

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

KATEDRA JADERNÉ CHEMIE



## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Charakterizace kyslíkových senzorů pro řízení kyslíku v okruhu s taveninou olova**

Autorka: Barbora Bulvová

Vedoucí práce: Ing. Lukáš Košek

Praha, 2023

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Bulvová** Jméno: **Barbora** Osobní číslo: **502390**  
Fakulta/ústav: **Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská**  
Zadávající katedra/ústav: **Katedra jaderné chemie**  
Studijní program: **Jaderná chemie**

## II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

**Charakterizace kyslíkových senzorů pro řízení kyslíku v okruhu s taveninou olova**

Název bakalářské práce anglicky:

**Characterization of oxygen sensors for oxygen monitoring in the lead coolant circuit**

Pokyny pro vypracování:

1. Seznámit se s principem měření kyslíku senzorem Bi, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ/Pb, PbO
2. Seznámit se principem elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS)
3. Změřit EIS spektra nové a použité elektrody ve dvouelektrodeovém uspořádání, kdy tavenina Pb bude nasycena kyslíkem a pak za snížené koncentrace kyslíku.
4. Vyhodnotit získaná spektra a porovnat parametry ekvivalentních obvodů jednotlivých senzorů.

Seznam doporučené literatury:

Měření kyslíku, princip senzoru:

C. Schroer, J. Konys, Physical Chemistry of Corrosion and Oxygen Control in Liquid Lead and Lead-Bismuth Eutectic, FZKA 7364

Vše o LFR:

Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies – OECD/NEA 2015 Edition

Princip EIS:

[http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012\\_11\\_1067-1074.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf)

Vyhodnocení EIS a konstrukce, fyzikální smysl ekvivalentních obvodů třeba zde:

<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/celec.202100108>

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

**Ing. Lukáš Košek Materiálové testování v Centrum výzkumu Řež**


Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **20.10.2022**

Termín odevzdání bakalářské práce: **02.08.2023**

Platnost zadání bakalářské práce: **20.10.2024**

  
Ing. Lukáš Košek  
podpis vedoucí(ho) práce

  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

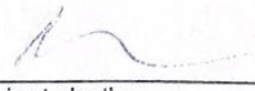
  
doc. Ing. Václav Čuba, Ph.D.  
podpis děkana(ky)

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Studentka bere na vědomí, že je povinna vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

**29-10-2022**

Datum převzetí zadání

  
Podpis studentky

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci na téma „Charakterizace kyslíkových senzorů pro řízení kyslíku v okruhu s taveninou olova“ vypracovala samostatně a použila jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne 01. 08. 2023



Barbora Bulvová

## **Poděkování**

Děkuji Ing. Lukáši Koškovi za odborné vedení mé bakalářské práce, za cenné rady a připomínky, které tuto práci obohatily. Dále bych chtěla poděkovat Centru výzkumu Řež za možnost měření experimentální části v jejich prostorách a za zapůjčení aparatury.

**Název práce: Charakterizace kyslíkových senzorů pro řízení kyslíku v okruhu s taveninou olova**

*Autorka:* Barbora Bulvová

*Obor:* Jaderná chemie

*Druh práce:* Bakalářská práce

*Vedoucí práce:* Ing. Lukáš Košek

Materiálové testování v Centrum výzkumu Řež

*Abstrakt:* V rychlých reaktorech chlazených těžkými tekutými kovy je koncentrace kyslíku v chladivu klíčový parametr pro jadernou bezpečnost i pro řízení životnosti komponent. Kyslíkový senzor je důležitou součástí korozních zkoušek v tekutém olovu, neboť právě na množství kyslíku určuje korozní mód a kvalitu získaných dat. Kyslíkový senzor je založený na tuhém elektrolytu  $ZrO_2$  stabilizovaného  $Y_2O_3$  (YSZ), který selektivně vede kyslíkové ionty. Dva senzory, jeden použitý 5 měsíců starý a druhý nový, byly charakterizovány pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) při teplotách 400, 450, 500, 520 a 550 °C a koncentracích kyslíku  $1E-6$ ,  $1E-7$  a  $1E-8$  hm. % O v tavenině olova. Řádná funkce senzoru byla ověřována porovnáním s teoretickou hodnotou napětí při nasycené tavenině kyslíkem, kdy je signál senzoru daný rozpustností kyslíku při zvolené teplotě. Z impedančních spekter byly získány odpory zrn a hranic zrn keramické membrány elektrolytu YSZ. Z jejich závislosti na teplotě byla získána aktivační energie nosičů náboje. Potenciálně nespolehlivý senzor vykazuje nárůst impedance o jeden řád, hranice zrn přestává být zřetelná v impedančním spektru a jeho aktivační se změní pro zrna o 0,3 eV. Pro hranice zrn už není jasné, co přesně je měřené, neboť hodnoty při snižujícím se kyslíku lineárně klesají. Při měření experimentu se ukázalo, že každý senzor má svůj vlastní „otisk“ a je tedy třeba ho změřit před použitím a pak sledovat. Dalším zjištěním bylo, že odpověď zaneseného senzoru se zpomaluje se zvyšující se teplotou. Pozorováním senzoru v čase se ukázalo, že ačkoliv je senzor zanesen, ukazuje hodnoty, která by se nám mohly jevit smysluplné, otázkou však stále zůstává, jak moc se liší skutečné množství kyslíku v tavenině oproti tomu, co nám ukazuje senzor. Příčina zanesení senzoru není zcela zřejmá, a další práci je třeba zaměřit na možnost adsorpce elektroaktivních látek, patrně korozních produktů, které blokují přenos náboje, popř. na stabilitu YSZ membrány.

*Klíčová slova:* Elektrochemická impedanční spektroskopie, kyslíkový senzor, olovem chlazený reaktor, statický tank, koroze konstrukčních materiálů

**Title: Characterization of oxygen sensors for oxygen monitoring in the lead coolant circuit**

*Author:* Barbora Bulvová

*Branch:* Nuclear chemistry

*Type of thesis:* Bachelor thesis

*Supervisor:* Ing. Lukáš Košek

Department of Material testing in Research center Řež

*Abstract:* The concentration of oxygen in the coolant is a key parameter for nuclear safety as well as for managing component life in fast reactors cooled by heavy liquid metals. The oxygen sensor is an important part of corrosion tests in liquid lead because it is the amount of oxygen that determines the corrosion mode and the quality of the data obtained. The oxygen sensor is based on a solid  $ZrO_2$  electrolyte stabilized by  $Y_2O_3$  (YSZ), which selectively conducts oxygen ions. Two sensors, one used 5 months old and the second new, were characterized using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at temperatures of 400, 450, 500, 520 and 550 °C and oxygen concentrations of 1E-6, 1E-7 and 1E-8 wt. % O in lead melt. The correct function of the sensor was verified by comparison with the theoretical value of the voltage at a melt saturated with oxygen, when the sensor signal is given by the solubility of oxygen at the selected temperature. The resistances of the grains and grain boundaries of the ceramic membrane of the YSZ electrolyte were obtained from the impedance spectra. The activation energy of the charge carriers was obtained from their dependence on temperature. A potentially unreliable sensor shows an increase in impedance by one order of magnitude, the grain boundary ceases to be distinct in the impedance spectrum, and its activation changes for grains by 0.3 eV. It is not clear for grain boundaries what exactly is being measured, as the values decrease linearly at decreasing oxygen. When measuring the experiment, it turned out that each sensor has its own "fingerprint" and therefore needs to be measured before use and then monitored. Another finding was that the response of the fouled sensor slows down as the temperature increases. Observing the sensor over time showed that although the sensor is clogged, it shows values that might seem meaningful to us, but the question remains how much the actual amount of oxygen in the melt differs from what the sensor is showing us. The cause of sensor fouling is not entirely clear, and further work needs to be focused on the possibility of adsorption of electroactive substances, probably corrosion products that block charge transfer, or on the stability of the YSZ membrane.

*Key words:* Electrochemical impedance spectroscopy, oxygen sensors, lead cooled reactor, static tank, corrosion of structural materials

# Obsah

Obsah.....	8
1 Úvod .....	9
Teoretická část .....	11
2 Reaktory chlazené tekutými kovy .....	11
3 Koroze v tekutých kovech .....	12
4 Přehled některých koncepcí.....	13
4.1 SVBR – 100.....	13
4.2 ALFRED – Advance Lead Fast Reactor European Demonstrator .....	14
4.3 BREST – 300 .....	14
4.4 SSTAR (Small, sealed, transportable, autonomous reactor) .....	14
4.5 NewCleo.....	15
5 Konstrukční materiály pro LFR .....	15
5.1 Řízení koroze pomocí hladiny kyslíku .....	16
5.2 Měření koncentrace kyslíku v tekutých kovech .....	18
6 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) .....	20
6.1 Interpretace naměřených dat.....	21
6.1.1 Randlesova cela .....	22
6.1.2 Nyquistův diagram .....	22
6.1.3 Bodeho diagram .....	23
6.1.4 Konstantní fázový posun .....	23
6.1.5 Difúzní prvky (ohraničená a neohraničená difúze) .....	24
6.1.6 Neohraničený Warburg – W.....	24
6.1.7 Konečný Warburg – O .....	24
6.2 Prvky obvodu a jejich značení.....	25
6.3 Impedanční spektrum senzoru YSZ .....	25



Experimentální – praktická část .....	27
7 Popis aparatury a přístrojů .....	27
7.1 Senzor .....	27
7.2 Electrochemical Workstation Zahner IM6 .....	27
7.3 ZSimpWin 3.21 .....	27
7.4 Schéma zapojení senzorů a statických tanků .....	28
8 Zkušební matice .....	30
9 Postup měření .....	30
10 Zpracování výsledků, diskuze .....	32
10.1 Porovnání jednotlivých měření mezi sebou .....	32
10.2 Změna spekter při 520 °C .....	33
10.3 Indukce na senzoru 003 při 550 °C .....	34
10.4 Výpočet plochy senzoru A .....	34
10.5 Aktivační energie jednotlivých senzorů .....	35
10.6 Měření difúze kyslíku v olovu .....	37
10.7 Měření obou senzorů v čase při 520 °C 1E-8 hm. % O v Pb .....	38
10.8 Porovnání vypočtených hodnot s naměřenými hodnotami při nasyceném stavu....	40
10.9 Porovnání nového a starého senzoru .....	45
11 Závěr .....	46
12 Seznam literatury .....	48
13 Seznam zkratk a veličin .....	51
13.1 Zkratky .....	51
13.2 Veličiny .....	52
14 Příloha 1: Ellinghamův diagram [23] .....	53
15 Příloha 2: Tabulky naměřených hodnot pro jednotlivé senzory při různých podmínkách	

16	Příloha 3: Naměřená spektra senzorů s fitem.....	55
----	--	----

# 1 Úvod

Olovo je jeden z kandidátů na chladivo pro reaktory Generace IV. Jedná se o prvek podléhající oxidaci a zároveň velice snadno proniká do kovových materiálů. Oba tyto děje jsou nežádoucí a probíhají při různé koncentraci olova v kyslíku. Pro to, abychom se těmto reakcím vyhnuli, musíme udržovat v tekutém olovu koncentraci kyslíku mezi stabilitou oxidu železa a pod stabilitou oxidu olova. Tyto hranice závisí na provozní teplotě a popisuje je Ellinghamův diagram. K zajištění měření kyslíku se používají kyslíkové senzory pracující jako koncentrační článek s membránou z oxidu zirkoničitého s příměsí trojmocného yttria (YSZ) propustnou pro kyslíkové ionty, založené na obdobném principu jako např. lambda senzor ve spalujících motorech. Na těchto senzorech závisí kvalita experimentů v tekutém olovu a v budoucnu by měly být i využity pro měření kyslíku v reaktorech chlazených olovem. Studované senzory obsahují referenční systém Bi/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Požadavky na tyto senzory jsou přesnost, reprodukovatelnost, krátký čas reakce na změny provozních podmínek, velký rozsah provozní teploty a koncentrace kyslíku, omezený nebo žádný časový posun, dlouhá životnost, omezené rozdíly mezi jednotlivými senzory.

Pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie lze senzor zkoumat in-situ a lze tak i sledovat jeho chování v průběhu experimentu bez jeho přerušení. V případě kyslíkového senzoru lze v impedančních spektrech sledovat parametry keramické membrány a její rozhraní s tekutými kovy. Membrána je iontový vodič v tuhé fázi a jeho charakteristickou vlastností je exponenciální pokles odporu s teplotou. Z této závislosti lze např. určit aktivační energii nosičů náboje, případně studovat defekty v krystalové mříži.

V dosavadních výzkumech byl zkoumán vliv množství yttria v keramice na vodivost membrány, aktivační energie nosičů náboje při nízkých a vysokých teplotách. Fyzici se ve výzkumech zabývali, jakými ekvivalentními obvody lze impedanční spektrum fitovat na základě procesů, které v mono- i polykrystalickém YSZ probíhají. Pro možné využití v oblasti palivových článků je studium YSZ pomocí impedanční spektroskopie atraktivní, přesto stále není úplně teoreticky pochopeno a navržené ekvivalentní obvody na základě fyzikálního modelu vedení v tuhém elektrolytu často nesedí s experimentálními daty [1].

Cílem této práce je seznámení s principem měření kyslíku v tavenině olova a principem elektrochemické impedanční spektroskopie, proměřit matici dvou senzorů, starého a nového, při teplotách 400 – 550 °C a při koncentracích 1E-6 – 1E-8 hm.% O v Pb a při nasyceném stavu,

následné vyhodnocení spekter a porovnání parametrů ekvivalentních obvodů jednotlivých senzorů. Výstupem experimentálního měření by mělo být určení aktivační energie nosičů náboje a porovnání získaných dat mezi senzory a s odbornou literaturou.

## Teoretická část

### 2 Reaktory chlazené tekutými kovy

Rychlé reaktory chlazené tekutými kovy se řadí mezi reaktory IV. generace. Jednotlivými koncepcemi se zabývá fórum GIF (Generation IV. International Forum), Mezinárodní fórum pro IV. generaci reaktorů. Hlavními pilíři generace IV. jsou: udržitelnost, bezpečnost, ekonomika a odolnost proti šíření.

1. Udržitelnost: Systémy jaderné energetiky IV. generace budou poskytovat udržitelnou výrobu energie, která splňuje cíle čistého ovzduší a podporuje dlouhodobou dostupnost systémů a účinného paliva. Jaderné elektrárny budou minimalizovat množství jaderného odpadu a nakládání s ním, čímž zlepší ochranu veřejného zdraví a životního prostředí.

2. Ekonomika: Systémy jaderné energetiky IV. generace budou mít oproti jiným zdrojům energie jasnou nákladovou výhodu. Budou mít úroveň finančního rizika srovnatelnou s jinými energetickými projekty.

3. Bezpečnost a spolehlivost: Provoz jaderných energetických systémů IV. generace bude vynikat bezpečností a spolehlivostí. Systémy jaderné energetiky IV. generace budou mít velmi nízkou pravděpodobnost a stupeň poškození aktivní zóny reaktoru a eliminují únik radioaktivity při mimořádné události.

4. Odolnost proti šíření a fyzická ochrana: Systémy jaderné energie IV. generace zvýší jistotu, že jsou nejméně žádoucí cestou pro odklon nebo krádež materiálů použitelných pro zbraně, a zajistí zvýšenou fyzickou ochranu proti teroristickým činům.

GIF vybral pro další výzkum a vývoj šest reaktorových technologií: plynem chlazený rychlý reaktor (GFR), olovem chlazený rychlý reaktor (LFR), reaktor s roztavenou solí (MSR), sodíkem chlazený rychlý reaktor (SFR), superkritickou vodou chlazený reaktor (SCWR) a velmi vysokoteplotní reaktor [2].

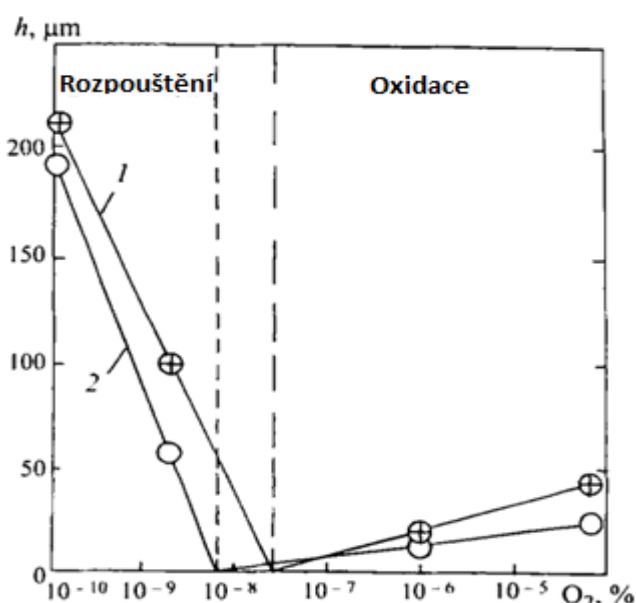
Z hlediska bezpečnosti se tekuté kovy jeví jako ideální chladivo z důvodu eliminace tlakové obálky, protože mají vysoký bod varu a nehrozí tak ztráta chladiva varem. Dále mají vysokou tepelnou vodivost, dostatečnou tepelnou kapacitu, nízký účinný průřez pro zachyt neutronů pro dobré množení paliva. Dosud se provozovaly zejména reaktory chlazené sodíkem, např. Phoenix, Superphoenix ve Francii, Monju a Joyo v Japonsku, BN-800, BN-600

a BN-350 v Rusku. BN-600 a BN-800 jsou jediné dva rychlé reaktory, které jsou v komerčním provozu. Nevýhodou sodíku je vysoká reaktivita s vodou i se vzduchem, kdy může tvořit až výbušnou směs. Naopak výhodou sodíku oproti olovu a vodě je poměrně nízká provozní teplota. Zlevnění investiční náročnosti SFR slibují těžké kovy jako je nízkotající eutektická slitina Pb-Bi a nebo čisté olovo. Tyto kovy jsou poměrně inertní [3]-[4]. Výhodami olova oproti sodíku, je např. cena, jednoduchá recyklace, omezení výskytu tzv. void, což je oblast s nižší hustotou, způsobující k lokální nárůst reaktivity, Olovo může tyto „bubliny“ také tvořit, ale ne v takové míře [5]. Další výhody jsou střední až rychlé spektrum, redukující odpad, transmutace radionuklidů s dlouhým poločasem rozpadu rychlými neutrony na radionuklidy s krátkým poločasem rozpadu, dále umožňující flexibilní regulaci výkonu a reaktory jsou poměrně kompaktní konstrukce bazénového typu, mají kompaktní zónu díky vlastnostem chladiva a samostínění, což je ideální pro SMR.

Nevýhodou slitin olova je malá odolnost konstrukčních materiálů proti korozi a erozi. Dále také nízká zkušenost s provozem těchto systémů, omezená pouze na ponorky třídy alfa s reaktory chlazenými Pb-Bi provozované v SSSR [6].

### 3 Koroze v tekutých kovech

Hlavní korozní mechanismus v tekutých kovech je přenos hmoty. Hnací silou je rozpustnost



Graf 1: Závislost tloušťky  $h$  korozní vrstvy (případně oxidový film) na ingotech vystavených působení toku olova s různým obsahem kyslíku v 3000-h testech při 550 °C. Převzato z [8].

prvků v tavenině kovu a její exponenciální závislost na teplotě. V horké větvi okruhu (zóna) dochází k nasycení cirkulujícího kovu – chladiva a následnému transportu a depozici v chladné části okruhu (parogenerátor). Zatímco rozpustnost legur oceli v sodíku je minimální, v těžkých tekutých kovech je rozpustnost prvků oceli (Fe, Cr, Ni) řádově vyšší. Další parametry ovlivňující korozní rychlost jsou teplotní rozdíl mezi studenou a horkou větví, rychlost proudění chladiva a přítomnost nekovových prvků. Základní metodou

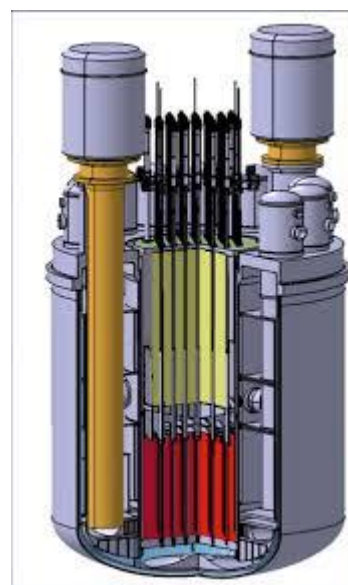
k omezení přenosu hmoty je udržování ochranné oxidické vrstvy na povrchu kovu řízeným přidavkem kyslíku, která zpomalí difuzi prvků z konstrukčního materiálu do chladiva [7]. Rizika této metody jsou – příliš mnoho kyslíku, díky čemu materiály rychle oxidují a hrozí riziko precipitace oxidu a následné ucpání okruhu nebo málo kyslíku, kdy hrozí lokalizované rozpouštění materiálu s rychlostí 100ky um / 1000h (viz. *Graf 1*). Řízení koroze pomocí kyslíku vede k znečištění chladiva korozními produkty. K omezení znečištění je možné použít ochranné povlaky termodynamicky stálých oxidů jako jsou  $\text{SiO}_2$  nebo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na reaktorovou nádobu nebo pokrytí paliva. Dlouhodobým cílem je vyvinout materiál, který by byl sám o sobě odolný působení olova bez nebezpečí delaminace a nebo poškození povlaku. Pro tento účel se vyvíjí feritické oceli s přidavkem Si, nové slitiny Fe-Cr-Al a austenitické oceli s přidavkem Al (AFA – alumina roming austenite), které přirozeně vytváří stabilní oxidické vrstvy do vysokých teplot. Kvalifikace těchto materiálů pro jaderné použití je dlouhodobý proces trvající desítky let. Proto se pro první demonstrační reaktory uvažuje využití stávajících materiálů na nižších parametrech, popř. vylepšených o ochranné povlaky [8].

My jsme se zaměřili více na LFR reaktor, tedy lead fast reaktor – olovem chlazený rychlý reaktor. Měl by mít mnoho aplikací včetně výroby elektřiny, vodíku a procesního tepla. Návrhy HLM reaktorů: ALFRED v Evropské unii, MYRRHA v Belgickém centru jaderného výzkumu (SCK-CEN), další koncepty se vyvíjí v Číně a Japonsku a BREST - 300 rychlý neutronový reaktor v Rusku [9].

## 4 Přehled některých koncepcí

### 4.1 SVBR – 100

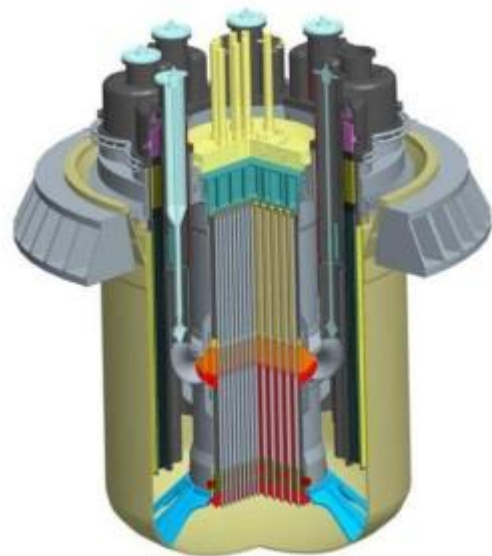
Jedná se o ruský olovem-bismutem chlazený rychlý reaktor o výkonu 100 MW. Provozní teplota by měla být přibližně 490 °C. Technologie reaktoru vychází ze zkušeností s reaktory pro pohon ponorek. Veškeré části primárního okruhu jsou v jedné reaktorové nádobě, která je umístěna v nádrži s vodou. Předpokládané využití tohoto reaktoru jsou malé regionální lokality. Životnost tohoto reaktoru by měla být 60 let [10].



Obrázek 1: SVBR – 100.  
Převzato z [10].

#### 4.2 ALFRED – Advance Lead Fast Reactor European Demonstrator

Jedná se o demonstrační olovem chlazený rychlý reaktor, který se měl původně začít stavět v roce 2017 a do provozu měl být uveden roce 2025. Reaktor by měl být umístěný v areálu ICN (Institut pro jaderný výzkum) v Mioveni. Jako palivo by se měl používat MOX (Mixed Pu-U Oxides), obsahující 17 % plutonia. Jedná se o přepracované palivo ze současného jaderného odpadu. Provozován by měl být přibližně při teplotě 550 °C. Předpokládaným tepelným výkonem je 300 MWt a elektrický výkon 150 MWt [11].



Obrázek 2: ALFRED. Převzato z [11].

#### 4.3 BREST – 300

Ruský reaktor bazénového typu s předpokládaným výkonem 300 MW. V bazénu je aktivní zóna s reflektory a regulačními tyčemi, parogenerátory, čerpadla, zařízení pro doplňování paliva a zařízení je v ocelo-betonovém obalu. Provozní teplota by měla být v rozsahu 420–540 °C. Palivem by měl být nitrid ochuzeného uranu smíchaný s plutoniem a minoritními aktinidy. Mělo by se jednat o přepracované ozářené palivo, kdy by měly být



Obrázek 3: BREST-OD-300. Převzato z [13].

