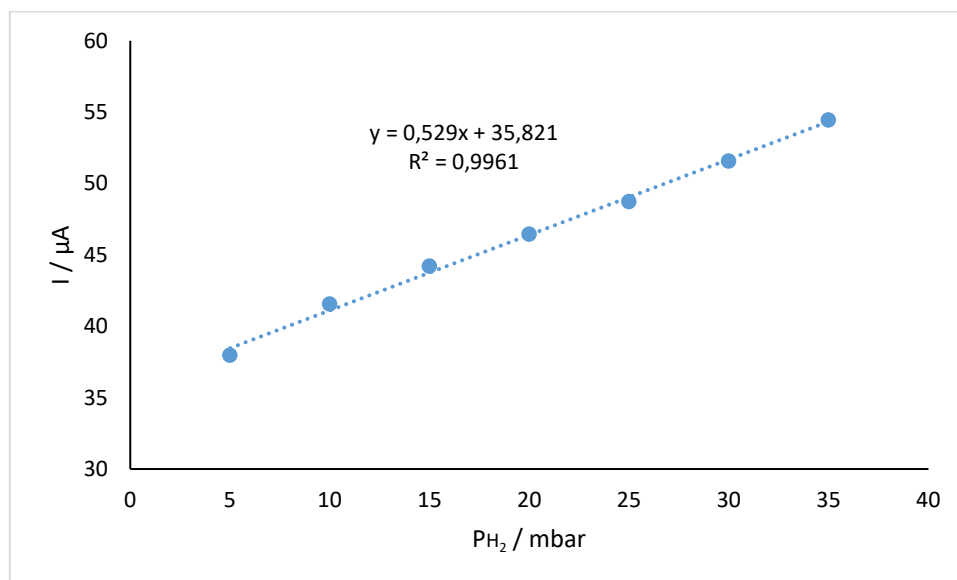


Figura 3.49 Recta de calibrado de un sensor de SrCeZrYb en modo amperométrico a 500 °C y aplicando una diferencia de potencial de 5 V en continuo.

La Figura 3.49 demuestra que el sensor de SrCeZrYb, usado a 500 °C y con 5 V aplicados entre sus electrodos de modo continuo, mantiene una relación lineal entre la presión parcial de hidrógeno y la intensidad que mide. La pendiente de la recta de calibrado obtenida es de 0,529 $\mu\text{A}/\text{mbar}$. El rango lineal que presenta se comprende entre 5 mbar y 35 mbar. Su R^2 tiene un valor de 0,9961. Este rango lineal es mayor que el mostrado en la Tabla 3.10 a estas condiciones de temperatura y voltaje. Este hecho se debe a que el sensor utilizado en este ensayo en continuo es distinto a usado anteriormente. Por lo tanto, debido a que puede tener mayor área activa de electrolito, es posible que se sature a mayores presiones parciales. Es importante, pues, destacar que es necesario comprobar los parámetros del sensor cada vez que se fabrique, ya que su sensibilidad, rango lineal o tiempo de respuesta pueden cambiar.

Mediante este ensayo se ha comprobado con los sensores con la cerámica SrCeZrYb como electrolito pueden ser usados de modo continuo. Este hecho es destacable ya que su operación en un sistema real futuro será continua. Es importante valorar que el sensor sea capaz de monitorizar cambios en la presión parcial de hidrógeno en tiempo real y este ensayo lo demuestra.

3.1.4.2.2 Experiencias amperométricas con la cerámica BaCeY

Las experiencias amperométricas con la cerámica BaCeY se han realizado con la cerámica conformada de dos maneras. En primer lugar, se ha usado el electrolito en forma de pastilla y, seguidamente, se ha aumentado el área activa del electrolito utilizando crisoles de la cerámica. Los ensayos realizados con este electrolito han sido solamente en continuo y la matriz de experiencias se ha reducido respecto al electrolito anterior.

Experiencias amperométricas con pastillas de cerámica BaCeY

Los ensayos en esta configuración han sido realizados en dos temperaturas (500 °C y 575 °C) y aplicando dos voltajes entre los electrodos del sensor (4 V y 5 V). Esta reducción en las condiciones de operación se debe al análisis de los resultados con la cerámica SrCeZrYb, de donde se extraía que voltajes inferiores a 5 V (0,5 V y 1,5 V) presentaban rectas de calibrado con pendientes muchos menores a las demás. A continuación, se presentan los resultados obtenidos con sensores que usan la cerámica BaCeY como electrolito en estado sólido en configuración amperométrica.

En primer lugar, en la Figura 3.50 se puede observar el registro de intensidad de corriente obtenido al aplicar 4 V a 500 °C.

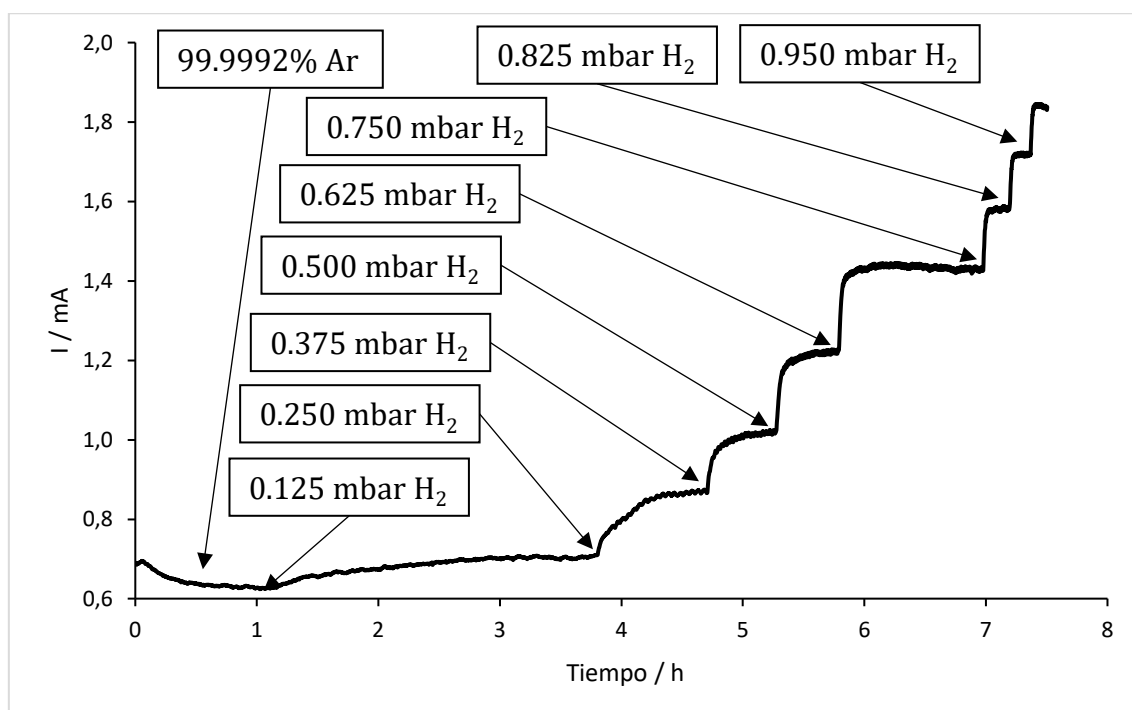


Figura 3.50 Curva intensidad – tiempo en continuo con un sensor de BaCeY a 500 °C y aplicando una diferencia de potencial de 4 V.

Como se puede observar en la Figura 3.50, el sensor muestra un cambio en la señal registrada cada vez que se aumenta la presión parcial de hidrógeno en el compartimento del polo positivo. En el blanco (99,9992% Argón), la intensidad medida tiene un valor de 0,62 mA. Este valor debe ser sustraído del resto de intensidades registradas para poder representar la recta de calibrado del sensor. En estas condiciones, el sensor presenta un tiempo de respuesta de alrededor de 12 minutos (tiempo que tarda el sensor en alcanzar el 80% del valor final de la señal). Cada salto de presión parcial realizado supone un incremento de unos 0,2 mA. El rango de concentraciones de hidrógeno que mantenga este valor de incremento de señal podrá ser definido como el rango

lineal del sensor. Si se representa la relación entre presiones parciales de hidrógeno y los valores de intensidad corregidos (una vez la señal se ha estabilizado) se obtienen la recta de calibrado del sensor en estas condiciones experimentales. La Figura 3.51 muestra dicha recta de calibrado.

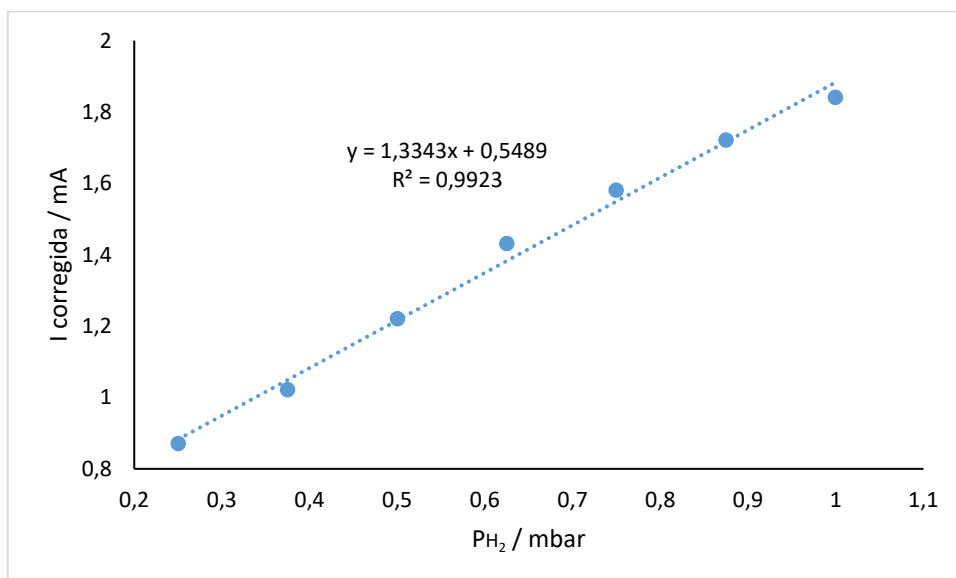


Figura 3.51 Recta de calibrado de un sensor de BaCeY en modo amperométrico a 500 °C y aplicando una diferencia de potencial de 4 V en continuo.

La recta de calibrado de la Figura 3.51 abarca un rango lineal desde 0,25 mbar hasta 1 mbar de presión parcial de hidrógeno. La pendiente de dicha recta es de 1,3343 mA/mbar y su coeficiente de correlación es de 0,9923. Estos parámetros deben compararse con los que se obtengan en cada una de las condiciones de operación del sensor utilizadas. La Tabla 3.11 muestra la ecuación de la recta de calibrado, el coeficiente de correlación, el rango lineal y el tiempo de respuesta del sensor de BaCeY en cada una de ellas.

Tabla 3.11 Parámetros analíticos obtenidos con un sensor en modo amperométrico con la cerámica BaCeY en forma de pastilla

Condiciones de operación del sensor	Ecuación de la recta	R ²	Rango lineal / mbar	Tiempo de respuesta / min
500 °C y 4 V	$I = 1,3343 \cdot PH_2 - 0,0711$	0,9923	0,250 – 1,000	12
500 °C y 5 V	$I = 1,4257 \cdot PH_2 - 0,0882$	0,9935	0,250 – 1,000	10
575 °C y 4 V	$I = 1,5013 \cdot PH_2 - 0,0039$	0,9913	0,125 – 1,125	10
575 °C y 5 V	$I = 1,8886 \cdot PH_2 - 0,0014$	0,9938	0,125 – 0,875	20

Observando los parámetros analíticos mostrados en la Tabla 3.11 se puede afirmar que existe relación entre la pendiente de las rectas de calibrados obtenidas y las condiciones de operación de los ensayos. Del mismo modo que lo ocurrido con el sensor de SrCeZrYb (ver Tabla 3.10) la sensibilidad del sensor (relacionada con la pendiente de la recta de calibrado) aumenta al incrementar la temperatura de trabajo o el voltaje aplicado. Así pues, la pendiente más elevada (1,8886 mA/mbar) se muestra a 575 °C y 5 V aplicados. Este hecho también concuerda con el

rango lineal, ya que tanto a estas condiciones experimentales como a 4 V aplicados se alcanzan los 0,125 mbar como límite de cuantificación.

Otro parámetro analítico que analizar es el rango lineal observado. El sensor muestra rangos lineales cercanos a las cuatro condiciones de operación del sensor. Empezando desde 0,125 (a 500 °C) o 0,250 mbar (a 575 °C) y alcanzando los 0,875 (a 575 °C y 4 V) o 1,125 mbar (a 575 °C y 5 V). Estos rangos lineales son menores que los observados con el sensor de cerámica SrCeZrYb.

Los tiempos de respuesta tienen valores entre los 10 y los 20 minutos. Este parámetro analítico es superior al obtenido con la cerámica SrCeZrYb. Sin embargo, vistos los resultados obtenidos al conformarla, se usará esta cerámica para realizar ensayos electroquímicos con el electrolito del sensor en forma de crisol. De esta manera, se podrá estudiar el efecto que tiene el cambio de la superficie y del grosor del electrolito sobre los resultados amperométricos.

Experiencias amperométricas con crisoles de cerámica BaCeY

Los siguientes resultados se obtienen de sensores que utilizan electrolitos en estado sólido en forma de crisol. El primer paso para poder usar dichos sensores es el hecho de poder construir el sensor en sí. Debido a que no se ha conseguido conformar con éxito la cerámica SrCeZrYb, en este capítulo sólo se describirán resultados de sensores que usan la cerámica BaCeY como electrolito en estado sólido.

Para poder construir el sensor se debe platar la cerámica antes de ser unida al tubo de alúmina, ya que posteriormente sería complejo platar el interior del crisol. Una vez pintada, se une al tubo de alúmina mediante un cemento cerámico como el usado en los sensores de pastilla. Una vez sellada la unión, se introduce el tubo con el electrolito en un reactor estanco, como el usado con los sensores de pastilla, y se conectan los dos electrodos del sensor a un potencióstato Solartron 1286.

En la Figura 3.52 se puede observar la unión entre un crisol de cerámica BaCeY y el tubo de alúmina utilizado como soporte.

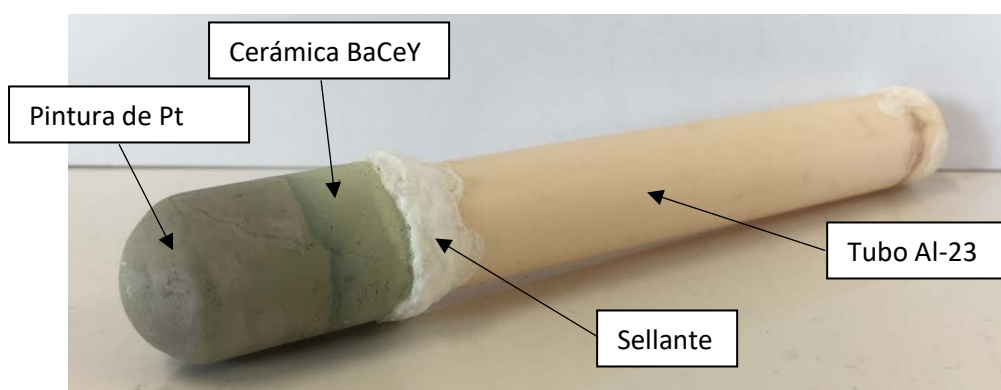


Figura 3.52 Crisol de cerámica BaCeY unido a un tubo de alúmina mediante cemento vítreo.

A partir del cuerpo del sensor mostrado en la Figura 3.52 se construye todo el montaje experimental de los sensores de hidrógeno con electrolitos en forma de crisol. Mediante este montaje se realizan ensayos amperométricos a 500 °C y con 5 V aplicados entre los electrodos

del sensor. La Figura 3.53 muestra una de las curvas intensidad – tiempo obtenidas al realizar cronoamperometrías con un sensor de BaCeY con el electrolito en forma de crisol.

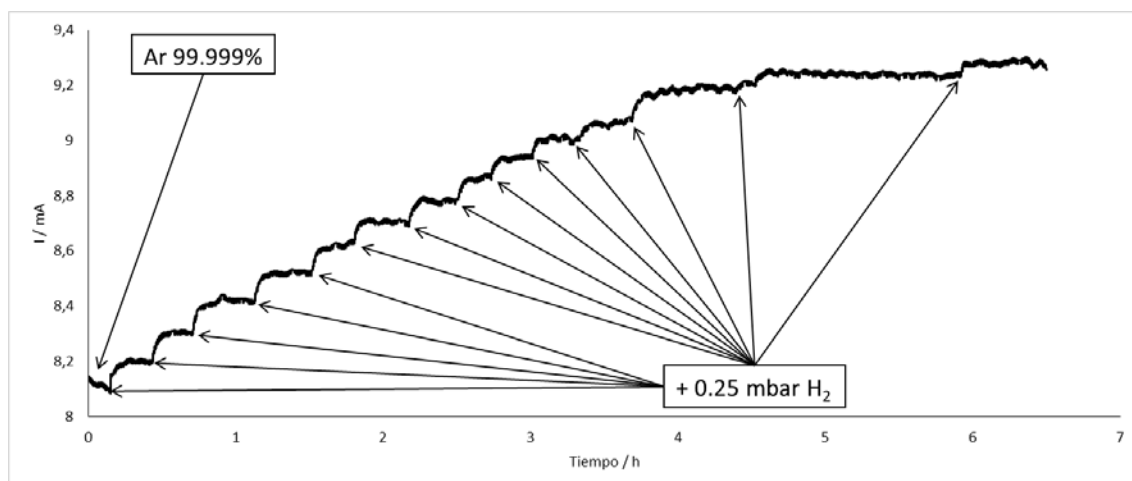


Figura 3.53 Curva intensidad – tiempo en continuo con un sensor con BaCeY en forma de crisol a 500 °C y aplicando una diferencia de potencial de 5 V.

Como se puede observar en la Figura 3.53, la curva intensidad – tiempo en continuo obtenida con un sensor con el electrolito en forma de crisol es muy parecida a la mostrada en la Figura 3.50 (electrolito en forma de pastilla). La diferencia básica entre ellas es la magnitud de los valores de intensidad registrados. Al aumentar la superficie del electrolito en estado sólido, la intensidad de corriente que mide el sensor también aumenta. Debido a que existe una mayor cantidad de materia que alcanza la superficie del electrolito, la señal registrada por el dispositivo es mayor (8,2 mA para una presión parcial de 0,25 mbar, mientras que con el sensor de pastilla a esa presión parcial se medían 0,87 mA). Por otro lado, cada vez que hay un salto en la presión parcial de hidrógeno, el sensor registra un aumento de unos 0,4 mA/mbar, en cambio, el sensor de pastilla registraba un salto de 1,6 mA/mbar para cada salto. Esta disminución de puede deberse al mayor grosor de pared del crisol frente a la pastilla (el crisol presenta un grosor de pared de unos 2 mm y la pastilla de 1 mm). Al aumentar el grosor, las trayectorias que deben realizar los iones por el interior de la cerámica incrementan su longitud. Es por ello por lo que la conducción de protones se ve reducida y, por lo tanto, disminuye la intensidad de la señal. De esta manera, aunque el área activa del electrolito sea mayor (unos 40 cm² frente a los 2 cm² de la pastilla) la influencia del grosor en la respuesta electroquímica es más notoria.

Otra diferencia para tener en cuenta entre los sensores con electrolitos forma de pastilla y estos sensores es el rango de presiones parciales de hidrógeno que cuantifican. En este caso, el sensor trabaja con concentraciones de hidrógeno entre 0,25 mbar y 3,50 mbar. El sensor con pastilla, en cambio, trabajaba con presiones parciales desde 0,125 mbar hasta 1,125 mbar. Este incremento del rango de concentraciones también supone una mejora respecto al sensor con pastilla. En este caso, el aumento se puede atribuir al incremento de área activa del electrolito, ya que, al ser mayor, necesita más cantidad de hidrógeno para saturarse. De igual forma, el incremento del área hace que el tiempo de respuesta del sensor se sitúe alrededor de los 2,5 minutos, suponiendo un descenso de hasta 4 veces respecto al sensor con pastilla.

Una vez observados los resultados de la amperometría se debe representar la relación entre la señal medida y la concentración de analito que genera dicha señal. La Figura 3.54 muestra la intensidad corregida (sustrayendo la señal del blanco, de 8,10 mA) en función de la presión parcial de hidrógeno.

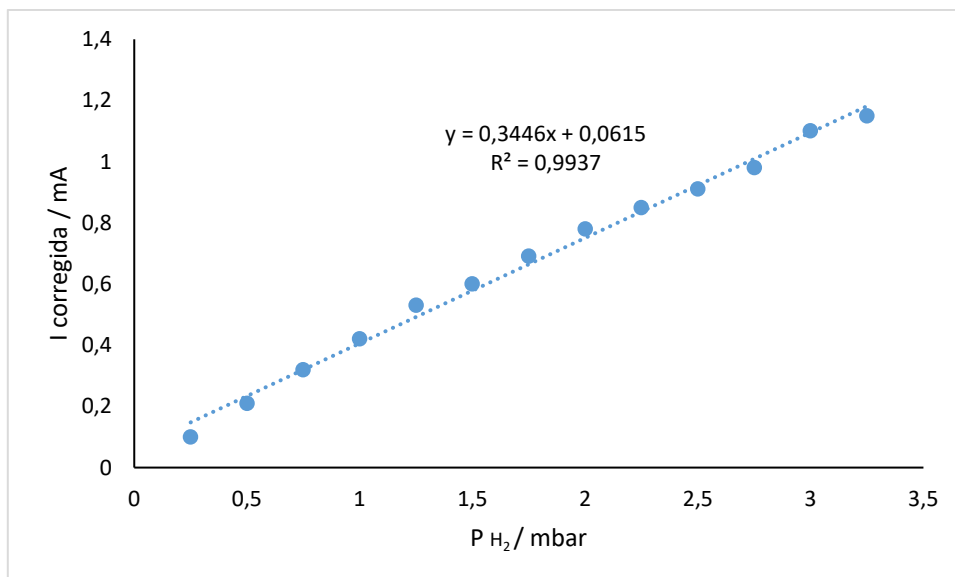


Figura 3.54 Recta de calibrado de un sensor con BaCeY en forma de crisol en modo amperométrico a 500 °C y aplicando una diferencia de potencial de 5 V en continuo.

La Figura 3.54 muestra como la relación entre la señal de intensidad medida por el sensor y la presión parcial de hidrógeno es lineal entre las presiones parciales de 0,25 mbar a 3,25 mbar (rango lineal). Esta linealidad se corrobora mediante un ajuste por mínimos cuadrados con R^2 de 0,9937. La pendiente de la recta de calibrado obtenida es de 0,3446 mA/mbar. Si se compara la pendiente con la pendiente obtenida con un sensor con el electrolito en forma de pastilla (1,4257 mA/mbar), en las mismas condiciones experimentales, se observa que la obtenida con este último sensor es unas 4 veces inferior. Esta disminución de la pendiente viene probablemente asociada también al incremento del grosor de pared del electrolito. Al dificultar la conducción de protones, la sensibilidad del sensor se ve reducida.

El rango lineal del sensor, por otro lado, es unas 3 veces superior al del sensor con pastilla. El aumento del área activa del sensor permite aumentar dicho parámetro, permitiendo así, la cuantificación de un mayor rango de concentraciones. Con el electrolito conformado en forma de crisol se puede trabajar a concentraciones de hidrógeno mayores, ya que el sensor necesita más cantidad de hidrógeno para saturarse.

El hecho de incrementar la superficie del electrolito mejora algunos parámetros analíticos del sensor, como el tiempo de respuesta o el rango lineal. No obstante, tanto la sensibilidad (pendiente) como el límite inferior de la recta disminuyen.

3.1.4.2.3 Discusión de los resultados

El primer parámetro comparable es la pendiente de las rectas obtenidas con los sensores desarrollados. Este parámetro se asocia a la sensibilidad del sensor y se utiliza para comparar la funcionalidad del dispositivo. Al comparar dos valores de pendiente se deben fijar todas las variables excepto una. Un ejemplo puede ser la fijación de las condiciones de operación (temperatura y voltaje aplicado) y de la conformación del electrolito. La variable, por lo tanto, sería el electrolito utilizado. Fijando la temperatura a 500 °C y aplicando 5 V, para un sensor con un electrolito en forma de pastilla, se observa que los sensores de SrCeZrYb presentan pendientes con valores cercanos a los $\mu\text{A}/\text{mbar}$. En cambio, los sensores de BaCeY (en forma de pastilla) muestran valores de pendiente cercanos a los mA/mbar. La diferencia entre ambos

elementos cerámicos es de 3 órdenes de magnitud. Este hecho significa que, para unas mismas condiciones de operación, los sensores de BaCeY presentan una mayor sensibilidad, por lo tanto, la capacidad de cuantificar concentraciones menores de hidrógeno. Esta diferencia en la sensibilidad de los sensores puede explicarse por la conductividad iónica de ambas cerámicas. En la sección 3.1.3 se demostraba como la cerámica BaCeY presenta una conductividad iónica un orden de magnitud superior a la de la cerámica SrCeZrYb.

Se observan también comportamientos distintos en la sensibilidad de los sensores en forma de pastilla para un mismo electrolito al aumentar la temperatura del ensayo. Un ejemplo es el incremento desde 1,7 $\mu\text{A}/\text{mbar}$ hasta 4,66 $\mu\text{A}/\text{mbar}$ (incremento del 174%) que mostraba el sensor de SrCeZrYb al pasar de 500 °C y 5 V a 575 °C y 5 V. Por su lado, la cerámica BaCeY presentaba un incremento desde 1,43 mA/mbar hasta 1,89 mA/mbar (aumento del 32%) al aumentar la temperatura de 500 °C hasta 575 °C aplicando 5 V. Este menor incremento observado para la cerámica BaCeY se debe a que los valores absolutos de la pendiente son mayores.

El cambio en la sensibilidad en función de la conformación del electrolito se ha realizado sólo con la cerámica BaCeY. Para unas mismas condiciones de operación, 500 °C y 5 V aplicados, se observa una pendiente de 1,4257 mA/mbar al conformar el electrolito en forma de pastilla y una pendiente de 0,3446 mA/mbar al conformarlo en forma de crisol. La conformación del elemento cerámico en forma de crisol supone un aumento en el grosor de pared del electrolito (1 mm para la pastilla y 2 mm para el crisol). Este aumento del grosor del electrolito supondrá un incremento en las trayectorias de los protones a través de la pared cerámica, disminuyendo la conducción. Este hecho podría explicar el descenso de la sensibilidad del dispositivo.

En segundo lugar, se puede realizar un análisis del rango lineal de los sensores en función del electrolito que utilizan. Este parámetro no es muy variable en función de las condiciones de operación del ensayo, pero sí que varía al cambiar el electrolito. Los sensores de cerámica SrCeZrYb en forma de pastilla muestran rangos lineales entre 5 mbar y 40 mbar. En cambio, los sensores de BaCeY abarcan rangos lineales entre 0,125 mbar y 3,25 mbar. Esta diferencia en los rangos lineales observados está directamente relacionada con la sensibilidad de ambos. A mayor sensibilidad, menores concentraciones dentro del rango lineal.

La valoración final de los sensores desarrollados se realiza mediante su comparación frente a datos extraídos de publicaciones donde se han desarrollado sensores similares. En la Tabla 3.12 se comparan los resultados obtenidos con resultados extraídos de varias publicaciones que usan otras cerámicas como electrolitos en estado sólido. Los datos mostrados son un promedio de todas las experiencias realizadas con el sensor.

Tabla 3.12 Comparación entre sensibilidad y rango lineal de diferentes sensores de hidrógeno en función de su electrolito en estado sólido.

Referencia bibliográfica	Electrolito en estado sólido	Sensibilidad (pendiente) / mA·mbar ⁻¹	Rango lineal / mbar
Kalyakin et al. [182]	BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.2} O _{3-δ}	0,0018	1 – 100
Kalyakin et al. [183]	La _{0.9} Sr _{0.1} YO _{3-δ}	0,0077	1 – 33
Kalyakin et al. [184]	La _{0.95} Sr _{0.05} YO ₃	0,209	5 – 40
Sensor con pastilla de SrCeZrYb	Sr(Ce _{0.9} –Zr _{0.1}) _{0.95} Yb _{0.05} O _{3-α}	0,0017	5 – 20
Sensor con pastilla de BaCeY	BaCe _{0.6} Zr _{0.3} Y _{0.1} O _{3-α}	1,4257	0,25 – 1,000
Sensor con crisol de BaCeY	BaCe _{0.6} Zr _{0.3} Y _{0.1} O _{3-α}	0,3446	0,25 – 3,25

Como se puede observar en la Tabla 3.12, el sensor con la cerámica BaCeY en forma de pastilla presenta la mayor sensibilidad de los 6 sensores mostrados. Además, el rango lineal del sensor puede ser aumentado incrementando el área activa del electrolito, como se demuestra también en la Tabla. El sensor que usa el electrolito SrCeZrYb, por su lado, permite cuantificar en modo amperométrico concentraciones de hidrógeno elevadas. Este hecho puede suponer una ventaja si se necesita trabajar con concentraciones altas de dicho gas.

3.1.5 Diseño y construcción de un sistema de medida de hidrógeno en continuo

Se ha diseñado un montaje con un flujo dinámico de gas que simula las condiciones de temperatura y ambiente reductor que puede haber dentro de los futuros TBMs. Dado que el hidrógeno es un elemento que tiene facilidad para permear a través de muchos metales, obsérvense pueden producir pérdidas de este gas en sistemas de fabricación metálica. El objetivo de este montaje es, precisamente, aprovechar esta capacidad de permeación para probar un sistema con dos sensores y así verificar su funcionamiento.

El montaje desarrollado en esta Tesis doctoral consta de dos puntos de medida de hidrógeno. Uno al principio del sistema y uno al final. Se trata de un sistema de reactores y conducciones metálicas en el que se emplearán los sensores desarrollados en esta Tesis. Además, el montaje dispondrá de una zona intermedia donde se forzará la permeación de hidrógeno a través del metal, mediante un tubo metálico de grosor reducido. En la Figura 3.55 se muestra un esquema simplificado del sistema diseñado.

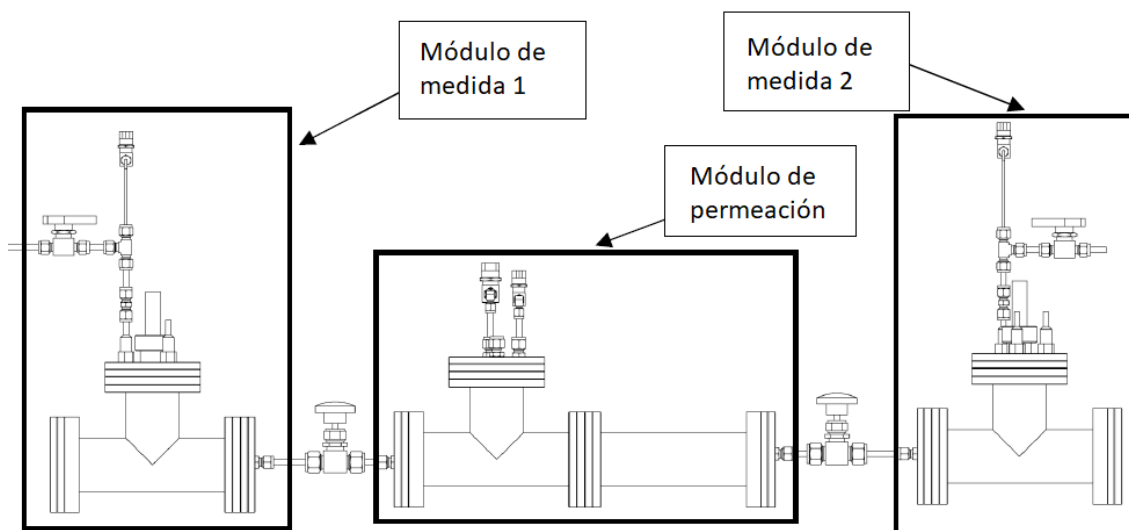


Figura 3.55. Esquema del sistema diseñado.

Mediante el montaje mostrado en la Figura 3.55 se realizará, experiencias para comprobar la funcionalidad de los sensores desarrollados. Para ello, se entrará hidrógeno al sistema a través del módulo de medida 1 y se cuantificará su presión parcial. Seguidamente, el gas se desplazará a través del tubo metálico en el interior del módulo de permeación (pudiendo difundir a través de la estructura metálica del tubo) y llegará al módulo de medida dos. En este módulo se volverá a cuantificar su presión parcial, comprobando la pérdida de hidrógeno a través de la pared del tubo metálico del módulo de permeación.

A continuación, se describen los pasos realizados para diseñar y desarrollar cada uno de los módulos. En primer lugar, se describen las geometrías escogidas y, seguidamente, se describe el ensamblaje de cada módulo.

3.1.5.1 Desarrollo de los módulos de medida

En el módulo de medida, los sensores medirán la presión parcial de H₂ presente en la mezcla de gas. El montaje consta de dos módulos de medida. El primer módulo será la entrada del sistema, con el primer sensor. El segundo módulo será la salida del sistema y ubicará el segundo sensor. Los dos módulos de medida serán idénticos y entre ellos se situará el módulo de permeación. Para su correcto funcionamiento se deben cumplir una serie de requisitos:

- La entrada del gas debe ser lo más cercana posible al sensor. Este requisito es importante para proceder al calibrado de los sensores. De este modo, se reduce el error de sus medidas, ya que la presión parcial de hidrógeno introducida al reactor no sufre cambios.
- El sensor debe estar en posición vertical debido a su configuración de operación, por lo tanto, la entrada del sensor y del gas al reactor tiene que ser vertical. Este requisito se justifica por un tema práctico. En posición vertical el sensor será más fácil de montar y manipular. Debido a que se requiere que la entrada de gas esté cercana al electrolito del sensor, se introduce el tubo de entrada de gas en paralelo al sensor, es decir, de forma vertical.
- El módulo debe constar de dos salidas de gas: una que conduzca hacia el módulo de permeación y otra que salga al exterior, para poder usar el módulo de manera aislada respecto del montaje completo ambas entradas de gas deberán disponer de válvulas.

Se decidió usar un reactor en forma de T con uno de los dos laterales ciegos. Este reactor podrá ser sostenido en posición vertical gracias a unos soportes laterales. Una vez definida la geometría del reactor, se debía decidir las medidas de este. Para decidir las medidas fue necesario determinar las mínimas medidas que requerían las bridas del reactor (a mayor tamaño de la brida, mayor tamaño del reactor):

- Brida de conexión con el módulo de permeación: necesita un conector pasamuros para la salida del gas.
- Brida superior: necesita 3 conectores pasamuros:
 - Uno para la entrada/salida del gas
 - Uno para la entrada de un termopar
 - Uno para las conexiones eléctricas del sensor
 - Un espacio central para ubicar el sensor (25 mm de diámetro).

Conociendo los requerimientos de la brida superior, se optimizó la distribución para ocupar la mínima superficie y minimizar el volumen muerto dentro del reactor. Debido a que se buscaban componentes comerciales, se realizó una búsqueda para encontrar que empresa ofrecía los artículos más adecuados. La marca Kurt J. Lesker ofrece reactores y bridas ensamblables capaces de trabajar en condiciones de ultravacío. Además, es posible mecanizar las piezas para poder personalizarlas y conseguir los requisitos deseados. De las opciones disponibles, se decidió que la brida más adecuada era la brida con conector rápido del tipo CF to Quick-Connect coupling suministrado por la empresa Kurt J. Lesker (Ref: F0450XVC100). Esta brida consta de una entrada central, por donde introducir el sensor de hidrógeno, y espacio suficiente para mecanizar las tres entradas necesarias. El diámetro marcado por esta brida será el usado para el resto de las bridas y el que fijará el modelo de reactor empleado.

Las tres entradas mecanizadas en la brida superior de los módulos de medida incorporan pasamuros diseñados para este proyecto. Los tres pasamuros son idénticos se basan en un diseño ideado durante esta Tesis doctoral. La Figura 3.56 muestra el croquis empleado para construir los pasamuros. El plano completo del pasamuros se adjunta en el Anexo 1.

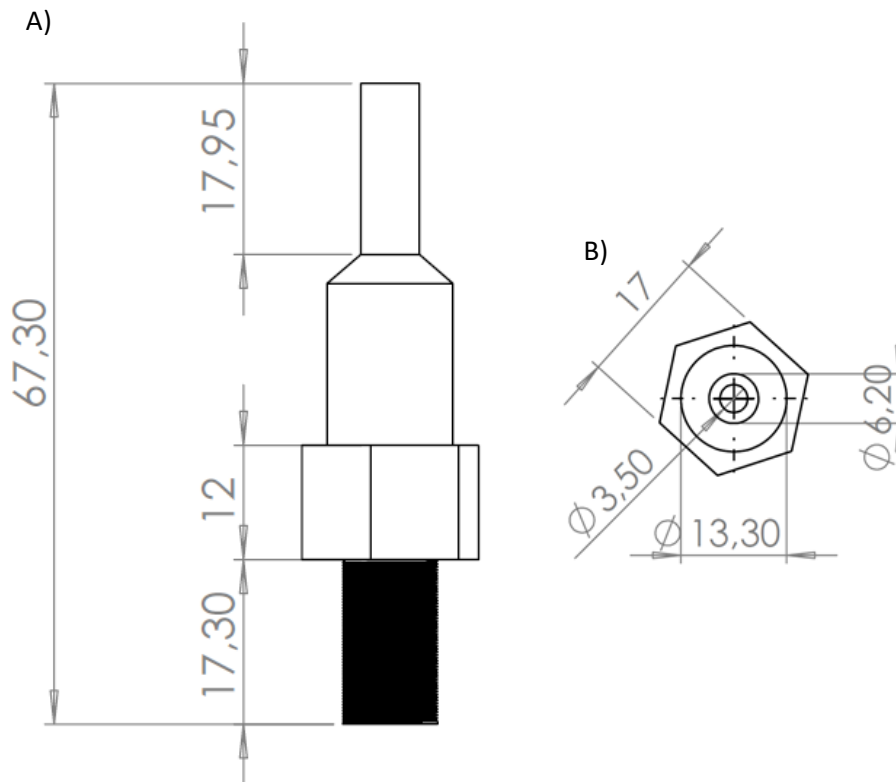


Figura 3.56 Esquema de un pasamuros. A) Vista frontal y B) vista superior.

El mecanizado de las bridas y la fabricación de los pasamuros han sido realizados en el Taller Mecánico de IQS. Se mecanizaron los pasamuros de acero inoxidable 304L empleando el croquis mostrado en la Figura 3.56. Para fabricar los pasamuros, se parte de una barra de 6 mm que se mecaniza hasta obtener la forma requerida. De esta manera se asegura que sea una única pieza, sin ensamblajes.

Una vez obtenidos los pasamuros se roscaron en las tres perforaciones de las bridas superiores de los módulos de medida. La Figura 3.57 muestra un esquema de una brida superior. El plano de la brida se adjunta en el Anexo 2.

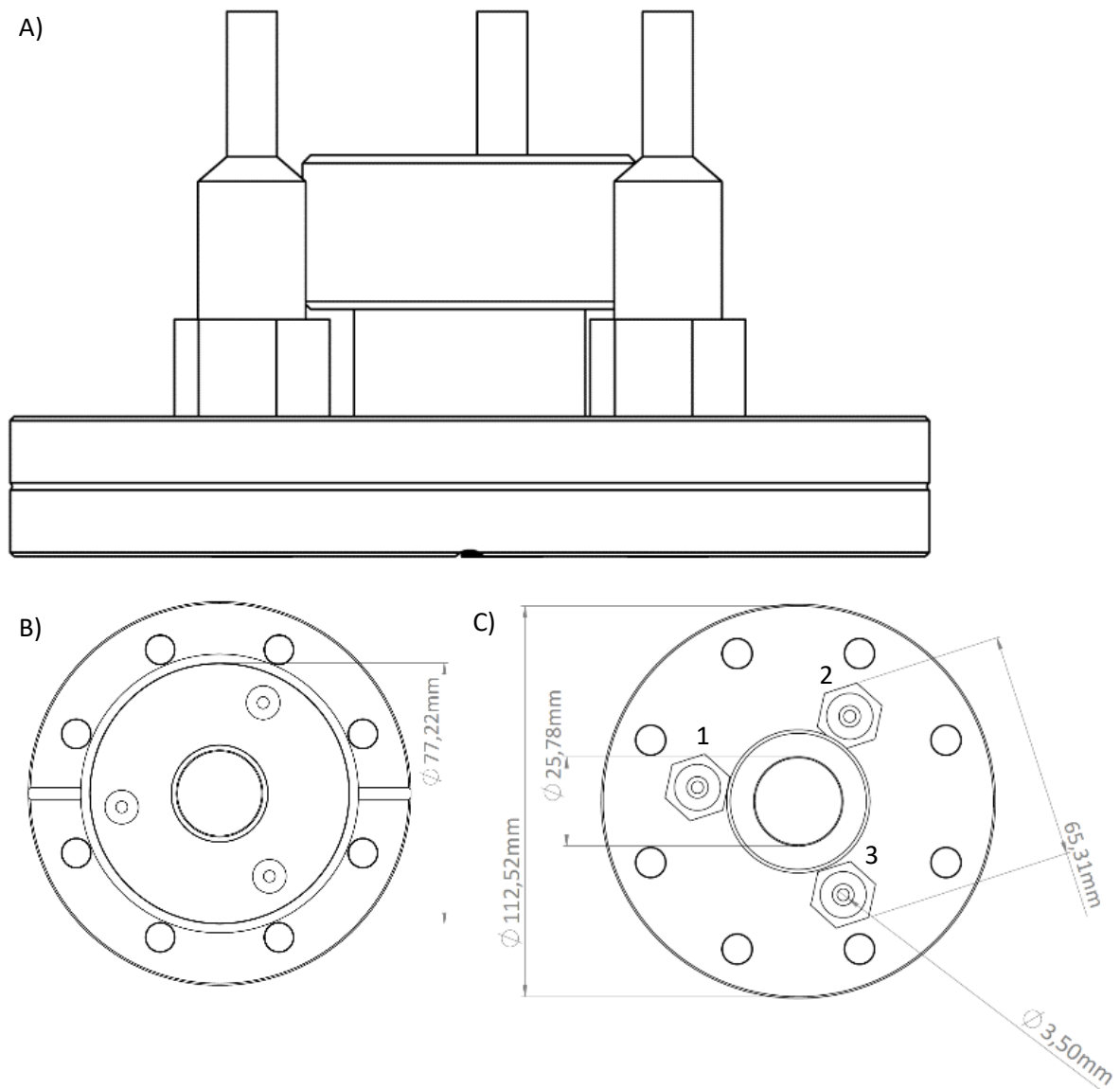


Figura 3.57 Esquema de la brida superior de un módulo de medida. A) Vista frontal, B) vista inferior y C) vista superior. En la vista superior se observa tres pasamuros: 1) entrada-salida de gases, 2) entrada termopar y 3) entrada hilo de Platino.

La brida diseñada consta de un pasamuros con diámetro interno de 25,4 mm, por donde se introduce el sensor de hidrógeno. El material de fabricación es acero inoxidable 304L.

Partiendo de la brida superior y teniendo en cuenta el requisito de minimizar el volumen muerto, se decidió que el reactor en forma de T más adecuado era el de referencia T-0450 de Kurt J. Lesker. Este reactor está fabricado de acero inoxidable 304L y tiene un diámetro interno (DI) de 63,5mm y una Longitud (L) de 209,6 mm, como se presenta en la Figura 3.58 (Plano en Anexo 3).

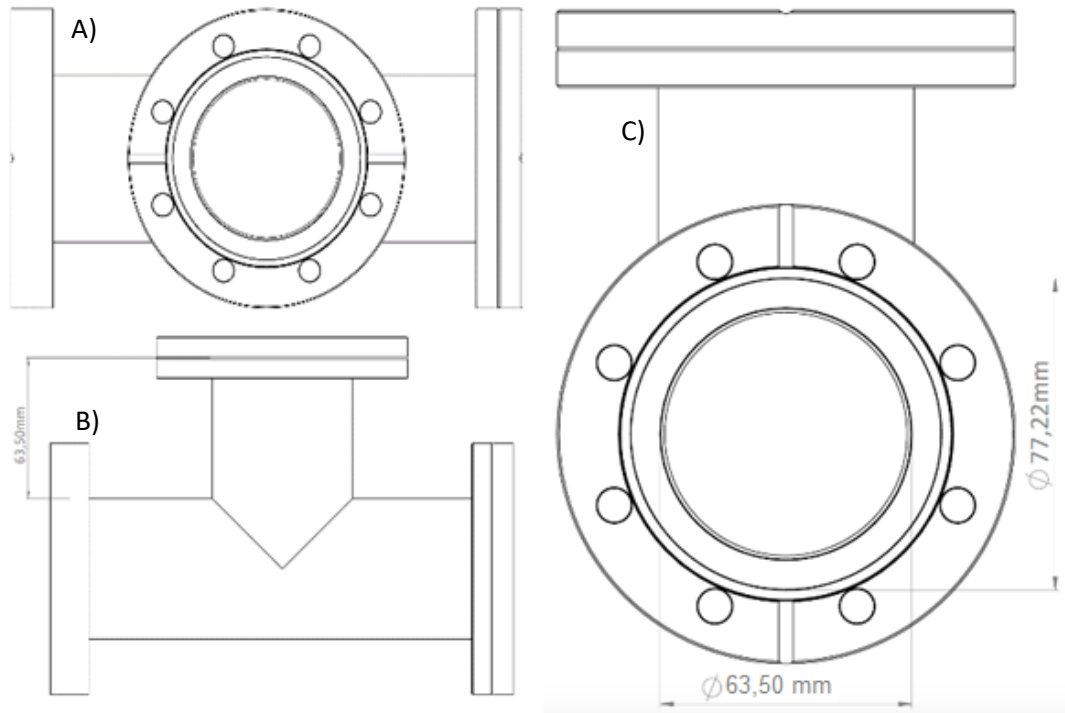


Figura 3.58 Esquema del reactor en forma de T de un módulo de medida. A) Vista superior, B) vista frontal y C) vista lateral.

Una vez seleccionado el reactor, se incorporaron las bridas laterales, que venían fijadas por las dimensiones del reactor. En este caso, se adquirieron dos bridas ciegas DN63CF de diámetro interno (DI) 63,5 mm. La referencia de esta pieza es DFF450X000 de Kurt J. Lesker. Se decidió comprar dos bridas ciegas para poder mecanizar posteriormente un agujero roscado para colocar el pasamuros de salida de gas en una de ellas. Dicho mecanizado también se realiza en el Taller Mecánico de IQS. Igual que los reactores tipo T, las bridas son de acero inoxidable 304L. El esquema de los pasamuros (Ref: SS-8M0-1-4 de Swagelok Company) usados en esta brida lateral se muestra en la Figura 3.59 (Plano en el Anexo 4).

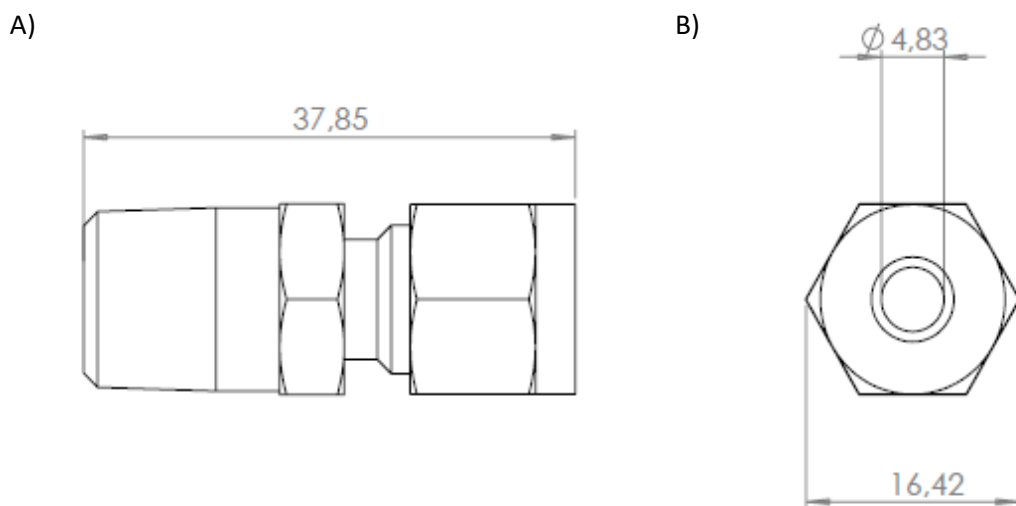


Figura 3.59 Esquema de un pasamuros de una brida lateral. A) Vista frontal y B) vista superior.

