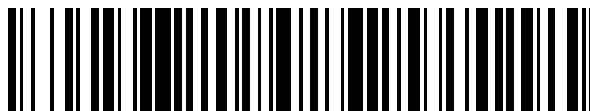


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 064**

21 Número de solicitud: 201500170

51 Int. Cl.:

C01B 3/04 (2006.01)

C01B 3/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

27.02.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

31.08.2016

Fecha de concesión:

01.06.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

08.06.2017

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID (100.0%)
Plaza de Santa Cruz, Nº 8
47002 Valladolid (Valladolid) ES

72 Inventor/es:

SANZ MORAL , Luis Miguel ;
RUEDA NORIEGA , Miriam ;
NAVARRETE MUÑOZ , Alexander y
MARTÍN MARTÍNEZ , Ángel

54 Título: **Material y procedimiento para el almacenamiento y regulación de la liberación de hidrógeno en estado sólido**

57 Resumen:

Material y procedimiento para el almacenamiento y regulación de la liberación de hidrógeno en estado sólido.

La presente invención se refiere a un material que permite la regulación rápida de la velocidad de liberación de hidrógeno producida mediante termólisis de compuestos de almacenamiento de hidrógeno, caracterizado porque dicha regulación se produce mediante incorporación de dichos compuestos en un soporte poroso, el cual se ha sensibilizado a la aplicación de radiación electromagnética mediante la adición en su estructura de materiales susceptibles a calentamiento mediante aplicación de radiación electromagnética, lo cual permite un calentamiento rápido y homogéneo de todo el soporte.

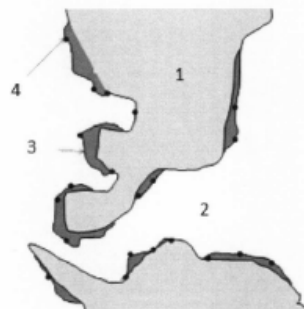


Figura 1

ES 2 581 064 B1

DESCRIPCIÓN

Material y procedimiento para el almacenamiento y regulación de la liberación de hidrógeno en estado sólido.

5

Campo técnico de la invención

La invención se sitúa en el sector energético, en el desarrollo de materiales para la aplicación de hidrógeno como fuente de energía en sistemas móviles con consumos energéticos variables, como vehículos o dispositivos electrónicos.

10

Antecedentes de la invención y estado del arte

En la actualidad existe un gran interés en el desarrollo de sistemas basados en células de combustibles para aplicaciones móviles, como la automoción o los equipos electrónicos portátiles. Este interés se justifica por las excelentes propiedades del hidrógeno como vector energético: la combustión del hidrógeno es limpia, ya que únicamente produce agua, el calor específico de combustión es muy alto, y el hidrógeno se puede obtener mediante electrólisis de agua con energías renovables. Para aplicar esta tecnología, aún deben resolverse diversas cuestiones técnicas, entre las que se incluye el desarrollo de un sistema eficiente para almacenar el hidrógeno. El almacenamiento como gas comprimido es muy costoso, ya que debido a la baja densidad del hidrógeno, se debe utilizar recipientes a presión de gran volumen y peso. El almacenamiento como líquido tampoco es una buena solución, ya que en este caso se necesitan temperaturas criogénicas, lo que hace que se desperdicie gran cantidad de la energía contenida en el hidrógeno únicamente en los procesos de licuefacción y para mantener el depósito frío. Estos problemas han llevado al estudio de sistemas de almacenamiento de hidrógeno en fase sólida (J. Graetz. Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 73-82)

15

20

25

30

35

40

Unos de los tipos de materiales de almacenamiento de hidrógeno más prometedores son los hidruros químicos y metálicos (C. Liu *et al.*, Advanced Energy Materials 22 (2010) 28-62). El uso de estos compuestos como materiales de almacenamiento de hidrógeno es bien conocido y está recogido en varias patentes, como la patente GB1568374, "Hydrogen from a hydride material", de N. J. Bridger, que describe la liberación de hidrógeno desde hidruros por termólisis. Fruto de estos estudios, las limitaciones de estos materiales también son bien conocidas, y las mejoras se centran en reducir las condiciones de temperatura necesarias para realizar la termólisis, incrementar la velocidad de liberación de hidrógeno, y estabilizar esta velocidad de liberación durante ciclos repetidos de carga-descarga de hidrógeno (M. U. Niemann *et al.*, Journal of Nanomaterials, Article ID 950967 (2008) 1-9).