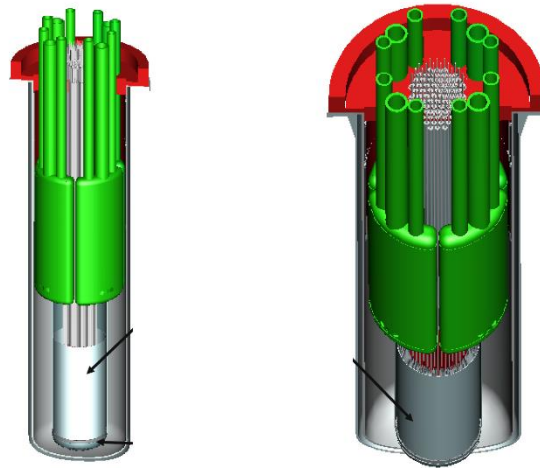
odstraněny pouze štěpné produkty (krom Pu a minoritních aktinoidů) ze směsi. Přepracovací zařízení je umístěno společně s reaktorem [12], [13].

#### 4.4 SSTAR (Small, sealed, transportable, autonomous reactor)

Jedná se o reaktor vyvíjený ve Spojených státech amerických, který byl měl být malý, snadno přepravitelný, s rychlým spektrem neutronů a schopný autonomně sledovat zátěž s minimálním zásahem operátora. Dále by se měly dát vzdáleně detekovat poruchy reaktoru.



Cílená životnost jádra by měla být 15–30 let a uran v palivové kazetě by poté mělo být možné vyměnit. Výkon reaktoru by měl být 20 MW. Reaktor by měl být používán v místech s omezenou průmyslovou infrastrukturou pro větší stabilitu sítě [12], [14].



Obrázek 4: SSTAR. Převzato z [14].

#### 4.5 NewCleo

Jedná se o novou společnost založenou v září 2021 a zabývající se návrhem a stavbou jaderných reaktorů chlazených olovem s palivem MOX. Nejaderný elektrický prototyp, se spolupráci ENEA, by měl být postaven v italském Brasimone do roku 2026. Malé modulární reaktory s výkonem 30 MWe by měly být stavěny přímo v závodě. Předpokládaný rok zpuštění je 2030 Malý reaktor by měl mít výkon 200 MWe a jeho vnitřní nádoba by měla mít tvar amfory. Předpokládaná doba zpuštění pro tento typ reaktoru je 2032 [15].

## 5 Konstrukční materiály pro LFR

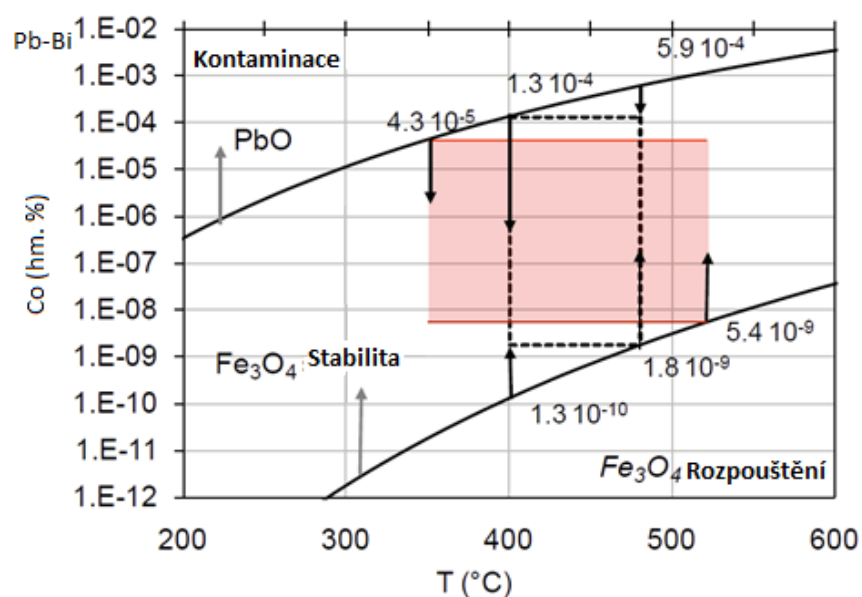
Ze stávajících materiálů se jako nejvhodnější pro použití v tekutých kovech jeví austenitická nerezová ocel, popř. ferriticko-martenzitická ocel 9Cr-1Mo. Austenit je intersticiální tuhý roztok uhlíku a železa  $\gamma$  [16]. Krystalová mřížka je plošně centrovaná krychlová struktura (FCC), ve které je 8 atomů železa v rozích krychle a 6 atomů uhlíku v ploše každé stěny. Strukturu zajišťují tzv. austenitické prvky: nikl, mangan, dusík, uhlík [17]. Nelze vytvrdit teplem, obvykle nemagnetická, ale magnetičnosti lze dosáhnout zchlazením, lehce se čistí, jednoduchá tvárnost a svařovatelnost, extrémně odolá proti korozi. Tato ocel obsahuje Cr, který jim dává výbornou korozní odolnost a Ni pro stabilizaci FCC krystalové struktury, tím

získají vynikající mechanické vlastnosti a odolnost proti křehkému lomu. Vystavení austenitických nerezových ocelí kapalnému olovu s nízkou koncentrací kyslíku vede k selektivnímu vyluhování rozpustných legovacích prvků a feritizaci rozpuštěných zón. Poté proniká olovo hlouběji do oceli [18]-[19].

Kvůli odolnosti proti teplotnímu stárnutí se využívají oceli se sníženým obsahem uhlíku, např. 316L (18% Cr, 10% Ni, 2% Mo) za cenu nižší pevnosti. Při teplotě vyšší nad 480 °C klesá pevnost (dochází k tečení (creep) kovu) a podléhají plastické deformaci. Další nevýhodou je tendence FCC mřížce k radiačně indukované deformaci, čímž se limituje jejich použití jako pokrytí paliva. K odstranění těchto potíží byla vyvinuta F-M ocel 9Cr-1Mo, kde korozní vlastnosti zajišťuje 9% Cr, dále mají dobrou pevnost a lze je použít až do 600 °C. Jemnozrnná BCC struktura s karbidy Mo, V, Nb má výbornou odolnost proti radiačně indukované deformaci. 9Cr oceli v oxidujícím korozním prostředí, jako je voda, superkritická voda, CO<sub>2</sub> i v tekutých kovech, trpí na oxidaci. Dále jsou náchylné ke křehkému lomu v těžkých tekutých kovech (LME – liquid metal embrittlement). Kompromisní řešení je austenitická ocel stabilizovaná Ti ocel 15-15Ti (15 % Cr, 15% Ni, 2% Mo), která si zachovává jak dobře mechanické vlastnosti tak odolnost proti radiačnímu poškození [20].

## 5.1 Řízení koroze pomocí hladiny kyslíku

Pro omezení koroze je třeba udržovat koncentraci kyslíku v chladivu v poměrně úzkém rozmezí – shora omezeném rozpustností kyslíku a zdola stabilitou oxidů Fe.



Graf 2: Kyslíková specifikace pro Pb-Bi. Převzato z [21].

Kyslík reaguje s olovem a za tvorby oxidu:



Oxidy prvků tvořící ocel – Fe, Cr, Ni, Mn – jsou termodynamicky stálejší, a proto tvoří oxidy při nižších koncentracích kyslíku než Pb. Pořadí stability oxidů v závislosti na teplotě a parciálním tlaku kyslíku znázorňuje Ellinghamův diagram (*Příloha 1*). Diagram byl vytvořen Haroldem Ellinghamem v roce 1944. Graficky zobrazuje, že termodynamická proveditelnost reakce závisí na změně Gibbsovy volné energie  $\Delta G$ ,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

kde  $\Delta H$  je změna entalpie,  $T$  je teplota v Kelvinech a  $\Delta S$  je změna entropie. Záporná hodnota  $\Delta G$  znamená, že reakce probíhá spontánně a je exotermická. Pro porovnání prvku je změna  $G$  přepočítaná na 1mol kyslíku [22]. Prvky jako Al, Si ve spodní části, s nejvyšší zápornou  $\Delta G$  tvoří nejstabilnější oxidy. Oceli se chrání oxidem Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proto je Cr hlavní protikorozní legura, ve skutečnostech ale často tvoří směsný oxid s Fe a Mn. Proto je cílem řízení kyslíku udržovat hladinu kyslíku v systému nad stabilitou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. K omezení rychlosti oxidace bývá horní hranice pod stabilitou oxidů Ni. Z *Graf 2* je patrné že se zvyšující se teplotou v zóně a se zvyšujícím se rozdílem tepla se pracovní „kyslíkové okno“ zužuje cca 1E-8 do maxima 1E-6 hm.% O. Což klade zvýšené nároky na měření kyslíku v chladivu [21].

Chladivo, tavenina olova, je před oxidací chráněno krycím plynem, v sovětských ponorkových reaktorech se používalo He [6], v experimentálních zařízeních Ar. Koncentrace kyslíku v tavenině je dána rovnováhou H<sub>2</sub> a vodní páry její hladinou. Systém řízení kyslíku se pak skládá ze zařízení pro přenos hmoty, často jen volná hladina taveniny, a elektrochemických kyslíkových senzorů ponořených do kapalné fáze.

Kyslík lze dodávat přímým vstřikováním směsi plynu, např. Ar-10% O<sub>2</sub>, do proudu nosného plynu přivedeného nad hladinu tekutého kovu, u experimentálních zařízení se často používá přídavek vodní páry do proudu nosného plynu. Smícháním s inertním nosným plynem nebo řízením parciálního tlaku směsi vody a vodíku v ochranném plynu.

Další metoda spočívá v rozpouštění oxidů olova PbO v tuhé fázi, ve formě pelet, přes které proudí tekutý kov.

Nadbytek kyslíku lze snížit přídavkem Ar-6%H<sub>2</sub> [23].

Měření kyslíku probíhá elektrochemickým senzorem, který je nejvhodnější pro online, kontinuální měření a regulaci. Hlavní požadavky na kyslíkový senzor jsou: přesnost, reprodukovatelnost, krátký čas reakce na změny provozních podmínek, velký rozsah provozní

teploty a koncentrace kyslíku, omezený nebo žádný časový posun, dlouhá životnost, omezené rozdíly mezi jednotlivými senzory [20].

## 5.2 Měření koncentrace kyslíku v tekutých kovech

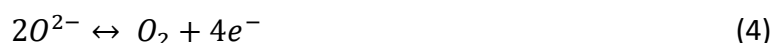
Elektrochemický senzor na měření kyslíku v tavenině kovu je založený na obdobném principu jako jsou lambda sondy pro měření zbytkového kyslíku ve výfukových plynech spalovacích motorů.

Keramická membrána odděluje dva poločlánky: referenční systém se známou koncentrací kyslíku, od měřené taveniny kovu.

Reakce na referenci:



Měřený systém



Nernstova rovnice definuje vztah mezi potenciálem kovové elektrody a aktivitou jejich iontů v roztoku u jejího povrchu. Byla odvozena Walther Hermanne Nernstem a Kurtem Petersem. Pro děj



platí následující rovnice:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \quad (6)$$

kde  $E$  je elektrodový potenciál,  $E^\circ$  je standardní elektrodový potenciál,  $R$  je molární plynová konstanta,  $T$  je teplota v kelvinech,  $z$  je počet vyměněných elektronů,  $a$  je aktivita redukované či oxidované formy a  $F$  je Faradayova konstanta.

Na referenční elektrodě známe aktivitu kyslíku ( $a_{O, ref}$ ) a na pracovní elektrodě ( $a_{O, p}$ ) lze vypočítat dle rovnice [24]

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{O, ref}}{a_{O, p}}. \quad (7)$$

Z elektrochemického hlediska lze kyslíkový senzor charakterizovat následující rovnicí:



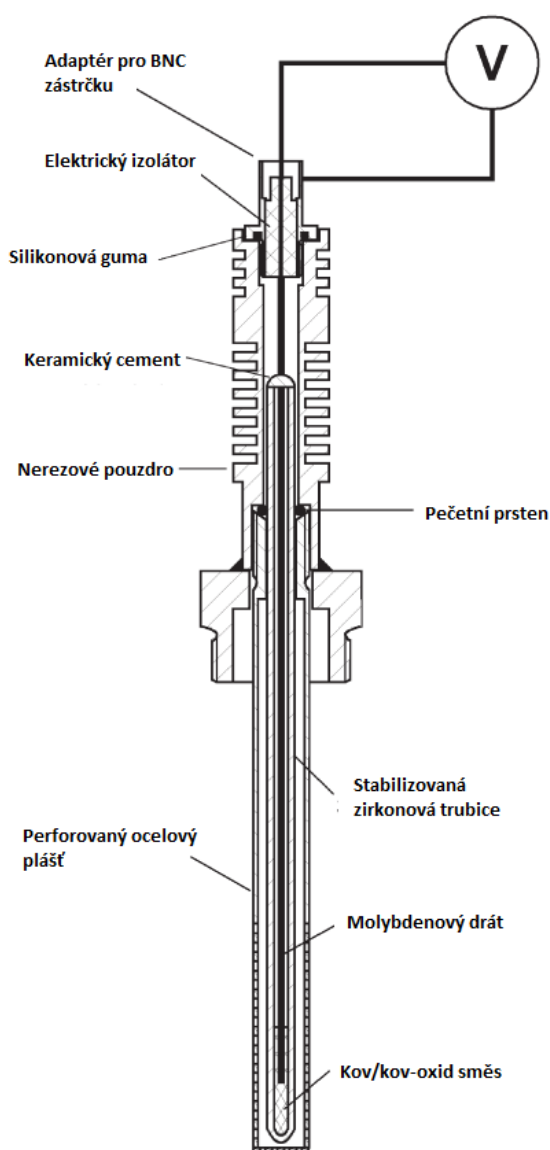
Další referenční systémy: Pt/vzduch, Fe/FeO, In/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/Cu<sub>2</sub>O, Ni/NiO a Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Využívá specifické vodivosti pevného zirkoniového elektrolytu pro kyslíkové ionty. Vodivost  $ZrO_2$  se zvyšuje stabilizací pomocí přísadky  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ . Je používán pro vysokou vodivost kyslíkových iontů, nízkou tepelnou vodivost a odolnost proti korozi. Je průmyslově vyráběn jako jeden z nejdůležitějších keramických elektrolytů v pevných oxidových člancích – široce dostupný.

Pevné elektrolyty jsou propustné pouze pro specifické ionty kyslíku, které procházejí pevnou látkou ze strany s vysokou koncentrací na stranu s nízkou koncentrací. Navíc ještě musí mít dostatek tepelné energie pro přechod. Kyslíkové ionty se pohybují přesakováním mezi ionty s volným kyslíkem. Energie potřebná ke skoku se redukuje stabilizací krystalové struktury  $ZrO_2$  pomocí přidání 8-18% yttria.

Na Obrázek 5 můžeme vidět senzor, který je tvořen trubičkou z YSZ a ve spodní části naplněn směsí  $Bi/Bi_2O_3$ . Do této trubičky je vložen molybdenový drát (referenční elektroda). Trubička je zasypaná inertním  $Al_2O_3$  a zalita cementem. Kyslíkový senzor je napojen na voltmetr [25].

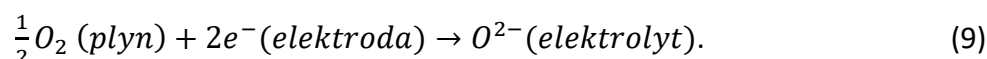
V rámci skupiny oxidu zirkoničitého nejlepšími kyslíkovými iontovými vodiči jsou dopované zirkoniové keramiky, ve kterých je koncentrace dopantu blízko minimální koncentraci potřebné k úplné stabilizaci kubické krystalové struktury. Čím menší je poloměr kationtu dopantu  $Zr^{4+}$ , tím větší je kyslíková vodivost. Kvůli zabránění přeměnění z vysoce vodivé kubické struktury do méně vodivé



Obrázek 5: Schematické znázornění elektrochemických senzorů vyvinutých ve FZK pro měření kyslíkové potenciál v kapalných slitinách olova. Snímač s kov/oxid kovu ( $Bi/Bi_2O_3$ ) referenčním systémem. Převzato z [25].

tetragonální nebo romboedrické se zkoumá přidání druhého dopantu, jako je například  $Ce^{4+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ . Vyznačuje se perovskitovým typem  $LaGaO_3$  a je lepší vodivou keramikou než stabilizovaný oxid zirkoničitý. Takto stabilizovaný senzor je přesnější i při nižších parciálních tlacích kyslíku. Proto probíhá mnoho výzkumů, ohledně dopujícího kationtu [26].

Nevýhodou je, že z experimentů je známo, že při nižších parciálních tlacích kyslíku neměří úplně přesně. Pracovní teplota senzoru nemůže být nízká, neboť při nižší teplotě může být iontová vodivost pevného elektrolytu nedostatečná a přenos náboje elektroda-elektrolyt je nízký. Doba odezvy senzoru je ovlivněna iontovou vodivostí



Proto se výstupní signál snímače může při nízké teplotě lišit od teoretického signálu odvozeného z Nernstovy rovnice [27].

V důsledku usazování nečistot a oxidu na povrchu senzoru dochází postupně k jeho poškození a k nesprávnosti měření, a proto musí být senzory měněny [24].

## 6 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Elektrochemická impedanční spektroskopie je kvalitativní potenciometrická metoda ke studiu elektrochemického systému in-situ, pro jednoduchou aplikaci se hodí k charakterizaci kyslíkových senzorů. Princip metody spočívá ve vložení střídavého napětí o dostatečně malé amplitudě a měření proudové odezvy. Vložené napětí je natolik malé, že nezmění chování elektrodového systému. Poskytuje komplexní popis elektrochemického chování zkoumaného systému. Naměřené spektrum se fituje el. modelem zkoumaného systému, tzv. ekvivalentním obvodem složeným z elektrických prvků.

Na elektrodu je vkládáno napětí a následně je změřena proudová odezva dle Ohmova zákona. Měřený odpor systému je frekvenčně závislý, díky střídavému proudu, a značíme ho impedance.

Základním zákonem pro elektrické systémy je Ohmův zákon

$$I = \frac{U}{R}, \quad (10)$$

kde  $R$  je rezistivita,  $I$  je proud a  $U$  je napětí. EIS nemůže být jednoduše vyjádřena pouze přes Ohmův zákon, kvůli časové závislosti a vztahu mezi napětím a proudem. Impedancí poté vyjádříme pomocí komplexního zápisu

$$Z = R + iX, \quad (11)$$

kde  $R > 0$  je rezistence [ $\Omega$ ],  $X > 0$  je reaktance [ $\Omega$ ] a  $i = \sqrt{-1}$  je imaginární část.

$$I = C \frac{dU}{dt} \quad (12)$$

$$U = L \frac{dI}{dt} \quad (13)$$

kde  $C$  je kapacitance (kapacitní odpor) a  $L$  je indukčnost (indukční odpor).

$$Z_C = \frac{-i}{\omega C}, \quad (14)$$

kde  $C$  je kapacita a  $\omega$  je úhlová frekvence.

V případě harmonického proudu a napětí platí vztahy:

$$I = I_{max} e^{i\omega t}, U = U_{max} e^{i(\omega t + \phi)}, \quad (15)$$

Kde  $\phi$  je fázový posun napětí vůči proudu a poté impedanci vyjádříme z Ohmova zákona [28]

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_{max}}{I_{max}} e^{i\phi}. \quad (16)$$

Paralelní zapojení impedance

$$Z = (Z_1^{-1} + Z_2^{-1} + Z_3^{-1})^{-1} = \frac{Z_1 Z_2 Z_3}{Z_2 Z_3 + Z_1 Z_3 + Z_1 Z_2} \quad (17)$$

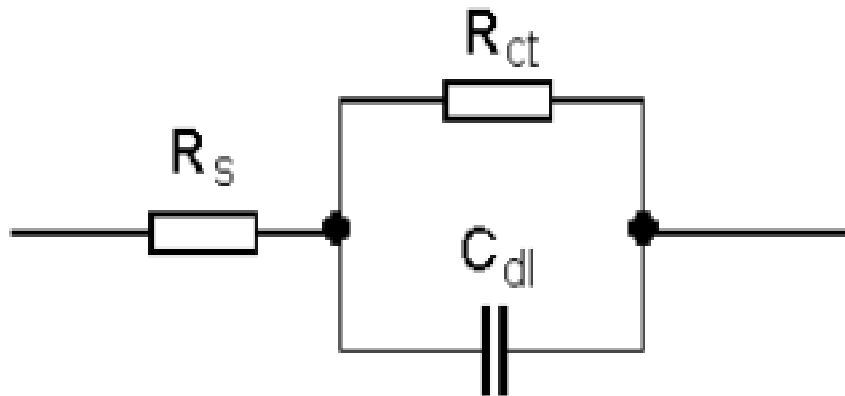
Sériové zapojení impedance

$$Z = Z_1 + Z_2 + Z_3 = (R_1 + R_2 + R_3) + i(X_1 + X_2 + X_3). \quad (18)$$

## 6.1 Interpretace naměřených dat

Při interpretaci naměřeného spektra se hledá ekvivalentní obvod, popisující fyzikálně-chemické procesy probíhající ve studovaném systému a naměřená data jsou proložena křivkou popsanou rovnicí odpovídající uvedenému modelu. Jednotlivé prvky by měly mít svou fyzikální interpretaci a výsledný obvod by měl mít co nejméně prvků. Systém je popsán pomocí elektrického zapojení obsahujícího elektrické prvky, které nahrazují skutečný děj probíhající na fázovém rozhraní elektroda-elektrolyt. Některé prvky jsou typické pouze pro elektrochemii, např. Warburgova impedance zahrnující difuzní procesy [29].

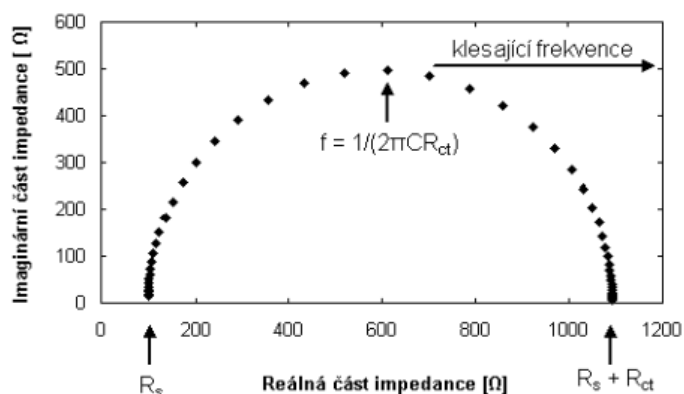
### 6.1.1 Randlesova cela



Obrázek 6: Schématické znázornění elektrického obvodu pro Randlesovu celu, kde  $R_s$  je odpor roztoku,  $R_{ct}$  odpor k přenosu náboje a  $C_{dl}$  je kapacita elektrické dvojvrstvy. Převzato z [29].

Nejjednodušší model je Randlesova cela popisující Helmholtzův model elektrické dvojvrstvy na rozhraní elektroda-roztok. Odpor elektrolytu je vyjádřen prvkem  $R_s$  sériově připojeným k paralelní kombinaci kondenzátoru  $C_{dl}$  modelující kapacitu dvojvrstvy a  $R_{ct}$  jako odporu proti přenosu náboje. Pro vysoké frekvence se kondenzátor chová jako vodič, celková impedance je dána pouze odporem  $R_s$ . Pro nízké frekvence se chová jako izolant. Celková impedance je dána součtem  $R_s$  a  $R_{ct}$ . Impedance rezistoru se s frekvencí nemění a fázový posun napětí a proudu je  $0^\circ$ . Kapacitance kondenzátoru je na frekvenci závislá a fázový posun napětí a proudu je  $90^\circ$ . Reálná i imaginární část impedance jsou si ve všech frekvencích rovny [29].

### 6.1.2 Nyquistův diagram



Graf 3: Nyquistův graf pro Randlesovu celu. Převzato z [29].

Pro grafické naměřených dat zobrazení používáme nejčastěji Nyquistův graf, který lze získat vynesemím kladné reálné impedance na osu x a záporné imaginární impedance na osu y. U nejběžnějších obvodů lze parametry číst přímo z grafu. V Nyquistově digramu vodivost



roztoku ( $R_s$ ) způsobí posun kruhu po ose x a odpor k přenosu náboje mění ( $R_{ct}$ ) velikost půlkruhu.