Mediante estos pasamuros se conduce el gas del Reactor 1 hacia el tramo de permeación y del tramo de permeación hasta el Reactor 2. El ensamblaje del pasamuros con la brida lateral se

realiza mediante el roscado de su parte inferior en la perforación realizada en la brida. La Figura 3.60 muestra un esquema de este ensamblaje (Plano en el Anexo 5).

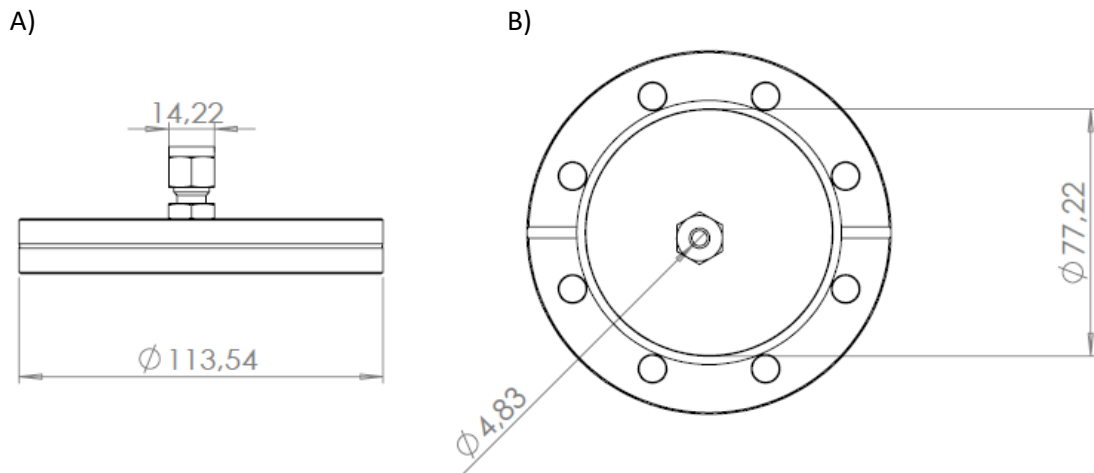


Figura 3.60 Esquema de una brida lateral de un Reactor. A) Vista frontal y B) vista superior.

Las bridas se fijan al reactor con 8 tornillos, 8 hembras y 16 arandelas, todos de acero inoxidable 304 (Ref. HBS31224200 de Kurt J. Lesker). La junta de estanquidad es un disco de cobre de 0,5 mm de grueso (Ref. GA-0450, Kurt J. Lesker con un diámetro interno (DI) de 63,5mm y un Diámetro Externo (DE) de 82,37mm). Para sujetar este módulo en posición vertical se fabricaron unos apoyos de latón. El diseño de estos apoyos se presenta a la Figura 3.61.

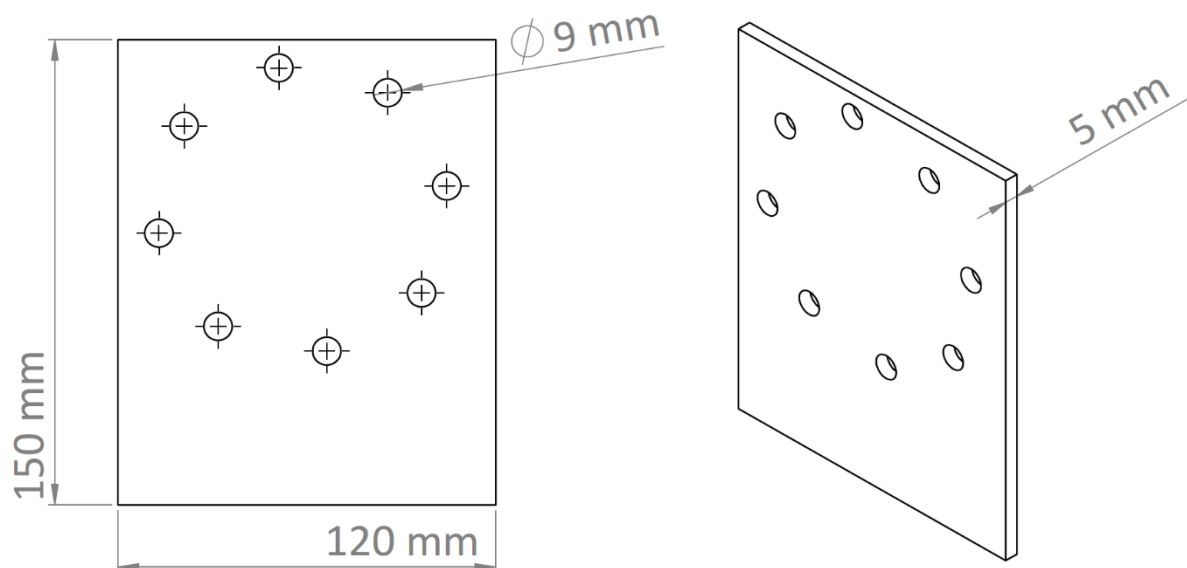


Figura 3.61 Esquema de los soportes de latón.

Mediante los orificios de los soportes se pueden unir los reactores a dichas piezas. Estos agujeros coinciden con los de las bridas laterales, por lo tanto, la tornillería usada para unir reactor y brida también sirve de unión con estas piezas. De este modo es posible mantener la estructura fija y en posición vertical.

El sistema utiliza elementos calefactores tipo resistencia abrazadera de 1,5 kW de potencia, suministrada por la empresa Sanara S.A. Se utiliza un termopar de tipo K entre la resistencia y la pared del reactor. Las resistencias calefactoras se aíslan térmicamente con Kaowool Blanket SZr.

Alrededor del aislante térmico se coloca una lámina de aluminio para compactarlo. La lámina de aluminio se fija mediante cierres en su parte superior.

La temperatura se controla con un controlador PID modelo FUJI PXR4. El termopar del interior del reactor (ubicado lo más cerca posible del elemento activo del sensor), también de tipo K da la señal al controlador PID para garantizar la temperatura deseada en el interior de este. El termopar ubicado entre la resistencia calefactora y la pared del reactor sirve de sistema de control para evitar un sobrecalentamiento. El controlador de temperatura y las resistencias han sido diseñados y construidos expresamente para este montaje por la empresa Sanara S.A.

Las mezclas de gases usadas se realizan mediante un panel con tres controladores de flujo másico EL-FLOW, Bronkhorst High-Tech BV. El primero regula la entrada de gas en el interior del sensor, este caudal es sólo de Ar para que no se acumule H_2 en su interior y garantizar el gradiente de este a través del sensor. El segundo controlador de flujo másico es el que regula el caudal de Varigon H05 (este contiene un 99.5% de argón y un 0.5% de hidrógeno, suministrado por Abelló Linde) y el tercero regula el caudal de Ar de alta pureza (pureza 99.999%) de entrada al módulo. La combinación de los dos controladores de flujo másico garantiza la concentración nominal de hidrógeno en la entrada del módulo. De este modo, variando el caudal de cada gas y manteniendo siempre constante el caudal total de la mezcla, es como se fija la presión parcial de hidrógeno a la entrada del sistema para las diferentes medidas.

Después de describir las diferentes partes del módulo de medida se presenta un esquema de todo el reactor ensamblado. La Figura 3.62 muestra dicho esquema (Plano en el Anexo 6).

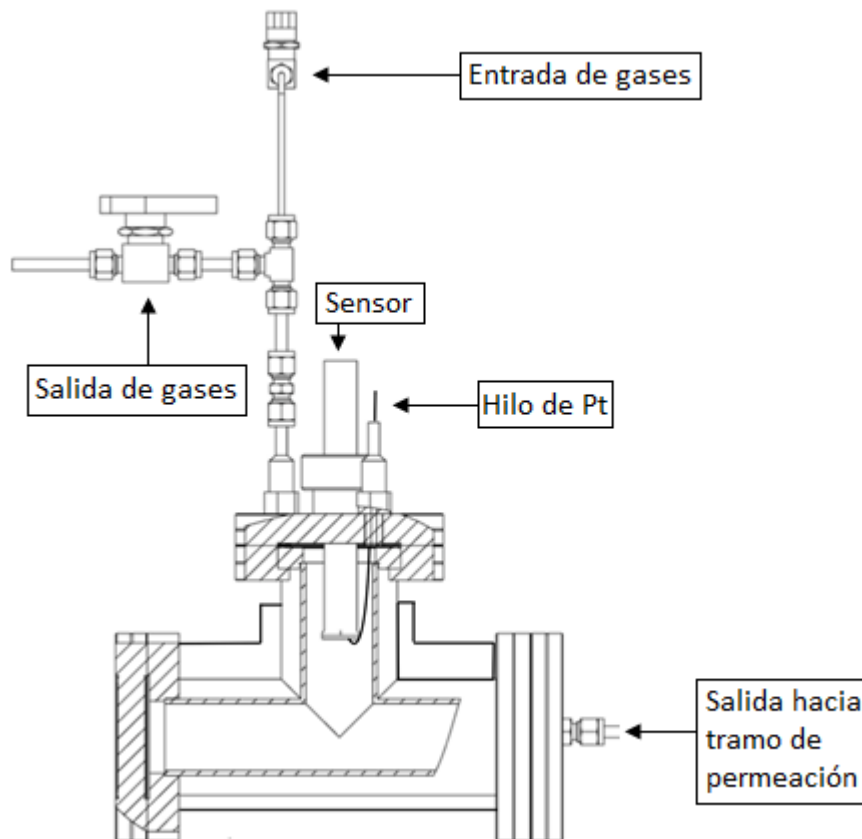


Figura 3.62 Esquema de unos de los reactores del montaje de permeación.

La integración de este módulo formará parte del montaje experimental. En primer lugar, se calibrará individualmente cada sensor para posteriormente realizar mediciones en dinámico a través del módulo de permeación. Para lograrlo se utilizan válvulas de entrada y salida tras los pasamuros de gas del reactor. En el apartado 3.1.7.3 (Diseño final) se muestran dichas válvulas.

3.1.5.2 Desarrollo del módulo de permeación

El objetivo de este módulo es forzar una pérdida de hidrógeno por permeación para obtener concentraciones de H₂ diferentes entre los dos módulos de medida. De este modo se podrá determinar si la diferencia de presión parcial medida por los sensores corresponde a la pérdida másica calculada de H₂.

Para forzar la pérdida de H₂ se decidió circular el gas por dentro de un tubo que estaría en el interior de un reactor cerrado, donde se podrá recoger el H₂ permeado. En un futuro, si se requiere, se podría conectar un sistema que cuantificara este H₂ permeado mediante cromatografía de gases. Para maximizar el área de permeación, minimizando la longitud del reactor, se decidió plegar el tubo interior.

La permeación de hidrógeno a través de determinados metales ha sido demostrada por diversos autores [79]. Esta permeación depende de muchos parámetros: material, temperatura, corrosión del metal, estrés al que está sometido el metal, presión parcial de hidrógeno, etc. Cada metal presenta unas características de permeación diferentes en función de sus propiedades. Para determinar la permeación del metal se parte de la ecuación de Richardson, donde se define que la permeación es igual a la constante de Sievert por la difusividad del material. Expresando la difusividad (D) y la constante de Sievert (K_s) según la Ecuación de Arrhenius quedan las siguientes ecuaciones, respectivamente [82].

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-E_m}{RT}\right)} \quad [\text{Ec. 3.11}]$$

$$K_s = K_{0s} e^{\left(\frac{-Q_s}{RT}\right)} \quad [\text{Ec. 3.12}]$$

Dónde D₀ es la difusividad del material en m²/s, E_m es la media de las energías de activación en kJ/mol, R es la constante universal de los gases 8,314 J/mol·K, K_{0s} es la constante de Sievert experimental del material en mol/m³·(Pa)^{1/2} y Q_s es el gradiente del transporte de calor en kJ/mol [82].

Partiendo de estas correlaciones se buscó bibliográficamente los datos de los materiales con mayor difusividad de H₂. La Tabla 3.13 presenta los coeficientes de difusividad de diferentes materiales metálicos y las dimensiones de los tubos disponibles.

Tabla 3.13 Coeficientes de difusividad de varios materiales, las dimensiones de las tuberías comerciales y su coste

Material	Coeficiente de difusividad (cm ² /s) [185]	Dimensiones	Fabricante y referencia
Pd	1	L = 0,2 m; Ø = 6,6 mm; Grueso pared = 0,125 mm	Goodfellow 019-498-89
Fe-α	5·10 ⁻³	(No disponible)	-
V	2·10 ⁻³	(No disponible)	-
Nb	1·10 ⁻³	L = 1 m; Ø = 5 mm; Grueso pared = 0,3 mm	Goodfellow 081-887-46
Ta	9·10 ⁻⁴	L = 0,1 m; Ø = 8 mm; Grueso pared = 2 mm	Goodfellow 231-117-16
Ni	2·10 ⁻⁵	L = 1 m; Ø = 5,9 mm; Grueso pared = 0,125 mm	Goodfellow 033-088-02
Acero 304	2·10 ⁻⁶	L = 1 m; Ø = 8 mm; Grueso pared = 0,5 mm	Goodfellow 594-419-24

Estos datos se usaron para determinar el material más adecuado para el tubo de permeación. Para realizar este estudio se colaboró con el grupo de investigación d'Estudis d'Energia i Radiació (GREENER) de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Mediante simulaciones realizadas en su laboratorio, se extrajo que, de los materiales disponibles, el paladio era el metal que daba mejores resultados de difusividad a través del material. No obstante, debido a su baja maleabilidad se descartó. En el caso del Nb y el Ni, se descartaron porque no se encontraron tubos de diámetro externo superior a los 5 mm y con un grueso de pared inferior a 1 mm. Finalmente, se decidió que el material más adecuado era acero inoxidable 304 con el mínimo grueso de pared (comercialmente era un grueso de pared de 0,5 mm). Aunque su difusividad es inferior a la del resto de metales, es el material con mayor disponibilidad. El diámetro del tubo usado fue de 8 mm. Su longitud de 1 m (referencia: SST8M-S-0.5M-6ME de Swagelok Company). La unión entre los tubos de permeación se hizo con uniones de 8 mm (Ref: SS-8M0-6 de Swagelok Company). Para plegarlos se usó una herramienta dobladora de tubos (Ref: MS-HTB-8M de Swagelok Company). Justo antes de la salida del reactor los tubos de 8 mm se unían a tubos de ¼ inch. in mediante uniones reductoras (Ref: SS-8M0-6-4 de Swagelok Company). De este modo, la salida del reactor se podía hacer mediante los pasamuros descritos anteriormente (Figura 3.59).

Una vez conocidas las medidas de los tubos se procedió a diseñar el reactor para contener el tubo. El reactor necesitó tres bridas: dos laterales (iguales a las de la Figura 3.60) y una superior. En la brida superior fueron necesarios tres pasamuros:

- Una entrada de gas
- Una entrada salida de gas
- Una válvula de alivio o "relief valve" (PSV ref: SS-R4M8S8 M-1VS8 Swagelok Company), como sistema de seguridad. Esta válvula es necesaria ya que el reactor se mantendrá cerrado herméticamente durante los ensayos. Si la difusión de hidrógeno es continua, el reactor podría albergar sobrepresión, que sería reducida mediante esta válvula.

Considerando los requerimientos anteriores y siguiendo el modelo de los módulos de medida, se decidió usar un reactor DN63CF con un primer segmento en forma de T idéntico al empleado en el módulo de medida (referencia T-0450 de Kurt J. Lesker). Para alargar el módulo de permeación se decidió conectar un segundo tramo recto del mismo diámetro que la T DN63CF. Se buscó un tramo recto del mismo DI que la T, se eligió la Ref. FN-0450, Kurt J. Lesker con un DI de 63,5 mm y una L de 209,6 mm.

Una vez definida la estructura del módulo, se eligieron las mismas bridas ciegas que en los módulos de medida para bridar el reactor (DFF450X000 de Kurt J. Lesker). Las dos bridas laterales necesitaban un agujero no centrado donde conectar los pasamuros (Figura 3.59, Ref: SS-8M0-1-4 de Swagelok Company) por donde saldrá el tubo de permeación. En la brida superior eran necesarios tres pasamuros (Figura 3.59, Ref: SS-8M0-1-4 de Swagelok Company) donde se conectaría una válvula de alivio, la entrada/salida de gas y el termopar, como se puede ver a la Figura 3.63 (Plano en el Anexo 7).

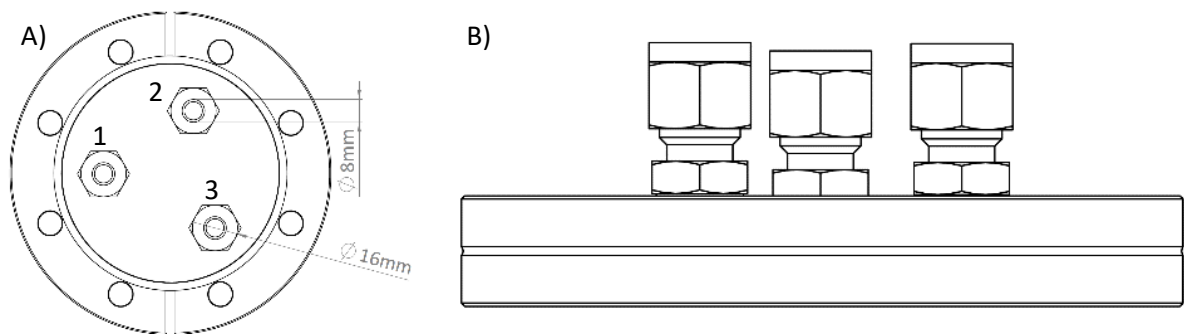


Figura 3.63 Esquema de la brida superior del módulo de permeación. A) Vista superior y B) vista frontal. Los tres pasa-muros de la brida son: 1) Entrada de gases, 2) salida de gases y 3) relief valve.

Decidido el material del tubo de permeación y habiendo descrito la brida superior y las laterales, se procede a describir el módulo entero. La Figura 3.64 muestra el esquema del módulo de permeación (Planos en los Anexos 8.1 y 8.2).

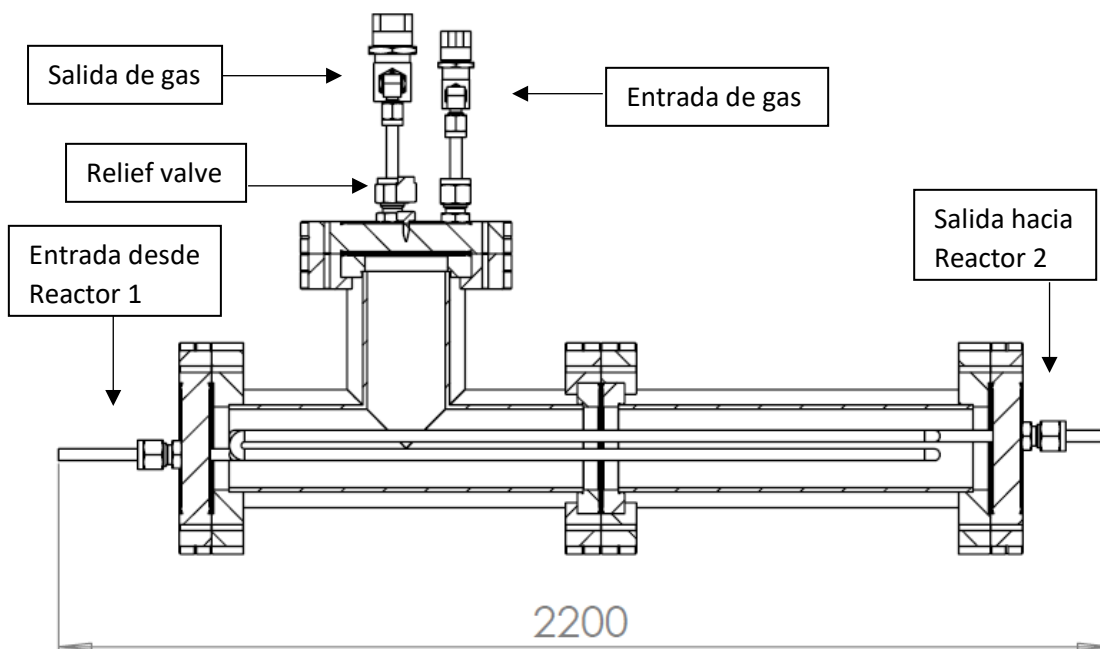


Figura 3.64 Esquema del módulo de permeación.

En la Figura 3.64 se muestra como el tubo de 8 mm que entra al módulo está plegado en su interior para maximizar el área de permeación. Este tubo de acero inoxidable AISI 304 servirá para forzar la difusión del hidrógeno a través de su estructura cuando está a temperatura. Se diseñó el módulo para que una vez plegado, tubo presentara una longitud de 2,20 m plegado en cuatro tramos.

Este tramo de permeación también estará a una temperatura de 500 °C. El elemento calefactor es una resistencia calefactora del tipo abrazadera de 1,5 kW de potencia suministrada por la empresa Sanara S.A. Se introduce un termopar del tipo K entre la resistencia y la pared del reactor. Las resistencias calefactoras se aíslan térmicamente con Kaowool Blanket SZr. Para compactar todo el sistema de calefacción se vuelve a utilizar una lámina de aluminio que envuelve el aislante. La temperatura se controla con un controlador PID modelo FUJI PXR4 (diseñado por Sanara S.A.).

Con el objetivo de obtener la máxima permeación de H₂, se decide purgar el interior del reactor con argón de alta pureza. Esta purga permite la máxima permeación ya que elimina el hidrógeno que pueda quedar acumulado en la pared exterior del tubo, permitiendo la difusión continua de hidrógeno. Esta entrada de Ar se hace mediante un controlador de flujo másico EL-FLOW, Bronkhorst High-Tech BV. Para no enfriar el módulo con una entrada del gas a temperatura ambiente, el gas se pre-calienta con una pequeña resistencia calefactora a 500 °C.

3.1.5.3 Diseño final y ensamblaje

En este apartado se describe el procedimiento seguido para unir todos los módulos y conseguir el sistema final. A continuación, se describe paso por paso las acciones realizadas para ensamblar el diseño establecido.

Para evitar incidentes con los sensores, en primer lugar, se montan y unen las bases de los 3 módulos y después se colocan las bridas superiores. Esto se debe a que la unión de los módulos

podría romper los sensores si estos estuvieran ya montados. A continuación, se sigue el protocolo descrito:

- 1) Se empieza montando las bases de los módulos de medida. Se unen las bridas laterales a la estructura en forma de T, colocando una brida ciega y una con pasamuros en cada una. Entre las bridas y el reactor se coloca una junta de cobre. Se coloca un apoyo de latón en cada lateral del reactor. Se unen los apoyos con las bridas al reactor con 8 tornillos, 8 hembras y 16 arandelas por brida y se roscan en forma de estrella para garantizar una presión uniforme de la fijación.
- 2) A continuación, se monta la base del módulo de permeación. Se une la estructura en forma de T y el tramo recto con una junta de cobre entre ellos con 8 tornillos, 8 hembras y 16 arandelas roscándolos en forma de estrella para garantizar una presión uniforme de la fijación. Se pasa el tubo de permeación de 8 mm por el interior del reactor. Los extremos rectos del tubo se hacen pasar por una junta de cobre y por los racores de las bridas laterales. Se coloca un apoyo de latón en cada lateral de la estructura. Se unen los apoyos con las bridas al reactor usando 8 tornillos, 8 hembras y 16 arandelas por brida, roscándolos en forma de estrella para garantizar una presión uniforme de la fijación.
- 3) Se une el módulo de medida 1 al módulo de permeación mediante un tubo de $\frac{1}{4}$ in, una válvula de bola de $\frac{1}{4}$ in y una reducción de 8 mm a $\frac{1}{4}$ in unida al tramo saliente del tubo de 8 mm del módulo de permeación. Se repite el mismo sistema de montaje para la unión entre el módulo de permeación y el módulo de medida 2.
- 4) En la brida superior del módulo de permeación se coloca la raconeria del sistema de entrada y salida de gas y la válvula de alivio. La brida se coloca con una junta de cobre en la parte superior del reactor en forma de T usando 8 tornillos, 8 hembras y 16 arandelas, roscándolos en forma de estrella para garantizar una presión uniforme de la fijación.
- 5) Se colocan las resistencias calefactoras de los 3 módulos, los termopares que están en contacto con ellas, los aislantes térmicos y las protecciones de Aluminio.
- 6) Se colocan en las bridas superiores de los módulos de medida la raconeria del sistema de entrada-salida de gases, el termopar y un pasamuros de la empresa Conax (Ref: SPG75-062-A2-T) que permite realizar las conexiones eléctricas en el interior del reactor sin peligro de ser cortocircuitado con este. Por último, se colocan los sensores. Una vez colocado el sensor, en cada brida, se fija el hilo de Pt exterior de cada sensor (mediante el pasamuros Conax) y se dirige el tubo de entrada de gases a la zona activa del sensor, para que la entrada de gas sea lo más directa posible. También hay que acercar al máximo la punta del termopar al sensor, para que la medida interior de la temperatura sea lo más cuidadosa posible.
- 7) Se colocan las bridas superiores de los módulos de permeación con una junta de cobre y 8 tornillos, 8 hembras y 16 arandelas, roscándolos en forma de estrella para garantizar una presión uniforme de la fijación.
- 8) A cada sensor se le coloca un hilo de Pt en el interior (polo negativo) y la entrada de gas interior.

- 9) Se conectan las salidas de los caudalímetros a los tubos de entrada de gases y se conectan los hilos de Pt a los potencióstatos.

La Figura 3.65 ilustra un esquema del montaje experimental desarrollado (Plano del montaje en el Anexo 9).

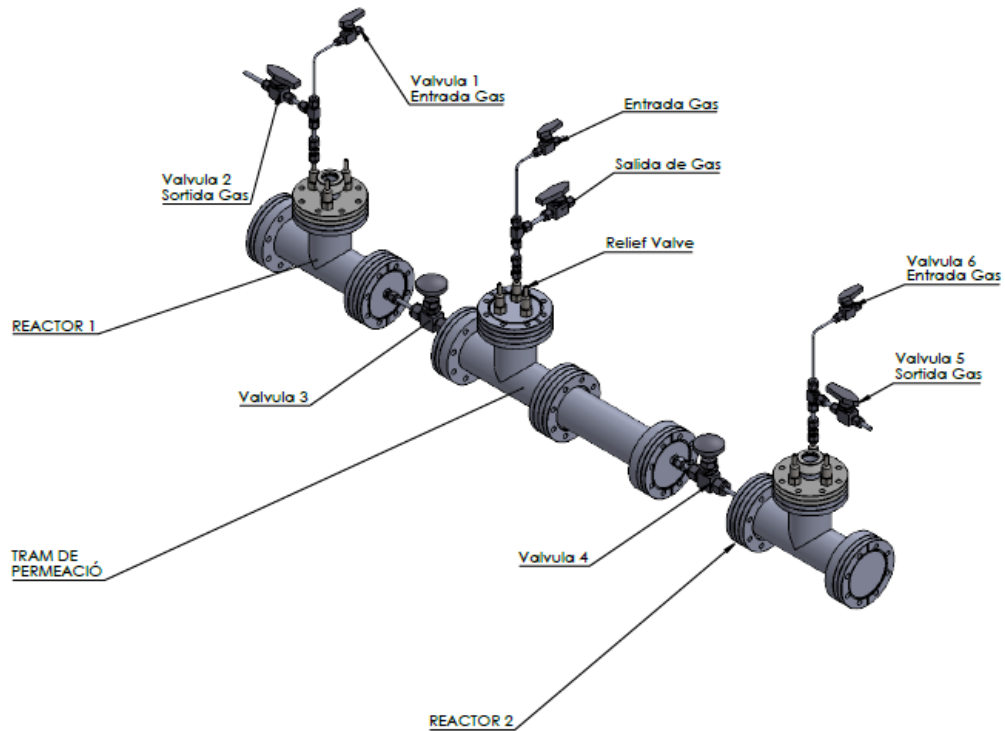


Figura 3.65 Esquema del montaje empleado.

Como puede verse, el montaje consta de 3 partes fundamentales, dos reactores (o módulos de medida) a la entrada y salida (1 y 2) dedicados a alojar sendos sensores de H_2 y un tramo de permeación central. Cada una de las válvulas del sistema esta numerada para poder ser identificada. Dentro del tramo central se encuentra la tubería de acero 304, que sirve de membrana permeable al hidrógeno. Esta permeación deberá ser cuantificada mediante los sensores de los Reactores 1 y 2.

A continuación, en la Figura 3.66, se presenta una imagen del montaje construido en el laboratorio.

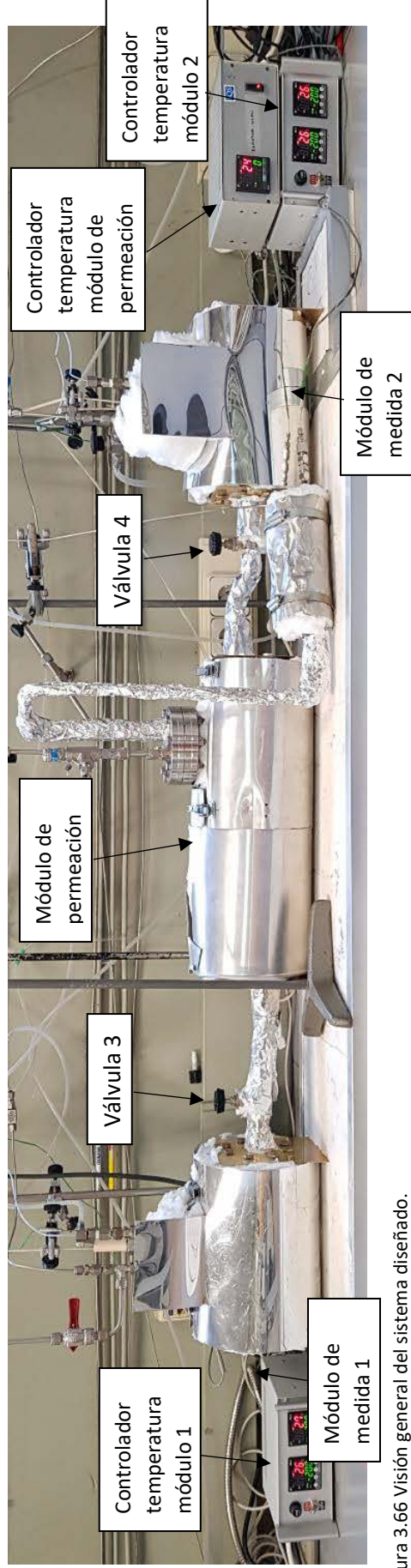


Figura 3.66 Visión general del sistema diseñado.

En la Figura 3.66 se observa como en los extremos del montaje se sitúan los controladores de temperatura. En la parte central, junto al módulo de permeación, se sitúa el sistema de calefacción del gas de entrada al módulo. Para poder visualizar mejor cada una de las partes del sistema, a continuación, se presentan ampliaciones de cada tramo. En la Figura 3.67 se muestra el tramo de permeación.

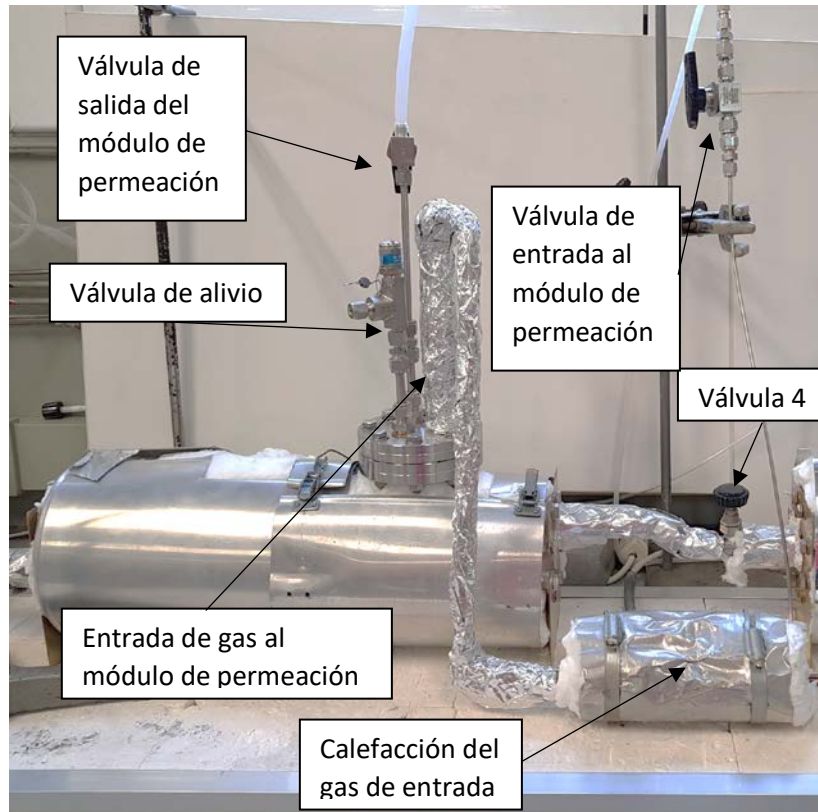


Figura 3.67 Ampliación del módulo de permeación.

El sistema de calefacción del gas de entrada mostrado en la Figura 3.67 contiene el tubo de entrada de gas doblado en forma de serpentín dentro de una resistencia calefactora. De este modo, se asegura que todo el gas que entra al reactor del módulo de permeación esté a la misma temperatura que el sistema. Mediante este gas, es posible extraer el hidrógeno que permea por las paredes del tubo de permeación. Antes de empezar las experiencias se debe purgar el contenido de este módulo circulando argón.

La Figura 3.68 muestra una imagen de un módulo de medida construido.

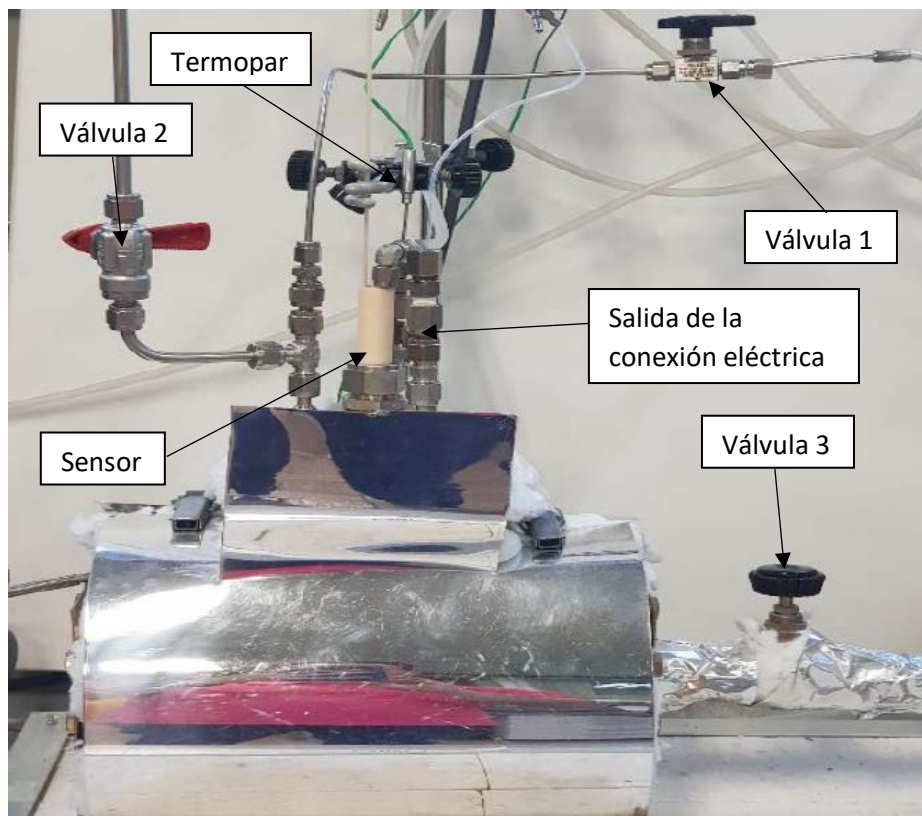


Figura 3.68 Ampliación del módulo de medida 1.

Como se puede observar en la Figura 3.68, los tubos de salida, que conducen hacia el tramo de permeación, están también aislados térmicamente. De este modo, se reduce la posibilidad de frenar el movimiento del gas por enfriamiento de este.

Una vez el montaje está terminado y ensamblado se debe comprobar que no tenga fugas de gas. En primer lugar, se comprueban los dos módulos de medida de forma aislada. Para realizar esta comprobación, primero se cierran las válvulas 3 y 4 (situadas a ambos lados del módulo de permeación) y se abren las demás válvulas. Se introduce un caudal de Ar de 250 ml/min por las válvulas 1 y 6 y se comprueba, mediante un flujómetro de burbuja, que por las válvulas 2 y 5 sale gas. Esta acción se realiza de manera secuencial en cada reactor por separado. En caso de no detectar caudal de salida (es decir, si existen fugas) se debe comprobar que las bridas estén cerradas correctamente y que todas las uniones que usan férulas sellen de manera correcta. EL punto más crítico, probablemente, sea la unión del sensor a la brida. La férula usada para esta unión es de PTFE y es posible que se reblandezca con la temperatura. En ese caso, es necesario roscar la unión de nuevo para sellar la junta.

El mismo procedimiento de comprobación de fugas se realiza en el tramo de permeación. Para ello se introduce gas por su entrada de gas superior y se comprueba su salida por la válvula de salida superior. Esta comprobación verificará si el reactor de exterior al tubo de permeación es estanco.

Cuando se comprobó que los módulos por separado eran estancos, se comprobó que todo el sistema lo fuera. Para hacerlo se cerraron las válvulas 2, 6 y las del módulo de permeación y se abrieron la 3 y la 4. Se hizo entrar un caudal de Ar de 400ml/min por la válvula 1 y se comprobó la salida por la válvula 5. Se confirmó que el sistema era estanco. Una vez realizadas las comprobaciones correspondientes se procedió a la realización de las medidas electroquímicas.

3.1.5.4 Equipos de medida y adquisición de datos

Durante el desarrollo de los ensayos electroquímicos realizados con el sistema, se han utilizado dos potenciostatos EmStat Blue 3+, de PalmSens. Se conecta cada uno de estos potenciostatos a cada uno de los sensores de los módulos de medida. Mediante el software de control de los potenciostatos (PsTrace 5.4) se pueden monitorizar los datos de ambos potenciostatos simultáneamente. Las especificaciones técnicas de estos equipos se muestran en el Anexo 10.

Los sensores utilizados están conformados con la cerámica BaCeY en forma de pastilla.

Con este diseño se comprueba el funcionamiento de los sensores en un montaje que simula las condiciones de operación de un sistema continuo. Al mismo tiempo, se comprueba si el hidrógeno introducido en el sistema es capaz de difundir a través de las paredes de acero 304 del tubo de permeación.

De ahora en adelante, las unidades concentraciones de hidrógeno pasan de estar en mbar a estar en ppm. Para realizar la conversión de unas unidades a otras se puede utilizar la Ecuación 3.13.

$$[H_2]ppm = [H_2]mbar \cdot 1000 \quad [\text{Ec. 3.13}]$$

Se procede al calibrado individual de los sensores en los módulos de medida. Para ello se aíslan sus reactores (cerrando las válvulas 3 y 4) y se introduce gas argón (600 ml/min) en su interior, a través de las válvulas de entrada 1 y 6. Mediante esta purga se elimina el oxígeno del interior de los reactores antes de calentar el sistema. Así, se evita la oxidación del acero de los reactores. Durante esta calibración, las válvulas de salida 2 y 5 deben estar también abiertas, para no generar sobrepresión en el interior del reactor. Una vez la temperatura es estable y todo el aire del interior del reactor se ha purgado, se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos del sensor para poder obtener la señal del blanco. El voltaje aplicado es de 4 V. Cuando la señal del blanco (intensidad registrada cuando no se introduce hidrógeno en el sistema) es estable, se anota su valor y se empieza a introducir cantidades crecientes de hidrógeno en el interior de los reactores (siempre manteniendo los 600 ml/min totales de flujo de gas de entrada). Una vez se introduce hidrógeno en el sistema, cada vez que la señal de intensidad se estabiliza, se anota su valor y se representa frente a la presión parcial de hidrógeno presente en el reactor. De esta manera se obtienen las rectas de calibrado de los dos sensores.

Calibrado del sensor en el módulo de medida 1 aislado

En primer lugar, se mide la intensidad que registra el sensor en el blanco, es decir, aplicándole 4 V entre sus electrodos en presencia de gas de cobertura Argón (600 ml/min). Una vez la señal de intensidad es estable se procede a introducir cantidades crecientes de hidrógeno en el sistema, de manera que el flujo total de gas se mantiene constante a 600 ml/min. En la Tabla 3.14 se muestra un ejemplo de las concentraciones de hidrógeno utilizadas para calibrar el sensor.

Tabla 3.14 Relación de caudales y concentraciones de hidrógeno usados en la calibración del sensor del módulo de medida 1.

ml/min Varigon	ml/min Ar	[H ₂] / ppm	[H ₂] / mbar
0	600	0	0
15	585	125	0,125
30	570	250	0,250
45	555	375	0,375
60	540	500	0,500
75	525	625	0,625
90	510	750	0,750
105	495	875	0,875
120	480	1000	1,000

Mediante las concentraciones mostradas en la Tabla 3.14 se consigue obtener un registro de intensidades en función de la cantidad de hidrógeno que entra al reactor. La Figura 3.69 muestra dicho registro.

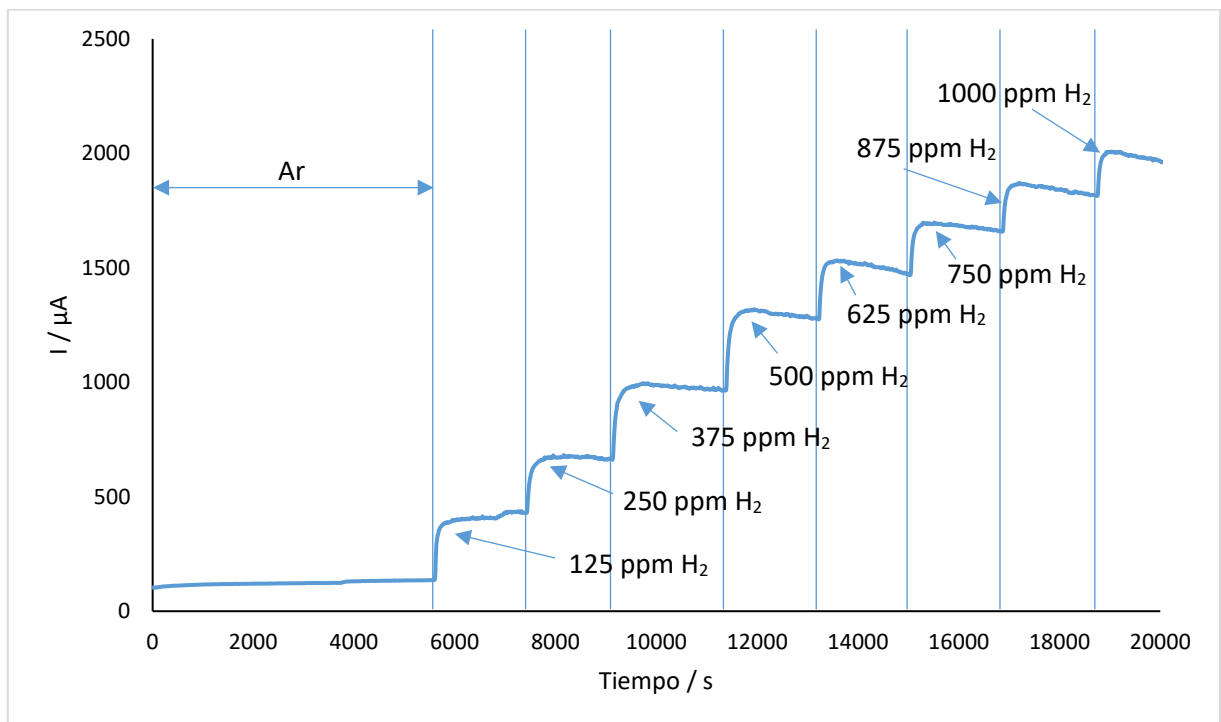


Figura 3.69 Registro de intensidad a lo largo del tiempo en el calibrado del sensor del módulo de medida 1.

Al inicio del ensayo se registra la respuesta del sensor en presencia de argón puro, este valor se considera como la medida del blanco. La intensidad registrada en este caso es de 135,8 μA . Alcanzado este valor se puede observar cómo cada vez que se inyecta hidrógeno en el sistema la intensidad registrada por el sensor aumenta. A modo de ejemplo, para una concentración de hidrógeno de 125 ppm la señal de intensidad se incrementa en 293,7 μA . En estas condiciones, el tiempo de respuesta del sensor es de 160 segundos para alcanzar el 80% del valor final de intensidad. Una vez se estabiliza la señal, se vuelve a aumentar la cantidad de hidrógeno introducida, esta vez hasta las 250 ppm. En este caso, la intensidad crece 233,9 μA y el sensor presenta un tiempo de respuesta de 100 segundos (para alcanzar el 80% del valor final de la señal medida). Este proceso se repite para concentraciones crecientes de hidrógeno para construir la recta de calibrado. En la Figura 3.70 se muestra la recta de calibrado del sensor del Reactor 1 relacionando la intensidad medida con la concentración nominal de hidrógeno en el Reactor 1.

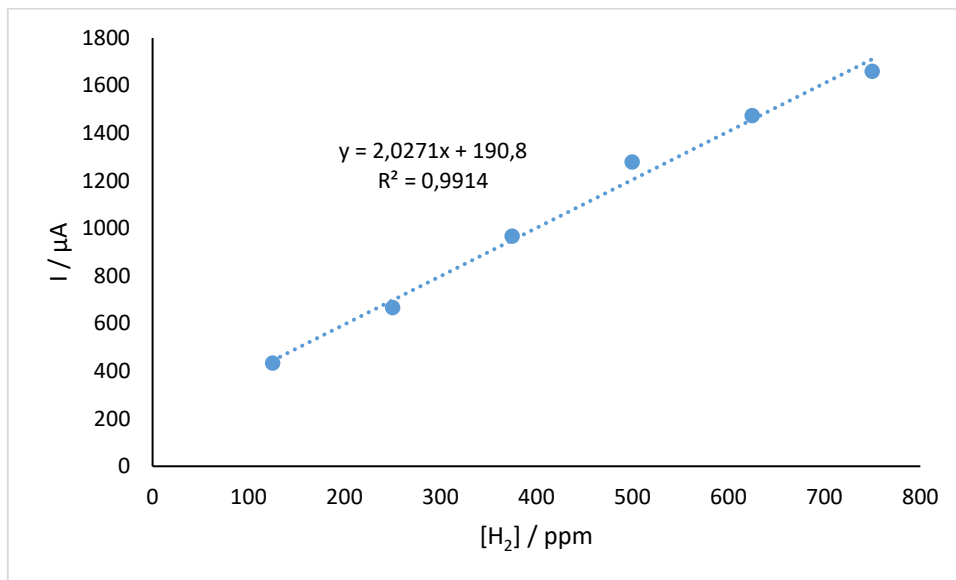


Figura 3.70 Recta de calibrado del sensor del Reactor 1.

