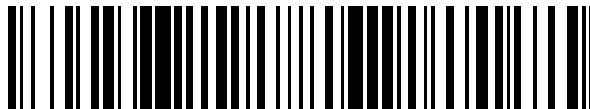


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 048**

21 Número de solicitud: 201731260

51 Int. Cl.:

C09K 5/14 (2006.01)

F25D 9/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

27.10.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

29.04.2019

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDADE DA CORUÑA (100.0%)
OTRI-Edificio de Servizos Centrais de
Investigación Campus de Elviña
15071 A Coruña ES**

72 Inventor/es:

**BERMÚDEZ GARCÍA, Juan Manuel;
SEÑARÍS RODRÍGUEZ, María Antonia ;
SÁNCHEZ ANDÚJAR, Manuel;
CASTRO GARCÍA, Socorro;
GARCÍA FERNÁNDEZ, Alberto ;
ARTIAGA DÍAZ, Ramón Pedro y
LÓPEZ BECEIRO, Jorge José**

74 Agente/Representante:

CONTRERAS PÉREZ, Yahel

54 Título: **PROCESO Y DISPOSITIVO DE REFRIGERACIÓN INDUCIDA POR UN ESTÍMULO EXTERNO
SOBRE UN MATERIAL HÍBRIDO ORGÁNICO-INORGÁNICO CALÓRICO**

57 Resumen:

Proceso y dispositivo de refrigeración inducida por un estímulo externo sobre un material híbrido orgánico-inorgánico calórico.

Proceso de refrigeración inducida por un estímulo externo que comprende aplicar un estímulo externo seleccionado entre presión hidrostática, presión uniaxial, campo eléctrico e iluminación con luz, a un material híbrido orgánico-inorgánico de estructura cristalina con empaquetamiento hexagonal, de fórmula ABX_3 (I), donde: A es un determinado catión orgánico monovalente o una determinada mezcla de cationes orgánicos monovalentes o una determinada mezcla de cationes orgánicos monovalentes y cationes inorgánicos monovalentes, B es un determinado catión de metal divalente, una determinada mezcla de cationes de metales divalentes, o una determinada mezcla al 50/50% atómico de un catión monovalente y un catión trivalente, y X es un anión haluro o una mezcla de los mismos. Dispositivo con capacidad de refrigeración inducida por un estímulo externo, que comprende el material híbrido orgánico-inorgánico anterior, así como material híbrido orgánico-inorgánico de fórmula $[(CH_3)_2 NH_2] PbCl_3$ (Ia) y su procedimiento de preparación.

ES 2 711 048 A1

DESCRIPCIÓN

Proceso y dispositivo de refrigeración inducida por un estímulo externo sobre un material híbrido orgánico-inorgánico calórico

5

La presente invención está relacionada con un sistema de refrigeración basado en la utilización de un material híbrido orgánico-inorgánico calórico que es sensible a un estímulo externo, con un dispositivo que comprende dichos materiales calóricos y medios para aplicar dicho estímulo, así como con un nuevo material híbrido orgánico-inorgánico calórico.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

Actualmente, más del 20% del consumo energético mundial se dedica a la refrigeración de alimentos, bebidas, medicinas, aparatos electrónicos, máquinas, vehículos y/o viviendas. Las tecnologías convencionales de refrigeración están basadas en compresión/expansión de gases a presiones relativamente bajas, $P < 70$ bar. Sin embargo, la mayoría de estas máquinas trabajan con gases refrigerantes tóxicos y/o contaminantes, compuestos químicos peligrosos (amoníaco, NH_3), o gases de efecto invernadero, tales como hidroc fluorocarbonos (HCFCs) y hidrof luorocarbonos (HFCs), por ejemplo el R-134a (CH_2FCF_3) que tiene un índice de calentamiento global GWP de 1300 siendo 1 el del CO_2 . De manera que cualquier fuga, rotura o una inadecuada gestión de los residuos al final de la vida útil de la máquina supone un peligro para el medioambiente.

25

En este contexto, la Unión Europea restringirá en 2020 (Reglamento UE No 517/2014) el uso de gases de efecto invernadero que contribuyen al calentamiento global, HCFCs y HFCs entre otros, aunque cabe decir que a día de hoy no existe una alternativa para sustituirlos que sea viable y ecológica.