### 6.1.3 Bodeho diagram

V Bodeho diagramu vynášíme imaginární složku proti frekvenci, která je vynášena v logaritmickém měřítku, anebo se vynáší fázový posun proti frekvenci [29]. Vlastně se tedy jedná o dva grafy v jednom. Na ose x je pouze frekvence v logaritmickém měřítku a na ose y jsou fázový posun a impedanční modul v logaritmickém měřítku, který se spočítá dle následujícího vzorce

$$Z_{mod} = \sqrt{Z_{real}^2 + Z_{img}^2}. \quad (18)$$

Výhodou tohoto typu grafu je, že informace jsou dobře čitelné díky frekvenci a fázovému posunu, ale pro pochopení jednotlivých komponentů je jednodušší Nyquistův diagram.

### 6.1.4 Konstantní fázový posun

Postupným zkoumáním systému se zjistilo, že pozorovaný graf je obloukem kružnice, jejíž střed je v určité vzdálenosti pod osou x, tuto vzdálenost nazýváme konstantní fázový posun. Vysvětlením je, že některá vlastnost systému není homogenní nebo že existuje určitá distribuce hodnoty některé fyzikální vlastnosti systému. Matematicky to lze vyjádřit jako

$$\frac{1}{Z} = Y = Q^0(j\omega)^n, \quad (19)$$

Kde  $Q^0$  [ $S \cdot s^n$ ] má číselnou hodnotu admitance ( $1/|Z|$ ) při  $\omega = 1$  rad/s. Důsledkem této rovnice je, že fázový úhel je nezávislý na frekvenci a má hodnotu  $-(90 \cdot n)$  stupňů [30].

Charakteristickým rysem CPE je mocninný zákon závislý na frekvenci kapacitní a odporové složky admitance. Admitance  $Y^*$  prvku s konstantní fází CPE je dána vztahem:

$$Y^* = A\omega^n + jB\omega^n, \quad (20)$$

kde  $A$  a  $B$  jsou konstanty.

CPE se obvykle přidává do obvodu paralelně s odporem  $R$  (omezení nízkofrekvenčního stejnosměrného odporu vzorku) a kapacitou  $C$  (limitní vysoká frekvence odporu vzorku). Poté takový obvod nejlépe vystihuje typickou odezvu impedance iontových vodičů v tuhé fázi

(„hopping conductor“) na vysokých frekvencích. Tento jev byl v roce 1977 vysvětlen Jonscherovým univerzálním zákonem o dielektrické odezvě [31].

V případě, že  $n = 1$ , poté se jedná o stejnou rovnici jako pro impedanci kondenzátoru a tedy  $Q^0 = C$ . Je-li  $n$  blízké 1, CPE se podobá kondenzátoru, je konstantní, ale fázový úhel není  $90^\circ$  na všech frekvencích. V některých případech lze kapacitu vypočítat pomocí  $Q^0$  a  $n$ . Blíží-li se hodnota  $n = 0,5$  je třeba zvážit difúzní prvek [30].

### 6.1.5 Difúzní prvky (ohraničená a neohraničená difúze)

V difúzním prvku, Warburgově impedanci, impedance závisí na frekvenci: ve vysokých frekvencích je Warburgova impedance malá, jelikož difúzní reaktanty se nemusí pohybovat příliš daleko. Čím je frekvence vkládaného signálu nižší Warburgova impedance roste, protože reaktanty musí difundovat na větší vzdálenost. Na Nyquistově grafu se Warburgova impedance jeví jako diagonální čára se sklonem  $45^\circ$ . Na Bodeově grafu vykazuje Warburgova impedance fázový posun  $45^\circ$  [30].

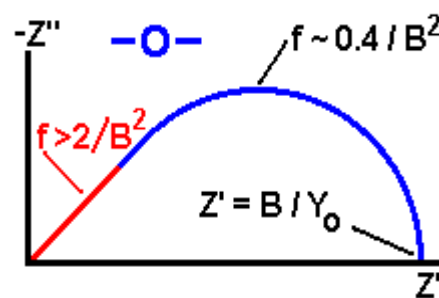
### 6.1.6 Neohraničený Warburg – W

Jedná se o nejrozšířenější difúzní prvek. Lze použít k modelování polonekonečné lineární difúze, tedy neomezené difúzi k velké rovinné elektrodě. Záleží pouze na lineární vzdálenosti od elektrody. Úhel  $45^\circ$  je nezávislý na frekvenci a CPE je konstantní. Jedná se o jedinečný prvek mezi CPE, protože reálná s imaginární složkou jsou stejné na všech frekvencích a obě závisí na [30]

$$\frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (21)$$

### 6.1.7 Konečný Warburg – O

Jedná se o velice užitečný model pro difúzi, pokud je o difuzi na omezenou vzdálenost, typicky tenký film. Pomocí prvku O lze např. sledovat rychlost koroze, která je často omezena difúzí kyslíku přes povlak nebo pasivní vrstvu. V Graf 4 můžeme vidět přibližný vzhled Nyquistova grafu pro prvek O, kde  $B$  je konstanta související s tloušťkou filmu  $\delta$  a difúzním koeficientem  $D$ ,  $Y_0$  lze použít k výpočtu



Graf 4: Nyquist graf pro prvek O. Převzato z [30].





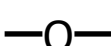
koeficientu difúze pro mobilní druhy ve filmu, povlaku. Červená oblast má stejnou závislost jako konečný Warburg.  $B$  lze vypočítat ze vztahu

$$B = \frac{\delta}{\sqrt{D}} \quad (22)$$

Dalším obvodovým prvkem je  $G$  – Gerischer obvodový prvek vypadající podobně jako  $O$ . Prvek má různá uplatnění, často se používá pro následné reakce. Pro náš případ ho nebudeme uvažovat.

## 6.2 Prvky obvodu a jejich značení

Tabulka 1: Uvažované prvky elektrického obvodu. Převzato z [29].

Prvek	Symbol	Vztah
Rezistor, $R$		$Z_R = R$
Kondenzátor, $C$		$Z_C = \frac{-i}{\omega C}$
Konstantní fázový posun, $Q$ (CPE)		$Z_Q = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}$
Ohraničený Warburg, $W$		$Z_W = \frac{1}{Y_0\sqrt{j\omega}}$
Neohraničený Warburg, $O$		$Z_O = \tanh \frac{B\sqrt{j\omega}}{Y_0\sqrt{j\omega}}$

## 6.3 Impedanční spektrum senzoru YSZ

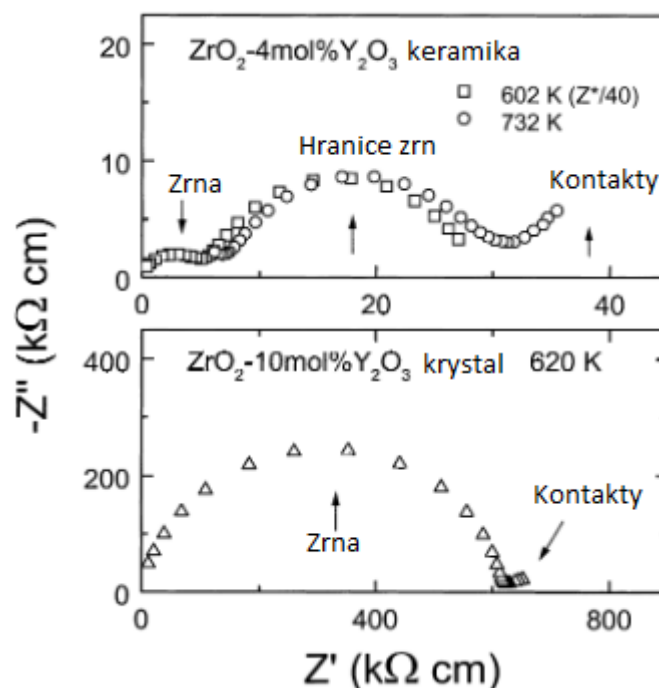
Jelikož je senzor ponořen v tekutém olovu, je odpor elektrolytu  $R_s$  zanedbatelný a téměř dokonale vodivý. Odpor se tedy bude blížit 0. Typický ekvivalentní obvod vodivé keramiky popsal Bauerle. Spektrum membrány YSZ se skládá ze tří časových konstant, ve vysokých frekvencích to je impedance zrn, ve středních frekvencích impedance hranic zrn a v nízkých frekvencích se jedná o kontakty, rozhraní mezi keramikou a taveninou kovu. Tento ekvivalentní obvod byl se skládal ze sériové kombinace [32]

$$(RC)(RC)(RC). \quad (23)$$

Typickou frekvenční závislost impedance tuhých elektrolytů později vysvětlil Almond jako vedení v komplexních vodičích skládajících se ze sítě odporů a kondenzátorů (vodivých zrn a překážek v podobě hranic zrn). V nízkých frekvencích, kde  $\omega C \ll R^{-1}$  lze kondenzátory

považovat za prvky s otevřeným obvodem a v elektrické odpovědi dominují samotné odpory. Jedná se o frekvenčně nezávislou vodivost na velké vzdálenosti. Ve vysokých a středních frekvencích, kde se  $\omega C$  blíží  $R^{-1}$ , je vidět, že všechny odezvy sítě konvergují k charakteristice rozptylu mocninného zákona vodivosti s frekvencí [33].

Z Graf 5 lze vidět, že odpory elektrolytu YSZ závisí na teplotě a koncentraci  $Y_2O_3$ . Optimální množství 8 hm. %, které používáme i my [34].



Graf 5: YSZ senzorů při různé koncentraci  $Y_2O_3$ . Převzato z [34].

Analýza ekvivalentních obvodů impedančních dat pro YSZ dokázala, že při středních frekvencích dochází k relaxaci dipólu pro dosažení daleké vzdálenosti kyslíkových iontů. Dipóly či větší shluky vznikají spojením substitučních iontů  $Y^{3+}$  s vakancemi oxidových iontů. Hodnota odporu pro relaxaci dipólu má podobnou aktivační energii jako odpory spojené s vodivostí na velké vzdálenosti přes hranice zrn i samotných zrn, neboť oba procesy souvisí s migrací oxidových iontů. Přibližná aktivační energie je 1,1 eV [31].

## Experimentální – praktická část

### 7 Popis aparatury a přístrojů

#### 7.1 Senzor

Senzor byl vyroben v Centrum výzkumu Řež z komerční keramické trubičky FRIALIT FZY od firmy FRIATEC AG. Jedná se o  $ZrO_2$  částečně stabilizovaný 8%  $Y_2O_3$ , vyroben z čistého  $ZrO_2$ , odolný vůči vysokým teplotám, korozi, vhodný jako iontový vodič pro měření koncentrace kyslíku. Tato trubička byla naplněna 1,3 g  $Bi_2O_3$ . Vnější průměr senzoru je 6 mm, celková délka je 50 cm a plocha vodivé části vnitřní elektrody je 1,9 cm<sup>2</sup>. Pro experiment byly použity dva senzory: Senzor 001 (5 měsíců starý) a Senzor 003 (nový).

#### 7.2 Electrochemical Workstation Zahner IM6

Přístroj je programovatelný potenciostat s generátorem signálu a frekvenčním analyzátozem pro měření impedanční spektroskopie a dalších elektrochemických metod, jako cyklickou voltometrii, kapacitní a potenciometrické měření, polarizační křivky, elektrochemickou analýzu šumu, aplikace s vysokým proudem a další. Přístroj má vlastní program na ovládání.

#### 7.3 ZSimpWin 3.21

ZSimpWin je software, pomocí kterého lze vyhodnocovat impedanční data. Program umožňuje vykreslení spektra, jeho fitování pomocí různých ekvivalentních obvodů a zpětné simulování spektra pomocí dat z fitů.

## 7.4 Schéma zapojení senzorů a statických tanků



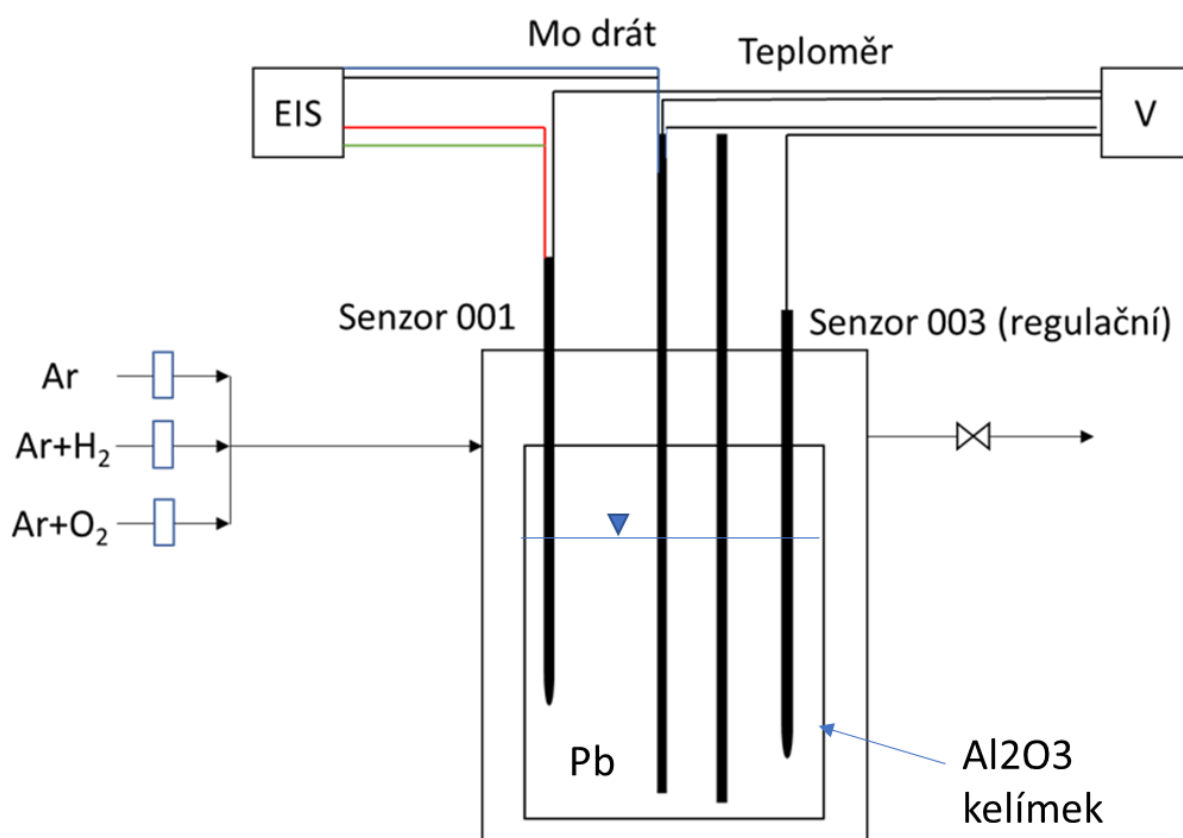
Obrázek 7: Aparatura použitá pro měření



Obrázek 8: Statický tank po připojení přístroje Zahner IM6 k Senzoru 001

## 7.5 Popis aparatury

Senzor je umístěn do hermeticky těsného tanku, ve kterém je keramický kelímek s taveninou Pb. Tank se inertizuje krycím plynem Ar čistoty 6.0. Pomocí systému řízení lze pak měnit teplotu elektronickým regulátorem teploty a koncentraci kyslíku pomocí přídavku Ar-6 % H<sub>2</sub> a nebo Ar-10 % O<sub>2</sub> do čistého Ar. Průtok plynu je řízený hmotnostním regulátorem MFC (modrá krabička na schémata). Napěťový signál senzoru se měří vůči molybdenovému drátu pomocí převodníku Greisinger XY s vysokým vnitřním odporem 10<sup>12</sup> Ω a slouží jako vstup pro řízení koncentrace kyslíku v tavenině pomocí složení krycího plynu nad hladinou taveniny.



Obrázek 9: Schéma statických tanků a EIS připojeného k senzoru 001 modrý a černý vodič (WE a S) byl připojen k molybdenovému drátu a zelený s červeným vodičem (RE a CE)

## 8 Zkušební matice

Tabulka 2: Předpokládané schéma měření

hm.% O v Pb	400 °C	450 °C	500 °C	520 °C	550 °C
1E-06	S 001	S 001	S 001	S 001	S 001
	S 003	S 003	S 003	S 003	S 003
1E-07	S 001	S 001	S 001	S 001	S 001
	S 003	S 003	S 003	S 003	S 003
1E-08	S 001	S 001	S 001	S 001	S 001
	S 003	S 003	S 003	S 003	S 003

## 9 Postup měření

Do keramického kelímku z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bylo vloženo čisté olovo. Kelímek byl vložen do statického tanku a utěsněn, poté byl vyvákuován a tuhé olovo bylo roztaveno. Následně byly vsunuty do roztaveného olova kyslíkové senzory. Systém byl po roztavení olova nasycen O a senzor 001 ukazoval 121 mV a senzor 003 ukazoval 126 mV. Systém byl ohřátý na 400 °C a pomocí přidávání Ar, Ar+H<sub>2</sub> a Ar+O<sub>2</sub> bylo dosaženo koncentrace kyslíku 1E-06 hm. % O v Pb. Dle Obrázek 9 byl připojen přístroj Zahner IM6 k senzoru 001, kde modrý a černý vodič (WE a S) byl připojen k molybdenovému drátu a zelený s červeným vodičem (RE a CE) byly připojeny k senzoru. Při tomto zapojení RE a S měří potenciál na elektrodách a CE a WE vkládají napětí na elektrody. Spektrum bylo změřeno v rozsahu 2 MHz – 50 mHz a amplitudou 5 mV.

Z naměřených dat bylo v programu ZSimpWin 3.21 vytvořené spektrum, které bylo fitováno následujícími obvody:

$$(RQ)(RQ)(RQ)(RQ) \quad (24)$$

Poté byl obsah kyslíku snížen na 1E-07 hm. % O v Pb a po ustálení, kdy jsou oba senzory ve shodě, bylo změřeno další spektrum při jiné koncentraci kyslíku a zpracováno stejně jako v předchozím případě. Zbylá měření byla pro oba senzory shodná a byla provedena dle schématu v Tabulka 3.



Tabulka 3: Schéma měření pro Senzor 001 a Senzor 003

Senzor 001/Senzor 003									
Teplota [°C]	400			450			500		
O hm. %	1,E-06	1,E-07	1,E-08	1,E-06	1,E-07	1,E-08	1,E-06	1,E-07	1,E-08
Datum měření	03.01.2023	03.01.2023	04.01.2023	12.01.2023	10.01.2023	11.01.2023	06.01.2023	05.01.2023	04.01.2023
Amplituda [mV]	5	5	5	5	5	5	10	10	5
Vkládané napětí	2 MHz - 50mHz	2 MHz - 50mHz	2 MHz - 20 mHz	1 MHz - 10 mHz	1 MHz - 20 mHz	1 MHz - 20 mHz	2 MHz - 1 mHz	2 MHz - 1 mHz	2 MHz - 2 mHz
Teplota [°C]	520			550					
O hm. %	1,E-06	1,E-07	1,E-08	1,E-06	1,E-07	1,E-08			
Datum měření	13.01.2023	17.01.2023	16.01.2023	06.01.2023	06.01.2023	09.01.2023			
Amplituda [mV]	10	10	10	10	10	10			
Vkládané napětí	2 MHz - 2 mHz	2 MHz - 2 mHz	2 MHz - 1 mHz	2 MHz - 5 mHz	3 MHz - 5 mHz	4 MHz - 5 mHz			

Následně byly ve statickém tanku exponovány vzorky při 520 °C a 1E-8 hm.% O v Pb. Před tímto experimentem byla v rozmezí 14 dnů změřena 2krát spektra obou senzorů. Po vložení vzorků do statického tanku byla spektra změřena 3krát.

Tabulka 4: Přehled měření spekter senzorů při 520 °C

Pořadí měření	Datum měření
1.	16. 01. 202
2.	10. 02. 2023
3.	27. 03. 2023
4.	21. 04. 2023
5.	23. 06. 2023

Po vyndání vzorků bylo třeba ověřit řádnou funkci senzorů v nasyceném stavu, kde je potenciál senzoru definován rozpustností kyslíku v olovu, tedy jako funkce teploty. Teplota byla snížena na 400 °C a začal se dávkovat Ar-O<sub>2</sub> do krycího plynu pro nasycení taveniny kyslíku. Dosažení nasyceného stavu by mělo být indikováno zastavením poklesu napětí senzoru a jeho ustálením na vypočtené hodnotě 121 mV. To se ze začátku nedařilo a nasycený stav senzory indikovaly až po 70 h. Na vyšších teplotách 450 a 500 °C se také nepodařilo dosáhnout teoretického napětí odpovídající nasycené tavenině. Naměřená EIS spektra při jednotlivých teplotách 400–550 °C po skončení dlouhodobého korozního testu ukazovaly nezvykle vysoké impedance a senzory pomaleji reagovaly na změny. Jelikož se přiblížení

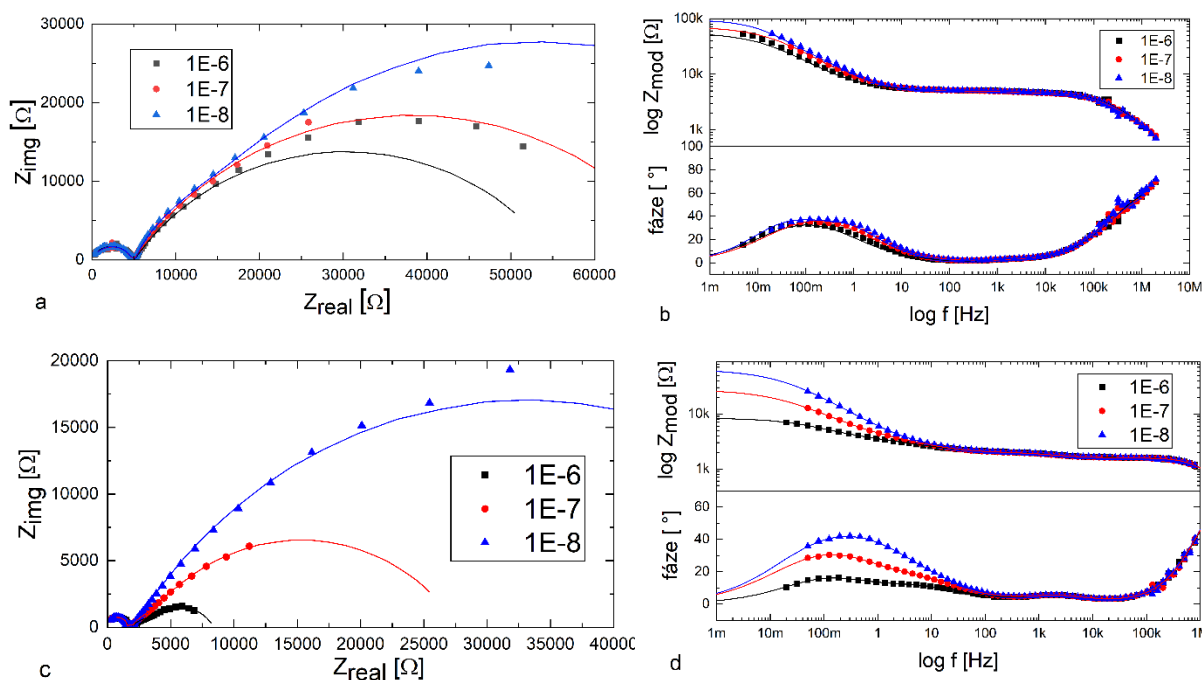
k vypočtené hodnotě rovnovážného napětí pro nasycený stav na 500 °C nepodařilo (130 mV vs 120 mV) a pro vysoké rezistence senzoru šlo předpokládat, že přenos náboje na membráně YSZ blokuje adsorbovaná látka.

Senzor 001 byl vyšetřen cyklickou voltametrií, která potvrdila přítomnost elektroaktivní látky a po měření se rovnovážný potenciál senzoru pomalu ustálil na teoretické hodnotě.