Como se puede observar en la Figura 3.70 el rango lineal del sensor en el Reactor 1 comprende concentraciones de hidrógeno entre 125 ppm y 750 ppm. En este rango lineal el sensor presenta una sensibilidad (pendiente) de 2,0271 $\mu\text{A/ppm}$. La relación de linealidad entre la concentración de hidrógeno y la intensidad se corrobora mediante un ajuste de mínimos cuadrados. Si el valor de R^2 es superior a 0,99, la correlación entre ambas variables es lineal. En este caso la R^2 es de 0,9914. Este sensor será utilizado para cuantificar la concentración de hidrógeno que entre en el sistema durante los test de permeación. La ecuación que utiliza el sensor para determinar el hidrógeno presente en el Reactor es la Ecuación 3.14:

$$[H_2] = \frac{I-190,8}{2,0271} \quad [\text{Ec. 3.14}]$$

Donde $[H_2]$ es la concentración de hidrógeno en ppm e I es la intensidad corregida en μA .

Calibrado del sensor en el módulo de medida 2 aislado

Una vez el sensor del Reactor 1 ha sido calibrado se realiza un ensayo de calibración idéntico para el sensor del Reactor 2. Para realizarlo, se purga el Reactor 2 con argón, para eliminar el oxígeno de su interior. Para ello se cierran sus válvulas del Reactor 1 (1 y 2) y, posteriormente, se abren las válvulas 5 y 6 (entrada y salida de gas del Reactor 2). Todas las demás válvulas se mantienen cerradas. De esta manera el Reactor 2 queda aislado del resto del montaje.

Las concentraciones de hidrógeno usadas para calibrar el sensor del Reactor 2 son las mismas que las mostradas en la Tabla 3.14. Para empezar la calibración se introduce argón puro (600 ml/min de Ar 99,9992%) en el sistema. Seguidamente se aplica una diferencia de potencial de 4 V entre los electrodos del sensor y se registra la señal de intensidad medida por el mismo. En la Figura 3.71 se muestra el registro de intensidad en función del tiempo utilizado para calibrar el sensor.

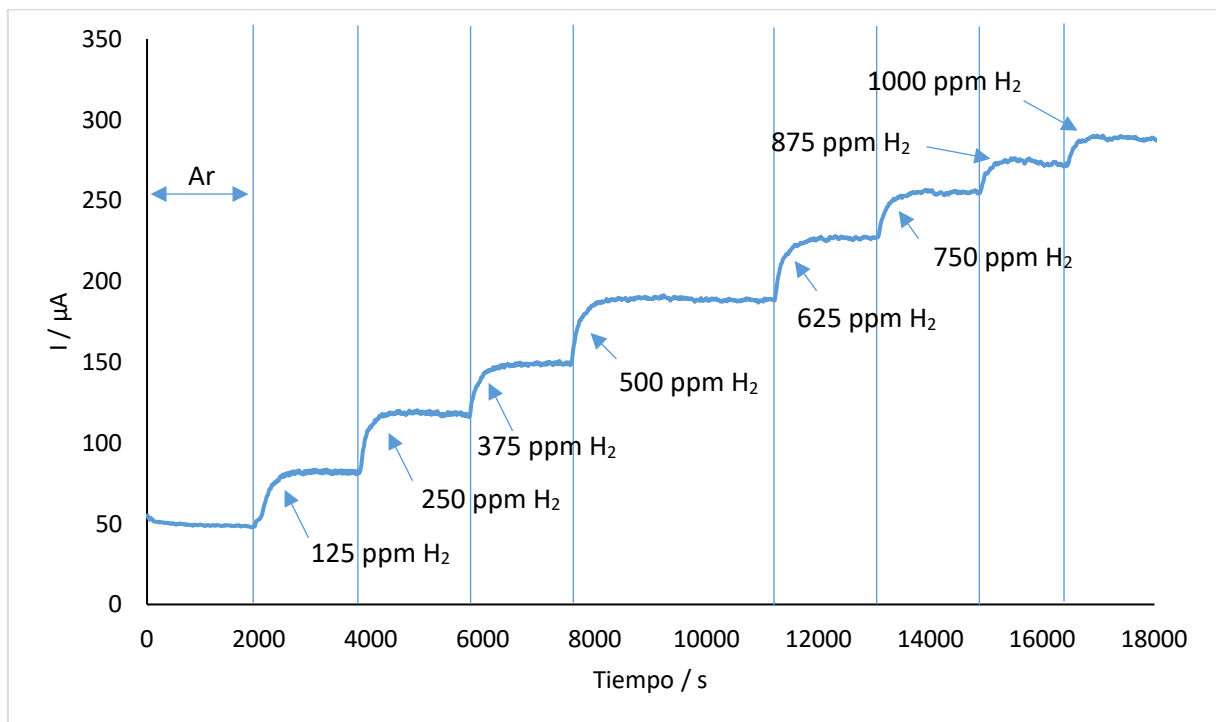


Figura 3.71 Registro de intensidad a lo largo del tiempo en el calibrado del sensor del módulo de medida 2.

La Figura 3.71 muestra un perfil similar al registro del primer sensor. En este caso, el rango de intensidades registradas es menor. En el blanco, por ejemplo, se registra una intensidad de 48,4 μA . La menor intensidad registrada, respecto al sensor del módulo de medida 1, se debe a la propia fabricación del sensor. Al tratarse de un proceso de fabricación artesanal la señal que devuelva cada sensor no será la misma. Aun así, el orden de magnitud de los valores de intensidad medidos es parecido en ambos casos.

Una vez la señal del blanco es estable se introduce hidrógeno al sistema. La primera concentración utilizada es de 125 ppm. El tiempo de respuesta del sensor es de 400 segundos en alcanzar el 80% del valor final de la señal. Una vez estabilizada, ésta registra un aumento de 32,8 μA respecto del blanco. El siguiente paso, consiste en aumentar la cantidad de hidrógeno hasta las 250 ppm. Al hacerlo, el sensor tarda 200 segundos en alcanzar el 80% de valor de intensidad final. Esta vez, la señal de intensidad muestra un aumento de 81,2 μA . Este proceso se repite en varias ocasiones para obtener la recta de calibrado del sensor del módulo de medida 2. La Figura 3.72 muestra la recta de calibrado de este sensor.

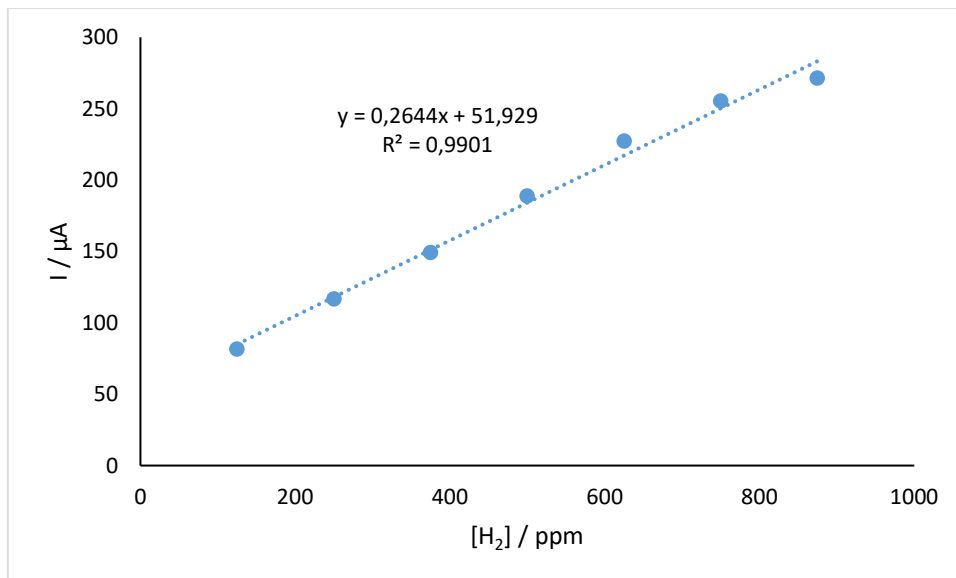


Figura 3.72 Recta de calibrado del sensor del Reactor 2.

El rango lineal del sensor (ver Figura 3.72) se comprende entre 125 y 875 ppm de hidrógeno. La sensibilidad del sensor es de 0.2644 $\mu\text{A/ppm}$ y su R^2 es de 0,9901. La pendiente de esta recta de calibrado es diferente a la del sensor del primer módulo ya que cada sensor fabricado tiene unas características propias. Es por esta razón que es importante calibrar individualmente los sensores antes de realizar ningún ensayo de permeación con el sistema.

La ecuación utilizada para calcular la cantidad de hidrógeno que llega en el módulo de medida dos es la siguiente:

$$[H_2] = \frac{I - 51,929}{0,2644} \quad [\text{Ec. 3.15}]$$

Donde $[H_2]$ es la concentración de hidrógeno en ppm e I es la intensidad corregida en μA .

Con los sensores calibrados y su funcionamiento comprobado ya se puede proceder a experimentar con el montaje de permeación completo. Para hacerlo se abren las válvulas 3 y 4 (conexión entre los reactores y el tramo de permeación) y se cierran las válvulas 2 y 6 (salida de gas del Reactor 1 y entrada de gas del Reactor 2). Con estos cambios el montaje tiene solamente una entrada (válvula 1) y una salida (válvula 5) de gas. El gas que entre al sistema circulará a través del tubo de 8 mm de acero 304 situado dentro del tramo de permeación para poder alcanzar el Reactor 2 y salir.

Medidas de permeación de hidrógeno con calibrado de los módulos de medida aislados

Antes de realizar las medidas hay que purgar el aire del interior del módulo de permeación circulando un caudal de 200 ml/min de Ar por la válvula de entrada y manteniendo abierta la válvula de salida. Una vez purgado el sistema se cierran las dos válvulas, para que sea de nuevo estanco, y se calienta el módulo a 500 °C. En esta primera serie de experimentos por simplicidad, sólo se registra con el sensor del canal del módulo de medida 2. La ecuación utilizada para calcular la cantidad de hidrógeno que llega hasta el módulo de medida dos es la siguiente:

$$[H_2] = \frac{I - 51,929}{0,2644} \quad [\text{Ec. 3.16}]$$

Donde $[H_2]$ es la concentración de hidrógeno en ppm e I es la intensidad corregida en μA .

Para empezar con el ensayo se hace circular argón (600 ml/min) por el sistema. Una vez purgado el oxígeno del sistema se registra en continuo durante todo el ensayo la señal de intensidad con el sensor del módulo 2. Estos ensayos se realizan sólo con el sensor del módulo 2, ya que no es posible registrar dos señales simultáneas mediante el equipo de medida. La señal medida (con argón) se considerará el blanco de señal de este sensor. Cuando la señal del blanco ha sido estabilizada, se empieza a introducir hidrógeno en el sistema. Éste entra por la válvula 1, así que tiene que recorrer todo el sistema para poder llegar a la válvula de salida (válvula 5). Este hidrógeno, pues, pasa por el tramo de permeación, donde difundirá a través del tubo interior. Debido a que la concentración nominal de hidrógeno introducida por la válvula 1 es conocida, es posible calcular la pérdida de hidrógeno permeado utilizando la señal registrada por sensor del módulo 2. En esta serie de experimentos se trabaja a tres niveles de concentración de hidrógeno: Alto (1250 ppm), medio 625 ppm y bajo 250 ppm. En todos los experimentos se mantendrá constante el caudal total de gas a 600 ml/min.

La Figura 3.73 muestra los resultados del primer ensayo de permeación. En este test se introducen 1250 ppm de hidrógeno por la válvula 1 y se registra la intensidad con el sensor en el Reactor 2.

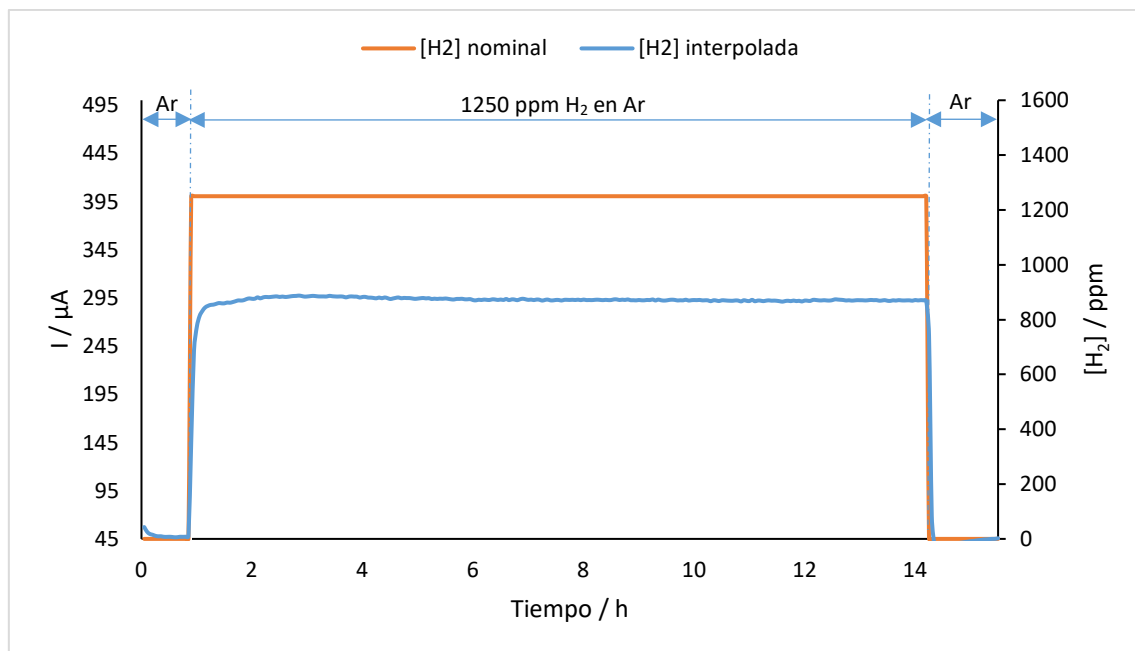


Figura 3.73 Test de permeación 1. Con una concentración nominal de entrada por la válvula 1 de 1250 ppm de H_2 (en naranja) y la señal interpolada en la recta del sensor 2 (en azul).

La Figura 3.73 muestra como existe una diferencia entre la concentración nominal de hidrógeno introducida por la válvula 1 (Reactor 1, 1250 ppm H_2) y la concentración de hidrógeno interpolada por el sensor del Reactor 2 (870 ppm). Esta diferencia de concentración es de alrededor del 30%. Se debe estudiar si ésta se puede explicar por la difusión del hidrógeno a lo largo del módulo de permeación. Para comprobarlo se comparan los resultados con las simulaciones realizadas por el grupo de investigación d'Estudis d'Energia i Radiació (GREENER) de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Según los cálculos realizados en esta simulación, la concentración medida por el sensor debería ser de 1248 ppm, 2 ppm inferiores a

la cantidad entrada por la válvula 1. Esta desviación del 30% respecto del valor teórico, pues, debe explicarse por razones ajenas a la permeación del hidrógeno a través del tubo de permeación. En ensayos mostrados más adelante en el presente trabajo se da una posible justificación a esta diferencia.

El siguiente ensayo se realiza disminuyendo la concentración nominal de hidrógeno en el sistema. En este caso se introducen 625 ppm de hidrógeno por la válvula 1 (Reactor 1). La Figura 3.74 muestra los resultados del test.

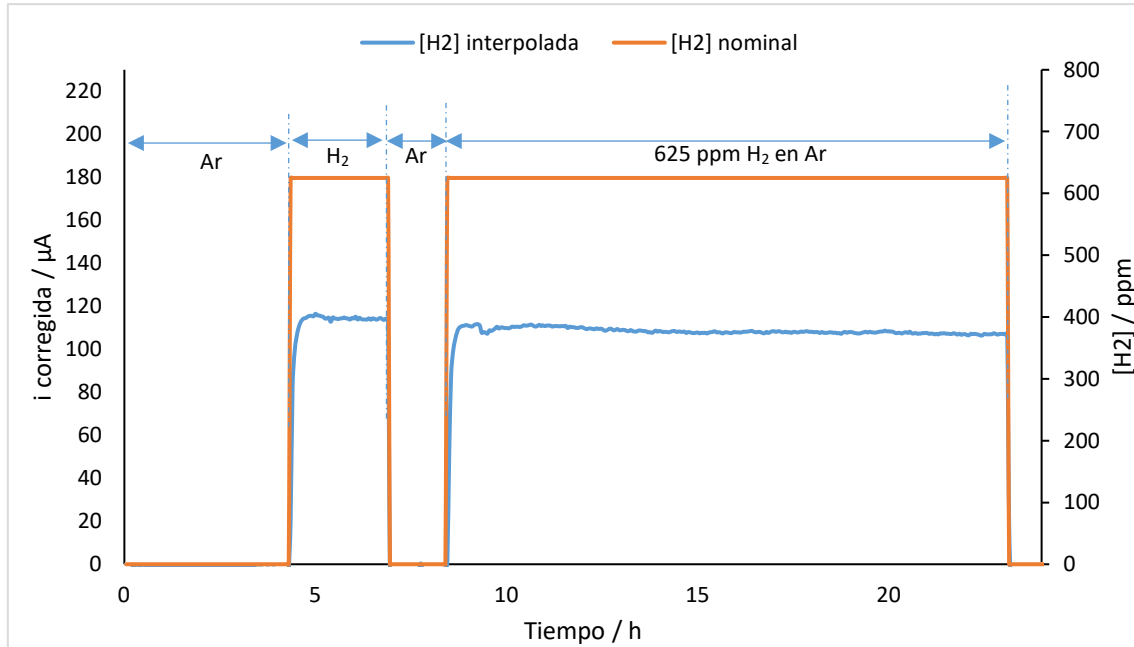


Figura 3.74 Test de permeación 2. Con una concentración nominal de entrada por la válvula 1 de 625 ppm de H_2 (en naranja) y la señal interpolada en la recta del sensor 2 (en azul).

En el ensayo 2 de permeación (Figura 3.74) también se observa una diferencia entre la concentración nominal de hidrógeno y la concentración interpolada por el sensor del Reactor 2. En este caso la diferencia entre ambas concentraciones es del 44%. La concentración interpolada es de 377 ppm de hidrógeno. Si se compara este valor con la concentración calculada mediante simulación (624 ppm), se observa que sigue existiendo una alta desviación entre ambos valores (44%). Igual que en el caso del Test 1, se deben estudiar las causas de esta diferencia.

El tercer ensayo se realiza con una concentración de hidrógeno menor que las dos anteriores. Esta vez la concentración nominal de entrada de hidrógeno es de 250 ppm (válvula 1, Reactor 1). La Figura 3.75 muestra los resultados obtenidos.

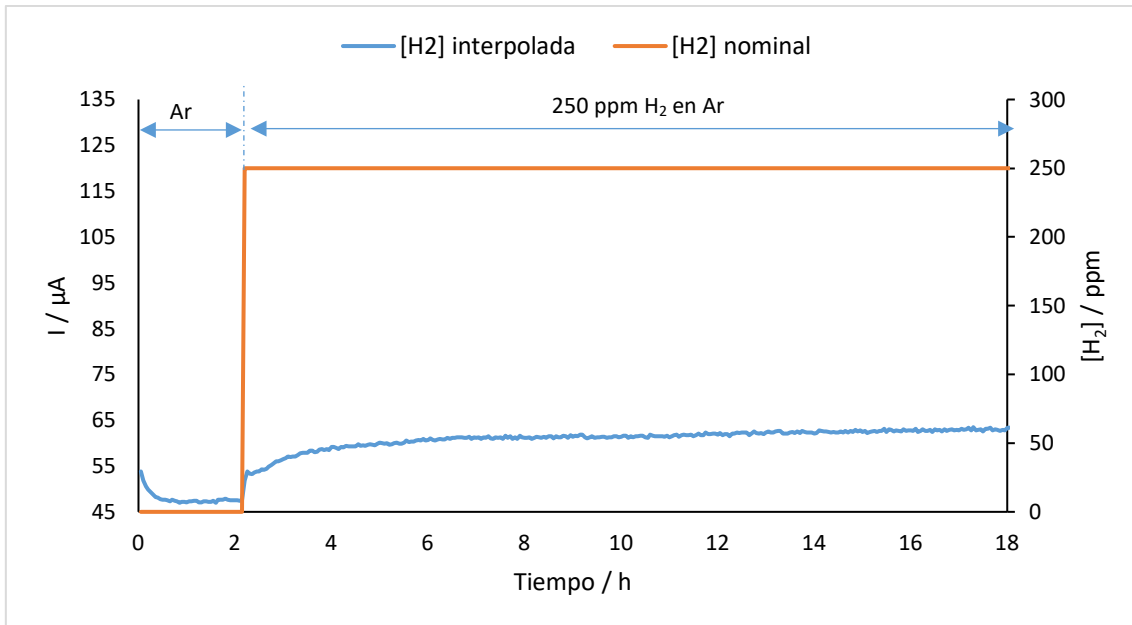


Figura 3.75 Test de permeación 3. Con una concentración nominal de entrada por la válvula 1 de 250 ppm de H₂ (en naranja) y la señal interpolada en la recta del sensor 2 (en azul).

La Figura 3.75 muestra como en este caso también existe una mayor diferencia entre la concentración nominal de hidrógeno introducida en el sistema y la concentración interpolada por el sensor del Reactor 2. En este Test 3 la diferencia entre las concentraciones es alrededor del 77%, con una concentración interpolada de unas 57 ppm. El cálculo realizado mediante simulación resulta en una concentración teórica de 249 ppm de hidrógeno.

En el cuarto test de permeación realizado se introducen 250 ppm de hidrógeno por la válvula 1, se deja entrar esta concentración durante 1 hora y después se aumenta hasta 625 ppm. Con este ensayo se pretende analizar la capacidad de respuesta del sensor a cambios crecientes de la concentración de H₂ en continuo. No se dispone de datos de simulación para este ensayo, por lo tanto, no se podrán comprar los resultados experimentales obtenidos con los teóricos. La Figura 3.76 muestra los resultados experimentales obtenidos.

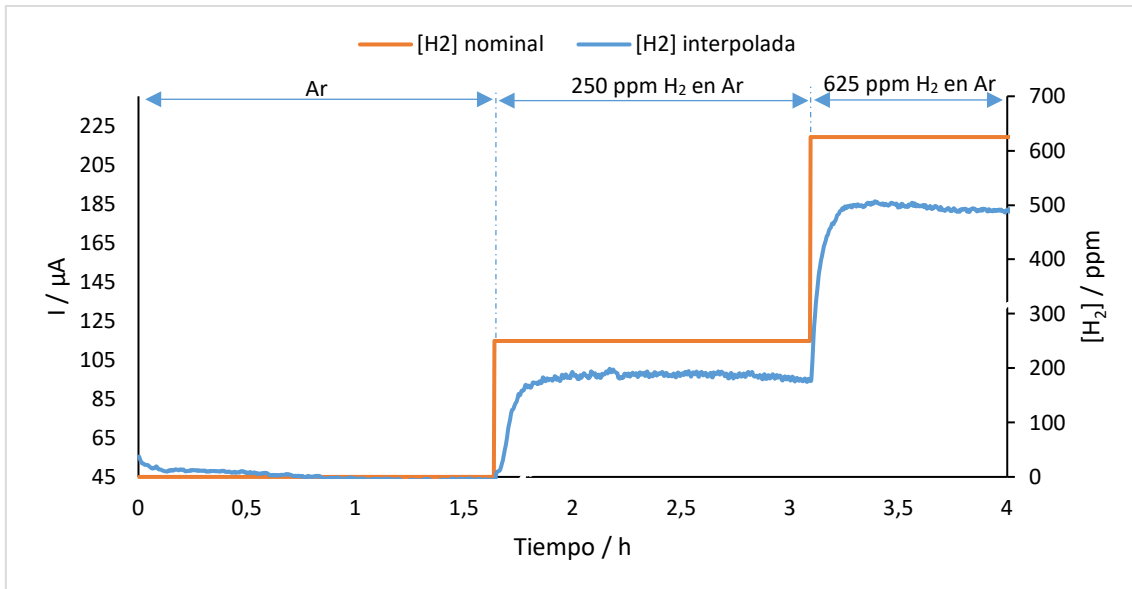


Figura 3.76 Test de permeación 4. Con una concentración nominal de entrada de 250 ppm y de 625 ppm de H₂ (en naranja) y la señal interpolada en la recta del sensor 2 (en azul).

Como se puede observar en la Figura 3.76 la diferencia entre la concentración nominal de hidrógeno y la concentración interpolada sigue existiendo. En este ensayo las desviaciones entre ambos valores son del 25% para el caso de 250 ppm y del 21% para el caso de 625 ppm, obteniendo 186 ppm y 493 ppm de hidrógeno, respectivamente, al interpolar.

En el último ensayo realizado, se utilizan los sensores de ambos módulos de medida de manera simultánea. Para ello, se introducen cantidades variables de hidrógeno por la válvula 1 del Módulo 1 y se registra la intensidad medida por los sensores en ambos módulos de medida. Esta intensidad se interpola en las rectas de calibrado de cada sensor. Este quinto ensayo tampoco dispone de una simulación para calcular el hidrógeno permeado. La Figura 3.77 muestra las concentraciones interpoladas obtenidas con ambos sensores.

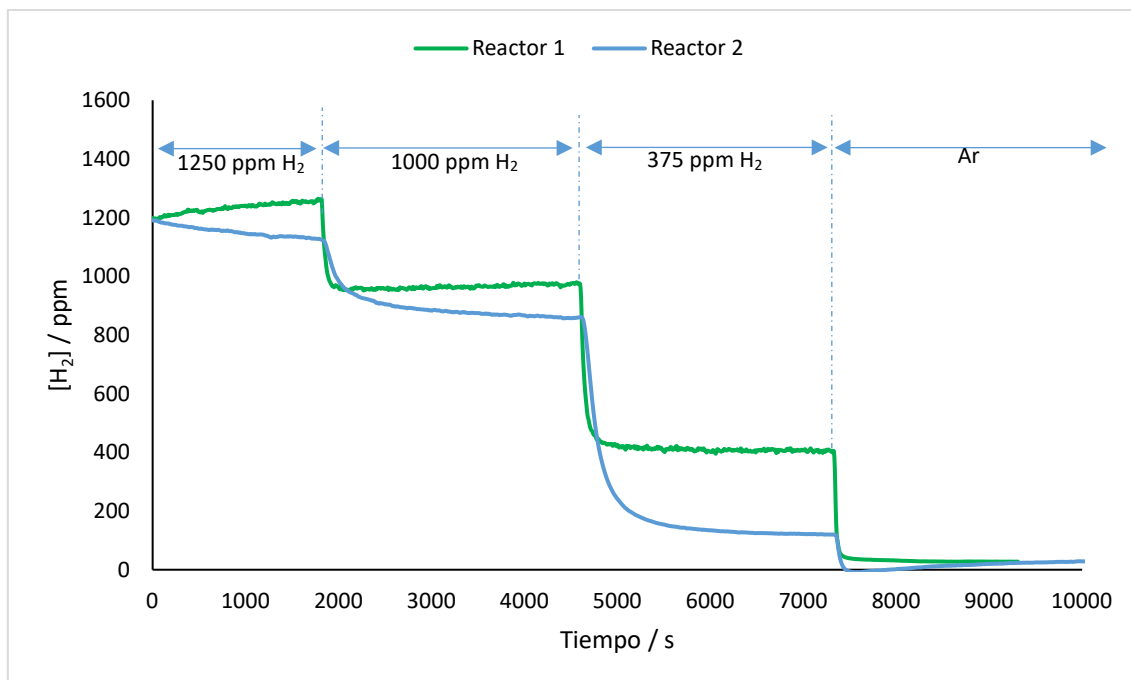


Figura 3.77 Test de permeación 5. Concentración interpolada de los dos sensores al entrar concentraciones nominales decrecientes.

Como se observa en la Figura 3.77 la concentración interpolada en el sensor del Módulo 2 es inferior a la del sensor del Módulo 1. Hay 4 tramos diferenciados en la Figura. En el primer tramo, la diferencia entre las concentraciones interpoladas para cada sensor es del 12% (1258 ppm para el sensor 1 y 1110 ppm para el sensor 2). En el segundo tramo la diferencia aumenta hasta el 14% (976 ppm para el sensor 1 y 839 ppm para el 2). En el tercero la diferencia aumenta más, hasta el 74% (404 ppm para el sensor 1 y 107 para el 2). Finalmente, en el último tramo, no se observan diferencias significativas, ya que se trata del blanco.

Debido a las diferencias obtenidas entre los cálculos simulados y los resultados experimentales en los tres primeros ensayos y debido a las diferencias observadas entre los dos sensores utilizados en los test 4 y 5, se decidió investigar las razones que podrían estar causando dichas desviaciones. A continuación, se describen las acciones realizadas para corregir dichas desviaciones.

Cálculo de caudal

Una de las primeras variables que se decidió medir fue el caudal de gas que alcanza la válvula de salida del montaje (válvula 5) después de recorrer todo el sistema. De esta manera se comprueba si la cantidad de hidrógeno que se introduce en el sistema es la misma que mide el sensor del Reactor 2. Para ello, se empleó un flujómetro de burbuja (Ref: 36675-00 de Sidilab) y argón de alta pureza con un caudal nominal de 600 ml/min. Se realizaron 10 replicados del ensayo, calculando el tiempo que suponía llenar 100 ml de volumen, usando el caudal indicado.

En primer lugar, se procedió a medir experimentalmente el caudal de entrada al sistema. Se conectó el flujómetro directamente a la salida del controlador de caudal másico El-FLOW y se programó un caudal nominal de 600 ml/min. Los resultados de los 10 replicados realizados se muestran en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15 Resultados de los ensayos de medición del caudal a la salida del controlador de caudal másico.

Replicado	Tiempo /s	Caudal /ml/s
1	9,99	600,6
2	9,75	615,4
3	9,78	613,5
4	10,06	596,4
5	10,26	584,8
6	10,19	588,8
7	10,29	583,1
8	10,51	570,1
9	9,95	603,0
10	10,28	583,7

Los resultados obtenidos tienen un promedio de 10,1 segundos. Este tiempo corresponde a un caudal promedio de 594 ml/min (CV% = 2,4%). Este valor se desvía un 1% del valor nominal (600 ml/min).

Seguidamente, se realizó el mismo ensayo, pero midiendo el caudal de salida del gas después de recorrer todo el sistema diseñado. Para ello, se abrieron las válvulas 1, 3, 4 y 5 y se cerraron las válvulas 2 y 6. La salida de la válvula 6 se conectó al flujómetro de burbuja. Se calentó todo el sistema a la temperatura de trabajo (500 °C) y se midió el tiempo que tardaba el caudal de salida del sistema en rellenar 100 ml. La Tabla 3.16 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 3.16 Resultados de los ensayos de medición del caudal a la salida del sistema.

Replicado	Tiempo /s	Caudal /ml/s
1	13,94	430,4
2	13,88	432,3
3	13,71	437,6
4	14,2	422,5
5	14,14	424,3
6	13,75	436,4
7	13,9	431,7
8	13,74	436,7
9	13,62	440,5
10	13,79	435,1

Los resultados muestran un descenso del caudal en salida, tardando un promedio de 13,9 segundos en rellenar 100 ml. Este tiempo corresponde a un caudal de 433 ml/min (CV% = 1,3%). Este valor es un 28% inferior al nominal de entrada en el módulo primero de medida.

Los resultados obtenidos en este ensayo suponen una primera fuente de desviación por la cual la cantidad de hidrógeno medida en el Reactor 2 en los ensayos de permeación es inferior a la esperada. Esta pérdida de caudal podría explicarse por una pérdida de carga debida al recorrido que debe hacer el gas dentro del sistema. Este hecho supone que la masa total de hidrógeno que llega al sensor del módulo 2 es menor que la entrada al sistema. Por lo tanto, la señal que devuelve el sensor es menor a la esperada. Esta sería la razón por la cual se mide una diferencia entre la cantidad de hidrógeno que entra al sistema y la señal interpolada en la recta de calibrado del sensor del reactor 2.

Una manera de subsanar esta fuente de error es realizar una nueva recta de calibrado para el sensor en el módulo de medida 2. Esta recta debería realizarse utilizando todo el sistema, entrando el gas por el Reactor 1 y registrando la señal en el Reactor 2. Estas medidas se deben hacer con el tramo de permeación a temperatura ambiente, para evitar la permeación de hidrógeno a través del tubo acero 304. En el siguiente apartado se describen las acciones realizadas para obtener la nueva calibración.

Calibración del sensor en el Módulo de medida 2 con entrada de gas por el Módulo de medida 1

Para obtener la nueva recta de calibrado se abren las válvulas 1, 3, 4 y 5 y se cierran las válvulas 2 y 6. De esta manera, el gas que entra por el Reactor 1 alcanza el módulo de medida 2, circulando por todo el sistema de tubos interno. Para poder calibrar el sensor con esta configuración se deben calentar los Reactores 1 y 2 a 500 °C, temperatura de trabajo de los sensores, pero el módulo de permeación de mantenerse a temperatura ambiente. Este hecho se debe a que la difusión de hidrógeno a través del tubo de permeación se ve favorecido por la

temperatura, por lo tanto, para calibrar el sensor no se debe perder hidrógeno antes de alcanzar el segundo módulo de medida.

El procedimiento de calibración es el mismo que es realizado con anterioridad. En primer lugar, se introduce argón en el sistema y se deja estabilizar la señal de intensidad medida por el sensor, al aplicar 4 V entre sus electrodos. Una vez estabilizada la señal, se anota su valor como señal del blanco y se introduce hidrógeno al sistema. Las concentraciones de hidrógeno utilizadas son las mostradas en la Tabla 3.14.

A continuación, en la Figura 3.78 se muestra el registro de intensidades obtenido al realizar el ensayo de calibración.

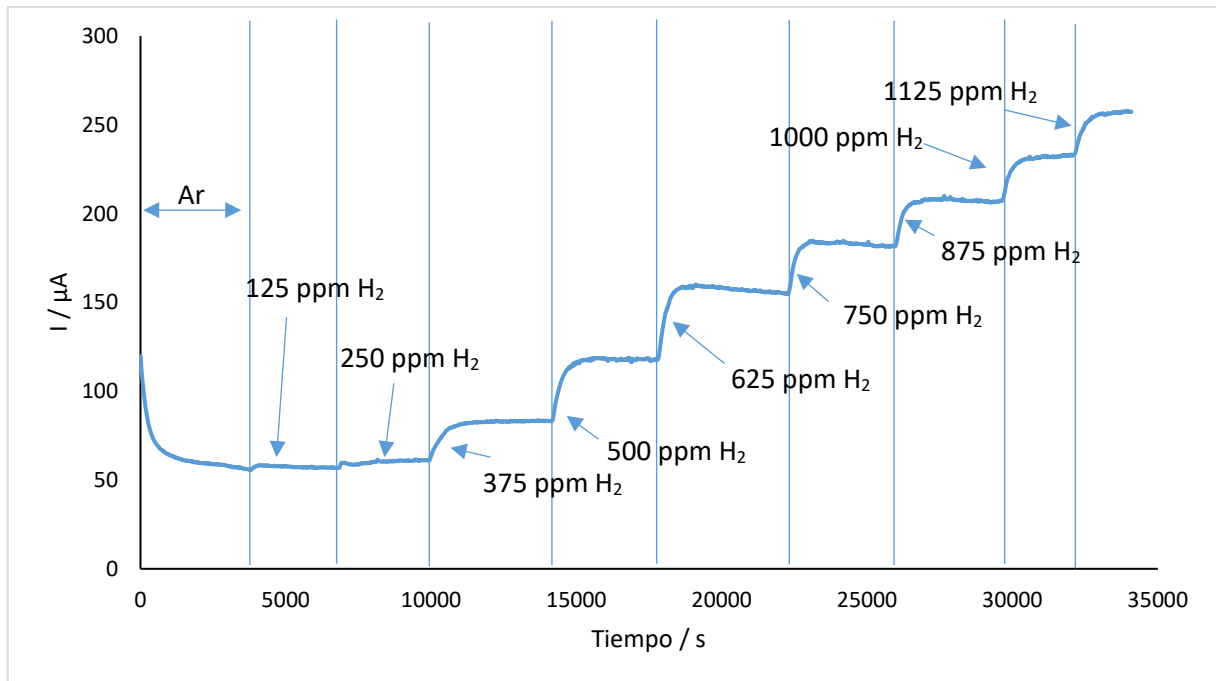


Figura 3.78 Registro de intensidad a lo largo del tiempo en el nuevo calibrado del sensor del módulo de medida 2.

La Figura 3.78 muestra como las dos concentraciones menores de hidrógeno que entran al sistema (125 ppm y 250 ppm) devuelven una señal de intensidad prácticamente idéntica a la del blanco. En concreto, la señal del blanco es de 55,6 μA y la de las dos concentraciones es de 56,8 μA (para 125 ppm) y 64,1 μA (para 250 ppm). Estos dos saltos en el valor de la intensidad son menores que los registrados en la calibración del sensor aislado. En ella, el cambio de 0 a 125 ppm de H₂ suponía un incremento de 32,8 μA , 36 veces mayor que el observado en esta calibración. Esta diferencia se explica por el cambio en el flujo de gas por todo el sistema. De un modo similar actúa la señal de intensidad al aumentar el hidrógeno hasta las 250 ppm. En este caso, el incremento de señal es de 8,5 μA , un valor unas 5 veces menor al observado en el calibrado anterior.

El primer salto comparable entre las dos calibraciones se produce al aumentar la concentración de hidrógeno hasta las 375 ppm. La intensidad registrada a esta concentración es de 83,2 μA , y supone un aumento de 19,1 μA respecto a la intensidad anterior. El sensor tarda unos 10 minutos en alcanzar el 80% del valor final de la señal (tiempo de respuesta). Este tiempo es más largo que en los ensayos anteriores ya que el gas debe circular a través de todo el circuito de permeación antes de llegar al sensor. Una vez estabilizada, se anota su valor y se incrementa la cantidad de hidrógeno hasta las 500 ppm. A partir de esta concentración, el ensayo de calibrado

del sensor sigue una relación lineal entre la intensidad registrada y la concentración de hidrógeno. La Figura 3.79 muestra la correspondiente recta de calibrado.

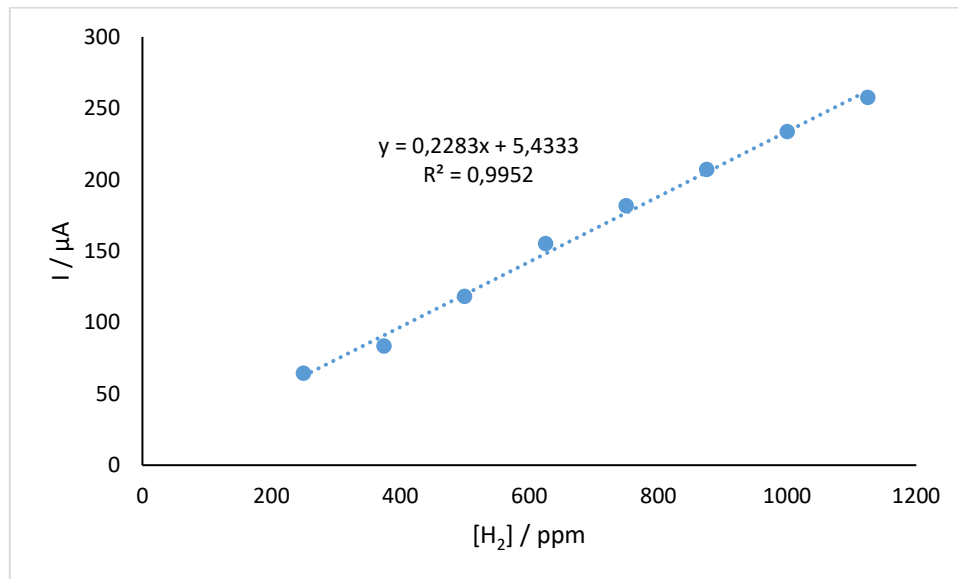


Figura 3.79 Recta de calibrado del sensor del Reactor 2 con el montaje completo.

La Figura 3.79 muestra la nueva recta de calibrado del sensor del Reactor 2. Esta recta presenta un rango lineal desde 250 ppm hasta 1125 ppm y una pendiente de 0,2283 μA/ppm. La R² de la relación entre intensidad y presión parcial es de 0,9952. Los parámetros analíticos de esta recta diferentes son diferentes a los mostrados por el sensor al estar aislado del resto del montaje. En estas condiciones el sensor presenta mayor rango lineal (ya que la recta de calibrado anterior mostraba un rango lineal desde 125 ppm hasta 875 ppm) y un mayor límite de cuantificación (que era de 125 ppm). Además, su recta de calibrado presenta un menor pendiente respecto al calibrado en el módulo aislado (que era de 0.2644 μA/ppm), lo que le da al sensor una menor sensibilidad. Esta diferencia se debe a la pérdida de caudal a lo largo del recorrido del gas hasta el Reactor 2. Se usará esta recta de calibrado en las experiencias de permeación, ya que las condiciones de operación usadas para calibrar son las que más se acercan a las condiciones de operación de los ensayos.

Test de permeación con el calibrado del Reactor 2 no aislado

Al haber recalibrado el sensor 2, se pueden recalcular los datos obtenidos en los ensayos de permeación. En estos ensayos se utiliza la ecuación 3.17 para calcular la cantidad de hidrógeno que llega al Reactor 2.

$$[H_2] = \frac{I - 5,4333}{0,2283} \quad [\text{Ec. 3.17}]$$

Donde [H₂] es la concentración de hidrógeno en ppm e I es la intensidad corregida en μA.

La Figura 3.80 muestra los resultados del primer ensayo de permeación (Test 1) recalculados con la Ecuación 3.17.

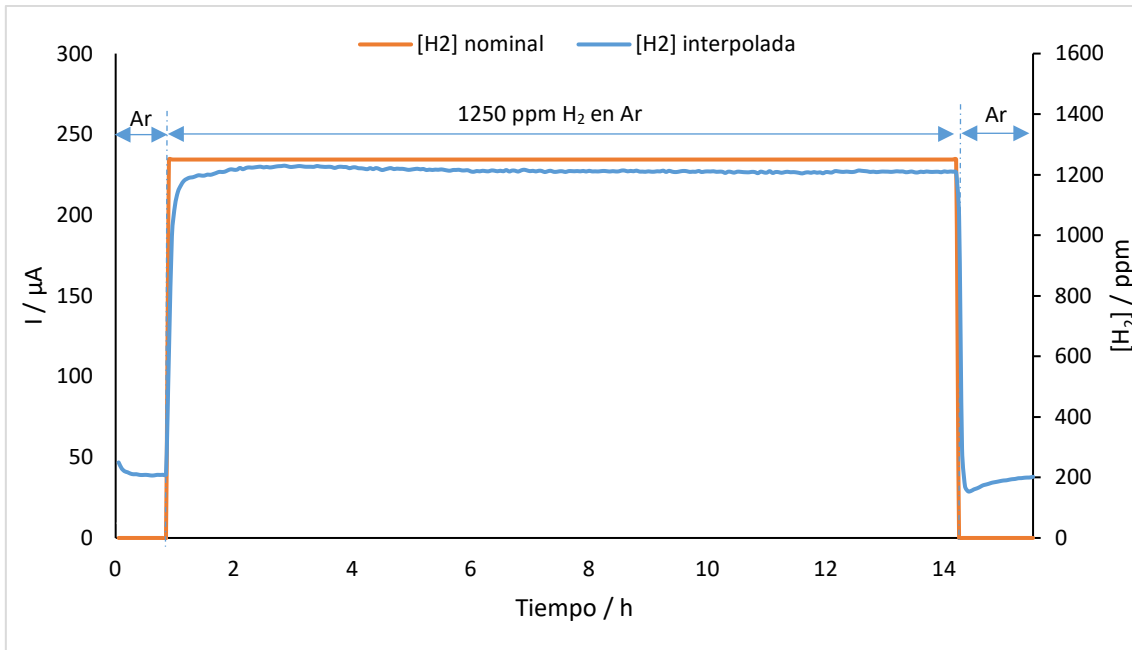


Figura 3.80 Test 1 de permeación utilizando la nueva recta de calibrado.

En la Figura 3.80 se comprueba como la señal que mide el sensor cambia en el mismo momento en que la presión parcial de hidrógeno varía en el sistema. En este ensayo la presión parcial introducida al sistema es de 1250 ppm y la medida por el sensor es de 1210 ppm, aproximadamente. La desviación entre ambos valores es del 3,2%. Estos valores indican que la permeación de hidrógeno a través de las paredes del tubo del tramo de permeación es reducida y la resolución del sensor no es capaz de diferenciar entre ambos valores.

A continuación, se reanalizan los resultados del Test 2 (Figura 3.74), en el que se introducían 625 ppm de hidrógeno en el sistema. En esta ocasión, se recalculan las concentraciones interpoladas utilizando la nueva recta de calibrado (ecuación 3.17). La Figura 3.81 muestra los resultados obtenidos.

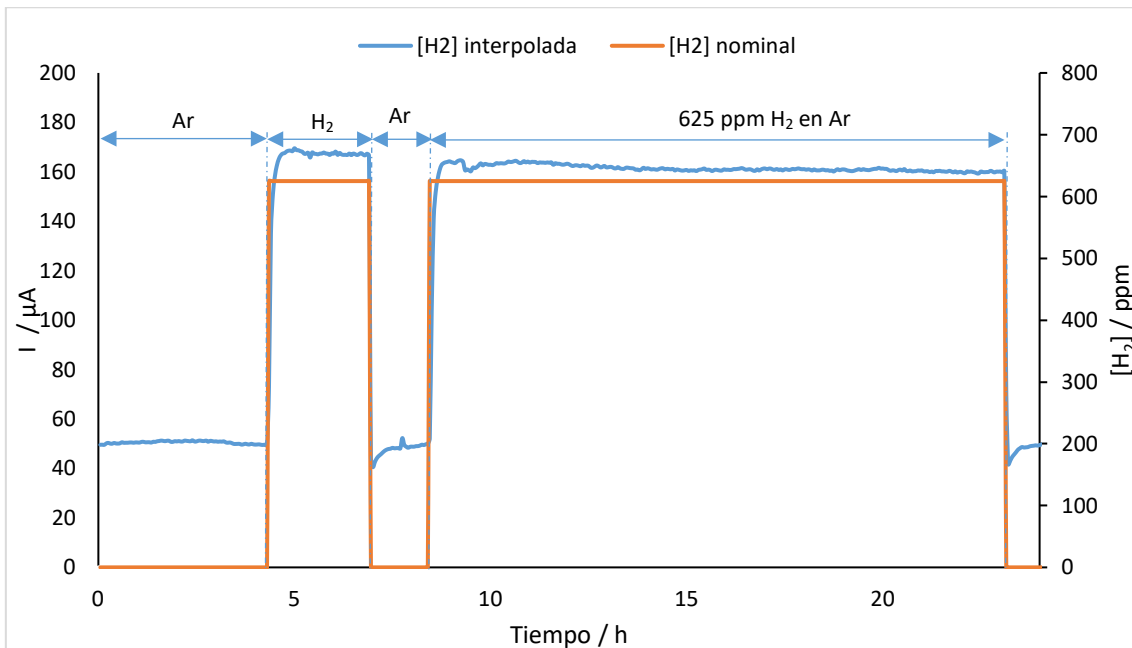


Figura 3.81 Test 2 de permeación utilizando la nueva recta de calibrado.

Los valores de concentración obtenidos al interpolar la señal registrada son cercanos a los nominales. En este caso, el sensor devuelve valores ligeramente superiores a los nominales. Este hecho se puede explicar por la resolución del sensor. La desviación entre la concentración interpolada (642 ppm) y la nominal (625 ppm) es del 2,7%. Estos resultados parecen mostrar que la permeación de hidrógeno a través del acero 304 es mínima. Estos datos concuerdan con los resultados teóricos calculados mediante simulación.

Finalmente, el tercer ensayo recalculado contiene 250 ppm de hidrógeno en el sistema. Se trata del Test 3 (Figura 3.75). La Figura 3.82 muestra los nuevos resultados.