45

50

Una de las estrategias más exitosas para mejorar la velocidad de liberación de hidrógeno y estabilizar esta velocidad, es confinar nanopartículas del hidruro en el interior de la estructura porosa de un material de soporte (J. J. Vajo. Current Opinion in Solid State and Materials Science 15 (2011) 52-61). La utilización de materiales porosos como soporte de compuestos químicos es una técnica bien conocida; ejemplo de ello son las zeolitas, M415, SBA o los aerogeles. Normalmente suelen utilizarse para alojar los metales activos en catálisis heterogénea. En la literatura se describen diferentes técnicas con el fin de impregnar estos soportes con los metales; algunas de ellas son la síntesis directa, intercambio iónico o la infiltración en fase vapor (Krijn P. de Jong *et al.*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 4, 1, (1999) 55-62.).

Extendiendo este conocimiento, existen diferentes patentes que describen el uso de diferentes materiales porosos para nanoconfinar hidruros: WO2005014469, "Materials encapsulated in porous matrices for the reversible storage of hydrogen", que describe el uso de hidruros metálicos encapsulados en matrices porosas de carbón o de sílice; 5 US7303736, "Nanostructured materials for hydrogen storage", que describe la absorción de hidrógeno en un metal semiconductor con estructura porosa; GB2067983, "Metal hydride/metal matrix compacts", que describe un método para producir materiales compuestos de hidruro estabilizado en una matriz metálica porosa; US5958098, "Method and composition in which metal hydride particles are embedded in a silica network", que describe un método para fabricar partículas de hidruro embebidas en una matriz de sílice. 10

Sin embargo, el uso de estos materiales porosos introduce una nueva limitación importante: debido a su alta porosidad, todos estos soportes son en mayor o menor medida buenos aislantes térmicos. (Hyung-Ho Park *et al.*, Journal of Thin Solid Films 516 15 (2007) 212-215). Esta propiedad supone una importante limitación para las aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno, ya que al ralentizarse la transmisión de calor, se introduce un retardo equivalente en la termólisis del hidruro y la liberación de hidrógeno. Debido a esta limitación, si bien los hidruros nanoconfinados presentan una mayor estabilidad frente a la repetición ciclos de carga-descarga de hidrógeno que los hidruros 20 puros, en general también presentan peores propiedades de cinética de liberación de hidrógeno.

Dado que esta limitación se debe a la lenta cinética de la transferencia de calor a través de la estructura porosa del material, puede eliminarse sustituyendo el aporte de energía 25 térmica para la termólisis mediante calentamiento por conducción, por un aporte energético alternativo. Una forma particularmente útil para realizar este aporte es mediante el uso de radiación electromagnética, como las microondas.

La patente EP1382566, "Method for inducing hydrogen desorption from a metal hydride", describe el uso de microondas para inducir la termólisis de hidruros. Sin embargo, esta 30 patente no describe ningún método para sensibilizar el hidruro a la aplicación de las microondas, de forma que su aplicación se limita a hidruros que en sí presenten propiedades dieléctricas adecuadas para captar la energía de microondas u otras fuentes de radiación electromagnética. Esta limitación se incrementa si, además, el hidruro está 35 confinado en un soporte poroso que en general puede no ser sensible a dichas fuentes de energía. Huajun Zhang *et al.* (International Journal of hydrogen energy 36 (2011) 7580-7586) han descrito un método para sensibilizar a las microondas una estructura con un hidruro depositado en los canales de un soporte cerámico, mediante la deposición de una capa de níquel, pero dicho método sólo es aplicable a soportes con estructura porosa 40 macroscópica (con canales de un diámetro de 1.5 mm en la aplicación descrita por los autores), y no a soportes meso o microporosos (con diámetros de poro por debajo de 100 nm) como los empleados para nanoconfinar hidruros, y requiere cantidades relativamente altas de metal sensibilizador, que incrementan el peso del material y reducen su capacidad de almacenamiento de hidrógeno por unidad de masa. 45

Por tanto, no se ha descrito la utilización de nanopartículas de un metal u óxido sobre soportes porosos con el fin de mejorar su calentamiento mediante la técnica de microondas, y así permitir una liberación de hidrógeno por termólisis más rápida y controlable. 50

