



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 281 772**

51 Int. Cl.:
C22F 1/00 (2006.01)
F03G 7/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04425624 .6**
86 Fecha de presentación : **09.08.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1627933**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.02.2006**

54 Título: **Método y dispositivo para la adsorción y/o desorción de hidrógeno con la ayuda de materiales con memoria de forma.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.10.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.10.2007

73 Titular/es:
C.R.F. SOCIETA' CONSORTILE PER AZIONI
Strada Torino, 50
10043 Orbassano, Torino, IT

72 Inventor/es: **Perlo, Piero;**
Veca, Antonino;
Butera, Francesco;
Alacqua, Stefano;
Capretti, Gianluca;
Sgroi, Mauro y
Innocenti, Gianfranco

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

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

Método y dispositivo para la adsorción y/o desorción de hidrógeno con la ayuda de materiales con memoria de forma.

La presente invención se refiere a métodos y dispositivos para la adsorción y/o desorción de hidrógeno reversible. La invención está dirigida particularmente a un dispositivo y un método según los preámbulos de las reivindicaciones 1 y 11. Un dispositivo de este tipo se conoce a partir del documento EP-A-0 526 647.

Según la técnica conocida, el hidrógeno se almacena en los materiales conocidos por su capacidad para unir hidrógeno mediante la formación de compuestos intermetálicos o a través del fenómeno de quimisorción y de fisisorción.

El objetivo de la presente invención es mejorar los métodos y los dispositivos conocidos, en particular con el fin de mejorar su eficiencia.

Con el fin de alcanzar dicho objetivo, el objeto de la invención es un dispositivo según la reivindicación 1 y un método según la reivindicación 11.

A continuación se describirá la invención haciendo referencia a los dibujos adjuntos, provistos a título de ejemplo no limitativo, en los que:

- la Figura 1 es una vista en perspectiva de una forma de realización de un dispositivo según la invención,

- la Figura 2 es una vista ampliada de un detalle de la capa adsorbente que forma parte del dispositivo de la Figura 1,

- la Figura 3 es otra vista ampliada que muestra las moléculas de H_2 adsorbidas,

- las Figuras 4, 5 muestran el principio de funcionamiento del dispositivo según la invención, haciendo referencia a la condición desactivada del material con memoria de forma y a la condición activada del material con memoria de forma,

- las Figuras 6, 7 son una vista en perspectiva y una vista en sección de una variante del dispositivo de la Figura 1,

- la Figura 8 muestra una forma de realización adicional del dispositivo en dos condiciones de funcionamiento distintas,

- las Figuras 9, 10 son vistas ampliadas de detalles del dispositivo de la Figura 8 en dos condiciones de funcionamiento diferentes, y

- la Figura 11 muestra una variante adicional en las dos condiciones de funcionamiento diferentes.

La idea básica de la presente invención es disponer el material con poder adsorbente con respecto al hidrógeno, en sustratos de material con memoria de forma, de manera que se utilicen dichos sustratos para controlar y/o ayudar en el fenómeno de adsorción y desorción.

La recuperación de la forma del material con memoria de forma permite controlar las cinéticas de adsorción/desorción. De hecho, la variación en la forma en el sustrato con memoria de forma en el que se disponen los materiales con poder de adsorción, modifica el volumen intersticial disponible para el hidrógeno: antes de la activación del material con memoria de forma, los materiales adsorbentes presentan un cierto grado de compactación y se atrapan las moléculas de hidrógeno debido al efecto estérico y por la interacción de tipo electrónica; como resultado de dicha interacción del material con memoria de forma, los planos reticulares de los materiales adsorbentes se acercan entre sí y crean condiciones menos favorables para el hidrógeno que, debido a ello, sale de la estructura. El resultado obtenido así es una especie de efecto de “esponja”.

La Figura 1 muestra una primera forma de realización del dispositivo, en la que se prevé un soporte de material con memoria de forma, que presenta una forma como una barra con una sección circular, recubierto con material con poder adsorbente.

La Figura 2 muestra un detalle del recubrimiento adsorbente.

La Figura 3 muestra cómo se almacenan las moléculas de H_2 en la estructura adsorbente.