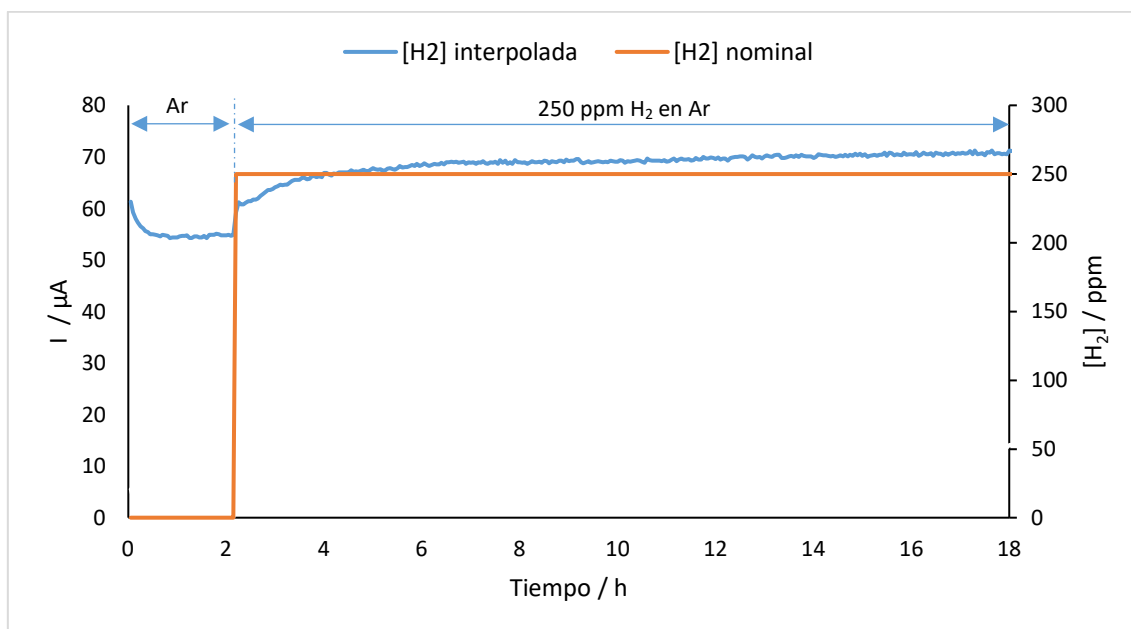


Figura 3.82 Test 3 de permeación utilizando la nueva recta de calibrado.

La Figura 3.82 muestra que la presión parcial medida es muy cercana a la nominal. En este caso, la presión parcial interpolada es de 266 ppm y la nominal es de 250 ppm. La diferencia entre ellas es del 6,4%. Del mismo modo que sucedía en el ensayo anterior, el sensor mide una concentración de hidrógeno superior a la nominal, la resolución del sensor no permite cuantificar de forma exacta la concentración.

3.1.5.5 Discusión de los resultados obtenidos

Los ensayos realizados permiten extraer diversas conclusiones. Los sensores desarrollados son capaces de funcionar en sistemas de mayores tamaños que un reactor aislado. El hecho que el sensor del módulo 2 pueda cuantificar hidrógeno, demuestra que la entrada del analito puede estar alejada de dicho sensor. Además, mediante estas experiencias se ha demostrado que los sensores pueden trabajar durante periodos relativamente largos de tiempo. Ya que el sistema ha estado en funcionamiento durante 2 meses consecutivos y los sensores se han mantenido operativos. De hecho, entre ensayos los sensores permanecieron activos y a la temperatura de trabajo, y aun así su funcionamiento y registros no se vieron alterados.

Por otro lado, se ha observado que la cantidad de hidrógeno que alcanza el sensor tiene importancia en sus medidas. Este hecho se explica mediante la ley de Faraday, que relaciona la intensidad con la cantidad de materia. Aunque la concentración sea la misma, si la masa total de gas que llega al sensor baja, éste perderá sensibilidad. Se debe asegurar, por lo tanto, que los

sensores utilizados estén cerca del analito a cuantificar. Una posible solución sería aumentar el caudal de entrada del flujo de gas, para forzar su desplazamiento a través del sistema y asegurar que toda la masa de analito alcanza el sensor del módulo de medida 2.

No obstante, gracias al diseño del montaje, se han podido realizar calibraciones de los sensores de manera individual. Al verificar que el problema existente se debía a una pérdida de carga a través del sistema, pudo realizarse un calibrado más ajustado al sistema de monitorización en continuo.

Al corroborar y solventar el problema de la pérdida de masa de hidrógeno por pérdida de carga, cuando el flujo de hidrógeno recorre todo el sistema, se pudieron realizar los cálculos de medida de hidrógeno con ambos sensores. Estos ensayos permitieron verificar que la permeación del gas a través de la tubería de acero 304 era prácticamente nula. Los resultados obtenidos en los Tests indican que la difusión del hidrógeno a través de la estructura del Acero 304 es insuficiente como para ser cuantificada por la diferencia de señal entre los dos sensores. Los valores de permeación calculados por modeling son demasiado cercanos a los de las concentraciones nominales como para asegurar la distinción. Se debería cambiar el material del tubo de permeación por uno de mayor difusividad para obtener unos resultados más significativos de difusividad de hidrógeno a través de la membrana.

3.2 Electrolitos en estado sólido conductores de litio

El primer paso para desarrollar sensores de litio es realizar estudio sobre los posibles electrolitos que puedan usar dichos dispositivos en el medio en el que trabajarán. En este apartado se describe, en primer lugar, la búsqueda bibliográfica realizada para seleccionar los electrolitos que serán sintetizados, caracterizados y conformados como pastilla. Estas cerámicas han sido escogidas en base a criterios de resistencia química, conductividad iónica de litio, temperatura óptima de trabajo y compatibilidad con Pb fundido, Pb-Li fundido y ambientes reductores. Seguidamente, se muestran los resultados obtenidos tras los procesos de síntesis y caracterización de dichas cerámicas.

3.2.1 Selección de los electrolitos

Para poder escoger los electrolitos sólidos de litio que se utilizarían en un posible futuro reactor de fusión, es necesario entender primero cuáles serán las condiciones de trabajo del sensor que incorpore dicho electrolito. De este modo, será posible discriminar cuáles serán los electrolitos con mayor potencial de medida.

El programa de “Test Blanket Modules” (TBM) está centrado en la construcción de envolturas regeneradoras de Tritio. Dentro de este programa existen dos tipos de envolturas: las “solid breeding blankets” (con fuentes de litio sólidas) y las “liquid breeding blankets” (con fuentes de litio líquidas). Estas últimas, al trabajar con aleaciones metálicas de litio o con litio fundido, permiten que el sensor tenga un diseño de medida directa, mediante voltaje o intensidad, sin necesidad de preparación previa de muestra. Este trabajo se ha centrado en realizar los primeros pasos hacia el desarrollo de sensores que puedan trabajar en dichas condiciones. Es por ello que la búsqueda bibliográfica que permita discernir los mejores candidatos a ser usados como electrolitos en estos sensores es clave para el avance del trabajo. Antes de presentar los posibles candidatos a electrolito, pues, la Tabla 3.17 muestra las condiciones de trabajo en las que deberá trabajar el sensor de litio en función del diseño de la envoltura regeneradora [186,187]. En ella se muestran tres tipos de “liquid breeding blanket”: Water Cooled Lithium Lead (WCLL); Helium Cooled Lithium Lead (HCLL) y Dual Coolant Lithium Lead (DCLL).

Tabla 3.17. Resumen de los 3 prototipos de Tritium Breeding Blanket con fuente de litio líquida.

Tipo de Blanket	WCLL	HCLL	DCLL
Material estructural	Acero martensítico	Acero martensítico	Acero martensítico
Fuente de litio	Pb-17Li	Pb-17Li	Pb-17Li
Multiplicador de neutrones	Pb	Pb	Pb
Refrigerante	H ₂ O (MPa)	He (8 MPa)	Pb-17Li + He (8 MPa)
Temperatura refrigerante	270 – 320 °C	300 – 500 °C	450 – 700 °C (Pb17-Li) 300 – 500 °C (He)
Temperatura material estructural	265 – 550 °C	300 – 550 °C	300 – 550 °C

Las condiciones de temperatura y medio de trabajo mostradas en la Tabla son las que determinarán que electrolitos de litio pueden ser utilizados en los sensores. Conociendo estos datos se puede empezar a realizar la búsqueda bibliográfica en artículos donde se describan las características de dichos electrolitos. Esta búsqueda bibliográfica ha incluido las cerámicas mostradas en la Tabla 3.18.

Tabla 3.18 Cerámicas conductoras de litio consideradas en el estudio bibliográfico.

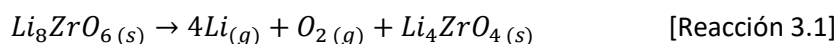
Cerámica	Temperatura de trabajo / °C	Conductividad iónica / S·cm ⁻¹	Estructura
Li ₃ PS ₄ [188]	25	2,2·10 ⁻³	Garnet
Li ₂ ZnGeS ₄ [188]	25	3·10 ⁻⁷	Garnet
Li ₂ CdCl ₄ [92]	25	10 ⁻⁶	Espinela
Li ₂ ZnI ₄ [92]	25	10 ⁻⁷	Espinela
LiV ₂ O ₅ [189]	30	10 ⁻⁶	Ortorrónica
Li ₄ SiO ₄ [190]	100	1,16·10 ⁻⁴	Garnet
Li ₈ PbO ₆ [191]	300	10 ⁻¹	Garnet
Li ₃ N [192]	300	10 ⁻²	Fluorita
Li ₂ Ti ₂ O ₅ [193]	300	10 ⁻⁶	Halita
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ [193]	300	10 ⁻⁶	Espinela
Li ₂ TiO ₃ [193]	300	10 ⁻⁶	Halita

$\text{Li}_{1,33}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_4$ [193]	300	$3 \cdot 10^{-4}$	Espinela
$\text{Li}_{0,4}\text{La}_{0,53}\text{TiO}_3$ [194]	300	0,13	Perovskita
$\text{LiCa}_{1,65}\text{Nb}_{0,35}\text{Ti}_{1,3}\text{B}_{1,7}\text{O}_9$ [195]	300	10^{-5}	Perovskita
$\text{LiAl}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ [196]	300	10^{-4}	Espinela
Li_8ZrO_6 [197]	400	10^{-3}	Cúbica
$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [192]	470	$3 \cdot 10^{-2}$	Cúbica

De entre todas las cerámicas mostradas en la Tabla 3.18, se han descartado, en primer lugar, las cerámicas que presentan conducción a temperaturas bajas (Entre 25 °C y 100 °C). En esta primera criba, por lo tanto, se eliminan las cerámicas Li_3PS_4 , $\text{Li}_2\text{ZnGeS}_4$, Li_2CdCl_4 , Li_2ZnI_4 y LiV_2O_5 . Estas 5 cerámicas pueden tener aplicabilidad en otro tipo de dispositivos, como baterías de ion-litio, pero su temperatura de trabajo no se adecua en las condiciones de operación de los sensores que se pretenden desarrollar.

El segundo criterio escogido para descartar cerámicas ha sido la estabilidad química frente a diferentes medios. En esta segunda criba se han eliminado las cerámicas que presentan reacciones secundarias frente a Pb o Pb-Li fundido, atmosferas reductoras de hidrógeno o altas temperaturas:

- Li_4SiO_4 : Esta cerámica presenta conductividad iónica a temperaturas menores que las deseadas (100 °C). Además, esta cerámica muestra problemas durante su proceso de síntesis. Durante dicho proceso se generan productos secundarios que presentan una menor conductividad que la fase principal. La mezcla que dichas fases reduce notablemente la conductividad del electrolito, haciendo necesario una fase de purificación de la fase principal. Además, la formación de dichas fases supone un aumento del número de límites de grano, aumentando su resistencia eléctrica y aumentando su fragilidad física [190].
- Li_3N : Esta cerámica muestra distintos problemas de reactividad. En primer lugar, reacciona con hidrógeno generando Li_3NH_4 [198]. Por otro lado, presenta dos fases diferentes ($\beta\text{-Li}_3\text{N}$ i $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$), de las cuales una descompone a temperatura ambiente. Además, ambas fases reaccionan a 230 °C con la humedad del aire, formando hidróxido de litio [192].
- $\text{Li}_{1,33}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_4$: Esta cerámica se descarta por su alta reactividad con la humedad y por la formación de hidróxidos [193]. Aunque este problema también lo muestran otras cerámicas, esta presenta una estequiometría y síntesis más compleja que las otras.
- $\text{LiAl}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$: Esta cerámica descompone debido a la temperatura (800 °C) formando Mn_3O_4 . En los difractogramas mostrados en literatura [196], se detecta la fase Mn_3O_4 debido a la temperatura de calcinación.
- Li_8ZrO_6 : Esta cerámica descompone a partir de 700 °C [199] formando Li_4ZrO_4 según la Reacción 3.1:



La cerámica Li_4ZrO_4 formada, aunque también es conductora de litio, presenta una conductividad mucho menor a la predecesora [197].

- $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$: Del mismo modo que la cerámica Li_4SiO_4 , esta cerámica muestra problemas durante su síntesis. La generación de fases secundarias suponen problemas de fragilidad y reducción de la conductividad del electrolito [192].

Finalmente, de las 6 cerámicas restantes, se escogen tres como representantes del abanico de electrolitos a escoger. En primer lugar, se escoge la cerámica Li_8PbO_6 por presentar una conductividad adecuada (10^{-1} S/cm) y una estructura cristalina (Garnet) distinta a la otra cerámica de conductividad elevada. Dicha cerámica es $\text{Li}_{0,4}\text{La}_{0,53}\text{TiO}_3$ que presenta una estructura de perovskita y una conductividad de 0,13 S/cm. Esta última se escoge por encima de la cerámica $\text{LiCa}_{1,65}\text{Nb}_{0,35}\text{Ti}_{1,3}\text{B}_{1,7}\text{O}_9$ por su mayor conductividad y su menor complejidad de síntesis. Finalmente, la cerámica Li_2TiO_3 se escoge como representante de las cerámicas con baja conductividad, debido a la simplicidad de su proceso sintético y su estequiometría.

Así pues, las 3 cerámicas escogidas fueron: Li_8PbO_6 (cerámica de alta temperatura y estructura garnet), Li_2TiO_3 (cerámica de temperatura alta y estructura halita) y $\text{Li}_{0,4}\text{La}_{0,53}\text{TiO}_3$ (cerámica de temperatura alta y estructura perovskita). Conociendo estos criterios, a continuación, se presenta la Tabla 3.19, que muestra los descartes realizados y las cerámicas finalmente escogidas.

Tabla 3.19 Etapas de la selección de las cerámicas a sintetizar.

Primera eliminación (Baja temperatura de trabajo)	Segunda eliminación (Reactividad)	Cerámicas restantes	Cerámicas escogidas
Li_3PS_4	Li_4SiO_4	Li_8PbO_6	Li_8PbO_6
$\text{Li}_2\text{ZnGeS}_4$	Li_3N	$\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	Li_2TiO_3
Li_2CdCl_4	$\text{Li}_{1,33}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{0,4}\text{La}_{0,53}\text{TiO}_3$
Li_2ZnI_4	$\text{LiAl}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$	Li_2TiO_3	
LiV_2O_5	Li_8ZrO_6	$\text{Li}_{0,4}\text{La}_{0,53}\text{TiO}_3$	
	$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{LiCa}_{1,65}\text{Nb}_{0,35}\text{Ti}_{1,3}\text{B}_{1,7}\text{O}_9$	

En los apartados siguientes se describe la obtención de estas 3 cerámicas de litio y los ensayos de caracterización realizados a cada una de ellas. El orden en que se describen sus síntesis y caracterizaciones se decide en función de la complejidad del proceso. De este modo, se ordenan de la siguiente manera: Li_2TiO_3 (abreviada como LTO), $\text{Li}_{0,4}\text{La}_{0,53}\text{TiO}_3$ (abreviada como LLTO) y Li_8PbO_6 (abreviada como LPO).

3.2.2 Síntesis y conformación de las cerámicas

Cada una de las cerámicas se ha sintetizado mediante una ruta concreta. Los programas de temperaturas y condiciones experimentales empleadas dependen de cada cerámica. Una vez sintetizadas, las cerámicas se han caracterizado del mismo modo que las cerámicas de protón (ver apartado 3.1.1). Esta caracterización incluye análisis por difracción de rayos X, observación mediante SEM y microanálisis EDS. En este caso, también se ha realizado un análisis termogravimétrico con un equipo Mettler Toledo modelo TGA/DSC 1.

Seguidamente, del mismo modo que con los electrolitos de los sensores de hidrógeno, se utiliza un método de presión uniaxial para obtener las pastillas cerámicas. Para ello se utiliza un molde de 13 cm de diámetro (Specac, Ref: PT. N. 3000). En él, se introducen unos 0,75 gramos de cerámica y se les aplica una presión de 30 MPa durante 1 hora. Al retirar la pastilla de dentro del molde es necesario sinterizarla para que su forma quede fijada. Para hacerlo se aplica un programa de temperatura que depende del tipo de cerámica que se quiera sinterizar. A continuación, se describen los programas ejecutados y los resultados obtenidos para cada programa. Para analizar los resultados se utilizan difracciones de rayos X, micrografías SEM y análisis EDS (del mismo modo que las cerámicas de protón en el apartado 3.1.1).

A continuación, se describen los pasos seguidos para realizar las síntesis y la conformación de las tres cerámicas escogidas y los resultados obtenidos tras su caracterización.

3.2.2.1 Cerámica Li_2TiO_3 (LTO)

Este proceso de síntesis fue descrito por *Vitinš et al.* [200] en 2001. Se trata de un proceso de síntesis por vía seca. Para obtener 15 g de la cerámica, se mezclan 10,928 g de TiO_2 (Alfa Aesar 99,6%) y 10,101 g Li_2CO_3 (Alfa Aesar 99,998%). Seguidamente, se homogeneiza la mezcla con un mortero de ágata y se introduce en la mufla para realizar un programa de temperaturas. El programa realizado es el siguiente: rampa de 350 °C/h desde temperatura ambiente hasta 700 °C, 24 horas a 700 °C y descenso de la temperatura a 350 °C/h hasta temperatura ambiente. Finalmente, se introduce la cerámica en un molino de bolas estándar durante 12 horas.

El polvo cerámico obtenido se analiza mediante diversos ensayos para caracterizarlo. En primer lugar, se realizan difracciones de rayos X para comprobar si la estructura cristalina obtenida es la deseada. Las señales mostradas en el difractograma se han comparado con difractogramas publicados en literatura [201]. En la Figura 3.83 muestra el difractograma obtenido para la cerámica LTO sintetizada y su comparación con el difractograma bibliográfico.

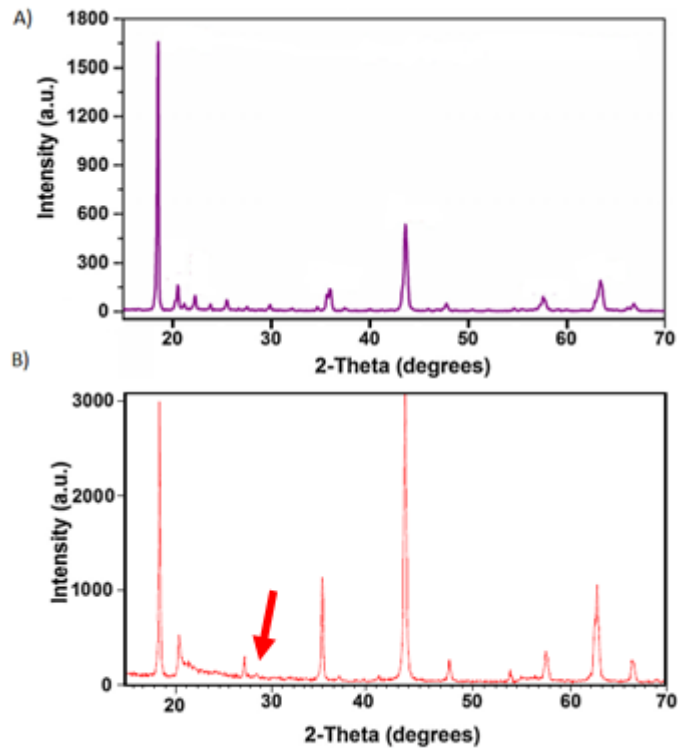


Figura 3.83 Comparación de los difractogramas de la cerámica LTO. A) bibliográfico [201], B) experimental. La flecha roja indica la presencia de impurezas.

Al comparar los dos difractogramas de la Figura 3.83 se aprecia como la mayoría de los picos del difractograma de la cerámica sintetizada coinciden el desplazamiento angular que presenta el difractograma bibliográfico. Aun así, se puede observar una señal (entre los 27° y los 28°, marcada con una flecha roja) que no aparece en el difractograma publicado. Aunque no se pueda asegurar la procedencia de esta impureza, su baja concentración no debe afectar a la conductividad iónica de la cerámica al ser usada como electrolito. De hecho, según bibliografía, si además de estar en baja concentración, las impurezas se encuentran uniformemente distribuidas por la estructura de la cerámica, no deberían afectar a la conductividad y las propiedades de la misma [162]. Este hecho se debe a que, a bajas concentraciones, no se forman fases secundarias que supondrían un aumento de la resistencia del electrolito. Por ello se concluye que, mediante la síntesis de la cerámica se ha obtenida la fase cristalina deseada de forma satisfactoria.

El segundo análisis realizado a la cerámica LTO sintetizada es la observación del polvo obtenido mediante micrografías SEM. La Figura 3.84 muestra una de estas micrografías.

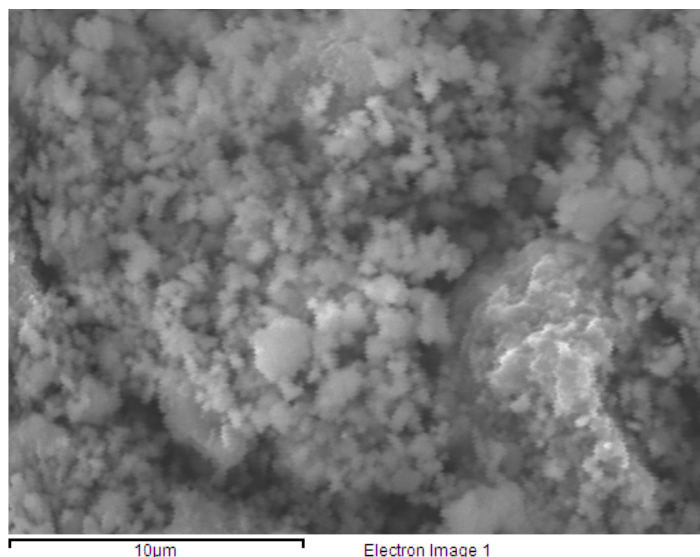


Figura 3.84 Micrografía SEM de la cerámica LTO sintetizada.

Como se observa en la Figura 3.84, el polvo cerámico sintetizado presenta partículas de diferentes tamaños. Por un lado, se observan partículas de más de 10 μm de diámetro, que deberían ser eliminadas al molturar la cerámica mediante, por ejemplo, un molino de bolas. La presencia de estas partículas de mayor tamaño puede causar problemas a la hora sinterizar la cerámica, ya que pueden generar espacios entre partículas al comprimirla o darle forma [160]. Es importante que el tamaño de las partículas de polvo sea suficientemente pequeño como para tener la energía de superficie libre necesaria. Esta energía de superficie libre es la fuerza motriz que permite el proceso de sinterizado. A mayor tamaño de partícula, mayor temperatura se necesitará para sinterizar. Si la temperatura de sinterizado es insuficiente, quedará espacios entre partículas, que generarían poros en su microestructura, perjudicando las propiedades de la cerámica como electrolito. Por otro lado, también se observan partículas de menor tamaño, que sí serían de interés para conformar la cerámica. Estas partículas menores presentan mayor homogeneidad en su diámetro. No obstante, la gran heterogeneidad general precisa de un proceso de molturado y homogeneización de la muestra previo al conformado.

Después de la observación de las micrografías obtenidas, se utiliza el microscopio electrónico para realizar análisis EDS. Con estos análisis se puede analizar si el proceso de síntesis de la cerámica ha generado impurezas en su composición. Además, el equipo permite realizar una estimación de la relación atómica de sus elementos. Los resultados obtenidos se comparan con la fórmula estequiométrica de la cerámica. Debe tenerse en cuenta que el litio presente en la cerámica no aparecerá en el análisis EDS. Este hecho es debido a que el litio es un elemento muy ligero y tiene un número muy reducido de electrones (3), fijados por su configuración electrónica. La Figura 3.85 muestra el espectro EDS de la cerámica LTO sintetizada.

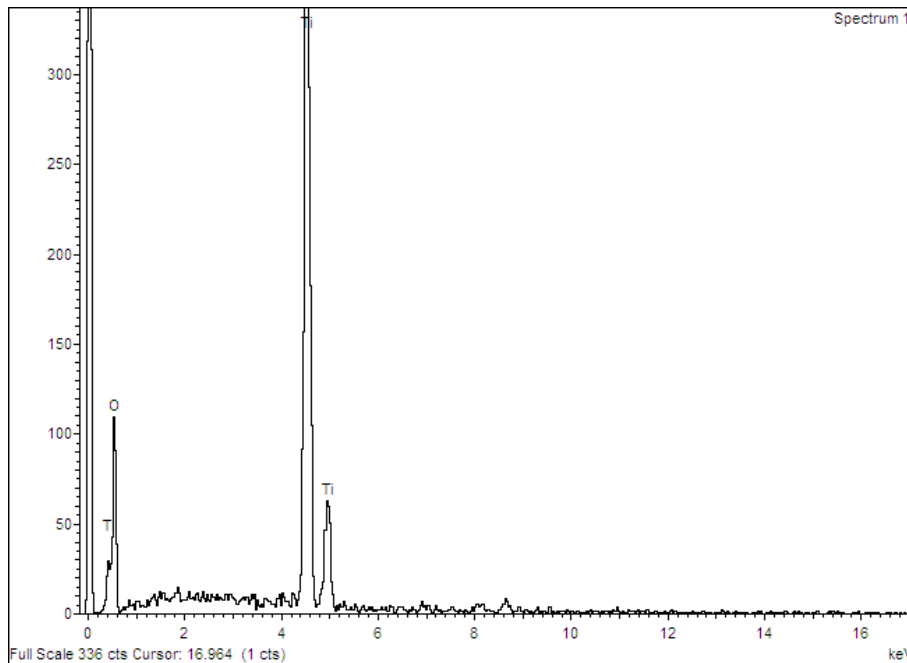


Figura 3.85 Espectro EDS de la cerámica LTO sintetizada.

La Figura 3.85 muestra el espectro EDS de la cerámica LTO. En él, sólo se observan dos elementos: oxígeno y titanio. Como se ha comentado anteriormente, el litio no puede ser detectado mediante esta técnica. Con el análisis EDS realizado, pues, puede comprobarse como el polvo cerámico obtenido no presenta ninguna impureza, en concentraciones significativas, en su composición.

El último análisis de caracterización realizado sobre la cerámica LTO es el análisis termogravimétrico (TGA). Este ensayo se ha realizado en atmosfera inerte de nitrógeno. La Figura 3.86 muestra los resultados obtenidos.

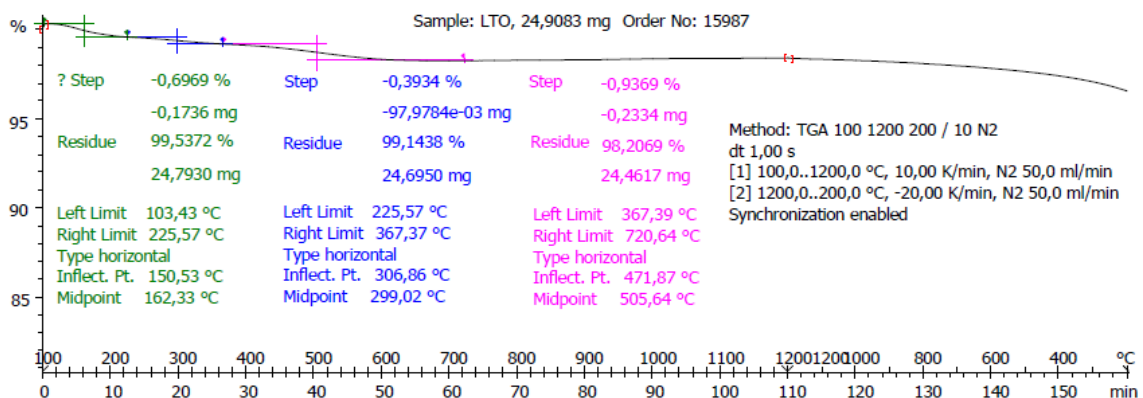


Figura 3.86 Análisis TGA de la cerámica LTO sintetizada.

En la Figura 3.86 se puede observar como las pérdidas de peso registradas desde 100 °C hasta 1200 °C sólo suponen un 3% del peso inicial de la muestra. Estas 3 pérdidas de peso, que se observan entre los 140 °C y los 720 °C, probablemente se deban, en primer lugar a la pérdida de la humedad presente en el polvo (de 140 °C a 600 °C) y, en segundo y tercer lugar, a restos de reactivos de partida que hayan quedado sin reaccionar y que descomponen debido a la temperatura (posiblemente Li_2CO_3 descomponiéndose en Li_2O y CO_2 , ya que su temperatura de descomposición está entre 650 °C y 730 °C). No obstante, la pérdida de peso registrada es poco

significativa, así que se puede concluir que la cerámica sintetizada es estable térmicamente, en atmósfera inerte.

Para conformar la cerámica LTO como pastilla se debe sinterizar con el programa siguiente: Rampa de 350 °C/h desde temperatura ambiente hasta 1200 °C, mantener a 1200 °C durante 24 horas y rampa de descenso de temperatura a 350 °C/h hasta temperatura ambiente.

Con la caracterización de las pastillas cerámicas de LTO se comprueba si el proceso de sinterizado ha afectado a la estructura cristalina de la cerámica mediante difracción de rayos X. El difractograma experimental obtenido se ha comparado con el difractograma del polvo cerámica sintetizado con anterioridad. La Figura 3.87 muestra los dos difractogramas mencionados: A) cerámica LTO en polvo y B) cerámica LTO en forma de pastilla sinterizada.

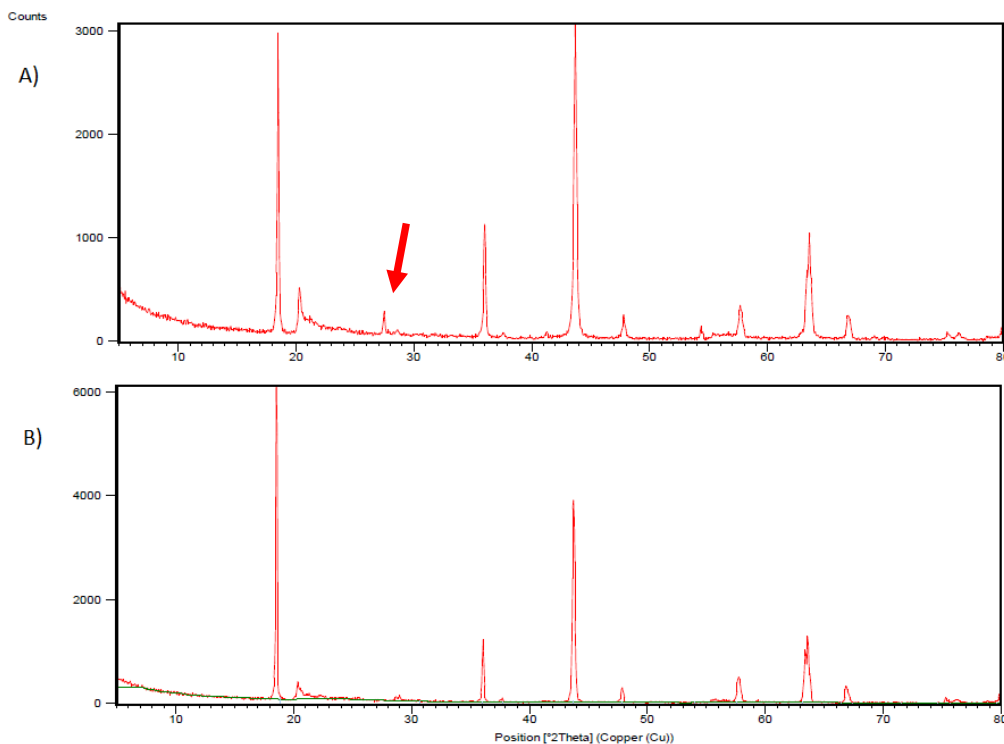


Figura 3.87 Comparación de los difractogramas de la cerámica LTO: A) en polvo y B) en forma de pastilla. La flecha roja indica la presencia de impurezas.

Al comparar los dos difractogramas de la Figura 3.87 se observa que el valor de la intensidad de la señal a 19° del difractograma A es, aproximadamente, la mitad que en el difractograma B (pastilla). Este hecho se debe al proceso térmico, ya que ha hecho que la cristalinidad de la cerámica aumente. Precisamente, este pico indica la ordenación de los iones Li^+ en el plano [201]. De este modo, se ha incrementado la intensidad de las señales registradas [202]. Por otro lado, se comprueba que algunos picos no deseados en el difractograma del polvo han desaparecido al conformar la cerámica. Un ejemplo es el pico que aparece en el difractograma A entre 27° y 28° (marcado con una flecha roja), que no se muestra en el difractograma B. Se concluye, pues, que el sinterizado de la cerámica ha mejorado las características de esta, aumentando su cristalinidad.

Para poder estudiar la microestructura de las pastillas sinterizadas se realizan micrografías mediante microscopio electrónico. La Figura 3.88 muestra una de estas micrografías SEM.

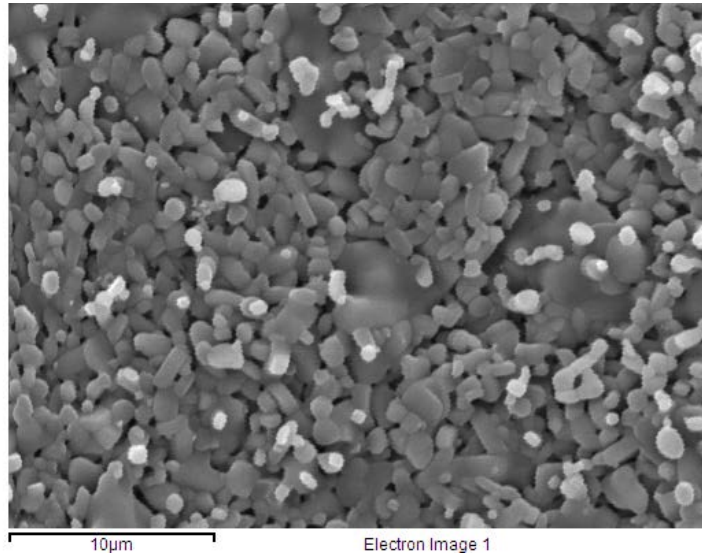


Figura 3.88 Micrografía SEM de una pastilla de cerámica LTO.

Como se puede observar en la Figura 3.88, al sinterizar la pastilla de LTO se forman partículas de diferentes tamaños. Esta heterogeneidad probablemente sea debida a un insuficiente molturado del polvo, previo al sinterizado de la cerámica. No obstante, se observan zonas en la micrografía donde el sinterizado ha formado una superficie continua con límites de grano. Los granos formados presentan un diámetro aproximado de entre 1 y 4 μm . El objetivo del sinterizado debería ser que toda la superficie de la pastilla fuera homogénea. Si la microestructura presenta poros o defectos, la conductividad de la cerámica se verá perjudicada. Se debe modificar el proceso de sinterizado para conseguir aumentar la formación de granos y reducir la cantidad de defectos.

Además del análisis de la microestructura mediante micrografías, se han realizado análisis EDS de las pastillas de LTO. Este análisis se realiza para comprobar que el proceso de conformación no haya variado la composición de la cerámica. La Figura 3.89 muestra un espectro EDS de una pastilla de LTO.

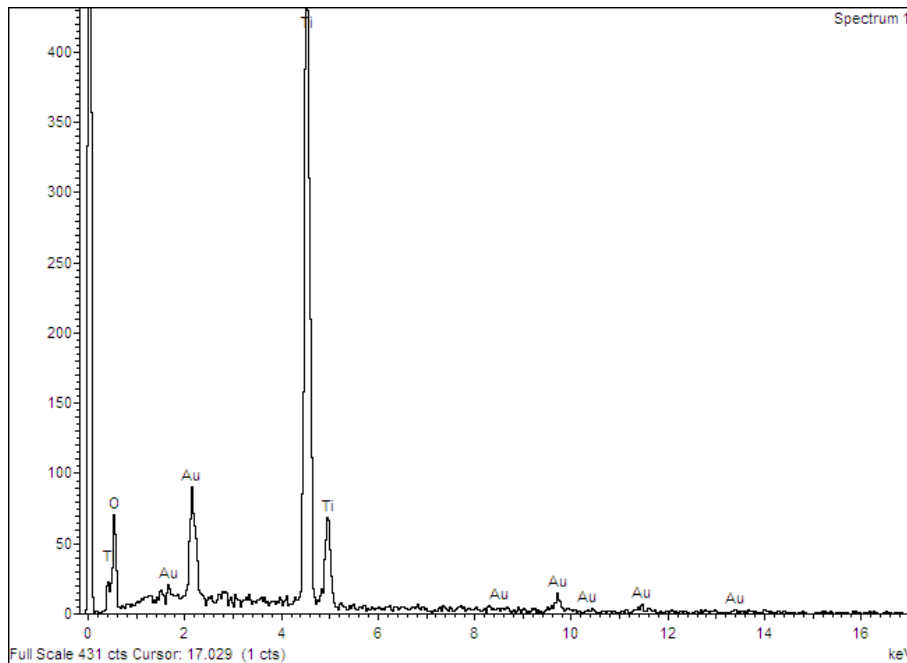


Figura 3.89 Espectro EDS de una pastilla cerámica de LTO.

El espectro EDS mostrado en la Figura 3.89 demuestra que el proceso de sinterizado de la cerámica LTO no ha contaminado la cerámica. No se detecta ninguna impureza de concentración destacable y sólo se muestran señales de oxígeno, titanio y oro. Este último elemento se debe al metalizado realizado sobre la pastilla, necesario para poder observarla con el microscopio.

Así pues, después de realizar todos los ensayos de caracterización, se puede concluir que la conformación de las pastillas de cerámica LTO ha sido satisfactoria.

3.2.2.2 Cerámica $Li_{0,4}La_{0,53}TiO_3$ (LLTO)

Para sintetizar la cerámica LLTO se describe la síntesis en la publicación [194]. Se trata de un proceso de síntesis por vía seca. Para sintetizar 15 g se deben pesar 6,952 g de TiO_2 (Alfa Aesar 99,6%), 1,288 g de Li_2CO_3 (Alfa Aesar 99,998%) y 7,526 g de La_2O_3 (Aldrich 99,9%). Una vez pesados, se mezclan y se muelen con un mortero de ágata. Finalmente, se aplica un programa de temperaturas a la mezcla de reactivos para que se sintetice la cerámica deseada. El programa realizado ha sido el siguiente: rampa de 350 °C/h desde temperatura ambiente hasta 800 °C, 4 horas a 800 °C y rampa de descenso de la temperatura a 350 °C/h hasta temperatura ambiente. Para acabar de homogeneizar la cerámica obtenida se muele el polvo en un molino de bolas durante 8 horas.

Una vez sintetizado el polvo cerámico se procede a su caracterización. En primer lugar, se ha realizado la difracción de rayos X del polvo cerámico sintetizado y se han comparado las señales obtenidas con difractogramas bibliográficos [203]. La Figura 3.90 muestra el difractograma obtenido para la cerámica LLTO sintetizada y su comparación con un difractograma extraído de bibliografía.

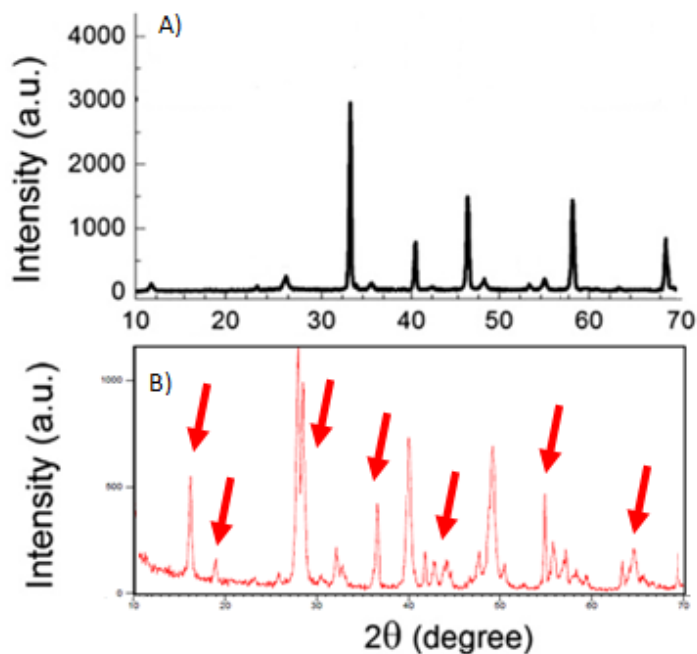


Figura 3.90 Comparación de los difractogramas de la cerámica LLTO. A) bibliográfico [203], B) experimental. Las flechas rojas indica la presencia de impurezas.

La Figura 3.90 muestra los ángulos característicos bibliográficos de la cerámica $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$ a 23° , 26° , 33° , 35° , 41° , 47° , 49° , 53° , 55° , 58° y 69°) y los compara con el difractograma de la cerámica sintetizada (B). En esta Figura se puede observar como en el registro experimental aparecen picos que no aparecen en el difractograma bibliográfico. Todos los picos diferentes están marcados con una flecha en la Figura 3.90 B). Un ejemplo de estos picos no deseados podrían ser los dos picos más intensos, antes de 30° . Se puede confirmar, pues, que la reacción de síntesis de la cerámica no ha sido satisfactoria. Se deben realizar cambios en este proceso para obtener el producto deseado.

Para explicar las señales mostradas en el difractograma experimental obtenido se comparan dichos ángulos con información extraída de la base de datos del equipo de difracción. De este modo se puede comprobar si los ángulos obtenidos son señales provenientes de reactivos de partida o si se deben a fases cristalinas nuevas. La Figura 3.91 muestra la comparación entre las señales del difractograma experimental y los valores extraídos de la base de datos del equipo.

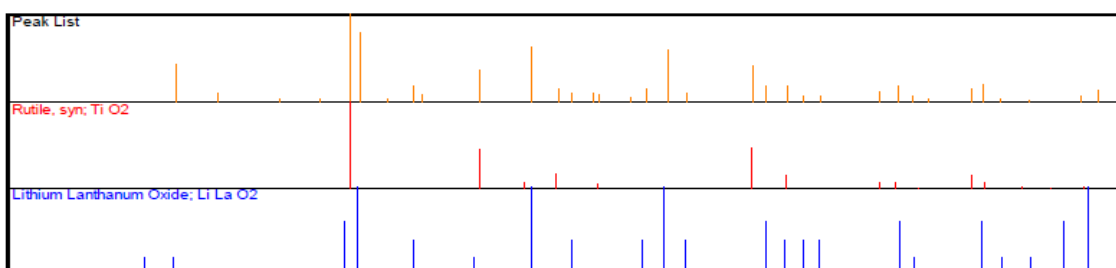


Figura 3.91 Comparación del difractograma experimental obtenido para la cerámica LLTO sintetizada con datos extraídos de la base de datos del difractómetro utilizado.

Como se puede observar en la Figura 3.91 los ángulos obtenidos (Peak List en la Figura) coinciden con la suma de los ángulos de dos compuestos que no son la cerámica deseada (En concreto, TiO_2 y LiLaO_2). Este hecho se puede explicar por una baja reactividad de los precursores de la cerámica, ya que el TiO_2 es uno de los reactivos de partida de la síntesis. Las señales restantes

coinciden con un óxido mixto entre litio y lantano. Estos resultados podrían indicar una reacción incompleta entre los productos de partida. Para subsanar este hecho, se debería modificar el programa de temperaturas realizado, aplicando más temperatura o aumentando las horas del tramo a 800 °C. Otra manera de mejorar la reactividad entre los precursores es la de aumentar la superficie de contacto entre los reactivos. Para ello se puede pensar el polvo inicial en forma de pastilla y aplicar entonces el programa de temperaturas.

Para conformar en forma de pastilla la cerámica obtenida se sinteriza con el mismo programa de temperaturas que la cerámica LTO: Rampa de 350 °C/h desde temperatura ambiente hasta 1200 °C, mantener a 1200 °C durante 24 horas y rampa de descenso de temperatura a 350 °C/h hasta temperatura ambiente.

Después de sinterizar la pastilla se comprueba si la estructura cristalina de la cerámica es la adecuada. Para ello se realiza la difracción de rayos X de la pastilla. Además, se compara el difractograma obtenido con el de la cerámica en forma de polvo y con un difractograma publicado en bibliografía, donde se haya sintetizado la misma cerámica. La Figura 3.92 muestra los tres difractogramas mencionados: A) cerámica en polvo, B) cerámica en forma de pastilla sinterizada y C) el bibliográfico.

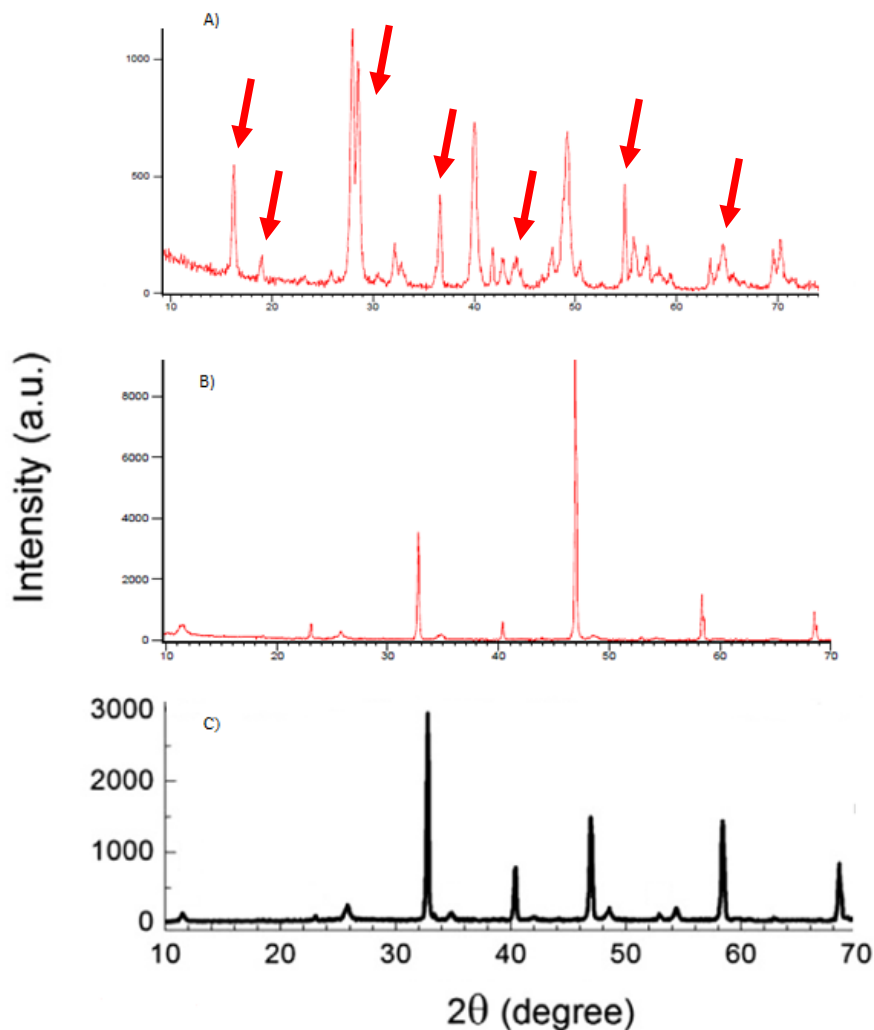


Figura 3.92 Comparación de los difractogramas de A) polvo cerámico, B) una pastilla de cerámica LLTO y C) la cerámica $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$, extraído de bibliografía [203].