Breve descripción de la invención

Se propone la adición de materiales sensibilizadores a la radiación electromagnética a soportes meso o microporosos utilizados para confinar compuestos de almacenamiento de hidrógeno. La adición de estos dopantes, aporta diferentes ventajas a la hora de calentar al soporte y su superficie: el calentamiento es más rápido y eficiente que con los métodos tradicionales por conducción; y el material se calienta de forma homogénea, evitando así los gradientes de temperatura. Estos hechos pueden aplicarse en el campo de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido, ya que muchos de los compuestos sólidos que se proponen con este fin, son depositados y nanoconfinados en soportes porosos con el fin de evitar su sinterizado, y requieren de cierta temperatura para descomponerse por termólisis y liberar así el hidrógeno almacenado. Teniendo en cuenta que, a una temperatura constante, la velocidad de liberación de hidrógeno desde estos compuestos no se mantiene constante, sino que va reduciéndose a medida que se el material se agota, y que además muchas de las aplicaciones de estos materiales (vehículos, electrónica móvil...) necesitan aportes de hidrógeno variables en el tiempo para responder a incrementos súbitos del consumo de energía, resulta necesario disponer de un método que permita regular de forma rápida y sin retardos la velocidad de liberación de hidrógeno desde el material, mediante una variación rápida y homogénea de la temperatura a la que se efectúa la termólisis.

Descripción de las figuras

Figura 1: Diagrama esquemático de la estructura del material.

1. Matriz de sílice
2. Poro
3. Hidruro impregnado
4. Partícula dopante de las propiedades dieléctricas

Figura 2: Evolución de la temperatura en un monolito poroso mediante aplicación por microondas frente a un calentamiento convencional por conducción.

1. Mediante radiación electromagnética
2. Mediante calentamiento tradicional

Figura 3: aerogel de sílice (izquierda), tras impregnación con ferroceno (centro) y tras calcinación de la muestra y formación del óxido de hierro (derecha).

Figura 4: Calentamiento de un aerogel de sílice sensibilizado con óxido hierro mediante aplicación de microondas a diferentes potencias de microondas (línea de puntos), frente a calentamiento del mismo monolito por conducción en un horno a diferentes temperaturas (línea continua).

Figura 5: Curvas de calentamiento de un aerogel de sílice sensibilizado con óxido hierro a diferentes temperaturas mediante microondas.

Figura 6: Propiedades dieléctricas de aerogeles de sílice sin sensibilizar (línea continua), y sensibilizados con óxido de hierro (línea de puntos).

5 Figura 7: Liberación de hidrógeno desde un aerogel de sílice cargado con hidruro de magnesio mediante aplicación de microondas, sensibilizado con óxido de hierro (línea de puntos) y sin sensibilizar (línea continua).

Descripción detallada de la invención

10 Muchos materiales porosos presentan una baja constante dieléctrica (ya que contienen mucho aire) y por tanto también una baja conductividad térmica. La presente propuesta consiste en la adición de metales u óxidos en forma de nanopartículas o la adición de carbono a la estructura porosa, con el fin de aumentar la constante dieléctrica media del conjunto del material, consiguiendo así que su calentamiento por radiación
15 electromagnética sea viable y efectivo. La potencia a aplicar puede ser variable en tiempo e intensidad; consiguiéndose cualquier temperatura deseada, limitada únicamente por la resistencia térmica de las sustancias empleadas, y pudiendo regularse así la velocidad de liberación de hidrógeno.

20 La Figura 1 muestra un diagrama esquemático del material. La base del material es un material meso o microporoso (con diámetro de poro inferior a 100 nm), como los comúnmente empleados para estabilizar partículas de hidruros mediante confinación de las partículas en los poros del material. Este material se sensibiliza a las microondas mediante deposición de nanopartículas de metales u óxidos o la adición de carbono a la
25 estructura porosa. Con ello, el material se hace sensible al aporte de energía por radiación electromagnética, con independencia de las propiedades del soporte o el hidruro.

30 Este diseño del material se aprovecha de la homogeneidad inherente a la estructura porosa de los materiales de soporte, ya que mediante dispersión de las nanopartículas del óxido o el metal o la adición de carbono a la estructura porosa en la estructura porosa del material, se puede conseguir una sensibilización homogénea del material a la radiación electromagnética, empleando proporciones bajas del óxido o el metal o carbono en la estructura porosa.

