

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 027 202**

51 Int. Cl.:

G01N 23/20033 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.03.2018** **PCT/FR2018/050782**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2018** **WO18178583**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2018** **E 18718601 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2025** **EP 3586111**

54 Título: **Dispositivo, sistema y procedimiento para el análisis por difracción de rayos X de un electrodo de una celda electroquímica, en temperatura y bajo corriente**

30 Prioridad:

31.03.2017 FR 1752782

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.06.2025

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.00%)
25 Rue Leblanc, Bat Le Ponant
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**VULLIET, JULIEN;
AUTRET, CÉCILE y
HONSTETTRE, CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 3 027 202 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

Dispositivo, sistema y procedimiento para el análisis por difracción de rayos X de un electrodo de una celda electroquímica, en temperatura y bajo corriente

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere al campo de las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC, acrónimo en inglés de "Solid Oxid Fuel Cell") y al de la electrólisis de agua a alta temperatura (o bien EHT o bien EVHT por "High Temperature Water Vapor Electrolysis" (que corresponden, respectivamente, a los acrónimos en inglés HTE y HTSE)).

- 10 La invención se refiere más particularmente al estudio de los electrodos de celdas electroquímicas de óxido sólido (SOC) que operan a alta temperatura utilizadas en baterías SOFC y electrolizadores EHT. En particular, permite estudiar el comportamiento de un electrodo de una celda electroquímica SOC en funcionamiento, es decir, en condiciones reales de temperatura y corriente, con el objetivo de comprender mejor el funcionamiento de las baterías SOFC y de los electrolizadores EHT.

Estado de la técnica anterior

- 15 Las baterías SOFC y los electrolizadores EHT constan de una pluralidad de celdas electroquímicas de óxido sólido (SOC) que están apiladas y conectadas eléctricamente en serie mediante placas de interconexión, también llamadas interconectores. Estas celdas SOC operan a altas temperaturas (generalmente entre 600 °C y 1000 °C) y están formadas cada una por un cátodo y un ánodo, separados por un electrolito iónicamente conductor hecho de óxidos sólidos.

- 20 Por ejemplo, en el caso de la electrólisis del agua para producir hidrógeno a altas temperaturas (modo EHT), el vapor de agua circula en el cátodo donde se genera el hidrógeno en forma gaseosa, y un gas de drenaje, generalmente aire, circula en el ánodo y recoge así el oxígeno generado en forma gaseosa en el ánodo.

- 25 La reversibilidad de las celdas electroquímicas les permite operar en modo SOFC o en modo EHT dependiendo de la dirección del flujo de corriente, pero diferentes mecanismos de reacción para estos dos modos de operación dan como resultado diferentes sobretensiones de polarización o sobretensiones de concentración. Además, el funcionamiento en modo SOFC o en modo EHT puede requerir diferentes arquitecturas y microestructuras para suministrar/agotar los reactivos/productos de reacción. En cuanto a los mecanismos de degradación, algunos son idénticos para estos dos modos de funcionamiento y otros son específicos de la electrólisis.

- 30 Durante el funcionamiento, cualquier daño a los materiales de los electrodos y sus interfaces conduce inevitablemente a una degradación del rendimiento electroquímico de la celda. Por lo tanto, los desarrollos realizados en los últimos años en los materiales y procedimientos de conformado utilizados para producir celdas electroquímicas, que han permitido alcanzar altos niveles de rendimiento en modo SOFC, no dan necesariamente los mismos buenos resultados en modo EHT.

- 35 Para limitar estos deterioros y aumentar la vida útil de las células, es crucial comprender los mecanismos involucrados. Sin embargo, estos mecanismos de degradación son relativamente difíciles de identificar y dependen de las condiciones de prueba (densidad de corriente, porcentaje de vapor en la mezcla de H₂O/H₂ electrolizado, tasa de conversión, temperatura, etc.).

- 40 Actualmente, los estudios de los mecanismos de degradación se realizan al final de uso de una celda electroquímica y no durante su operación. Por ejemplo, los análisis microestructurales realizados en celdas electroquímicas elementales se realizan después de que el sistema haya estado en funcionamiento (pila SOFC o electrolizador EHT) y después de una caída de temperatura. Por lo tanto, no siempre son representativos de la degradación del material en funcionamiento.

- 45 Las caracterizaciones electroquímicas finas, por ejemplo, mediante espectroscopia de impedancia y voltamperometría, nunca se asocian con el monitoreo en línea (*in situ*) modificaciones de la estructura cristalográfica de los electrodos estudiados.

- 50 Los análisis de difracción de rayos X pueden detectar y medir el espaciamiento de las capas atómicas en materiales cristalinos. En particular, permiten identificar fases cristalinas y determinar la disposición estructural y la microestructura de los materiales. Sin embargo, estos análisis no se realizan en el material del electrodo bajo corriente y, por lo tanto, no siempre son representativos del envejecimiento real del electrodo.

El documento JP 2016 162587 divulga un dispositivo para realizar mediciones mediante rayos X del tipo XAFS o XRD sobre una pila de combustible de electrolito polimérico (PEFC) en funcionamiento.

Descripción de la invención

La invención tiene como objetivo proponer un dispositivo para mantener la temperatura y la corriente de una celda electroquímica que permita realizar un análisis *in situ* de un electrodo de la celda electroquímica en condiciones de temperatura y corriente que son las de funcionamiento de la celda electroquímica. Este dispositivo permitiría estudiar *in situ* la durabilidad de una celda electroquímica elemental, particularmente en operación EHT.

Para ello, la invención propone un dispositivo para mantener una celda electroquímica bajo corriente y a una temperatura de funcionamiento al menos igual a 450 °C durante un análisis, por difracción de un haz de rayos X, de un primer electrodo de la celda, comprendiendo la celda un electrolito sólido intercalado entre dicho primer electrodo y un segundo electrodo de la celda, en donde dicho dispositivo comprende:

- un primer y un segundo interconector hechos de un material eléctricamente conductor, teniendo el primer interconector una cara de contacto destinada a entrar en contacto con el primer electrodo y estando configurado para permitir la circulación y el intercambio gaseoso y/o eléctrico entre el primer interconector y el primer electrodo, así como el paso de un haz de rayos X al primer electrodo, teniendo el segundo interconector una cara de contacto destinada a entrar en contacto con el segundo electrodo y estando configurado para permitir la circulación y el intercambio gaseoso entre el segundo interconector y el segundo electrodo; y

- medios para suministrar corriente al primer y segundo interconector;

en donde el dispositivo se caracteriza porque comprende, además:

- una cámara de contención térmica y atmosférica que comprende un cuerpo que define una cavidad interior para alojar una pila formada por la celda electroquímica intercalada entre el primer y el segundo interconector y que comprende una tapa configurada para cerrar la cavidad, en donde dicha tapa está provista de una ventana que permite el paso de rayos X a su través, en donde el primer interconector está destinado a estar dispuesto enfrente a la tapa de manera que los rayos X que pasan a través de la ventana de la tapa pasen a través del primer interconector para alcanzar el primer electrodo;

- medios para suministrar a la cámara un gas reactivo;

- medios para evacuar al menos un gas de la cámara; y

- medios para calentar la celda y/o el gas reactivo en la cámara a una temperatura de funcionamiento de la celda electroquímica;

en donde la cara de contacto del primer interconector es un elemento calado, cuyas partes caladas están dispuestas de manera homogénea, forman del 30 % al 80 % de la superficie del elemento calado y están dispuestas de modo que se obtenga una distribución homogénea y simétrica del gas reactivo sobre la celda electroquímica, siendo el elemento calado una rejilla;

y en donde la cara de contacto del segundo interconector es un elemento ranurado, por ejemplo, una proyección acanalada, adaptada para la distribución y/o recolección de un gas.