## 10 Zpracování výsledků, diskuze

### 10.1 Porovnání jednotlivých měření mezi sebou

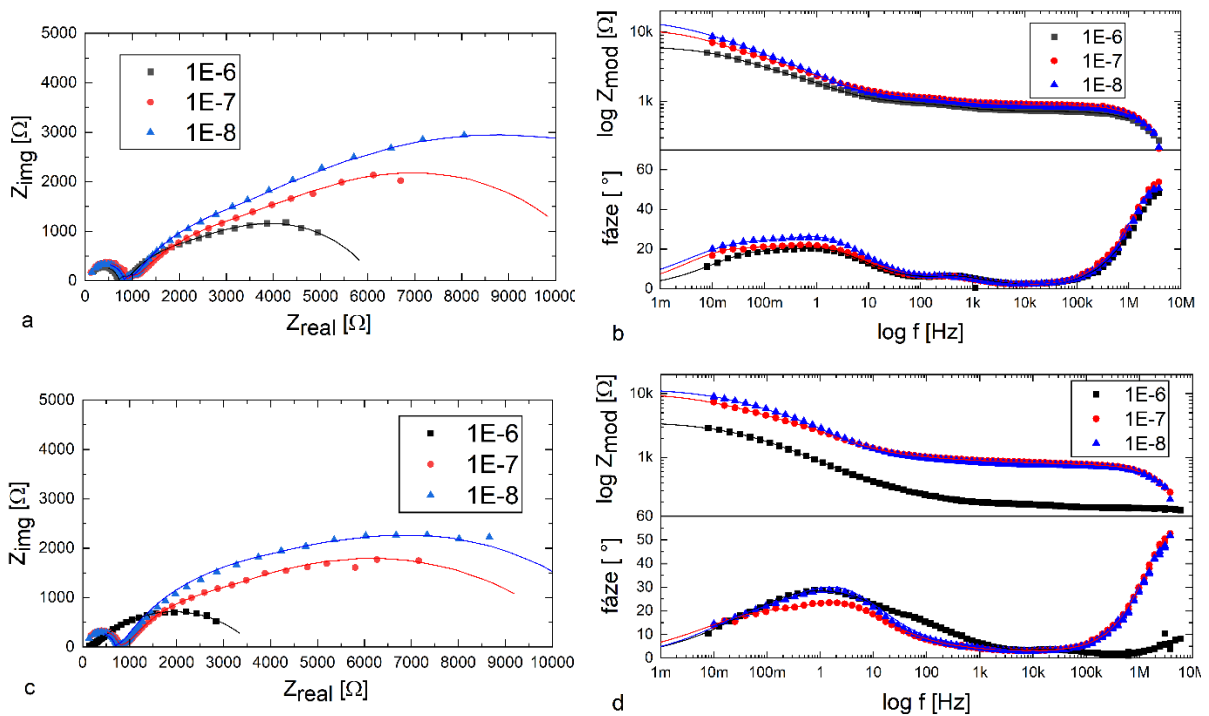
Při experimentu byly použity dva senzory, senzor 001, který byl používán 5 měsíců, a senzor 003, který byl nový. Jednotlivá naměřená impedanční spektra byla vyhodnocena v programu ZsimpWin 3.21. Pro samotný senzor byly charakteristické 2 časové konstanty, které byly fitovány jako (RQ)(RQ). Ve spektru se dále vyskytovaly další dvě konstanty, které byly fitované také jako (RQ)(RQ). Tyto dvě časové konstanty odpovídaly rozhraní vnější strany YSZ a olova (kontakty). Čím méně kyslíku ve statickém tanku bylo, tím větší byly hodnoty odporů těchto časových konstant (byl větší odpor). V *Graf 6* jsou zobrazeny ukázkové fity pomocí (RQ)(RQ)(RQ)(RQ) pro 400 °C. Fity zbylých spekter jsou v *Příloha 3* a získané parametry fitů jsou v *Příloha 2*. Senzor 001 měl vyšší odpory než senzor 003 při stejných teplotách.



Graf 6: Ukázkový fit spektra (RQ)(RQ)(RQ)(RQ) pro senzor 001 při 400 °C Nyquistův diagram (a) a Bodeho diagram (b) a pro senzor 003 při 400 °C Nyquistův diagram (c) a Bodeho diagram (d)

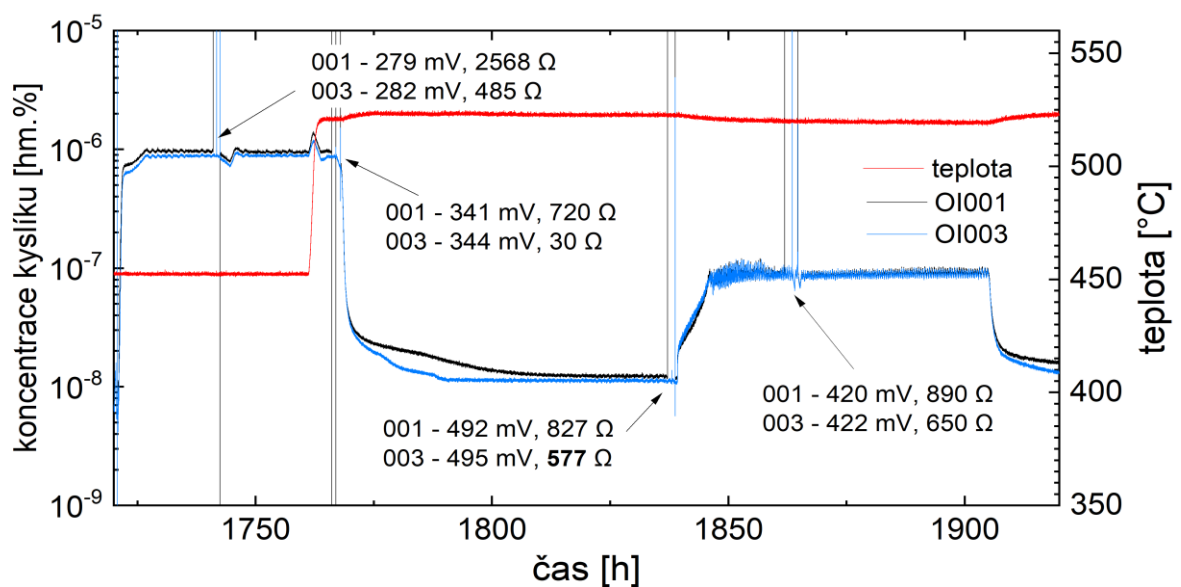
## 10.2 Změna spekter při 520 °C

S rostoucí teplotou by měly hodnoty odporů zrn a hranice zrn klesat, ale u hodnot při 520 °C se náhle tyto odpory změnily oproti novému senzoru.



Graf 7: EIS spektra při teplotě 520 °C pro senzor 001 (a, b) a pro senzor 003 (c, d)

V Graf 7 můžeme vidět rozdíl mezi chováním senzoru 001 a 003. Senzor 001 má od prvního měření (1E-6 hm.% O v Pb) vyšší odpor zrn než by se předpokládalo. U zbylých dvou spekter už odpor do naměřených hodnot (Příloha 2) vůbec nezapadá. U senzoru 003 lze

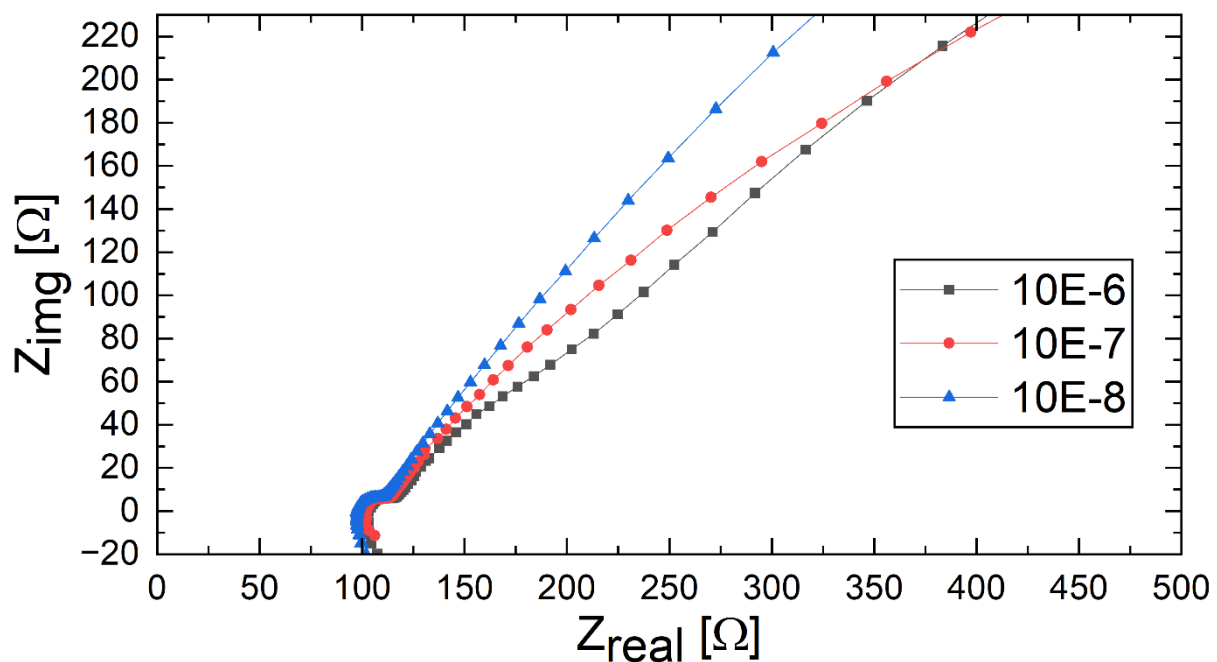


Obrázek 10: Záznam z řídicího systému při rozbití senzorů při teplotě 520 °C

naopak vidět, že měření při  $1E-6$  hm.% O v Pb zapadá do naměřené matice a až spektrum při  $1E-7$  hm.% O v Pb je viditelně jiné. Navíc u obou senzorů zmizel odpor hranice zrn. V tomto bodě došlo zřejmě k pokrytí senzoru korozními produkty nebo jejich oxidy, které bránily přenosu náboje ze senzoru do olova a z toho důvodu došlo k výraznému zvětšení. Můžeme tedy říci, že první odešel senzor, který je starší a zároveň zasunutý méně pod hladinu olova. Oba tyto faktory zřejmě vedly k rychlejšímu poškození senzoru. Z naměřených potenciálů v řídicím systému nešlo poznat, že by u některého senzoru došlo k výrazné změně a senzory se lišily o 3 mV.

### 10.3 Indukce na senzoru 003 při 550 °C

Dalším problémem byly spektra senzoru 003 při 550 °C, kdy došlo z nevysvětlitelných důvodů k indukci na vysoké frekvenci. Pravděpodobně došlo k vlivu kabelů a při dalším měření by bylo třeba použít speciální vodiče pro vysoké frekvence s nízkou induktancí.



Graf 8: Detail grafu pro senzor 003 při teplotě 550 °C

### 10.4 Výpočet plochy senzoru A

Ze znalostí rozměrů kyslíkového senzoru a objemu kovu v referenční elektrodě byla vypočtena vodivost  $\sigma$ . Senzor se skládá z vnější stěny  $A_1$  a z vnitřní stěny  $A_2$ , výsledný povrch byl považován průměr těchto dvou hodnot.

$$A_1 = A_{\text{plášť}} + A_{\text{podstava}} = \pi \cdot d \cdot h + \pi \cdot r^2 = \pi \cdot 0,006 \cdot 0,019 + \pi \cdot 0,003^2$$

$$= 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$A_2 = A_{\text{plášť}} + A_{\text{podstava}} = \pi \cdot d \cdot h + \pi \cdot r^2 = \pi \cdot 0,003 \cdot 0,019 + \pi \cdot 0,0015^2$$

$$= 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$\bar{A} = \frac{A_1 + A_2}{2} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

## 10.5 Aktivační energie jednotlivých senzorů

Ze získaných hodnot odporu zrn pro senzor 001 a odporu zrn a odporu hranice zrn pro senzor 003 byla vypočítaná aktivační energie pro jednotlivé senzory.

Tabulka 5: Odporů zrn a hranice zrn pro senzory 001 a 003

Senzor	Teplota [°C]	R <sub>zrna</sub> [Ω]			R <sub>hranice zrn</sub> [Ω]		
		1E-06	1E-07	1E-08	1E-06	1E-07	1E-08
001	400	4623	4266	4767	1406	252,6	336,5
	450	2568	2416	2581	374,3	355,5	357,3
	500	668	656,5	621,9	92,41	80,72	69,9
	520	721,6	890,6	826,8	189,5	189,3	157,9
	550	184,8	137,7	372,8	70,25	34,81	109,7
003	400	1600	1583	1581	355	492,2	360,4
	450	485,3	548,5	550,9	64,04	104,8	88,02
	500	227,4	229	223,7	18,24	23,69	23,48
	520	29,31	649,4	576,8	15,91	84,59	112
	550	x	x	x	x	x	x

Konduktivita senzoru  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{d}{R \cdot A} = \frac{0,15}{4623 \cdot 2,8} = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$$

R je odpor a d je tloušťka senzoru.

$$\ln(\sigma T) = \ln(1,16 \cdot 10^{-5} \cdot 673) = -4,85$$

$$y = a + b \cdot x = 14 - 12800x$$

$$E_a = \frac{|b| \cdot k_B}{e} = \frac{12800 \cdot 1,38065 \cdot 10^{-23}}{1,602 \cdot 10^{-19}} = 1,10 \text{ eV}$$

$$E_a = \frac{R \cdot |b|}{1000} = \frac{8,314 \cdot 12800}{1000} = 106 \text{ kJ/mol}$$

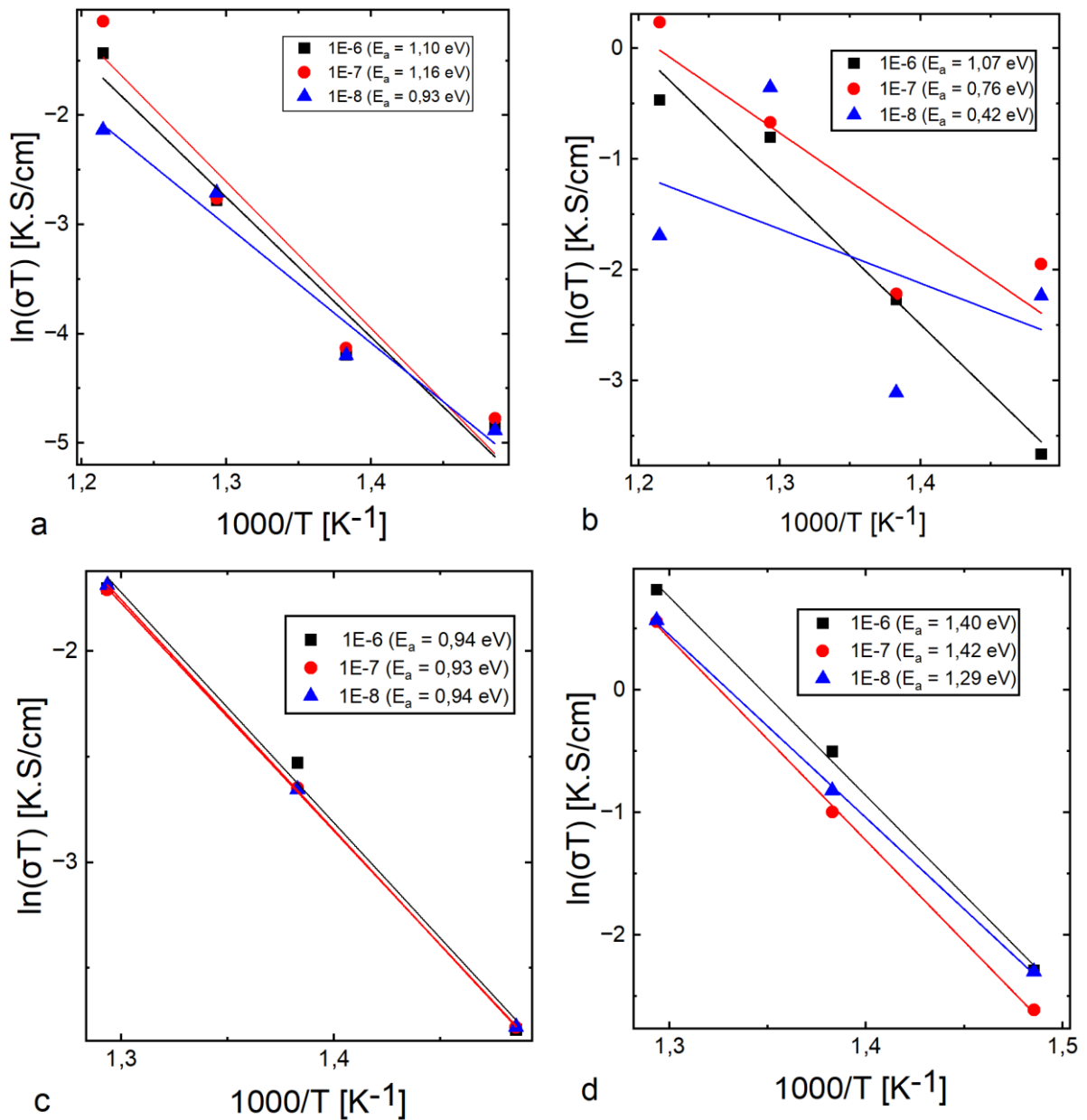
Uvedené konstanty jsou:  $b$  je konstanta získaná ze směrnice lineární regrese grafu,  $k_B$  je Boltzmanova konstanta a  $e$  je elementární náboj.

Tabulka 6: Vypočtené hodnoty aktivační energie z naměřených dat

Zrna	hm.% Pb v O	Aktivační energie			Hranice zrn	hm.% Pb v O	Aktivační energie		
		$ b $	eV	kJ/mol			$ b $	eV	kJ/mol
001	1,00E-06	12800	1,10	106	001	1,00E-06	12400	1,07	103
	1,00E-07	13400	1,16	112		1,00E-07	8800	0,76	72,9
	1,00E-08	10800	0,93	89,6		1,00E-08	4900	0,42	40,7
003	1,00E-06	10900	0,94	90,7	003	1,00E-06	16200	1,40	135
	1,00E-07	10800	0,93	89,7		1,00E-07	16500	1,42	137
	1,00E-08	10900	0,94	90,6		1,00E-08	15000	1,29	124

Do vyhodnocení aktivační energie senzoru nebyly zahrnuta naměřena data pro teplotu 520 °C a 550 °C pro senzor 003. Aktivační energie pro hranici zrn senzoru 001 je sice vyhodnocena, ale hodnoty nelze považovat za správné. Z Graf 9b lze vidět vysoký rozptyl hodnot  $\ln(\sigma T)$ . Je to způsobeno tím, že hodnoty odporů hranice zrn byly natolik malé, že byl problém je správně vyhodnotit. Porovnáním jsme zjistili, že senzor 001 má vyšší aktivační energii nosičů náboje v zrnech než senzor 003. To může být způsobeno tím, že senzor 003 byl v době měření nový nebo tím, že nejsou úplně stejné. Experiment také ukázal, že pro senzor 003 pro hranici zrn je vyšší aktivační energie jak pro samotná zrna. V článku „Dipolar relaxation and impedance of an yttria-stabilised zirconia ceramic electrolyte“ od Hernandez, Miguel A., a Anthony R. West je uvedena přibližná aktivační energie 1,1 eV [31]. Dle článku „Electrical Properties of Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ Single Crystal: Local AC and Long Range DC Conduction“ od Xavier Vendrell s Anthony R. West je hodnota aktivační energie na vysokých teplotách přibližně 0,85 eV a na nízkých teplotách 1,1 eV [1]. My jsme se pohybovali na rozmezí nízké a vysoké teploty. U senzoru 003 šlo vidět, že aktivační energie senzoru nezávisí na koncentraci kyslíku a aktivační energie zrn byla 0,94 eV a aktivační energie hranice zrn byla v průměru 1,37 eV. To samé nelze říci o senzoru 001. Aktivační energie pro zrna byla přibližně 1,06 eV a pro hranice zrn šlo říci, že se jedná o lineární závislost na kyslíku, kdy se snižující se koncentrací kyslíku se snižovala aktivační energie hranice zrn. Vzhledem k tomu, že k žádné takové závislosti by docházet nemělo a při fitování nevznikala velká chyba, můžeme říci, že se nejednalo o hranici zrn YSZ, ale pravděpodobně nám hranice zrn ovlivňovaly korozní produkty

na senzoru, tedy jestli se jednalo o impedanční odezvu adsorbované látky na povrchu elektrody blokující přenos náboje.

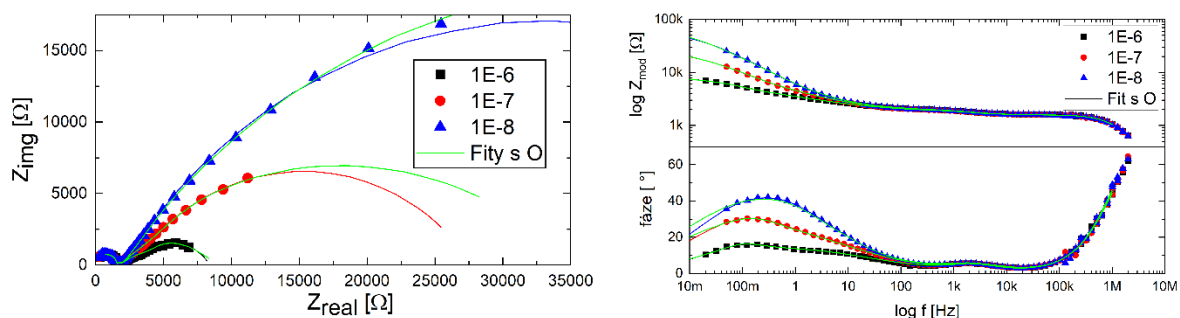


Graf 9: Závislost  $\ln(\sigma T)$  na teplotě v Kelvinech pro zrna 001 (a), hranice zrn senzoru 001 (b) a pro zrna senzoru 003 (c) a pro hranice zrn senzoru 003 (d)

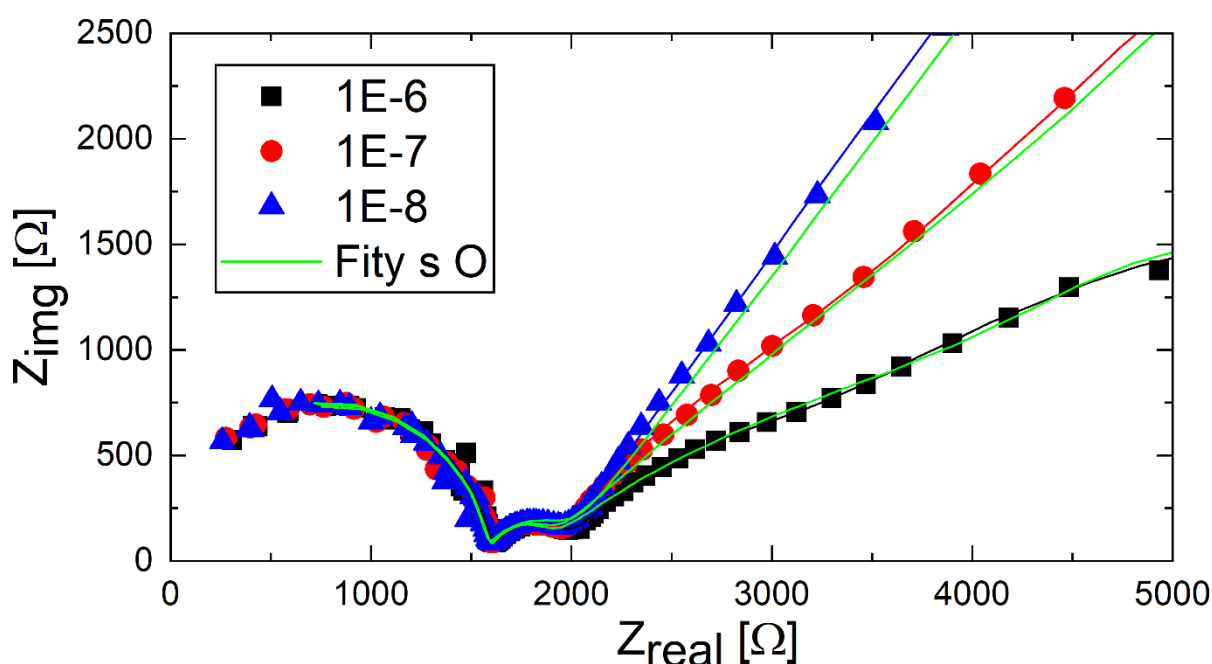
## 10.6 Měření difúze kyslíku v olovu

Jelikož pro rozhraní byly naměřeny 2 časové konstanty místo předpokládané jedné konstanty, zkusili jsme (RQ)(RQ) nahradit ((RO)Q), čímž bychom mohli říci, že dochází k difúzi kyslíku. Z vyfityvaných hodnot a za použití difuzního koeficienty kyslíku v tekutém olovu jsme

dle vztahu (22) spočítali difúzní vzdálenost  $\delta = 6,94E-6 - 1,75E-5$  m, což je smyslu plné číslo. Z fyzikálního hlediska tato teorie nedává úplný smysl, a tak jsme od difúze upustili.