Las Figuras 4 y 5 muestran la estructura adsorbente realizada en una serie de cilindros paralelos entre los que se disponen las moléculas de H_2 . Dicha estructura se dispone en un sustrato 1 de material con memoria de forma.

La Figura 5 muestra la condición en la que se ha activado el material con memoria de forma, por ejemplo, mediante calor, de manera que provoque su transición de la fase martensítica a la fase austenítica en el caso de las aleaciones con

memoria de forma. Como consecuencia de dicha variación de fase, los planos reticulares de los materiales adsorbentes se acercan entre sí, provocando de este modo la salida de las moléculas de H₂.

Entre los materiales adsorbentes que se podrían utilizar se pueden mencionar los siguientes: materiales carbonosos (por ejemplo nanotubos de carbono, nanofibras de carbono), metales (por ejemplo. Li, Na, K, Mg u otros metales alcalinos o alcalinotérreos del tipo de alantatos, Ti, Pd), aleaciones metálicas (por ejemplo NiTi, LaNi₅, FeTi, MgNi, LiB, MOF (estructuras orgánico metálicas)), materiales de moléculas pequeñas o poliméricos, materiales orgánicos o inorgánicos (por ejemplo polianilinas, politetrafluoretileno, poliamida, poliéter cetona, polipropileno, polivinilideno, polietileno, cloruro de polivinilo, poliamida, poliaminoborano) u otros materiales con poder adsorbente y combinaciones o híbridos de los mismos.

Entre los materiales con memoria de forma que se podrían utilizar se pueden mencionar los siguientes:

- aleaciones con base Ni, por ejemplo: Ni-Ti, Ni-Ti-Cu, Ni-Ti-Fe, Ni-Ti-Cr, Ni-Al;
- aleaciones con base Cu, por ejemplo: Cu-Al-Ni, Cu-Zn-X (X= Si, Sn, Al), Cu-Zn, Cu-Sn;
- aleaciones magnéticas, por ejemplo: Ni-Mn-Ga;
- aleaciones de temperatura elevada, por ejemplo: Ni-Ti-Hf;
- otras aleaciones, por ejemplo: Fe-Pt, Fe-Mn-Si, Mn-Cu, In-Ti, Ag-Cd, Au-Cd,

o cualquier otra aleación que presente una composición elemental diferente y con una transformación martensítica termoplástica reversible;

polímeros electrorestrictivos y/o electrorestrictores, por ejemplo:

- siliconas, fluorosiliconas,
- polímeros acrílicos,
- PVDF (fluoruro de polivinilideno), TrFe, HFP,

polímeros con memoria de forma, por ejemplo: poliuretano;

polímeros conductores electromecánicamente, por ejemplo: polianilina;

materiales piezoeléctricos:

- materiales cerámicos, por ejemplo: PZT
- materiales de cristal único, por ejemplo: PZN, PT
- polímeros, por ejemplo: PVDF-TrFe

materiales magnetorrestrictivos. Muchos materiales metálicos pueden adsorber porcentajes elevados de hidrógeno, con las consecuentes variaciones de tamaño. Desafortunadamente, los materiales que pueden adsorber más hidrógeno forman hidruros altamente estables: con el fin de liberar el hidrógeno almacenado, el material adsorbente se debería calentar a temperaturas muy elevadas. Este es el motivo por el que no resulta ventajoso el almacenaje de estos materiales desde un punto de vista económico. La ventaja de la presente invención consiste en poder utilizar temperaturas inferiores para la liberación de hidrógeno gracias a la acción mecánica realizada por el material con memoria de forma. Además, se puede controlar la desorción de un modo preciso actuando sobre el desarrollo de la transformación.

El material adsorbente se puede recubrir a su vez con una capa de metal noble (Pd, Pt, etc.) provisto de las funciones de almacenaje y de disociación catalítica de hidrógeno, o con una capa de material polimérico o metálico que actúa como una membrana porosa, con la intención de asegurar un mejor control de las cinéticas de adsorción/desorción, así como para contener el material de adsorción, eliminando de este modo el riesgo de su extracción del soporte con memoria de forma.

Las Figuras 6, 7 muestran una forma de realización que incluye un núcleo en forma de una barra cilíndrica, realizada en material con memoria de forma y provista de un recubrimiento 2 de material adsorbente con una estructura continua o en partículas, provista a su vez de una capa exterior 3 que controla las cinéticas de adsorción/desorción.