La celda electroquímica funciona bajo una única atmósfera, por ejemplo, aire, siendo alimentada, por lo tanto, con un único gas reactivo. El aire tiene la ventaja de ser, a la vez, un gas reactivo (en el sentido de que participará en la reacción electroquímica en la celda) y de que también sirve como gas de drenaje que permite evacuar el gas producido por la reacción electroquímica (normalmente el oxígeno generado en forma gaseosa en el ánodo cuando el primer y el segundo electrodo son electrodos de oxígeno y el gas reactivo es aire).

La celda electroquímica funciona a altas temperaturas, es decir, a una temperatura al menos igual a 450 °C, normalmente entre 600 °C y 1000 °C.

Los interconectores son, como es sabido, dispositivos de interconexión eléctrica y fluidica, que proporcionan funciones de suministro y recogida de corriente a un electrodo, así como la circulación de gas (distribución y/o recogida).

Estos interconectores están hechos de un material eléctricamente conductor. El material elegido debe ser capaz de soportar atmósferas que pueden ser altamente reductoras u oxidantes a las temperaturas de operación de la celda electroquímica (típicamente entre 600 y 1000 °C), como es el caso, por ejemplo, de atmósferas reductoras ricas en vapor de agua H₂O/H₂ en el lado del cátodo de los electrolizadores EHT, atmósferas reductoras ricas en H₂ en el lado del ánodo en las baterías SOFC, atmósferas oxidantes ricas en O₂ en el lado del ánodo en los reactores EHT y atmósferas oxidantes ricas en aire en el lado del cátodo en las pilas SOFC.

Preferiblemente, las porciones caladas del elemento calado forman el 65 % del área superficial del elemento calado.

Preferiblemente, la cara de contacto del primer y segundo interconector está hecha de un material químicamente estable cuyo espectro de difracción de rayos X no interfiere con el difractograma de la celda estudiada. Por ejemplo, la cara de contacto del primer y segundo interconector puede ser de oro o platino.

5 Preferiblemente, el cuerpo de la cámara comprende una carcasa, por ejemplo, de aluminio, que delimita un volumen interior que está revestido de un aislante térmico, por ejemplo, un revestimiento aislante térmico a base de silicato de calcio, que permite aislar térmicamente la cavidad del exterior de la cámara.

Ventajosamente, la cámara comprende, además, medios para enfriar una pared exterior de la carcasa, por ejemplo, un circuito de refrigeración líquida dispuesto alrededor de la carcasa.

10 Preferiblemente, la cámara está equipada con medios para medir una temperatura de la celda electroquímica; por ejemplo, podría ser un termopar.

Preferiblemente, la tapa comprende una carcasa, por ejemplo, de aluminio, que delimita un volumen interior que está revestido de un aislante térmico, por ejemplo, un revestimiento aislante térmico a base de silicato de calcio, que permite aislar térmicamente la cavidad del exterior de la cámara, cuando la tapa cierra la cavidad.

15 La tapa tiene una ventana que es permeable a los rayos X y, por lo tanto, permite que estos pasen a través de ella. Preferiblemente, esta ventana está compuesta de una lámina de un material permeable a los rayos X que tiene una absorción de rayos X de entre el 10 % y el 80 % y resistente a una temperatura de al menos 800 °C.

20 Preferiblemente, el dispositivo comprende, además, medios para ajustar la distancia entre el primer interconector y la tapa, diseñados para acercar o alejar la celda de la tapa mediante un movimiento de traslación relativo a lo largo de un eje central. Estos medios de ajuste pueden ser, por ejemplo, un elemento roscado, tal como un anillo roscado, utilizado para soportar la celda en la cavidad de la cámara y que coopera con la carcasa de la cámara de manera que una rotación del elemento roscado alrededor del eje central da como resultado una traslación de la celda hacia o desde la cubierta.

25 La invención se refiere también a un sistema de análisis por difracción de un haz de rayos X de un primer electrodo de una celda electroquímica bajo corriente y a una temperatura de funcionamiento al menos igual a 450 °C, en donde dicho sistema comprende un dispositivo de sujeción como el descrito con anterioridad, una fuente de rayos X para emitir un haz de rayos X y un detector de rayos X para recoger el haz difractado por el primer electrodo, en donde la fuente está posicionada de manera que un haz de rayos X emitido por ella pueda atravesar la ventana de la tapa del dispositivo de sujeción y alcanzar el primer electrodo de la celda electroquímica, y en donde el detector está posicionado de manera que detecte un haz de rayos X difractado por el primer electrodo.

30 Ventajosamente, el sistema comprende, además, medios para ajustar la posición del dispositivo de sujeción con respecto a la fuente de rayos X y al detector. Estos medios de ajuste permiten ajustar la posición en x, y y z del dispositivo, y por lo tanto, del primer electrodo, con respecto a la fuente de rayos X y al detector. Preferiblemente, estos medios de ajuste son un goniómetro, estando posicionado el dispositivo de sujeción sobre el portamuestras del goniómetro.

Los medios para ajustar la distancia entre el primer interconector y la tapa, que discutimos un poco antes, están diseñados aquí para acercar o alejar la celda de la tapa y, en este caso, acercarla o alejarla del plano del goniómetro, por desplazamiento relativo en traslación a lo largo de un eje central.

40 Preferiblemente, la fuente y el detector pertenecen a un difractómetro de rayos X equipado con un goniómetro y el dispositivo está dimensionado para ser posicionado en lugar del rotor (es decir, el soporte de muestra giratorio) del goniómetro. Se recuerda que un goniómetro es un dispositivo que permite el ajuste secuencial de posiciones angulares relativas sucesivas entre la fuente de rayos X, la muestra sobre la que se dirige el haz de rayos X y el detector de rayos X.

45 La invención también se refiere a un procedimiento para analizar, por difracción de un haz de rayos X, un primer electrodo de una celda electroquímica en funcionamiento mediante un sistema como el descrito anteriormente, en donde dicho método comprende las etapas de:

- colocación de la celda elemental entre el primer y el segundo interconector, en donde el primer electrodo se pone en contacto con la cara de contacto del primer interconector, y el segundo electrodo se pone en contacto con la cara de contacto del segundo interconector;

50 - colocación de la pila formada por la celda elemental y los interconectores primero y segundo en la cavidad de la cámara de confinamiento y cierre de la cavidad mediante la tapa, estando dispuesto el primer interconector enfrentado a la tapa;

- suministro a la celda de un gas reactivo;

- calentamiento de la celda y/o el gas reactivo en la cavidad y mantenimiento a una temperatura de operación de la celda, en donde la temperatura de operación es al menos igual a 450 °C;

- ajuste de la posición del primer electrodo de la celda elemental con respecto a la fuente de rayos X y al detector de rayos X;

5 - suministro de corriente a la celda;

- realización de un difractograma del primer electrodo.

Preferiblemente, la celda solo se alimenta con corriente cuando ha alcanzado su temperatura de funcionamiento.