Graf 10: Porovnání fitů  $(RQ)(RQ)(RQ)(RQ)$  a  $(RQ)(RQ)((RO(Q))$  pro senzor 003 při 400 °C



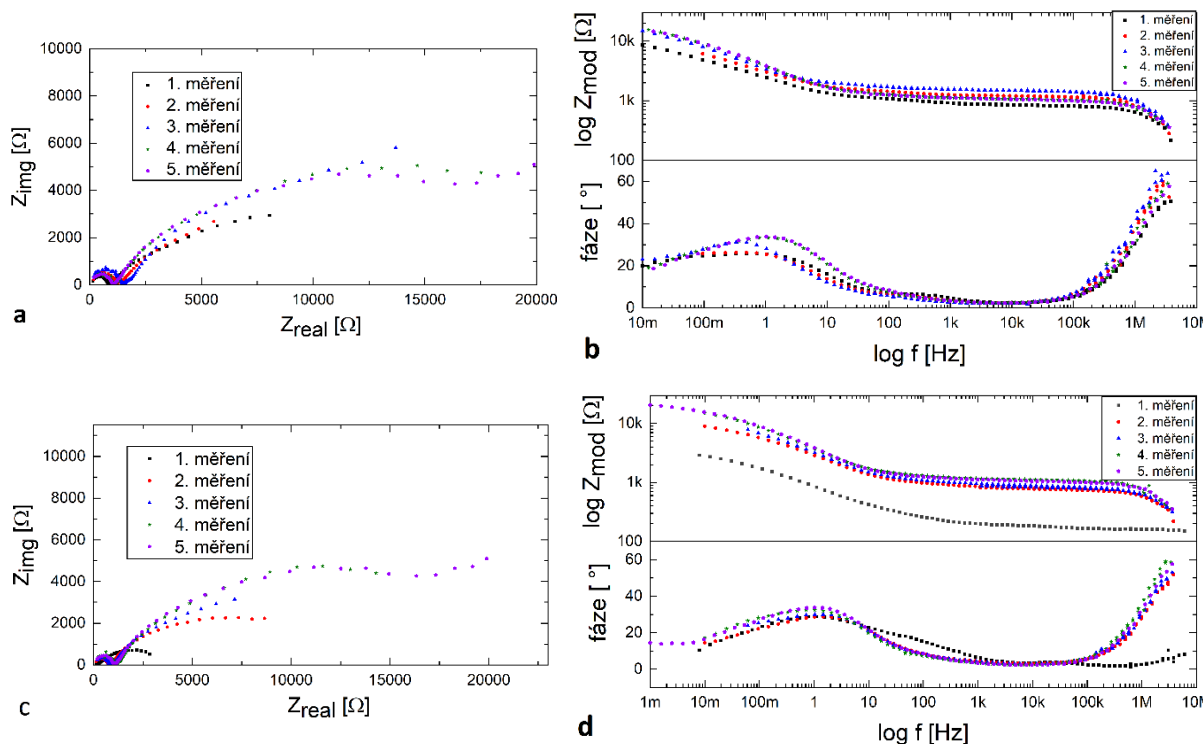
Graf 11: Detail Nyquistova diagramu pro senzor 003 při 400 °C

### 10.7 Měření obou senzorů v čase při 520 °C 1E-8 hm. % O v Pb

Ve statickém tanku probíhal experiment se vzorky při teplotě 520 °C a 1E-8 hm.% O v Pb. Před tímto experimentem bylo spektrum změřeno 2x krát v rozestupu 14-ti dnů a poté byly spektra změřena 3krát v rozestupu měsíce. Postupně se spektra obou senzorů vyvíjela. U senzoru 001 se nejdříve odpor zrn zvětšoval a odpor hranice zrn zmenšoval až se ztratil úplně, při změření posledního spektra se odpor zrn trochu zmenšil. Už od prvního změřeného odporu při 520 °C při 1E-6 hm.% O v Pb lze říci, že došlo ke změně chování senzoru, neboť odpor byl o více jak 100 Ω větší než při 500 °C, ačkoliv odpor exponenciálně klesá se zvyšující



se teplotou. U senzoru 003 odpor při 520 °C při 1E-6 hm.% O v Pb odpor odpovídal naměřené matici. Ostatní odpory zrn pro senzor 003 při 520 °C se postupně zvětšovaly. Naopak odpory hranice úplně zmizely a ve spektru se nedali téměř najít ani při vizuálním zkoumání spektra.



Graf 12: Měření spektra v čase při teplotě 520 °C pro senzor 001 (a,b) a pro senzor 003 (c,d)

Tabulka 7: Přehled měření spekter senzorů při 520 °C

Pořadí měření	Datum měření
1.	16. 01. 202
2.	10. 02. 2023
3.	27. 03. 2023
4.	21. 04. 2023
5.	23. 06. 2023

Hodnoty potenciálu v nasyceném stavu jsou uvedeny v Tabulka 8.

Tabulka 8: Porovnání teoretického a naměřeného potenciálu

Teplota [°C]	$E^*$ teoretický [mV]	$E^*$ naměřený [mV]
400	121	121
450	121	131
500	120	161
550	120	185

## 10.8 Porovnání vypočtených hodnot s naměřenými hodnotami při nasyceném stavu

Teoretický výpočty převzaty z [25].

Saturační koncentrace:

$$\log(c, hm. \%) = A + \frac{B}{T[K]} = 3,21 + \frac{(-5100)}{400 + 273,15} = -9,54$$

Teoretické elektromotorické napětí senzoru  $E^*$

$$\begin{aligned} E^* &= C_1 + C_2 \cdot 10^{-4} \cdot T[K] - 4,3086 \cdot 10^{-5} \cdot T[K] \cdot \log(c, hm. \%) = \\ &= -0,37890 + 3,0969 \cdot 10^{-4} \cdot (400 + 273,15) - 4,3086 \cdot 10^{-5} \cdot \\ &\quad \cdot (400 + 273,15) \cdot (-9,54) = 0,121 \text{ V} \end{aligned}$$

Koncentrace kyslíku

$$\begin{aligned} \log(c_0, hm. \%) &= C_3 + \frac{C_4}{T[K]} - 10080 \frac{E^*}{T[K]} = \\ &= 3,1216 + \frac{(-3819,2)}{400 + 273,15} - 10080 \frac{0,121}{400 + 273,15} = -4,366 \end{aligned}$$

$$c_0, hm. \% = 10^{-3,88} = 4,30 \cdot 10^{-5}$$

Aktivita PbO

$$\begin{aligned} \log(a_{PbO}) &= C_5 + \frac{C_6}{T[K]} - 10080 \frac{E^*}{T[K]} = -0,0884 + \frac{1280,7}{T[K]} - 10080 \frac{0,121}{400 + 273,15} \\ &= 0,48 \end{aligned}$$

$$a_{PbO} = 10^{0,48} = 3,03$$

Tabulka 9: Teoretické hodnoty pro senzor v nasyceném stavu

Teplota [°C]	Teplota [K]	$c_o$ [hm.%]	$E^*$ [mV]	$a_{PbO}$
400	673,15	$4,30 \cdot 10^{-5}$	121	3,03
450	723,15	$1,44 \cdot 10^{-4}$	121	2,77
500	773,15	$4,11 \cdot 10^{-4}$	120	2,56
520	793,15	$6,02 \cdot 10^{-4}$	120	2,48
550	823,15	$1,03 \cdot 10^{-3}$	120	2,39

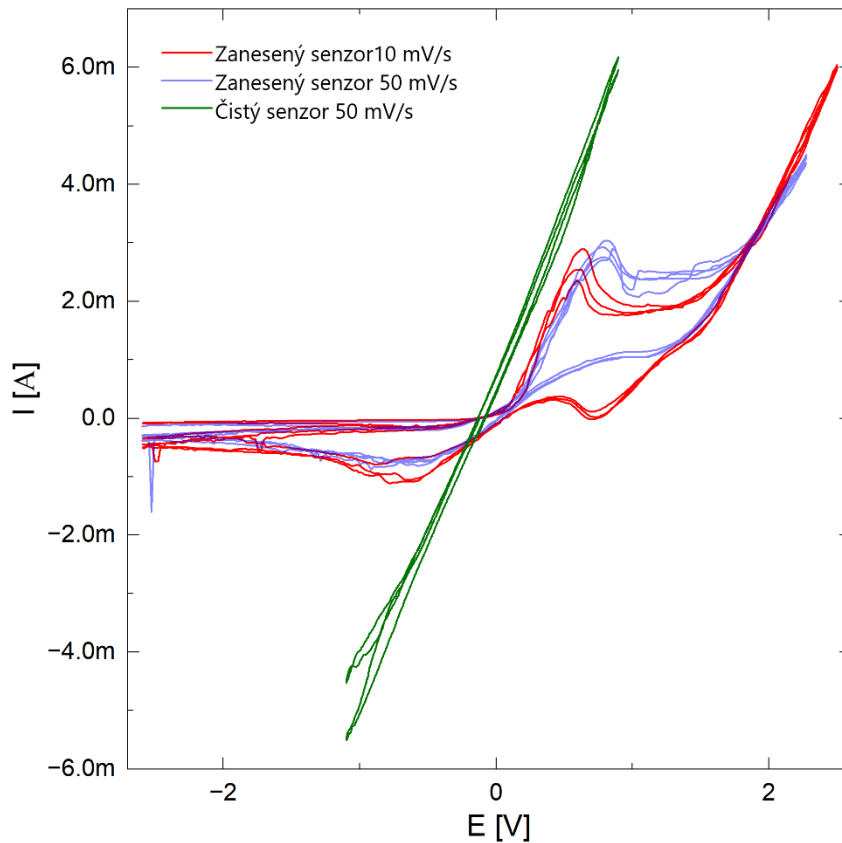
Senzory byly změřeny v nasyceném stavu. Vzhledem k tomu, že senzor byl pravděpodobně pokryt oxidickou vrstvou, neindikoval dosažení nasyceného stavu. Zkoušelo se systém nasytit kyslíkem intenzivním dávkováním Ar-10% O<sub>2</sub> po dobu 15 minut a poté ohřát a zpětně ochladit. I přesto byla odezva senzoru velice pomalá a potenciál obou senzorů výrazně vyšší, než by měl dle vypočtených hodnot být. Pro každou teplotu byla také změřená impedanční spektra, která se od sebe výrazně lišila a obsahovala odpor na nízkých frekvencích, tedy rozhraní vnější strany elektrody YSZ a olova, který by v nasyceném stavu vůbec neměl být patrný. Proto jsme pojalí podezření, že na se na senzor adsorbuje nějaká usazenina. Pravděpodobně se jednalo o korozní produkt – Fe, Cr, Ni, které tvoří termodynamicky stálější oxidy než Pb. Mohlo dojít k jejich adsorpci na vnější povrch elektrody a následné blokaci přenosu náboje mezi keramikou a tekutým kovem. Pro tento mechanismus svědčí, jak zvýšený odpor, tak to, že lze vrstvu na senzoru setřít. Na druhou stranu to nevysvětluje to, že se usazenina znovu tvoří rychleji na starších senzorech, zatímco nové tímto jevem netrpí.

Pro ověření naší teorie jsme použili cyklickou voltametrii, která byla aplikovaná na senzor 001. Na spektru cyklické voltametrie (*Graf 13*) bylo vidět, že na senzoru probíhala nějaká reakce. Spektrum, na kterém neprobíhá žádná další reakce, po očištění senzoru, byla lineární přímka (chová se jako pouhý odpor), zelené spektrum.

Další možný degradační mechanismus může spočívat v redukcí vodíkem, jenž by mohl pronikat do membrány a vytvářet defekty v krystalové mřížce membrány a nebo přímo redukovat oxid v referenční elektrodě. Z povahy impedančních měření a experimentálního uspořádání nelze jednoznačně říct, jestli se jev odehrává na vnější nebo vnitřní straně elektrody. Ani jeden z uvedených mechanismů plně nevysvětluje pozorované chování a bylo by třeba řádně prozkoumat povrch keramické membrány například pomocí elektronové

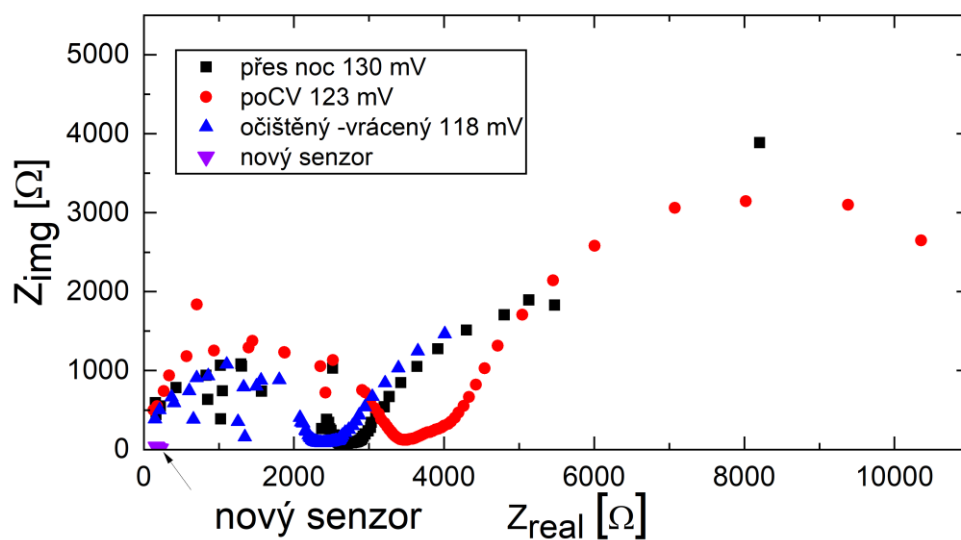
mikroskopie, zejména s ohledem na pronikání korozních produktů do struktury keramiky, rentgen pro vyloučení změny krystalové soustavy a vyzkoušet jiný referenční systém.

Z těchto měření šlo s jistotou říci, že senzor neměřil dobře, jeho odezva byla velice pomalá a nebyl vůbec reprodukovatelný. Tím pádem nesplňoval požadavek na řádnou funkci senzory kyslíkového senzoru.

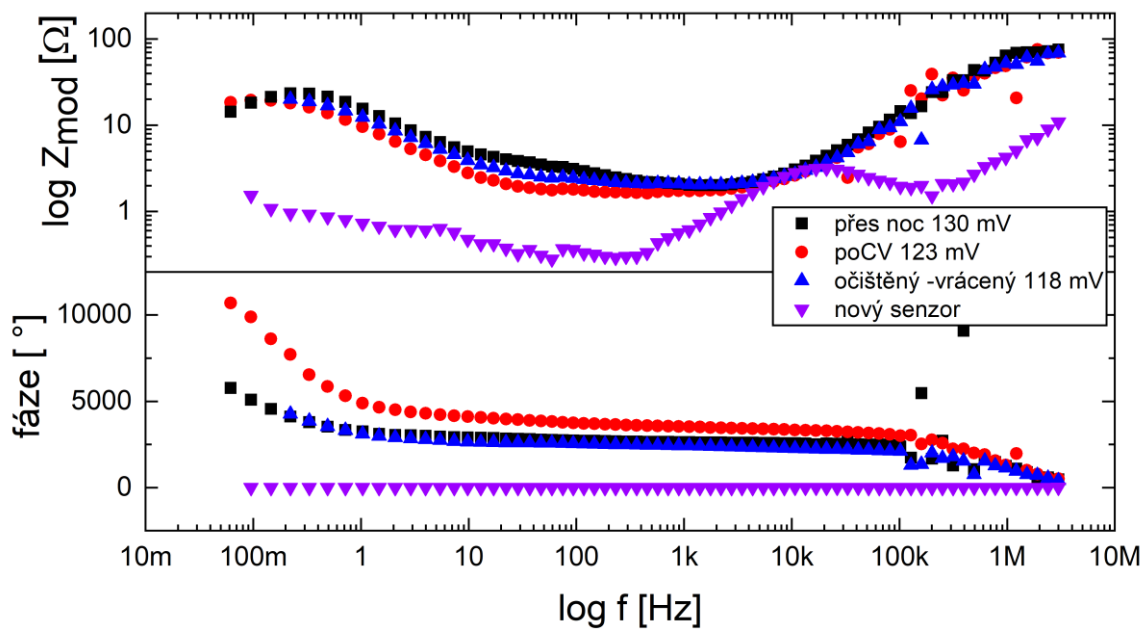


Graf 13: Cyklická voltametrie na senzoru 001 před a po očištění senzoru

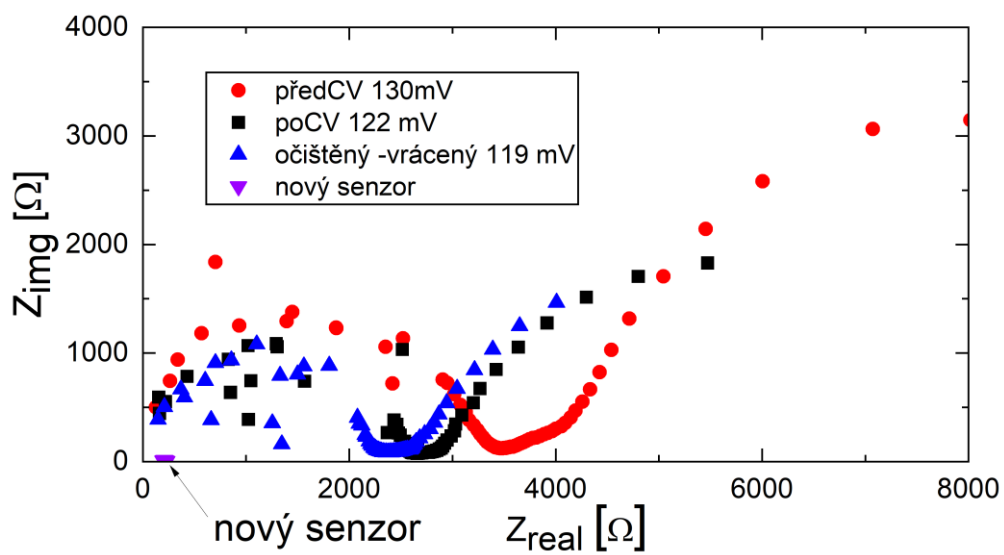
Poté jsme se rozhodli senzor 003 vyměnit za nový a usazenou vrstvu analyzovat. Při vyndávání ovšem došlo k setření vrstvy a po zpětném zasunutí senzoru do olova se napěťový signál senzoru ustálil na teoretické hodnotě kyslíkem saturovaného Pb. Impedance zůstala vysoká a nevrátila se na původní hodnoty, viz. Příloha 2: Tabulky naměřených hodnot pro jednotlivé senzory při různých podmínkách, a impedanční spektrum bylo stále s nízkofrekvenční impedancí odpovídající rozhraní YSZ-tekutý kov. Po výměně senzoru za nový potenciostat ukazoval správnou hodnotu 120 mV a impedanční spektrum bylo bez rozhraní na nízkých frekvencích.



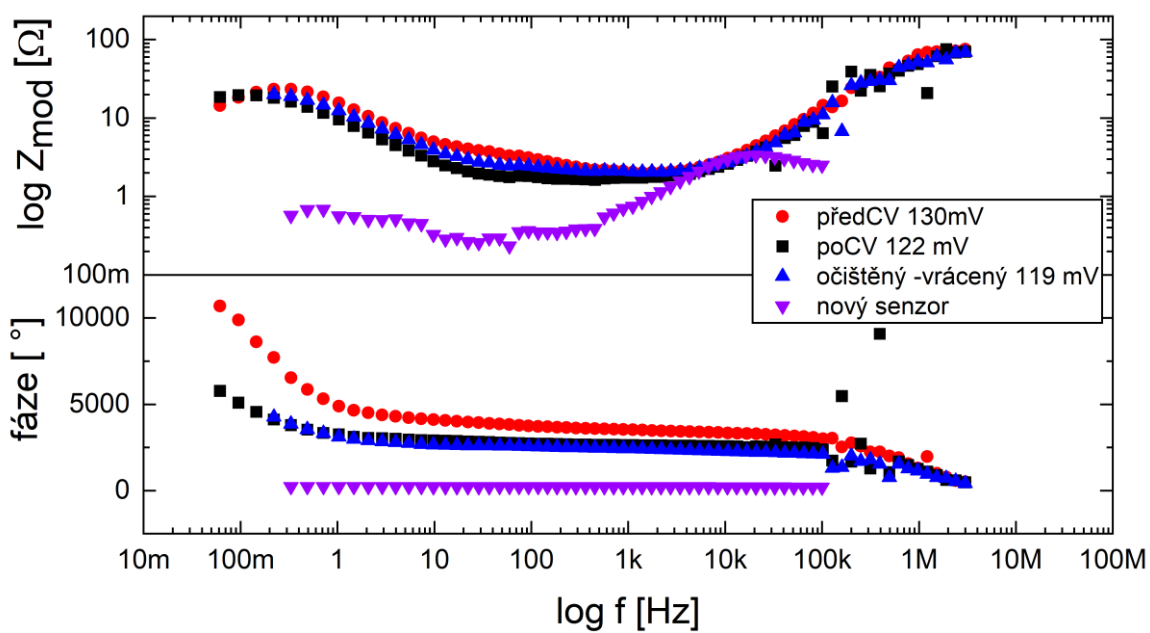
Graf 14: Porovnání senzoru 001 s novým senzorem – Nyquistův graf



Graf 15: Porovnání senzoru 001 s novým senzorem – Bodeho graf



Graf 16: Porovnání senzoru 003 s novým senzorem – Nyquistův graf

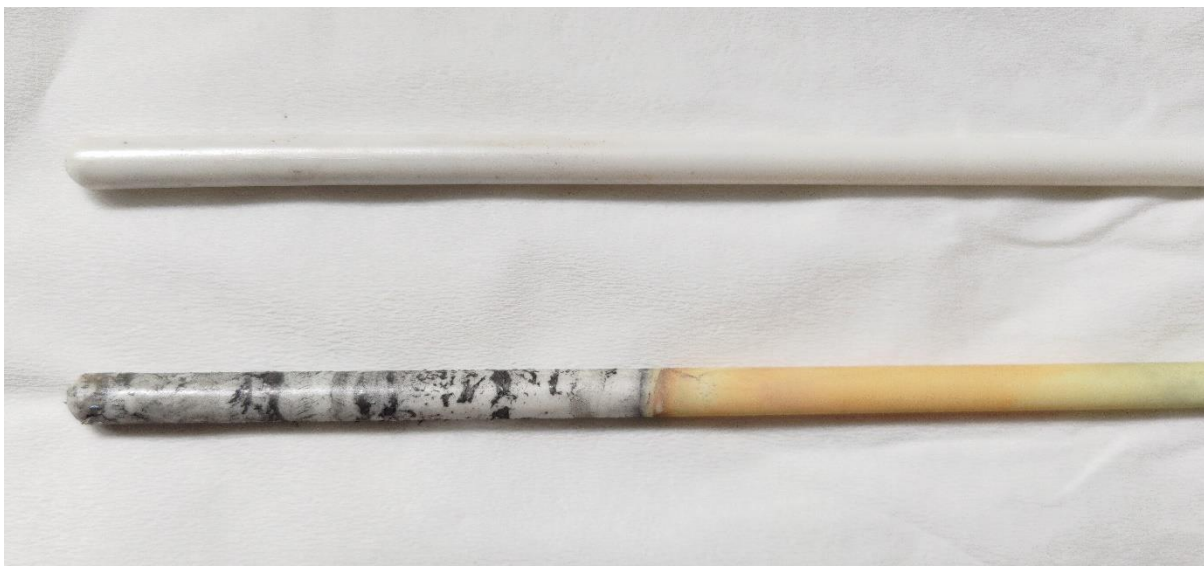


Graf 17: Porovnání senzoru 001 s novým senzorem – Bodeho graf

## 10.9 Porovnání nového a starého senzoru



*Obrázek 11: Porovnání čistého nového senzoru (nahore) a senzoru 001 po vytažení (dole)*



*Obrázek 12: Porovnání čistého nového senzoru (nahore) a senzoru 003 po vytažení (dole)*

## 11 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo v teoretické části seznámit se s principem měření kyslíku v tavenině olova a seznámit se s principem elektrochemické impedanční spektroskopie. Tyto cíle byly splněny. V práci byl popsán problém koroze konstrukčních materiálů reaktorů chlazených olovem a zároveň problém tvorby oxidu olovnatého pro demonstraci důležitosti sledování řádné funkce kyslíkových senzorů, protože díky těmto omezením je třeba řídit množství kyslíku poměrně úzkým v rozmezí  $1\text{E-}6$  až  $1\text{E-}8$  hm.% O v Pb v reaktoru. Dále byl popsán kyslíkový senzor, který se k samotnému měření kyslíku používá. Tyto senzory mohou různé jako referenční systémy: Pt/vzduch, Fe/FeO, In/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/Cu<sub>2</sub>O, Ni/NiO, Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nebo Bi/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. My jsme použili poslední uvedený systém.

Pro teploty 400, 450, 500, 520 a 550 °C byla změřena impedanční spektra při koncentracích kyslíku  $1\text{E-}6$ ,  $1\text{E-}7$  a  $1\text{E-}8$  hm.% O v tavenině olova (*Příloha 2*) pro senzor 001 (5 měsíců starý) a pro senzor 003 (nový). Pro jednotlivé senzory byly porovnány spektra při stejné teplotě. Hodnota odporu senzoru by měla exponenciálně klesat s klesající koncentrací kyslíku. Při teplotě 520 °C hodnoty odporů vzrostly a zřejmě došlo k pokrytí senzoru korozními produkty.

Pomocí odporů získaných z fitů jednotlivých spekter byla vypočítaná aktivační energie. Pro senzor 001 byla aktivační energie zrn větší jak hranice zrn, a navíc aktivační energie hranice zrn lineárně klesala s klesající koncentrací kyslíku. To nám indikovalo, že senzor 001 není v pořádku. Pro senzor 003 byla aktivační energie přibližně 0,94 eV pro zrna a 1,37 eV pro hranice zrn (*Graf 9*).

