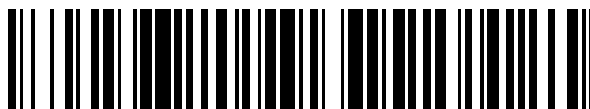


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 710**

51 Int. Cl.:

G01N 27/22 (2006.01)

G01N 27/02 (2006.01)

G01R 27/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.10.2012** **PCT/IB2012/002111**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013** **WO13057574**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2012** **E 12813952 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016** **EP 2788745**

54 Título: **Cámara y procedimiento de mediciones eléctricas de muestras en polvo y líquidas altamente reactivas**

30 Prioridad:

21.10.2011 PL 39672511

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.02.2017

73 Titular/es:

UNIWERSYTET WARSZAWSKI (100.0%)
Ul. Krakowskie Przedmiescie 26/28
00-927 Warszawa, PL

72 Inventor/es:

FIJALKOWSKI, KAROL, JAN y
JURCZAKOWSKI, RAFAL

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 599 710 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Cámara y procedimiento de mediciones eléctricas de muestras en polvo y líquidas altamente reactivas

La presente invención consiste en una cámara para medir las propiedades eléctricas de muestras en polvo y muestras líquidas permitiendo mediciones de varios parámetros eléctricos (impedancia, admitancia, constante dieléctrica) y un procedimiento para realizar las mediciones de las propiedades eléctricas de muestras en polvo o muestras líquidas en función de cambios en la frecuencia del campo eléctrico, temperatura, presión y tiempo.

La espectroscopia de impedancia es una técnica de uso extendido y utilizada de manera habitual para la medición de las propiedades eléctricas en los sólidos. La espectroscopia de impedancia puede ser utilizada para describir la interacción de la materia con el campo eléctrico alterno resultante del movimiento de dipolos permanentes o inducidos y los portadores de carga eléctrica. El tiempo de relajación de los dipolos en el campo eléctrico alterno depende de la temperatura local y la viscosidad del medio resultante del ambiente químico de los dipolos y la presión externa. El circuito eléctrico equivalente que describe la impedancia del sistema físico-químico puede ser considerado como una combinación de elementos de almacenamiento y/o de disipación de energía, sin embargo, con el uso adecuado de la interpretación de datos es posible conseguir con este procedimiento la información estructural para una amplia variedad de materiales. Actualmente, este procedimiento es ampliamente utilizado en el estudio de los coloides, polímeros y, más recientemente, en los sistemas farmacéutico y biológico por nombrar algunos (US 5.280.429). Como consecuencia del avance tecnológico de los últimos años, se están creando nuevos materiales con propiedades únicas, a menudo caracterizados por la elevada reactividad química y/o inestabilidad termodinámica, por lo que no pueden ser expuestos a las condiciones atmosféricas (la humedad y el oxígeno del aire). Además, estos últimos factores a menudo afectan significativamente a las propiedades dieléctricas incluso en la medición de sustancias termodinámicamente estables.

Actualmente, las mediciones de impedancia se realizan de manera habitual empleando una solución similar a la descrita en la patente americana US 5.140.273. Las medidas se realizan sobre muestras en forma de comprimido duro recubierto por una fina capa de metal noble para asegurar un contacto eléctrico adecuado, que luego se conecta a los electrodos del espectrómetro de impedancia. Para asegurar el buen contacto eléctrico se aplican distintos tipos de recubrimientos aglutinantes, lacas y líquidos conductores, aunque estos últimos se caracterizan por una baja resistencia química con lo que no se pueden emplear para proporcionar contactos eléctricos para muestras reactivas (S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics*, 76 (1995) 67-80). Además, todas las operaciones anteriormente citadas, se llevan a cabo en presencia de oxígeno atmosférico y humedad, lo que impide ensayar los productos químicos reactivos sensibles a estos factores. Además, la necesidad de comprimir las muestras en polvo en pastillas frecuentemente genera problemas. Las muestras en polvo insuficientemente compactadas suelen tener una resistencia muy elevada en los bordes del grano.

En el estado de la técnica se conocen procedimientos para llevar a cabo mediciones de espectrometría de impedancia a altas temperaturas. El objetivo se consigue mediante diversos procedimientos dependiendo del rango de temperaturas deseadas. Las temperaturas relativamente altas se consiguen calentando la muestra examinada en un termostato (S. Bredikhin, *Solid State Ionics*, 136-137 (2000) 387-392; A. K. Hjelm *et al.*, *Electrochimica Acta*, 48 (2002) 171-179), sumergiendo la muestra herméticamente empacada y equipada con el contacto eléctrico externo en un depósito de líquido termostatzado. Las temperaturas muy elevadas se obtienen mediante hornos (H. G. Bohn *et al.*, *Solid State Ionics*, 117 (1999) 219-228) colocando dentro la muestra a examen con el contacto eléctrico. Las temperaturas bajas se obtienen con la ayuda de criostatos especiales (K. Schonau *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 92 (2002) 7415). En todos los casos la temperatura se alcanza con alta precisión aunque requiere del uso de un equipo de laboratorio adicional.

La toma de medidas de impedancia bajo alta presión ha sido posible hasta ahora con el uso de recipientes a presión (véase p.ej.: J. J. Fontanella, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 60 (1986) 2665-2671; J. J. Fontanella *et al.*, *Macromolecules*, 29 (1996) 4944-4951; C. A. Edmondson *et al.*, *Solid State Ionics* 85 (1996) 173- 179). El recipiente a presión se rellena de un medio líquido (p.ej. Spinesstic 22, grasa, éter de petróleo), en el cual se sumerge un recipiente de caucho sellado que contiene la muestra examinada. La presión se aplica mecánicamente desde el exterior sobre el recipiente y se transfiere a la muestra de manera hidráulica a través del medio. Esto permite, de manera lenta y precisa, obtener una presión uniforme en un rango estrecho, por lo general no superior a 0,5 GPa (5000 atmósferas). El procedimiento es caro y laborioso, y su aplicación en el laboratorio con el fin de lograr las presiones superiores a 1 GPa, implica la necesidad de utilizar complicados y costosos dispositivos adicionales.

En el estado de la técnica se conoce el sistema de medición que incluye electrodos transparentes (véase p. ej.: D. Lisovyskiy *et al.*, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 2059-2064). Dicha solución permite la realización de mediciones ópticas (un microscopio con luz polarizada) y medidas de difracción de rayos X durante mediciones de las propiedades eléctricas. Esto permite supervisar el estado actual de las muestras en cada etapa de la medición.

Existe una invención según la patente americana US 5.140.273 que permite llevar a cabo medidas de espectrometría de impedancia para las muestras en polvo sin la etapa inicial de peletización de la muestra en polvo. La muestra en polvo ensayada se coloca entre dos electrodos con superficies paralelas, en movimiento coaxial dentro del canal estabilizador. El electrodo inferior está colocado de forma inamovible dentro del canal estabilizador,

y el electrodo superior, después de que la muestra en polvo se coloca sobre él, se coloca coaxialmente en el mismo y se ajusta. Los electrodos y el canal estabilizador son partes integrales del espectrómetro, por lo que es imposible cargar las muestras y sellar el aparato en una atmósfera inerte. La necesidad de llevar a cabo las operaciones de carga de las muestras fuera de la caja de guantes llena de un gas inerte hace imposible ensayar de las muestras sensibles al contacto con oxígeno y la humedad atmosférica.

La invención según la patente americana US 5.451.882 permite realizar mediciones de constante dieléctrica de muestras de polvo dispersas en fase líquida con una constante dieléctrica conocida. La muestra examinada se coloca entre dos electrodos colocados coaxialmente, de forma deslizante y estrictamente en un cilindro con paredes gruesas de material aislante, proporcionando un aislamiento eléctrico. El material aislante es lo suficientemente grueso para proporcionar rigidez al sistema de electrodos. Los electrodos están colocados a una distancia fija que oscila entre 4,5 y 5,5 mm, sin comprimirlos bajo aumento de la presión. La distancia fija y bien definida entre los electrodos es muy importante para la precisión de las mediciones. Sin embargo, la solución según el documento US 5.451.882 no permite la medición de las muestras en polvo secas, ya que no proporciona suficiente sujeción a electrodos para la apropiada compactación del polvo ensayado. La insuficiente compactación del polvo ensayado reduce considerablemente su conductividad por lo que afecta a los resultados obtenidos.

Un dispositivo según el modelo de utilidad chino CN 2141899 Y ofrece la posibilidad de llevar a cabo mediciones de la resistencia eléctrica de muestras en polvo en función de la presión aplicada. La muestra en polvo examinada se coloca entre dos electrodos cilíndricos, dispuestos coaxialmente y de forma deslizante en un cilindro de material aislante rodeado de un anillo estabilizante que proporciona rigidez al sistema de electrodos. Los electrodos se sujetan mediante el uso de una prensa integrada, donde la fuerza operativa se transfiere por medio de un tornillo. El grosor de la muestra ensayada situada entre los electrodos se valora con un tornillo micrométrico. Sin embargo, la solución según el modelo de utilidad chino CN 2141899 Y no permite el ensayo de muestras químicamente reactivas, ya que el módulo que contiene los electrodos no proporciona la hermeticidad al aire atmosférico y no se fabrica de material químicamente inerte. Debido a un montaje fijo de los electrodos en el dispositivo de medición, no es posible separar el módulo que contiene los electrodos y ponerlo en una atmósfera de gas inerte. Dicho dispositivo tampoco permite abordar las medidas en función de la temperatura ni observar directamente la muestra mientras se toman las medidas.

Otro dispositivo, según el modelo de utilidad chino CN 2135157, es constructivamente muy parecido al dispositivo CN 2141899 Y. La muestra examinada se coloca entre dos electrodos cilíndricos, dispuestos coaxialmente y de forma deslizante en un cilindro de material aislante rodeado de un anillo estabilizante que proporciona rigidez al sistema de electrodos. Los electrodos se sujetan mediante el uso de una prensa integrada, donde la fuerza operativa se transfiere por medio de un tornillo, el grosor de la muestra ensayada situada entre electrodos se valora con un tornillo micrométrico, y los electrodos están colocados de manera similar en la instalación que transfiere la presión.

Por lo tanto, a la vista del anterior análisis de las soluciones conocidas, puede reconocerse que desde hace mucho tiempo existe una consciente e insatisfecha necesidad de una solución que permita realizar estudios de las propiedades eléctricas de muestras reactivas en polvo en función del tiempo, frecuencia de cambio de campo eléctrico, presión y/o temperatura. Los dispositivos conocidos no están adaptados para desempeñar mediciones de muestras altamente reactivas, ya que no están contruidos con materiales de alta resistencia química ni tampoco presentan un módulo de medida desmontable que permita su fácil desconexión del resto del aparato y llenado con la muestra en caja de guantes en una atmósfera de gas inerte. Además, las cámaras de medición, conocidas en el estado de la técnica para medir las propiedades eléctricas, se caracterizan por un alto nivel de complejidad de construcción y alto coste de producción.

La solución de acuerdo con la presente invención resuelve los problemas e inconvenientes conocidos del estado de la técnica anterior, en particular las variantes presentadas de la cámara para mediciones de las propiedades eléctricas de muestras reactivas en polvo o líquidas y también el procedimiento para abordar las mediciones de las propiedades eléctricas de muestras reactivas en polvo o líquidas.

Una cámara de uso múltiple para mediciones de propiedades eléctricas de muestras reactivas en polvo o líquidas, compuesta por un módulo de medida que comprende dos electrodos cilíndricos con bridas estabilizadoras colocadas coaxialmente en un cilindro de material aislante que proporciona aislamiento eléctrico, rodeado de un anillo de refuerzo, en el que cuando la cámara está en uso los electrodos se comprimen usando un sistema de ajuste que genera alta presión, conteniendo la muestra ensayada entre dos superficies paralelas activas de electrodos, se caracteriza de acuerdo con la presente invención por el módulo de medida compuesto de electrodos fabricados de un material de alta dureza colocados de manera deslizante en el cilindro de material aislante y rodeados de un anillo reforzante, y cuando está en uso dicha cámara se recibe de forma desmontable en un sistema de ajuste que genera alta presión, donde los electrodos y el cilindro de material aislante forman un espacio de hermeticidad que aloja la muestra.

Preferiblemente, en la cámara de uso múltiple de acuerdo con la presente invención, los electrodos están hechos de material químicamente inerte con una alta dureza y caracterizados por buena conducción eléctrica, preferentemente de acero templado, monel, titanio, tungsteno, carburo de tungsteno o aleación de titanio y molibdeno.

Preferiblemente, en la cámara de uso múltiple de acuerdo con la presente invención, una superficie activa del electrodo está recubierta con una fina capa del compuesto químico inerte, preferentemente óxido de metal de electrodo, politetrafluoroetileno (PTFE), diamante dopado con boro (BDD) o alternativamente recubierta con la capa de metal químicamente inerte.

5 Preferiblemente, en la cámara de uso múltiple de acuerdo con la presente invención, en la parte media del anillo de refuerzo, en el área de contacto de las superficies activas de los electrodos con la muestra, la cámara tiene una apertura de inspección, y el cilindro del material aislante está elaborado del material transparente, preferiblemente politetrafluoroetileno (PTFE) o copolímero de etileno/propileno perfluorado (FEP).

10 En la cámara de uso múltiple según la presente invención, la apertura de inspección está formada por al menos un rebaje horizontal en el anillo de refuerzo, que no excede 2/5 de la circunferencia del anillo de refuerzo.

15 Según la invención, la cámara de uso múltiple según la presente invención alrededor del anillo de refuerzo está equipada adicionalmente con un sistema de estabilización y regulación de temperatura, preferentemente en forma de calefactor eléctrico, un depósito termostatzado, una cámara con termostato, un horno o un tubo de bobina que rodea varias veces el anillo reforzante, en el que dicho tubo bobina está preferiblemente asentado sobre un manguito de metal, preferiblemente de plata.

20 Según la invención, la cámara de uso múltiple según la presente invención, contiene además cubiertas estabilizantes para su compresión en una prensa, en las que la superficie de la cubierta estabilizante que permanece en contacto con la brida estabilizante de los electrodos tiene un asiento con la forma y el tamaño correspondiente a la forma y tamaño de la brida estabilizante de los electrodos, en el que en las paredes alrededor del asiento en la superficie de la cubierta de estabilización se encuentra un rebajo que permite colocarlo en el asiento de un contacto eléctrico, preferentemente en la forma de una placa plana, y la superficie de la cubierta estabilizante opuesta a la superficie con el asiento está cubierta por una capa de un aislante eléctrico.

25 Según la invención, la cámara de uso múltiple de acuerdo con la presente invención también consta de una instalación de sujeción con unas placas de compresión conectadas entre sí mediante tornillos, y la superficie de las placas de compresión dirigida hacia el borde del electrodo está recubierta con una capa de aislante eléctrico, en el cual se dispone un contacto eléctrico, entre la brida de estabilización del electrodo y la capa de aislante eléctrico, preferiblemente en forma de placa plana.

30 Según la invención, la cámara de uso múltiple de la presente invención también consta de una instalación de sujeción para regulación automática de la presión, con tres placas de compresión con superficies paralelas montadas sobre guías rígidas, en las cuales dos cubiertas están permanentemente conectadas con las guías y la cubierta del medio puede moverse a lo largo de las mismas, en las que esta instalación está provista de un accionador hidráulico controlado electrónicamente y conectado con un sistema electrónico de medición de la presión, y la superficie de las placas de compresión dirigida hacia el borde del electrodo está cubierta por una capa de aislante eléctrico, en el cual se dispone un contacto eléctrico, entre la brida de estabilización del electrodo y la capa de aislante eléctrico, preferiblemente en forma de placa plana.

35 Preferiblemente, en la cámara de uso múltiple de acuerdo a la presente invención, el electrodo presenta bordes redondeados de superficie activa del electrodo.