10 El difractograma se obtiene por difracción de haz de rayos X, es decir, midiendo la difracción de un haz de rayos X emitido por la fuente de rayos X, en donde el haz pasa por la ventana y el primer interconector para llegar al primer electrodo y la detección, por el detector, del haz de rayos X difractado por el primer electrodo.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el procedimiento de análisis comprende, además, antes de colocar la celda elemental entre el primer y el segundo interconector, la formación de una primera capa de contacto sobre el primer electrodo y de una segunda capa de contacto sobre el segundo electrodo, en donde la primera y la segunda capa de contacto están realizadas en un material eléctricamente conductor y presentan orificios pasantes, en donde la primera y la segunda capa cubren, respectivamente, del 25 al 60 % de la superficie del primer y del segundo electrodo.

La presencia de estas primeras y segundas capas eléctricamente conductoras, realizadas directamente sobre el primer y segundo electrodo de la celda elemental, permite obtener una resistencia de contacto mínima (preferiblemente inferior a 0,1 ohm.cm²) entre los interconectores y la celda elemental estudiada, permitiendo, al mismo tiempo, el paso del haz X (por la cara opuesta al primer interconector) y la circulación de gases. Estas capas de contacto con sus orificios pasantes tienen la forma de una rejilla. Normalmente, una resistencia de contacto mayor a 0,3 ohm.cm² se obtiene sin estas primeras y segundas capas de contacto. Así, la presencia de estas primeras y segundas capas de contacto permite estudiar la muestra bajo una densidad de corriente representativa de las condiciones de operación de una celda electroquímica, sin generar sobretensiones perjudiciales para los materiales de la celda.

La primera y la segunda capa de contacto están hechas de un material eléctricamente conductor, preferiblemente con una conductividad eléctrica mayor a 500 S/cm, típicamente oro o platino.

30 Pueden depositarse mediante tecnologías de deposición como pulverización, PVD, etc. Preferiblemente se serigrafian.

De acuerdo con una variante de la invención, al menos el primer electrodo es un electrodo de oxígeno. Por ejemplo, mientras que el primer electrodo (electrodo de trabajo) es un electrodo de oxígeno, el segundo electrodo (contraelectrodo) puede ser platino. Al tener un primer electrodo hecho de un material diferente al segundo electrodo, la celda electroquímica es entonces lo que se llama una semicelda.

35 El primer y segundo electrodo también pueden ser ambos electrodos de oxígeno, siendo entonces la celda electroquímica elemental una celda simétrica con electrodos de oxígeno.

De acuerdo con una variante preferida de la invención, los dos electrodos de la celda son electrodos de oxígeno y el gas reactivo es aire. Por "aire", se entiende una mezcla gaseosa que comprende al menos un 5 % de O₂ en un gas neutro como nitrógeno o argón.

40 Se recuerda que, en una celda electroquímica en funcionamiento, uno de los electrodos consume oxígeno y opera en modo SOFC y el otro electrodo produce dioxígeno O₂ y funciona en modo EHT. Por lo tanto, el modo de funcionamiento de la celda se elige en función de la dirección del flujo de corriente.

El dispositivo según la invención presenta numerosas ventajas.

45 El dispositivo de sujeción según la invención permite asegurar el funcionamiento electroquímico de una celda elemental alimentada con gas reactivo, por ejemplo, una celda simétrica con electrodos de oxígeno alimentados con aire, así como su análisis por medios de caracterización electroquímica convencionales (espectroscopia de impedancia y voltamperometría en particular), permitiendo, al mismo tiempo, el análisis de la superficie del primer electrodo (que funciona en polarización anódica o catódica) por difracción de rayos X.

50 La invención permite realizar pruebas no destructivas de la celda electroquímica en funcionamiento. En particular, permite el análisis *in situ* de mecanismos de degradación del material del primer electrodo. En particular, permite identificar los mecanismos de degradación específicos del material en función de un parámetro elegido entre la temperatura, la densidad de corriente y la polarización anódica o catódica del material (en función de la dirección del flujo de corriente elegida).

Otras características y ventajas de la invención aparecerán más claramente con la lectura de la descripción adicional que sigue y que se refiere a las Figuras adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

- 5 Las Figuras 1a y 1b son, respectivamente, una vista superior (Figura 1a) y una vista lateral en sección (Figura 1b) a lo largo de la línea AA de una realización de ejemplo de un primer interconector según la invención.
- Las Figuras 2a y 2b son, respectivamente, una vista superior (Figura 2a) y una vista lateral en perspectiva (Figura 2b) de una realización de ejemplo de un segundo interconector.
- 10 La Figura 3 es una representación esquemática del primer y del segundo interconector tal como están ensamblados. Aquí se retoma, respectivamente, la representación de la Figura 1b, para el primer interconector, y la de la Figura 2b, para el segundo interconector.
- La Figura 4 es una vista lateral, en sección, de una realización de ejemplo de una cámara de confinamiento térmico y atmosférico según la invención.
- Las Figuras 5a y 5b son, respectivamente, una vista lateral en sección (Figura 5a) y una vista superior (Figura 5b) de una realización de ejemplo de una cubierta según la invención.
- 15 La Figura 6 es una vista lateral de una realización de ejemplo de un dispositivo de sujeción según la invención.
- La Figura 7 es una representación esquemática de una realización de ejemplo del sistema de análisis según la invención.
- La Figura 8 es un difractograma de una muestra obtenida con el sistema de análisis según la invención.

Descripción detallada de realizaciones específicas

- 20 La invención permite asegurar el funcionamiento electroquímico de una celda electroquímica elemental, preferiblemente el funcionamiento en aire de una celda simétrica con electrodo de oxígeno, permitiendo, al mismo tiempo, el análisis de la superficie del electrodo en contacto con el primer interconector (que opera en polarización anódica o catódica) por difracción de rayos X. También es posible el análisis de la célula mediante medios de caracterización electroquímica convencionales (en particular, espectroscopia de impedancia o voltamperometría).
- 25

En otras palabras, la invención permite cumplir con las siguientes restricciones:

- mantener la celda electroquímica elemental a una temperatura al menos igual a 450 °C y bajo corriente de operación durante el análisis del electrodo; en particular, se pueden mantener ciclos de envejecimiento de 1000 horas de funcionamiento continuo, lo que permite realizar una caracterización electroquímica del electrodo de la celda en condiciones reales de uso;
- 30

- utilizar una temperatura de funcionamiento de la celda electroquímica superior a 450 °C, preferiblemente entre 600 y 1000 °C, por ejemplo, una temperatura de 800 °C, mientras se realiza un análisis del primer electrodo por difracción de rayos X.

- 35 Los electrodos de la celda electroquímica, como es sabido, deben soportar la densidad de corriente que fluye a través de ellos. Preferiblemente, se eligen electrodos que puedan soportar una densidad de corriente de al menos 2 amperios/cm².

- Obviamente, el electrodo por analizar (el primer electrodo) se elige de un material que permita la difracción de rayos X (es decir, un material que permita pasar al menos el 30 % de un haz de rayos X). Se recuerda que los rayos X tienen una longitud de onda de aproximadamente entre 0,01 nm y 10 nm (10⁻¹¹ m y 10⁻⁸ m). En particular,
- 40 se puede utilizar un electrodo de oxígeno que permite un intercambio de oxígeno entre la celda electroquímica elemental y un flujo de aire.