Senzory byly dlouhodobě pozorovány při probíhajícím experimentu při 520 °C a  $1\text{E-}8$  hm.% O v Pb. V té době byly odpory obou senzorů okolo 2 kΩ a z impedančních spekter šlo s jistotou říci, že senzory nejsou v pořádku. Na druhou stranu z řídicího systému nešlo poznat, že senzory neměří správně.

Nakonec měl být měřen nasycený stav a porovnán s teoretickými hodnotami. Nasyceného stavu nešlo dosáhnout a hodnoty potenciálů byly vyšší než by teoreticky měly být. Proto jsme nabyli podezření, že se na senzor nalepily korozní produkty, které nám ovlivňovaly hodnoty potenciálu a odporů, tím že bránily přenosu náboje z vnější strany YSZ do tekutého olova. Dále také mohlo pomoci vodíku dojít k redukci reference v senzoru. Pro ověření naší



teorie jsme použili cyklickou voltametrii, která nám potvrdila, že na senzoru dochází k nějaké reakci.

Po vytažení senzoru se nanosená vrstva setřela a tedy nelze říci, které korozní produkty se na povrchu senzoru vytvořili. Poté se zkusil senzor 001 vyměnit za nový a po čase se ukázalo, že tímto jevem trpí každý použitý senzor.

Závěrem lze říci, že metoda elektrochemické impedanční spektroskopie sama o sobě nestačí pro sledování kyslíkových senzorů. Podezřelý senzor má o řád vyšší rezistanci a může být odchýlen o desítky mV, dále pomalu reaguje na změny, takže není vhodný ke sledování tranzientních stavů. U ustáleného systému, nebo pokud je senzor řídící koncentraci kyslíku, nelze zjistit, jak reaguje. Je třeba vždy dané měření doplnit o další metodu, např. cyklickou voltametrii, ze které lze vidět, jestli na senzoru probíhají nějaké reakce. Předmětem dalšího výzkumu by mohlo být porovnání různých referenčních systémů, zejména Pt/vzduch. Tento systém patří k nejvíce používaným referenčním systémům v zahraničí. Dalším výzkumem by mohlo být zkoumání senzoru při extrémních podmínkách, jako je 350 °C a 650 °C nebo při nižším obsahu kyslíku 1E-9 hm.% O v Pb a níže, kdy se vlastnosti senzoru výrazně zhoršují.

## 12 Seznam literatury

- [1] X. Vendrell a A. R. West, „Electrical Properties of Ytria-Stabilized Zirconia, YSZ Single Crystal: Local AC and Long Range DC Conduction“, *J. Electrochem. Soc.*, roč. 165, č. 11, s. F966–F975, 2018, doi: 10.1149/2.0881811jes.
- [2] J. E. Kelly, „Generation IV International Forum: A decade of progress through international cooperation“, *Prog. Nucl. Energy*, roč. 77, s. 240–246, lis. 2014, doi: 10.1016/j.pnucene.2014.02.010.
- [3] *Liquid metal cooled reactors: experience in design and operation*. Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency, 2007.
- [4] V. M. Poplavskii, „Fast Reactors. Status and Prospects“, *At. Energy*, roč. 96, č. 5, s. 301–307, kvě. 2004, doi: 10.1023/B:ATEN.0000038094.56394.e6.
- [5] A. Lafuente a M. Piera, „Exploring new coolants for nuclear breeder reactors“, *Ann. Nucl. Energy*, roč. 37, č. 6, s. 835–844, čer. 2010, doi: 10.1016/j.anucene.2010.02.014.
- [6] O. Reistad a P. Lebeck Ølgaard, „Russian nuclear power plants for marine applications“, in *Norwegian Radiation Protection Authority*, in NKS, no. 138, vol. 2006. Roskilde: Nordic Nuclear Safety Research. [Online]. Dostupné z: <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/20752557>
- [7] C. Schroer, O. Wedemeyer, a J. Konys, „Gas/liquid oxygen-transfer to flowing lead alloys“, *Nucl. Eng. Des.*, roč. 241, č. 5, s. 1310–1318, kvě. 2011, doi: 10.1016/j.nucengdes.2010.06.047.
- [8] I. V. Gorynin, G. P. Karzov, V. G. Markov, a V. A. Yakovlev, „Structural materials for atomic reactors with liquid metal heat-transfer agents in the form of lead or lead–Bismuth alloy“, *Met. Sci. Heat Treat.*, roč. 41, č. 9, s. 384–388, zář. 1999, doi: 10.1007/BF02469876.
- [9] A. I. Orlov a B. A. Gabaraev, „Heavy liquid metal cooled fast reactors: peculiarities and development status of the major projects“, *Nucl. Energy Technol.*, roč. 9, č. 1, s. 1–18, bře. 2023, doi: 10.3897/nucet.9.90993.
- [10] „SVBR-100“. IAEA. [Online]. Dostupné z: <https://aris.iaea.org/PDF/SVBR-100.pdf>
- [11] P. Ing. Slavíková, „Alfred: nový evropský reaktor IV. generace.“, *Proelektrotechniky.cz*, 6. leden 2014. <https://www.proelektrotechniky.cz/zajimave-projekty/22.php>
- [12] A. Alemberti, V. Smirnov, C. F. Smith, a M. Takahashi, „Overview of lead-cooled fast reactor activities“, *Prog. Nucl. Energy*, roč. 77, s. 300–307, lis. 2014, doi: 10.1016/j.pnucene.2013.11.011.
- [13] „Titan-2 contracted to build Russia’s Brest 300 reactor“, *Nuclear Engineering International*, 26. listopad 2019. [Online]. Dostupné z: <https://neimagazine.com/news/newstitan-2-contracted-to-build-russias-brest-300-reactor-7527297>
- [14] J. J. Sienicki *et al.*, „Status report on the Small Secure Transportable Autonomous Reactor (SSTAR) /Lead-cooled Fast Reactor (LFR) and supporting research and development.“, ANL-GENIV-089, 932940, čer. 2008. doi: 10.2172/932940.
- [15] „newcleo | Futurable Energy“. <https://www.newcleo.com/>
- [16] R. E. Reed-Hill a R. Abbaschian, *Physical metallurgy principles*, 3rd ed. in The PWS-Kent series in engineering. Boston: PWS-Kent Pub, 1992.
- [17] V. Číhal, *Korozivzdorné oceli a slitiny*, Vyd. 1. in Česká matice technická, no. roč. 104, 1999, čís. spisu 471. Praha: Academia, 1999.

- [18] P. Hosemann, D. Frazer, E. Stergar, a K. Lambrinou, „Twin boundary-accelerated ferritization of austenitic stainless steels in liquid lead–bismuth eutectic“, *Scr. Mater.*, roč. 118, s. 37–40, čer. 2016, doi: 10.1016/j.scriptamat.2016.02.029.
- [19] A. K. Rivai a M. Takahashi, „Investigations of a zirconia solid electrolyte oxygen sensor in liquid lead“, *J. Nucl. Mater.*, roč. 398, č. 1–3, s. 160–164, bře. 2010, doi: 10.1016/j.jnucmat.2009.10.027.
- [20] L. Martinelli *et al.*, „Oxidation mechanism of a Fe–9Cr–1Mo steel by liquid Pb–Bi eutectic alloy (Part I)“, *Corros. Sci.*, roč. 50, č. 9, s. 2523–2536, zář. 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2008.06.050.
- [21] NEA, „Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal- hydraulics and Technologies“. OECD Publishing, 2015. [Online]. Dostupné z: [https://www.oecd-neo.org/jcms/pl\\_14972/handbook-on-lead-bismuth-eutectic-alloy-and-lead-properties-materials-compatibility-thermal-hydraulics-and-technologies-2015-edition?details=true](https://www.oecd-neo.org/jcms/pl_14972/handbook-on-lead-bismuth-eutectic-alloy-and-lead-properties-materials-compatibility-thermal-hydraulics-and-technologies-2015-edition?details=true)
- [22] „Ellingham Diagrams“. Massachusetts Institute of Technology. [Online]. Dostupné z: [https://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham\\_diagrams.pdf](https://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham_diagrams.pdf)
- [23] X. Zeng *et al.*, „Oxygen concentration measurement and control of lead-bismuth eutectic in a small, static experimental facility“, *J. Nucl. Sci. Technol.*, roč. 57, č. 5, s. 590–598, kvě. 2020, doi: 10.1080/00223131.2019.1700842.
- [24] J. Lim, A. Mariën, K. Rosseel, A. Aerts, a J. Van den Bosch, „Accuracy of potentiometric oxygen sensors with Bi/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reference electrode for use in liquid LBE“, *J. Nucl. Mater.*, roč. 429, č. 1–3, s. 270–275, říj. 2012, doi: 10.1016/j.jnucmat.2012.06.011.
- [25] J. Konys, C. Schroer, a O. Wedemeyer, „Electrochemical Oxygen Sensors for Corrosion Control in Lead-Cooled Nuclear Reactors“, *Corrosion*, roč. 65, č. 12, s. 798–808, pro. 2009, doi: 10.5006/1.3319106.
- [26] A. Mariën, J. Lim, K. Rosseel, W. Vandermeulen, a J. Van den Bosch, „Solid electrolytes for use in lead–bismuth eutectic cooled nuclear reactors“, *J. Nucl. Mater.*, roč. 427, č. 1–3, s. 39–45, srp. 2012, doi: 10.1016/j.jnucmat.2012.04.009.
- [27] P. M. Adhi, N. Okubo, A. Komatsu, M. Kondo, a M. Takahashi, „Electrochemical impedance analysis on solid electrolyte oxygen sensor with gas and liquid reference electrodes for liquid LBE“, *Energy Procedia*, roč. 131, s. 420–427, pro. 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.09.472.
- [28] Y. Barsukov a J. R. Macdonald, „Electrochemical Impedance Spectroscopy“, in *Characterization of Materials*, E. N. Kaufmann, Ed., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012, s. com124. doi: 10.1002/0471266965.com124.
- [29] M. Tatarkovič, G. Broncová, a M. Kroňďák, „Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze“, *Chem. Listy*, roč. 2012, č. 11, s. 1067–1074, lis. 2012.
- [30] Dr. P. Peterson, „Research Solutions and Resources LLC“, 17. červenec 2014. <http://www.consultrsr.net>
- [31] M. A. Hernandez a A. R. West, „Dipolar relaxation and impedance of an yttria-stabilised zirconia ceramic electrolyte“, *J. Mater. Chem. A*, roč. 4, č. 4, s. 1298–1305, 2016, doi: 10.1039/C5TA08990E.
- [32] J. E. Bauerle, „Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method“, *J. Phys. Chem. Solids*, roč. 30, č. 12, s. 2657–2670, pro. 1969, doi: 10.1016/0022-3697(69)90039-0.

- [33] D. P. Almond, C. R. Bowen, a D. A. S. Rees, „Composite dielectrics and conductors: simulation, characterization and design", *J. Phys. Appl. Phys.*, roč. 39, č. 7, s. 1295–1304, dub. 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/7/S03.
- [34] A. Pimenov, „Ionic conductivity and relaxations in ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions", *Solid State Ion.*, roč. 109, č. 1–2, s. 111–118, čer. 1998, doi: 10.1016/S0167-2738(98)00082-4.

## 13 Seznam zkratek a veličin

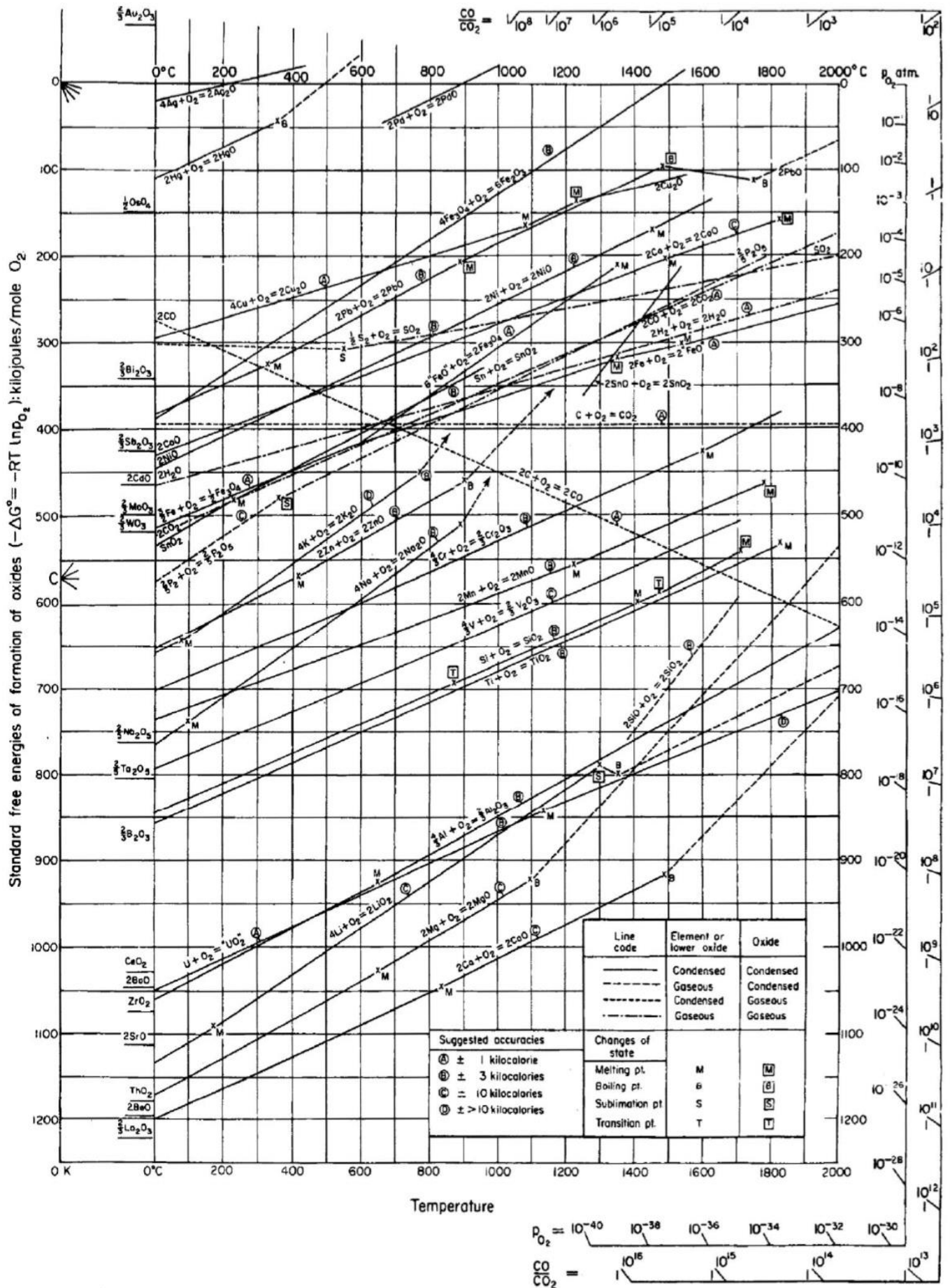
### 13.1 Zkratky

GIF (Generation IV. International Forum)	Mezinárodní fórum pro IV. generaci
LFR (Lead-cooled fast reactor)	Olovem chlazený reaktor
HLM (Heavy liquid metal)	Těžké tekuté olovo
ALFRED (Advanced Lead Fast Reactor European Demonstrator)	Pokročilý olovněný evropský demonstrátor rychlého reaktoru
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
YSZ	Ytrem stabilizovaný zirkon
MOX (Mixed Oxide fuel)	Palivo vytvořené přepracováním vyhořelého paliva
CPE	Konstantní fázový posun

## 13.2 Veličiny

$\Delta G$	změna volné Gibbsovy energie
$\Delta H$	změna entalpie
T	teplota v K
$\Delta S$	změna entropie
R	univerzální plynová konstanta [8,314 472 J/(mol·K)]
z	počet vyměněných elektronů
F	Faradayova konstanta (96 485,339 9 C/mol)
E	elektroodový potenciál
$E^\circ$	standardní elektroodový potenciál
$a_{ox}$	aktivita oxidované formy
$a_{red}$	aktivita redukované formy
I	proud
U	napětí
R	rezistivita
L	induktance
C	kapacita
$\omega$	úhlová frekvence
Z	impedance
O	Konečný Warburg
W	Nekonečný Warburg
$\delta$	Tloušťka filmu
D	Difúzní koeficient
$k_B$	Boltzmanova konstanta
e	Elementární náboj
$\sigma$	Konduktivita

14 Příloha 1: Ellinghamův diagram Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.

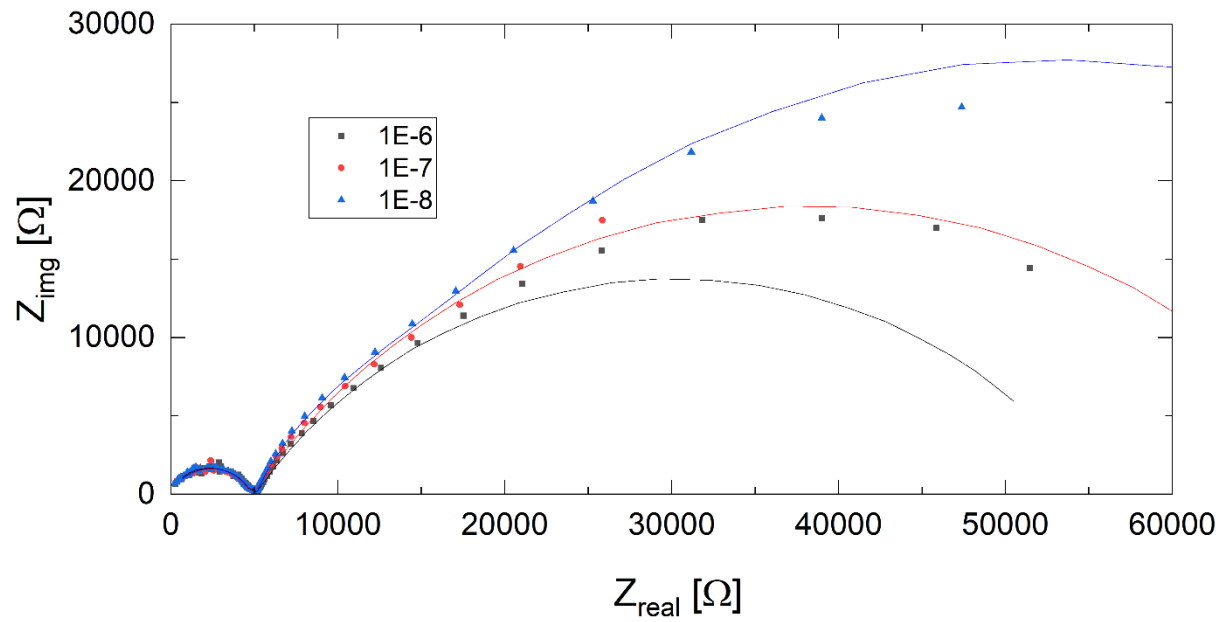


## 15 Příloha 2: Tabulky naměřených hodnot pro jednotlivé senzory při různých podmínkách

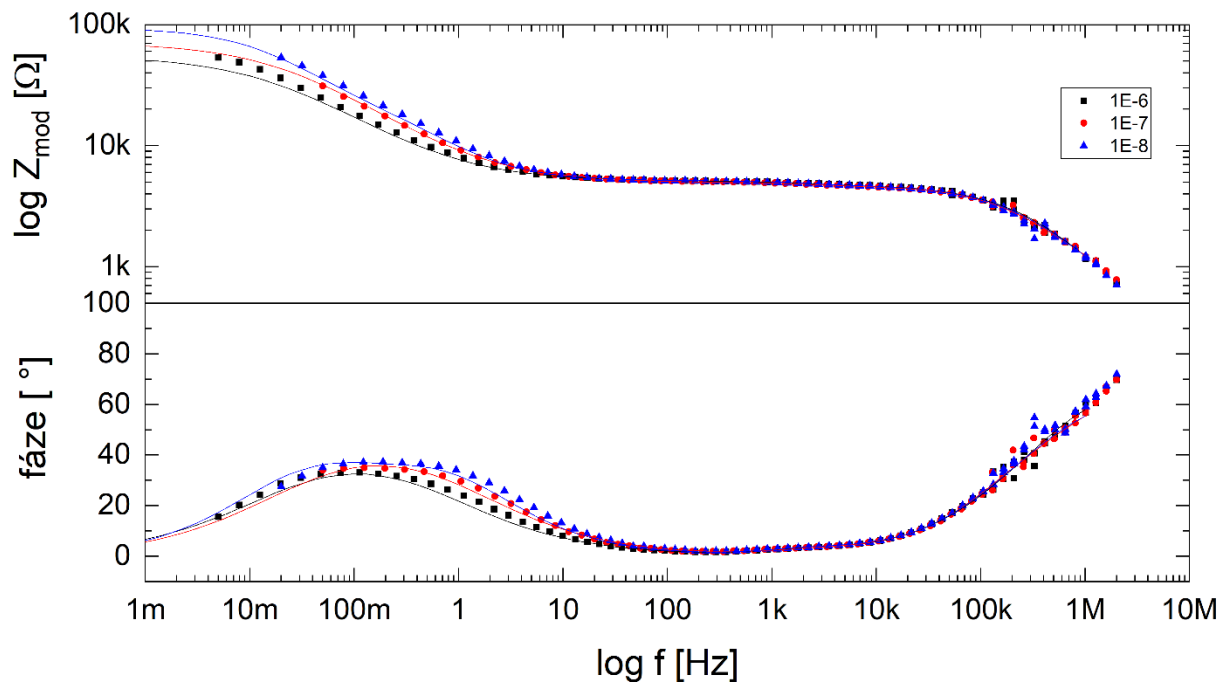
400 °C			450 °C		500 °C		520 °C		550 °C	
1E-06	OI001	OI003	OI001	OI003	OI001	OI003	OI001	OI003	OI001	OI003
R	4623	1600	2568	485,3	668	227,4	721,6	29,31	184,8	x
Q-Yo	2,67E-09	2,40E-10	1,08E-09	1,41E-10	2,92E-09	7,66E-10	1,48E-09	0,000101	1,81E-09	x
Q-n	0,8003	0,9489	0,8622	0,9961	0,8176	0,8552	0,848	0,9124	0,8874	x
R	1406	355	374,3	64,04	92,41	18,24	189,5	15,91	70,25	x
Q-Yo	2,37E-07	8,33E-07	4,73E-06	6,19E-20	6,45E-06	3,37E-07	8,45E-06	4,14E-07	3,94E-06	x
Q-n	0,7073	0,8673	0,8036	0,57	0,7861	1	0,8017	0,9847	0,9133	x
R	1,37E+04	1369	8,03E+03	57,99	1,57E+03	0,007653	1265	3470	441,7	x
Q-Yo	7,98E-05	8,79E-05	5,80E-04	3,25E-07	0,000159	9,72E+14	2,64E-04	0,000502	0,000558	x
Q-n	0,6794	0,6295	0,6841	1	0,6746	0,02954	0,6553	0,4969	0,6037	x
R	4,14E+04	5084	1,85E+04	6688	3285	4594	4003	162,7	2271	x
Q-Yo	2,07E-04	0,000401	5,13E-05	0,000313	8,06E-04	0,000427	8,38E-04	1,24E-09	0,001306	x
Q-n	0,8542	0,6571	0,7157	0,4302	0,6775	0,4635	0,6205	0,7844	0,6746	x
1E-07	OI001	OI003	OI001	OI003	OI001	OI003	OI001	OI003	OI001	OI003
R	4266	1583	2416	548,5	656,5	229	890,6	649,4	137,7	x
Q-Yo	3,56E-09	2,08E-10	8,87E-10	2,83E-10	2,04E-09	2,07E-10	1,02E-09	3,88E-10	3,82E-10	x
Q-n	0,7983	0,9588	0,8792	0,9389	0,8396	0,9418	0,8691	0,9451	1	x
R	252,6	492,2	355,5	104,8	80,72	23,69	189,3	84,59	34,81	x
Q-Yo	2,66E-07	1,72E-06	3,16E-06	1,88E-06	2,91E-06	3,02E-07	1,29E-05	1,01E-05	3,65E-06	x
Q-n	1	0,7866	0,8526	0,7811	0,8847	0,9965	0,7662	0,8416	1	x
R	409,4	937	1,67E+04	2,68E+04	1696	716,4	2837	2018	172,1	x
Q-Yo	6,50E-10	7,50E-05	4,36E-04	3,04E-04	1,51E-04	0,000382	0,000219	0,000165	5,10E-05	x
Q-n	0,9647	0,7298	6,43E-01	0,6704	0,7222	0,6121	0,5794	0,6292	0,2334	x
R	6,65E+04	2,49E+04	2,02E+04	8,02E+03	7953	8558	7168	7245	2389	x
Q-Yo	5,44E-05	0,000141	4,77E-05	1,07E-04	0,000465	0,000304	0,001009	0,000512	5,29E-04	x
Q-n	0,6433	0,6147	0,7169	0,6182	0,5996	0,568	0,6396	0,5523	0,497	x
1E-07	OI001	OI003	OI001	OI003	OI001	OI003	OI001	OI003	OI001	OI003
R	4767	1581	2581	550,9	621,9	223,7	826,8	576,8	372,8	x
Q-Yo	4,25E-09	1,99E-10	1,33E-09	3,05E-10	2,04E-09	2,15E-10	1,03E-09	2,21E-10	3,58E-09	x
Q-n	0,7693	0,9626	0,8466	0,9329	0,8375	0,9388	0,8689	0,9879	0,7897	x
R	336,5	360,4	357,3	88,02	69,9	23,48	157,9	112	109,7	x
Q-Yo	2,23E-07	1,09E-06	3,46E-06	8,93E-07	1,75E-06	3,87E-07	8,58E-06	2,33E-05	1,66E-05	x
Q-n	1	0,8291	0,8458	0,8911	0,9402	0,9773	0,8278	0,7108	0,7645	x
R	8112	160	1,44E+04	8256	2109	2697	1242	2502	1194	x
Q-Yo	6,56E-05	0,000261	0,00079	8,54E-05	0,000156	0,000209	0,000261	0,000155	0,000437	x
Q-n	0,7797	0,7198	0,7483	0,6488	0,6957	0,6215	0,7489	0,6849	0,65	x
R	8,23E+04	6,20E+04	2,33E+04	2,24E+04	5540	3421	1,34E+04	8584	4347	x
Q-Yo	7,75E-05	6,40E-05	4,18E-05	0,000257	0,00052	0,000821	3,76E-04	0,000351	0,001008	x
Q-n	0,7432	0,6401	0,7217	0,709	0,6322	0,4785	0,5224	0,5647	0,5428	x