35 Mediante este tratamiento de sensibilización, el calentamiento se produce de forma homogénea en toda la masa del material, sin los gradientes de temperatura que son inherentes a los procesos de calentamiento por conducción, tal y como se muestra en la Figura 2. Además, mediante este diseño del material, al producirse el calentamiento de
40 forma simultánea en toda la masa del material, el calentamiento depende únicamente de la potencia de radiación electromagnética aplicada y se vuelve independiente de las dimensiones o geometría del material.

Descripción de una realización particular de la invención

45 Se fabricaron aerogeles de sílice sensibilizados a las microondas mediante incorporación de partículas de óxido de hierro. Los alcogeles de sílice se sintetizan utilizando tetrametilortosilicato como precursor y siguiendo el método sol-gel. El secado de los mismos para producción de los aerogeles de sílice fue llevada a cabo utilizando dióxido de carbono en estado supercrítico. A continuación parte de la muestra fue impregnada
50 con ferroceno utilizando el dióxido de carbono como disolvente para el precursor. Por

último la parte orgánica del ferroceno fue eliminada mediante calcinación a 200°C antes de despresurizar el CO₂, precipitando el metal. La Figura 3 muestra fotografías de los aerogeles de sílice obtenidos tras cada una de estas etapas.

- 5 Las muestras de igual masa y densidad, fueron a continuación secadas a estufa a 105°C durante 6 horas con el fin de eliminar cualquier resto de humedad que pudiera influenciar en las medidas. Seguidamente fueron expuestas a un campo de microondas. La Figura 4 muestra las curvas de calentamiento así obtenidas, midiendo la temperatura en el centro del aerogel de sílice, comparadas con las alcanzadas mediante un calentamiento
10 convencional por conducción en un horno. Mediante la aplicación de microondas se aceleró el proceso de calentamiento, y tal y como se muestra en la Figura 5 se pudo alcanzar de forma simple diversas temperaturas mediante modificación de la potencia de microondas; además, tal y como se muestra en la Figura 4, el calentamiento se inició de forma inmediata, sin el retardo característico de los procesos de calentamiento por
15 conducción. Esta propiedad es esencial para conseguir una respuesta rápida del material frente a cambios en la demanda de hidrógeno. Como se muestra en la Figura 6, estas posibilidades de calentamiento se deben a la modificación de las propiedades dieléctricas del material debido a la sensibilización con el óxido metálico. Si a continuación el material se impregna con hidruro de magnesio, mediante el calentamiento por microondas se
20 consigue la liberación de hidrógeno por termólisis, como se muestra en la Figura 7.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material para almacenamiento de hidrógeno, **caracterizado** porque comprende los siguientes elementos: un soporte meso o microporoso (1), un compuesto de almacenamiento de hidrógeno (3), estabilizado en el interior de la estructura porosa del soporte, y un material, susceptible a calentamiento mediante aplicación de radiación electromagnética, dispersado en el soporte (2).
- 10 2. Material para almacenamiento de hidrógeno, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el material descrito en la reivindicación 1, cuando el material susceptible a la radiación electromagnética es un metal u óxido metálico.
- 15 3. Material para almacenamiento de hidrógeno, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el material susceptible a la radiación electromagnética es carbono incorporado a la estructura del material de soporte.
- 20 4. Material para almacenamiento de hidrógeno, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto para el almacenamiento de hidrógeno es un hidruro metálico o químico.
5. Procedimiento para la liberación del hidrógeno almacenado en el compuesto de almacenamiento de hidrógeno según la reivindicación 1, mediante la aplicación de radiación electromagnética.
- 25 6. Procedimiento para la regulación de la liberación de hidrógeno del material según la reivindicación 5 **caracterizado** porque la radiación electromagnética se aplica en forma de microondas.
- 30 7. Procedimiento para la regulación de la liberación de hidrógeno del material según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la velocidad de liberación del hidrógeno se regula mediante la modificación de la potencia de la energía electromagnética aplicada al material.