- Los primeros y segundos interconectores deben permitir el contacto eléctrico con el electrodo con el que están en contacto. Por lo tanto, es necesario elegir un material que sea un buen conductor eléctrico (>10 S/cm). Pero las interacciones químicas entre el material del interconector y su electrodo deben ser limitadas; idealmente, el
- 45 material del interconector no debería interferir químicamente con el electrodo con el que está en contacto. Además, los picos del difractograma (obtenido por difracción de rayos X) del material del primer interconector no deben superponerse con los picos del difractograma del primer electrodo. Por eso, generalmente, se elige oro o platino. Por razones de coste, la estructura 3 de los interconectores está hecha preferiblemente de acero inoxidable 316L o Inconel™ y solo la parte en contacto con el electrodo (elemento 2 calado o elemento ranurado
- 50 4) sea de oro o platino, o cualquier otro material químicamente estable cuyo espectro no interfiera con el difractograma de la celda estudiada y cuya temperatura de fusión sea superior a 1000 °C.

Las Figuras 1a y 1b muestran el primer interconector 1 destinado a estar en contacto con el primer electrodo de la celda. Dependiendo de la dirección de la corriente aplicada en la celda, el primer electrodo podría ser el ánodo (el cátodo) de la celda y el primer interconector un interconector anódico (catódico). La cara de contacto del primer interconector con el primer electrodo es un elemento 2 calado, que permite tanto el contacto eléctrico entre el primer interconector y el primer electrodo, la circulación e intercambio de gases con el primer electrodo de la celda electroquímica y el paso del haz de rayos X al primer electrodo. Este elemento 2 calado es aquí una rejilla de oro o platino, cuyas características son las siguientes:

- diámetro de los alambres que constituyen la rejilla: 60 μm ;

- espacio nominal entre cables: 250 μm ;

- densidad superficial: 32×32 hilos por cm^2 ;

- superficie calada: 65 %.

Por lo general, son necesarios 400 g/cm^2 para tener una fuerza de contacto satisfactoria entre una rejilla y un electrodo. Aquí, para garantizar un contacto satisfactorio, la rejilla se coloca directamente sobre el primer electrodo.

El primer interconector comprende, además, tornillos 5 de un material eléctricamente aislante resistente a temperaturas superiores a 1000 °C, que permiten el ensamblaje del primer interconector con el segundo interconector, y aberturas 6, para permitir la circulación de un gas.

En la Figura 1a, se puede ver la ubicación 7 para la carcasa de la celda, así como dos fuentes 8 de alimentación de corriente (de hecho, un cable de entrada de corriente y un cable de medición de voltaje).

Las Figuras 2a y 2b muestran el segundo interconector 10. Su cara de contacto con el segundo electrodo comprende un elemento 4 ranurado, aquí un saliente acanalado, que permite la circulación y el intercambio de gases con el segundo electrodo de la celda electroquímica, con el que está en contacto.

El segundo interconector comprende también dos alimentaciones 9 de corriente (de hecho, un cable de entrada de corriente y un cable de medida de tensión) y dos conductos 11 de circulación de gas (distribución para uno (gas reactivo) y recogida para el otro (gas de drenaje y gases producidos por la reacción electroquímica)), una carcasa 12 para los medios de calentamiento del gas reactivo y/o de la celda en la cámara y una carcasa 13 (representada en líneas de puntos en la Figura 2b) para los medios de medición de la temperatura de la celda.

Los tubos 11 de circulación de gas pueden estar hechos, por ejemplo, de acero inoxidable 316.

Para mantener el contacto, por una parte, entre el primer interconector 1 y el primer electrodo y, por otra parte, entre el segundo interconector 10 y el segundo electrodo, se coloca la celda (no mostrada) entre los dos interconectores (ubicación 7) y luego se ensamblan estos últimos (Figura 3). El montaje de los interconectores se puede asegurar mediante dos tornillos de alúmina (Al_2O_3) (referencia 5 en la Figura 1, pero no se muestra en la Figura 3) garantizando el aislamiento eléctrico entre los dos interconectores y proporcionando una excelente resistencia térmica.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, una primera y una segunda capa de contacto se depositan respectivamente sobre el primer y sobre el segundo electrodo de la celda electroquímica. Estas capas de contacto se serigrafían, por ejemplo, sobre los electrodos a temperatura y bajo la atmósfera de estudio de la celda y normalmente están hechas de oro o platino. El material conductor de la primera y segunda capa de contacto debe estar distribuido uniformemente sobre toda la superficie del primer y segundo electrodo para asegurar una buena distribución de las líneas de corriente, disponiendo, además, de orificios pasantes que permitan la circulación de los gases producidos, así como el paso del haz de rayos X por el primer electrodo opuesto al primer interconector. Así, cada capa de contacto cubre entre el 25 y el 60 % de la superficie del electrodo sobre el que se deposita.

Los orificios pasantes están configurados para permitir que los gases circulen de manera homogénea a través de la celda electroquímica y para permitir que el haz de rayos X llegue a la celda a lo largo de al menos el eje de movimiento del haz, preferiblemente con un ángulo de entre 20 y 160° con respecto al plano formado por la superficie del primer electrodo.

Un ejemplo de capas de contacto es una rejilla de oro serigrafiada, que consta de líneas horizontales y verticales de 500 μm de ancho y que están separadas 500 μm en dirección horizontal y 300 μm en dirección vertical. Esto produce agujeros pasantes en forma de rectángulos de 300 μm × 500 μm , a los que se puede acceder mediante el haz de rayos X. Dirigiendo el haz en dirección al lado mayor de los rectángulos, se permiten ángulos de incidencia en el intervalo más amplio posible (20 a 160°). El espesor de la capa de contacto se elige para obtener un contacto suficiente con el electrodo (es decir, un espesor de al menos 200 nm) y permitir que el haz de rayos X llegue al electrodo. El espesor máximo se calcula, por ejemplo, de modo que un haz de rayos

X incidente con un ángulo de 20 y 160° pueda alcanzar el material de muestra (es decir, un espesor típicamente de 2 µm).

En la Figura 3, los interconectores adoptan una configuración de medición de tipo Kelvin (medición de 4 puntos), es decir, se proporcionan dos cables de entrada de corriente y dos cables de medición de tensión, para poder realizar mediciones electroquímicas de cuatro cables.

La Figura 4 muestra la cámara de confinamiento térmico y atmosférico 14. Se compone de una envolvente 15 que delimita un espacio interior que está revestido con un aislante 16 térmico de manera que define una cavidad 17 para alojar la celda electroquímica.

Alrededor de la cámara, están dispuestos medios 18 para enfriar la pared exterior de la carcasa 15. Por ejemplo, estos medios 18 de refrigeración son una circulación de circuito cerrado de refrigerante que rodea la cámara, de modo que el delta de temperatura entre la temperatura en el interior de la cámara y la temperatura en el exterior de la cámara es de al menos 750 °C. De hecho, por encima de 50 °C, la fuente de rayos X y el detector podrían resultar dañados.

En esta realización, la cámara 14 comprende también un anillo roscado 23 que coopera con una rosca correspondiente situada en la carcasa 15 del cuerpo de la cámara. Girando el anillo 23 roscado alrededor de un eje central que pasa por los interconectores 1 y 10 primero y segundo, se puede ajustar la distancia entre el primer electrodo de la celda 2 y el plano del goniómetro, con el fin de acercar el primer electrodo de la celda a la ventana de la tapa.

La cubierta 19 permite confinar la atmósfera en el interior de la cámara 14, asegurando, al mismo tiempo, una barrera térmica con el exterior. Puede estar compuesto por ejemplo, de una carcasa 20 cuyo interior esté revestido de un aislamiento 21 térmico (Figura 5a).