30

Una prometedora alternativa a los gases de refrigeración son los denominados materiales calóricos. Los materiales calóricos son sustancias sólidas que experimentan grandes cambios térmicos (cambios isotérmicos de entropía o cambios adiabáticos de temperatura) mediante la aplicación de estímulos externos. Los

- estímulos que inducen estos efectos calóricos comprenden la presión hidrostática, la presión uniaxial, el campo magnético, o el campo eléctrico. Así, los materiales calóricos conocidos se dividen en: (i) materiales barocalóricos (cuando el efecto calórico es inducido por una presión hidrostática), (ii) materiales elastocalóricos (cuando el efecto calórico es inducido por una presión uniaxial), (iii) materiales magnetocalóricos (cuando el efecto calórico es inducido por un campo magnético) y (iv) materiales electrocalóricos (cuando el efecto calórico es inducido por un campo eléctrico).
- 10 El primer refrigerador de estado sólido a temperatura ambiente fue propuesto por Gerald Brown en *J. Appl. Phys.*, 1976, vol. 47, pp. 3673-3680 aprovechando el efecto magnetocalórico del gadolinio. Actualmente, los materiales sólidos calóricos para refrigeración están basados en costosos metales o aleaciones, generalmente de tierras raras, principalmente con efectos magnetocalóricos. Además, los materiales
- 15 calóricos conocidos presentan una serie de inconvenientes que dificultan su implementación en tecnologías comerciales. En particular, los materiales magnetocalóricos, además de estar compuestos en su mayoría por costosos metales o aleaciones de tierras raras, necesitan de campos magnéticos relativamente altos (superiores a 2 T). En cuanto a los materiales electrocalóricos, estos efectos calóricos
- 20 inducidos por campo eléctrico se han observado en láminas delgadas con una masa térmica muy pequeña, ya que los materiales electrocalóricos conocidos tienden a degradarse rápidamente en condiciones de trabajo. Por otro lado, los materiales baro- y elastocalóricos, tienen la ventaja de que la presión hidrostática y uniaxial son sencillas de aplicar y no conducen a la descomposición rápida del material en
- 25 condiciones de trabajo. Sin embargo, a día de hoy se conocen muy pocos materiales con efecto baro- y elastocalórico, que además son generalmente materiales caros y muestran una respuesta limitada a la presión y requieren presiones relativamente altas ($P > 1000$ bar). (cf. X. Moya et al., *Nature Materials*, 2014, vol.13, pp. 439-450).
- 30 Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos han sufrido un rápido desarrollo en los últimos años. Estos materiales híbridos orgánico-inorgánicos integran cationes inorgánicos enlazados por aniones orgánicos o inorgánicos y que forman una red mono-, bi- o tridimensional que puede albergar especies orgánicas (tanto moleculares, como catiónicas o aniónicas) y a veces mezclas de especies orgánicas con cationes

inorgánicos.

Se conoce un material híbrido orgánico-inorgánico con efecto barocalórico para aplicaciones de refrigeración, en particular, el compuesto

5 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{Mn}(\text{N}(\text{CN})_2)_3]$ con estructura cristalina con empaquetamiento cúbico basada en octaedros $[\text{Mn}((\text{N}(\text{CN})_2)_3)_6]$ que comparten sus vértices formando cavidades donde se alojan los cationes $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}]^+$ (cf. J. M. Bermúdez-García et al. Nature Communications, 2017, 8, 15715). También se ha predicho de forma teórica

10 otros 16 materiales que podrían mostrar efecto barocalórico, sin embargo dicho efecto no ha sido demostrado experimentalmente. (cf. J. M. Bermúdez-García et al. en J. Phys. Chem. Lett., 2017, vol. 8, pp. 4419-4423). En particular, entre los materiales citados se encuentra la familia de materiales $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{PbX}_3$ ($X = \text{I}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) con estructura cristalina con empaquetamiento cúbico basada en octaedros $[\text{PbX}_6]$ que comparten sus vértices formando cavidades donde se alojan los cationes $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$

15 de la que se predice que tendría un efecto barocalórico relativamente malo para aplicaciones de refrigeración debido a una baja sensibilidad hacia la presión y/o a una muy baja temperatura de transición de los materiales (parámetro que marca la temperatura de trabajo de dicho material). Así, el hecho de que el efecto calórico ocurre a temperaturas muy bajas dificultaría cualquier posible aplicación práctica como

20 material de refrigeración.

A la vista del estado de la técnica, todavía existe la necesidad de encontrar nuevos materiales sólidos calóricos útiles en aplicaciones de refrigeración que sean más eficientes y den lugar a soluciones tecnológicas económicas y respetuosas con el

25 medio ambiente.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

Los inventores se han percatado que unos materiales híbridos orgánico-inorgánicos de

30 fórmula general ABX_3 (I), donde A son cationes orgánicos de tamaño medio (aquéllos cationes con un volumen comprendido entre $13 \text{ \AA}^3 - 275 \text{ \AA}^3$) o mezclas de estos cationes orgánicos con cationes inorgánicos, B son cationes metálicos y X son haluros, presentan una estructura cristalina con empaquetamiento hexagonal basada en octaedros $[\text{BX}_6]$ que comparten vértices y caras formando cavidades donde se

alojan los cationes A, y sufren una transición de fase sólido-sólido inducida por un estímulo externo tal como presión hidrostática, que da lugar a un efecto barocalórico mejorado que puede ser aprovechado de manera más eficiente para aplicaciones de refrigeración. La capacidad de refrigeración de estos materiales está asociada a cambios isotérmicos de entropía o cambios adiabáticos de temperatura inducidos por estímulos externos en la cercanía de la temperatura de transición sólido-sólido que es la que marca la temperatura de trabajo de dicho material, es decir, la temperatura a la que debe estar el propio material para funcionar como refrigerador.