Al compararlos los dos difractogramas de la cerámica sintetizada: A) en forma de polvo y B) en forma de pastilla, se observa que las señales que se registran en uno y otro son totalmente diferentes. Todos los ángulos marcados mediante flechas rojas en el difractograma A no aparecen en el difractograma de la pastilla sinterizada. Estos resultados hacen pensar que, al sinterizar la pastilla cerámica, la reacción de síntesis para generar LLTO se haya completado. Al comparar los difractogramas B y C se comprueba que la fase cristalina de la superficie de la pastilla es la estructura cristalina deseada. En ambos difractogramas mostrados en la Figura 3.92 se presentan las mismas señales, hecho que demuestra que la cerámica LLTO finalmente ha sido sintetizada de forma satisfactoria. Así pues, es probable que durante el proceso de síntesis realizado anteriormente no se alcanzara una temperatura y/o un tiempo de calcinado suficiente para conseguir la fase cristalina deseada. Gracias al proceso de sinterizado realizado, la estructura cristalina obtenida es la adecuada.

Seguidamente, se comprueba si la microestructura de las pastillas sinterizadas presenta defectos, como pueden ser poros o grietas. Para hacerlo se estudia su microestructura mediante microscopía electrónica. La Figura 3.93 muestra la primera de las micrografías SEM tomadas.

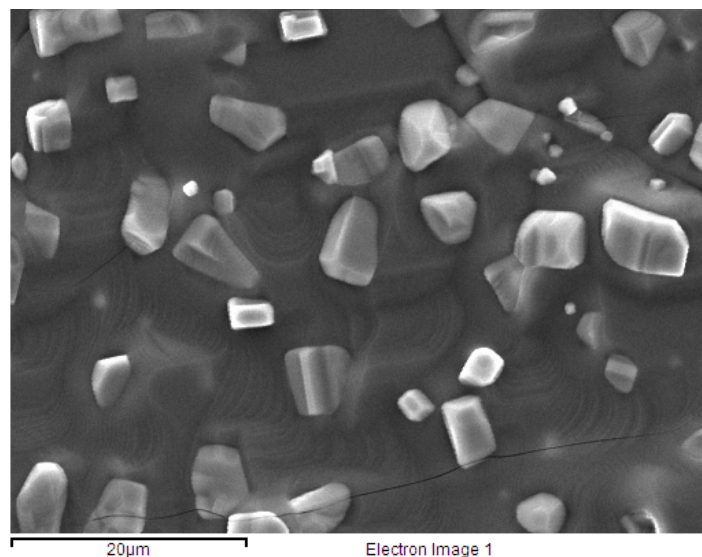


Figura 3.93 Micrografía SEM de una pastilla de cerámica LLTO.

La Figura 3.93 muestra el sinterizado de las pastillas de cerámica LLTO. En la micrografía se observan dos tipos de microestructuras diferenciadas. Por un lado, existen las partículas con tamaños cercanos a los $5\ \mu\text{m}$ y por otro la superficie continua que las mantiene unidas. Estas partículas incrustadas en el interior de la pastilla se pueden deber a restos de una fase distinta a la fase principal. No obstante, al realizar el proceso de sinterizado, la concentración de la fase deseada habría aumentado, pasando a ser la mayoritaria. Al observar el difractograma de la pastilla sólo se observa una fase cristalina, hecho que no concuerda con el aspecto de la micrografía. Sin embargo, si la fase no deseada es suficientemente minoritaria respecto a la principal, sería posible que no fuera detectada por el análisis de difracción de rayos X. Esta fase minoritaria podría tener un punto de fusión más elevado que la fase LLTO, hecho que haría que sus partículas quedaran incrustadas en el interior de la estructura cristalina principal al solidificar. La superficie continua observada en la Figura, por lo tanto, se identificaría como la fase cristalina deseada. La poca presencia de límites de grano que presenta supondría una ventaja para el funcionamiento de la cerámica como electrolito en estado sólido, ya que significa una menor presencia de defectos en la estructura. No obstante, se observan grietas en la superficie de la pastilla, hecho que supone la presencia de otros defectos, aparte de las

partículas ya mencionadas. En conclusión, se puede describir el resultado del proceso de sinterizado como satisfactorio, ya que se obtiene una estructura continua y sin poros. Sin embargo, se debería eliminar la presencia de las partículas de fases diferentes a la principal, ya que podrían afectar a la conductividad del electrolito. De hecho, estas partículas podrían ser las responsables de la formación de grietas en la superficie de la pastilla durante el proceso de sinterizado, ya que generarían tensiones en la microestructura.

El último ensayo de caracterización realizado para las pastillas de LLTO es el análisis EDS. La Figura 3.94 muestra el espectro obtenido.

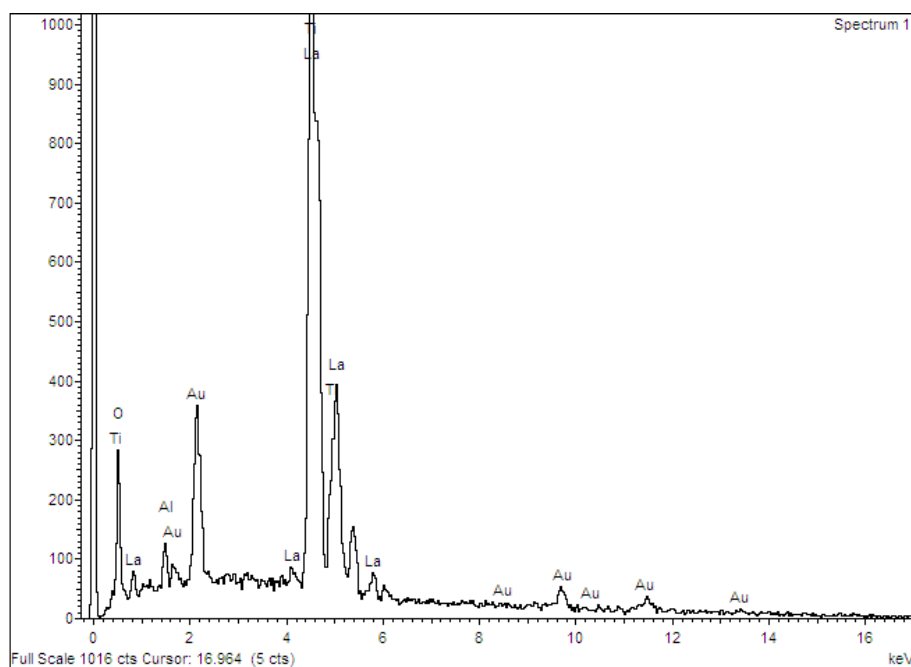


Figura 3.94 Espectro EDS de una pastilla de cerámica LLTO.

Como muestra la Figura 3.94, el espectro EDS de la pastilla de LLTO presenta los tres elementos esperados en este análisis (oxígeno, titanio y lantano). Aparte de estos tres elementos no se observa la presencia de ningún contaminante, solamente se detecta oro, debido al metalizado de la pastilla.

3.2.2.3 Cerámica Li_8PbO_6 (LPO)

Este proceso de síntesis de la cerámica LPO fue descrito por *Konishi et al.* [191]. Se trata de un proceso de síntesis por vía seca. Para realizar la síntesis de la cerámico LPO se debe trabajar en una caja de guantes con una atmósfera inerte y controlada. La caja de guantes usada es una Unilab MB-20-G, de Mbraun. El contenido de H_2O y O_2 del interior de la caja se monitoriza mediante dos sensores. Ambos compuestos están siempre en presiones parciales inferiores a 1 ppm. La caja contiene argón de alta pureza (Carburos Metálicos 99,9992%) como atmosfera inerte.

Para obtener unos 15 g de LPO se mezclan 2,33 g de Li_2O (Aldrich 97%) y 4,33 g de PbO_2 (Panreac 95%) y se homogeneizan en un mortero de vidrio. A continuación, la mezcla se extrae de la caja y se introduce en un horno tubular (Heraeus, Modelo RO 4/25) con una corriente continua de oxígeno seco (Carburos metálicos 99,9992%). En el horno se calienta la mezcla a 1000 °C durante 24 horas. Una vez pasadas las 24 horas, se enfría y se moltura con un mortero de ágata.

Para comprobar si la síntesis de la cerámica ha sido satisfactoria se realizan ensayos de caracterización del polvo obtenido. El primer análisis realizado es la difracción de rayos X. La Figura 3.95 muestra el difractograma obtenido del polvo cerámica sintetizado y su comparación con un difractograma extraído de bibliografía [204].

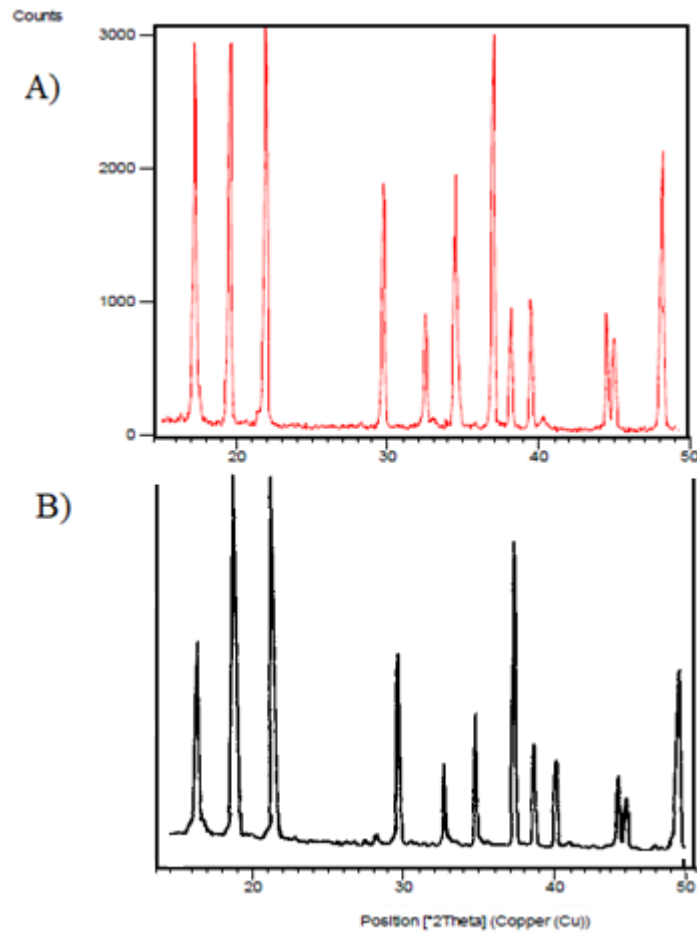


Figura 3.95 Comparación de los difractogramas de: A) la cerámica LPO sintetizada y B) la cerámica Li_8PbO_6 extraído de literatura [204].

La Figura 3.95 muestra las señales obtenidas al realizar la difracción de rayos X de la cerámica LPO sintetizada. Al comparar estas señales con los ángulos de difracción de la cerámica Li_8PbO_6 extraídos de literatura se comprueba que ambos difractogramas presentan los mismos valores (16° , 19° , 22° , 28° , 30° , 33° , 35° , 37° , 38° , 40° , 45° y 49°). Si se comparan los valores de los ángulos registrados se comprueba que se trata del mismo registro. Además, no se aprecian señales no deseadas en el difractograma experimental, hecho que demuestra la idoneidad del polvo cerámico sintetizado. Se concluye, pues, que mediante el proceso de síntesis realizado se obtiene la fase cristalina deseada de forma satisfactoria.

El segundo tipo de ensayos realizados sobre la cerámica LPO se han llevado a cabo con el microscopio electrónico. En primer lugar, se han realizado micrografías del polvo obtenido, para analizar las partículas que lo forman. La Figura 3.96 muestra una de estas micrografías.

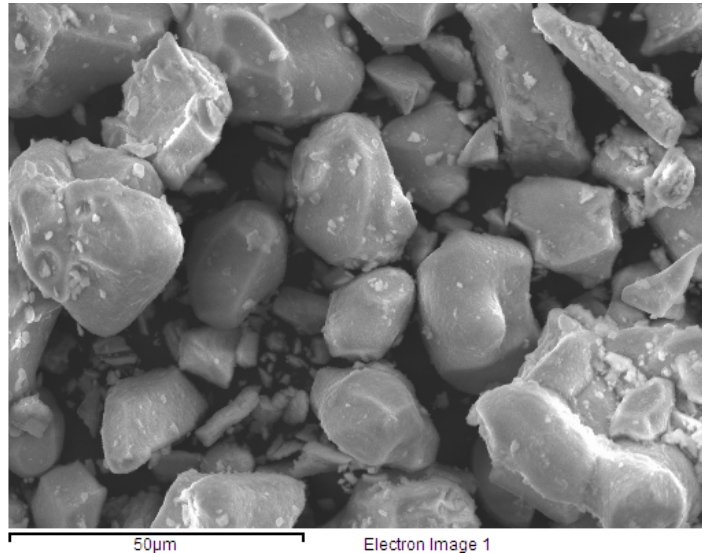


Figura 3.96 Micrografía SEM de la cerámica LPO sintetizada.

En la Figura 3.96 se observa como las partículas del polvo cerámico LPO tienen un tamaño promedio entre 20 y 30 μm de diámetro. Este tamaño de partícula es demasiado elevado como para poder conformar y sinterizar la cerámica de manera óptima. Antes de darle forma, pues, se debería molturar la cerámica mediante un molino de bolas para reducir el tamaño de partícula y homogeneizarlo.

Para comprobar si la cerámica sintetizada presenta impurezas se han realizado análisis EDS. En la Figura 3.97 se muestra el espectro obtenido.

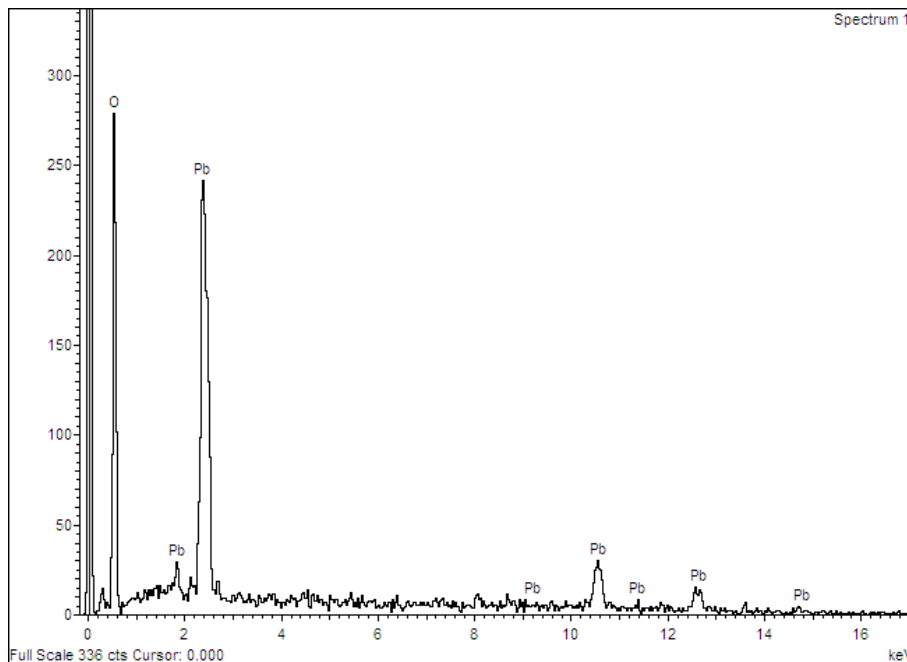


Figura 3.97 Espectro EDS de la cerámica LPO sintetizada.

En la Figura 3.97 se comprueba como la cerámica LPO no presenta impurezas de concentración destacable en su composición. En el espectro EDS sólo aparecen plomo y oxígeno. Después de este análisis se puede concluir que la síntesis de esta cerámica ha sido satisfactoria, ya que todos los ensayos de caracterización muestran los resultados esperados.

El último ensayo realizado es el análisis termogravimétrico o TGA. Este análisis se ha realizado en atmosfera inerte de nitrógeno. La Figura 3.98 muestra los resultados obtenidos.

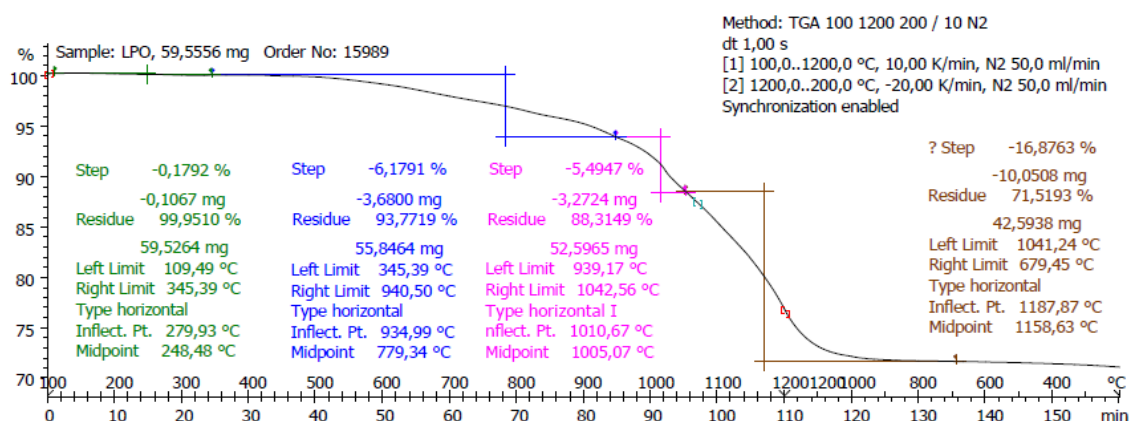


Figura 3.98 Análisis TGA de la cerámica LPO sintetizada.

La Figura 3.98 muestra como durante el análisis TGA la cerámica LPO pierde un 26% de su peso. Las pérdidas de peso registradas empiezan a partir de los 500 °C y prosiguen hasta los 1200 °C, cuando acaba el análisis. Estos resultados denotan que la cerámica sintetizada no es estable en las condiciones del ensayo, a partir de 600 °C. Su descomposición probablemente genere Li_4PbO_4 y O_2 . No obstante, si la cerámica se usa como electrolito en sensores a temperaturas inferiores a 500 °C, no debería presentar dificultades. Aun así, se debe comprobar su estabilidad frente a otras atmosferas y ambientes para asegurar su fiabilidad como electrolito.

Una vez sintetizados todos los candidatos a electrolito en estado sólido se procede a conformarlos. A continuación, se describen los procesos seguidos para sinterizar cada una de las cerámicas en forma de pastilla.

Para conformar la cerámica LPO como pastilla, una vez sacada del molde, se introduce en un horno tubular (Heraeus, Modelo RO 4/25) con una corriente continua de oxígeno seco (Carburos metálicos 99,9992%) y se calienta a 1000 °C en un ambiente oxidante durante 24 horas.

Una vez se ha sinterizado la cerámica se caracteriza mediante difracción de rayos X, micrografías SEM y análisis EDS. La Figura 3.99 muestra el difractograma obtenido al analizar la pastilla de LPO obtenida y el difractograma del polvo cerámico sintetizado anteriormente.

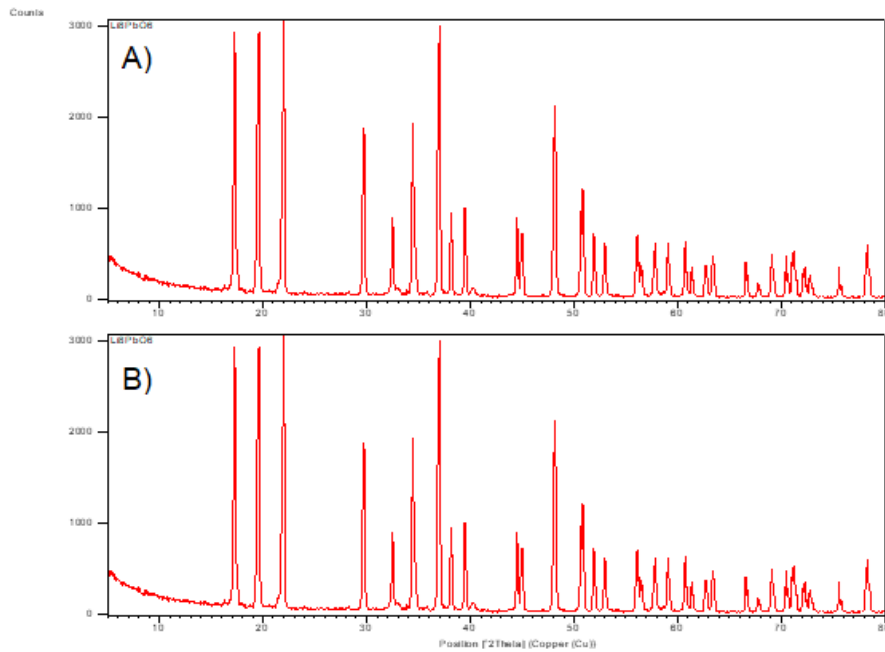


Figura 3.99 Comparación de los difractogramas de la cerámica LPO: A) en polvo y B) en forma de pastilla.

En la Figura 3.99 se puede observar como el difractograma de la pastilla (B) es igual que el obtenido al analizar el polvo cerámico LPO (A). Esta coincidencia en las señales demuestra que el proceso de sinterizado de la cerámica para conformarla como pastilla no ha afectado a su estructura cristalina.

El segundo análisis realizado a las pastillas de LPO han sido las micrografías SEM tomadas. Con ellas se puede valorar el sinterizado y la microestructura de las pastillas. La Figura 3.100 muestra una de estas micrografías.

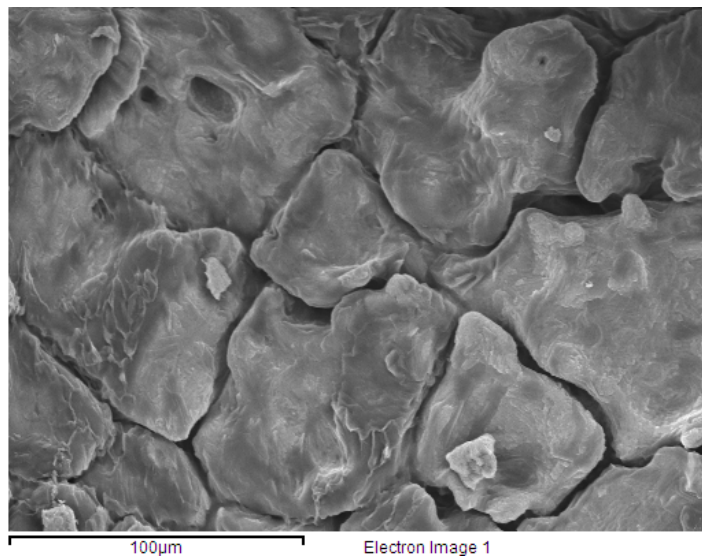


Figura 3.100 Micrografía SEM de una pastilla de cerámica LPO.

La Figura 3.100 muestra como los granos formados durante el sinterizado tienen un tamaño aproximado de entre 40 y 100 μm . Se trata de un tamaño de grano mayor al del resto de cerámicas, lo cual es interesante ya que la conductividad disminuye a mayor número de límites de grano. Este sinterizado, además, parece diferente al observado en el resto de las cerámicas.

Es posible que parte de la cerámica haya fundido durante el proceso, suponiendo una unión diferente entre los granos formados. Este fenómeno se denomina sinterizado en fase líquida (Liquid phase sintering o LPS) y se describe para varios tipos de aplicaciones o cerámicas [205,206]. Esta es la razón por la que se observan canales entre los granos de la cerámica sinterizada. Estos canales no son defectos producidos durante el sinterizado, sino que son los espacios por donde el líquido formado ha difundido. Este tipo de sinterizado, además, favorece el crecimiento de los granos cerámicos [207]. Este factor explica el mayor tamaño de los granos cerámicos formados al compararlos con el resto de las cerámicas sinterizadas. Este hecho no debe suponer un problema en cuanto a las características electroquímicas de la cerámica, ya que los canales observados no son defectos en la microestructura.

El último ensayo de caracterización realizado sobre las pastillas de LPO es el análisis EDS. Con este análisis se comprueba si el proceso de conformación altera la composición de la cerámica. La Figura 3.101 muestra el espectro EDS obtenido al analizar una de las pastillas conformadas.

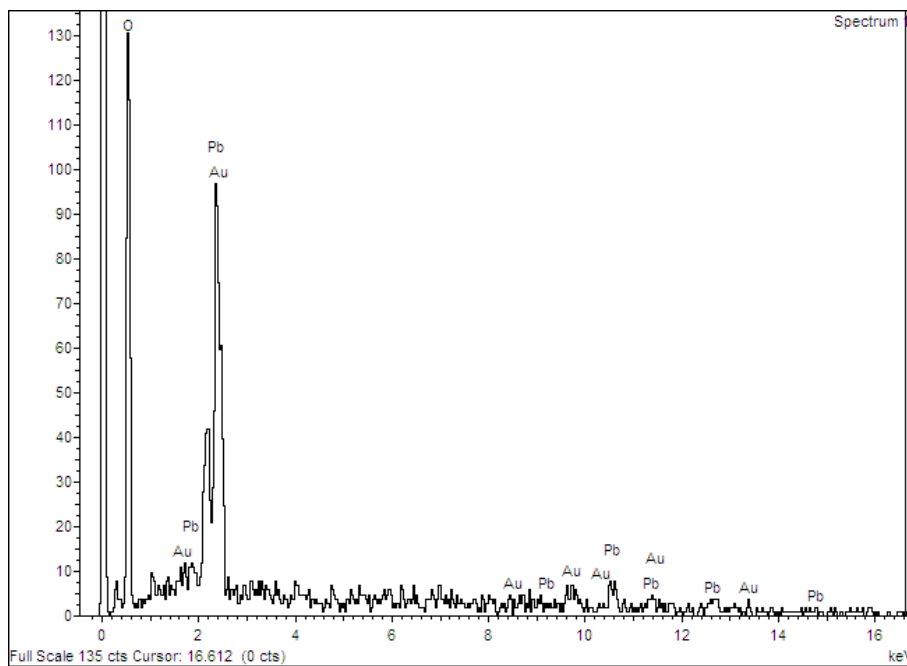


Figura 3.101 Espectro EDS de una pastilla de cerámica LPO.

La única diferencia entre el espectro de la Figura 3.101 y el espectro del polvo cerámico LPO es la presencia de oro, necesario para observar la muestra mediante SEM. La composición de la cerámica después del proceso de sinterizado, por lo tanto, es la adecuada.

3.3 Ensayos de compatibilidad de las cerámicas con plomo fundido

Todas las cerámicas conformadas se han sometido a ensayos de compatibilidad con plomo fundido. En concreto, se han realizado ensayos de mojabilidad y de inmersión. En este apartado se describen los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos realizados. Se ha escogido este material ya que los electrolitos sintetizados están diseñados para trabajar en TBMs con fuente de litio líquidas (Pb-17Li o Li fundido). Varios de estos prototipos de TBM utilizan el eutéctico entre plomo y litio fundido como fuente líquida de litio. Es por ello por lo que, en un primer conjunto de experiencias, se analizará la compatibilidad e interacción de los electrolitos con plomo fundido, ya que el eutéctico mencionado no es un producto comercial y su síntesis es compleja.

3.3.1 Ensayos de mojabilidad

El ensayo realizado con las pastillas cerámicas obtenidas tiene como objetivo medir el ángulo de contacto entre la pastilla cerámica y una gota de plomo fundido. Ángulos inferiores a 90° significan que existe una alta mojabilidad y ángulos superiores a 90° significan que la mojabilidad es baja. Esta medida indica la interacción que existe entre los dos materiales usados. Una baja mojabilidad significa una baja interacción, es decir, una baja probabilidad de reacción o de disolución. Esta baja mojabilidad sería interesante en el caso estudiado, ya que las cerámicas obtenidas no deberían reaccionar con el plomo líquido. Por otro lado, es necesaria una mínima interacción entre su superficie y el metal ya que el analito debe alcanzar la superficie de la cerámica. Además, debido a que la cerámica no es conductora eléctrica el metal fundido servirá para poder obtener los electrodos del sensor. Según literatura, a la temperatura de trabajo escogida, cerámicas tipo perovskita como BaTiO_3 presentan ángulos de contacto frente a plomo fundido de entre 134° y 145° [208,209].

Estos ensayos se han realizado en el Laboratorio de Superficies, a cargo del Dr. Carles Colominas, del Grupo de Ingeniería de Materiales (GEMAT) del Institut Químic de Sarrià. Para realizarlos se coloca una pequeña pieza de plomo sobre la pastilla cerámica en cuestión y se calienta lentamente desde temperatura ambiente hasta 500°C dentro de un reactor. Este reactor, consta de un tubo de acero inoxidable mecanizado y soldado a una guía por la que se puede deslizar el porta-muestras hasta el punto central del horno. La parte central del reactor se encuentra en el interior de un horno resistivo tubular. Ambos extremos del reactor están soldados a conexiones de vacío KF25.

El extremo inicial está unido a un conector en T con una mirilla de cuarzo que permite la observación del interior del reactor y el otro extremo está unido al sistema de introducción de gases. Este sistema consta de dos válvulas de vacío (una válvula de pistón que aísla el sistema y una de entrada controlada de gases).

El otro extremo está conectado a una cruz de cuatro vías de modo que la entrada longitudinal está aislada con una mirilla de cuarzo, que permite la entrada de luz al sistema, uno de los transversales está conectado al termopar de control del horno y el otro a un sistema de alto vacío Leybold. El vacío final del sistema es aproximadamente $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Para conseguirlo se extrae primero el aire del interior del reactor, a temperatura ambiente, con una bomba rotatoria Trivac. Seguidamente, se alcanzan condiciones de vacío finales utilizando una bomba turbomolecular TurboVac 350 iX. Para controlar dichas condiciones de vacío se usa un sensor de vacío PTR90 nº: 230070

El sistema de adquisición de imágenes de Leica comprende un estereomicroscopio MZ6 con un zoom 6:3:1, una cámara digital Leica DFC290 y un soporte regulable Leica Swingarm que permite

fijar la altura y orientación del sistema microscopio - cámara y lo mantiene en lugar durante todo el ensayo. Este equipo viene controlado por un software comercial LAS 3.8 (Leica application suite software) que permite la adquisición de imágenes y secuencias.

Todos los ensayos se realizan en condiciones de vacío. Una vez alcanzadas las condiciones de vacío deseadas se calienta el reactor a 500 °C. Como la temperatura de fusión del plomo es de 327 °C, al llegar a 500 °C está totalmente fundido. Una vez se alcanzan los 500 °C se toman fotografías de la gota de plomo sobre la pastilla y se mide el ángulo de contacto.

3.3.1.1 Electrolitos conductores de protón

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para las dos cerámicas sintetizadas.

En primer lugar, la Figura 3.102 muestra el ángulo de contacto entre una pastilla cerámica de BaCeY y una gota de plomo fundido a 500 °C.

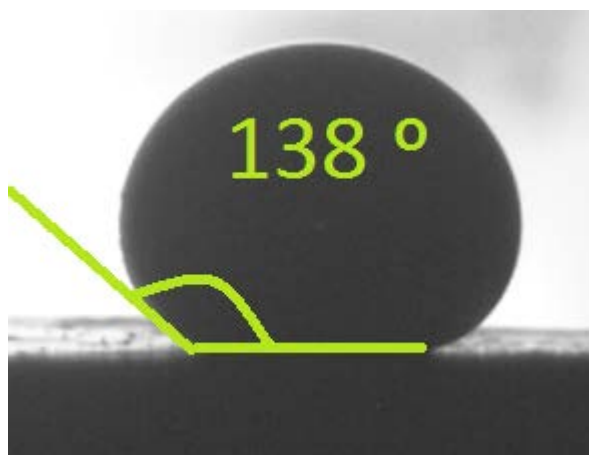


Figura 3.102 Ángulo de contacto entre una pastilla de BaCeY y una gota de Pb fundido.

Como se puede observar en la Figura 3.102 el ángulo de contacto entre la gota de plomo y la pastilla de BaCeY es de 138°. Esta baja mojabilidad se puede explicar por dos razones. En primer lugar, debido a la microestructura rugosa de la pastilla, las imperfecciones de la superficie pueden albergar burbujas de gas que impiden al líquido extenderse en toda ella [210,211]. No obstante, al realizar este ensayo en ultra-vacío, se eliminan la mayor parte de este gas, reproduciendo de forma aproximada las condiciones a las que se sometería la pastilla al estar sumergida en metal fundido. En segundo lugar, la baja reactividad entre los dos materiales supone que el metal fundido no interactúe con la superficie cerámica [212] y forme la gota mostrada en la Figura.

La Figura 3.103 muestra el resultado del ensayo de mojabilidad con una pastilla de SrCeZrYb.

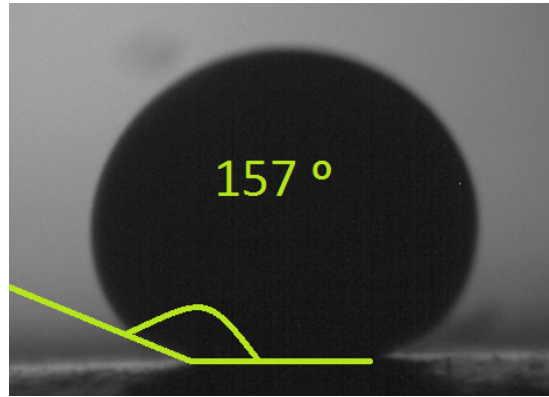


Figura 3.103 Ángulo de contacto entre una pastilla de SrCeZrYb y una gota de Pb fundido.

Del mismo modo que la cerámica BaCeY, el ángulo de contacto entre la pastilla cerámica de SrCeZrYb y la gota de plomo fundido es superior a 90° . En concreto, como se puede observar en la Figura 3.103, el ángulo de contacto es de 157° . Este ángulo de contacto denota baja mojabilidad entre la pastilla y el plomo fundido. Como en el caso anterior, esta baja reactividad es un resultado interesante, ya que supone que la cerámica no se verá modificada al estar sumergida en un entorno de plomo fundido.

3.3.1.2 Electrolitos conductores de litio

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para las tres cerámicas sintetizadas (Figura 3.104).

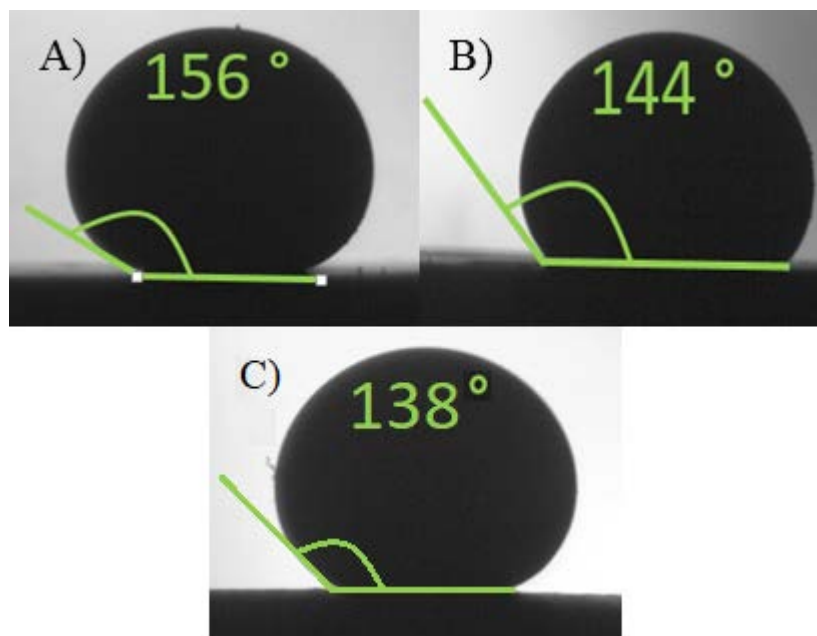


Figura 3.104 Ángulo de contacto entre una gota de plomo fundido y una pastilla de A) LTO, B) LLTO, C) LPO.

En los tres casos mostrados en la Figura 3.104, el ángulo de contacto supera los 90 grados. Este hecho demuestra que la superficie cerámica se moja poco en contacto con el metal líquido. Esta baja mojabilidad también se observaba con las pastillas cerámicas conductoras de protón y se debe a la baja interacción entre los dos materiales implicados. Sin bien es cierto que la presencia de burbujas de gas en las imperfecciones de la superficie también disminuye la mojabilidad, al haber realizado el ensayo en vacío, este hecho no debería afectar a los resultados del ensayo.

Este resultado, pues, es muy interesante en los cuatro casos, ya que indica que la cerámica no se verá afectada químicamente al estar en contacto con el medio metal fundido [213–215]. Una vez la cerámica esté trabajando como electrolito en estado sólido dentro del metal, el contacto entre ambos materiales será inevitable. No obstante, debido a la baja mojabilidad entre ambos materiales se deberá intentar maximizar el área del electrolito para que la mayor cantidad de analito posible alcance su superficie.

3.3.2 Ensayos de interacción de los crisoles cerámicos con plomo fundido

El ensayo realizado consiste en colocar plomo fundido en el interior del crisol cerámico y mantenerlo durante un tiempo prolongado. Seguidamente, se retira el plomo del crisol y se estudia la interfase entre el crisol y el metal fundido. De este modo se determina si el plomo ha permeado a través de su pared. La Figura 3.105 muestra un esquema del montaje realizado para llevar a cabo dicho ensayo.

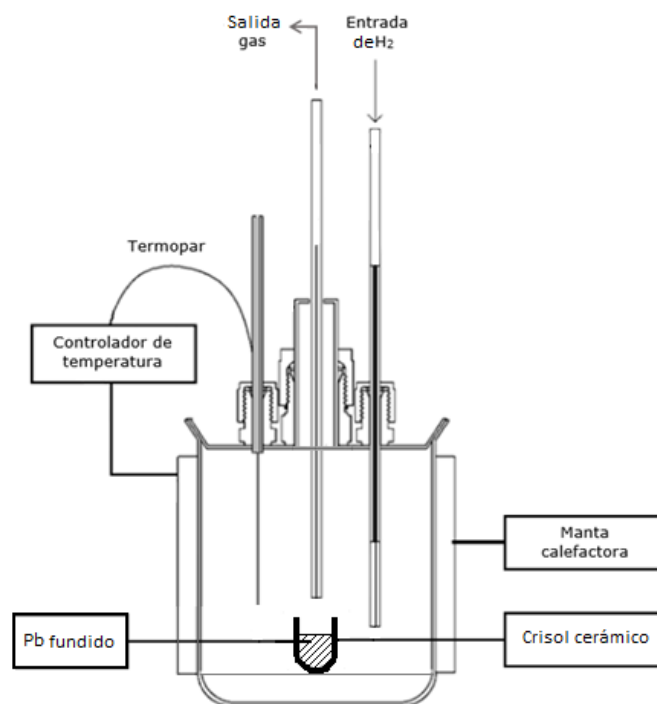


Figura 3.105 Montaje experimental para el ensayo de compatibilidad de los crisoles cerámicos con Pb fundido.

Antes de calentar el reactor mostrado en la Figura 3.105, se introduce un gas de cobertura reductor en el interior del reactor para purgar el aire. Esta atmósfera reductora está compuesta por H₂ al 10% en argón y se requiere para evitar que se forme óxido de plomo. Una vez se ha purgado todo el aire del interior se deja una corriente continua de 30 ml/min y se empieza a calentar el sistema. En estas condiciones, se deja a 500 °C durante 4 semanas. El sistema se calienta mediante una manta calefactora que se controla con un termopar y un controlador de temperatura. Los componentes usados son los mismos que los descritos en los ensayos electroquímicos (ver Apartado 3.1.5). Al cabo de las 4 semanas, se abre el reactor y se retira el plomo del interior del crisol. Finalmente, se encapsula el crisol cerámico con resina epoxi (EpoFix Kit, Struers), se corta con una cortadora metalográfica (Buehler, Modelo Isomet) y se estudia la superficie que ha estado en contacto con el plomo mediante microscopía electrónica (JEOL JSM-5310). La muestra se corta de tal manera que se obtenga una superficie plana. Antes de

estudiarla mediante microscopía, la muestra se metaliza con oro. Este ensayo sólo se realiza con crisoles de cerámica BaCeY.

La Figura 3.106 muestra una micrografía SEM de un crisol de BaCeY sometido a un ensayo de compatibilidad con plomo fundido.

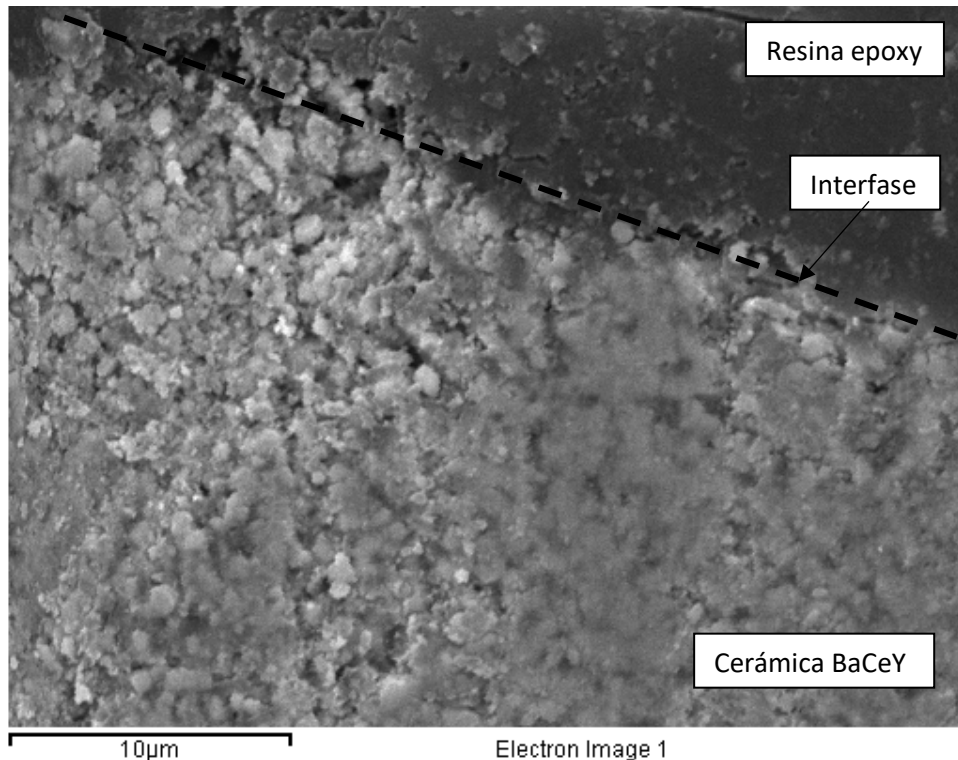


Figura 3.106 Micrografía SEM de una sección de un crisol de BaCeY después de un ensayo de inmersión con Pb fundido. La zona indicada como resina epoxy era la zona con plomo fundido durante el ensayo.

La Figura 3.106 muestra el interior de la pared de un crisol de BaCeY después del ensayo. La zona superior de la Figura (más oscura) es la resina utilizada para encapsular el crisol. La zona inferior (más clara) corresponde a la cerámica BaCeY que conforma el crisol. Lo primero que se puede destacar de la micrografía es que el proceso de sinterizado de la cerámica ha sido satisfactorio, ya que la microestructura mostrada no presenta poros, grietas u otros defectos. Aparte de analizar el sinterizado de la cerámica, la Figura 3.106 permite afirmar que el ensayo de compatibilidad con plomo no parece haber afectado a la microestructura del crisol cerámico. La superficie mostrada no presenta grietas ni defectos causados por la acción del plomo. Para comprobar si la homogeneidad y la densificación de la cerámica han permitido el paso del plomo a través de la estructura se deben realizar análisis EDS en diferentes puntos de la pared del crisol. De esta manera se podrá estudiar la profundidad hasta la que ha penetrado el plomo en la estructura cerámica. La Figura 3.107 muestra una micrografía SEM de otro corte del crisol cerámico, indicando los puntos donde se han realizado análisis EDS.

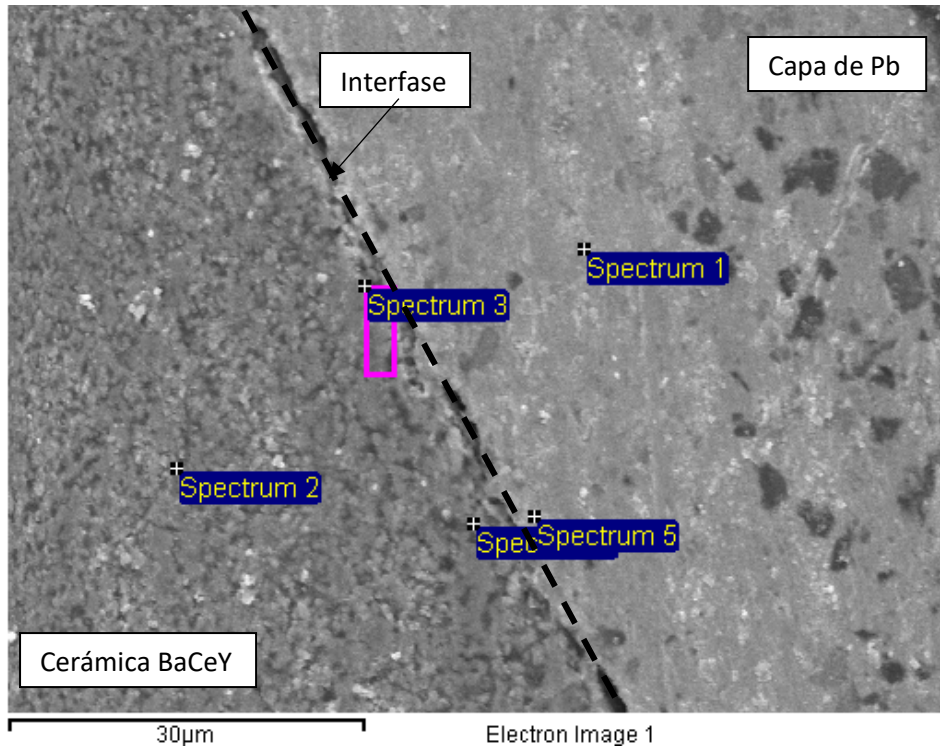


Figura 3.107 Micrografía SEM de un corte transversal de un crisol de cerámica BaCeY. En la Figura se muestran los puntos o zonas donde se han realizado análisis EDS. La parte izquierda de la Figura (más oscura) es la cerámica sinterizada y la parte derecha (más clara) es una capa de plomo que quedó adherida en la superficie del crisol después del ensayo de inmersión.

En la Figura 3.107 se sigue observando como el sinterizado del crisol de cerámica BaCeY es adecuado. La zona derecha de la Figura corresponde a una capa de Pb adherida a la superficie cerámica. La zona analizada quedó unida a una capa de plomo ya que no se vació correctamente el crisol al extraerlo del reactor. Este hecho puede ser positivo para el análisis, ya que permite verificar la poca permeabilidad del plomo a través de la estructura cerámica. Si esta presencia de plomo sólo se detecta en el exterior de la cerámica se podrá concluir que el electrolito no permite su difusión a través suyo.

Como se puede observar en la Figura, se han realizado análisis EDS tanto de la zona cerámica como de la capa de plomo. La zona con mayor número de análisis es la interfase entre ambos materiales. En primer lugar, la Figura 3.108 muestra los resultados de los análisis EDS de la capa de Pb (Spectrum 1 en la Figura 3.107) y del interior de la pared del crisol cerámica a unos 25 µm de la interfase entre la cerámica y el Pb (Spectrum 2 en la Figura 3.107).