Los aislantes 16 y 17 térmicos utilizados en la cámara deben soportar la temperatura de operación de la celda electroquímica, sin emitir contaminantes por desgasificación. En esta realización, la temperatura de funcionamiento de la celda electroquímica está prevista en 800 °C. La carcasa 15 que forma el cuerpo de la cámara y la carcasa 20 que forma la tapa 19 pueden ser, por lo tanto, de aluminio, por ejemplo, y los aislantes 16 y 17 térmicos pueden ser a base de silicato de calcio, por ejemplo, Duratec™ 750 o Duratec™ 1000.

La tapa 19 incluye una ventana 22 cuya función es permitir el paso de un haz de rayos X, manteniendo el confinamiento térmico y atmosférico de la cámara. Por lo tanto, la ventana 22 debe ser poco absorbente frente a los rayos X. Preferiblemente, está diseñado para permitir el paso de rayos X en ángulos mayores a 20°.

La ventana de paso de rayos X 22 debe soportar la temperatura de funcionamiento de la celda electroquímica elemental (en nuestro ejemplo, 800 °C) sin emitir contaminantes por desgasificación. Además, es preferible que sea inerte en una atmósfera oxidante o reductora.

Por último, la ventana de paso de rayos X debe permitir evitar al máximo las pérdidas térmicas por convección, siendo al mismo tiempo capaz de producir difractogramas de rayos X.

En nuestra realización, la cubierta 19 comprende una carcasa 20 de aluminio, cuyo interior está revestido con Duratec™ 1000, y la ventana de paso de rayos X está hecha de una lámina de grafito (pureza atómica del 99,9 %) con un espesor de 250 µm. El factor de atenuación de la señal es, por lo tanto, de 0,35. También podríamos haber utilizado berilio en lugar de grafito.

La Figura 6 muestra una realización de ejemplo del dispositivo 30 de sujeción según la invención.

La celda 28 electroquímica elemental se colocó entre los interconectores 1 y 10 primero y segundo.

En la carcasa 12, se han insertado medios 24 de calentamiento para el gas reactivo y/o la celda en la cámara a una temperatura de funcionamiento de la celda electroquímica. Lo mejor es elegir un elemento compacto y fiable que pueda soportar cargas térmicas superficiales de alrededor de 30 Vatios/cm². El medio 24 de calentamiento es aquí un cartucho de calentamiento de alta carga hecho de nitrato de boro (diámetro: 10 milímetros; longitud: 40 milímetros; fuerza: 150 Vatios; Tensión: 230 Voltios; longitud del cable: 250 milímetros). El cartucho calefactor está preferiblemente incrustado en magnesia altamente comprimida y protegido por un escudo de acero inoxidable (acero inoxidable 316 o Inconel™) y la salida se hace en cables con cuentas de cerámica. El cartucho está en contacto con el segundo interconector y, por lo tanto, lo calentará por conducción térmica, al igual que el o los gases contenidos en los conductos 11 de circulación. Los medios 24 de calentamiento permiten calentar, por lo tanto, tanto el gas reactivo como la célula.

En la carcasa 13, se han insertado medios 25 para medir la temperatura de la celda electroquímica. Por ejemplo, este es un termopar tipo K: cromel/alumel.

Preferiblemente, los medios para suministrar gas reactivo a la cámara, es decir, las aberturas 6 en el primer interconector y los conductos 11 de circulación en el segundo interconector, están dispuestos de manera que

se obtenga una distribución homogénea y simétrica del gas reactivo en la celda electroquímica. De acuerdo con la invención, las partes caladas del elemento calado del primer interconector están dispuestas de manera que se obtenga una distribución homogénea y simétrica del gas reactivo sobre la celda electroquímica.

Preferiblemente, la cámara se suministra con un flujo de gas constante de gas reactivo.

- 5 En este ejemplo de realización, el dispositivo 30 de sujeción está equipado con medios 26 que permiten ajustar la posición del dispositivo de sujeción con respecto a la fuente de rayos X y al detector. Estos medios 26 de ajuste pueden ser, por ejemplo, una mesa de posicionamiento micrométrico equipada con ruedas que permiten una traslación en dirección x, una traslación en dirección y, y una traslación en dirección z.
- 10 Un difractómetro de rayos X generalmente comprende un dispositivo, llamado goniómetro, que permite la rotación sincrónica de la fuente 29 de rayos X y del detector 31 de rayos X alrededor de un eje que pasa por el plano de la muestra. Un goniómetro de geometría Bragg-Brentano se utiliza en general con una configuración (θ - θ) en la que la distancia muestra-detector permanece constante independientemente del ángulo. En la Figura 7, un círculo graduado representa los ángulos de difracción fijados al goniómetro del difractómetro.
- 15 El dispositivo de sujeción según la invención puede diseñarse para ajustarse al goniómetro de un difractómetro, por ejemplo, un difractómetro tipo Bruker D8, en lugar del rotor original del goniómetro. La ubicación del centrifugador (portamuestras giratorio) está simbolizada por la referencia 32 en la Figura 7. Para que el dispositivo de sujeción pueda sustituir al girador del goniómetro, su espacio máximo debe coincidir con las dimensiones del girador. Su tamaño máximo generalmente debe estar contenido en un cilindro de 20 cm de alto y 10 cm de diámetro.
- 20 Para realizar un difractograma, se utiliza la fuente 29 de rayos X (generalmente un tubo de cobre) que emite un haz 27 de rayos X sobre la muestra a caracterizar. Los haces difractados son recogidos por el detector 31. Los círculos de enfoque pasan por la fuente 29, el detector 31 y siempre son tangentes a la muestra. Este último debe girar alrededor de su centro de tal manera que siempre forme un ángulo θ con el haz de rayos X. Por tanto, este ángulo es diferente en cada posición angular.
- 25 Para ilustrar la invención, se realiza un difractograma en una celda electroquímica elemental simétrica con electrodos de oxígeno utilizando el dispositivo de sujeción como se describió con anterioridad.
- 30 Para los electrodos de oxígeno, se eligen dos electrodos hechos de ferrocobaltitas de lantano dopadas con estroncio con fórmula general $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\sigma}$ (LSCF), aquí dos electrodos en $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{2,9}$, dispuestas a ambos lados de un electrolito sólido de óxido de circonio estabilizado con itrio (YSZ), aquí $\text{Y}_{1,2}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_3$.
- La cámara se suministró con aire con un flujo de gas constante con un caudal promedio de 0,5 L/min, y la celda se calentó a una temperatura de 800 °C durante un período de 150 h.
- 35 En la gráfica de la Figura 8, se ve que los picos provenientes del oro de la rejilla del primer interconector (picos marcados con el símbolo *) no interfieren con los del primer electrodo (ni con el segundo electrodo) (marcados con el símbolo Δ) ni con los del electrolito sólido (marcados con el símbolo o).