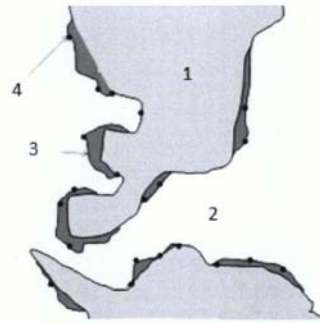


Figura 1

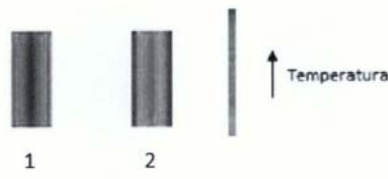


Figura 2



Figura 3

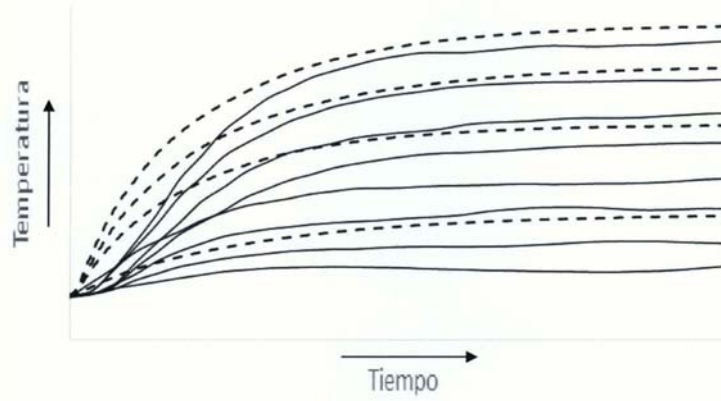


Figura 4

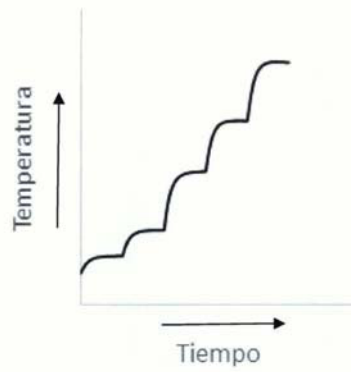


Figura 5

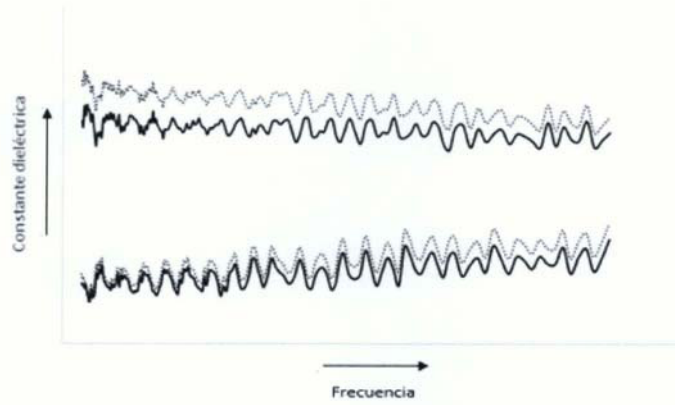


Figura 6

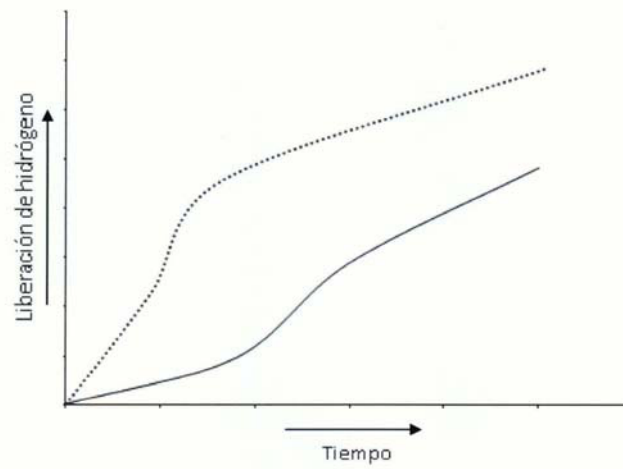


Figura 7



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 201500170

②² Fecha de presentación de la solicitud: 27.02.2015

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: **C01B3/04** (2006.01)
C01B3/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	KUEN-SONG LIN et al. Synthesis and Characterization of Metal Hydride/Carbon Aerogel Composites for Hydrogen Storage. Journal of Nanomaterials, 2012, ID: 201584, 9 páginas. 1. Introduction y 3. Results and discussion.	1-4
Y		5-7
Y	HUAJUN ZHANG et al. Rapid microwave hydrogen release from MgHand other hydrides. International Journal of Hydrogen Energy, 20.03.2011, Vol. 36, páginas: 7580-7586. 1. Introduction, 3. Results and discussion.	5-7
A	US 2010135899 A1 (LUO JIZHONG et al.) 03.06.2010, párrafos [0015-0035].	1-7
A	MATSUO MOTOAKI et al. Effects of microwave irradiation on the dehydrating reaction of the composites of lithium borohydride and microwave absorber. Applied Physics Letters, 06.06.2007, Vol. 90, Nº: 23, páginas: 1-3.	1-7
A	US 6080381 A (ZALUSKA ALICJA et al.) 27.06.2000, columna 1, línea 40 – columna 2, línea 6; columna 2, líneas 48-67; ejemplo 1; reivindicaciones 1,2.	1-7
A	RUEDA M et al. Production of silica aerogel microparticles loaded with ammonia borane by batch and semicontinuous supercritical drying techniques. Journal of Supercritical Fluids, (08.2014), Vol. 92, páginas: 299-310. 1.Introduction.	1-7
A	SHIYOU ZHENG et al. Hydrogen storage properties of space-confined NaAlH ₄ nanoparticles in ordered mesoporous silica. Chemistry of Materials, 24.06.2008, Vol. 20, Nº: 12, páginas: 3954-3958. Introduction, Results and discussion.	1-7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
25.02.2016

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, COMPENDEX, INSPEC, XPESP.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.02.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 5-7	SI
	Reivindicaciones 1-4	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-7	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	KUEN-SONG LIN et al. Synthesis and Characterization of Metal Hydride/Carbon Aerogel Composites for Hydrogen Storage.	30.11.2011
D02	HUAJUN ZHANG et al. Rapid microwave hydrogen release from MgHand other hydrides.	20.03.2011