40 De acuerdo con la presente invención, la cámara de un solo uso para las medidas de las propiedades eléctricas de muestras de polvo o líquidos que consta de un módulo de medida con dos electrodos cilíndricos dispuestos coaxialmente en un cilindro realizado de material aislante que otorga aislamiento eléctrico, rodeado por un anillo de refuerzo, con una muestra examinada colocada entre las superficies activas paralelas de los electrodos, está caracterizada de acuerdo a la presente invención porque el módulo de medida es deformable y formado por electrodos realizados en material blando, que están montados dentro de un cilindro de paredes delgadas realizado en material aislante y rodeado por el anillo de refuerzo, en el que los electrodos y el cilindro forman un espacio hermético alojando la muestra, dicho cilindro está rodeado por un anillo de refuerzo de paredes delgadas realizado en material blando, en el que la suma de las longitudes de los electrodos excede en un 5-30 % la longitud del cilindro y la longitud del anillo de estabilización, y la longitud del cilindro es más larga que la longitud del anillo de estabilización, también porque la superficie activa de electrodos y el cilindro están realizados en materiales químicamente inertes.

50 Preferiblemente, en la cámara de un solo uso según la presente invención el cilindro realizado en material aislante está construido por politetrafluoroetileno (PT-FE) o copolímero perfluorado de etileno/propileno (FEP).

En la cámara de un solo uso de acuerdo con la presente invención los electrodos y el anillo de refuerzo están realizados en una aleación de metal blando, preferiblemente acero resistente al ácido o titanio.

55 Preferiblemente, en la cámara de un solo uso de acuerdo con la presente invención, la superficie activa del electrodo está recubierta por una capa delgada de compuesto químicamente inerte, preferiblemente con óxido de metal del electrodo, politetrafluoroetileno (PTFE) o diamante dopado con boro (BDD). Otra alternativa es que esté recubierto por una capa de un metal especificado.

Según la invención, la cámara de un solo uso de acuerdo con la presente invención consta de un soporte estabilizante flexible, desechable y extraíble y de un sistema para comprimir la cámara, llena con una muestra y cerrada por los electrodos, teniendo la forma de un cilindro metálico de paredes gruesas, con un tapón de cierre y un émbolo cilíndrico que son colocados coaxialmente y se deslizan dentro del cilindro de manera precisa asegurando hermeticidad. El sistema de compresión está realizado en una aleación de metal de gran dureza.

Según la invención, la cámara de un solo uso según la presente invención consta además de una caja protectora hermética de dos piezas que contiene los contactos eléctricos y una instalación de estabilización y regulación de la temperatura, preferiblemente en forma de un calentador eléctrico, un tanque de fluido termostatzado, una cámara termostatzada, un horno o bobina que rodea varias veces la caja hermética.

Preferiblemente, en la cámara de un solo uso de acuerdo con la presente invención el electrodo tiene bordes redondeados.

La presente invención también se refiere al procedimiento de medición de las propiedades eléctricas de muestras de polvo o líquidos, que de acuerdo con la invención está caracterizado porque la muestra reactiva se introduce en el módulo de medida definido en las reivindicaciones 1 u 11 en una atmósfera de gas inerte, la fase gaseosa se elimina del espacio donde se aloja la muestra entre las superficies paralelas activas de los electrodos y el cilindro de paredes delgadas por medio de compresión, y las muestras sólidas quedan sujetas a una compresión adicional y después en el sistema de temperatura y/o presión reguladas se lleva a cabo la medida del parámetro eléctrico seleccionado como función del tiempo, y/o frecuencia de cambio en el campo eléctrico y/o temperatura y/o presión.

Preferiblemente, en el procedimiento según la presente invención, la medida del grosor de una muestra sólida se lleva a cabo después de que se complete la medida del parámetro eléctrico y después de la apertura de la cámara de medida en una atmósfera de gas inerte o también se determina el grosor de la muestra como diferencia entre los parámetros geométricos de la cámara vacía y llena.

Preferiblemente, en el procedimiento según la presente invención el grosor de muestras líquidas se determina como la diferencia entre los parámetros geométricos de la cámara vacía y llena o se calcula en función del volumen conocido de líquido a ensayar y el diámetro de la cámara.

Preferiblemente, en el procedimiento según la presente invención, durante la medida del parámetro eléctrico se usa una apertura de inspección para comprobar el estado actual de la muestra sujeta a medida de las propiedades eléctricas mediante medidas espectrales, difracción de rayos X, técnicas ópticas u observación visual.

La solución según la presente invención permite realizar medidas para muestras que son químicamente reactivas y se presentan en polvo o en líquido. Las muestras de polvo son depositadas directamente entre los electrodos en la cámara y presionadas directamente entre ellos, lo que confiere la posibilidad de realizar medidas sin el paso inicial de peletización de la muestra fuera del dispositivo de ensayo. También es posible ensayar rutinariamente las muestras líquidas. La construcción innovadora otorga la posibilidad de realizar medidas de muestras puras sin añadir ninguna sustancia asegurando el contacto eléctrico, como aglutinante, lacas y capas metálicas depositadas mediante pulverización catódica. Gracias al uso de materiales de construcción químicamente inertes, es posible realizar las medidas de muestras altamente reactivas. El pequeño tamaño de la cámara la hace muy movable y fácil de llenar sin problemas en la caja de guantes rellena con un gas inerte, y después cerrándola herméticamente, la cámara puede estar sujeta a manipulaciones que permiten la realización de medidas de facto en la atmósfera de gas inerte. Esto da la posibilidad de ensayar muestras reactivas y sensibles al contacto con oxígeno atmosférico y humedad. La cámara según la presente invención se presenta en dos variantes, la variante que permite múltiples usos del dispositivo y la variante de un único uso.

Además, en la variante de la cámara de uso múltiple, gracias a que dispone de una apertura de inspección adicional, se obtiene la posibilidad de supervisar el estado actual de las muestras durante su compresión y llevar a cabo medidas de los parámetros eléctricos. La supervisión del estado de la muestra puede realizarse utilizando medidas espectrales, difracción de rayos X, técnicas ópticas u observación visual, realizadas en tiempo real *in situ* dentro de la cámara durante la ejecución de las medidas del parámetro eléctrico. Gracias a la aplicación de cubiertas adicionales y soportes, es posible realizar medidas de las propiedades eléctricas en función de la presión aplicada, permitiendo la eliminación de los efectos resultantes de una compresión insuficiente de las muestras en polvo y realizar medidas para modificaciones polimórficas de alta presión. Gracias a la aplicación del sistema de estabilización de la temperatura, es posible realizar las medidas en función de la temperatura. Gracias a la aplicación de una cámara de construcción innovadora, tras completar las medidas de las propiedades eléctricas es posible realizar ensayos adicionales sobre las muestras para supervisar los cambios estructurales y espectrales producidos por la presión y temperatura aplicadas.

Adicionalmente, en la variante de la cámara de un solo uso, gracias al pequeño tamaño de la misma, es posible realizar ensayos a microescala; el peso de la muestra no supera los 2 mg.

La cámara según la presente invención se describe más abajo con referencia a los dibujos que la acompañan, entre ellos:

la figura 1 presenta la cámara según la presente invención en su variante de uso múltiple en sección transversal vertical a lo largo de un diámetro de los electrodos cilíndricos;

la figura 2 presenta la cámara según la presente invención en su variante de uso múltiple, en vista lateral;

5 la figura 3 presenta la cámara según la presente invención en su variante de uso múltiple equipada con la instalación de estabilización y regulación de la temperatura en forma de bobina, en sección transversal vertical a lo largo de un diámetro de los electrodos cilíndricos;

la figura 4 presenta la cámara según la presente invención en su variante de uso múltiple equipada con la instalación de estabilización y regulación de temperatura en forma de bobina, en vista lateral;

10 la figura 5 presenta la cámara en su variante de uso múltiple situada en la cubierta de estabilización, en sección transversal vertical a lo largo del diámetro de los electrodos cilíndricos, estando dirigida la sección transversal a través de las cubiertas de estabilización hacia el hueco que permite la conexión con el contacto eléctrico;

la figura 6 presenta la cámara según la presente invención en su variante de uso múltiple situada en la cubierta de estabilización, en vista lateral;

15 la figura 7 presenta la cámara según la presente invención en su variante de uso múltiple, en vista lateral, situada en las cubiertas de estabilización en la prensa, con émbolos marcados de la prensa y direcciones de la abrazadera, en sección transversal vertical a lo largo del diámetro de los electrodos;

la figura 8 presenta la cubierta de estabilización para la cámara de acuerdo a la presente invención en su variante de uso múltiple, vista desde el lado de los electrodos;

20 la figura 9 presenta la cámara según la presente invención en su variante de uso múltiple situada en el sistema de compresión con los tornillos, en sección transversal vertical a lo largo del diámetro de los electrodos cilíndricos;

la figura 10 presenta la cámara según la presente invención en su variante de uso múltiple situada en el sistema de compresión con los tornillos, en vista lateral,

25 la figura 11 presenta la cámara según la presente invención en su variante de uso múltiple situada en el sistema de compresión con un accionador hidráulico, en sección transversal vertical a lo largo del diámetro de los electrodos cilíndricos;

la figura 12 presenta la cámara según la presente invención en su variante de uso múltiple situada en el sistema de compresión con el accionador hidráulico, en vista lateral;

30 la figura 13 presenta el electrodo cilíndrico de la cámara en su variante de uso múltiple con bordes redondeados de la superficie activa y con una brida de estabilización, en sección transversal vertical a lo largo del diámetro del electrodo; el borde redondeado está también presentado en vista ampliada;

la figura 14 presenta la cámara según la presente invención en su variante de un solo uso, en sección transversal vertical a lo largo del diámetro de los electrodos cilíndricos;

la figura 15 presenta la cámara según la presente invención en su variante de un solo uso, en vista lateral;

35 la figura 16 presenta un soporte de estabilización flexible para la compresión de la cámara de acuerdo con la presente invención en su variante de uso único, en la prensa, en vista cenital;

la figura 17 presenta la cámara según la presente invención en su variante de un solo uso, en el soporte de estabilización durante la compresión situado en el sistema de compresión con émbolos marcados de la prensa en dirección a la abrazadera, en sección transversal vertical, a lo largo del diámetro de los electrodos;

40 la figura 18 presenta la cámara según la presente invención en su variante de un solo uso, tras completar la compresión, en sección transversal vertical a lo largo del diámetro de los electrodos cilíndricos;

la figura 19 presenta la cámara según la presente invención en su variante de un solo uso, tras completar la compresión, en vista lateral;

45 la figura 20 presenta la cámara según la presente invención en su variante de un solo uso, equipada con una caja protectora hermética de dos piezas, en vista lateral;

la figura 21 presenta la cámara según la presente invención en su variante de un solo uso, equipada con una caja protectora hermética de dos piezas y equipada con un sistema de estabilización y regulación de la temperatura, en vista lateral;

la figura 22 presenta el electrodo cilíndrico de la cámara en su variante de un solo uso, con todos los bordes redondeados, en sección transversal vertical a lo largo del diámetro del electrodo; el borde redondeado también se ha representado en vista ampliada;

la figura 23 presenta los resultados de las medidas de impedancia obtenidos para amidoborano de litio, mientras se utiliza la cámara según la presente invención en su variante de uso múltiple; y

la figura 24 presenta el espectro de impedancia registrado para una muestra de sulfato(VI) de plata(II).

Descripción detallada de la invención y los dibujos

Tal y como se ha mencionado anteriormente, durante largo tiempo ha habido en el mercado una necesidad no satisfecha que permitiera realizar medidas de las propiedades eléctricas de muestras reactivas en polvo en función de cambios en la frecuencia del campo eléctrico, en la temperatura, en la presión y en el tiempo. Las medidas rutinarias de las propiedades eléctricas de muestras en polvo sí son llevadas a cabo, sin embargo, el procedimiento de medida no está adaptado a los ensayos de muestras reactivas. Especialmente peligrosos para las muestras reactivas son aquellos pasos del procedimiento de medida que son ejecutados en aire atmosférico conteniendo oxígeno y humedad que pueden reaccionar con el material de la muestra. Se trata del paso de peletización de la muestra en polvo, del paso de la deposición de la capa delgada del contacto eléctrico mediante pulverización catódica sobre el pellet y el paso de medición realizado en el espectrómetro.

El paso de peletización por sí solo es un paso clave para una correcta medida, porque una insuficiente compresión del polvo resulta en la aparición de una resistencia adicional en el borde de los granos que falsifica el valor real de la conductividad de la muestra ensayada. Hasta ahora, el grado de compresión de las muestras podía ser determinado únicamente tras la deposición del contacto eléctrico mediante pulverización catódica en el pellet obtenido y tras realizar la primera medición. Bajo el estado de la técnica anterior, en caso de una compresión insuficiente del polvo, el pellet obtenido era inservible y uno nuevo debía ser preparado y a su vez el contacto eléctrico debía ser depositado de nuevo mediante pulverización catódica.

La presente invención mejora la realización de las medidas en función de la temperatura y la presión, ya que hasta ahora la temperatura deseada debía obtenerse dentro de la cámara de medida del espectrómetro, siendo esto un inconveniente por requerirse mucho tiempo para estabilizar la temperatura.

Igualmente, las altas presiones, en el estado actual de la técnica, se obtienen mediante sistemas especiales de compresión, un módulo de medida y una prensa de potencia, en la que estos dispositivos no están adaptados para el contacto con compuestos químicos reactivos, mientras que con la presente cámara de medida es posible realizar medidas simultáneas en función de la presión y temperatura, con una estructura simple y barata.

La cámara de acuerdo con la presente invención en su variante de uso múltiple se representa en las figuras de la 1 a la 15.

En la realización ilustrada en las figuras 1 y 2, el módulo de medida de la cámara según la presente invención permite la supresión de los pasos de peletización y depósito del contacto eléctrico en el pellet mediante pulverización catódica. De acuerdo con la invención, la muestra de polvo reactivo se dispone directamente entre los electrodos, actuando como componentes estructurales de la cámara según la presente invención. Esto permite una supervisión continua del grado de compresión de las muestras y opcionalmente la posibilidad de incrementar la presión para obtener una mejor compresión eliminando la resistencia en el borde de los granos.

El reducido tamaño del módulo de medida de la cámara según la presente invención posibilita llenarlo y cerrarlo herméticamente dentro de la caja de guantes que está rellena de gas inerte, y por tanto asegurar que no haya contacto con el oxígeno y humedad atmosféricos. Tras cerrar el módulo de medida de la cámara, la muestra se comprime directamente entre los electrodos, dentro o fuera de la caja de guantes. La etapa de medición se realiza de facto en una atmósfera inerte, gracias al cierre hermético de la cámara según la presente invención. Así se reduce considerablemente el riesgo de dañar las muestras reactivas gracias al uso de materiales químicamente inertes en la construcción de la cámara según la presente invención, y este riesgo está prácticamente eliminado en la mayoría de los casos. Debido al uso de materiales de construcción estables y químicamente inertes, la cámara, según la presente invención en su variante de uso múltiple puede ser utilizada repetidamente numerosas veces.

La utilización de la cámara según la invención en su variante de uso múltiple permite reducir significativamente los costes de realizar medidas de las propiedades eléctricas gracias a la eliminación del paso de depositar el contacto eléctrico sobre la muestra de polvo peletizado en costosas máquinas de pulverización catódica. Al mismo tiempo, la cámara según la presente invención tiene una estructura muy sencilla y pequeñas dimensiones, por tanto los costes de producción son bajos, y esto posibilita que los costes de realizar medidas de las propiedades eléctricas en muestras de polvo sólido también se reduzcan.

La existencia de la apertura de inspección especial en la cámara en su variante de uso múltiple, según la presente invención, permite supervisar el estado actual de las muestras durante todas las etapas del procedimiento de medida mediante el uso de mediciones espectrales, difracción de rayos X, técnicas ópticas u observación visual.