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para mantener una celda electroquímica bajo corriente y a una temperatura de operación al menos igual a 450 °C durante un análisis, por difracción de un haz de rayos X, de un primer electrodo de la celda, en donde la celda comprende un electrolito sólido intercalado entre dicho primer electrodo y un segundo electrodo de la celda, en donde dicho dispositivo comprende:
5
- un primer (1) y un segundo (10) interconector fabricados en un material eléctricamente conductor, en donde el primer interconector tiene una cara de contacto destinada a entrar en contacto con el primer electrodo y está configurado para permitir una circulación y un intercambio de gases entre el primer interconector y el primer electrodo, así como el paso de un haz de rayos X al primer electrodo, en donde el segundo interconector tiene una cara de contacto destinada a entrar en contacto con el segundo electrodo y está configurado para permitir la circulación y el intercambio de gases entre el segundo interconector y el segundo electrodo; y
10
- medios (8, 9) para suministrar corriente al primer y segundo interconector;
en donde el dispositivo está caracterizado porque incluye, además:
- una cámara (14) de confinamiento térmico y atmosférico que comprende un cuerpo que define una cavidad (17) interior para alojar una pila formada por la celda electroquímica intercalada entre el primer y el segundo interconector y que comprende una tapa (19) configurada para cerrar la cavidad, estando dicha tapa provista de una ventana (22) que permite el paso de rayos X, en donde el primer interconector está destinado a estar dispuesto enfrente a la tapa de manera que los rayos X que atraviesan la ventana de la tapa pasan a través del primer interconector para alcanzar el primer electrodo;
15
- medios (6) para suministrar a la cámara un gas reactivo;
- medios para evacuar al menos un gas de la cámara; y
- medios (24) para calentar la celda y/o el gas reactivo en la cámara a una temperatura de operación de la celda electroquímica, en donde esta temperatura de operación es al menos igual a 450 °C;
20
en donde la cara de contacto del primer interconector es un elemento (2) calado cuyas partes caladas están dispuestas de manera homogénea, forman del 30 % al 80 % de la superficie del elemento calado y están dispuestas de modo que se obtenga una distribución homogénea y simétrica del gas reactivo sobre la celda electroquímica, siendo el elemento calado una rejilla;
25
en donde la cara de contacto del segundo interconector es un elemento (4) ranurado, por ejemplo, un saliente acanalado, adecuado para la distribución y/o recogida de un gas.
30
2. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el cuerpo de la cámara comprende una carcasa (15), por ejemplo, de aluminio, que delimita un volumen interior que está revestido de un aislante térmico, por ejemplo, un revestimiento aislante térmico a base de silicato de calcio, que permite aislar térmicamente la cavidad del exterior de la cámara.
35
3. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la cámara comprende, además, medios (18) para enfriar una pared exterior de la carcasa, por ejemplo, un circuito de refrigeración líquida dispuesto alrededor de la carcasa.
4. Dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la ventana de la tapa está realizada en grafito.
5. Dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende, además, medios (23) para ajustar la distancia entre el primer interconector y la tapa, diseñados para acercar o alejar la celda de la tapa mediante un movimiento de traslación relativo a lo largo de un eje central.
40
6. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el medio de ajuste es un elemento roscado para soportar la celda en la cavidad de la cámara y que coopera con la carcasa de la cámara de manera que la rotación del elemento roscado alrededor del eje central da como resultado la traslación de la celda hacia o desde la cubierta.
45
7. Sistema para analizar, por difracción de un haz de rayos X, un primer electrodo de una celda electroquímica bajo corriente y a una temperatura de operación al menos igual a 450 °C, en donde dicho sistema comprende un dispositivo de sujeción como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, una fuente de rayos X para emitir un haz de rayos X y un detector (31) de rayos X para recoger el haz difractado desde el primer electrodo, estando la fuente posicionada de manera que un haz de rayos X emitido desde la fuente pueda pasar a través de la ventana de la tapa del dispositivo de sujeción y alcanzar el primer electrodo de la celda electroquímica y estando el detector posicionado de manera que detecte un haz de rayos X difractado por el primer electrodo.
50

8. El sistema de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende, además, medios (26) para ajustar la posición del dispositivo de sujeción con respecto a la fuente de rayos X y el detector.
9. Sistema de acuerdo con la reivindicación 8, en donde los medios para ajustar la posición del dispositivo son un goniómetro, estando posicionado el dispositivo de sujeción sobre el portamuestras del goniómetro.
- 5 10. Procedimiento para analizar, por difracción de un haz de rayos X, un primer electrodo de una celda electroquímica en funcionamiento utilizando un sistema de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en donde dicho procedimiento comprende las etapas de:
- 10 - colocación de la celda elemental entre el primer y el segundo interconector, en donde el primer electrodo de la celda se pone en contacto con la cara de contacto del primer interconector, y el segundo electrodo de la celda se pone en contacto con la cara de contacto del segundo interconector;
- colocación de la pila formada por la celda elemental y los interconectores primero y segundo en la cavidad de la cámara de confinamiento y cierre de la cavidad mediante la tapa, estando dispuesto el primer interconector enfrentado a la tapa;
- suministro a la célula de un gas reactivo;
- 15 - calentamiento de la celda y/o el gas reactivo en la cavidad y mantenimiento a una temperatura de operación de la celda, siendo la temperatura de operación al menos igual a 450 °C;
- ajuste de la posición del primer electrodo de la celda elemental con respecto a la fuente de rayos X y al detector de rayos X;
- suministro de corriente a la celda;
- 20 - realización de un difractograma del primer electrodo.
11. Procedimiento de análisis de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende, además, antes de colocar la celda elemental entre el primer y el segundo interconector, la formación de una primera capa de contacto sobre el primer electrodo y una segunda capa de contacto sobre el segundo electrodo, estando hechas la primera y la segunda capa de contacto de un material eléctricamente conductor y teniendo orificios pasantes,
- 25 en donde la primera y la segunda capa cubren, respectivamente, del 25 al 60 % de la superficie del primer y del segundo electrodo.
12. Procedimiento de análisis de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en donde al menos el primer electrodo es un electrodo de oxígeno.
13. Procedimiento de análisis de acuerdo con la reivindicación 11, en donde los dos electrodos son electrodos de oxígeno y el gas reactivo es aire.
- 30