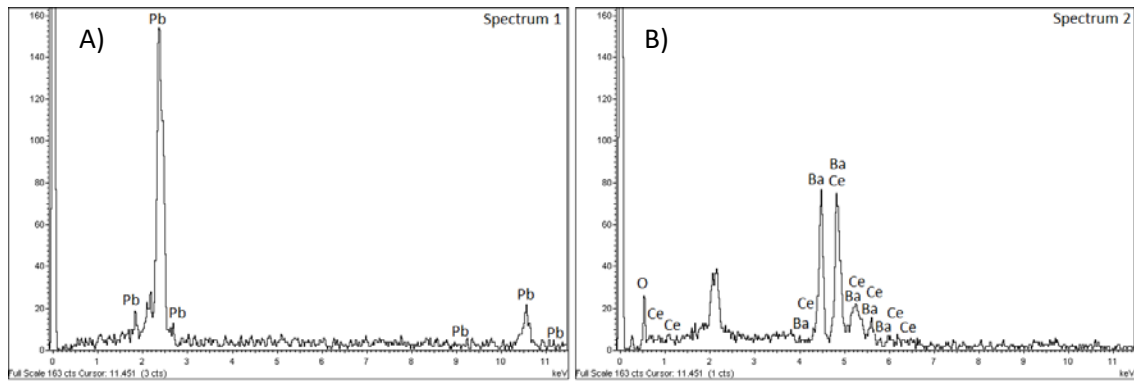


Figura 3.108 Espectros EDS de dos zonas de un corte transversal de un crisol de BaCeY después del ensayo de inmersión con Pb fundido. A) Spectrum 1: capa de Pb adherida al crisol. B) Spectrum 2: interior de la pared del crisol de BaCeY. Para observar las zonas en la micrografía ver Figura 3.107.

La Figura 3.108 muestra cómo en el espectro A (zona Spectrum 1 en la micrografía de la Figura 3.107) sólo se observa la presencia de plomo y en el espectro B (zona Spectrum 2 en la micrografía de la Figura 3.107) sólo se observan elementos presentes en la cerámica BaCeY. Se puede concluir, por lo tanto, que el plomo no ha difundido a través de la estructura del crisol, al menos hasta la profundidad de la zona del Spectrum 2 (a unos 23 μm de la interfase entre la cerámica y la capa de plomo).

A continuación, se presentan los demás análisis EDS realizados al crisol cerámico sinterizado. En la Figura 3.109 se muestran los sus espectros.

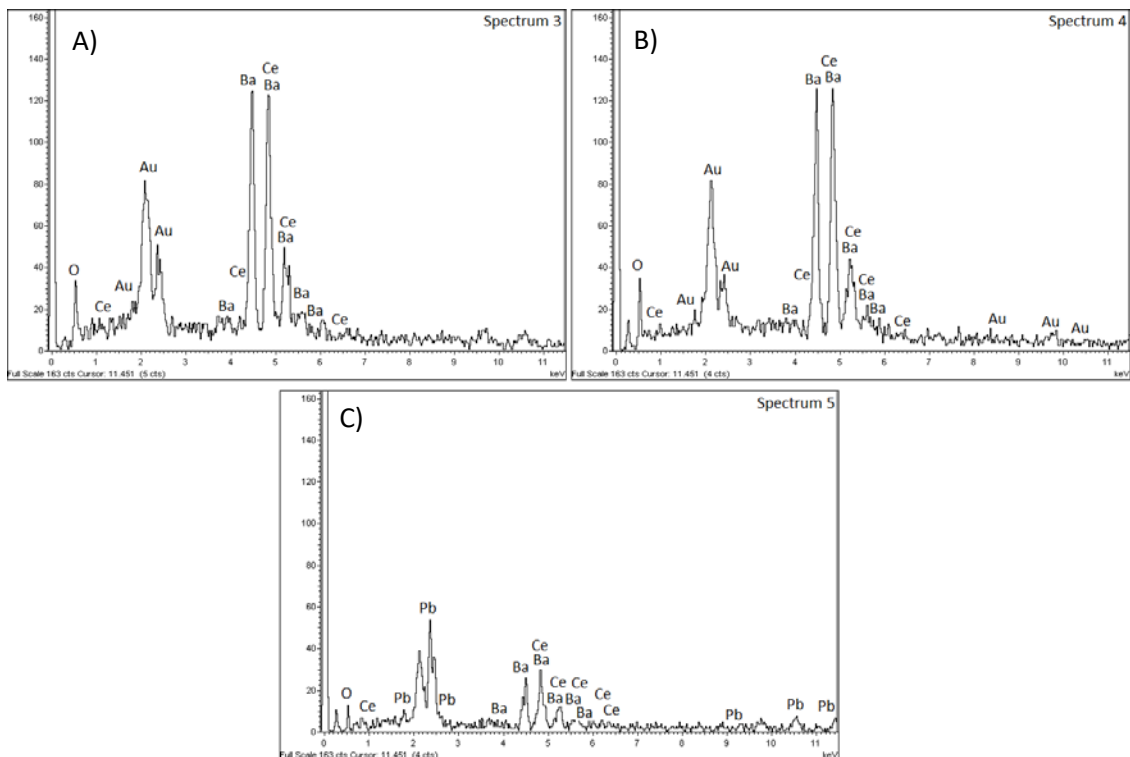


Figura 3.109 Espectros EDS de tres zonas de corte transversal de un crisol cerámico de BaCeY después de un ensayo de inmersión con Pb fundido. Para observar las zonas Spectrum 3 (A), 4 (B) y 5 (C), en la micrografía, ver Figura 3.107.

La Figura 3.109 muestra tres espectros EDS de tres zonas donde hay presencia de la cerámica BaCeY. Tanto en el espectro A (Spectrum 3) como en el espectro B (Spectrum 4) se observa sólo

la presencia de elementos que conforman la cerámica (aparte del oro, presente debido al metalizado necesario para observar la muestra con el microscopio electrónico). Este hecho indica que la difusión de plomo a través de la cerámica, en esta zona, no alcanza los 2 μm de distancia respecto a la superficie de crisol. Por otro lado, en el espectro C (Spectrum 5), se puede observar la presencia de los elementos de la cerámica y de plomo. Este plomo sólo se detecta en la capa de plomo que queda adherida sobre el crisol. Su adhesión se debe a la rugosidad superficial de la cerámica. Estos resultados confirman la compatibilidad química de la cerámica al plomo fundido. Este hecho resulta de interés ya que el medio donde los futuros sensores de Tritio trabajarían dentro de las TBM líquidas sería parecido al plomo/litio fundido. Durante su operación, el electrolito en estado sólido debería ser sólo permeable al Tritio a cuantificar. El resto de los materiales o sustancias presentes no deberían interactuar con el electrolito. Además, la permeabilidad del Tritio debe ser sólo debida a su conducción iónica.

Para poder verificar los resultados obtenidos, se ha realizado un replicado del ensayo con otro crisol de cerámica BaCeY. La Figura 3.110 muestra la micrografía SEM obtenida y los puntos donde se han realizado los análisis EDS.

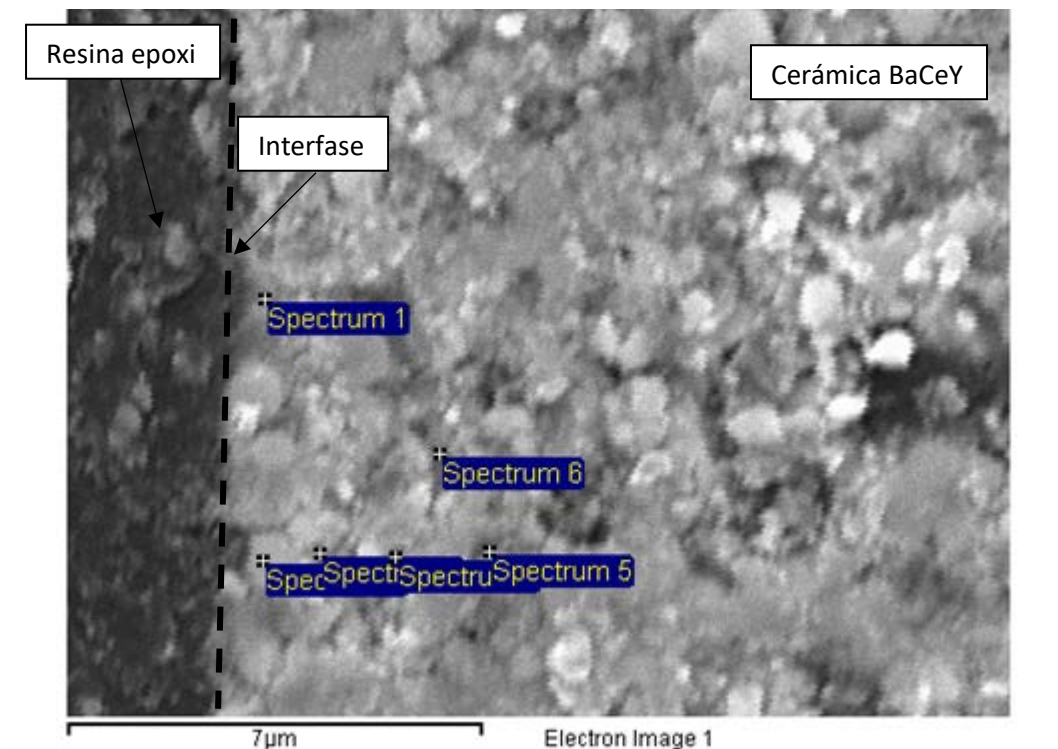


Figura 3.110 Micrografía SEM del interior de un crisol de BaCeY después de un ensayo de inmersión con Pb fundido. La zona indicada como resina epoxy era la zona con plomo fundido durante el ensayo. En la Figura también se muestran los puntos donde se han realizado los análisis EDS.

Como se puede observar en la Figura 3.110, el sinterizado del crisol cerámico usado en el ensayo es adecuado. No se observan grietas ni poros en su estructura interna y las partículas observadas tienen un tamaño uniforme. En la Figura se puede observar una zona más oscura (izquierda) que corresponde a la resina epoxy y una zona más clara (derecha) que es la cerámica del crisol. Todos los análisis EDS realizados se han hecho en la zona más clara, correspondiente a la cerámica. A continuación, se muestran los espectros de algunos de estos análisis. La Figura 3.111 muestra los espectros de los análisis EDS realizados en las zonas indicadas como Spectrum 1 (a unos 0,3 μm de la interfase entre la resina y la cerámica), Spectrum 2 (a unos 0,5 μm de la interfase), Spectrum 3 (a unos 1 μm de la interfase) y Spectrum 4 (a unos 1,5 μm de la interfase).

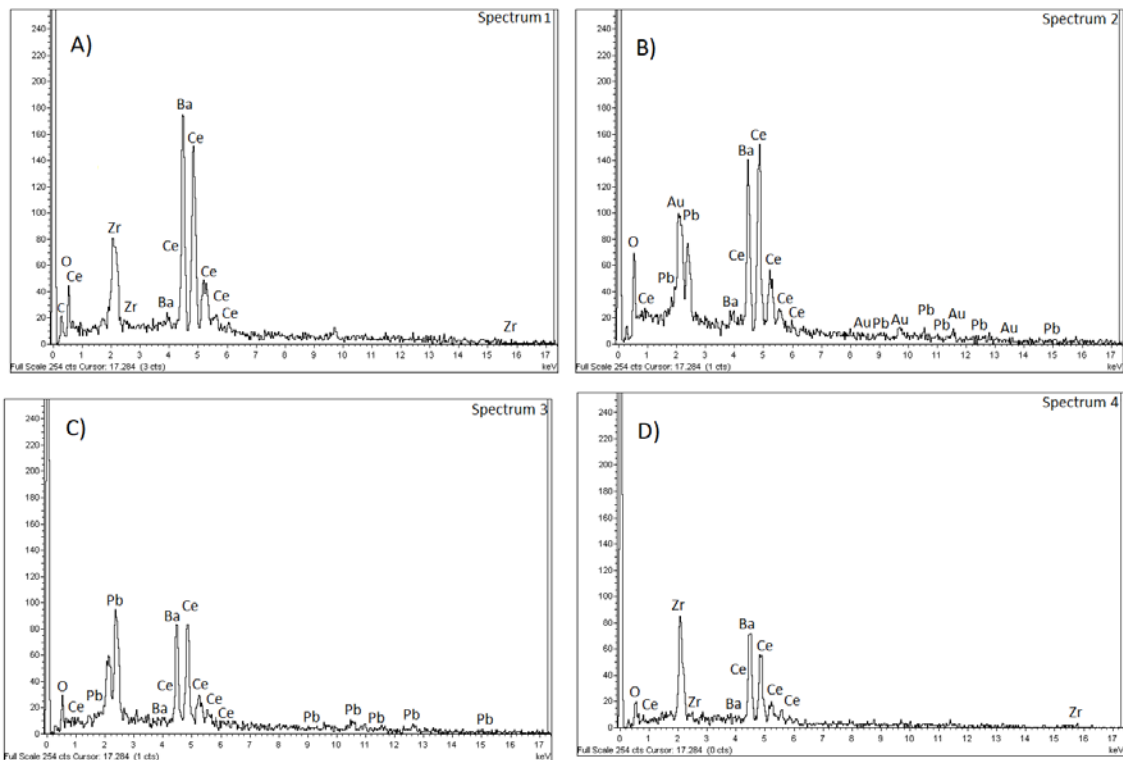


Figura 3.111 Espectros EDS del interior de un crisol de BaCeY después de un ensayo de inmersión con Pb fundido. Los análisis corresponden a las zonas marcadas como Spectrum 1 (A), Spectrum 2 (B), Spectrum 3 (C) y Spectrum 4 (D) en la Figura 3.109.

Como se puede observar en el espectro de la Figura 3.111 A no se detecta la presencia de plomo, aunque la zona analizada es cercana a la superficie del crisol. Este hecho confirma que la permeabilidad del crisol al paso de plomo es baja. No obstante, se ha cuantificado carbono. Esta presencia de carbono se debe a la difusión de la resina epoxi, utilizada para encapsular el crisol cerámico. Esta difusión de resina a través de la estructura cerámica hace pensar que sea posible que existan zonas donde el Pb sí que haya entrado dentro de la pared del crisol. Por esta razón, se realizan análisis EDS en varias zonas consecutivas, cercanas a la superficie. De esta manera, se puede aproximar la profundidad hasta la que difunde el plomo que ha estado en contacto con la cerámica, durante el ensayo de compatibilidad.

Los tres espectros EDS restantes (B, C y D) presentan señales correspondientes a los elementos que forman la cerámica BaCeY. En dos de ellos, además, también aparece la presencia de plomo. Se trata de los análisis del espectro B (Spectrum 2, a unos 0,6 μm de la interfase) y del espectro C (Spectrum 3, a unos 1,6 μm de la interfase). Esta señal de plomo desaparece en el cuarto de los espectros (espectro D), significando que la difusión del metal no ha llegado hasta la zona marcada como Spectrum 4, a unos 2,7 μm de la interfase. Se concluye, por lo tanto, que efectivamente existe una mínima difusión a través de la estructura de la cerámica. Esta difusión llega a una profundidad máxima de, aproximadamente, 3 μm desde la superficie del crisol. Sabiendo que el grosor de la pared del crisol sinterizado es de unos 2 mm, la distancia hasta la que el plomo penetra supone sólo un 0,15% del grosor total de la pared. Si la penetración del plomo a través de la estructura del crisol cerámico mantiene este valor en toda su superficie, se puede considerar que la permeación es muy baja. Este hecho concuerda con la baja mojabilidad que presenta el plomo frente a la cerámica, ya que su baja afinidad hace que no penetre en el interior de su estructura.

3.3.3 Ensayos de inmersión de las cerámicas conductoras de litio

El propósito de los ensayos de inmersión es el de comprobar si las pastillas cerámicas sinterizadas son compatibles con plomo fundido. Si el sinterizado de las cerámicas no es suficientemente bueno, los poros o defectos presentes en ellas serán canales de paso para el metal. Además, este ensayo permite saber si al utilizar estas cerámicas como electrolito en estado sólido dentro del metal líquido, la estructura de la cerámica se ve afectada.

Para realizar estos ensayos, se sumergen las pastillas en plomo fundido durante 4 semanas. Estas experiencias se llevan a cabo en un reactor que contiene una atmosfera reductora de hidrógeno al 10% en Argón. El ambiente reductor es necesario para evitar que se forme óxido de plomo. Una vez cerrado y purgado, el reactor se calienta a 500 °C mediante un sistema calefactor (ver Apartado 3.1.5 para conocer los componentes). Dentro del reactor se coloca un crisol de porcelana que contiene el plomo y las pastillas fabricadas. La Figura 3.112 muestra, de manera esquemática, el montaje experimental utilizado para realizar estos ensayos.

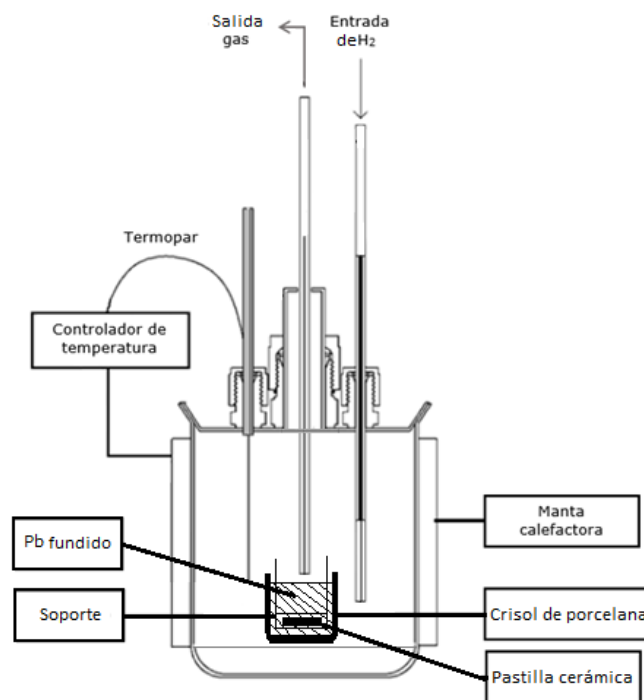


Figura 3.112 Montaje experimental de los ensayos de inmersión de las pastillas cerámicas en plomo fundido.

La Figura 3.112 muestra cómo se han realizado los ensayos de inmersión de las pastillas cerámicas en plomo fundido. Las pastillas se introducen y sacan del plomo fundido gracias a un soporte fabricado de tubos de alúmina y filamentos de molibdeno. Una vez han pasado las 4 semanas que dura el ensayo, las pastillas se retiran del plomo, se encapsulan con resina epoxi (EpoFix Kit, Struers) y se les realiza un corte transversal mediante una cortadora metalográfica (Buehler, Modelo Isomet). De esta manera, mediante el microscopio electrónico, se puede estudiar cómo afecta el plomo fundido a la cerámica y hasta que profundidad ha difundido. Para hacerlo, se han realizado análisis EDS desde la superficie de la pastilla hasta 250 μm de su grosor.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para cada una de las pastillas sumergidas.

3.3.3.1 Pastilla de Li_2TiO_3 (LTO)

La Figura 3.113 muestra la micrografía SEM de un corte transversal de una pastilla de cerámica LTO. Además, también se muestran los resultados de los análisis EDS realizados en el interior de la pastilla, en función de la distancia a su superficie.

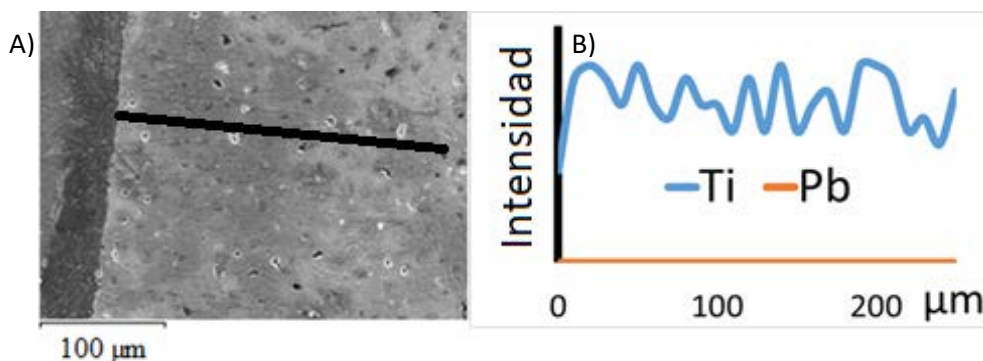


Figura 3.113 Micrografía SEM del interior de una pastilla de LTO (A) y análisis EDS en función de la distancia a su superficie después de un ensayo de inmersión en Pb fundido (B).

La Figura 3.113 muestra el interior de una pastilla LTO. Como se puede apreciar, aunque existe cierta porosidad a lo largo del grueso de la pastilla, no se observan canales que atraviesen la pastilla de un lado a otro. La buena densificación de la cerámica supone que la pastilla no sea permeable a líquidos y sólo se pueda difundir a través de ella mediante conducción iónica selectiva. Para comprobar si el plomo fundido ha permeado a través de su estructura se realiza un análisis EDS en modo "line scan". Este tipo de modo permite conocer la composición de la cerámica a lo largo de una zona lineal determinada. La zona analizada se muestra con una línea negra, representada sobre la micrografía de la Figura. La Figura 3.113 B representa la intensidad de señal de los elementos detectados mediante el microanálisis EDS en la línea marcada. Como se puede observar, en ninguna de las distancias analizadas se detecta suficiente plomo como para ser cuantificado. En cambio, sí que se observa titanio en todo el espectro estudiado. Se puede concluir, pues, que la pastilla cerámica no es permeable al plomo fundido. Estos resultados son muy prometedores y dotan a la cerámica LTO como buena candidata para ser probada como electrolito en estado sólido en sensores de litio.

3.3.3.2 Pastilla de $\text{Li}_{0,4}\text{La}_{0,53}\text{TiO}_3$ (LLTO)

Los resultados del ensayo de inmersión realizado con una pastilla de cerámica LLTO se muestran en la Figura 3.114. Del mismo modo que se ha realizado con la de LTO, se observa la microestructura interna de la pastilla mediante microscopía y se realizan análisis EDS a lo largo del interior de su pared.

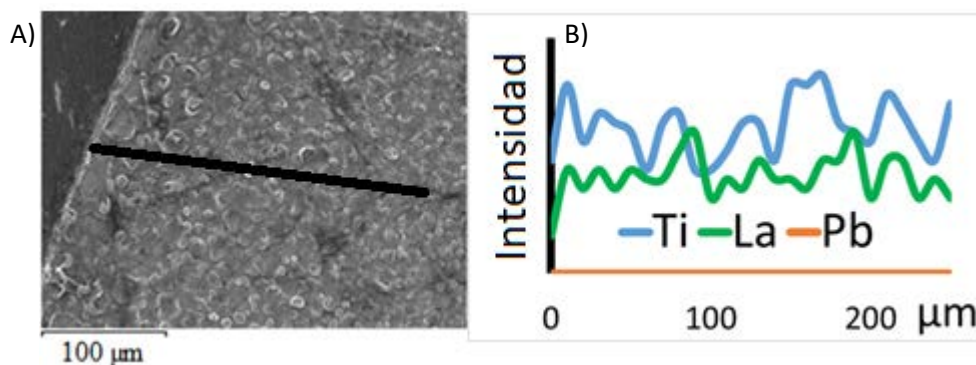


Figura 3.114 Micrografía SEM del interior de una pastilla de LLTO (A) y análisis EDS en función de la distancia a su superficie después de un ensayo de inmersión en Pb fundido (B).

La Figura 3.114 muestra como el sinterizado del interior de la pastilla ha sido satisfactorio. No se observan poros, grietas o defectos en su microestructura. Si este buen sinterizado se mantiene en toda la microestructura, la cerámica no será permeable a líquidos y sólo podrá ser traspasada mediante conducción iónica. Para comprobarlo (ya que, si es permeable a líquidos, el plomo habrá difundido por su estructura) se realizan análisis EDS en modo "line scan" a lo largo del interior de su pared. La línea negra muestra las zonas donde este análisis se ha realizado. En la derecha de la Figura (B) se pueden observar los resultados de dichos análisis. En ellos se ve como tanto el titanio como el lantano se detectan en todo lo largo de la zona analizada. Por el contrario, no se observa plomo en concentración suficiente como para ser detectado en ninguna de ellas. Con estos resultados se puede concluir que el plomo no permea a través de la pastilla de cerámica LLTO obtenida.

3.3.3.3 Pastilla de Li_8PbO_6 (LPO)

No se pueden mostrar resultados del ensayo de inmersión en plomo fundido para las pastillas de LPO. La razón es que, durante el ensayo, las pastillas de LPO sumergidas en el metal se disolvieron en éste. Al extraer el soporte que contenía las pastillas se comprobó que estaba vacío. Estos resultados descartan a la cerámica LPO para ser usada como electrolito en estado sólido, ya que no podría trabajar dentro de un medio plomo-litio fundido.

Una posible explicación de este hecho es la descomposición térmica de la cerámica. Como se mostraba en el análisis TGA de esta cerámica, a partir de los 600 °C ésta empezaba a descomponer. Es posible que, aunque este ensayo se realizara a 500 °C, el tiempo prolongado que la cerámica ha pasado sumergida en el plomo fundido ha hecho que se descompusiera en su totalidad.

Por otro lado, es posible que la presencia de hidrógeno en el reactor haya reducido los óxidos de la cerámica sintetizada y se haya formado litio y plomo metal. En este caso, los metales se habrían disuelto en el medio donde se encuentra la pastilla, suponiendo la desaparición de esta.

En cualquiera de los dos casos, se debe descartar la cerámica Li_8PbO_6 como candidata a ser usada como electrolito en estado sólido, ya que no cumple con uno de los requisitos básicos: la resistencia química o física al medio de trabajo.

Después de todos los ensayos de caracterización realizados a las cerámicas de litio sintetizadas se concluye que las que muestran resultados más prometedores son las cerámicas LTO y LLTO. Ambas cerámicas presentan estructuras cristalinas únicas y correctas, una composición adecuada y son resistentes a plomo fundido. Por su lado, la cerámica LPO presenta buenos

resultados de caracterización y conformación. No obstante, su baja resistencia frente a plomo fundido la descarta como electrolito en estado sólido.

4. Conclusiones

4. Conclusiones

De los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral se obtienen las siguientes conclusiones:

1. Las fases cristalográficas obtenidas al caracterizar las cerámicas $\text{BaCe}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ (BaCeY) y $\text{Sr}(\text{Ce}_{0,9}\text{-Zr}_{0,1})_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$ (SrCeZrYb), previamente sintetizadas en el laboratorio, indican que ambas cerámicas son de tipo perovskita.
2. Se han conformado las cerámicas BaCeY y SrCeZrYb en forma de pastilla mediante el método de presión uniaxial. Posteriormente, se han sinterizado ambas cerámicas a 1400 °C durante 12 horas. La caracterización de dichas pastillas se ha realizado mediante difracción de rayos X y el estudio de su macroestructura y ha resultado satisfactoria. La cerámica BaCeY también se ha conformado en forma de crisol mediante el método de slip casting. El proceso de sinterizado utilizado en este último caso consta de un programa de temperaturas más suave que el conformado en pastilla, ya que los aditivos añadidos deben calcinarse de forma controlada. El crisol fue también caracterizado mediante la verificación de las fases cristalográficas de la cerámica y el estudio de su macroestructura, con resultado satisfactorio.
3. Se ha determinado la conductividad iónica de los elementos cerámicos BaCeY y SrCeZrYb en forma de pastilla. Estas medidas se han realizado usando el método de dos polos en una atmosfera de argón con un 10% de hidrógeno y en un rango de temperaturas comprendido entre los 450 °C y los 700 °C. Los valores obtenidos para ambas cerámicas son del mismo orden de magnitud que datos bibliográficos para cerámicas similares. La cerámica BaCeY presenta una conductividad iónica un orden de magnitud superior a la de la cerámica SrCeZrYb. Estos resultados demuestran la mayor capacidad de la cerámica BaCeY de conducir protones respecto a la cerámica SrCeZrYb, para unas mismas condiciones.
4. Los resultados obtenidos con sensores potenciométricos de hidrógeno con la cerámica BaCeY en forma de pastilla a 500 °C y a 575 °C presentan desviaciones entre la diferencia de potencial calculada mediante la ecuación de Nernst y la diferencia de potencial medida entre 1 y 20 mV. Estas desviaciones hacen que dichos sensores, en la configuración estudiada, no resulten totalmente aptos para ser empleados como herramienta de medida de hidrógeno en las condiciones ensayadas.
5. Al comparar los resultados obtenidos con los sensores amperométricos con las cerámicas SrCeZrYb y BaCeY en forma de pastilla, se comprueba que los sensores con la cerámica BaCeY presentan sensibilidades (pendientes de las rectas de calibrado) de unos 3 órdenes de magnitud superiores a las de los sensores de SrCeZrYb. Esto implica que, para unas mismas condiciones de temperatura y voltaje aplicado, los sensores de BaCeY son capaces de cuantificar concentraciones menores de hidrógeno que los construidos con SrCeZrYb. Cabe destacar que, en la configuración amperométrica, la sensibilidad del sensor y su rango lineal son función del voltaje aplicado. Este hecho permite que estos sensores sean versátiles en la cuantificación de hidrógeno.
6. Se ha diseñado un sistema para estudiar la permeación de hidrógeno a través de materiales metálicos. Para ello, se ha diseñado un sistema que consta de tres módulos:

dos de medida y uno de permeación, que incorpora un tubo de acero inoxidable 304. Gracias al sistema desarrollado se puede concluir que el proceso de calibración de los sensores es importante realizarlo en las condiciones a las que se realizará el ensayo final, ya que, al tratarse de sensores de tipo másico, una pérdida de analito supondrá una menor señal registrada. Además, mediante este sistema se comprueba que la permeación a través del tubo de acero inoxidable 304 no es suficiente como para ser cuantificada por la diferencia entre las señales de ambos sensores. Se precisarán más estudios en el futuro para obtener una mayor permeación. Una posible modificación sería cambiar el material del tubo de permeación por, por ejemplo, paladio.

7. Se han seleccionado tres cerámicas conductoras de litio para ser estudiadas como electrolito sólido en sensores de litio. Las cerámicas sintetizadas y conformadas en forma de pastilla son: Li_2TiO_3 (LTO), $\text{Li}_{0,4}\text{La}_{0,53}\text{TiO}_3$ (LLTO) y Li_8PbO_6 (LPO). La síntesis de las cerámicas LTO y LPO ha sido satisfactoria, ya que la difracción de rayos X indica que la cerámica LTO es de tipo Halita y la cerámica LPO es de tipo Garnet. Asimismo, al conformar ambas cerámicas en forma de pastilla se ha comprobado que sus fases cristalográficas no han sido modificadas. Al caracterizar el polvo cerámico LLTO obtenido se observa que la difracción de rayos X muestra más fases cristalográficas de las esperadas. No obstante, al conformar dicha cerámica en forma de pastilla el difractograma obtenido indica que es de tipo perovskita.
8. Al realizar los ensayos de mojabilidad en plomo fundido, tanto con cerámicas conductoras de protón como con cerámicas conductoras de litio, se comprueba que existe una baja mojabilidad frente al metal líquido en todos los casos. Los ángulos de contacto medidos entre el plomo fundido y las cerámicas superan siempre los 140° . Esta baja mojabilidad se tendrá en cuenta en el diseño de los futuros sensores ya que indica una baja interacción entre ambos materiales.
9. Los ensayos de inmersión en plomo fundido realizados han permitido concluir que tanto los crisoles de la cerámica BaCeY como las cerámicas LTO y LLTO en forma de pastilla presentan muy baja permeación al plomo fundido. Mediante microanálisis EDS, se determina que el plomo fundido no difunde una distancia superior a $3\ \mu\text{m}$ desde la superficie del crisol (0,15% del grueso de pared) y que no se detecta plomo en el interior de dichas cerámicas. Por otro lado, al realizar este ensayo con la cerámica LPO se observa que esta cerámica no es estable químicamente bajo las condiciones del ensayo, ya que se disolvió totalmente durante dicha experiencia.

5. Bibliografía

5. Bibliografía

- [1] EIA, International Energy Outlook 2017 Overview, in: U.S. Energy Inf. Adm., 2017: p. 143. doi:www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2016).pdf.
- [2] G. Halden, Three Mile Island : the meltdown crisis and nuclear power in American popular culture, Routledge, 2017. doi:10.4324/9781315688039.
- [3] P. Abbott, C. Wallace, M. Beck, Chernobyl: Living with risk and uncertainty, *Heal. Risk Soc.* 8 (2006) 105–121. doi:10.1080/13698570600677167.
- [4] A. Hasegawa, K. Tanigawa, A. Ohtsuru, H. Yabe, M. Maeda, J. Shigemura, T. Ohira, T. Tominaga, M. Akashi, N. Hirohashi, T. Ishikawa, K. Kamiya, K. Shibuya, S. Yamashita, R.K. Chhem, Health effects of radiation and other health problems in the aftermath of nuclear accidents, with an emphasis on Fukushima, *Lancet.* 386 (2015) 479–488. doi:10.1016/S0140-6736(15)61106-0.
- [5] J. Veverka, Handbook of space astronomy and astrophysics, *Icarus.* 55 (1983) 344–345. doi:10.1016/0019-1035(83)90088-X.
- [6] C. Oberman, Plasma physics, *Phys. Today.* 18 (1965) 56–56. doi:10.1063/1.3047266.
- [7] M.P. Fewell, The atomic nuclide with the highest mean binding energy, *Am. J. Phys.* 63 (1995) 653–658. doi:10.1119/1.17828.
- [8] C. Seife, Sun in a bottle : the strange history of fusion and the science of wishful thinking, Viking, 2008.
- [9] S. Atzeni, J. Meyer-ter-Vehn, Nuclear fusion reactions, in: *Phys. Inert. Fusion*, 2004: pp. 1–30. doi:10.1093/acprof:oso/97801985626641.001.0001.
- [10] I. Friedman, Deuterium content of natural waters and other substances, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 4 (1953) 89–103. doi:10.1016/0016-7037(53)90066-0.
- [11] K.I. Sakodinskii, The industrial production of heavy water, *Sov. J. At. Energy.* 6 (1960) 8–12. doi:10.1007/BF01471919.
- [12] M.I. Ojovan, W.E. Lee, An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation, Elsevier, 2005. doi:10.1016/B978-008044462-8/50012-0.
- [13] J. Peterson, M. MacDonell, L. Haroun, F. Monette, R.D. Hildebrand, A. Taboas, Radiological and chemical fact sheets to support health risk analyses for contaminated areas, *Hum. Heal. Fact Sheet*, Argonne. (2007) 38–39.
- [14] M. Ni, Y. Wang, B. Yuan, J. Jiang, Y. Wu, Tritium supply assessment for ITER and DEMONstration power plant, in: *Fusion Eng. Des.*, North-Holland, 2013: pp. 2422–2426. doi:10.1016/j.fusengdes.2013.05.043.
- [15] R.J. Pearson, A.B. Antoniazzi, W.J. Nuttall, Tritium supply and use: a key issue for the development of nuclear fusion energy, *Fusion Eng. Des.* 136 (2018) 1140–1148. doi:10.1016/J.FUSENGDES.2018.04.090.
- [16] M. Kovari, M. Coleman, I. Cristescu, R. Smith, Tritium resources available for fusion reactors, *Nucl. Fusion.* 58 (2018) 026010. doi:10.1088/1741-4326/aa9d25.
- [17] A.S. Eddington, The internal constitution of the stars, *Obs.* 43 (1920) 341–358. doi:10.1038/106014a0.

- [18] J. Miernik, G. Statham, L. Fabisinski, C.D. Maples, R. Adams, T. Polsgrove, S. Fincher, J. Cassibry, R. Cortez, M. Turner, T. Percy, Z-Pinch fusion-based nuclear propulsion, in: *Acta Astronaut.*, 2013: pp. 173–182. doi:10.1016/j.actaastro.2012.02.012.
- [19] D. Clery, *A Piece of the Sun: The Quest for Fusion Energy*, Overlook D, 2013.
- [20] E.P. Butt, R. Carruthers, J.T.D. Mitchell, R.S. Pease, P.C. Thonemann, M.A. Bird, J. Blears, E.R. Hartill, The design and performance of Zeta, *Proc. IEE Part A Power Eng.* 106 (1959) 12. doi:10.1049/pi-a.1959.0003.
- [21] C.M. Braams, P.E. Stott, *Nuclear fusion: Half a century of magnetic confinement fusion research*, IOP, 2002. doi:10.1016/B978-0-08-099424-6.00010-7.
- [22] G.M. McCracken, P. Stott, *Fusion : The Energy of the Universe*, Academic Press, 2013. doi:10.1016/C2009-0-64568-2.
- [23] S.W. Siddiqui, Y. Zhao, A. Kukukova, S.M. Kresta, Characteristics of a confined impinging jet reactor: Energy dissipation, homogeneous and heterogeneous reaction products, and effect of unequal flow, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 7945–7958. doi:10.1021/ie801562y.
- [24] Fusion for Energy, *Fusion For Energy - Understanding Fusion*, Fusion for Energy. (n.d.). <http://fusionforenergy.europa.eu/understandingfusion/> (accessed June 26, 2014).
- [25] ITER - The way to new energy, (n.d.). <http://www.iter.org/sci/plasmaheating> (accessed June 30, 2014).
- [26] M.J. Sadowski, Important problems of future thermonuclear reactors, *Nukleonika.* 60 (2015) 331–338. doi:10.1515/nuka-2015-0001.
- [27] M. Huguet, The ITER magnet system, *Fusion Eng. Des.* 36 (1997) 23–32. doi:10.1016/S0920-3796(97)00009-4.
- [28] N. Mitchell, A. Devred, The ITER magnet system: configuration and construction status, *Fusion Eng. Des.* 123 (2017) 17–25. doi:10.1016/j.fusengdes.2017.02.085.
- [29] F. Le Guern, S. Ciattaglia, G. Counsell, J. Kim, M. Walsh, A. Denkevitz, N. Endstrasser, H. Eixenberger, E. Gauthier, T. Jordan, L. Kammerloher, M. Kuznetsov, R. Neu, R. Redlinger, B. Reiter, V. Rohde, Z. Xu, R&D on in-vessel dust and tritium management in ITER, in: *Proc. - Symp. Fusion Eng., IEEE*, 2011: pp. 1–5. doi:10.1109/SOFE.2011.6052249.
- [30] L. Giancarli, V. Chuyanov, M. Abdou, M. Akiba, B.G. Hong, R. Lässer, C. Pan, Y. Strebkov, Breeding Blanket Modules Testing in ITER An International Program on the Way to DEMO Outline of the Presentation, *Fusion Eng. Des.* 81 A (2005) 393–405. doi:10.1016/j.fusengdes.2005.08.096.
- [31] T. Hirai, S. Panayotis, V. Barabash, C. Amzallag, F. Escourbiac, A. Durocher, M. Merola, J. Linke, T. Loewenhoff, G. Pintsuk, M. Wirtz, I. Uytendhouwen, Use of tungsten material for the ITER divertor, *Nucl. Mater. Energy.* 9 (2016) 616–622. doi:10.1016/j.nme.2016.07.003.
- [32] J.M. Drevon, M. Walsh, P. Andrew, R. Barnsley, L. Bertalot, M. De Bock, D. Bora, R. Bouhamou, M.F. Direz, A. Encheva, T. Fang, R. Feder, T. Giacomini, M. Von Hellermann, S. Jakhar, D. Johnson, Y. Kaschuk, Y. Kusama, H.G. Lee, B. Levesy, D. Loesser, P. Maquet, K. Okayama, R. Reichle, S. Pak, K.M. Patel, C.S. Pitcher, M. Portales, A.P. Arumugam, S. Simrock, V.S. Udintsev, P. Vasu, G. Vayakis, E. Veshchev, C. Walker, C. Watts, A. Zvonkov, Process and overview of diagnostics integration in ITER ports, in: *Fusion Eng. Des.*, North-

Holland, 2013: pp. 1306–1309. doi:10.1016/j.fusengdes.2013.02.059.

- [33] J. Jacquinet, F. Albajar, B. Beaumont, A. Becoulet, T. Bonicelli, D. Bora, D. Campbell, A. Chakraborty, C. Darbos, H. Decamps, G. Denisov, R. Goulding, J. Graceffa, T. Gassmann, R. Hemsworth, M. Henderson, G.T. Hoang, T. Inoue, N. Kobayashi, P.U. Lamalle, A. Mukherjee, M. Nightingale, D. Rasmussen, S.L. Rao, G. Saibene, K. Sakamoto, R. Sartori, B. Schunke, P. Sonato, D. Swain, K. Takahashi, M. Tanaka, A. Tanga, K. Watanabe, Progress on the heating and current drive systems for ITER, *Fusion Eng. Des.* 84 (2009) 125–130. doi:10.1016/j.fusengdes.2009.01.100.
- [34] A.K. Bhardwaj, G. Gupta, R. Prajapati, V. Joshi, M. Patel, J. Bhavsar, V. More, M. Jindal, A. Bhattacharya, G. Jogi, A. Palaliya, S. Jha, M. Pandey, D. Shukla, G. Iyer, P. Jadhav, D. Goyal, A. Desai, I. Sekachev, G. Vitupier, X. Han, T. Olivier, Overview and status of ITER Cryostat manufacturing, *Fusion Eng. Des.* 109–111 (2016) 1351–1355. doi:10.1016/j.fusengdes.2015.12.028.
- [35] V.E. Lewis, Beta decay of tritium, *Nucl. Physics, Sect. A.* 151 (1970) 120–128. doi:10.1016/0375-9474(70)90972-3.
- [36] G.P. Kincaid, E.R. Ibert, Tritium production from nitrogen in fission reactors, *Nature.* 226 (1970) 139–141. doi:10.1038/226139b0.
- [37] Henry Herman Hausner, *Beryllium Its Metallurgy and Properties*, University of California Press, Berkeley, 1965.
- [38] K. Burns, E. Love, M. Elmore, Tritium Production in Secondary Neutron Sources in Pressurized Water Reactors, *Fusion Sci. Technol.* 71 (2017) 544–548. doi:10.1080/15361055.2017.1291038.
- [39] J.E. Evans, REACTION PRODUCTS IN HIGH nvt IRRADIATED BERYLLIUM, Phillips Petroleum Company. Atomic Energy Division., Idaho Falls, ID (United States), 1956. doi:10.2172/4314303.
- [40] A.J. Stonehouse, Physics and chemistry of beryllium, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 4 (1986) 1163–1170. doi:10.1116/1.573431.
- [41] K.M. Feng, C.H. Pan, G.S. Zhang, T.Y. Luo, Z. Zhao, Y.J. Chen, Y.J. Feng, X.F. Ye, G. Hu, K.H. He, R.W. Niu, Z.X. Li, P.H. Wang, B. Xiang, L. Zhang, Q.J. Wang, F.C. Zhao, Q.X. Cao, F. Wang, T. Yuan, G.Y. Zheng, Y. Liu, Y. Zhong, M.C. Zhang, Progress on design and R&D for helium-cooled ceramic breeder TBM in China, *Fusion Eng. Des.* 87 (2012) 1138–1145. doi:10.1016/j.fusengdes.2012.02.098.
- [42] K. Feng, X. Wang, Y. Feng, Y. Chen, Z. Zhao, Z. Li, P. Wang, Q. Wang, X. Ye, F. Zhao, L. Zhang, F. Wang, Q. Chao, X. Wu, Y. Wang, J. Wang, Y. Liu, L. Yang, Y. Chen, G. Yu, J. Liu, X. Wang, M. Zhang, B. Gong, G. Zhang, G. Hu, B. Zhou, H. Liao, M. Bai, C. Pan, X. Duan, C. Xing, Current progress of Chinese HCCB TBM program, *Fusion Eng. Des.* 109–111 (2016) 729–735. doi:10.1016/j.fusengdes.2016.02.010.
- [43] Y. Kawamura, H. Tanigawa, T. Hirose, H. Gwon, M. Nakajima, M. Takemura, M. Nakata, M. Ishioka, S. Yoshino, H. Murakami, A. Wakasa, S. Sato, K. Ochiai, H. Nakamura, T. Hoshino, M. Nakamichi, H. Tanigawa, T. Hayashi, T. Yamanishi, Status of water cooled ceramic breeder blanket development, *Fusion Eng. Des.* (2018). doi:10.1016/j.fusengdes.2018.05.055.
- [44] M. Enoeda, H. Tanigawa, T. Hirose, S. Suzuki, K. Ochiai, C. Konno, Y. Kawamura, T. Yamanishi, T. Hoshino, M. Nakamichi, H. Tanigawa, K. Ezato, Y. Seki, A. Yoshikawa, D.