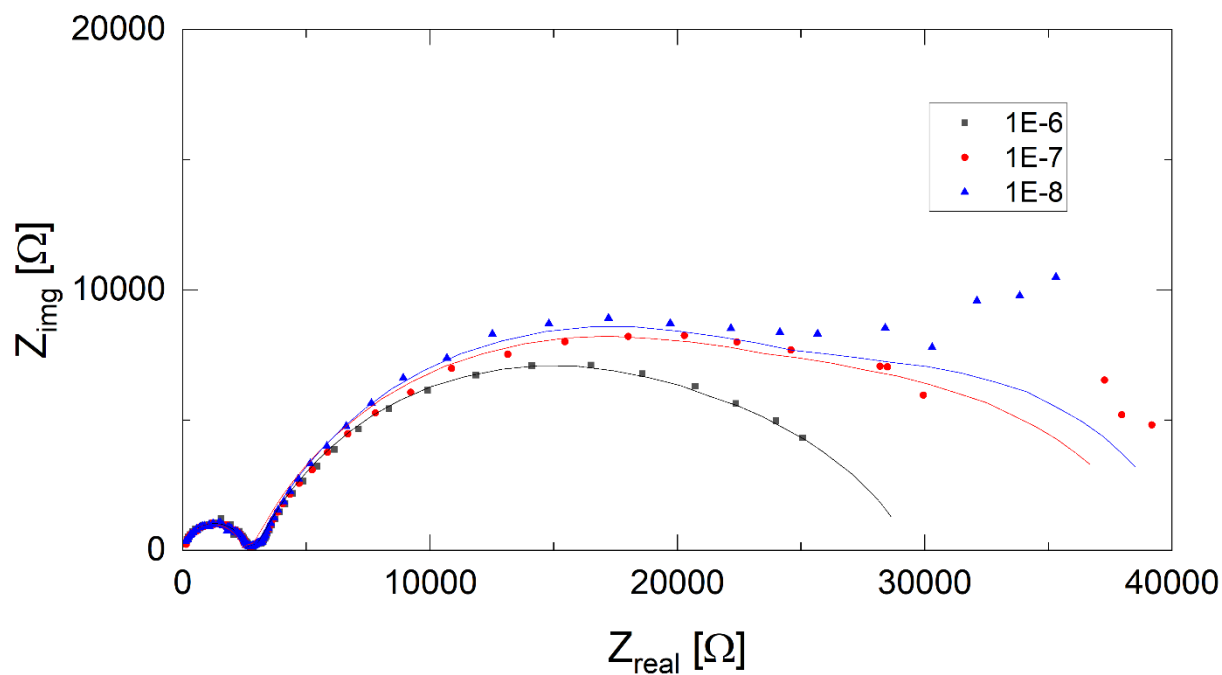
## 16 Příloha 3: Naměřená spektra senzorů s fitem



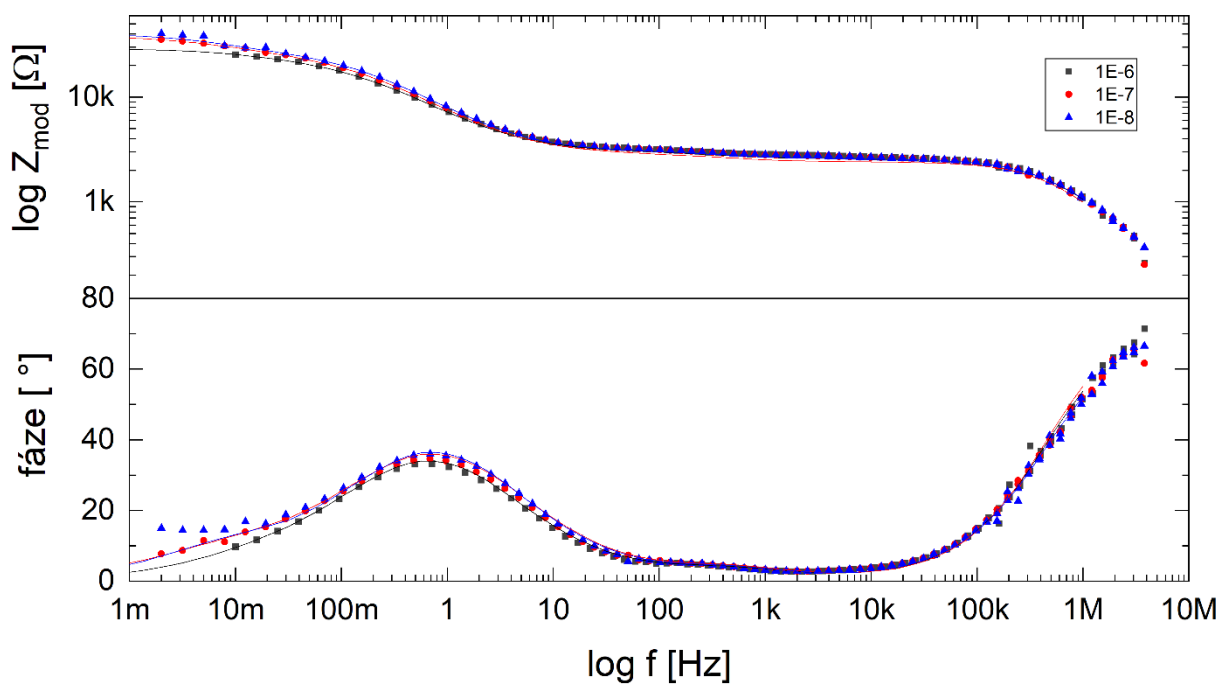
Graf 18: Nyquistův diagram senzoru 001 při 400 °C



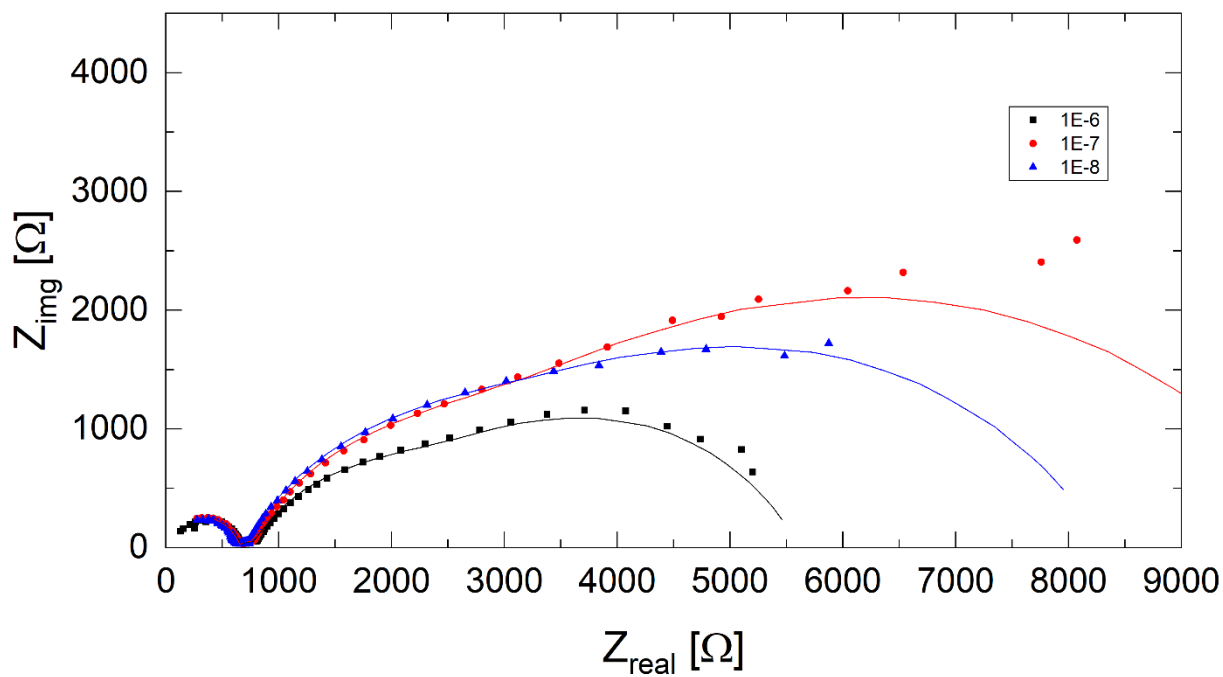
Graf 19. Bodeho diagram senzoru 001 při 400 °C



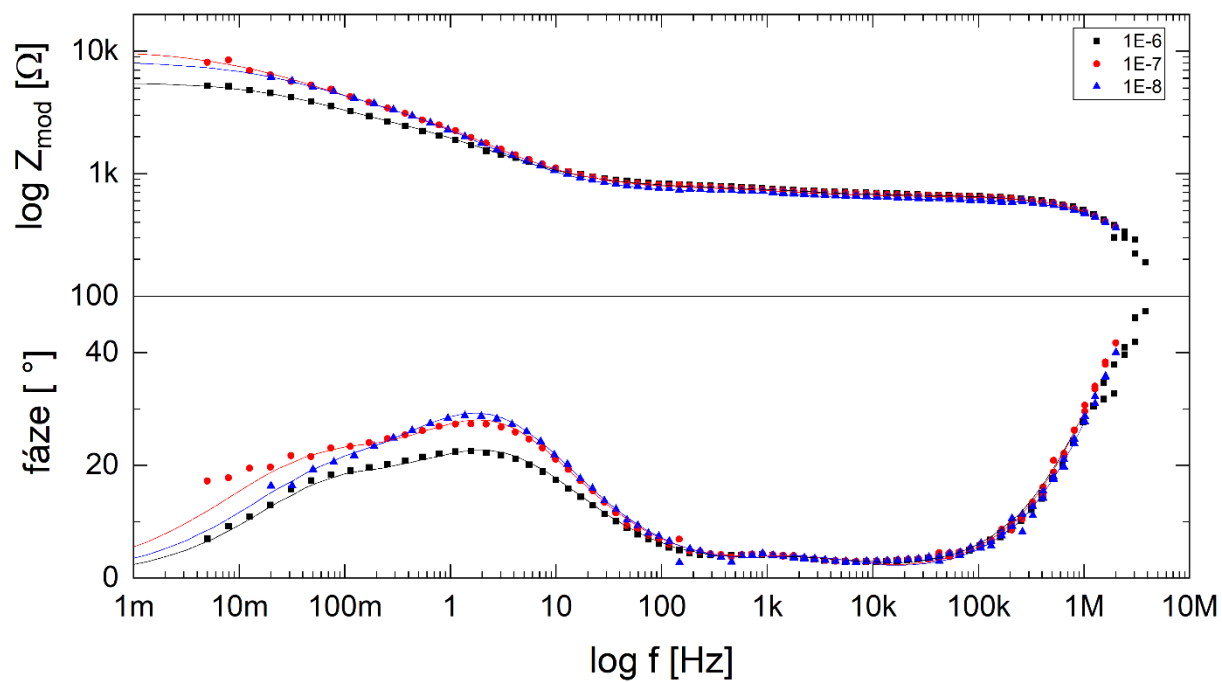
Graf 20: Nyquistův diagram senzoru 001 při 450 °C



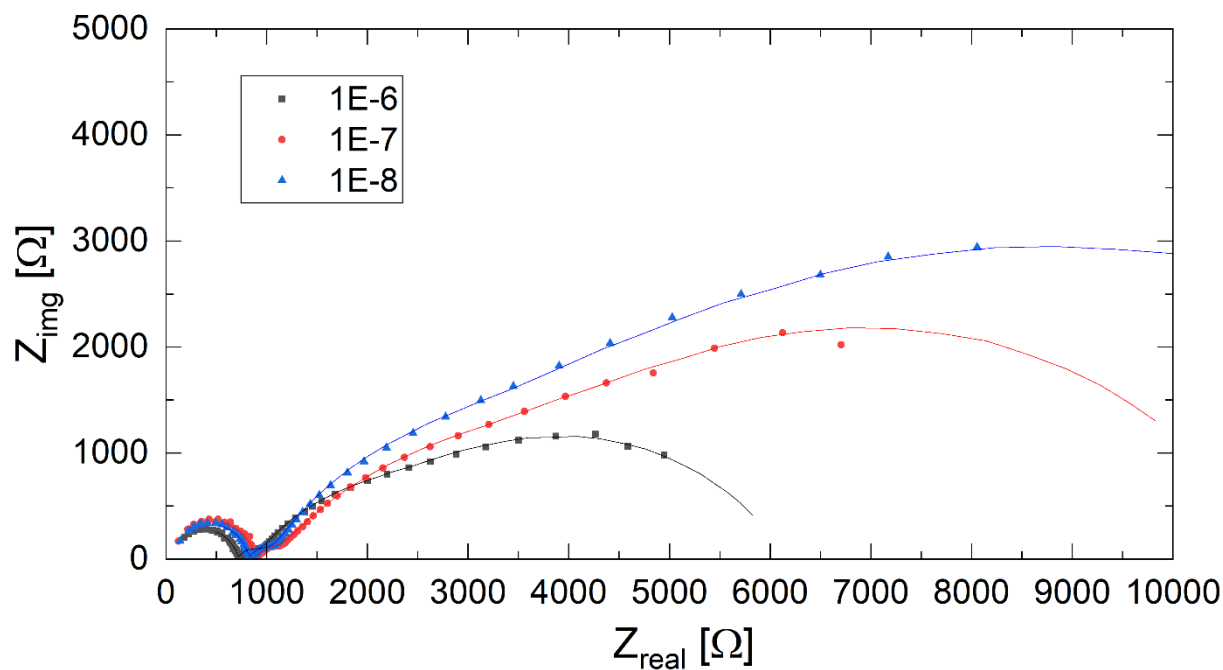
Graf 21: Bodeho diagram senzoru 001 při 450 °C



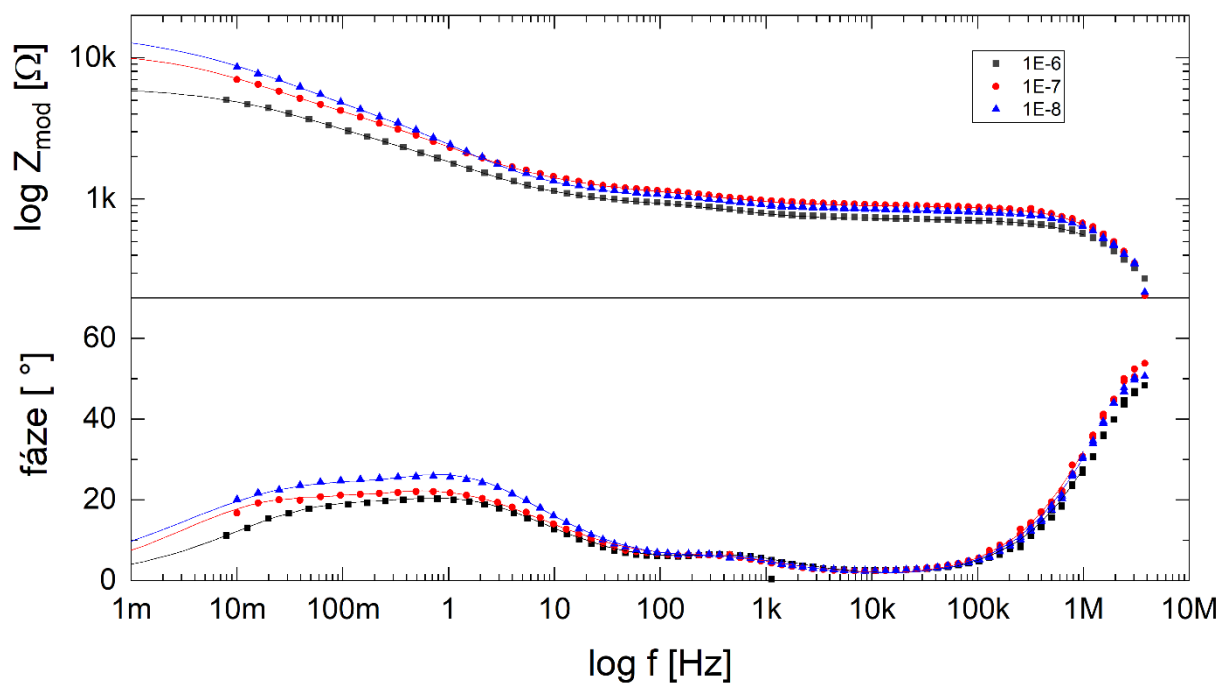
Graf 22: Nyquistův diagram senzoru 001 při 500 °C



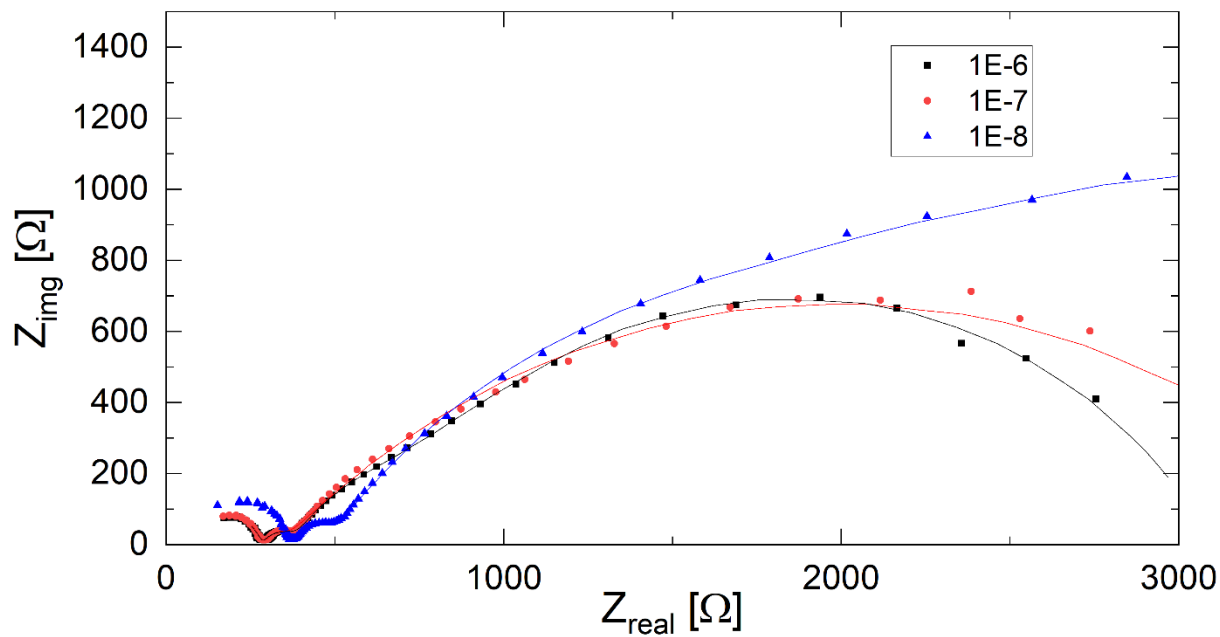
Graf 23: Bodeho diagram senzoru 001 při 500 °C



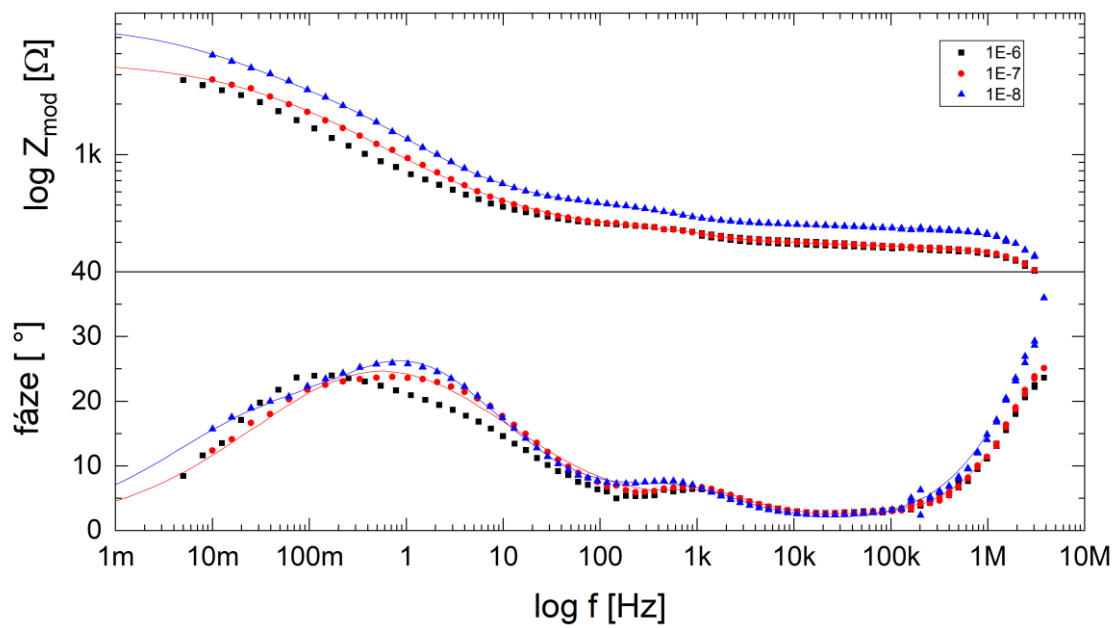
Graf 24: Nyquistův diagram senzoru 001 při 520 °C



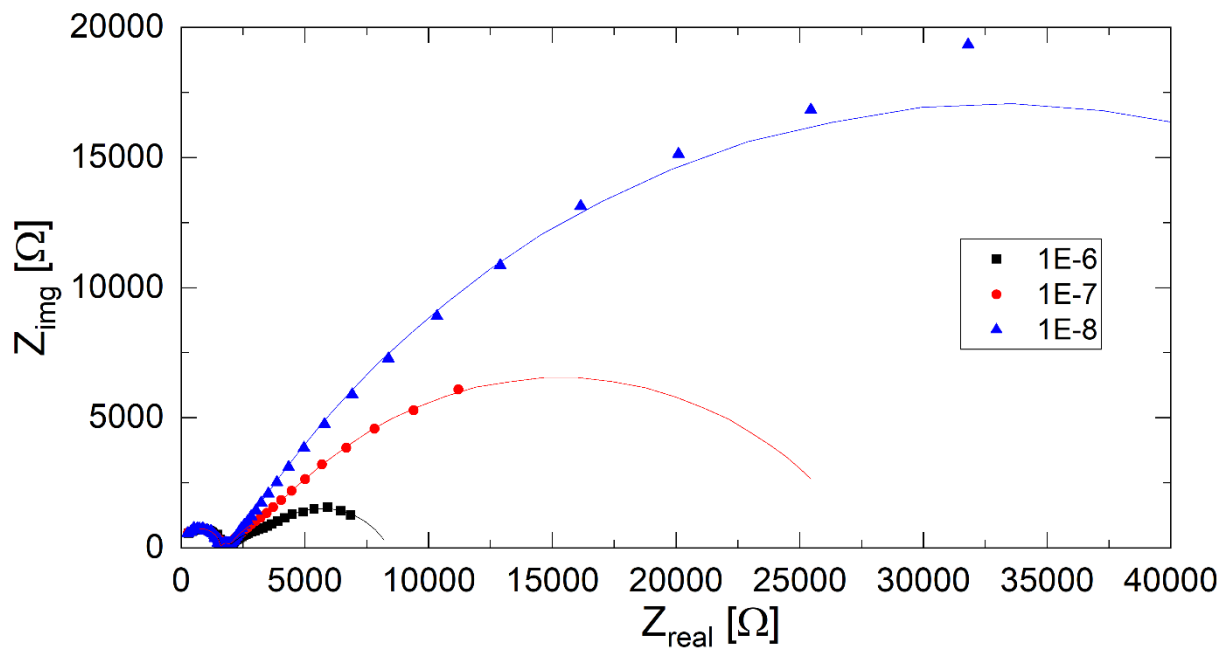
Graf 25: Bodeho diagram senzoru 001 při 520 °C