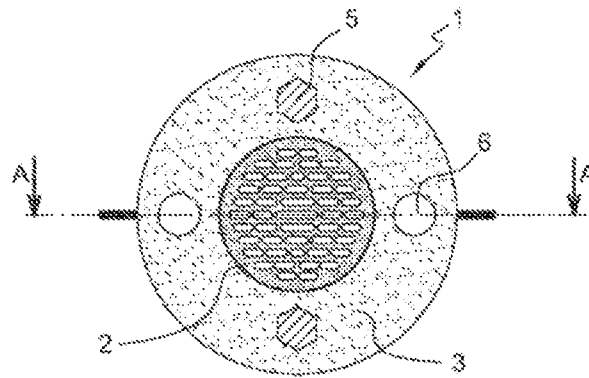


Fig. 1a

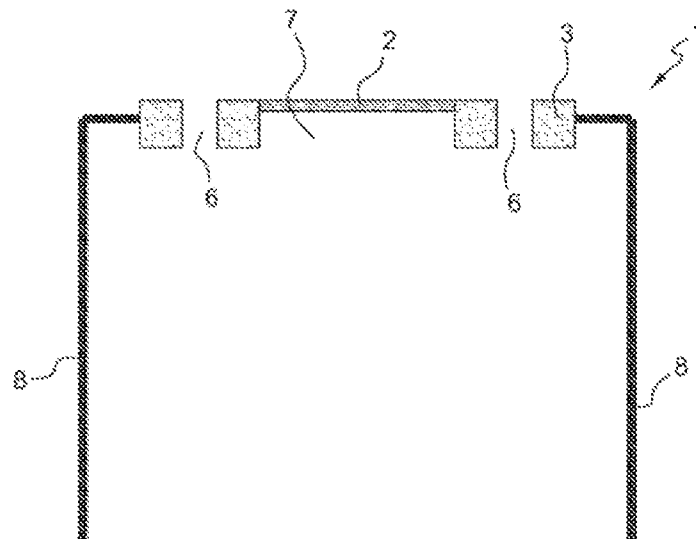


Fig. 1b

Fig. 2a

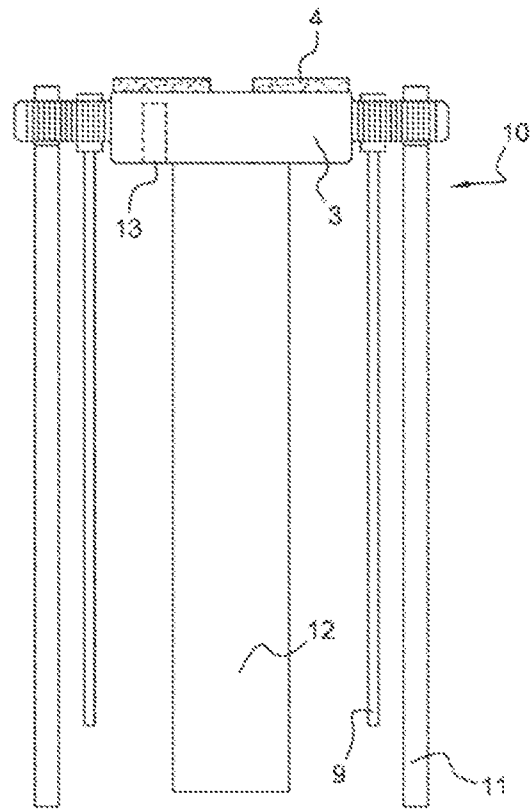
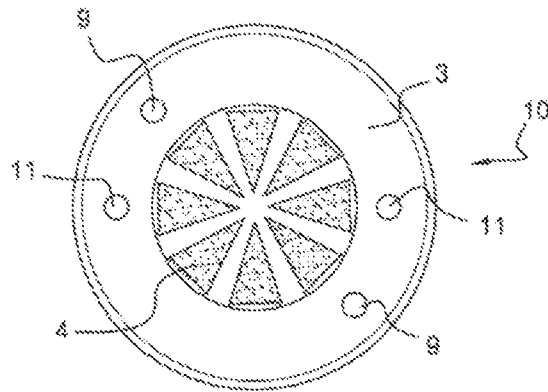


Fig. 2b

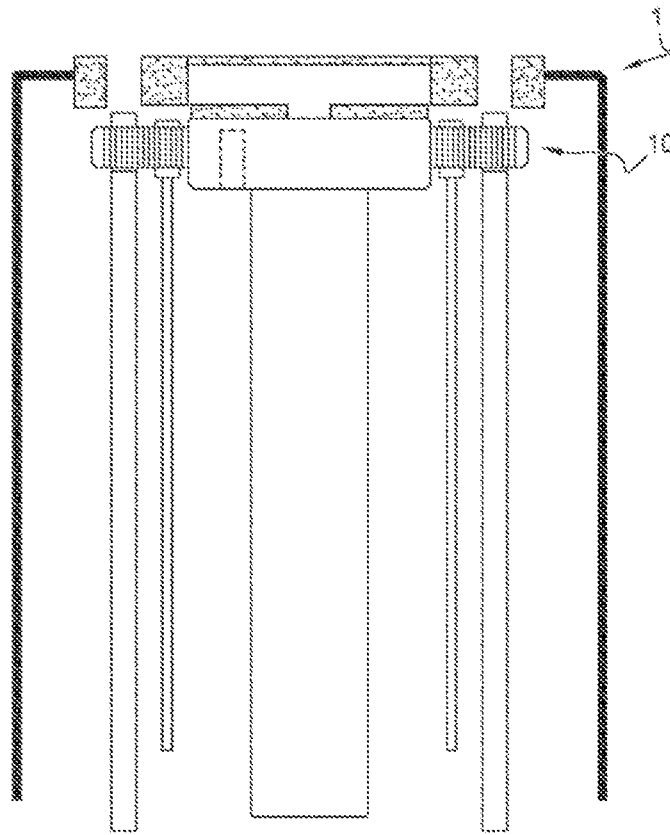
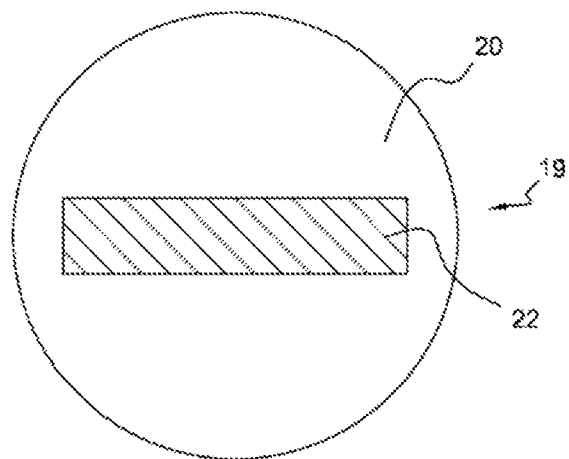
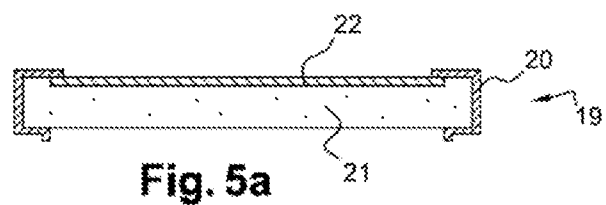
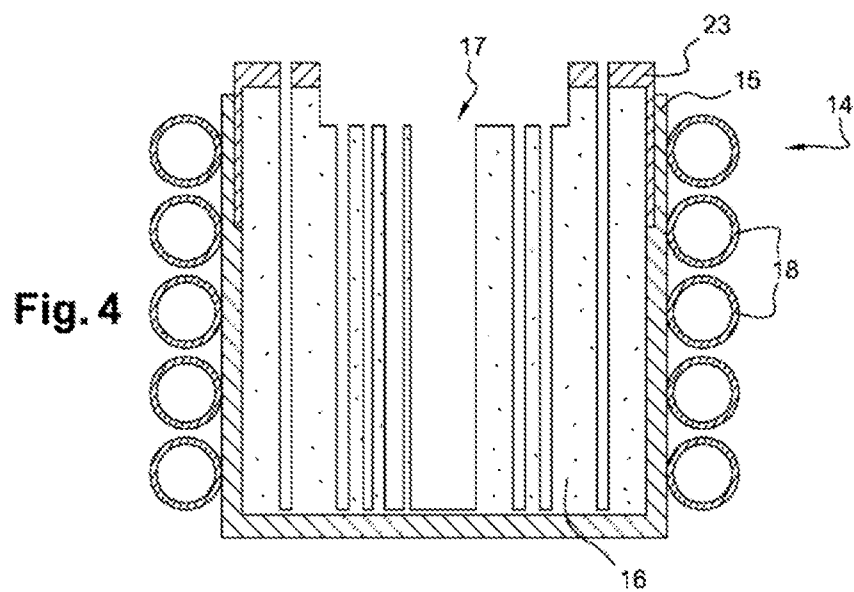