- Tsuru, M. Akiba, Development of the water cooled eramic breeder test blanket module in Japan, *Fusion Eng. Des.* 87 (2012) 1363–1369. doi:10.1016/j.fusengdes.2012.03.007.
- [45] Y. Kawamura, H. Tanigawa, T. Hirose, M. Enoda, S. Sato, K. Ochiai, C. Konno, Y. Edao, T. Hayashi, T. Hoshino, M. Nakamichi, H. Tanigawa, H. Nishi, S. Suzuki, K. Ezato, Y. Seki, T. Yamanishi, Progress of R&D on water cooled ceramic breeder for ITER test blanket system and DEMO, *Fusion Eng. Des.* 109–111 (2016) 1637–1643. doi:10.1016/j.fusengdes.2015.11.002.
- [46] M. Abdou, N.B. Morley, S. Smolentsev, A. Ying, S. Malang, A. Rowcliffe, M. Ulrickson, Blanket/first wall challenges and required R&D on the pathway to DEMO, *Fusion Eng. Des.* 100 (2015) 2–43. doi:10.1016/j.fusengdes.2015.07.021.
- [47] M.E. Sawan, M.Z. Youssef, Three-dimensional neutronics assessment of dual coolant molten salt blankets with comparison to one-dimensional results, *Fusion Eng. Des.* 81 A (2006) 505–511. doi:10.1016/j.fusengdes.2005.08.082.
- [48] I.R. Kirillov, I. V Danilov, S.I. Sidorenkov, Y.S. Strebkov, R.F. Mattas, Y. Gohar, T.Q. Hua, D.L. Smith, Liquid lithium self-cooled breeding blanket design for ITER, *Fusion Eng. Des.* 39 (1998) 669–674. doi:Doi 10.1016/S0920-3796(98)00199-9.
- [49] T. Muroga, T. Tanaka, M. Kondo, T. Nagasaka, Q. Xu, Characterization of liquid lithium blanket with RAFM and V alloy for TBM and DEMO, *Fusion Sci. Technol.* 56 (2009) 897–901. doi:10.13182/FST09-A9024.
- [50] W.R. Johnson, J.P. Smith, K. Richardson, Vanadium alloys for fusion applications, *Adv. Mater. Process.* 151 (1997) 25–28. doi:10.1007/BF03222299.
- [51] D.W. Lee, B.G. Hong, S.K. Kim, Y. Kim, Design and preliminary safety analysis of a helium cooled molten lithium test blanket module for the ITER in Korea, *Fusion Eng. Des.* 83 (2008) 1217–1221. doi:10.1016/j.fusengdes.2008.08.035.
- [52] D.W. Lee, B.G. Hong, Y. Kim, W.K. In, K.H. Yoon, Helium cooled molten lithium TBM for the ITER in Korea, *Fusion Sci. Technol.* 52 (2007) 844–848. doi:10.13182/FST07-A1597.
- [53] G. Aiello, G. De Dinechin, L. Forest, F. Gabriel, A.L. Puma, G. Rampal, E. Rigal, J.F. Salavy, H. Simon, HCLL TBM design status and development, *Fusion Eng. Des.* 86 (2011) 2129–2134. doi:10.1016/j.fusengdes.2011.04.017.
- [54] J.C. Jaboulay, G. Aiello, J. Aubert, A. Morin, M. Troisne, Nuclear analysis of the HCLL blanket for the European DEMO, *Fusion Eng. Des.* 124 (2017) 896–900. doi:10.1016/j.fusengdes.2017.01.050.
- [55] K. Maki, Energy multiplication in high tritium breeding ratio blanket with front breeder zone for fusion reactors, *J. Nucl. Sci. Technol.* 25 (1988) 72–80. doi:10.1080/18811248.1988.9733557.
- [56] G. Rampal, A. Li Puma, Y. Poitevin, E. Rigal, J. Szczepanski, C. Boudot, HCLL TBM for ITER-design studies, *Fusion Eng. Des.* 75–79 (2005) 917–922. doi:10.1016/j.fusengdes.2005.06.322.
- [57] C.P.C. Wong, M. Abdou, M. Dagher, Y. Katoh, R.J. Kurtz, S. Malang, E.P. Marriott, B.J. Merrill, K. Messadek, N.B. Morley, M.E. Sawan, S. Sharafat, S. Smolentsev, D.K. Sze, S. Willms, A. Ying, M.Z. Youssef, An overview of the US DCLL ITER-TBM program, *Fusion Eng. Des.* 85 (2010) 1129–1132. doi:10.1016/j.fusengdes.2010.02.021.
- [58] T. Tanabe, Tritium fuel cycle in ITER and DEMO: Issues in handling large amount of fuel,

- J. Nucl. Mater. 438 (2013) S19–S26. doi:10.1016/j.jnucmat.2013.01.284.
- [59] M. Glugla, D.K. Murdoch, A. Antipenkov, S. Beloglazov, I. Cristescu, I.R. Cristescu, C. Day, R. Laesser, A. MacK, ITER fuel cycle R&D: Consequences for the design, *Fusion Eng. Des.* 81 A (2006) 733–744. doi:10.1016/j.fusengdes.2005.07.038.
- [60] D.S. West, K.J. Frame, J. Thompson, L.O. Ticknor, Evaluation of a New Tritium Calorimeter at Los Alamos National Laboratory, *Fusion Sci. Technol.* 54 (2008) 178–181. doi:10.13182/FST08-A1790.
- [61] J.M. Richardson, A Calorimeter for the Nondestructive Assay of Tritium-Contaminated Samples, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 47 (2000) 854–859. doi:10.1109/23.856530.
- [62] W.B. Clarke, W.J. Jenkins, Z. Top, Determination of tritium by mass spectrometric measurement of ^3He , *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 27 (1976) 515–522. doi:10.1016/0020-708X(76)90082-X.
- [63] K.A. Surano, G.B. Hudson, R.A. Failor, J.M. Sims, R.C. Holland, S.C. MacLean, J.C. Garrison, Helium-3 mass spectrometry for low-level tritium analysis of environmental samples, in: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Kluwer Academic Publishers, 1992: pp. 443–453. doi:10.1007/BF02040491.
- [64] M. Karataşlı, Turhan, A. Kurnaz, A. Varinlioğlu, E. Gören, Z. Yeğingil, Determination of tritium activity concentration in natural water samples, *Environ. Forensics.* 18 (2017) 162–166. doi:10.1080/15275922.2017.1305012.
- [65] J.E. Noakes, M.P. Neary, J.D. Spaulding, Tritium measurements with a new liquid scintillation counter, *Nucl. Instruments Methods.* 109 (1972) 177–187. doi:10.1016/0029-554X(73)90463-1.
- [66] E. Furuta, R. ichiro Ohyama, S. Yokota, T. Nakajo, Y. Yamada, T. Kawano, T. Uda, Y. Watanabe, Measurement of tritium with high efficiency by using liquid scintillation counter with plastic scintillator, *Appl. Radiat. Isot.* 93 (2014) 13–17. doi:10.1016/j.apradiso.2014.04.001.
- [67] R.B. Randolph, Determination of strontium-90 and strontium-89 by Cerenkov and liquid-scintillation counting, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 26 (1975) 9–16. doi:10.1016/0020-708X(75)90003-4.
- [68] R.E. McDowell, J.C. Copeland, Evaluation of different scintillation cocktails for counting of tritiated ribonucleic acid separated by sucrose gradient centrifugation, *Anal. Biochem.* 41 (1971) 338–343. doi:10.1016/0003-2697(71)90151-5.
- [69] M.A. Spurrier, P. Szupryczynski, K. Yang, A.A. Carey, C.L. Melcher, Effects of Ca $^{2+}$ Co-Doping on the Scintillation Properties of LSO:Ce, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 55 (2008) 1178–1182. doi:10.1109/TNS.2007.913486.
- [70] J.E. Bateman, A solid state scintillation detector for high-energy charged particles, *Nucl. Instruments Methods.* 71 (1969) 261–268. doi:10.1016/0029-554X(69)90312-7.
- [71] K.G. Falter, M.L. Bauer, Tritium monitoring system for near ambient measurements, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 39 (1992) 962–965. doi:10.1109/23.159741.
- [72] B.M. Tolbert, Tritium Measurement Using Ionization Chambers, in: *Adv. Tracer Methodol.*, Springer US, Boston, MA, 1963: pp. 167–177. doi:10.1007/978-1-4684-8619-3_28.
- [73] X. Tuo, K. Mu, Z. Li, X. Li, Tritium Monitor Based on Gas-flow Proportional Counter, *J.*

- Nucl. Sci. Technol. 45 (2008) 5–171. doi:10.1080/00223131.2008.10875814.
- [74] W.R. Wampler, B.L. Doyle, Low-energy beta spectroscopy using pin diodes to monitor tritium surface contamination, Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A. 349 (1994) 473–480. doi:10.1016/0168-9002(94)91213-0.
- [75] R.S. Willms, D. Dogruel, R. Myers, R. Farrell, A New Solid State Tritium Surface Monitor, Fusion Sci. Technol. 48 (2005) 409–412. doi:10.13182/FST05-A955.
- [76] W.J. McGann, G. Entine, R.F. Farrell, A. Clapp, M.R. Squillante, Solid-State Nuclear Detectors for Monitoring Low Levels of Tritium, Fusion Technol. 14 (1988) 1041–1046. doi:10.13182/FST88-A25275.
- [77] R. Farrell, K. Shah, K. Vanderpuye, R. Grazioso, R. Myers, G. Entine, APD arrays and large-area APDs via a new planar process, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 442 (2000) 171–178. doi:10.1016/S0168-9002(99)01217-6.
- [78] R.A. Myers, R. Farrell, F. Robertson, D. Dogruel, R.S. Willms, APD imaging probe for tritium surface contamination, Penetrating Radiat. Syst. Appl. IX. Ed. by Doty, F. Patrick; Barber, H. Bradford; Roehrig, Hans; Schirato, Richard C. Proc. SPIE, Vol. 7080, Artic. Id. 70800C, 11 Pp. (2008). 7080 (2015) 70800C. doi:10.1117/12.800763.
- [79] W. Beck, J.O. Bockris, J. McBreen, L. Nanis, Hydrogen Permeation in Metals as a Function of Stress, Temperature and Dissolved Hydrogen Concentration, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 290 (1966) 220–235. doi:10.1098/rspa.1966.0046.
- [80] T.N. Kompaniets, A.A. Kurdyumov, Surface processes in hydrogen permeation through metal membranes, Prog. Surf. Sci. 17 (1984) 75–151. doi:10.1016/0079-6816(84)90009-1.
- [81] J.K. Gorman, W.R. Nardella, Hydrogen permeation through metals, Vacuum. 12 (1962) 19–24. doi:10.1016/0042-207X(62)90821-7.
- [82] E. Serra, G. Benamati, O. V. Ogorodnikova, Hydrogen isotopes transport parameters in fusion reactor materials, J. Nucl. Mater. 255 (1998) 105–115. doi:10.1016/S0022-3115(98)00038-5.
- [83] A. Ciampichetti, I. Ricapito, G. Benamati, M. Zucchetti, Materials selection and design of a hydrogen measurement device in Pb-17Li, J. Nucl. Mater. 329–333 (2004) 1332–1336. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.04.254.
- [84] A. Ciampichetti, M. Zucchetti, I. Ricapito, M. Utili, A. Aiello, G. Benamati, Performance of a hydrogen sensor in Pb-16Li, J. Nucl. Mater. 367-370 B (2007) 1090–1095. doi:10.1016/j.jnucmat.2007.03.250.
- [85] L. Candido, I. Nicolotti, M. Utili, M. Zucchetti, Design Optimization of a Hydrogen Sensor for ITER Pb16Li Blankets, IEEE Trans. Plasma Sci. 45 (2017) 1831–1836. doi:10.1109/TPS.2017.2710218.
- [86] L. Llivina, S. Colominas, J. Abellà, Development of a hydrogen permeation sensor for future tritium applications, Fusion Eng. Des. 89 (2014) 1209–1212. doi:10.1016/j.fusengdes.2014.04.047.
- [87] M.A. Pick, M.G. Greene, M. Strongin, Uptake rates for hydrogen by niobium and tantalum: effect of thin metallic overlayers, J. Less-Common Met. 73 (1980) 89–95. doi:10.1016/0022-5088(80)90346-X.

- [88] I. Borriello, G. Cantele, D. Ninno, Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 235214. doi:10.1103/PhysRevB.77.235214.
- [89] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃, *Solid State Ionics.* 138 (2000) 91–98. doi:10.1016/S0167-2738(00)00777-3.
- [90] H. Matsumoto, T. Shimura, H. Iwahara, T. Higuchi, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, Hydrogen separation using proton-conducting perovskites, in: *J. Alloys Compd.*, 2006: pp. 456–462. doi:10.1016/j.jallcom.2004.12.093.
- [91] H. Iwahara, Proton conducting ceramics and their applications, *Solid State Ionics.* 86–88 (1996) 9–15. doi:10.1016/0167-2738(96)00087-2.
- [92] V. V. Kharton, *Solid State Electrochemistry I: Fundamentals, Materials and their Applications*, Wiley-VCH, 2009. doi:10.1002/9783527627868.
- [93] E.C.C. de Souza, R. Muccillo, Properties and applications of perovskite proton conductors, *Mater. Res.* 13 (2010) 385–394. doi:10.1590/S1516-14392010000300018.
- [94] P. Knauth, M.L. Di Vona, *Solid State Proton Conductors: Properties and Applications in Fuel Cells*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2012. doi:10.1002/9781119962502.
- [95] T.H. Etsell, S.N. Flengas, The electrical properties of solid oxide electrolytes, *Chem. Rev.* 70 (1970) 339–376. doi:10.1021/cr60265a003.
- [96] A.S. Nowick, Y. Du, High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures, *Solid State Ionics.* 77 (1995) 137–146. doi:10.1016/0167-2738(94)00230-P.
- [97] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki, Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates, *Solid State Ionics.* 61 (1993) 65–69. doi:10.1016/0167-2738(93)90335-Z.
- [98] M. Kondo, T. Muroga, K. Katahira, T. Oshima, Application of Proton Conductors to Hydrogen Monitoring for Liquid Metal and Molten Salt Systems, *J. Power Energy Syst.* 2 (2008) 590–597. doi:10.1299/jpes.2.590.
- [99] H. Choi, A. Fuller, A. Co, U.S. Ozkan, Effect of Ce Doping on the Performance and Stability of Strontium Cobalt Ferrite Perovskites as SOFC Anode Catalysts, (2015) 359–374. doi:10.1007/s11244-015-0377-x.
- [100] M. Kondo, T. Muroga, K. Katahira, T. Oshima, Sc-doped CaZrO₃ hydrogen sensor for liquid blanket system, *Fusion Eng. Des.* 83 (2008) 1277–1281. doi:10.1016/j.fusengdes.2008.07.025.
- [101] T. Kohmoto, Doping-Induced Ferroelectric Phase Transition and Ultraviolet-Illumination Effect in a Quantum Paraelectric Material Studied by Coherent Phonon Spectroscopy, in: *Adv. Ferroelectr., InTech*, 2012. doi:10.5772/52140.
- [102] H. Uchida, N. Maeda, H. Iwahara, Relation between proton and hole conduction in SrCeO₃-based solid electrolytes under water-containing atmospheres at high temperatures, *Solid State Ionics.* 11 (1983) 117–124. doi:10.1016/0167-2738(83)90048-6.
- [103] F.A. Kröger, H.J. Vink, Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.* (1956). doi:10.1016/S0081-1947(08)60135-6.

- [104] R. Glöckner, M.S. Islam, T. Norby, Protons and other defects in BaCeO₃: a computational study, *Solid State Ionics*. 122 (1999) 145–156. doi:10.1016/S0167-2738(99)00070-3.
- [105] G. Ma, Ionic conduction and nonstoichiometry in Ba_xCe_{0.90}Y_{0.10}O_{3-α}, *Solid State Ionics*. 110 (1998) 103–110. doi:10.1016/S0167-2738(98)00130-1.
- [106] R.C.T. Slade, N. Singh, Generation of charge carriers and an H/D isotope effect in proton-conducting doped barium cerate ceramics, *J. Mater. Chem.* 1 (1991) 441–445. doi:10.1039/jm9910100441.
- [107] N. Bonanos, Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors, *Solid State Ionics*. 53–56 (1992) 967–974. doi:10.1016/0167-2738(92)90278-W.
- [108] N. Agmon, The Grotthuss mechanism, *Chem. Phys. Lett.* 244 (1995) 456–462. doi:10.1016/0009-2614(95)00905-J.
- [109] K.D. Kreuer, T. Dippel, N.G. Hainovsky, J. Maier, Proton conductivity: compounds and their structural and chemical peculiarities, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Fuer Phys. Chemie.* 96 (1992) 1736–1742. doi:10.1002/bbpc.19920961143.
- [110] K.-D. Kreuer, Proton Conductivity: Materials and Applications, *Chem. Mater.* 8 (1996) 610–641. doi:10.1021/cm950192a.
- [111] M. Cherry, M.S. Islam, J.D. Gale, C.R.A. Catlow, Computational studies of protons in perovskite-structured oxides, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 14614–14618. doi:10.1021/j100040a007.
- [112] W. Münch, G. Seifert, K. Kreuer, J. Maier, A quantum molecular dynamics study of the cubic phase of BaTiO₃ and BaZrO₃, *Solid State Ionics*. 97 (1997) 39–44. doi:10.1016/S0167-2738(97)00085-4.
- [113] M. Cherry, M.S. Islam, J.D. Gale, C.R.A. Catlow, Computational studies of proton migration in perovskite oxides, *Solid State Ionics*. 77 (1995) 207–209. doi:10.1016/0167-2738(94)00234-J.
- [114] C.W. Tanner, Instability of BaCeO₃ in H₂O-Containing Atmospheres, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1386. doi:10.1149/1.1836647.
- [115] M.J. Scholten, J. Schoonman, J.C. van Miltenburg, H.A.J. Oonk, Synthesis of strontium and barium cerate and their reaction with carbon dioxide, *Solid State Ionics*. 61 (1993) 83–91. doi:10.1016/0167-2738(93)90338-4.
- [116] K.H. Ryu, S.M. Haile, Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions, *Solid State Ionics*. 125 (1999) 355–367. doi:10.1016/S0167-2738(99)00196-4.
- [117] M. Liu, L. Yang, S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}X_{Yb}xO_{3-δ}, *Science* (80-). 326 (2009) 126–129. doi:10.1126/science.1174811.
- [118] J.P. Riley, M. Tongudai, The lithium content of sea water, *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 11 (1964) 563–568. doi:10.1016/0011-7471(64)90002-6.
- [119] C.A. Lindino, M. Casagrande, A. Peiter, C. Ribeiro, Poly(o-methoxyaniline) modified electrode for detection of lithium ions, *Quim. Nova.* 35 (2012) 449–453. doi:10.1590/S0100-40422012000300002.

- [120] V.K. Gupta, S. Chandra, S. Agarwal, H. Lang, Lithium-selective potentiometric sensor based on a second generation carbosiloxane dendrimer, *Sensors Actuators B Chem.* 107 (2005) 762–767. doi:10.1016/j.snb.2004.12.015.
- [121] Hitachi and Tohoku University Develop Basic Technology of High Thermally Durable All-Solid-State Lithium Ion Battery, (2015). <http://www.hitachi.com/New/cnews/month/2015/11/151112.html> (accessed January 8, 2018).
- [122] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M.O. Lai, L. Lu, Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 389 (2018) 198–213. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.04.022.
- [123] C.J. Leo, B.V.R. Chowdari, G.V.S. Rao, J.L. Souquet, Lithium conducting glass ceramic with Nasicon structure, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 1419–1430. doi:10.1016/S0025-5408(02)00793-6.
- [124] J.C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.H. Chang, N. Pour, S.F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, Y. Shao-Horn, Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction, *Chem. Rev.* 116 (2016) 140–162. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00563.
- [125] R.P. Buck, Transport properties of ionic conductors, *Sensors and Actuators.* 1 (1981) 137–196. doi:10.1016/0250-6874(81)80009-1.
- [126] J.B. Goodenough, A. Manthiram, M. Paranthaman, Y.S. Zhen, Oxide ion electrolytes, *Mater. Sci. Eng. B.* 12 (1992) 357–364. doi:10.1016/0921-5107(92)90006-U.
- [127] J.E. Bauerle, Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method, *J. Phys. Chem. Solids.* 30 (1969) 2657–2670. doi:10.1016/0022-3697(69)90039-0.
- [128] T. van Dijk, A.J. Burggraaf, Grain boundary effects on ionic conductivity in ceramic $Gd_xZr_{1-x}O_{2-(x/2)}$ solid solutions, *Phys. Status Solidi.* 63 (1981) 229–240. doi:10.1002/pssa.2210630131.
- [129] P.G. Bruce, The A-C Conductivity of Polycrystalline LISICON, $Li_2+2xZn_{1-x}GeO_4$, and a Model for Intergranular Constriction Resistances, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 662. doi:10.1149/1.2119778.
- [130] J. Fleig, A Finite Element Study on the Grain Boundary Impedance of Different Microstructures, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2081. doi:10.1149/1.1838600.
- [131] J. Fleig, J. Maier, Finite-Element Calculations on the Impedance of Electroceramics with Highly Resistive Grain Boundaries: I, Laterally Inhomogeneous Grain Boundaries, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (2004) 3485–3493. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb02270.x.
- [132] X. Guo, J. Maier, Grain Boundary Blocking Effect in Zirconia: A Schottky Barrier Analysis, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) E121. doi:10.1149/1.1348267.
- [133] R. Kanno, M. Murayama, Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The $Li_2S-GeS_2-P_2S_5$ System, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A742. doi:10.1149/1.1379028.
- [134] V. Thangadurai, S. Narayanan, D. Pinzaru, Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: Critical review, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 4714–4727. doi:10.1039/c4cs00020j.
- [135] A. Ramzy, V. Thangadurai, Tailor-made development of fast Li ion conducting garnet-like solid electrolytes, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 385–390.

doi:10.1021/am900643t.

- [136] V. Thangadurai, W. Weppner, $\text{Li}_6\text{AAl}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (A=Sr, Ba): Novel garnet-like oxides for fast lithium ion conduction, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 107–112. doi:10.1002/adfm.200400044.
- [137] V. Thangadurai, H. Kaack, W.J.F. Weppner, Novel fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M = Nb, Ta), *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 437–440. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03318.x.
- [138] V. Thangadurai, W. Weppner, $\text{Li}_6\text{AAl}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (A = Ca, Sr, Ba): A new class of fast lithium ion conductors with garnet-like structure, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 411–418. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00060.x.
- [139] E.J. Cussen, The structure of lithium garnets: Cation disorder and clustering in a new family of fast Li^+ conductors, *Chem. Commun.* (2006) 412–413. doi:10.1039/b514640b.
- [140] E.J. Cussen, Structure and ionic conductivity in lithium garnets, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5167–5173. doi:10.1039/b925553b.
- [141] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 7778–7781. doi:10.1002/anie.200701144.
- [142] Y. Harada, Lithium ion conductivity of polycrystalline perovskite $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_3\text{TiO}_3$ with ordered and disordered arrangements of the A-site ions, *Solid State Ionics.* 108 (1998) 407–413. doi:10.1016/S0167-2738(98)00070-8.
- [143] G.Y. Adachi, N. Imanaka, S. Tamura, Ionic conducting lanthanide oxides, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2405–2429. doi:10.1021/cr0103064.
- [144] M. Itoh, Y. Inaguma, W.H. Jung, L. Chen, T. Nakamura, High lithium ion conductivity in the perovskite-type compounds $\text{Ln}_1\text{2Li}_1\text{2TiO}_3$ (Ln=La,Pr,Nd,Sm), *Solid State Ionics.* 70–71 (1994) 203–207. doi:10.1016/0167-2738(94)90310-7.
- [145] O. Bohnke, Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate, *Solid State Ionics.* 91 (1996) 21–31. doi:10.1016/S0167-2738(96)00434-1.
- [146] S. Wenzel, T. Leichtweiss, D. Krüger, J. Sann, J. Janek, Interphase formation on lithium solid electrolytes - An in situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy, *Solid State Ionics.* 278 (2015) 98–105. doi:10.1016/j.ssi.2015.06.001.
- [147] H. Aono, The Electrical Properties of Ceramic Electrolytes for $\text{LiM}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3+y\text{Li}_2\text{O}$, M = Ge, Sn, Hf, and Zr Systems, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1827. doi:10.1149/1.2220723.
- [148] G.F. Ortiz, M.C. López, P. Lavela, C. Vidal-Abarca, J.L. Tirado, Improved lithium-ion transport in NASICON-type lithium titanium phosphate by calcium and iron doping, *Solid State Ionics.* 262 (2014) 573–577. doi:10.1016/j.ssi.2013.09.012.
- [149] A. Martínez-Juárez, C. Pecharrromán, J.E. Iglesias, J.M. Rojo, Relationship between Activation Energy and Bottleneck Size for Li^+ Ion Conduction in NASICON Materials of Composition $\text{LiMM}'(\text{PO}_4)_3$; M, M' = Ge, Ti, Sn, Hf, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 372–375. doi:10.1021/jp973296c.
- [150] H. Aono, Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1023. doi:10.1149/1.2086597.

- [151] C. Cao, Z.-B. Li, X.-L. Wang, X.-B. Zhao, W.-Q. Han, Recent Advances in Inorganic Solid Electrolytes for Lithium Batteries, *Front. Energy Res.* 2 (2014). doi:10.3389/fenrg.2014.00025.
- [152] F. Barbier, Continuous monitoring of lithium in dynamic Pb-17Li systems, *Fusion Eng. Des.* 46 (1999) 77–88. doi:10.1016/S0920-3796(99)00076-9.
- [153] L. Llivina, S. Colominas, J. Abellà, Evaluation of the response time of H-concentration probes for tritium sensors in lead-lithium eutectic alloy, in: *Fusion Eng. Des.*, 2014: pp. 1397–1401. doi:10.1016/j.fusengdes.2014.01.034.
- [154] L. Llivina, S. Colominas, G. Reyes, J. Abella, Progress on the development of H-concentration probes in eutectic lead–lithium: Synthesis and characterization of electrochemical sensor materials, *Fusion Eng. Des.* 87 (2012) 979–982. doi:10.1016/j.fusengdes.2012.02.061.
- [155] P. Serret, S. Colominas, G. Reyes, J. Abellà, Characterization of ceramic materials for electrochemical hydrogen sensors, *Fusion Eng. Des.* 86 (2011) 2446–2449. doi:10.1016/j.fusengdes.2011.01.029.
- [156] H. Borland, L. Llivina, S. Colominas, J. Abellà, Proton conducting ceramics for potentiometric hydrogen sensors for molten metals, in: *Fusion Eng. Des.*, North-Holland, 2013: pp. 2431–2435. doi:10.1016/j.fusengdes.2013.05.055.
- [157] J. Zhang, Z. Wen, J. Han, J. Wu, S. Huang, X. Zhu, Synthesis and characterization of proton conducting $\text{Sr}(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_{3-\delta}$ by the citrate method, *J. Alloys Compd.* 440 (2007) 270–275. doi:10.1016/j.jallcom.2006.09.016.
- [158] S. Ricote, G. Caboche, O. Heintz, Synthesis and proton incorporation in $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2008) 553–557. doi:10.1007/s10800-008-9745-6.
- [159] H. Borland, L. Llivina, S. Colominas, J. Abellà, J. Abella, H. Borland, L. Llivina, S. Colominas, Proton conducting ceramics for potentiometric hydrogen sensors for molten metals, *Fusion Eng. Des.* 88 (2013) 2431–2435. doi:10.1016/j.fusengdes.2013.05.055.
- [160] X. Kuang, G. Carotenuto, L. Nicolais, Review of ceramic sintering and suggestions on reducing sintering temperatures, *Adv. Perform. Mater.* 4 (1997) 257–274. doi:10.1023/A:1008621020555.
- [161] Z. Jian, W. Hejing, The physical meanings of 5 basic parameters for an X-ray diffraction peak and their application, *Chinese J. Geochemistry.* 22 (2003) 38–44. doi:10.1007/BF02831544.
- [162] M.J. Verkerk, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf, Effect of impurities on sintering and conductivity of yttria-stabilized zirconia, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 3113–3122. doi:10.1007/BF01203473.
- [163] Z.J. Li, R.Q. Liu, Y.H. Xie, S. Feng, J. De Wang, A novel method for preparation of doped $\text{Ba}_3(\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82})\text{O}_{9-\delta}$: Application to ammonia synthesis at atmospheric pressure, *Solid State Ionics.* 176 (2005) 1063–1066. doi:10.1016/j.ssi.2005.01.009.
- [164] J. Zhang, Z. Wen, J. Han, Y. Liu, J. Wu, X. Xu, Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline proton conducting $\text{Sr}(\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_{3-\delta}$, *J. Alloys Compd.* 473 (2009) 308–313. doi:10.1016/j.jallcom.2008.05.067.
- [165] M. Matsuka, I.E. Agranovski, R.D. Braddock, Preparation of asymmetric perovskite-type membranes by a settlement method, *Ceram. Int.* 36 (2010) 643–651.

doi:10.1016/j.ceramint.2009.10.007.

- [166] R.M. German, Thermodynamics of sintering, in: *Sinter. Adv. Mater.*, Woodhead Publishing, 2010: pp. 3–32. doi:10.1533/9781845699949.1.3.
- [167] S. Zhan, X. Zhu, B. Ji, W. Wang, X. Zhang, J. Wang, W. Yang, L. Lin, Preparation and hydrogen permeation of SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} asymmetrical membranes, *J. Memb. Sci.* 340 (2009) 241–248. doi:10.1016/j.memsci.2009.05.037.
- [168] M. Calvet, Modelatge de ceràmiques conductores de protó, Master Thesis, Universitat Ramon Llull, IQS School of Engineering, 2017.
- [169] J. Margineda, Estudi de sistemes de modelatge de ceràmiques aplicables a conductors iònics, Master Thesis, Universitat Ramon Llull, IQS School of Engineering, 2018.
- [170] S. Han, C. Kim, D. Kwon, Thermal/oxidative degradation and stabilization of polyethylene glycol, *Polymer (Guildf)*. (1997). doi:10.1016/S0032-3861(97)88175-X.
- [171] J. Wu, L. Yamarte, A. Petric, Fabrication of a Lithium Sensor Based on LiYO₂ by Liquid Phase Processing, *J. Electroceramics*. 9 (2002) 57–66. doi:10.1023/A:1021694102959.
- [172] L.J. van der Pauw, A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on samples of arbitrary shape, *Philips Res. Reports*. (1958). doi:537.723.1:53.081.7+538.632:083.9.
- [173] G. Rietveld, C. V. Kojmans, L.C.A. Henderson, M.J. Hall, S. Harmon, P. Warnecke, B. Schumacher, DC conductivity measurements in the Van Der Pauw geometry, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 52 (2003) 449–453. doi:10.1109/TIM.2003.809917.
- [174] P. Knauth, M.L. Di Vona, *Solid state proton conductors : properties and applications in fuel cells*, John Wiley & Sons, 2012.
- [175] Home - NORECS, (n.d.). <http://www.norecs.com/index.php?category=home> (accessed March 14, 2019).
- [176] Y. Cao, N. Duan, L. Jian, A. Evans, R. Haugsrud, J. Ihlefeld, Effect of Nb Doping on Hydration and Conductivity of La₂W₅O₁₅- δ , *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 3309–3316. doi:10.1111/jace.14346.
- [177] Y. Larring, C. Vigen, F. Ahouanto, M.L. Fontaine, T. Peters, J.B. Smith, T. Norby, R. Bredesen, Investigation of La_{1-x}Sr_xCrO_{3- δ} (x ~ 0.1) as membrane for hydrogen production, *Membranes (Basel)*. 2 (2012) 665–686. doi:10.3390/membranes2030665.
- [178] A. Tarancon, G. Dezanneau, A. Morata, F. Peiro, J.R. Morante, T. Norby, Conductivity dependence on oxygen partial pressure and transport number measurements of La₂Mo₂O₉, in: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Cambridge University Press, 2004: p. S6.5. doi:10.1557/PROC-822-S6.5.
- [179] S. Nikodemski, J. Tong, C. Duan, R. O'Hayre, Ionic transport modification in proton conducting BaCe_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{3- δ} with transition metal oxide dopants, *Solid State Ionics*. 294 (2016) 37–42. doi:10.1016/j.ssi.2016.06.020.
- [180] A. Revuelta, *Sistemas electroquímicos para la separación de gases. Diseño básico de un sistema para la separación selectiva de hidrógeno*, Master Thesis, Universitat Ramon Llull, IQS School of Engineering, 2017.
- [181] AOAC Official Method Analysis, *AOAC Guidelines for Single-Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals*, 2005.
- [182] A. Kalyakin, A. Volkov, J. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, Combined

- amperometric and potentiometric hydrogen sensors based on BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} proton-conducting ceramic, *Sensors Actuators B Chem.* 231 (2016) 175–182. doi:10.1016/j.snb.2016.03.017.
- [183] A. Kalyakin, J. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Volkov, A. Demin, P. Tsiakaras, Characterization of proton-conducting electrolyte based on La_{0.9}Sr_{0.1}YO_{3-δ} and its application in a hydrogen amperometric sensor, *Sensors Actuators B Chem.* 225 (2016) 446–452. doi:10.1016/j.snb.2015.11.064.
- [184] A. Kalyakin, G. Fadeyev, A. Demin, E. Gorbova, A. Brouzgou, A. Volkov, P. Tsiakaras, Application of Solid oxide proton-conducting electrolytes for amperometric analysis of hydrogen in H₂+N₂+H₂O gas mixtures, *Electrochim. Acta.* 141 (2014) 120–125. doi:10.1016/j.electacta.2014.06.146.
- [185] R.P. Gangloff, B.P. Somerday, Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies Volume 2, Woodhead Publishing Ltd, 2012. doi:10.1533/9780857095374.
- [186] L.M. Giancarli, M.Y. Ahn, I. Bonnett, C. Boyer, P. Chaudhuri, W. Davis, G. Dell’Orco, M. Iseli, R. Michling, J.C. Nevriere, R. Pascal, Y. Poitevin, I. Ricipito, I. Schneiderova, L. Sexton, H. Tanigawa, Y. Le Tonqueze, J.G. van der Laan, X. Wang, R. Yoshino, ITER TBM Program and associated system engineering, *Fusion Eng. Des.* 136 (2018) 815–821. doi:10.1016/j.fusengdes.2018.04.014.
- [187] P. Calderoni, J. Vallory, M. Zmitko, I. Ricipito, Y. Poitevin, Overview of requirements and design integration for the ITER EU Test Blanket Systems instrumentation, in: 2013 3rd Int. Conf. Adv. Nucl. Instrumentation, Meas. Methods Their Appl. ANIMMA 2013, IEEE, 2013: pp. 1–6. doi:10.1109/ANIMMA.2013.6728008.
- [188] N. Mascaraque, A. Durán, F. Muñoz, Effect of alumina on the structure and properties of Li₂O-B₂O₃-P₂O₅ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* (2011). doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.04.022.
- [189] W. Wang, H. Wang, S. Liu, J. Huang, Synthesis of γ-LiV₂O₅ nanorods as a high-performance cathode for Li ion battery, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 2555–2561. doi:10.1007/s10008-012-1659-x.
- [190] S. Adnan, N. Mohamed, Li₄SiO₄ Prepared by Sol-gel Method as Potential Host for LISICON Structured Solid Electrolytes, *World Acad. Sci. Eng. Technol.* 5 (2011) 670–673. doi:10.5281/zenodo.1334692.
- [191] S. Konishi, H. Ohno, T. Hayashi, K. Okuno, T. Matsuo, Investigation of Lithium Diffusion in Octalithium Plumbate by Conductivity and NMR Measurements, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1710–1713. doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb09817.x.
- [192] A.B. Bykov, A.P. Chirkin, L.N. Demyanets, S.N. Doronin, E.A. Genkina, A.K. Ivanov-shits, I.P. Kondratyuk, B.A. Maksimov, O.K. Mel’nikov, L.N. Muradyan, V.I. Simonov, V.A. Timofeeva, Superionic conductors Li₃M₂(PO₄)₃(MFe, Sc, Cr): Synthesis, structure and electrophysical properties, *Solid State Ionics.* 38 (1990) 31–52. doi:10.1016/0167-2738(90)90442-T.
- [193] Ğ. Vitiņš, G. Ķizane, A. Lūsis, J. Tiliks, Electrical conductivity studies in the system Li₂TiO₃-Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄, *J. Solid State Electrochem.* (2002). doi:10.1007/s100080100239.
- [194] K. Mori, S. Tomihira, K. Iwase, T. Fukunaga, Visualization of conduction pathways in a lanthanum lithium titanate superionic conductor synthesized by rapid cooling, *Solid State Ionics.* 268 (2014) 76–81. doi:10.1016/j.ssi.2014.09.030.

- [195] L. Sebastian, A.K. Shukla, J. Gopalakrishnan, New lithium-ion conducting perovskite oxides related to (Li, La)TiO₃, in: Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci., Springer India, 2001: pp. 427–433. doi:10.1007/BF02708781.
- [196] A. Yuan, L. Tian, W. Xu, Y. Wang, Al-doped spinel LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O₄ with improved high-rate cyclability in aqueous electrolyte, J. Power Sources. (2010). doi:10.1016/j.jpowsour.2010.01.074.
- [197] H. Ohno, S. Konishi, T. Nagasaki, T. Kurasawa, H. Katsuta, H. Watanabe, T. Matsuo, Electrical conductivity of a sintered pellet of octalithium zirconate, J. Nucl. Mater. (1985). doi:10.1016/0022-3115(85)90367-8.
- [198] A. V. Tobolsky, T.D. Callinan, Properties and Structure of Polymers, J. Electrochem. Soc. 107 (1960) 243C. doi:10.1149/1.2427514.
- [199] A. Neubert, D. Guggi, Thermochemical study of lithium zirconates, J. Chem. Thermodyn. 10 (1978) 297–306. doi:10.1016/0021-9614(78)90027-7.
- [200] J.T. G. Vitiš, G. Kizane, A. Lusiš, Electrical conductivity studies in the system Li₂TiO₃-Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄, J. Solid State Electrochem. 6 (2001) 311–319. doi:10.1007/s100080100239.
- [201] C.L. Yu, F. Wang, A.L. Zhang, D.P. Gao, S.Y. Cao, Y.Y. Guo, H. Bin Hui, X. Hao, D.Y. Wang, K. Yanagisawa, Preparation of β-Li₂TiO₃ pebbles by a modified indirect wet chemistry method, Fusion Eng. Des. 101 (2015) 73–79. doi:10.1016/j.fusengdes.2015.10.014.
- [202] P.S. Prevéy, X-ray diffraction characterization of crystallinity and phase composition in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings, J. Therm. Spray Technol. 9 (2000) 369–376. doi:10.1361/105996300770349827.
- [203] L.D. Trong, T.T. Thao, N.N. Dinh, Characterization of the Li-ionic conductivity of La_(2/3-x)Li_{3x}TiO₃ ceramics used for all-solid-state batteries, Solid State Ionics. 278 (2015) 228–232. doi:10.1016/j.ssi.2015.05.027.
- [204] R. Scholder, D. Råde, H. Schwarz, Über Plumbate (IV) und Stannate (IV) des Lithiums, Zeitschrift Für Anorg. Chemie. 364 (1969) 113–126. doi:10.1002/zaac.19693640302.
- [205] W.A. Kaysser, G. Petzow, Liquid Phase Sintering of Ceramics, in: Emergent Process Methods High-Technology Ceram., Springer US, Boston, MA, 1984: pp. 225–231. doi:10.1111/j.1151-2916.1987.tb04868.x.
- [206] S.-J.L. Kang, Liquid phase sintering, in: Sinter. Adv. Mater., Elsevier, 2010: pp. 110–129. doi:10.1533/9781845699949.1.110.
- [207] T. Senda, R.C. Bradt, Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 106–114. doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb05099.x.
- [208] S.F. Wang, T.C.K. Yang, S.C. Lee, Wettability of electrode metals on barium titanate substrate, J. Mater. Sci. 36 (2001) 825–829. doi:10.1023/A:1004862011318.
- [209] T. Sydorenko, Wettability by Liquid Metals, Metalization, and Brazing of Barium Titanate Ceramics, Weld. J. 93 (2014) 6s-14s.
- [210] A. Marmur, Wetting on hydrophobic rough surfaces: To be heterogeneous or not to be?, Langmuir. 19 (2003) 8343–8348. doi:10.1021/la0344682.
- [211] B.D. Cassie, Wettability of porous surfaces, Trans. Faraday Soc. 40 (1944) 546–551. doi:10.1039/TF9444000546.

- [212] N. Eustathopoulos, D. Chatain, L. Coudurier, Wetting and interfacial chemistry in liquid metal-ceramic systems, *Mater. Sci. Eng. A.* 135 (1991) 83–88. doi:10.1016/0921-5093(91)90541-T.
- [213] N. Sobczak, M. Singh, R. Asthana, High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems - Some methodological issues, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 9 (2005) 241–253. doi:10.1016/j.cossms.2006.07.007.
- [214] O. Dezellus, N. Eustathopoulos, Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 4256–4264. doi:10.1007/s10853-009-4128-x.
- [215] J. Hashim, L. Looney, M.S.J. Hashmi, The wettability of SiC particles by molten aluminium alloy, *J. Mater. Process. Technol.* 119 (2001) 324–328. doi:10.1016/S0924-0136(01)00975-X.

6. Índice de Figuras

Figura 1.1 Producción energética mundial desde 1990 hasta 2015 y su proyección de cara al futuro. El gráfico se desglosa según la procedencia de la fuente energética. Las unidades de producción energética se expresan en Btu (British thermal unit, 1 kWh = 3412 Btu) [1].....	2
Figura 1.2 Curva de la energía nuclear de enlace [8].....	5
Figura 1.3 Sección eficaz nuclear de las reacciones de fusión en función de la energía cinética necesaria para que éstas se den [9].	6
Figura 1.4 Reactor ZETA [19].	9
Figura 1.5 Esquema del reactor JET [22].	10
Figura 1.6 Países participantes en ITER y laboratorios que trabajan en algún aspecto de la fusión [24].	12
Figura 1.7 Distribución de las partes participantes en ITER y distribución según la aportación de cada una de ellas [24].....	12
Figura 1.8 Vista aérea de la construcción del reactor ITER a 28 de marzo de 2019.....	13
Figura 1.9 Reactor ITER y sus componentes [26].....	14
Figura 1.10 Bobinas del sistema toroidal (en gris) [25].	16
Figura 1.11 Bobinas del sistema poloidal (en gris) [25].	16
Figura 1.12 Solenoide central [25].	17
Figura 1.13 Esquema de la situación de la zona de diagnóstico respecto de la cámara de vacío [25].....	19
Figura 1.14 Esquema de las fuentes de calor externas que recibirá el plasma en ITER [19].....	20
Figura 1.15 Esquema de un TBM tipo HCLL [56].....	26
Figura 1.16 Esquema de una TBM tipo DCLL [57].....	27
Figura 1.17 Esquema del ciclo de combustible de ITER [25].....	28
Figura 1.18 Diseño de un ejemplo de sensor de permeación [83].	30
Figura 1.19 Ensayo con un sensor de permeación con niobio como membrana selectiva. Las diferentes curvas corresponden a los diferentes días en los que se realizó el ensayo, la fecha del ensayo se muestra al lado de cada curva [84].....	32
Figura 1.20 Estructura de la perovskita [88].....	33
Figura 1.21 Ejemplo de estructura de perovskita dopada. A: catión de tamaño grande (alcalino o alcalinotérreo), B: catión de tamaño mediano (metal de transición), O: anión óxido y X: catión dopante [101].....	35
Figura 1.22 Representación esquemática del mecanismo de Grotthuss para transporte de protones [93].	38
Figura 1.23 Esquema del funcionamiento de un sensor potenciométrico.	40
Figura 1.24 Esquema del funcionamiento de un sensor amperométrico.....	41
Figura 1.25 Esquema del funcionamiento de una batería de ion-litio con un electrolito en estado sólido [121].....	43
Figura 1.26 Sensor selectivo de litio [152].....	46
Figura 3.1 Comparación entre el difractograma de la cerámica BaCeY bibliográfico [89] (A) y el experimental (B). La flecha roja indica una señal no deseada.....	51
Figura 3.2 Ampliación de una comparación de dos difractogramas de la cerámica BaCeY. La línea azul muestra el difractograma de una cerámica con un solo proceso de síntesis. La línea roja el de una cerámica con varios ciclos de molturado y calcinado.	52
Figura 3.3 Micrografía SEM de la cerámica BaCeY sintetizada.	52
Figura 3.4 Espectro EDS de la cerámica BaCeY sintetizada.....	53

Figura 3.5 Comparación entre el difractograma de la cerámica SrCeZrYb bibliográfico [157] (A) y el experimental (B).	55
Figura 3.6 Segunda micrografía SEM de la cerámica SrCeZrYb sintetizada.	55
Figura 3.7 Espectro EDS de la cerámica SrCeZrYb sintetizada.	56
Figura 3.8 Comparación de los difractogramas de la cerámica BaCeY en forma de polvo (A) y sinterizada a 1300 °C (B), 1400 °C (C) y 1500 °C (D). Las flechas rojas indican impurezas y las negras la aparición de una fase cristalina nueva.	58
Figura 3.9 Micrografías SEM de dos pastillas de cerámica BaCeY. A) Sinterizada a 1300 °C y B) Sinterizada a 1400 °C.	60
Figura 3.10 Esquema del proceso de sinterizado de una cerámica [166].	61
Figura 3.11 Espectro EDS de una pastilla de BaCeY sinterizada a 1400 °C.	62
Figura 3.12 Comparación de los difractogramas de la cerámica SrCeZrYb en forma de polvo y sinterizada.	63
Figura 3.13 Micrografía SEM de una pastilla de SrCeZrYb sinterizada a 1400 °C.	64
Figura 3.14 Espectro EDS de una pastilla de SrCeZrYb.	65
Figura 3.15 Programa de temperaturas usado para sinterizar la cerámica BaCeY en forma de crisol.	67
Figura 3.16 Crisoles de cerámica BaCeY obtenidos mediante un proceso de slip casting.	67
Figura 3.17 Micrografía SEM del interior de una pared de un crisol de cerámica BaCeY.	68
Figura 3.18 Micrografía SEM de un corte transversal de la parte final de un crisol de BaCeY.	69
Figura 3.19 Difractogramas obtenidos para la cerámica BaCeY en forma de polvo (A) y para el crisol de cerámica BaCeY sinterizado (B). Las flechas rojas indican picos secundarios no deseados.	69
Figura 3.20 Programa de temperaturas usado para sinterizar la cerámica SrCeZrYb en forma de crisol.	70
Figura 3.21 Crisol de SrCeZrYb sinterizado a 1400 °C.	71
Figura 3.22 Crisol de SrCeZrYb sinterizado a 1300 °C.	71
Figura 3.23 Crisol de SrCeZrYb sinterizado a 1200 °C.	72
Figura 3.24 Micrografías SEM de un crisol de SrCeZrYb sinterizado a 1200 °C.	72
Figura 3.25 Método de Van der Pauw para determinar la conductividad de un film [173].	73
Figura 3.26 Dispositivo 4PP HT4-JBT08550.	76
Figura 3.27 Medida de conductividad de una oblea de silicio tipo p con el método de las 4 puntas.	76
Figura 3.28 Brida de confinamiento del sistema.	77
Figura 3.29 Sistema de confinamiento diseñado.	78
Figura 3.30. Medida de la conductividad iónica de una pastilla de BaCeY a 600 °C con el método de las 4 puntas.	79
Figura 3.31. Dispositivo comercial de medida de conductividad después de realizar ensayos a alta temperatura.	79
Figura 3.32 Método 2-point probe para medir la conductividad de una muestra.	80
Figura 3.33 Montaje experimental de medida de conductividad iónica [175].	81
Figura 3.34 Esquema de la zona cercana al electrolito del sensor.	82
Figura 3.35 Montaje experimental para medir la conductividad de los electrolitos conductores de protón.	82
Figura 3.36. Registro de la intensidad medida a diferentes temperaturas al aplicar 5 V a una pastilla de BaCeY en una atmosfera de H ₂ al 10%.	83
Figura 3.37 Comparación de la resistividad de una pastilla de BaCeY a diferentes temperaturas aplicando 5 V y su comparación con datos bibliográficos.	84

Figura 3.38. Registro de la intensidad medida a diferentes temperaturas al aplicar 5 V a una pastilla de SrCeZrYb en una atmosfera de H ₂ al 10%.....	85
Figura 3.39 Resistividad de una pastilla de SrCeZrYb a diferentes temperaturas aplicando 5 V y su comparación con datos bibliográficos.	85
Figura 3.40. Esquema del sensor.....	88
Figura 3.41 Diferencia de potencial medida a lo largo del tiempo entre los dos electrodos del sensor, a 500 °C, al variar la presión parcial de hidrógeno en el electrodo de trabajo, utilizando la cerámica BaCeY como electrolito en estado sólido. En la parte superior de la Figura se indica la presión parcial de hidrógeno en el electrodo de trabajo.....	89
Figura 3.42 Diferencia de potencial a lo largo del tiempo entre los dos electrodos del sensor, a 575 °C, al variar la presión parcial de hidrógeno en el electrodo de trabajo, utilizando la cerámica BaCeY como electrolito en estado sólido. En la parte superior de la Figura se indica la presión parcial de hidrógeno en el electrodo de trabajo.	90
Figura 3.43 Ampliación de la zona del electrolito en estado sólido en el montaje experimental para medir la conductividad iónica de los electrolitos.	93
Figura 3.44 Curva intensidad – tiempo con un sensor de SrCeZrYb en argón, a 500 °C y aplicando una diferencia de potencial de 0,5 V.	95
Figura 3.45 Curva intensidad - tiempo con un sensor de SrCeZrYb a 500 °C, con una presión parcial de 5 mbar de hidrógeno y aplicando una diferencia de potencial de 0,5 V.	95
Figura 3.46 Relación intensidad/presión parcial de hidrógeno (desde 2,5 mbar hasta 50 mbar) para un sensor de SrCeZrYb en modo amperométrico a 500 °C y aplicando una diferencia de potencial de 0,5 V entre sus electrodos.	97
Figura 3.47 Recta de calibrado obtenida para un sensor de SrCeZrYb en modo amperométrico a 500 °C y aplicando una diferencia de potencial de 0,5 V entre sus electrodos.	98
Figura 3.48 Curva intensidad – tiempo en continuo con un sensor de SrCeZrYb a 500 °C y aplicando una diferencia de potencial de 5 V.	100
Figura 3.49 Recta de calibrado de un sensor de SrCeZrYb en modo amperométrico a 500 °C y aplicando una diferencia de potencial de 5 V en continuo.	101
Figura 3.50 Curva intensidad – tiempo en continuo con un sensor de BaCeY a 500 °C y aplicando una diferencia de potencial de 4 V.	102
Figura 3.51 Recta de calibrado de un sensor de BaCeY en modo amperométrico a 500 °C y aplicando una diferencia de potencial de 4 V en continuo.	103
Figura 3.52 Crisol de cerámica BaCeY unido a un tubo de alúmina mediante cemento vítreo.	104
Figura 3.53 Curva intensidad – tiempo en continuo con un sensor con BaCeY en forma de crisol a 500 °C y aplicando una diferencia de potencial de 5 V.....	105
Figura 3.54 Recta de calibrado de un sensor con BaCeY en forma de crisol en modo amperométrico a 500 °C y aplicando una diferencia de potencial de 5 V en continuo.	106
Figura 3.55. Esquema del sistema diseñado.....	109
Figura 3.56 Esquema de un pasamuros. A) Vista frontal y B) vista superior.	111
Figura 3.57 Esquema de la brida superior de un módulo de medida. A) Vista frontal, B) vista inferior y C) vista superior. En la vista superior se observa tres pasamuros: 1) entrada-salida de gases, 2) entrada termopar y 3) entrada hilo de Platino.	112
Figura 3.58 Esquema del reactor en forma de T de un módulo de medida. A) Vista superior, B) vista frontal y C) vista lateral.....	113
Figura 3.59 Esquema de un pasamuros de una brida lateral. A) Vista frontal y B) vista superior.	113
Figura 3.60 Esquema de una brida lateral de un Reactor. A) Vista frontal y B) vista superior..	114