Gracias a su construcción sencilla y a la eliminación de la deposición de contacto eléctrico mediante pulverización catódica, la cámara según la presente invención permite realizar medidas de las propiedades eléctricas de manera no invasiva y confiere la posibilidad de realizar más ensayos sobre la misma muestra de polvo mediante otros procedimientos tras la finalización de la medición eléctrica y la reapertura de la cámara.

En la figura 1, la cámara se presenta en su sección transversal vertical a lo largo del diámetro de los electrodos 1, mientras que en la figura 2 se presenta una vista lateral de la misma. La cámara de uso múltiple tiene dos electrodos 1 cilíndricos dispuestos coaxialmente, deslizantes y sin holgura dentro un cilindro de paredes delgadas construido en material aislante que le dota de aislamiento eléctrico, rodeados por un anillo 5 de refuerzo. Los electrodos 1 tienen forma cilíndrica con una superficie activa dirigida hacia el interior de la cámara y con una brida 3 de estabilización adicional en el extremo opuesto. La muestra 6 se dispone entre las superficies 2 activas de los electrodos 1. En la parte central del anillo 5 de refuerzo en la región en contacto de las superficies 2 activas de los electrodos 1 con la muestra 6 se encuentra la apertura 7 de inspección. La apertura 7 de inspección está formada por al menos un rebajo horizontal en el anillo 5 de refuerzo no excediendo 2/5 de la circunferencia del anillo 5 de refuerzo.

Los electrodos 1 están hechos de un material de alta dureza teniendo una buena conductividad eléctrica, preferiblemente acero templado, monel, titanio, tungsteno, carburo de tungsteno o aleación de titanio y molibdeno. En caso de realizar medidas sobre muestras reactivas, el material del electrodo debe ser químicamente inerte, de manera que no reaccione con la muestra 6 reactiva a ensayar con la que los electrodos 1 tienen contacto directo. La utilización de metales duros permite la compresión de las muestras de polvo a altas presiones, excediendo los 2 GPa (20 000 atmósferas) sin deformación de los electrodos 1, esto es, sin dañar la cámara. Se pueden alcanzar altas presiones utilizando una máquina común de peletización de laboratorio, que se usa habitualmente en la preparación de pellets de KBr para medidas espectrales de infrarrojo (cargas de hasta 15 toneladas). Cuando el diámetro del electrodo 1 es de 1 cm, el área de la superficie del electrodo es de 0,785 cm². Esto implica que aplicando una carga de 15 toneladas, se obtiene una presión de 1,91 GPa. Construyendo la cámara según la presente invención y utilizando electrodos de diámetro en el rango de 0,4 cm a 2 cm, se puede obtener una presión durante la compresión de las muestras de polvo desde 0,4 GPa hasta 3,0 GPa para los electrodos de menor diámetro. El uso de electrodos de menor diámetro conlleva el riesgo de inestabilidad en la cámara durante la compresión y la imposibilidad de mantener el paralelismo de las superficies 2 activas.

Los electrodos 1 se pueden mover coaxialmente por deslizamiento dentro del cilindro 4 de paredes delgadas, este está realizado en un material aislante que le confiere aislamiento eléctrico. La utilización del cilindro 4 es una condición necesaria para un cierre hermético de la muestra 6 examinada dentro de la cámara según la presente invención. El cilindro 4 debe ser un aislante eléctrico para no cortocircuitar los electrodos 1. En caso de realizar las mediciones de muestras reactivas, el cilindro 4 debe estar fabricado con materiales químicamente inertes de manera que se mantenga neutral en relación a las muestras en polvo reactivas y con contacto directo con el cilindro 4. A fin de posibilitar el uso de la apertura 7 de inspección, este material debe ser además transparente. Alternativamente, el cilindro 4 puede estar realizado en material cerámico.

El cilindro 4 se dispone dentro del anillo 5 de refuerzo, el cual confiere rigidez a la cámara durante la compresión. Mantener la rigidez del sistema permite mantener los electrodos 1 en posición coaxial, así como el paralelismo de sus superficies 2 activas entre las que se comprime la muestra 6 examinada. El cilindro 4 es un 5-20 % más largo que el anillo 5 de refuerzo para así eliminar el riesgo de cortocircuito de los electrodos 1 mientras se ejecuta la medición.

La apertura 7 de inspección se dispone en la pared lateral a la altura de la parte central del anillo 5 de refuerzo, en la región de contacto de las superficies 2 activas de los electrodos 1 con la muestra 6. Esto permite en cada etapa del procedimiento de medida una supervisión continua del estado de la muestra 6 ensayada utilizando procedimientos ópticos, visuales y espectrales. La apertura 7 de inspección tiene forma de rebajo horizontal en el material del anillo 5 de estabilización, sin exceder 2/5 de su circunferencia. Realizar la apertura 7 de inspección en tamaños más grandes reduciría la rigidez del anillo 5 de refuerzo, lo que podría conllevar deformaciones durante la compresión. La apertura 7 de inspección puede tener forma de un rebajo amplio y así las medidas realizadas mediante técnicas ópticas y también mediante la observación visual son mucho más sencillas y se pueden aplicar convenientemente las técnicas de reflexión espectral. El uso de la apertura 7 de inspección en forma de un par de aperturas permite la supervisión del estado de la muestra 6 utilizando mediciones espectroscópicas y mediciones de difracción mediante un haz que atravesase la muestra.

Los electrodos 1 están equipados con bridas 3 estabilizantes. Gracias a esta construcción, la cámara es estable durante el procedimiento de peletización y resulta más sencillo mantener el paralelismo de las superficies 2 activas de los electrodos 1 durante la medición.

La medición del grosor de la capa de la muestra 6 en polvo ensayada presionada entre las superficies 2 activas de los electrodos 1 se lleva a cabo tras completar la medición y abrir la cámara. Para medir el grosor de la capa de la muestra 6 se utilizan herramientas de precisión, por ejemplo, un micrómetro o un calibre. Al retirar los electrodos 1 de su interior, la cámara se abre fácilmente. La forma de los electrodos 1 está equipada con bridas 3 estabilizantes que facilitan significativamente el procedimiento de extraer los electrodos del interior de la cámara. Alternativamente, el grosor de la pared de la muestra 6 bajo ensayo se calcula basándose en la diferencia entre los parámetros

geométricos de la cámara vacía y cargada. La altura de la cámara vacía y la de la cámara que contiene la muestra 6 se miden, y la diferencia de alturas es igual al grosor de la muestra 6. Alternativamente, en caso de realizar mediciones de muestras líquidas, el grosor de la capa de la muestra 6 ensayada se calcula mediante el volumen conocido de líquido de ensayo y el diámetro conocido de la cámara.

5 Tal y como se ha mencionado anteriormente, la cámara, según la presente invención, en su variante de uso múltiple permite también realizar las mediciones de propiedades eléctricas de la muestra con el uso del sistema de estabilización y regulación de temperatura, representado en las figuras 3 y 4. Según la invención, es posible estabilizar y regular la temperatura, así como controlar la misma en la pared exterior de la cámara con un termopar o un termómetro.

10 En la figura 3, la cámara está rodeada por el sistema 8 de estabilización y regulación de temperatura representado en sección transversal vertical a lo largo de un diámetro de los electrodos 1, a su vez en la fig. 4, en vista lateral. La cámara está equipada adicionalmente con la instalación de estabilización y regulación de la temperatura situada alrededor del anillo 5 de refuerzo. El sistema de estabilización y regulación de la temperatura tiene forma de tubo 8 de bobina situado de forma fija sobre un manguito 9 de metal y rodea varias veces la misma. El manguito 9,
15 realizado preferentemente en plata, tiene un tamaño tal que coincide con el tamaño del anillo 5 de refuerzo. El tubo de la bobina está conectado con el termostato exterior, de modo que el medio a la temperatura deseada fluye a través del tubo de bobina.

La instalación 8 de estabilización y regulación de la temperatura permite realizar mediciones de propiedades eléctricas en función de la temperatura, lo que es extremadamente importante para la determinación de los
20 parámetros eléctricos como la energía de activación. La instalación 8 puede tener forma de calentador eléctrico o de tubo de bobina rodeando el anillo 5 de refuerzo de la cámara y conectada con el termostato exterior. En la variante que utiliza el tubo de bobina, este está conectado con el termostato exterior. Dependiendo del medio utilizado en el termostato, se puede obtener un muy amplio rango de temperaturas, que depende solamente del medio utilizado, p.ej. el uso de etilenglicol permite obtener las temperaturas en el rango de -30 °C a +190°C, y el uso de éter dietílico
25 posibilita un rango de temperaturas de -110 °C a +25 °C.

El control de la temperatura actual de la cámara se obtiene mediante el termopar o termómetro colocado en la pared exterior de anillo 5 de refuerzo. La temperatura también se puede determinar basándose en la medición de la temperatura del flujo del medio que sale del termostato y del flujo de reciclado que regresa. Esto implica un cierto grado de incertidumbre en el resultado, pero permite reducir los costes de las mediciones.

30 Como se ha mencionado anteriormente, la cámara según la presente invención, en su variante de uso múltiple, permite realizar mediciones en función de la presión aplicada mediante el uso de las adicionales cubiertas estabilizantes visualizadas en las figuras de la 5 a la 12. De acuerdo con la invención, es posible controlar la fuerza de presión aplicada sobre la muestra en polvo examinada y su grado de compresión. También es posible tomar las mediciones de las propiedades eléctricas en función de la presión aplicada. El valor de la presión aplicada se puede
35 calcular conociendo el valor de la fuerza aplicada y el área de superficie de los electrodos o utilizando el sistema adicional de medición de la presión.

En la fig. 5, la cámara en las cubiertas 10 estabilizantes se presenta en sección transversal vertical a lo largo del diámetro de los electrodos 1, en la fig. 6 en vista lateral, mientras que en la fig.7 se representa en la misma vista lateral con indicación de la dirección de presión ejercida por los pistones de la prensa. Además, la cámara está
40 equipada con cubiertas 10 estabilizantes para la compresión en la prensa, y la superficie de la cubierta 10 estabilizante en el contacto con la brida 3 estabilizante del electrodo 1 tiene el asiento 11 con la forma y tamaño correspondiente a la forma y tamaño de la brida 3 estabilizante del electrodo 1. En la pared que rodea el asiento 11 en la superficie de la cubierta 10 estabilizante se encuentra un rebajo 12 que permite colocarlo en el asiento 11 del contacto 13 eléctrico, preferentemente en forma de placa plana. La superficie de la cubierta 10 estabilizante opuesta
45 a la superficie con el asiento 11 está cubierta por una capa de aislante 14 eléctrico. Entre las cubiertas 10 estabilizantes y la brida 3 estabilizante del electrodo 1 se encuentra el sistema 15 para la medición de la presión ejercida en la muestra, preferiblemente basado en el uso de un elemento piezoeléctrico.

En la fig. 8, la cubierta 10 estabilizante de la cámara se presenta en vista lateral desde el lado dirigido hacia el electrodo. La fig. 8 representa la posición de el asiento 11, el rebajo 12 que permite la colocación en el asiento 11
50 del contacto 13 eléctrico y la capa del aislante 14 eléctrico.

Las cubiertas 10 estabilizantes se utilizan, de acuerdo con la invención, para proporcionar estabilidad, coaxialidad y rigidez del sistema durante compresión bajo alta presión. Con este fin, se coloca la cámara en las cubiertas 10 estabilizantes de modo que las bridas 3 estabilizantes se introducen en el asiento 11, y el conjunto se coloca entre los pistones de la prensa para su compresión. La fuerza aplicada a las cubiertas 10 estabilizantes se transfiere por
55 los electrodos 1 sobre la muestra 6 examinada en polvo comprimiéndola.

Gracias a la construcción especial de las cubiertas 10 estabilizantes es posible proporcionar un contacto 13 eléctrico que permite tomar las medidas de las propiedades eléctricas durante la compresión en la prensa. El contacto 13 eléctrico tiene la forma de placa plana adaptándose a la forma del asiento 11 y cubriendo completamente su parte

inferior. El ajuste preciso de la forma del contacto 13 y su espesor uniforme son extremadamente importantes para mantener la estabilidad de la cámara durante la compresión. El contacto 13 eléctrico se coloca entre la brida 3 estabilizante del electrodo 1 y la parte inferior del asiento 11. Es posible proporcionar el contacto eléctrico gracias al rebajo 12 en las paredes que rodean el asiento 11.

5 El uso de la capa del aislante 14 eléctrico en la superficie de la cubierta 10 estabilizante opuesta a la superficie del asiento 11 es necesario para el completo aislamiento de los electrodos 1 entre sí. La falta de capas del aislante 14 eléctrico daría lugar a un cortocircuito de los electrodos 1 a través de los elementos metálicos de la prensa. Introducir la capa del aislante 14 en el interior del asiento 11 podría reducir la estabilidad de la cámara durante la compresión de la prensa.

10 La determinación de la presión ejercida sobre la muestra 6 comprimida se puede llevar a cabo de dos maneras: mediante el cálculo de la presión basándose en la cantidad de presión conocida de los pistones de la prensa y el área de la superficie 2 activa de los electrodos 1 o mediante el uso de un sistema 15 adicional de medición de presión. El procedimiento de cálculo de la presión efectiva ejercida sobre la muestra es muy sencillo y no costoso, aunque conlleva cierta incertidumbre resultante de una baja precisión de los sistemas de medida de la cantidad de presión de la prensa. La utilización del sistema 15 adicional de medición de presión permite la determinación precisa de la presión ejercida sobre la muestra 6 examinada. El sistema 15 se encuentra entre el contacto 13 eléctrico y el fondo del asiento 11 de la cubierta 10 estabilizante o es parte integral de la cubierta 10. Para mantener la estabilidad de todo el sistema, el elemento del sistema 15 que está en contacto indirecto con la brida 3 estabilizante debería proporcionar el paralelismo de las superficies 2 activas de los electrodos 1 bajo presión.

20 La realización de mediciones de las propiedades eléctricas con el uso de la cámara según la presente invención, en su variante de uso múltiple, permite tanto el seguimiento del grado de compresión de la muestra ensayada, como la toma de mediciones en función de la presión, también sin necesidad de utilizar la prensa. Esto se consigue con la ayuda de la instalación de la prensa presentada en las figuras 9 y 10. La utilización de la instalación de compresión (sujeción) permite la compresión de las muestras en polvo colocadas entre los electrodos de la cámara, el control del grado de compresión y la toma de medidas de las propiedades eléctricas en función de presión sin la necesidad del uso de la prensa. Esto reduce significativamente los costes de las mediciones. El valor de la presión aplicada puede calcularse en función de la cantidad de presión y el área de superficie de los electrodos o utilizando un sistema adicional de medición de presión.

30 En la fig. 9, la cámara situada en las placas 16 de compresión se presenta en la sección transversal vertical a lo largo del diámetro de los electrodos 1, mientras que en la fig. 10 está en vista lateral. En las figuras indicadas, la cámara tiene una instalación de sujeción adicional que incluye las placas 16 de compresión conectadas entre sí por tornillos 17. La superficie de la cubierta 16 de compresión dirigida hacia la brida 3 del electrodo 1 está cubierta por una capa del aislante 18 eléctrico, en el que se encuentra el contacto 13 eléctrico entre la brida 3 estabilizante del electrodo 1 y la capa del aislante 18 eléctrico, preferentemente en forma de placa plana. Entre las placas 16 de compresión y la brida 3 estabilizante del electrodo 1 se encuentra el sistema 15 de medición de presión ejercida sobre la muestra, preferentemente basado en el uso un elemento piezoeléctrico.

La anterior instalación de sujeción se utiliza para la compresión de las muestras en polvo y para la realización de las mediciones de las propiedades eléctricas en función de la presión, cuando el uso de la prensa y las cubiertas 10 estabilizantes no es posible. Se coloca la cámara entre las placas 16 de compresión, que están conectadas entre sí por tornillos 17. La alta presión se consigue presionando uniformemente los tornillos 17, lo que resulta en la reducción de la distancia entre las placas 16 de compresión y la fuerza se transmite a través de los electrodos 1 a la muestra 6 examinada.