Otra evolución de la estructura multicapas consiste en disponer materiales de almacenaje nanométricos en las micropartículas con memoria de forma (decoración): así se puede mejorar la razón superficie/volumen del material, mejorando tanto la reactividad de la aleación en la descomposición catalítica de la molécula de hidrógeno, como la difusión del hidrógeno atómico en la red cristalina. Las micropartículas con memoria de forma “decoradas” se pueden

recubrir con una capa de paladio u otro metal noble provisto de una función protectora (evita el pasivado de la aleación con la posterior formación de óxidos que bloquean la adsorción de hidrógeno) y catalítica.

5 Otra configuración geométrica consiste en llevar a cabo una pila de placas con memoria de forma alternadas con capas de material adsorbente, e inmersas en una matriz polimérica deformable con funciones de control cinéticas. Las moléculas de hidrógeno, si las hubiese, se almacenan en el interior del material adsorbente, que tiende a deformar su estructura y a transmitir dicha deformación a las placas con memoria de forma, que pueden deformarse libremente debido a que están albergadas en el interior de la matriz polimérica elástica. Después de la activación, las placas con memoria de forma recuperan su forma, se contraen y ayudan a la extracción de las moléculas de hidrógeno. Dicha forma de realización se muestra en las Figuras 8 a 10. Haciendo referencia en particular a la Figura 9 que muestra un detalle de la estructura con el material con memoria de forma no activado, el número de referencia 4 designa la matriz polimérica deformable, cuya función es controlar la cinética de adsorción/desorción. Las placas 5 del material con memoria de forma están dispuestas en el interior de la matriz 4, estando la capa 6 de material adsorbente dispuesta entre dichas placas. La Figura 10 muestra la fase activada, estando contraídas las placas con memoria de forma 5, ayudando así a la extracción de moléculas de H₂.

Una configuración geométrica adicional (Figura 11) consiste en utilizar hebras de material con memoria de forma 7 inmersas en el material adsorbente 8 y dispuestas en varias direcciones (linealmente, en rejilla, etc.). Como consecuencia de la activación del material con memoria de forma, se contrae la totalidad de la estructura y se extrae el hidrógeno contenido en la misma (lado derecho en la Figura 11). Una vez más, se puede utilizar una matriz polimérica deformable que controle la cinética de adsorción/desorción.

Cuando se adsorbe hidrógeno, los materiales metálicos forman hidruros que tienden a fragilizarse y a romperse a medida que tiene lugar el proceso de adsorción/desorción. Con el fin de incrementar la vida media de dichos sistemas, se propone una configuración adicional, en la que el elemento con memoria de forma se recubre con una capa de un híbrido de una molécula polimérica u orgánico-metálica, orgánica o inorgánica con propiedades de adsorción/desorción de hidrógeno.

La configuración concebida combina una larga vida a fatiga de los materiales con memoria de forma con la propiedad de polímeros para almacenar hidrógeno sin fragilizarse, incrementando de este modo la vida media del sistema y presentando un peso reducido debido al bajo peso específico de dicho sistema. Obviamente, aunque la idea básica de la invención siga siendo la misma, los detalles de construcción y las formas de realización pueden variar ampliamente con respecto a lo que se ha descrito y mostrado únicamente a título de ejemplo, sin apartarse por ello del alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para la adsorción y/o desorción de hidrógeno reversible tanto química como física, que comprende un material con poder adsorbente con respecto al hidrógeno, en el que se dispone dicho material orgánico o inorgánico en un sustrato de material con memoria de forma, cuya variación de fase se utiliza para ayudar en la adsorción de hidrógeno,

caracterizado porque dicho dispositivo comprende unos medios para provocar una variación de fase en el material con memoria de forma desde una condición no activada hasta una condición activada contraída, de manera que la variación del material con memoria de forma desde la condición no activada hasta la condición activada contraída ayuda a la desorción del hidrógeno, y la variación del material con memoria de forma desde la condición activada contraída hasta la condición no activada ayuda a la adsorción de hidrógeno, según una especie de efecto de esponja.

2. Dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el sustrato del material con memoria de forma presenta una forma como una barra cilíndrica recubierta con un recubrimiento que comprende dicho material con poder adsorbente.

3. Dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material adsorbente se selecciona de entre:

materiales carbonosos (por ejemplo nanotubos de carbono, nanofibras de carbono), metales (por ejemplo. Li, Na, K, Mg u otros metales alcalinos o alcalinotérreos del tipo de alantatos, Ti, Pd), aleaciones metálicas (por ejemplo NiTi, LaNi₅, FeTi, MgNi, LiB, MOF - Estructuras Orgánicas Metálicas), u otros materiales con poder adsorbente y combinaciones o híbridos de los mismos.

4. Dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material adsorbente es un material de molécula pequeña o polimérico, o un material híbrido metálico-orgánico, orgánico o inorgánico.

5. Dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material adsorbente en el caso de híbridos metálico-orgánicos (PDMH) se selecciona de entre:

polímeros, por ejemplo polianilinas, politetrafluoretileno, poliamida, poliéter cetona, polipropileno, polivinilideno, polietileno, cloruro de polivinilo, poliamida, para la parte orgánica;

los materiales adsorbentes son los que se mencionan en la reivindicación 3.

6. Dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material con memoria de forma se selecciona de entre:

aleaciones con memoria de forma:

- aleaciones con base Ni, por ejemplo: Ni-Ti, Ni-Ti-Cu, Ni-Ti-Fe, Ni-Ti-Cr, Ni-Al;
- aleaciones con base Cu, por ejemplo: Cu-Al-Ni, Cu-Zn-X (X= Si, Sn, Al), Cu-Zn, Cu-Sn;
- aleaciones magnéticas, por ejemplo: Ni-Mn-Ga;
- aleaciones de temperatura elevada, por ejemplo: Ni-Ti-Hf;
- otras aleaciones, por ejemplo: Fe-Pt, Fe-Mn-Si, Mn-Cu, In-Ti, Ag-Cd, Au-Cd,

o cualquier otra aleación que presente una composición elemental diferente y con una transformación martensítica termoplástica reversible;

polímeros electrorestrictivos y/o electrorestrictores, por ejemplo:

- siliconas, fluorosiliconas,
- polímeros acrílicos,
- PVDF (fluoruro de polivinilideno), TrFe, HFP,

polímeros con memoria de forma, por ejemplo: poliuretano;

polímeros conductores electromecánicamente, por ejemplo: polianilina;

materiales piezoeléctricos:

- materiales cerámicos, por ejemplo: PZT
- materiales de cristal único, por ejemplo: PZN, PT
- polímeros, por ejemplo: PVDF

materiales magnetorrestrictivos.

10

7. Dispositivo según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se proporciona a su vez el recubrimiento de material adsorbente con una capa de metal noble provisto tanto de funciones de almacenaje, como de disociación catalítica de hidrógeno, o con una capa de material metálico o polimérico que actúe como una membrana porosa, con el fin de asegurar un control mejor de la cinética de adsorción/desorción, así como de contener el material adsorbente, eliminando así el riesgo de su extracción del soporte con memoria de forma.

15

8. Dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material con poder adsorbente se dispone en forma nanométrica a las micropartículas con memoria de forma, preferentemente recubiertas con una capa de paladio u otro metal noble provisto de una función protectora y catalítica.

20

9. Dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende una pila de placas realizadas en material con memoria de forma alternadas con capas de material adsorbente, e inmersas en una matriz polimérica deformable que controla la cinética de adsorción/desorción.

25

10. Dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende una pluralidad de hebras de material con memoria de forma inmersas en el material adsorbente y dispuestas en varias direcciones y, si resulta necesario, una matriz polimérica deformable que controla la cinética de adsorción/desorción.

11. Método para la adsorción y/o desorción de hidrógeno, que comprende la etapa de preparar un material con poder adsorbente con respecto al hidrógeno, en el que dicho material se dispone en un sustrato de material con memoria de forma, cuya variación de fase se utiliza para ayudar en la adsorción de hidrógeno,

30

caracterizado porque dicha variación de fase en el material con memoria de forma está provocado, de una condición no activada a una condición activada contraída, de manera que la variación del material con memoria de forma desde la condición no activada hasta la condición activada contraída ayuda en la desorción de hidrógeno y la variación del material con memoria de forma desde la condición activada contraída hasta la condición no activada ayuda en la adsorción de hidrógeno, según una especie de efecto de esponja.