Figura 3.61 Esquema de los soportes de latón.	114
Figura 3.62 Esquema de unos de los reactores del montaje de permeación.	115
Figura 3.63 Esquema de la brida superior del módulo de permeación. A) Vista superior y B) vista frontal. Los tres pasa-muros de la brida son: 1) Entrada de gases, 2) salida de gases y 3) relief valve.	118
Figura 3.64 Esquema del módulo de permeación.	119
Figura 3.65 Esquema del montaje empleado.	121
Figura 3.66 Visión general del sistema diseñado.	122
Figura 3.67 Ampliación del módulo de permeación.	123
Figura 3.68 Ampliación del módulo de medida 1.	124
Figura 3.69 Registro de intensidad a lo largo del tiempo en el calibrado del sensor del módulo de medida 1.	126
Figura 3.70 Recta de calibrado del sensor del Reactor 1.	127
Figura 3.71 Registro de intensidad a lo largo del tiempo en el calibrado del sensor del módulo de medida 2.	128
Figura 3.72 Recta de calibrado del sensor del Reactor 2.	129
Figura 3.73 Test de permeación 1. Con una concentración nominal de entrada por la válvula 1 de 1250 ppm de H ₂ (en naranja) y la señal interpolada en la recta del sensor 2 (en azul).	130
Figura 3.74 Test de permeación 2. Con una concentración nominal de entrada por la válvula 1 de 625 ppm de H ₂ (en naranja) y la señal interpolada en la recta del sensor 2 (en azul).	131
Figura 3.75 Test de permeación 3. Con una concentración nominal de entrada por la válvula 1 de 250 ppm de H ₂ (en naranja) y la señal interpolada en la recta del sensor 2 (en azul).	132
Figura 3.76 Test de permeación 4. Con una concentración nominal de entrada de 250 ppm y de 625 ppm de H ₂ (en naranja) y la señal interpolada en la recta del sensor 2 (en azul).	133
Figura 3.77 Test de permeación 5. Concentración interpolada de los dos sensores al entrar concentraciones nominales decrecientes.	134
Figura 3.78 Registro de intensidad a lo largo del tiempo en el nuevo calibrado del sensor del módulo de medida 2.	137
Figura 3.79 Recta de calibrado del sensor del Reactor 2 con el montaje completo.	138
Figura 3.80 Test 1 de permeación utilizando la nueva recta de calibrado.	139
Figura 3.81 Test 2 de permeación utilizando la nueva recta de calibrado.	139
Figura 3.82 Test 3 de permeación utilizando la nueva recta de calibrado.	140
Figura 3.83 Comparación de los difractogramas de la cerámica LTO. A) bibliográfico [201], B) experimental. La flecha roja indica la presencia de impurezas.	147
Figura 3.84 Micrografía SEM de la cerámica LTO sintetizada.	148
Figura 3.85 Espectro EDS de la cerámica LTO sintetizada.	149
Figura 3.86 Análisis TGA de la cerámica LTO sintetizada.	149
Figura 3.87 Comparación de los difractogramas de la cerámica LTO: A) en polvo y B) en forma de pastilla. La flecha roja indica la presencia de impurezas.	150
Figura 3.88 Micrografía SEM de una pastilla de cerámica LTO.	151
Figura 3.89 Espectro EDS de una pastilla cerámica de LTO.	152
Figura 3.90 Comparación de los difractogramas de la cerámica LLTO. A) bibliográfico [203], B) experimental. Las flechas rojas indica la presencia de impurezas.	153
Figura 3.91 Comparación del difractograma experimental obtenido para la cerámica LLTO sintetizada con datos extraídos de la base de datos del difractómetro utilizado.	153
Figura 3.92 Comparación de los difractogramas de A) polvo cerámico, B) una pastilla de cerámica LLTO y C) la cerámica Li _{0,33} La _{0,56} TiO ₃ , extraído de bibliografía [203].	154
Figura 3.93 Micrografía SEM de una pastilla de cerámica LLTO.	155

Figura 3.94 Espectro EDS de una pastilla de cerámica LLTO.....	156
Figura 3.95 Comparación de los difractogramas de: A) la cerámica LPO sintetizada y B) la cerámica Li_8PbO_6 extraído de literatura [204].	157
Figura 3.96 Micrografía SEM de la cerámica LPO sintetizada.....	158
Figura 3.97 Espectro EDS de la cerámica LPO sintetizada.	158
Figura 3.98 Análisis TGA de la cerámica LPO sintetizada.....	159
Figura 3.99 Comparación de los difractogramas de la cerámica LPO: A) en polvo y B) en forma de pastilla.....	160
Figura 3.100 Micrografía SEM de una pastilla de cerámica LPO.....	160
Figura 3.101 Espectro EDS de una pastilla de cerámica LPO.	161
Figura 3.102 Ángulo de contacto entre una pastilla de BaCeY y una gota de Pb fundido.	163
Figura 3.103 Ángulo de contacto entre una pastilla de SrCeZrYb y una gota de Pb fundido....	164
Figura 3.104 Ángulo de contacto entre una gota de plomo fundido y una pastilla de A) LTO, B) LLTO, C) LPO.	164
Figura 3.105 Montaje experimental para el ensayo de compatibilidad de los crisoles cerámicos con Pb fundido.	165
Figura 3.106 Micrografía SEM de una sección de un crisol de BaCeY después de un ensayo de inmersión con Pb fundido. La zona indicada como resina epoxy era la zona con plomo fundido durante el ensayo.....	166
Figura 3.107 Micrografía SEM de un corte transversal de un crisol de cerámica BaCeY. En la Figura se muestran los puntos o zonas donde se han realizado análisis EDS. La parte izquierda de la Figura (más oscura) es la cerámica sinterizada y la parte derecha (más clara) es una capa de plomo que quedó adherida en la superficie del crisol después del ensayo de inmersión....	167
Figura 3.108 Espectros EDS de dos zonas de un corte transversal de un crisol de BaCeY después del ensayo de inmersión con Pb fundido. A) Spectrum 1: capa de Pb adherida al crisol. B) Spectrum 2: interior de la pared del crisol de BaCeY. Para observar las zonas en la micrografía ver Figura 3.107.	168
Figura 3.109 Espectros EDS de tres zonas de corte transversal de un crisol cerámico de BaCeY después de un ensayo de inmersión con Pb fundido. Para observar las zonas Spectrum 3 (A), 4 (B) y 5 (C), en la micrografía, ver Figura 3.107.....	168
Figura 3.110 Micrografía SEM del interior de un crisol de BaCeY después de un ensayo de inmersión con Pb fundido. La zona indicada como resina epoxy era la zona con plomo fundido durante el ensayo. En la Figura también se muestran los puntos donde se han realizado los análisis EDS.....	169
Figura 3.111 Espectros EDS del interior de un crisol de BaCeY después de un ensayo de inmersión con Pb fundido. Los análisis corresponden a las zonas marcadas como Spectrum 1 (A), Spectrum 2 (B), Spectrum 3 (C) y Spectrum4 (D) en la Figura 3.109.....	170
Figura 3.112 Montaje experimental de los ensayos de inmersión de las pastillas cerámicas en plomo fundido.....	171
Figura 3.113 Micrografía SEM del interior de una pastilla de LTO (A) y análisis EDS en función de la distancia a su superficie después de un ensayo de inmersión en Pb fundido (B).	172
Figura 3.114 Micrografía SEM del interior de una pastilla de LLTO (A) y análisis EDS en función de la distancia a su superficie después de un ensayo de inmersión en Pb fundido (B).	173

7. Índice de Tablas

Tabla 1.1 Ejemplos de reacciones de fusión y energía desprendida de cada una en las condiciones de máxima sección eficaz [9].	6
Tabla 1.2 Reacciones de producción de Tritio a partir de berilio-9[39,40].	23
Tabla 3.1 Comparación entre la relación atómica de los elementos que conforman la cerámica BaCeY medida y teórica.	54
Tabla 3.2 Comparación entre la relación atómica de los elementos que conforman la cerámica SrCeZrYb medida y teórica.	57
Tabla 3.3 Comparación entre la relación atómica de los elementos de una pastilla cerámica de BaCeY medida y teórica.	62
Tabla 3.4 Comparación entre la relación atómica de los elementos de una pastilla cerámica de SrCeZrYb medida y teórica.	65
Tabla 3.5 Especificaciones técnicas de los dispositivos 4PP HT4-JBT08550 y Jandel Macor Probe.	75
Tabla 3.6 Relación entre las presiones parciales usadas en los ensayos potenciométricos y los caudales de gas usados para conseguirlas.	87
Tabla 3.7. Presiones parciales de hidrógeno recalculadas mediante las diferencias de potencial medidas por el sensor de BaCeY a 500 °C (ver Figura 3.41).	92
Tabla 3.8 Relación entre las presiones parciales usadas en los ensayos amperométricos con los electrolitos en forma de crisol y los caudales de gas usados para conseguirlas.	94
Tabla 3.9 Intensidades medidas al aplicar una diferencia de potencial de 0,5 V a 500 °C en un sensor con la cerámica SrCeZrYb como electrolito.	96
Tabla 3.10 Rectas de calibrado obtenidas con un sensor de SrCeZrYb en modo amperométrico.	99
Tabla 3.11 Parámetros analíticos obtenidos con un sensor en modo amperométrico con la cerámica BaCeY en forma de pastilla	103
Tabla 3.12 Comparación entre sensibilidad y rango lineal de diferentes sensores de hidrógeno en función de su electrolito en estado sólido.	108
Tabla 3.13 Coeficientes de difusividad de varios materiales, las dimensiones de las tuberías comerciales y su coste.	117
Tabla 3.14 Relación de caudales y concentraciones de hidrógeno usados en la calibración del sensor del módulo de medida 1.	126
Tabla 3.15 Resultados de los ensayos de medición del caudal a la salida del controlador de caudal másico.	135
Tabla 3.16 Resultados de los ensayos de medición del caudal a la salida del sistema.	136
Tabla 3.17. Resumen de los 3 prototipos de Tritium Breeding Blanket con fuente de litio líquida.	143
Tabla 3.18 Cerámicas conductoras de litio consideradas en el estudio bibliográfico.	143
Tabla 3.19 Etapas de la selección de las cerámicas a sintetizar.	145

8. Anexos

Anexo 1: Plano de un pasa-muros de una brida superior

Anexo 2: Plano de una brida superior de un módulo de medida

Anexo 3: Plano de un reactor de un módulo de medida

Anexo 4: Plano de un pasa-muros de una brida lateral

Anexo 5: Plano de una brida lateral del tramo de permeación

Anexo 6: Plano de un módulo de medida completo

Anexo 7: Plano de la brida superior del tramo de permeación

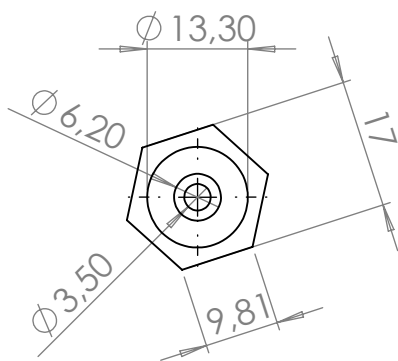
Anexo 8.1: Plano del tramo de permeación completo

Anexo 8.2: Plano de sección del tramo de permeación completo

Anexo 9: Plano del sistema completo

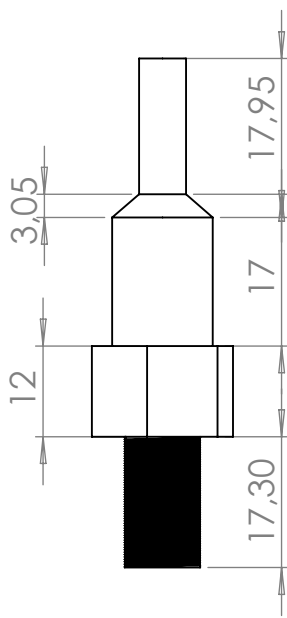
Anexo 10: Especificaciones técnicas de los potencióstatos EmStat Blue 3+, de PalmSens

A



B

C





D

E

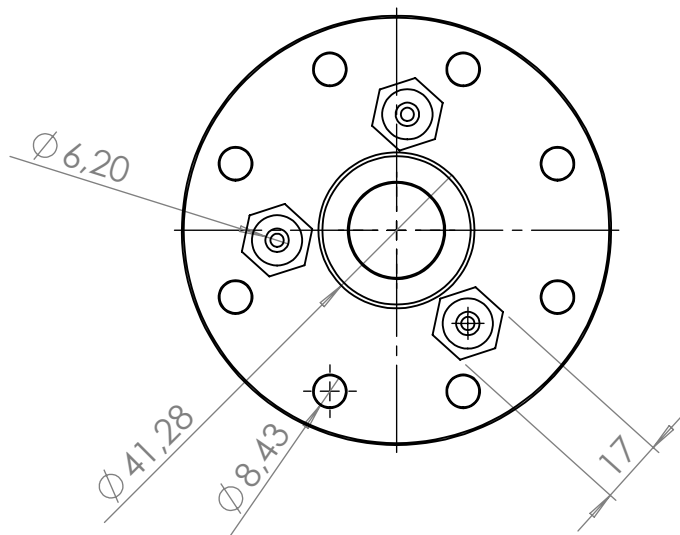
Dibujado: Eduard Juhera	Anexo 1	Plano Pasa - muros		
-----------------------------------	-------------------	--------------------	--	--

Revisado: Jordi Abellà	Material:	Ctdad.:
-------------------------------	-----------	---------

 PERSONA CIENCIA EMPRESA Universitat Ramon Llull	Fecha de entrega: 07/11/2018	Peso:	Formato: DIN A4	Escala: 1:1	Proyección: 
---	--	-------	---------------------------	-----------------------	--

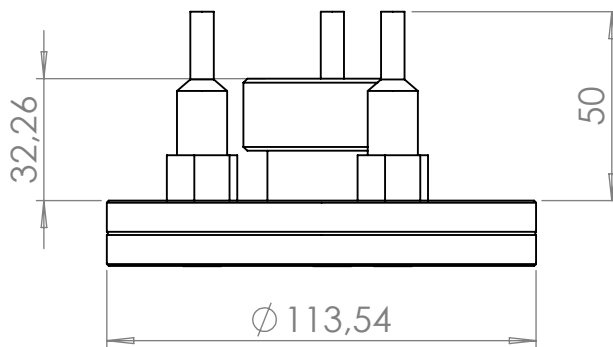
ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano

A

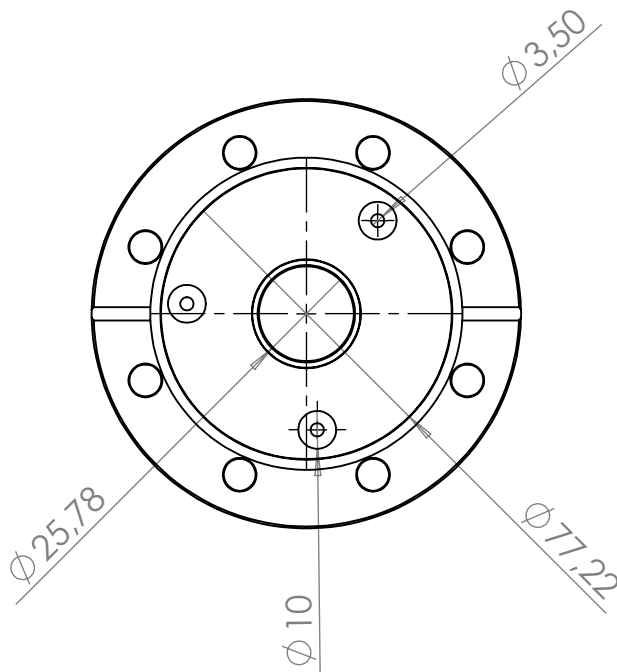


B

C





D



E

Dibujado: Eduard Juhera	Anexo 2	Plano Brida superior Módulo de medida		
-----------------------------------	-------------------	---------------------------------------	--	--

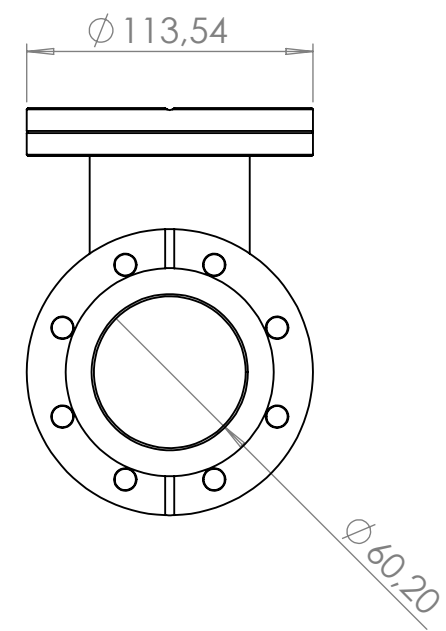
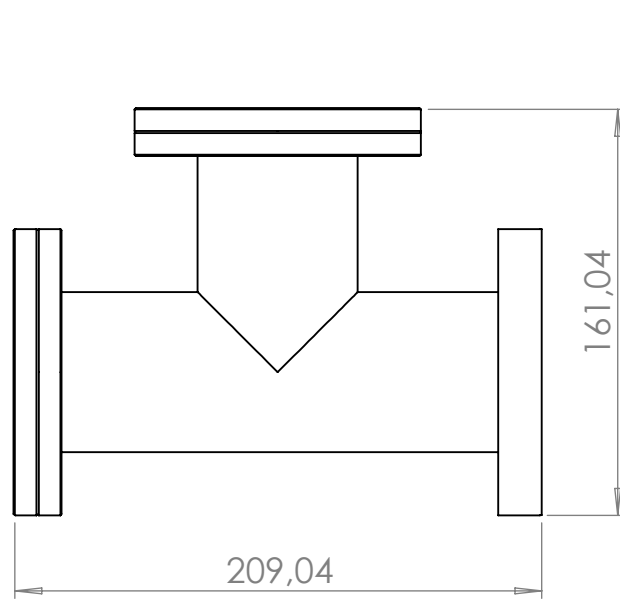
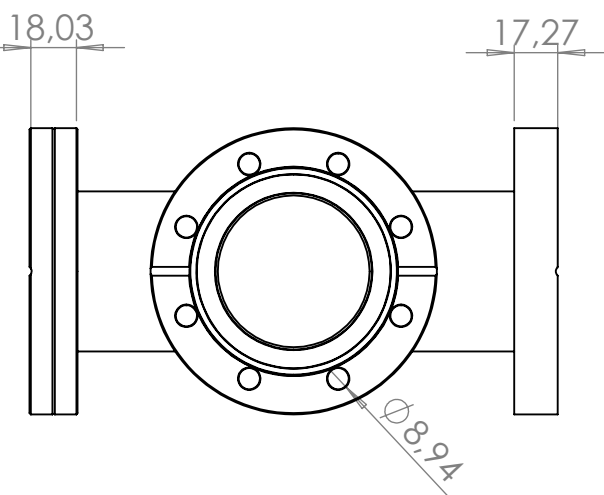
Revisado: Jordi Abellà	Material:	Ctdad.:
-------------------------------	-----------	---------



	Fecha de entrega: 19/11/2018	Peso:	Formato: DIN A4	Escala: 1:2	Proyección: 
---	--	-------	---------------------------	-----------------------	--

ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano

F

F



Dibujado: Eduard Juhera		Anexo 3	Plano Módulo de medida		
Revisado: Jordi Abellà		Material:		Ctdad.:	
 PERSONA CIENCIA EMPRESA Universitat Ramon Llull	Fecha de entrega: 07/11/2018	Peso:	Formato: DIN A4	Escala: 1:3	Proyección: 
	ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano				

A

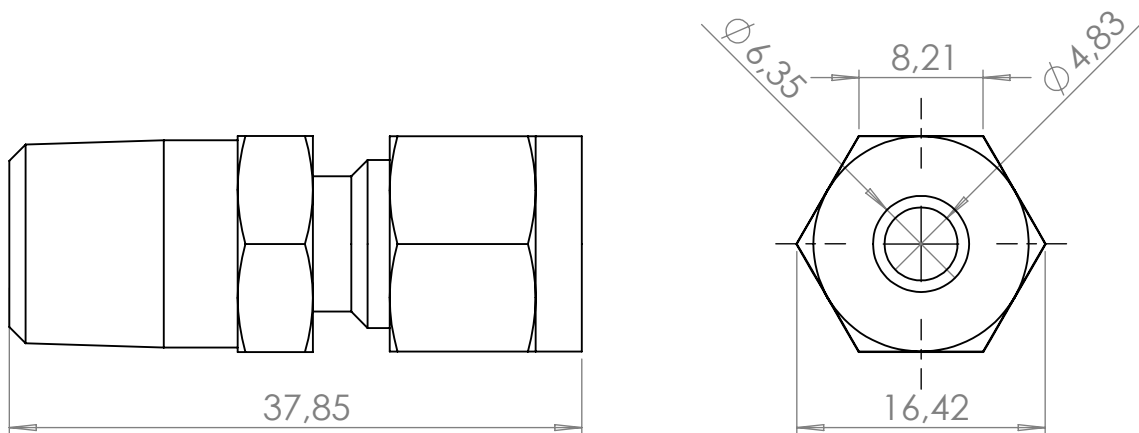
B

C

D



E

F



Dibujado: Eduard Juhera	Anexo 4	Plano pasa - muros brida lateral		
-----------------------------------	-------------------	----------------------------------	--	--

Revisado: Jordi Abellà	Material:	Ctdad.:
-------------------------------	-----------	---------

 PERSONA CIENCIA EMPRESA Universitat Ramon Llull	Fecha de entrega: 07/11/2018	Peso:	Formato: DIN A4	Escala: 2:1	Proyección: 
---	--	-------	---------------------------	-----------------------	--

ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano

A

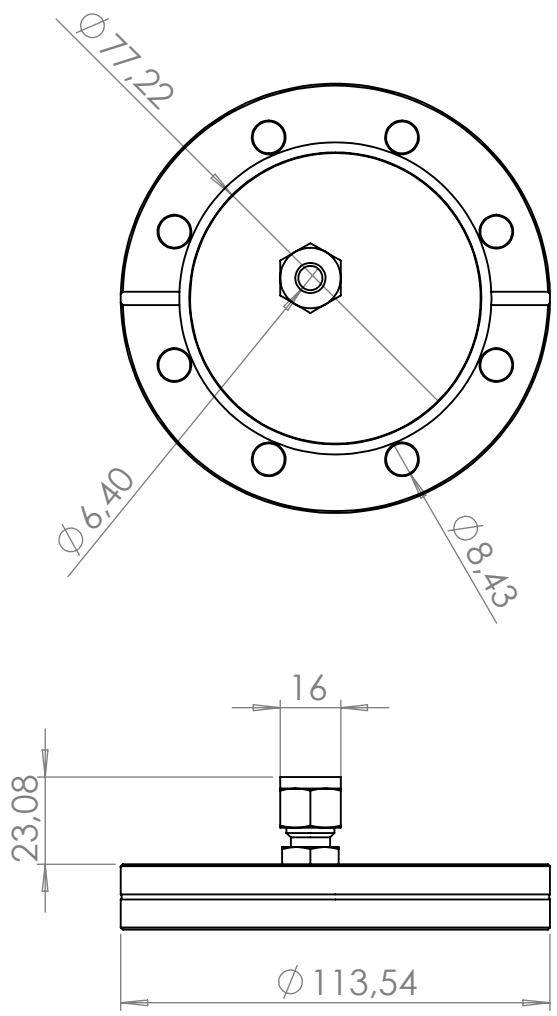
B


C

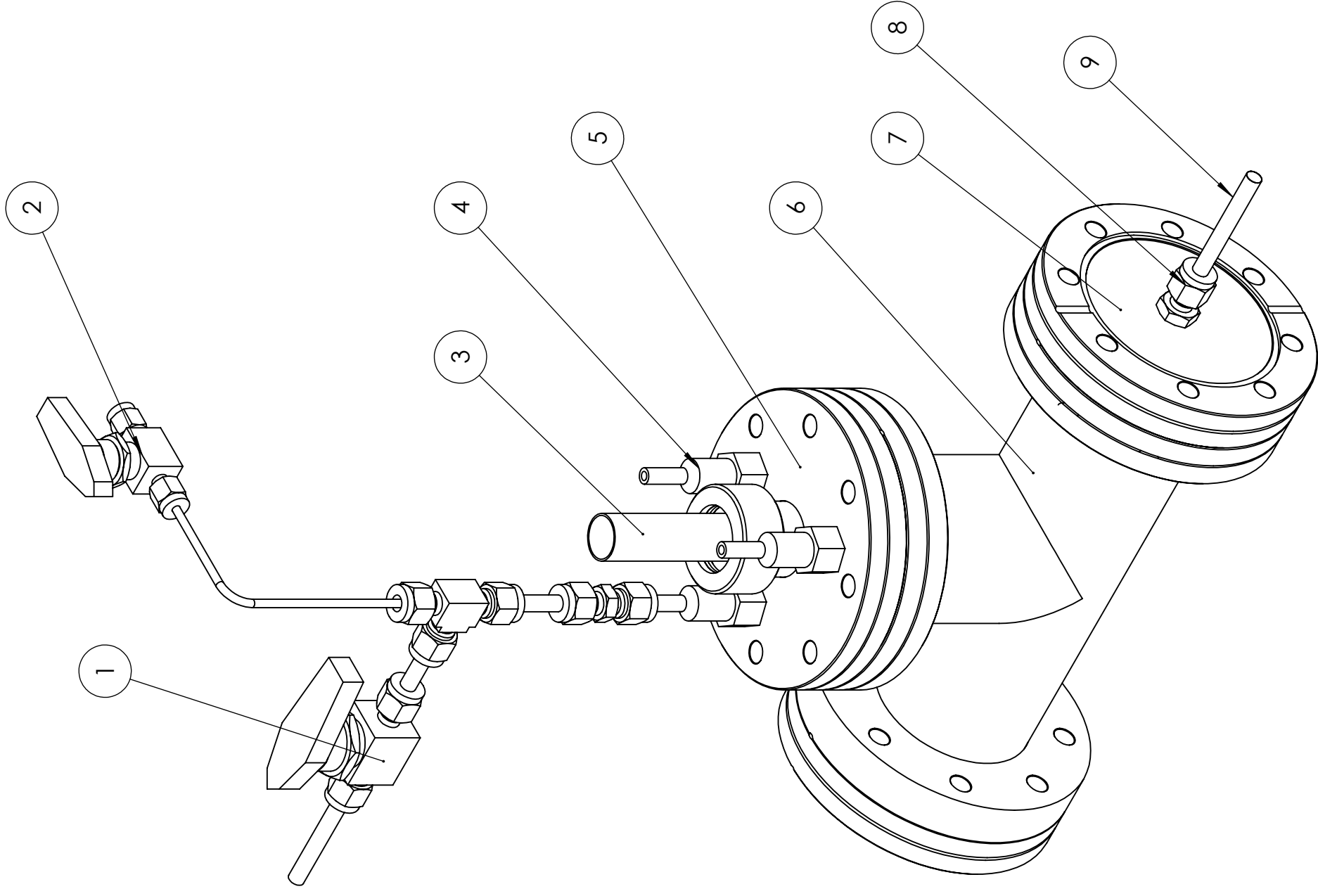
D

E

F



Dibujado: Eduard Juhera	Anexo 5	Plano Brida lateral Tramo permeación		
Revisado: Jordi Abellà		Material:		Ctdad.:
 PERSONA CIENCIA EMPRESA Universitat Ramon Llull	Fecha de entrega: 07/11/2018	Peso:	Formato: DIN A4	Escala: 1:2
ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano				



N.º DE ELEMENTO	NOMBRE DE PIEZA	REFERENCIA	CANTIDAD
1	Válvula de salida	Swagelok: SS-43GS4	2
2	Válvula de entrada	Swagelok: SS-41GS2	2
3	Sensor	-	2
4	Pasa-muros	Anexo 3	6
5	Brida superior	Anexo 2	2
6	Reactor de medida	Lesker: T-0450	2
7	Brida lateral	Anexo 5	2
8	Pasa-muros de brida lateral	Anexo 6	2
9	Tubo permeación	Swagelok: SST8M-S-0.5M-6ME	1

Dibujado:

Eduard Juhera

Anexo

6

Plano Módulo de medida

Revisado: **Jordi Abellà**

Material:



Fecha de entrega:
19/11/2018

Peso:

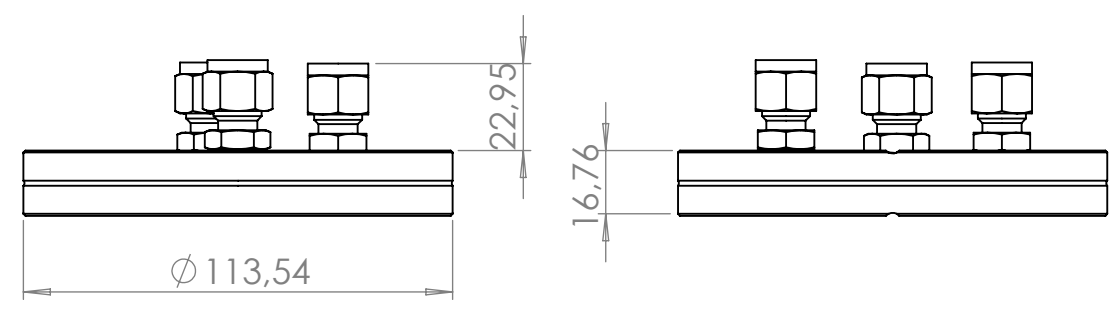
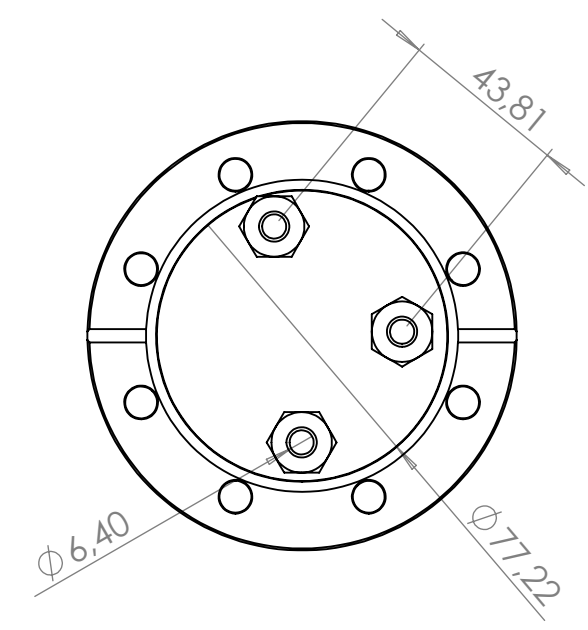
Formato:
DIN A3

Escala:
1:2

Proyección:



ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano



Dibujado: **Eduard Juhera** Anexo **7** Plano Brida superior Tramo de permeación

Revisado: **Jordi Abellà** Material: Ctdad.:



Fecha de entrega:
07/11/2018

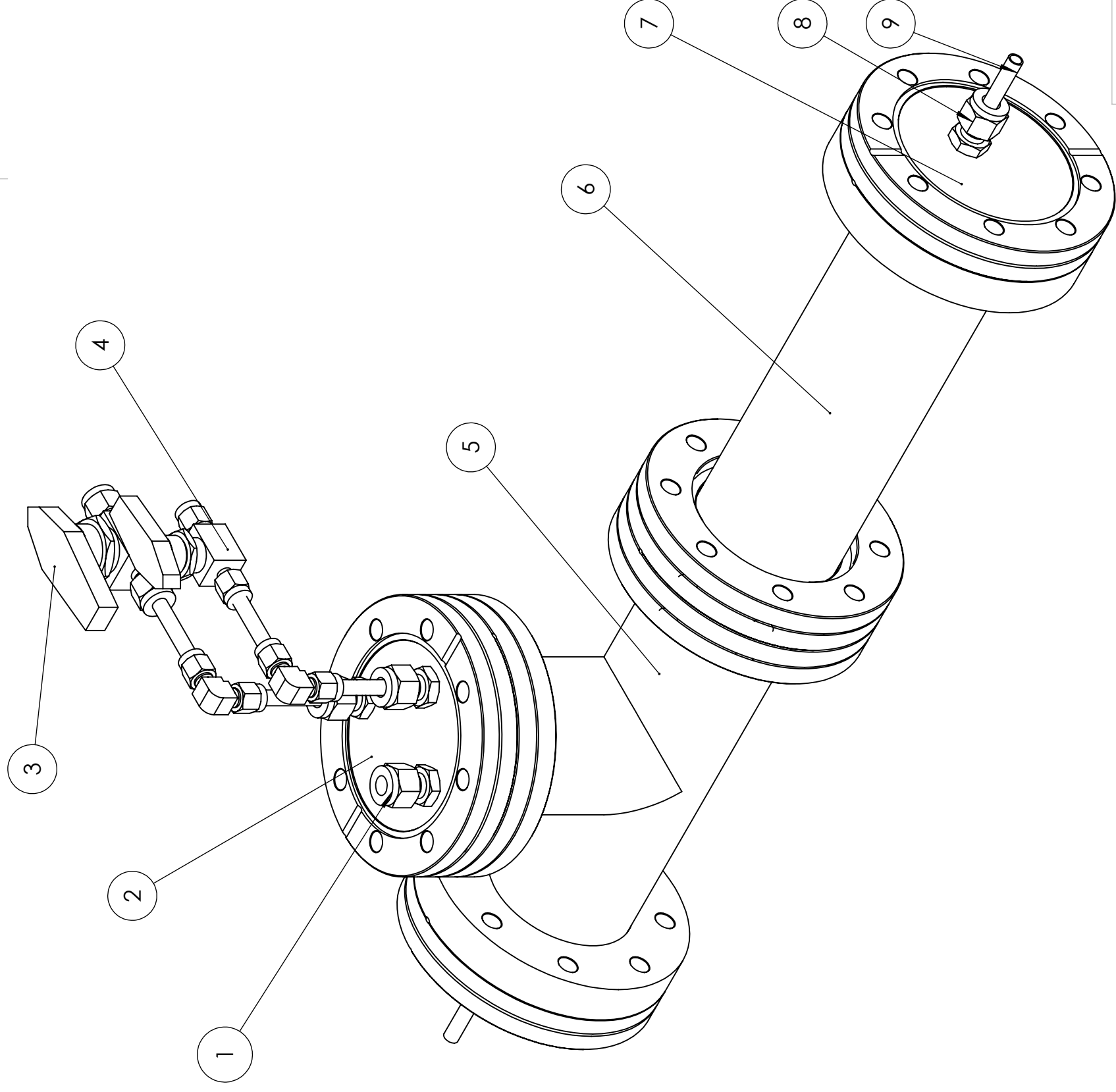
Peso:

Formato:
DIN A4

Escala:
1:2



ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano



N.º DE ELEMENTO	NOMBRE DE PIEZA	REFERENCIA	CANTIDAD
1	Pasa-muros	Anexo 3	3
2	Brida superior	Anexo 8	1
3	Válvula de salida	Swagelok: SS-43GS4	1
4	Válvula de entrada	Swagelok: SS-43GS4	1
5	Reactor de permeación en T	Lesker: T-0450	1
6	Reactor de permeación recto	Lesker: FN-0450	1
7	Brida lateral	Anexo 5	2
8	Pasa-muros de brida lateral	Anexo 6	2
9	Tubo de permeación	Swagelok: SST8M-S-0.5M-6ME	1

Dibujado:

Eduard Juhera

Revisado: Jordi Abellà

Anexo
8.1
Plano Tramo de permeación

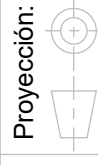
Material:

Fecha de entrega:
19/11/2018

Peso:

Formato:
DIN A3

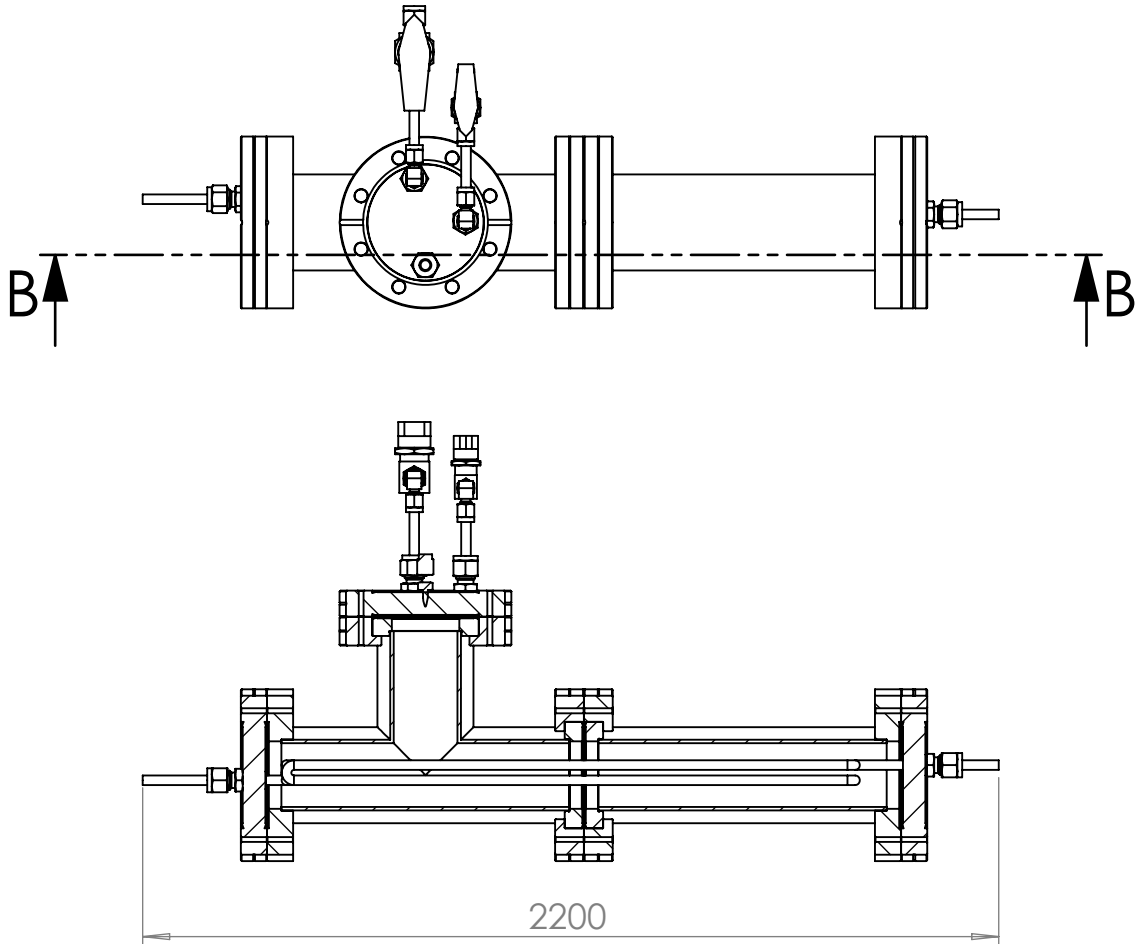
Proyección:



Escala:
1:2

ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano





Dibujado:

Eduard Juhera

Anexo

8.2

Plano Sección Tramo de permeación

Revisado: Jordi Abellà

Material:

Fecha de entrega:

19/11/2018

Peso:

Formato:

DIN A4

Escala:

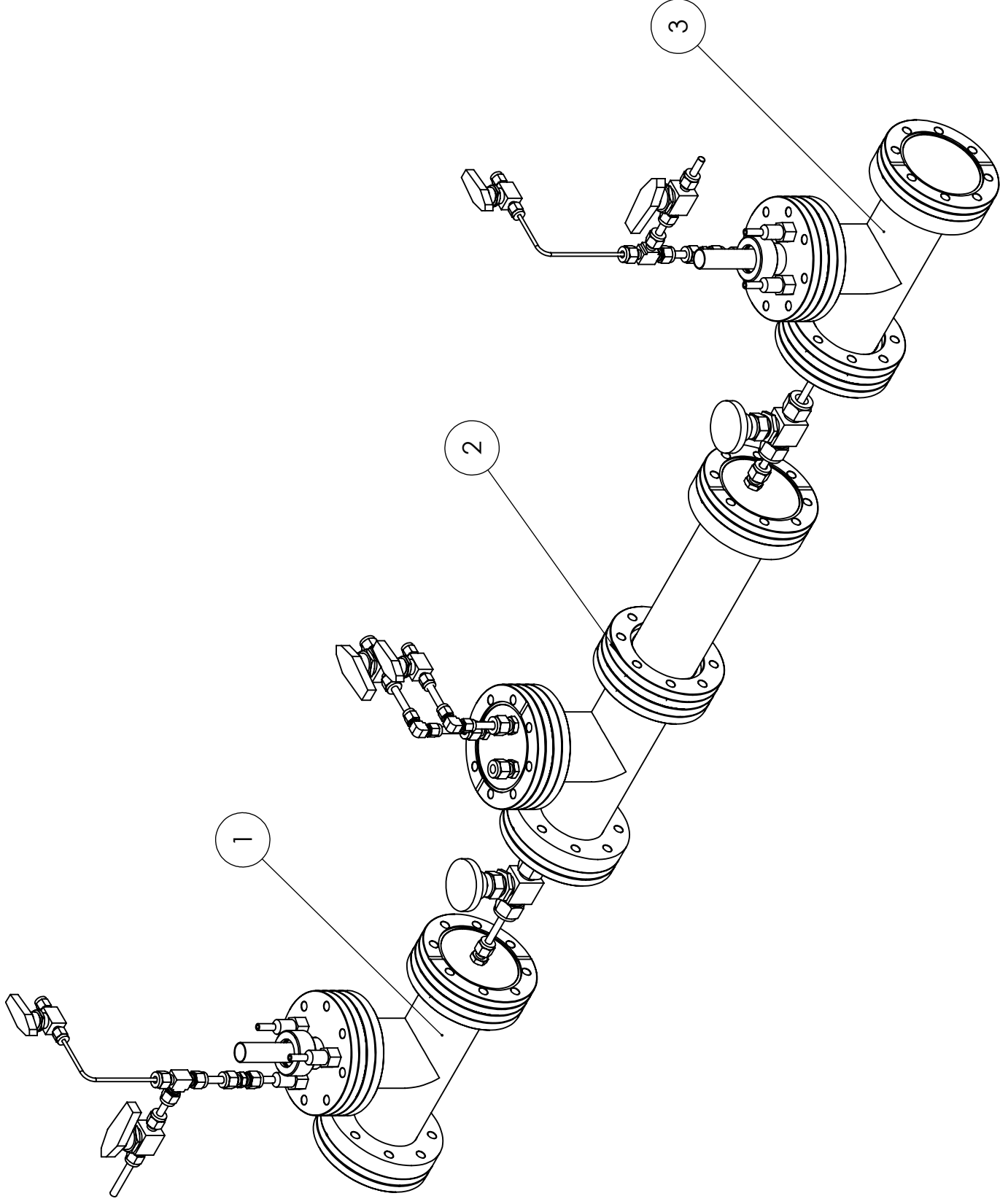
1:5

Proyección:



PERSONA CIENCIA EMPRESA
Universitat Ramon Llull

ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano



N.º DE ELEMENTO	NOMBRE DE PIEZA	CANTIDAD
1	Módulo de medida 1	1
2	Módulo de permeación	1
3	Módulo de medida 2	1

Dibujado:
Eduard Juhera

Anexo
9

Plano Sistema Completo

Revisado: **Jordi Abellà**

Material:



Fecha de entrega:
19/11/2018

Peso:

Escala:
1:5

Formato:
DIN A3

Proyección:

ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano

Specifications of general parameters

General pretreatment

Apply conditioning, deposition or begin potential for: 0 – 1600 s

General voltammetric parameters

Potential range for EmStat3: -3.000 V to +3.000 V

Potential range for EmStat3+: -4.000 V to +4.000 V

Step potential: 0.125 mV to 250 mV

Pulse potential: 0.125 mV to 250 mV

Limits of some technique specific parameters for EmStat3 and EmStat3+

NPV and DPV:	Scan rate:	0.025 mV/s (0.125 mV step) to 50 mV/s (5 mV step)
	Pulse time:	5 ms to 300 ms
SWV¹:	Frequency:	1 Hz to 500 Hz ¹
LSV and CV:	Scan rate:	0.01 mV/s (0.1 mV step) to 5 V/s (5 mV step)
AD:	Interval time:	1 ms to 300 s
	Run time:	1 s to hours
PAD:	Interval time:	50 ms to 300 s
	Pulse time:	1 ms to 1 s
	Run time:	10 s to hours
MPAD:	Pulse times:	100 ms to 2 s
	Run time:	10 s to hours
	Number of potential levels:	3
Potentiometry at open circuit (OCP):	Interval time:	1 ms to 30 s
	Maximum run time:	hours
Multistep Amperometry:	Interval time:	1 ms to 30 s
	Number of potential levels:	1 to 255
	Number of cycles:	1 to 20000
	Maximum run time:	hours

¹ PStace provides the option to measure forward and reverse currents separately.

Note: some limits of parameters are set for practical reasons and can be modified on request.

System specifications

	EmStat3	EmStat3+
▪ dc-potential range	± 3.000 V	± 4.000 V
▪ compliance voltage	± 5 V	± 8 V
▪ applied dc-potential resolution	0.1 mV	0.125 mV
▪ applied potential accuracy	≤ 0.2 % with max. 2 mV offset error	≤ 0.3 % with max. 3 mV offset error
▪ current ranges	1 nA to 10 mA (8 ranges)	1 nA to 100 mA (9 ranges)
▪ maximum measured current	± 20 mA typical and ± 15 mA minimum	± 100 mA typical

EmStat 3 and 3+

▪ current resolution	0.1 % of current range 1 pA on lowest current range
▪ current accuracy	≤ 1 % of current range at 1 nA ≤ 0.5 % at 10 nA ≤ 0.2 % at 100 nA to 100 uA ≤ 0.5 % at 1 mA, 10 mA and 100 mA all with max. 0.2 % offset error
▪ electrometer amplifier input	> 100 Gohm // 4 pF
▪ rise time	approx. 100 µs
▪ sensor connection	shielded cable with circular connector for WE, RE, CE and Sense ²

EmStat 3 and 3+ regular model

▪ housing	anodized aluminium: 6.7 cm x 5.0 cm x (1.9 to 2.8 cm)
▪ weight	85 g
▪ power supply	USB 5 V, min. 130 mA (ES3) or 500 mA (ES3+)
▪ communication	USB
▪ auxiliary port	not present

EmStat 3 and 3+ Blue model

▪ housing	anodized aluminium: 100 mm x 60 mm x (27 to 34 mm)
▪ weight	250 g
▪ temperature range	0° C to +40° C
▪ power supply	USB or internal Li-Po battery 5 V, min. 130 mA (ES3) or 500 mA (ES3+)
▪ battery life	> 6 hours, connected via Bluetooth, cell on at 1mA current can be extended to >24 hours with external power bank full battery charge takes approx. 3 hours
▪ communication	USB or Bluetooth
▪ auxiliary port	D-Sub15 (female DE-15) with following pins available: - analog input and output (0 - 4.096 V, 12 bit) - 4 digital outputs, 1 digital input (5 V) - Rx / Tx (TTL) - 5 V output (max. 50 mA), digital and analog ground

² Only available for EmStat3+ to be used with 100 mA range.