Fig. 3



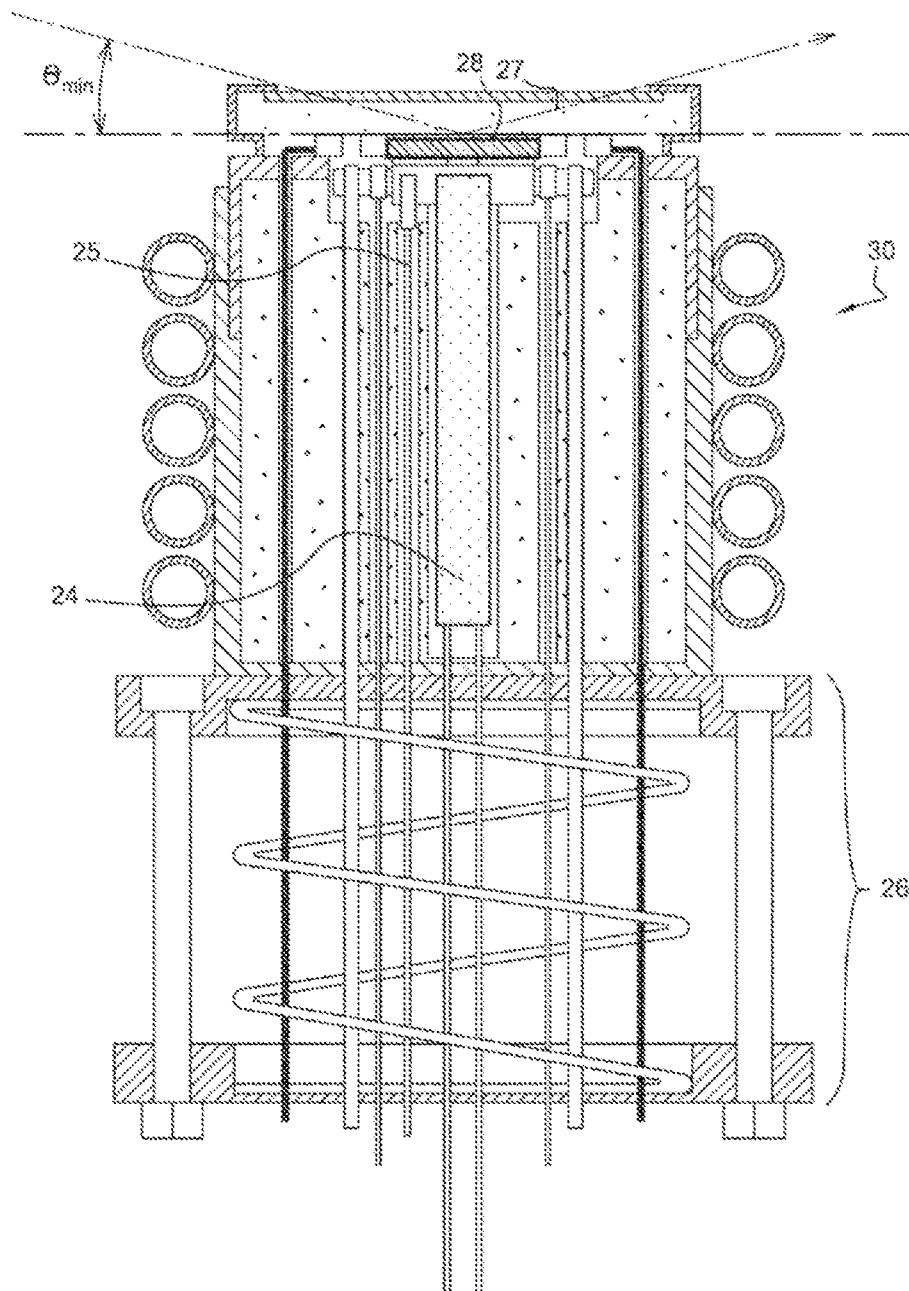


Fig. 6

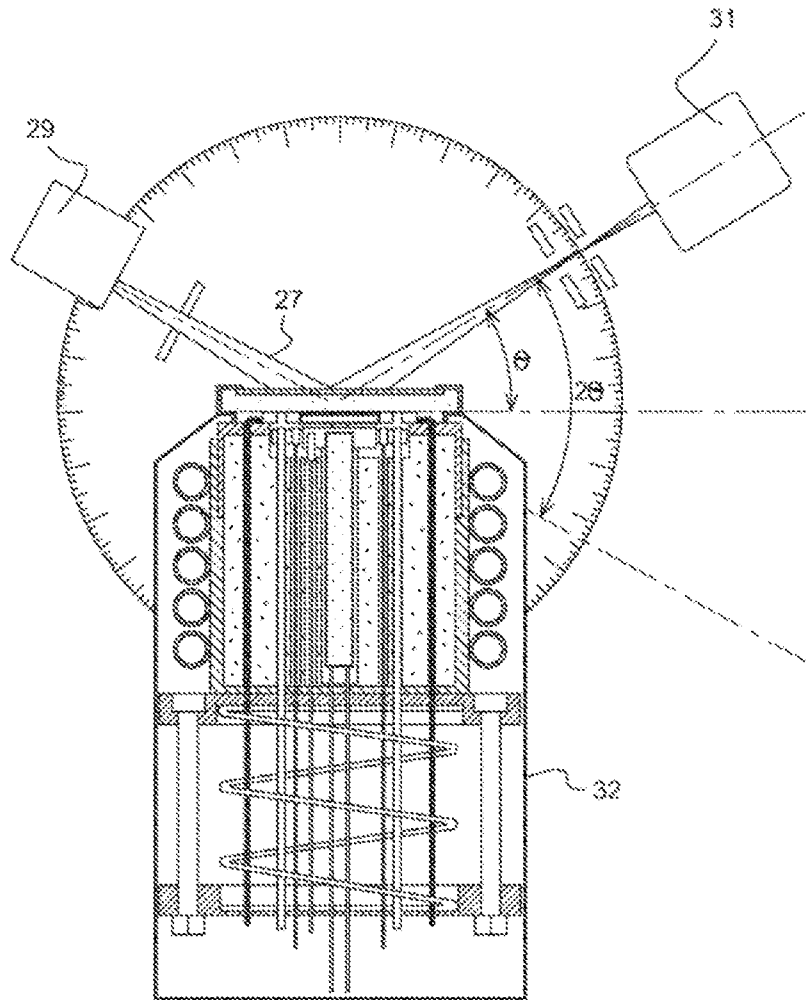


Fig. 7

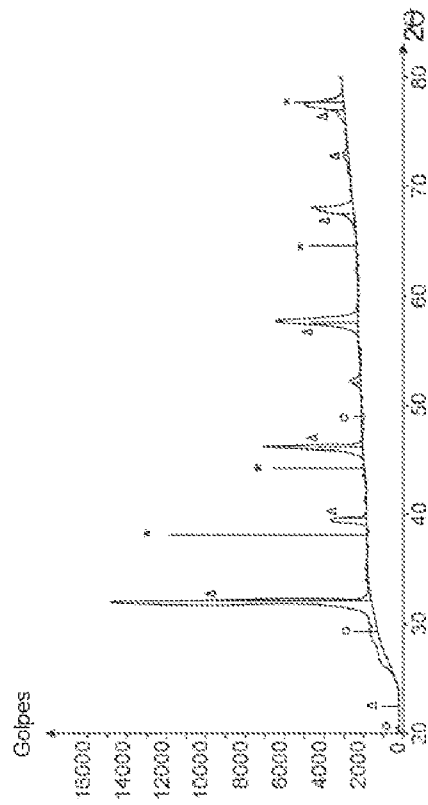


Fig. 8