40 El contacto 13 eléctrico en forma de la placa plana se coloca entre la brida 3 estabilizante del electrodo 1 y la cubierta 16 de compresión. El espesor uniforme del contacto 13 eléctrico es extremadamente importante para mantener la estabilidad de la cámara durante la compresión de las placas 16.

La superficie de la placa 16 de compresión que está en contacto con la cámara, se encuentra cubierta con una capa del aislante 18 eléctrico. El uso de las capas del aislante eléctrico es imprescindible para la completa separación de los electrodos 1 entre sí. La falta de tales capas del aislante 18 eléctrico resultaría en un cortocircuito de los electrodos 1 a través de las placas 16 de compresión y los tornillos 17. Para mantener la estabilidad del todo el sistema, el espesor de la capa del aislante 18 eléctrico debe ser uniforme.

50 La medición de la presión aplicada sobre la muestra 6 comprimida se lleva a cabo usando el sistema 15 adicional de medición de presión. Esto permite determinar la presión ejercida en la muestra 6 examinada con precisión. El sistema 15 puede estar situado entre el contacto 13 eléctrico y la superficie de la placa 16 de compresión o ser una parte íntegra de la placa 16. Para mantener la estabilidad del todo el sistema, el elemento del sistema 15 que queda en contacto indirecto con la brida 3 estabilizante debería proporcionar el paralelismo de las superficies 2 activas de los electrodos 1 durante la compresión.

Realizar las mediciones de las propiedades eléctricas en función de la presión utilizando esta cámara en su variante de uso múltiple, según la presente invención, es posible mediante el uso del sistema de compresión automático

esquemático en las figuras 11 y 12. La compresión de la muestra 6 en polvo depositada en la cámara entre los electrodos 1 se realiza mediante el uso de tres placas 19 de compresión paralelas montadas en guías 20 paralelas. Las dos placas 19 terminales son fijas, mientras que la central se mueve sobre las guías 20. La cámara de uso múltiple se dispone entre las dos placas 19 y por su parte la placa 19 móvil se presiona hacia abajo mediante el accionador 21 hidráulico acoplado con el sistema 15 de medición de la presión.

En la figura 11, la cámara en las placas 19 de compresión se representa en sección transversal vertical a lo largo del diámetro de los electrodos 1, mientras que en la figura 12 se presenta en vista lateral. En las figuras indicadas, la cámara tiene una instalación de sujeción adicional compuesta por tres placas 19 de compresión paralelas montadas sobre guías 20, en la que las dos placas 19 terminales están permanentemente conectadas con las guías 20, y la placa 19 media se puede desplazar a lo largo de las guías 20. La superficie de la placa 19 de compresión, dirigida hacia la brida 3 del electrodo 1, está recubierta por una capa del aislante 22 eléctrico, y entre la brida 3 de estabilización del electrodo 1 y la capa del aislante 22 eléctrico se dispone el contacto 13 eléctrico, preferiblemente en forma de placa plana. Entre las placas 19 de compresión y las bridas 3 de estabilización de los electrodos 1 se dispone además el sistema 15 de medición de presión para medir la presión ejercida sobre la muestra, y el sistema está basado preferiblemente en el uso de un elemento piezoeléctrico.

La instalación de sujeción comentada más arriba se utiliza para la compresión de las muestras en polvo y para llevar a cabo las mediciones de las propiedades eléctricas en función de la presión controlada con una gran precisión. La cámara se dispone entre las placas 19 de compresión, dispuesta sobre las guías 20. La alta presión se obtiene gracias al uso del accionador 21 hidráulico, causando una reducción de la distancia entre las placas 19 de compresión y la fuerza ejercida se transfiere a la muestra 6 examinada mediante los electrodos 1.

El contacto 13 eléctrico en forma de placa plana se sitúa entre la brida 3 de estabilización de los electrodos 1 y la placa 19. El grosor uniforme del contacto 13 eléctrico es extremadamente importante para asegurar la estabilidad de la cámara durante la compresión de las placas 19.

La superficie de la placa 19 de compresión que permanece en contacto con la cámara está recubierta de una capa del aislante 22 eléctrico. El uso de capas del aislante eléctrico es necesario para el completo aislamiento de los electrodos 1 entre sí. La falta de capas del aislante 22 eléctrico resultaría en un cortocircuito de los electrodos 1 entre las placas 19 de compresión y las guías 20. Para mantener la estabilidad de todo el sistema, el grosor de las capas del aislante 22 eléctrico debería ser uniforme.

La medición de la presión aplicada en la muestra 6 comprimida se lleva a cabo utilizando un sistema 15 adicional para la medición de la presión. Esto permite determinar con precisión la presión ejercida en la muestra 6 bajo examen. Este sistema 15 se sitúa entre el contacto 13 eléctrico y la superficie de la placa 19 de compresión o también puede ser parte integral de las placas 19. Para mantener la estabilidad de todo el sistema, el elemento del sistema 15 que se mantiene en contacto indirecto con la brida 3 de estabilización debería dotar de paralelismo a las superficies 2 activas de los electrodos 1.

La forma de los electrodos utilizados en la cámara de acuerdo con la presente invención se representa en la figura 13. Los bordes redondeados permiten la realización de mediciones bajo presión sin riesgo de romper el cilindro 4, realizado en material aislante, que resultaría en la descompresión del sistema y también reducen el riesgo de cortocircuito de los electrodos 1 durante la compresión de la cámara a alta presión. Gracias al uso de las bridas de estabilización, todo el sistema gana en estabilidad durante la compresión a gran presión. Otra utilidad de introducir las bridas 3 de estabilización es hacer más fácil el procedimiento de apertura de la cámara tras el fin de la medición.

En la figura 13, se presenta el electrodo 1 utilizado en la cámara en su sección transversal vertical a lo largo del diámetro del electrodo. El electrodo 1 tiene forma de cilindro con la superficie 2 activa dirigida hacia el interior de la cámara y la brida 3 de estabilización adicional hacia el lado opuesto. El electrodo 1 tiene bordes 23 redondeados de la superficie 2 activa.

El electrodo 1 tiene forma cilíndrica para simplificar la construcción, simplificar su uso y para que resista la deformación causada por las altas presiones. El electrodo 1 tiene una brida 3 especial de estabilización. Gracias a dicha construcción, la cámara es estable durante el procedimiento de compresión de la muestra y hace más fácil mantener el paralelismo de las superficies 2 activas de los electrodos 1 mientras se llevan a cabo las mediciones.

Los bordes 23 de la superficie 2 activa del electrodo 1 tienen forma redondeada. Gracias al uso de dicha solución, los bordes del electrodo 1 presentes dentro de la cámara no son puntiagudos, eliminando el riesgo de perforar el cilindro 4 de paredes delgadas construido con material aislante. Los bordes 23 redondeados reducen también el riesgo de cortocircuito de los electrodos 1 durante el procedimiento de compresión y durante la realización de las mediciones de las propiedades eléctricas bajo presión incrementada. Otra utilidad de los bordes 23 redondeados de los electrodos 1 dirigidos hacia el interior de la cámara es la de hacer más sencillo el procedimiento de montaje de la cámara.

La cámara según la presente invención en su variante de un solo uso, ilustrada en las figuras 14 y 15, es una versión en miniatura de la cámara, según la presente invención, en su variante de uso múltiple. La cámara de un solo uso permite omitir los pasos de peletización de la muestra y deposición del contacto eléctrico en el pellet por

pulverización catódica. Según la invención, la muestra de polvo reactiva se dispone directamente entre los electrodos siendo parte estructural de los componentes de la cámara según la presente invención. Eso permite una supervisión constante del grado de compresión de las muestras y posibilita a su vez incrementar la presión para alcanzar una mejor compresión eliminando así la resistencia en el borde de los granos.

5 Gracias a las pequeñas dimensiones de la cámara de un solo uso, según la presente invención, es posible rellenarla y cerrarla herméticamente dentro de la caja de guantes llena de gas inerte, asegurando que no exista contacto de las muestras con el oxígeno atmosférico y la humedad. Tras cerrar la cámara, toda ella junto con la muestra es comprimida directamente entre los electrodos dentro o fuera de la caja de guantes. La compresión deforma de manera permanente la cámara de un solo uso, sellándola a su vez. El paso de la medición se realiza de facto en una atmósfera de gas inerte gracias al cierre hermético de la cámara según la presente invención. Gracias al uso de materiales químicamente inertes durante la construcción de la cámara, según la presente invención, el riesgo de dañar las muestras reactivas desciende considerablemente y en la mayoría de los casos queda prácticamente eliminado.

15 El uso de la cámara en su variante de un solo uso, según la presente invención, permite una reducción significativa de los costes de medición de las propiedades eléctricas debido a la eliminación del paso de deposición del contacto eléctrico en la muestra de polvo peletizada por pulverización catódica, llevada a cabo en máquinas caras de pulverización. Asimismo, la construcción de la cámara según la presente invención es muy sencilla y la cámara tiene pequeñas dimensiones reduciendo los costes de producción y por lo tanto el coste de realizar las mediciones de las propiedades eléctricas de muestras de polvo sólido también se reduce.

20 En la figura 14, se representa la cámara de un solo uso en sección transversal vertical a lo largo del diámetro de los electrodos 24, mientras que en la figura 15 se representa en su vista lateral. La cámara dispone de dos electrodos 24 cilíndricos colocados coaxialmente, deslizantes y sin holgura dentro de un cilindro 26 de paredes delgadas realizado en material aislante que dota de aislamiento eléctrico, rodeado a su vez de un anillo 27 de refuerzo. Los electrodos 24 tienen forma de cilindros con la superficie 25 activa dirigida hacia el interior de la cámara. Entre las superficies 25 activas de los electrodos 24 se deposita la muestra 28. La suma de las longitudes de los electrodos 24 excede la longitud del cilindro, que está realizado en material 26 aislante, y la longitud del anillo 27 de refuerzo de un 5 a un 30 %. La altura del cilindro 26 es mayor que la longitud del anillo 27 de estabilización.

Los electrodos 24 están hechos de un metal blando y químicamente inerte, preferiblemente de acero resistente al ácido. En caso de realizar mediciones de muestras reactivas, el metal será químicamente inerte para no reaccionar con la muestra 28 reactiva ensayada, la cual tiene contacto directo con los electrodos 24. El uso de un metal blando permite que la cámara se deforme fácilmente a presiones relativamente bajas, facilitando así la compresión de la muestra 28 entre los electrodos 24, sellando a su vez la cámara. Normalmente una presión del orden de 0,8 GPa (la presión de una tonelada sobre el diámetro de los electrodos de 2 mm) es suficiente para deformar la cámara. Esta presión se puede obtener utilizando una máquina de peletización común de laboratorio, que es usada habitualmente para la compresión de los pellets de KBr en mediciones espectrales de infrarrojo (presión hasta 15 toneladas).

Los electrodos 24 pueden deslizarse de manera coaxial dentro del cilindro 26 de paredes delgadas realizado en material aislante proporcionando aislamiento eléctrico. El uso del cilindro 26 es condición necesaria para un cierre hermético de la muestra 24 ensayada dentro de la cámara según la presente invención. El cilindro 26 debe estar fabricado de un aislante eléctrico para no producir un cortocircuito de los electrodos 24. En caso de realizar las mediciones de muestras reactivas, el cilindro 26 debe ser de material químicamente inerte para mantenerse neutral en relación a la muestra de polvo reactiva, con la que tiene contacto directo. El cilindro 26 también puede ser de material cerámico.

El cilindro 26 se dispone dentro del anillo 27 de refuerzo, que otorga rigidez a la cámara de un solo uso durante la compresión. Mantener la rigidez del sistema permite mantener la coaxialidad de los electrodos 24 y el paralelismo de sus superficies 25 activas, entre las que se comprime la muestra 28 ensayada. El cilindro 26 es un 5-20 % mayor que el anillo 27 de refuerzo, preferiblemente entre un 5 y un 10 %, eliminando así el riesgo de cortocircuito de los electrodos 24 durante la compresión de la cámara y durante la ejecución de la medición.

La medida del grosor de la capa de la muestra 28 en polvo ensayada, que es comprimida entre las superficies 25 activas de los electrodos 24, se realiza tras la finalización de la medición y la apertura de la cámara. La medición del grosor de la muestra 28 se lleva a cabo utilizando una herramienta de medición de precisión, por ejemplo, un micrómetro o calibre. La cámara de un solo uso se abre cortándola verticalmente a lo largo del diámetro de los electrodos. Gracias al empleo de aleaciones de metal blando para la construcción de la cámara, es posible cortarla con herramientas convencionales.

Gracias al pequeño tamaño de la cámara de un solo uso, es posible realizar las mediciones de las propiedades eléctricas de muestras muy pequeñas, de peso inferior a 2mg. Gracias al pequeño tamaño de la cámara, es posible realizar un examen exhaustivo de muestras caras y raras.

Tal y como se ha mencionado, la cámara según la presente invención en su variante de un solo uso necesita compresión, tras lo cual la muestra ensayada se comprime directamente entre los electrodos, quedando la cámara

sellada. La compresión de la cámara se lleva a cabo utilizando una sujeción de estabilización adicional y el sistema de compresión en la prensa, presentados en las figuras 16 y 17 respectivamente. De acuerdo con la invención, es posible controlar la presión ejercida en la muestra de polvo bajo examen y regular así el grado de compresión.

5 En la figura 16 se representa en vista cenital la cámara de un solo uso en el soporte 29 de estabilización flexible. Los electrodos 24 se disponen coaxialmente en el cilindro 26, rodeado externamente por el anillo 27 de refuerzo. Toda la cámara de un solo uso de coloca coaxialmente en el soporte 29 de estabilización.

10 En la figura 17 se representa la cámara de un solo uso en el soporte 29 de estabilización y en el sistema de compresión, en sección transversal vertical a lo largo del diámetro de los electrodos 24, indicándose la dirección de la presión de los pistones de la prensa. La cámara también se compone de un soporte 29 de estabilización flexible y del sistema de compresión en la prensa, consistiendo de un cilindro 30 de paredes gruesas, un tapón 31 de cierre y el pistón 32.

15 Gracias a que la apertura en el soporte 29 de estabilización y la cámara de un solo uso ya cerrada encajan perfectamente, la cámara queda estabilizada en posición vertical permitiendo la correcta compresión de la misma. La correcta compresión de la cámara también se logra gracias al ajuste exacto del tamaño de la apertura del cilindro 30 de paredes gruesas con las dimensiones externas del soporte 29 de estabilización. El pistón 32 se desliza sin holgura dentro del cilindro 30 asegurando el paralelismo de su superficie en relación con la base, permitiendo una correcta compresión de la cámara de un solo uso. El empleo de un tapón de cierre movable permite extraer de manera sencilla la cámara ya comprimida del cilindro 30.

20 Gracias al uso de una aleación de metal de alta dureza en la construcción del sistema para la compresión de la cámara de un solo uso en la prensa, que comprende el cilindro 30, el tapón 31 y el pistón 32, el sistema se caracteriza por una alta resistencia frente a las altas presiones ejercidas. Gracias a esta alta resistencia, el sistema se puede utilizar repetidamente para la compresión de varias cámaras de un solo uso sin resultar dañado por la alta presión.

25 Gracias al uso de un material flexible en la construcción del soporte 29 de estabilización, la cámara de un solo uso puede ser fácilmente deformada lateralmente, asegurando el sellado adicional de la cámara. En caso de una insuficiente compresión de la cámara, esta puede colocarse de nuevo en el soporte 29 de estabilización flexible sin dificultades y el procedimiento de compresión puede ser repetido utilizando el sistema de compresión en la prensa.