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

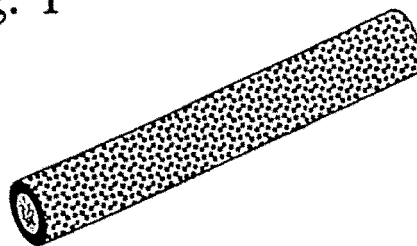


Fig. 2

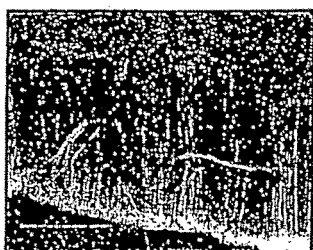


Fig. 3

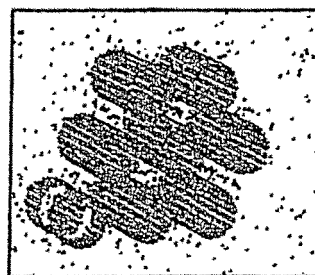


Fig. 4

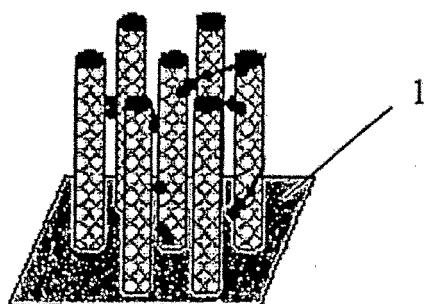


Fig. 5

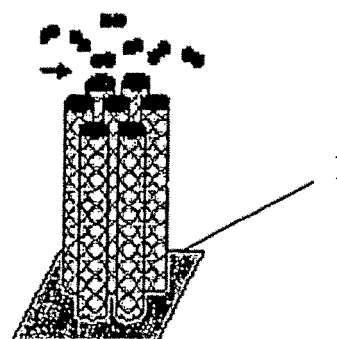


Fig. 6

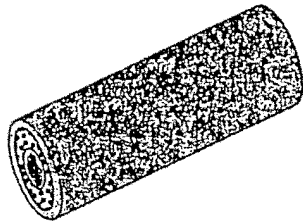


Fig. 7

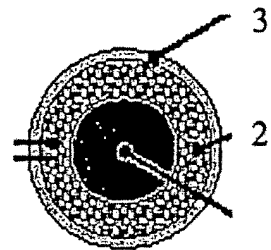


Fig. 8

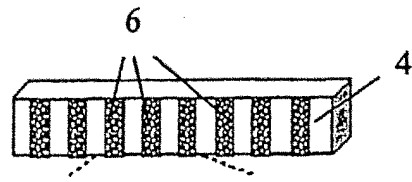
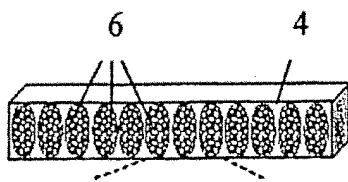


Fig. 9

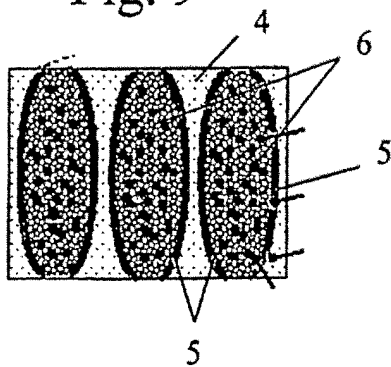


Fig. 10

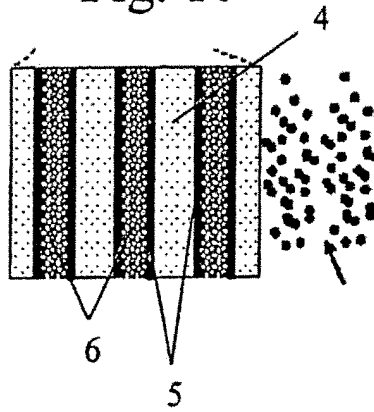


Fig. 11