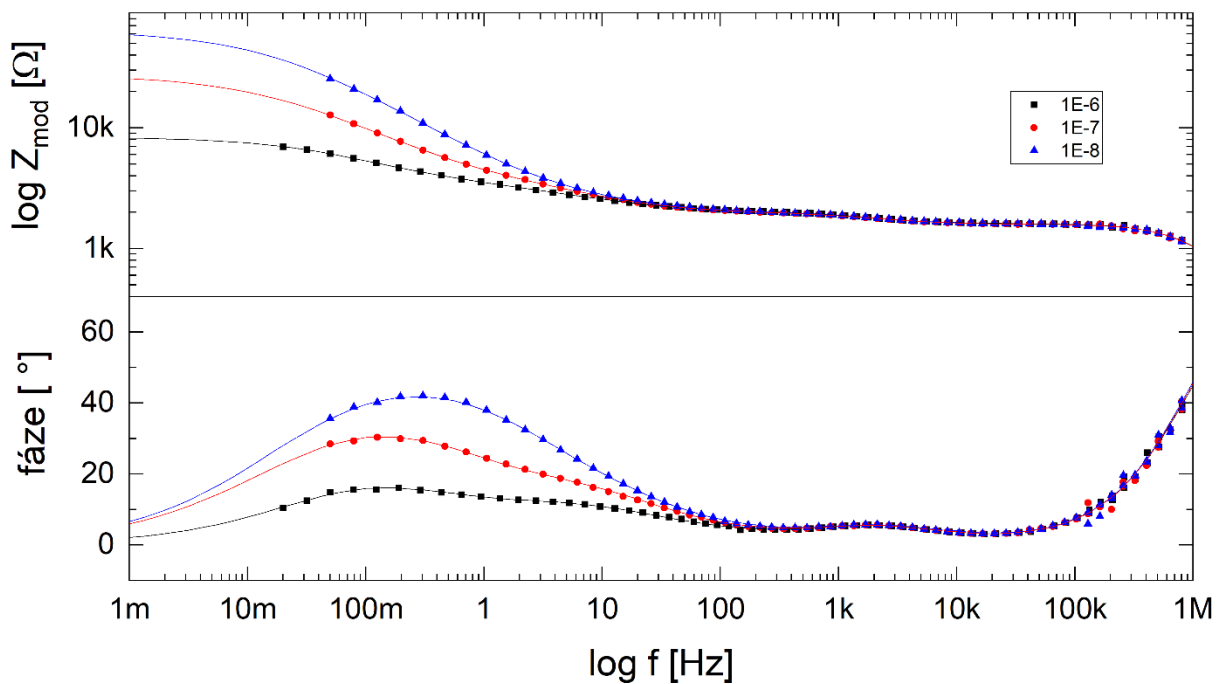
Graf 26: Nyquistův diagram senzoru 001 při 550 °C



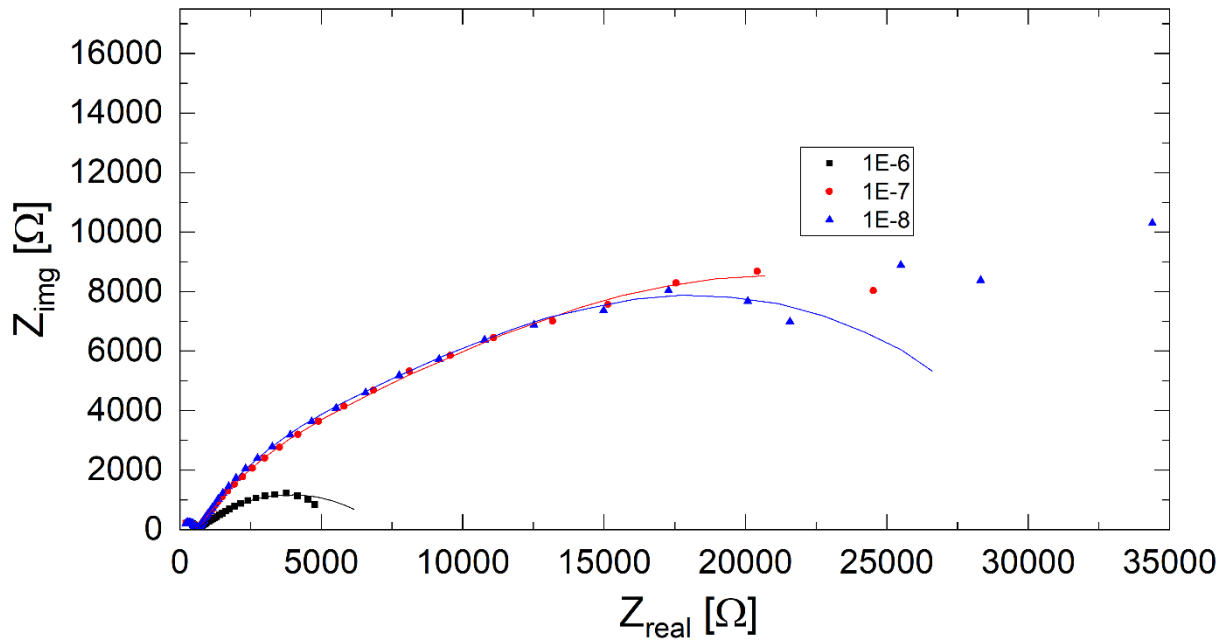
Graf 27: Bodeho diagram senzoru 001 při 550 °C



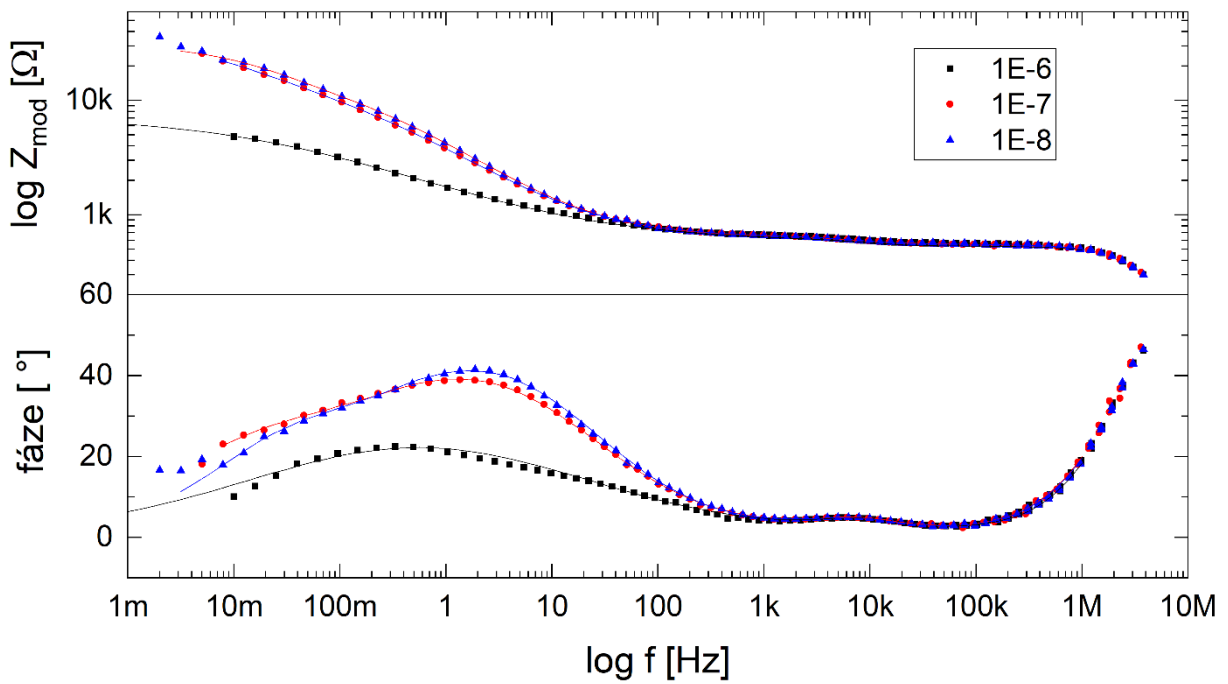
Graf 28: Nyquistův diagram senzoru 003 při 400 °C



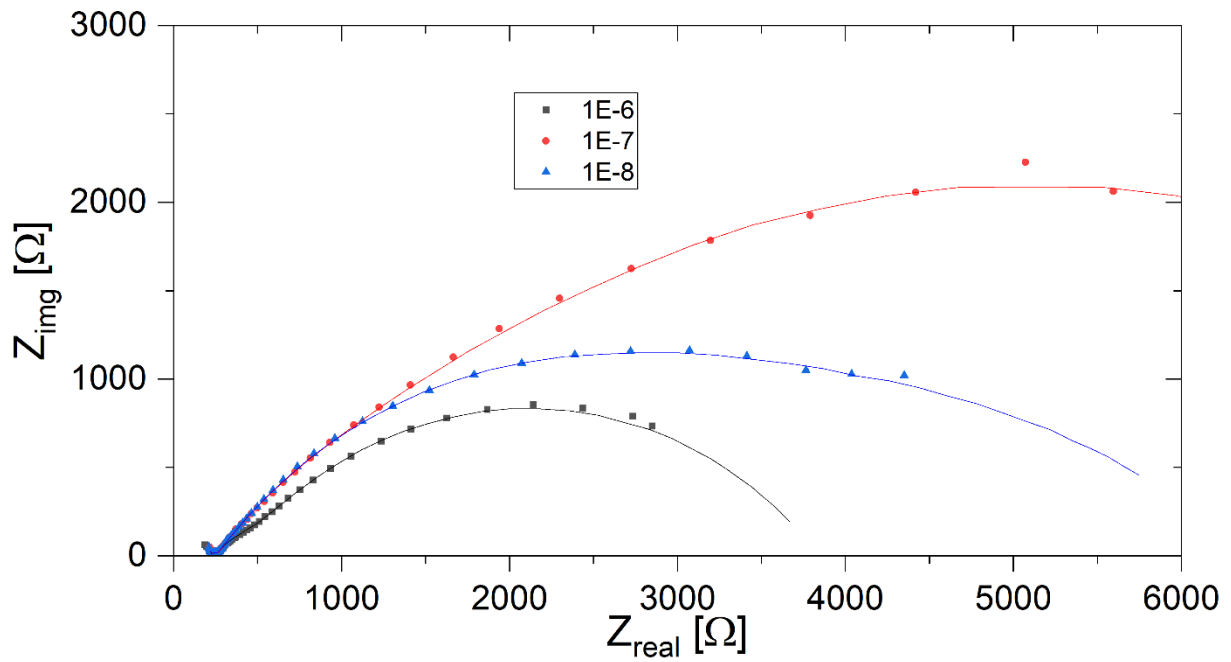
Graf 29: Bodeho diagram senzoru 003 při 400 °C



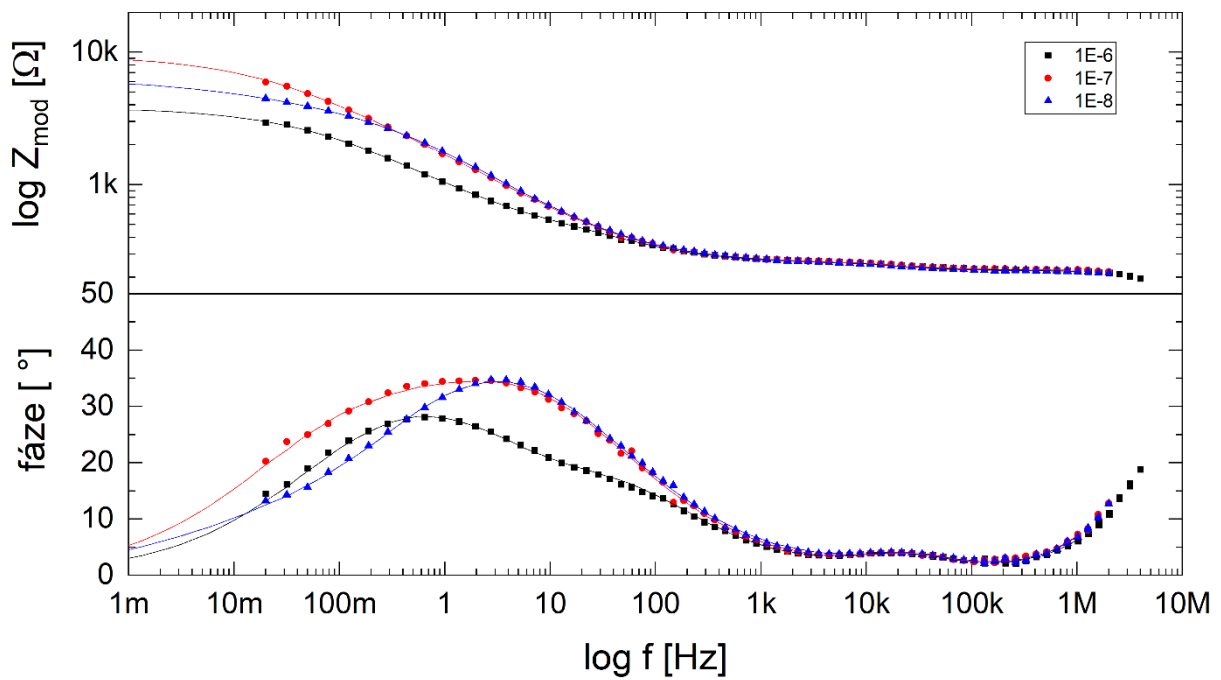
Graf 30: Nyquistův diagram senzoru 003 při 450 °C



Graf 31: Bodeho diagram senzoru 003 při 450 °C

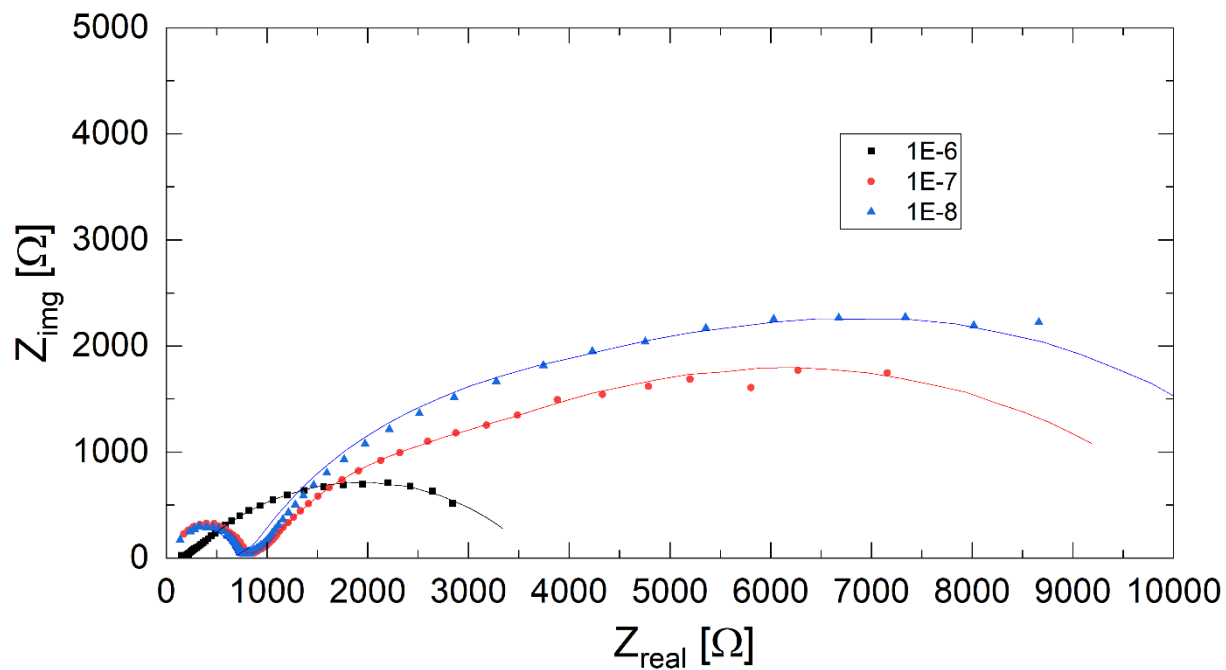


Graf 32: Nyquistův diagram senzoru 003 při 500 °C

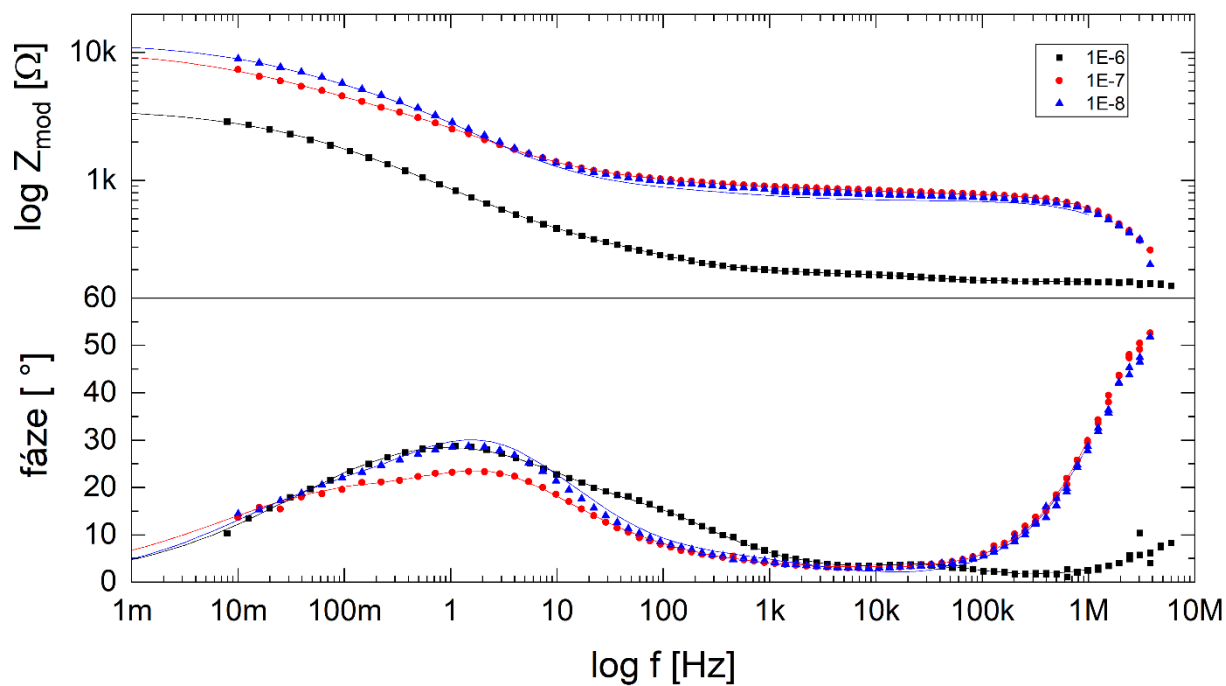


Graf 33: Bodeho diagram senzoru 003 při 500 °C

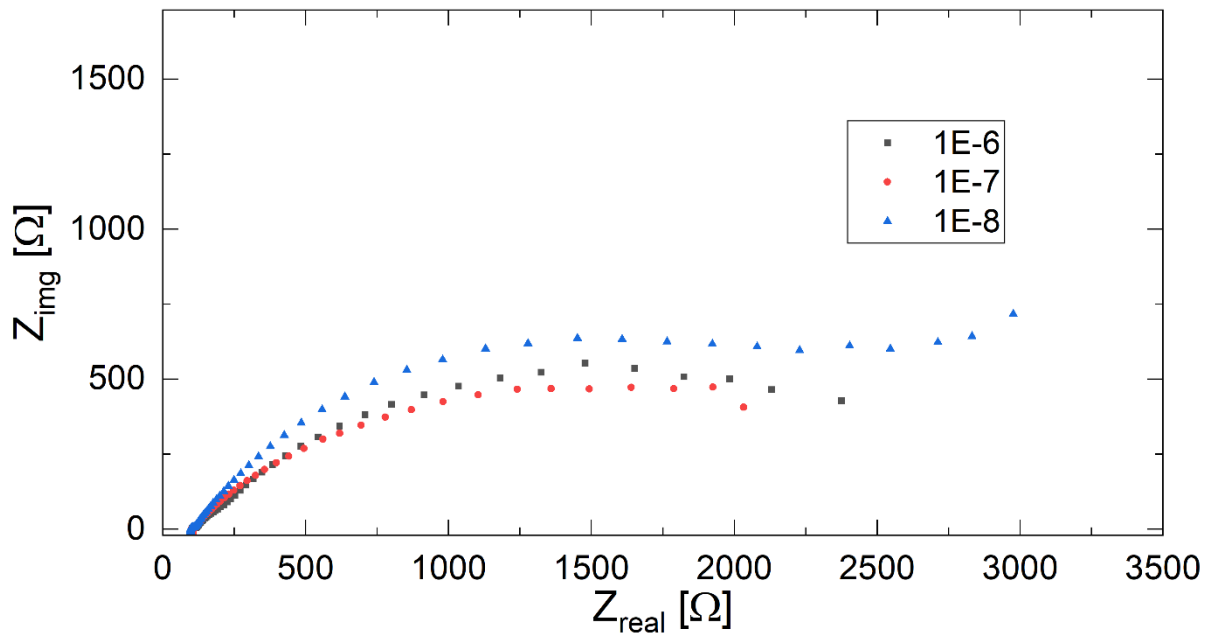




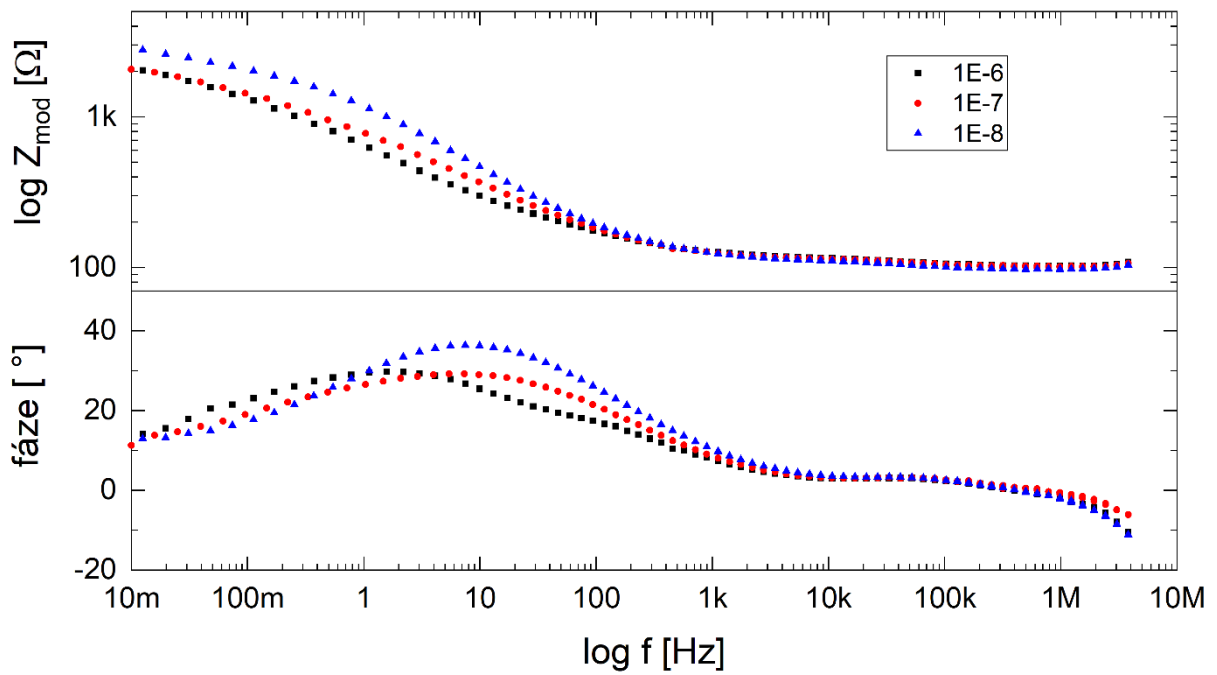
Graf 34: Nyquistův diagram senzoru 003 při 520 °C



Graf 35: Bodeho diagram senzoru 003 při 520 °C



Graf 36: Nyquistův diagram senzoru 003 při 550 °C



Graf 37: Bodeho diagram senzoru 003 při 520 °C