30 La cámara según la presente invención en su variante de un solo uso se muestra en la figura 18. En la figura 19 se muestra el estado en el que queda tras completar la compresión. La compresión de la cámara permite un cerrado permanente de la cámara confiriendo adicionalmente estanqueidad. También es posible supervisar el grado de compresión de las muestras de manera continua, y en caso de ser necesario es posible repetir el procedimiento de compresión, ante una presión incrementada, para obtener mejor compresión de la muestra y eliminar la resistencia en el borde de los granos.

35 En la figura 18 se representa la cámara de un solo uso tras finalizar la compresión, en su sección transversal vertical a lo largo del diámetro de los electrodos 24, mientras que la figura 19 la presenta en vista lateral. La cámara tiene dos electrodos 24 deformados en forma de pera situados en un cilindro 26 de paredes delgadas deformado en forma de arco realizado en material aislante, proporcionando aislamiento eléctrico, rodeado por el anillo 27 de refuerzo también deformado en forma de arco. Los electrodos 24 tienen el área de superficie 25 activa dirigida hacia el interior de la cámara. Entre las superficies 25 activas de los electrodos 24 se sitúa la muestra 28. Tras finalizar la compresión de la cámara de un solo uso, la suma de las longitudes de los electrodos 24 es igual a la longitud del anillo 27 de refuerzo. La longitud del cilindro 26 realizado en material aislante es mayor que la longitud del anillo 27 de refuerzo.

45 Gracias al empleo de una aleación de metal blando en la construcción de la cámara de un solo uso, esta está sujeta fácilmente a deformación, resultando en un sellado adicional de la cámara. Inicialmente, antes de la compresión, la suma de las longitudes de los electrodos 24 es más larga que la longitud del cilindro 26 realizado en material aislante y la longitud del anillo 27 de refuerzo. Gracias a esto, durante la compresión, el material que conforma los electrodos 24 se puede presionar lateralmente y darle forma de pera, dentro de la cámara de un solo uso, comprimiendo por tanto la muestra 28 entre las superficies 25 activas. Como resultado de esta deformación en forma de pera de los electrodos 24, las paredes de la cámara fueron empujadas lateralmente hacia fuera confiriéndole la forma característica de un barril.

50 El uso del cilindro 26 realizado en material aislante de longitud mayor que la longitud del anillo 27 de refuerzo resulta en la reducción del riesgo de cortocircuito de los electrodos durante la compresión de la cámara de un solo uso. El cilindro 26 está realizado en material flexible y elástico, retornando parcialmente a su forma previa tras cesar la presión. Mientras que los elementos de metal de la cámara (los electrodos 24 y el anillo 27 de refuerzo) sufren una deformación permanente obteniendo una misma altura, el cilindro 26 realizado en material aislante retorna parcialmente a su forma previa. El cilindro 26, al retornar a su forma previa, gana una mayor altura que la altura de los electrodos 24 y el anillo 27 de refuerzo, confiriendo una brida característica entre ellos. La formación de la brida realizada en material aislante entre los electrodos 24 y el anillo 27 de refuerzo reduce el riesgo de cortocircuito de

los electrodos.

Es posible llevar a cabo las mediciones de las propiedades eléctricas en función de la temperatura utilizando la cámara, según la presente invención, en su variante de un solo uso en el alojamiento hermético adicional ilustrado en las figuras 20 y 21. Según la invención es posible estabilizar y regular la temperatura mediante el sistema adicional de estabilización de la temperatura.

En la figura 20 se representa la cámara de un solo uso situada dentro del alojamiento 33 hermético, en su sección transversal vertical a lo largo del diámetro de los electrodos 24. En la figura 21 se representa la cámara de un solo uso dispuesta dentro del alojamiento 33 hermético rodeada por el sistema 35 de estabilización y regulación de la temperatura, en su sección transversal vertical a lo largo del diámetro de los electrodos 24. La cámara de un solo uso consiste además en el alojamiento 33 hermético de dos piezas, que contiene los contactos 34 eléctricos. La cámara consta además de la instalación 35 de estabilización y regulación de la temperatura, dispuesta alrededor del alojamiento 33 hermético. El sistema 35 de estabilización y regulación de la temperatura tiene forma de tubo de bobina rodeando varias veces el alojamiento 33 hermético.

Gracias al ajuste perfecto entre el tamaño del alojamiento 33 hermético y las dimensiones de la cámara de un solo uso una vez comprimida, la cámara solo puede encontrarse en posición coaxial dentro del alojamiento 33 hermético. La inserción de los contactos 34 eléctricos dentro del alojamiento 33 hermético permite extraer la señal eléctrica de la cámara de un solo uso de manera efectiva y repetible. Gracias a la estanqueidad del alojamiento 33 hermético y a los contactos 34 eléctricos provistos en el alojamiento, es posible realizar mediciones una vez que el alojamiento 33 está colocado en distintos ambientes por ejemplo en contenedores rellenos de fluido o en hornos.

Gracias a que se dispone de un alojamiento 33 hermético con la instalación 35 de estabilización y regulación de la temperatura, es posible realizar mediciones de las propiedades eléctricas en función de la temperatura. El sistema de estabilización y regulación de la temperatura tiene preferiblemente forma de calefactor eléctrico, de tanque termostatzado relleno de fluido, de horno o tubo de bobina rodeando varias veces el alojamiento 33 hermético, el tubo de bobina estando conectado con el termostato exterior tal que el medio a la temperatura deseada fluya a través del tubo de bobina. En la variante que utiliza el tubo de bobina, conectado este con el termostato exterior o el tanque de fluido termostatzado, se puede establecer la temperatura en un rango muy amplio dependiendo únicamente del medio utilizado, por ejemplo, el uso de etilenglicol permite la obtención de temperaturas en el rango desde -30 °C a +190 °C y el uso de éter dietílico permite un rango de temperaturas desde -110 °C hasta +25 °C. La temperatura puede determinarse también basándose en la medición de la temperatura del medio.

La forma de los electrodos utilizados en la cámara de un solo uso según la presente invención se ilustra en la figura 22. Los bordes redondeados permiten realizar las mediciones bajo incrementos de presión sin ningún riesgo de romper el cilindro hecho de material aislante, lo que resultaría en la descompresión (por perforación) del sistema. Su empleo en la construcción según la presente invención también reduce el riesgo de cortocircuito de los electrodos durante la compresión de la cámara a altas presiones.

En la figura 22, el electrodo 24 utilizado en la cámara de un solo uso se presenta en sección transversal vertical a lo largo del diámetro del electrodo. El electrodo 24 tiene forma de cilindro con la superficie 25 activa dirigida hacia el interior de la cámara. Todos los bordes 36 del electrodo 24 están redondeados.

El electrodo 24 tiene forma cilíndrica para lograr añadir simplicidad a la construcción y facilidad en su uso. Todos los bordes 36 del electrodo 24 tienen forma redondeada. Gracias al uso de dicha solución, los bordes del electrodo 24 presentes dentro de la cámara de un solo uso no están afilados, eliminando cualquier riesgo de perforación del cilindro 26 de paredes delgadas realizado en material aislante y para la reducción del riesgo de cortocircuito de los electrodos 24 durante el procedimiento de compresión. El uso de bordes exteriores redondeados evita de manera efectiva el daño del cilindro 26 durante el procedimiento de compresión, resultando en la formación de penetración eléctrica entre el electrodo 24 y el anillo 27 de refuerzo.

El propósito adicional del uso de bordes 32 redondeados del electrodo 24 dirigido hacia el interior la cámara en su variante de un solo uso, es hacer más sencillo el procedimiento de montaje de la cámara.

Las superficies 2 y 25 activas de los electrodos 1 y 24 en ambas variantes de la cámara según la presente invención pueden ser modificadas.

Durante la realización de las mediciones de muestras particularmente reactivas, las superficies activas de los electrodos pueden ser recubiertas con capas delgadas de compuesto químicamente inerte para eliminar el riesgo de reacción química entre la muestra ensayada y el material del electrodo. Sin embargo, debe prestarse atención al grosor de las capas que modifican las superficies de los electrodos para asegurar que son suficientemente delgadas y que permiten la conducción de la corriente eléctrica (por ejemplo en el efecto de corriente de túnel). El área de superficie del electrodo puede aislarse de las muestras ensayadas mediante por ejemplo polímeros perfluorados, preferiblemente FEP o PTFE. También es el mismo metal del que está realizado el electrodo. También es posible recubrir los electrodos con una capa de diamante dopado con boro (BDD). Otras modificaciones de la superficie son también posibles, por ejemplo basadas en un procedimiento de autoorganización utilizando grupos funcionales químicamente inertes.

Por muy diversas razones, las superficies activas de los electrodos pueden estar recubiertas por una delgada capa de los metales especificados. Durante las mediciones de muestras que muestren conductancia iónica, un experimento muy importante para tratar de identificar el ion conductivo es la repetición de las mediciones mientras se utilizan electrodos realizados en el mismo material que los iones conductores. En la cámara según la presente invención es posible recubrir las superficies activas de los electrodos con finas capas de distintos metales.

La cámara según la presente invención fue ensayada en el laboratorio utilizando ambas variantes de la solución. Se ensayaron satisfactoriamente muestras muy reactivas con propiedades extremas, desde agentes fuertemente reductores a agentes fuertemente oxidantes.

Utilizando la cámara según la presente invención en su variante de uso múltiple, las propiedades de los agentes fuertemente reductores, amidoboranos de metales alcalinos (K. Fijalkowski, R. Jurczakowski, W. Kozminski, W. Grochala, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 5778-5784) fueron satisfactoriamente ensayadas. Los amidoboranos son compuestos muy sensibles al contacto con el oxígeno y humedad atmosféricos. Durante las mediciones no se observó ninguna reacción de las muestras presentes en el interior de la cámara de uso múltiple con el oxígeno atmosférico o la humedad.

La figura 23 representa resultados ejemplares de mediciones de la impedancia obtenidas utilizando un prototipo de la cámara de uso múltiple según la presente invención para amidoborano de litio, una sustancia caracterizada por una alta reactividad y fuertes propiedades reductoras. La figura representa diagramas de Bode de un ángulo de fase y del módulo de la impedancia eléctrica, así como el diagrama de Nyquist de la impedancia eléctrica. Los resultados de las mediciones para la muestra fueron las típicas y características de los iones conductores. El espectro de la impedancia registrada tiene una forma habitual.

Las propiedades de agentes fuertemente oxidantes, compuestos con iones Ag^{2+} (P. J. Malinowski, M. Derzsi, R. Jurczakowski, Z. Mazej, W. Grochala, tesis en curso, publicación esperada en 2013) fueron ensayadas utilizando un prototipo de la cámara según la presente invención en su variante de un solo uso. Los compuestos de plata en el estado de oxidación +2 son muy sensibles al contacto con el oxígeno y la humedad atmosférica y durante el contacto con estas sustancias se descomponen inmediatamente en compuestos de plata en estado de oxidación +1. Durante las mediciones en la cámara según la presente invención no se observaron cambios que sugirieran la descomposición de los compuestos bajo ensayo ante la influencia del oxígeno y la humedad atmosférica.

La figura 24 representa el espectro de impedancia ejemplar registrado para las muestras de sulfato de plata (II). En el espacio complejo del diagrama de Nyquist, se aprecia la formación de dos semicírculos relacionados con la presencia de diferentes constantes de tiempo para la conductividad de la fase sólida del AgSO_4 y el borde de los granos de este semiconductor. A partir de la relación de la temperatura de la conductividad de la fase sólida, es decir, a altas frecuencias, se determinó una brecha energética para las muestras de AgSO_4 , $E_g = 1,24 \pm 0,05 \text{ eV}$.

Ejemplo

La cámara según la presente invención en su variante de uso múltiple fue construida utilizando una aleación de acero resistente al ácido y acero templado como material de construcción de los electrodos 1 y del anillo 5 de refuerzo, y un tubo realizado en FEP y PTFE como el cilindro 4 hecho de material aislante. El diámetro de la superficie 2 activa del electrodo 1 tenía 10 mm. El diámetro de la brida 3 de estabilización del electrodo 1 tenía 16 mm y su grosor era de 4 mm. El electrodo 1 tenía una altura de 20 mm y el grosor de la brida 3 de estabilización del electrodo 1 era de 2 mm. El cilindro 4 hecho en material aislante tenía una longitud de 30 mm, el diámetro exterior era 12 mm y el diámetro interior era 10 mm. El anillo 5 de refuerzo tenía una longitud de 26 mm, el diámetro exterior de 16 mm y el diámetro interior de 12 mm. La apertura 7 de inspección tenía una altura de 5 mm y un ancho de 12 mm.

La cámara en su variante de uso múltiple realizada en acero templado que comprende el cilindro 4 realizado en FEP fue introducida en la caja de guantes rellena de argón. La muestra 6 en polvo reactiva de amidoborano de litio se colocó dentro de la cámara cerrada en un extremo por el electrodo 1 y después el segundo electrodo 1 se deslizó dentro de la cámara, mientras se retiraba la fase gaseosa de los espacios entre las superficies 2 activas paralelas de los electrodos 1. El procedimiento de compresión se controló constantemente mediante la observación de la muestra 6 a través de la apertura 7 de inspección. Posteriormente, se extrajo la cámara cerrada de la caja de guantes y una vez que se había colocado en las cubiertas 10 estabilizantes, la muestra se comprimió bajo una presión de 0,5 GPa utilizando una prensa de laboratorio. Después, se situó la cámara en la instalación 8 de estabilización y regulación de la temperatura en forma de tubo de bobina montada sobre el manguito 9 de plata y la cámara como un todo se dispuso entre las placas 16 de compresión. Una vez montados los contactos 13 eléctricos, se apretaron los tornillos 17 resultando en una compresión adicional de la muestra 6 entre los electrodos 1. El tubo 8 de bobina se conectó al termostato y el agua a una temperatura de 40 °C fluyó a través. Una vez que los contactos 13 eléctricos fueron conectados a un analizador de frecuencia, se realizó una serie de mediciones de la impedancia a las temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C y 70 °C. El estado de las muestras 6 se supervisó visualmente durante el calentamiento y se observaron cambios en su color. Al finalizar las mediciones de las propiedades eléctricas, se desmontaron el sistema de compresión y el sistema de calefacción, la cámara de uso múltiple cerrada se introdujo en la caja de guantes llena de argón y ahí se procedió a su apertura. La muestra 6 en forma de pellet se extrajo de la cámara de

medición y se midió su grosor mediante un calibre. Posteriormente, la muestra 6 fue triturada hasta convertirla en polvo y se llevaron a cabo mediciones espectroscópicas en infrarrojo y en rayos X de las muestras expuestas a la temperatura y las altas presiones.

- 5 La cámara según la presente invención en su variante de un solo uso fue realizada utilizando una aleación de acero resistente al ácido y titanio como material de construcción de los electrodos 24 y del anillo 27 de refuerzo, y los tubos hechos de PTFE como el cilindro 26 hecho de material aislante. El diámetro de la superficie 25 activa del electrodo 24 tenía 2 mm. El electrodo 24 tenía una altura de 5 mm. El cilindro 26 hecho de material aislante tenía una longitud de 9 mm, el diámetro exterior de 3 mm y el diámetro interior de 2mm. El anillo 27 de refuerzo tenía una longitud de 8 mm, el diámetro exterior de 5 mm y el diámetro interior de 3 mm.
- 10 La cámara en su variante de un solo uso realizada en acero resistente al ácido equipada con un cilindro 26 hecho de PTFE se dispuso dentro de la caja de guantes rellena de argón. La muestra 28 de polvo reactiva de sulfato de plata (II) se colocó dentro de la cámara de un solo uso cerrada en un extremo por el electrodo 24, y después el segundo electrodo 24 se deslizó dentro de la cámara, mientras se retiraba la fase gaseosa de los espacios entre las superficies 25 activas paralelas de los electrodos 24. Tras ello, la cámara cerrada se extrajo de la caja de guantes y
- 15 se dispuso en la sujeción 29 de estabilización flexible, y después en el cilindro 30 cerrado con un tapón 31, la cámara se presionó por medio de un pistón 32 y se comprimió a una presión de 0,5 GPa utilizando una prensa de laboratorio. La cámara de un solo uso presionada se extrajo de la sujeción de estabilización cortando la sujeción. Luego, la cámara presionada y con la forma característica de barril se introdujo en el alojamiento 33 hermético con los contactos 34 eléctricos, y después el alojamiento hermético se dispuso en la instalación 35 de estabilización y
- 20 regulación de la temperatura en forma de contenedor termostatzado con agua. Una vez que los contactos 34 eléctricos se conectaron al analizador de frecuencias, se realizó una serie de mediciones de impedancia a temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C y 70 °C. Tras la finalización de las mediciones de las propiedades eléctricas y tras la apertura del alojamiento 33 hermético, la cámara de un solo uso comprimida con la forma característica de barril fue cortada y abierta y se midió el grosor de la muestra 28 mediante un calibre. Posteriormente, la muestra 28
- 25 se trituró hasta convertirla en polvo y se realizaron mediciones espectroscópicas en infrarrojo y en rayos X de la muestra expuesta a la temperatura y las altas presiones.