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un material para el almacenamiento de hidrógeno que comprende un soporte meso o microporoso, un compuesto de almacenamiento de hidrógeno estabilizado en el interior del soporte y un material susceptible de calentamiento bajo la acción de una radiación electromagnética. También es objeto de la invención un procedimiento para la liberación del hidrógeno almacenado en el material anterior.

El documento D01 divulga un material para el almacenamiento de hidrógeno que consiste en un soporte mesoporoso basado en aerogeles de carbono dopados con un metal (Pd) y un compuesto de almacenamiento de hidrógeno consistente en un hidruro metálico o un hidruro complejo (Ver 1. Introduction y 3. Results and discussion).

De este modo, el material para almacenamiento de hidrógeno objeto de la invención que se recoge en las reivindicaciones 1-4 ya es conocido del documento D01 y carece de novedad (Art. 6.1 LP).

El segundo objeto de la invención es un procedimiento de liberación de hidrógeno mediante la aplicación de radiación electromagnética sobre un material con un soporte meso o microporoso, un compuesto de almacenamiento de hidrógeno y un material susceptible de calentamiento por dicha radiación.

Son conocidos en el estado de la técnica procedimientos de liberación de hidrógeno de materiales de almacenamiento por aplicación de una radiación electromagnética (ej. energía microondas). Así, el documento D02 divulga un monolito cerámico con un recubrimiento de níquel en cuyos canales se introduce un hidruro metálico en polvo (MgH_2 , $NaBH_4$, $NaAlH_4$ o LiH), que es utilizado en un procedimiento para la liberación de hidrógeno mediante la aplicación de radiación electromagnética en forma de microondas. La capa de recubrimiento de níquel sobre el monolito aumenta su capacidad de calentamiento por acción de microondas, de modo que la aplicación de dicha radiación electromagnética aumenta la temperatura del monolito, éste transmite el calor al hidruro depositado en los canales y provoca su descomposición y liberación de hidrógeno en tiempos inferiores a los necesarios en procedimientos en los que se aplica un calentamiento térmico (Ver 1. Introduction, 3. Results and discussion).

A la vista de lo anterior, se considera que un experto en la materia podría llevar a cabo un procedimiento de liberación de hidrógeno mediante la aplicación de radiación electromagnética como el divulgado en D02 sobre el material de almacenamiento divulgado en D01 con una expectativa razonable de éxito, de manera que el objeto recogido en las reivindicaciones 5-7 no cumple con el requisito de actividad inventiva (Art. 8.1 LP).