Una lista de las referencias numéricas utilizadas en la descripción de la invención y en los dibujos:

Cámara según la presente invención en su variante de uso múltiple

- | | |
|--------|---|
| 1. | Electrodos |
| 30 2. | Superficies activas de los electrodos (1) |
| 3. | Brida de estabilización del electrodo (1) |
| 4. | Cilindro de paredes delgadas realizado en material aislante |
| 5. | Anillo de refuerzo alrededor del cilindro (4) de paredes delgadas |
| 6. | Muestra colocada entre las superficies (2) activas de los electrodos (1) |
| 35 7. | Apertura de inspección formada por el rebajo en el anillo (5) de refuerzo |
| 8. | Sistema de estabilización y regulación de la temperatura |
| 9. | Manguito en el que se dispone el sistema (8) de estabilización y regulación de la temperatura |
| 10. | Cubiertas de estabilización para la compresión de la cámara de uso múltiple en la prensa |
| 11. | Asiento en la superficie de la cubierta (10) de estabilización que se ajusta a la brida (3) |
| 40 12. | Rebajo en las paredes que rodean el asiento (11) |
| 13. | Contacto eléctrico |
| 14. | Capa del aislante eléctrico |
| 15. | Sistema para la medición de la presión ejercida sobre la muestra |
| 16. | Placas de compresión para comprimir la cámara de uso múltiple sin hacer uso de la prensa |
| 45 17. | Tornillos conectando las placas (16) de compresión entre sí |
| 18. | Capa del aislante eléctrico |
| 19. | Placas de compresión del sistema de regulación automática de la presión |
| 20. | Guías rígidas que conectan las placas (19) de compresión |
| 21. | Accionador hidráulico |
| 50 22. | Capa del aislante eléctrico |
| 23. | Bordes redondeados de la superficie (2) activa del electrodo (1) |

Cámara según la presente invención en su variante de un solo uso

- | | |
|--------|--|
| 24. | Electrodos |
| 25. | Superficies activas de los electrodos (24) |
| 55 26. | Cilindro de paredes delgadas realizado en material aislante |
| 27. | Anillo de refuerzo alrededor del cilindro (26) de paredes delgadas |
| 28. | Muestra situada entre las superficies (25) activas de los electrodos (24) |
| 29. | Soporte de estabilización flexible para la compresión de la cámara de un solo uso en la prensa |
| 30. | Cilindro, elemento del sistema de compresión de la cámara de un solo uso en la prensa |
| 60 31. | Tapón de cierre, elemento del sistema de compresión de la cámara en la prensa |

- 32. Pistón, elemento del sistema de compresión de la cámara en la prensa
- 33. Alojamiento hermético
- 34. Contactos eléctricos presentes en el alojamiento (33) eléctrico
- 35. Sistema de estabilización y regulación de la temperatura
- 5 36. Bordes redondeados de la superficie (25) activa del electrodo (24)

REIVINDICACIONES

1. Una cámara de uso múltiple para la medición de las propiedades eléctricas de muestras en polvo o líquido, que comprende un módulo de medida que comprende dos electrodos cilíndricos con bridas de estabilización dispuestos coaxialmente en un cilindro realizado en material aislante provisto de aislamiento eléctrico, rodeado por un anillo de refuerzo, en la que en la cámara, cuando está en uso, los electrodos se comprimen usando un sistema de sujeción generando altas presiones, con una muestra bajo examen dispuesta entre las superficies paralelas y activas de los electrodos, **caracterizada porque** el módulo de medida está construido por electrodos (1) hechos de material de alta dureza que son dispuestos de forma deslizante en el cilindro (4) hecho de material aislante y rodeado por el anillo (5) de refuerzo, y cuando está en uso dicha cámara es totalmente desmontable y se recibe en el sistema (10, 16, 19) de sujeción generando altas presiones, en el que los electrodos (1) y el cilindro (4) forman un espacio estanco que aloja la muestra (6).
2. La cámara de uso múltiple según la reivindicación 1, **caracterizada porque** los electrodos (1) están realizados en material químicamente inerte con una gran dureza y teniendo una buena conductividad eléctrica, preferiblemente materiales tales como acero templado, monel, titanio, tungsteno, carburo de tungsteno, o aleación de titanio y molibdeno.
3. La cámara de uso múltiple según la reivindicación 1, **caracterizada porque** la superficie (2) activa de los electrodos (1) está recubierta con una capa delgada de compuesto químicamente inerte, preferiblemente con un electrodo de óxido de metal, politetrafluoroetileno (PTFE) o diamante dopado con boro (BDD), o también recubierto con una capa de metal químicamente inerte.
4. La cámara de uso múltiple según la reivindicación 1, **caracterizada porque** en la parte media del anillo (5) de refuerzo, en la región de contacto de las superficies (2) activas de los electrodos (1) con la muestra (6), la cámara tiene una apertura (7) de inspección y el cilindro realizado en material (4) aislante está hecho de material transparente, preferiblemente politetrafluoroetileno (PTFE) o copolímero de etileno/propileno perfluorado (FEP).
5. La cámara de uso múltiple según la reivindicación 4, **caracterizada porque** la apertura (7) de inspección está formada por al menos un rebajo horizontal en el anillo (5) de refuerzo, sin exceder 2/5 de la circunferencia del anillo (5) de refuerzo.
6. La cámara de uso múltiple según la reivindicación 1, **caracterizada porque** alrededor del anillo (5) de refuerzo existe un sistema (8) de estabilización y regulación de la temperatura, preferiblemente en forma de calentador eléctrico, un tanque de fluido termostatzado, una cámara termostatzada, un horno o tubo de bobina rodeando varias veces el anillo (5) de refuerzo, en la que el tubo de bobina está preferiblemente montado en un manguito (9) metálico preferiblemente realizado en plata.
7. La cámara de uso múltiple según la reivindicación 1, **caracterizada porque** comprende además cubiertas (8) de estabilización para la compresión en prensa, en la que una superficie de la cubierta (10) de estabilización que permanece en contacto con la brida (3) de estabilización del electrodo (1) tiene un asiento (11) de forma y tamaño correspondiente a la forma y tamaño de la brida (3) de estabilización del electrodo (1), en la que se dispone en las paredes que rodean el asiento (11) en una superficie de la cubierta (10) de estabilización un rebajo (12) permitiendo la colocación en el asiento (11) de un contacto (13) eléctrico preferiblemente en forma de una placa plana, y la superficie de la cubierta (10) de estabilización opuesta a la superficie con el asiento (11) se cubre por una capa de aislante (14) eléctrico.
8. La cámara de uso múltiple según la reivindicación 1, **caracterizada porque** comprende además una instalación de sujeción, conteniendo placas (16) de compresión conectadas entre sí por medio de tornillos (17), y la superficie de las placas (16) de compresión dirigida hacia la brida (3) del electrodo (1) está cubierta con una capa de un aislante (18) eléctrico, en la que entre la brida (3) de estabilización del electrodo (1) y la capa del aislante (18) eléctrico se dispone el contacto (13) eléctrico preferiblemente en forma de placa plana.
9. La cámara de uso múltiple según la reivindicación 1, **caracterizada porque** comprende además una instalación de sujeción para la regulación automática de la presión, que comprende tres placas (19) de compresión con superficies paralelas montadas sobre guías (20) rígidas, en la que dos cubiertas (19) terminales están permanentemente conectadas con las guías (20), y la cubierta (19) media puede moverse a lo largo de las guías (20), en la que la instalación dispone de un accionador (21) hidráulico que está controlado electrónicamente y acoplado con un sistema (15) electrónico de medición de la presión, y la superficie de las placas (19) de compresión dirigida hacia la brida (3) del electrodo (1) está cubierta con una capa de un aislante (22) eléctrico, en la que entre la brida (3) de estabilización del electrodo (1) y la capa de un aislante (22) eléctrico, se dispone el contacto (13) eléctrico, preferiblemente en forma de placa plana.
10. La cámara de uso múltiple según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el electrodo (1) tiene bordes (23) redondeados de la superficie (2) activa del electrodo (1).
11. Una cámara de un solo uso para la medición de las propiedades eléctricas de muestras en polvo o líquidas, que comprende un módulo de medida que comprende dos electrodos cilíndricos dispuestos coaxialmente en un cilindro

- realizado de material aislante confiriendo aislamiento eléctrico, rodeado por un anillo de refuerzo, con una muestra ensayada colocada entre las superficies activas paralelas de los electrodos, **caracterizada porque** el módulo de medida es deformable y consiste en los electrodos (24) realizados en material blando, que son montados dentro de un cilindro (26) de paredes delgadas hecho de material aislante y rodeado por el anillo (27) de refuerzo, en la que los electrodos (24) y el cilindro (26) forman un espacio estanco que aloja la muestra (28), estando rodeado dicho cilindro (26) por un anillo (27) de refuerzo de paredes finas hecho de material blando, en la que la suma de las longitudes de los electrodos (24) excede en un 5-30 % la longitud del cilindro (26) y la longitud del anillo (27) de estabilización, y la longitud del cilindro (26) es mayor que la longitud del anillo (27) de estabilización, y también **porque** la superficie (25) activa de los electrodos (24) y el cilindro (26) está realizada por materiales químicamente inertes.
12. La cámara de un solo uso según la reivindicación 11, **caracterizada porque** el cilindro (26) hecho de material aislante se construye con politetrafluoroetileno (PTFE) o copolímero de etileno/propileno perfluorado (FEP).
13. La cámara de un solo uso según la reivindicación 11, **caracterizada porque** los electrodos (24) y el anillo (26) de refuerzo están realizados en una aleación de metal blando, preferiblemente acero resistente al ácido, o titanio.
14. La cámara de un solo uso según la reivindicación 11, **caracterizada porque** la superficie (25) activa de los electrodos (24) está recubierta por una capa delgada de compuesto químicamente inerte, preferiblemente de óxido de metal del electrodo, politetrafluoroetileno (PTFE) o diamante dopado con boro (BDD) o también recubierto con una capa de un metal especificado.
15. La cámara de un solo uso según la reivindicación 11, **caracterizada porque** comprende además un soporte (29) de estabilización desechable, desmontable y flexible y un sistema para la compresión de la cámara llenada con una muestra (28) y cerrada por los electrodos (24), teniendo forma de un cilindro (30) metálico de paredes gruesas, con un tapón (31) y un pistón (32) cilíndrico, que están dispuestos coaxialmente y se deslizan dentro del cilindro (30) de manera precisa asegurando estanqueidad, y el sistema para la compresión está hecho de una aleación metálica de gran dureza.
16. La cámara de un solo uso según la reivindicación 11, **caracterizada porque** comprende además un alojamiento (33) hermético de dos piezas que contiene contactos (34) eléctricos y está provisto de una instalación (35) de estabilización y regulación de la temperatura, preferiblemente en forma de un calentador eléctrico, un tanque de fluido termostatzado, una cámara termostatzada, un horno o un tubo de bobina, rodeando varias veces el alojamiento (33) hermético.
17. La cámara de un solo uso según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el electrodo (24) tiene bordes (36) redondeados.
18. Un procedimiento para realizar mediciones de las propiedades eléctricas de muestras de polvo o fluido, **caracterizado porque** una muestra (6, 28) reactiva se introduce en el módulo de medida definido en las reivindicaciones 1 u 11, en una atmósfera de gas inerte, la fase gaseosa se elimina del espacio que aloja la muestra (6, 28) entre las superficies (2, 25) activas paralelas de los electrodos (1, 24) y el cilindro (4, 26) de paredes delgadas mediante compresión y las muestras sólidas son sometidas a compresión adicional, y después en el sistema de temperatura y/o presión reguladas se realiza la medición del parámetro eléctrico seleccionado como función del tiempo y/o frecuencia de cambios en el campo eléctrico y/o temperatura y/o presión.
19. El procedimiento según la reivindicación 18 **caracterizado porque** la medición del grosor de una muestra sólida se realiza una vez completada la medición del parámetro eléctrico y tras la apertura de la cámara de medición en una atmósfera de gas inerte o el grosor de la muestra se determina por la diferencia entre los parámetros geométricos de la cámara vacía y cargada.
20. El procedimiento según la reivindicación 18 **caracterizado porque** el grosor de la muestra de fluido se determina por la diferencia entre los parámetros geométricos de la cámara vacía y cargada o se calcula basándose en el volumen conocido del líquido a ensayar y el diámetro de la cámara.
21. El procedimiento según la reivindicación 18 **caracterizado porque** durante la medición del parámetro eléctrico se utiliza la apertura (7) de inspección para supervisar el estado actual de la muestra sujeta a las mediciones de las propiedades eléctricas mediante mediciones espectrales, difracción de rayos X, técnicas ópticas u observación visual.

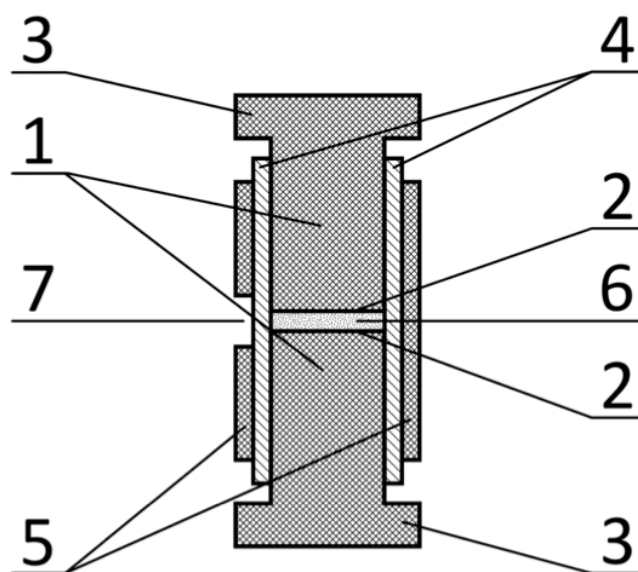


Fig. 1

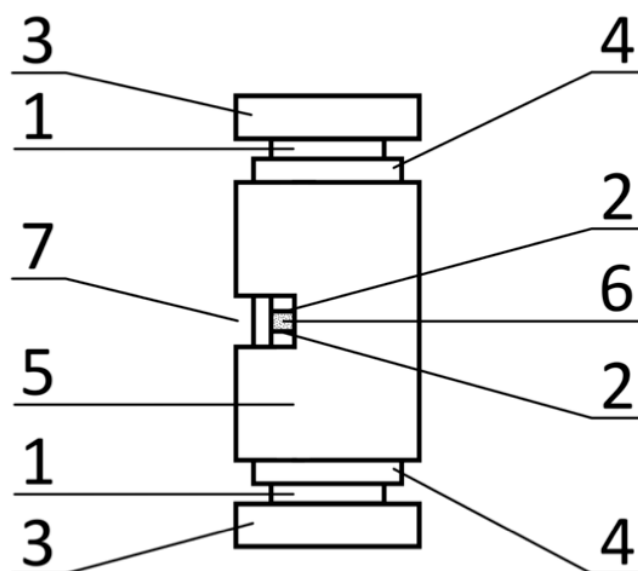


Fig. 2

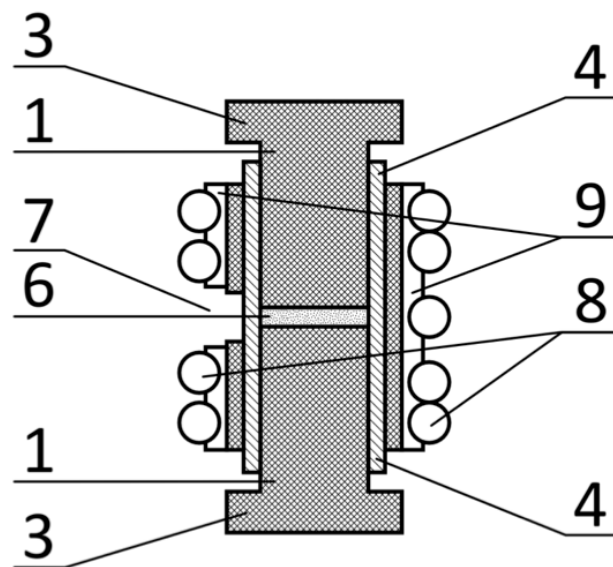


Fig. 3

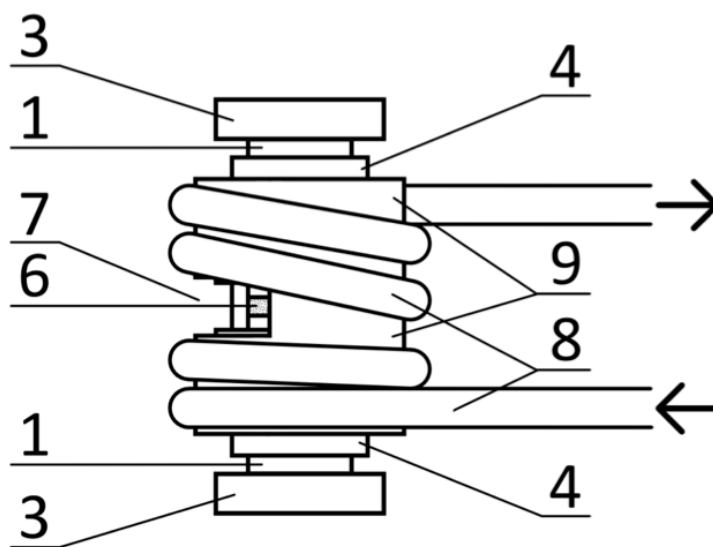


Fig. 4

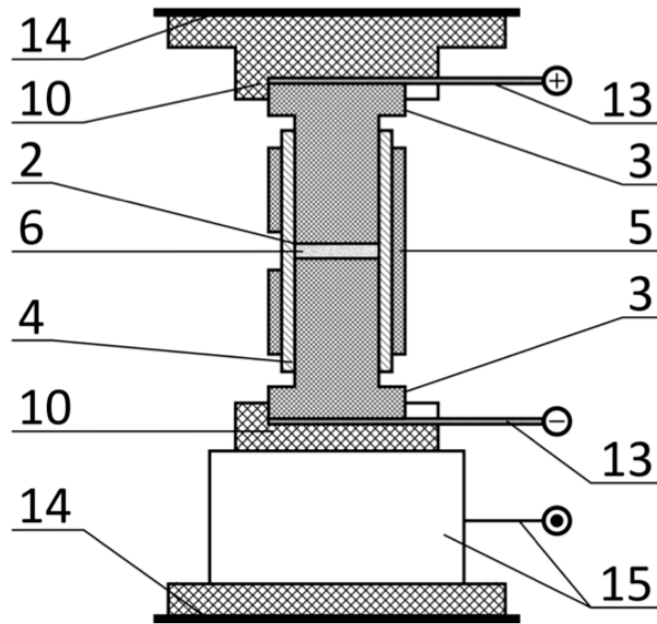


Fig. 5

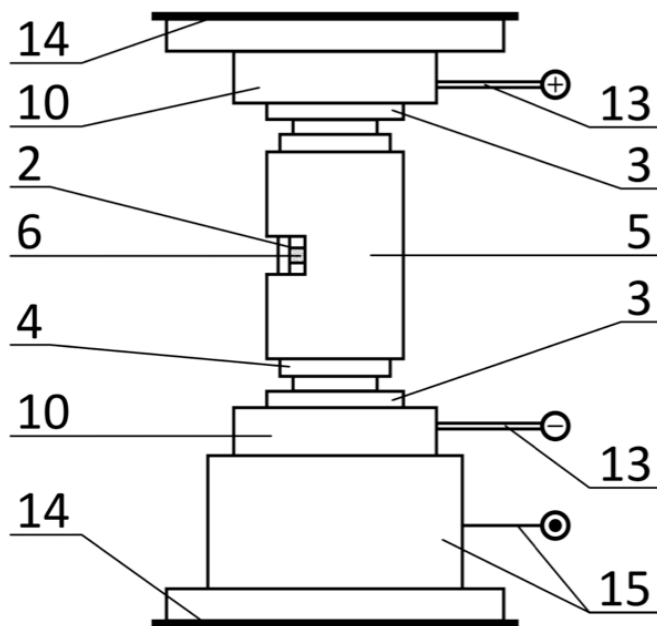


Fig. 6

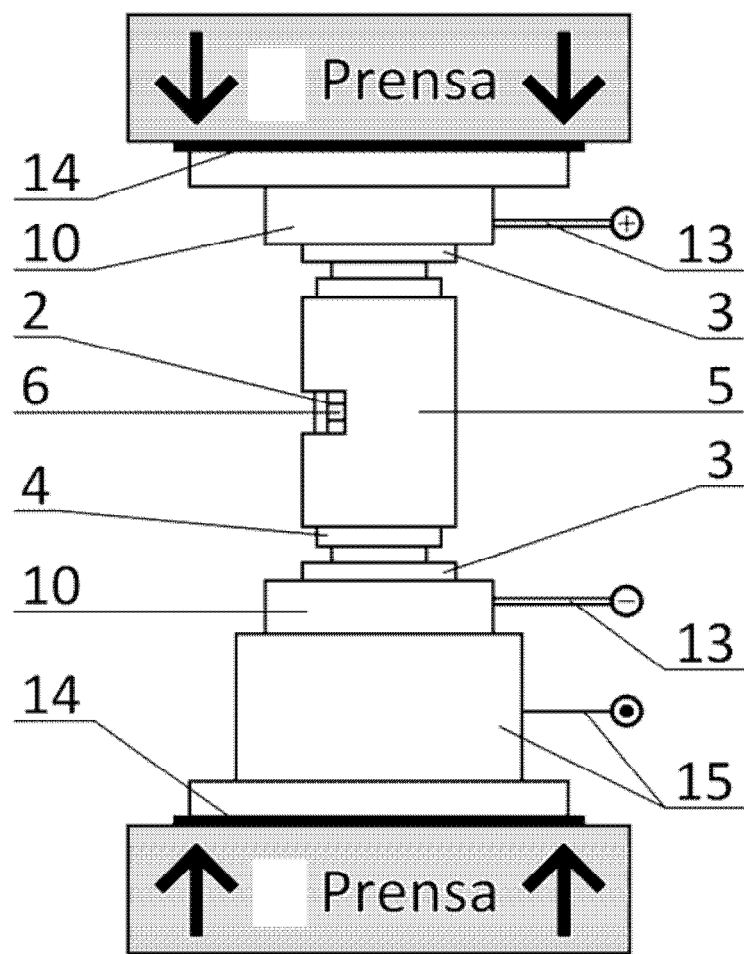


Fig. 7

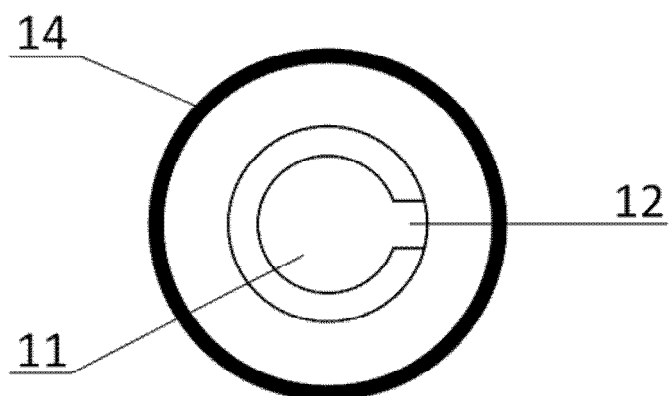


Fig. 8

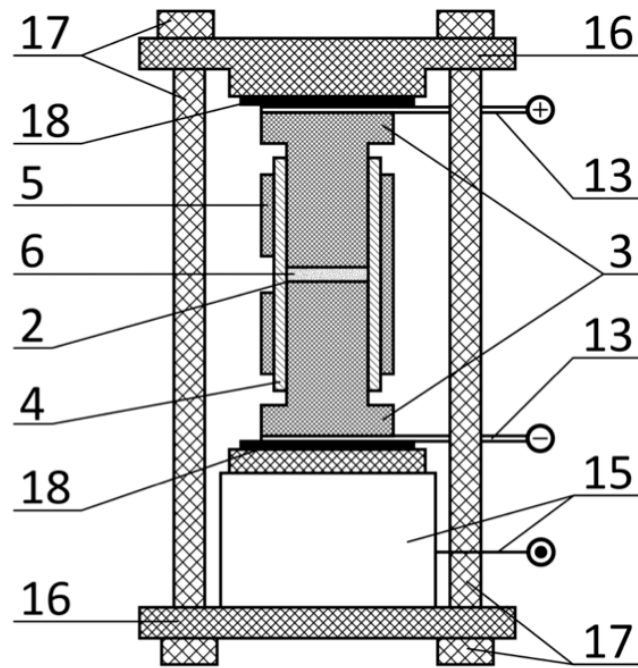


Fig. 9

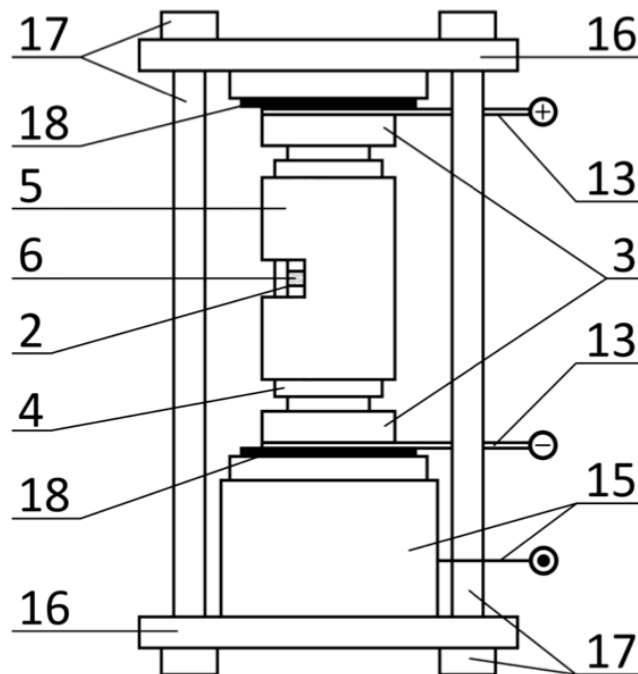


Fig. 10

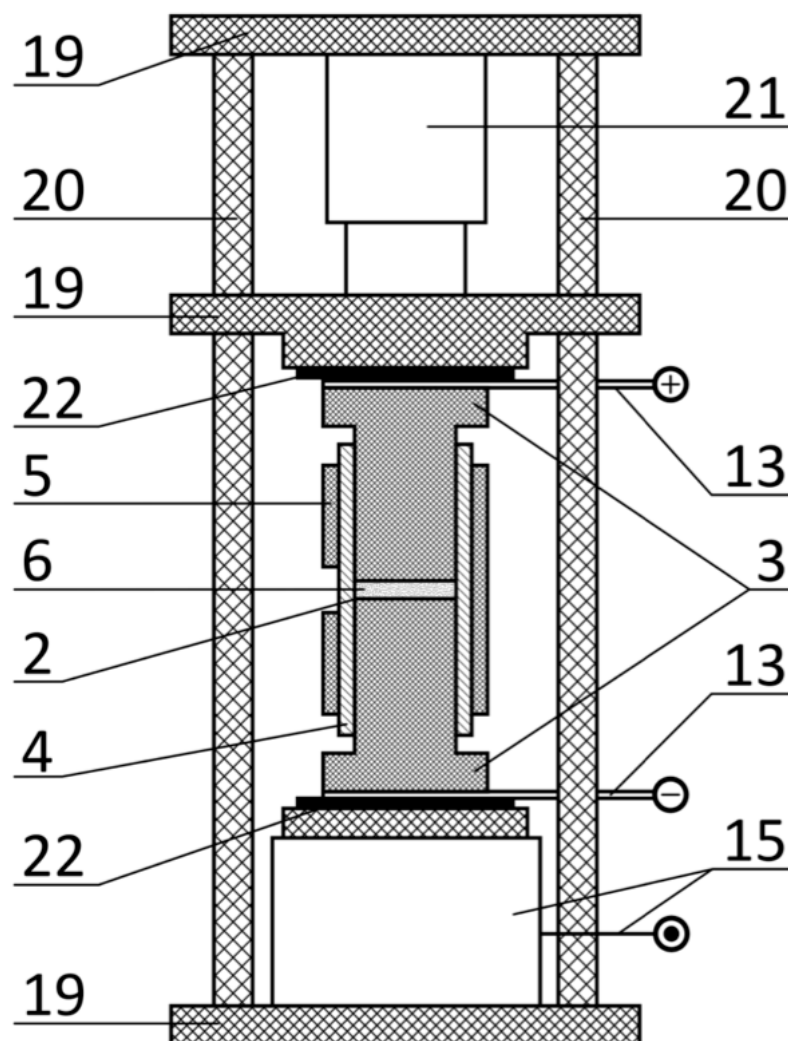


Fig. 11

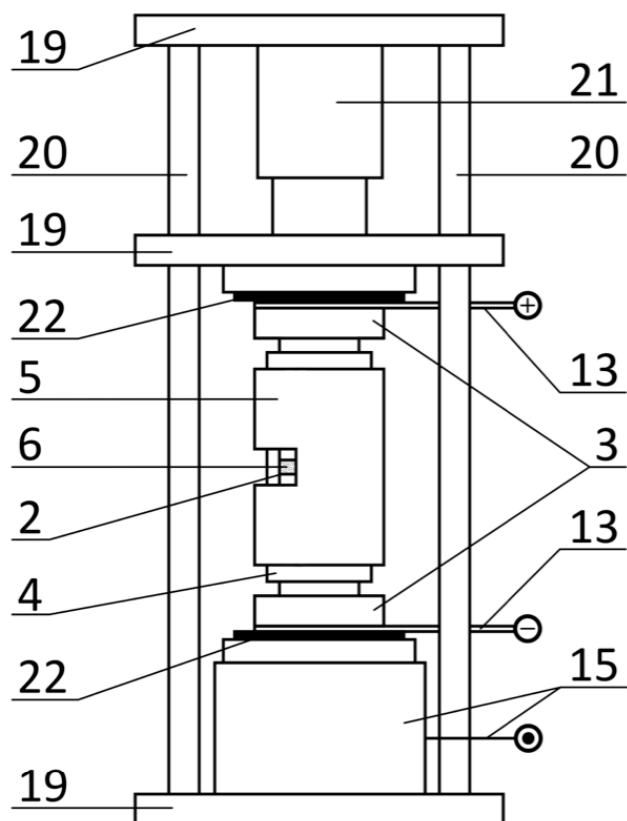


fig. 12

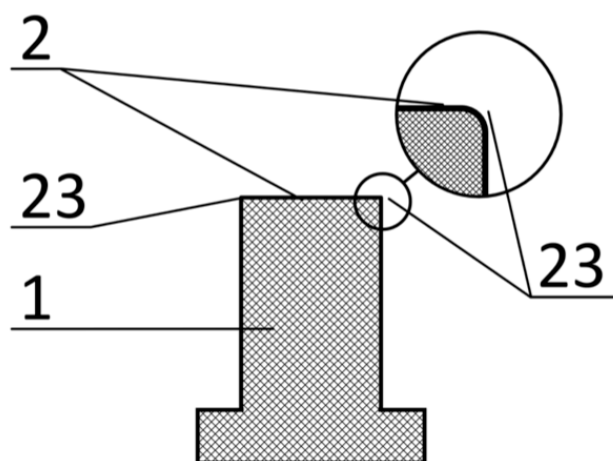


fig. 13

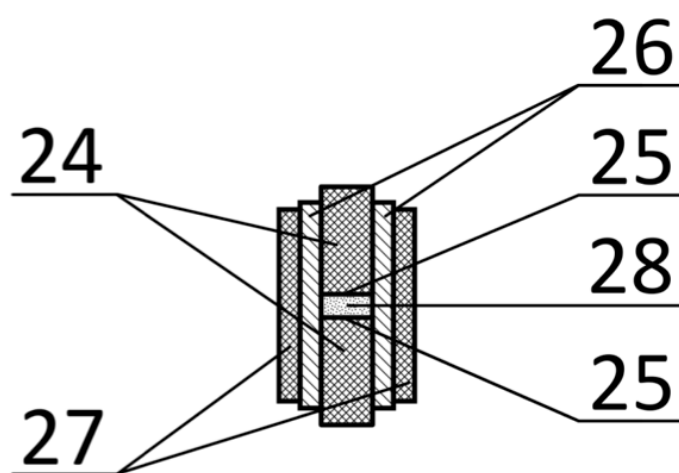


fig. 14

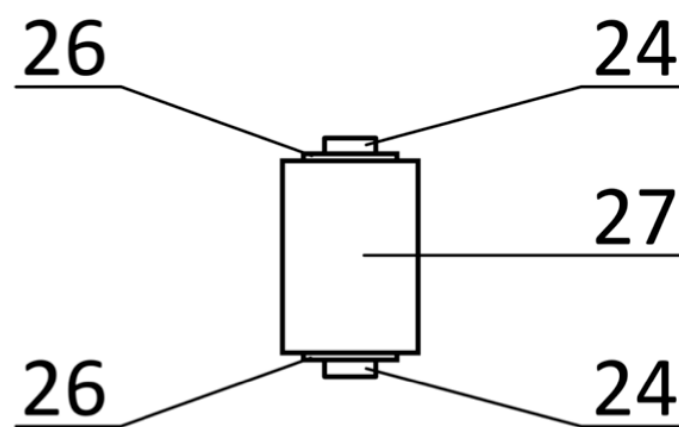


fig. 15

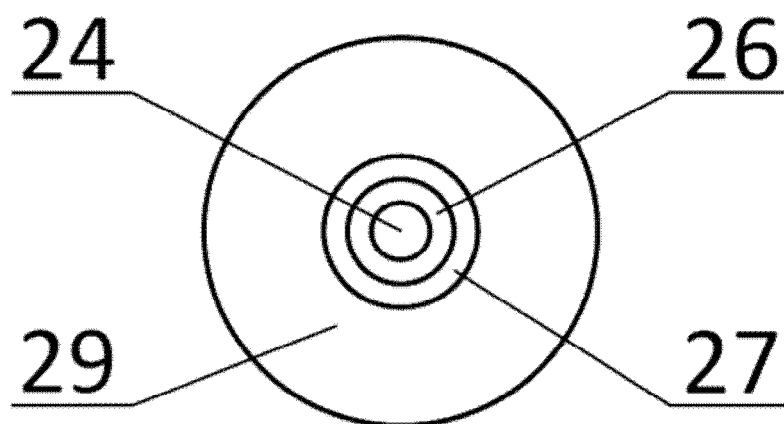


fig. 16

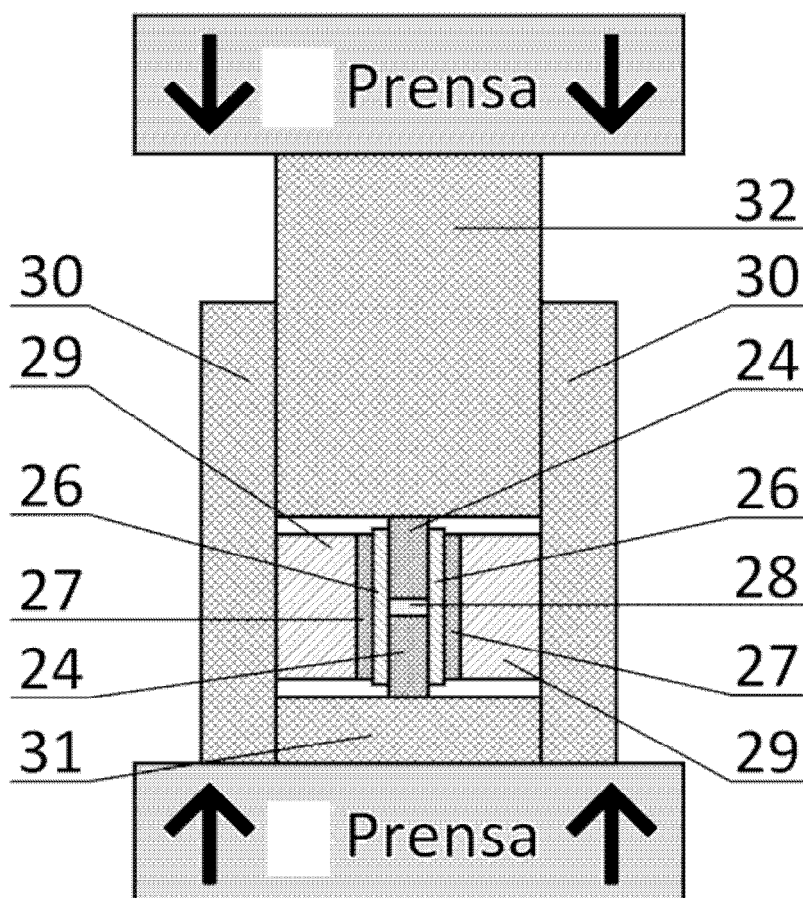


fig. 17

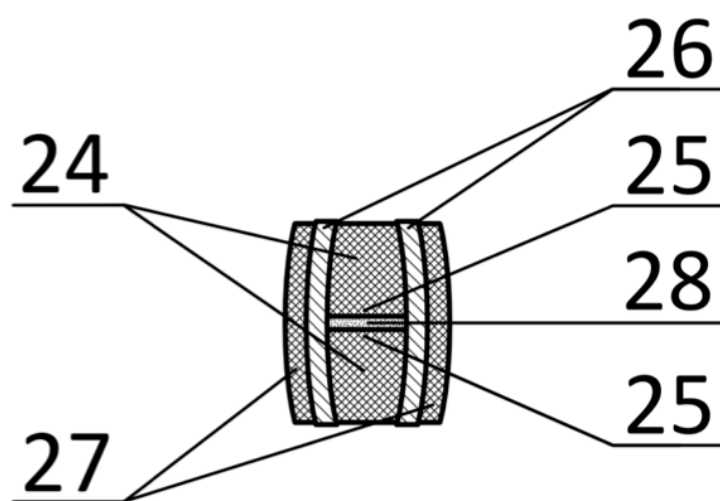


fig. 18

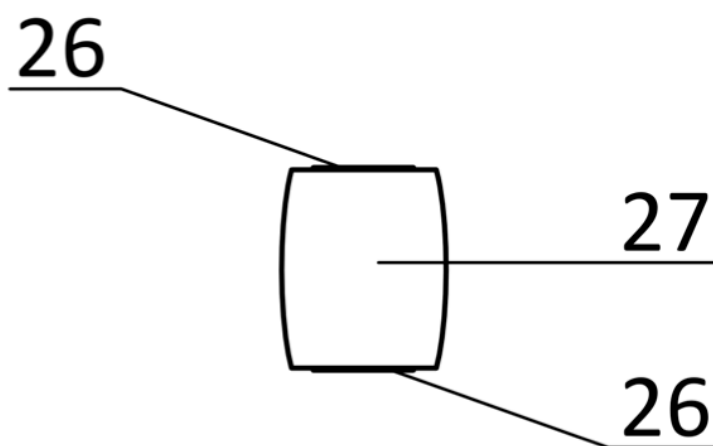


fig. 19

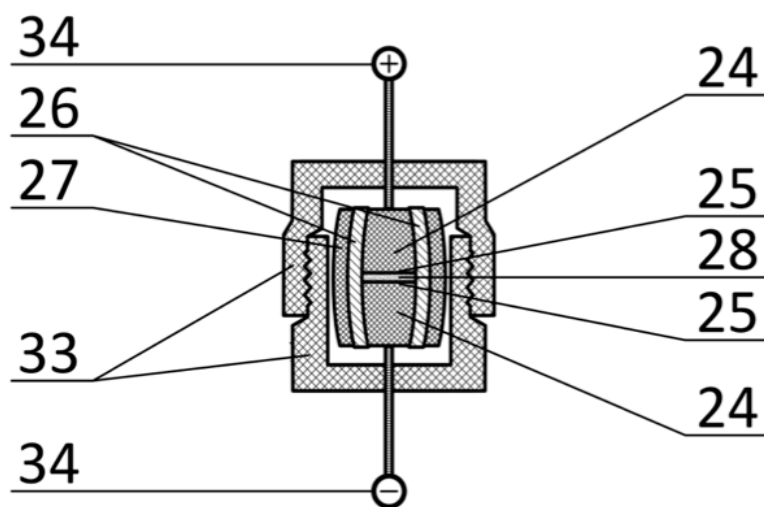


fig. 20

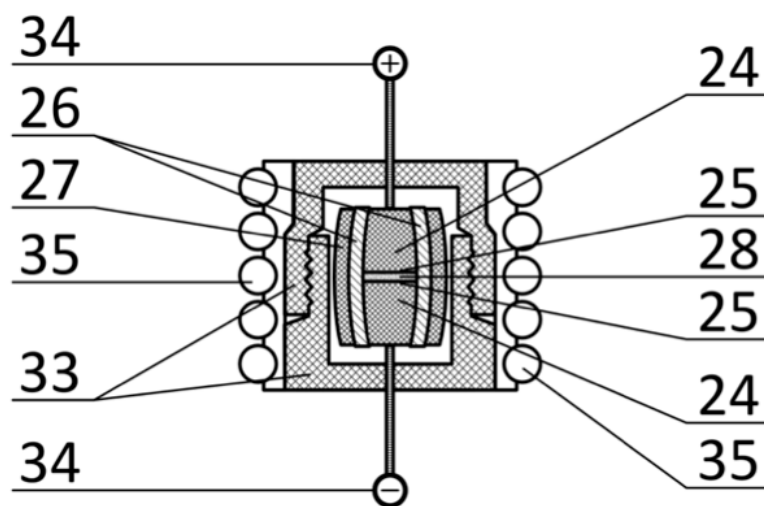


fig. 21

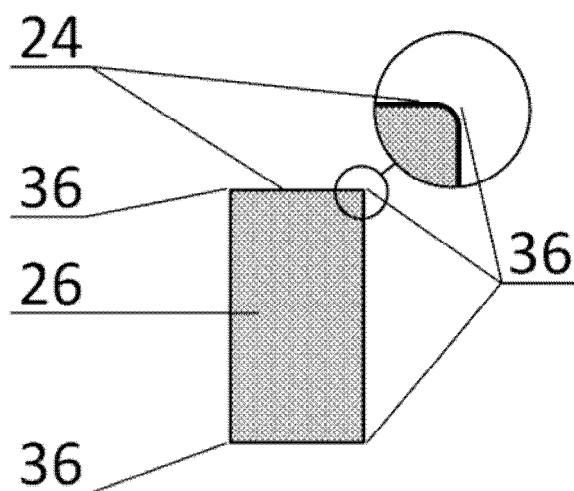


fig. 22

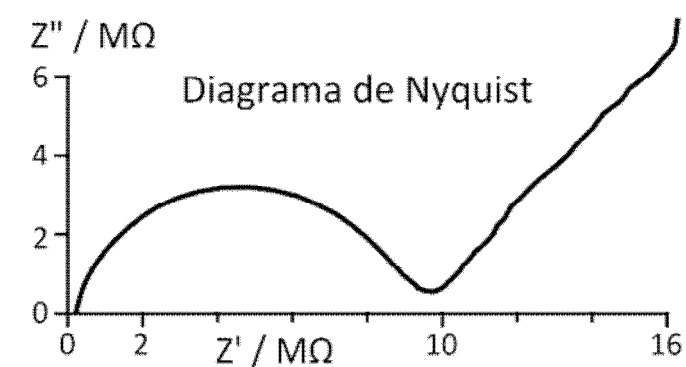


Diagrama de Bode:

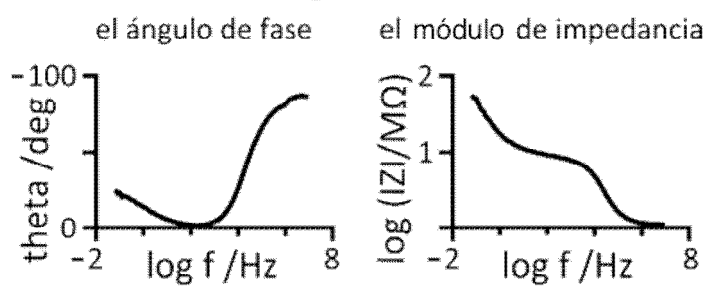


fig. 23

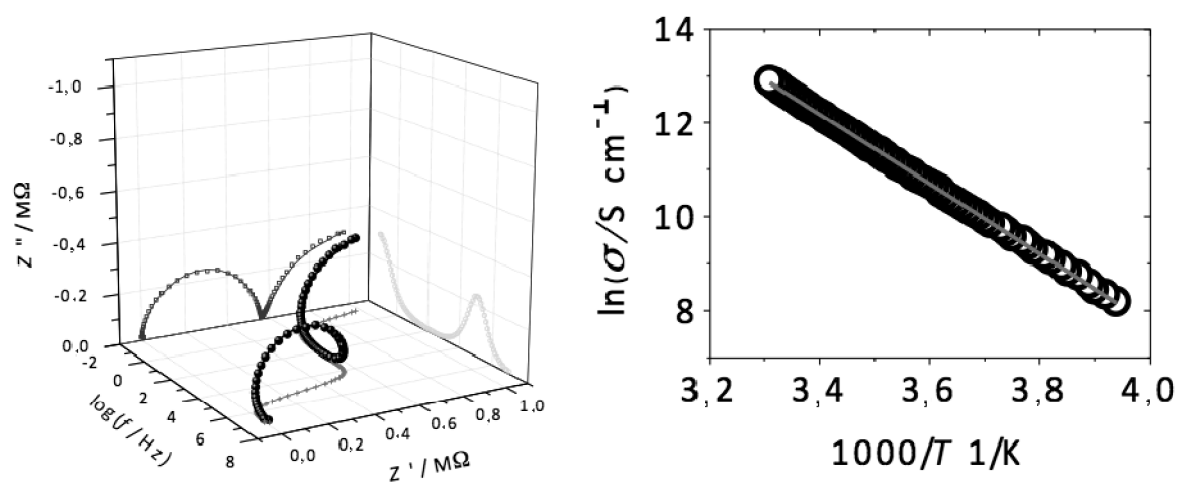


fig. 24