Una ventaja de utilizar materiales híbridos orgánico-inorgánicos tales como los de la presente invención en un proceso de refrigeración es que son materiales sólidos, con lo que se evita el uso de gases peligrosos y contaminantes, permite tener un sistema de refrigeración compacto, son fáciles de manipular y en el caso de una fuga accidental son más fáciles de contener que un gas o un líquido. Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos de la presente invención son materiales mucho más económicos que los metales y aleaciones de tierras raras que se vienen utilizando como materiales calóricos, son sensibles a la presión hidrostática y presión uniaxial, e integran elementos sensibles al campo magnético, campo eléctrico y la luz, pudiendo inducirse un efecto calórico por uno o varios de estos estímulos. Adicionalmente estos materiales son ligeros, lo que aligera el peso del dispositivo de refrigeración. También son más flexibles que los materiales calóricos conocidos basados en los metales y aleaciones de tierras raras que se vienen utilizando, pudiéndose incluir en dispositivos flexibles como plantillas de zapatos, textiles, la nueva generación de teléfonos flexibles, etc.

A diferencia $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{Mn}(\text{N}(\text{CN})_2)_3]$ que presenta estructura cristalina con empaquetamiento cúbico o la familia de materiales $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{I}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) que también presentan estructura cristalina con empaquetamiento cúbico, los materiales híbridos orgánico-inorgánicos con fórmula general ABX_3 de la presente invención tienen estructura cristalina con empaquetamiento hexagonal, dicha estructura permite que estos compuestos presenten una sensibilidad hacia la presión mucho mayor que los materiales con estructura cristalina con empaquetamiento cúbico (cf. FIGs 1-3).

El efecto barocalórico de los compuestos de la presente invención es

considerablemente mayor que el predicho para los compuestos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{I}^-$, Cl^- , Br^-), que serían los químicamente más cercanos, y además tienen la ventaja adicional de que presentan una mejor temperatura de trabajo, mucho más cercana a temperatura ambiente, lo que facilita enormemente su aplicación como material de refrigeración.

Los compuestos de la presente invención presentan un efecto barocalórico similar al compuesto $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{Mn}(\text{N}(\text{CN})_2)_3]$ aunque tienen ventajas adicionales ya que se pueden fabricar de forma más sencilla, ecológica y económica que el material $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{Mn}(\text{N}(\text{CN})_2)_3]$.

Para los propósitos de la invención puede utilizarse no solo la presión hidrostática como estímulo sino también otros estímulos que den lugar a la transición de fase sólido-sólido tales como presión uniaxial, campo eléctrico o iluminación con luz. Estos efectos se derivan de acuerdo con cálculos teóricos obtenidos a partir de los datos estructurales de los compuestos de la presente invención. De acuerdo con el conocimiento de los inventores, a día de hoy no se ha descrito ningún material híbrido orgánico-inorgánico con efecto elastocalórico, electrocalórico o fotocalórico para aplicaciones de refrigeración.

El efecto barocalórico y el efecto elastocalórico, son ambos inducidos por presión, el primero por presión hidrostática (presión ejercida por igual en toda la superficie del material) y el segundo por presión uniaxial (presión ejercida solamente a lo largo de un eje). Se producen grandes cambios térmicos (cambios isotérmicos de entropía o cambios adiabáticos de temperatura) mediante la aplicación de una presión hidrostática o uniaxial. El efecto elastocalórico resulta ventajoso en aquellos casos en los que el material se deforma más en un eje que en otro, pero en principio ambos efectos pueden ser considerados similares. En el caso del efecto fotocalórico y del efecto electrocalórico también se producen grandes cambios térmicos (cambios isotérmicos de entropía o cambios adiabáticos de temperatura) mediante la aplicación de iluminación (luz, láser, etc.) o la aplicación de un campo eléctrico respectivamente.

Finalmente, los compuestos de la presente invención presentan la ventaja adicional con respecto a otros materiales híbridos orgánico-inorgánicos conocidos que es que

son estables térmicamente y/o en condiciones de luz incluso bajo una humedad de hasta el 65% por un período de tiempo prolongado.

Así, un primer aspecto de la presente invención está relacionado con un proceso de refrigeración inducida por un estímulo externo que comprende aplicar un estímulo externo seleccionado entre presión hidrostática, presión uniaxial, campo eléctrico e iluminación con luz, a un material híbrido orgánico-inorgánico de estructura cristalina con empaquetamiento hexagonal, de fórmula general: ABX_3 (I), donde: A se selecciona del grupo que consiste en un catión orgánico monovalente, una mezcla de cationes orgánicos monovalentes, y una mezcla de cationes orgánicos monovalentes y cationes inorgánicos monovalentes; el catión orgánico monovalente se selecciona del grupo que consiste en hidrazinio ($[\text{NH}_3\text{NH}_2]^+$), hidroxilamonio ($[\text{NH}_3\text{OH}]^+$), formamidinio ($[\text{CH}(\text{NH}_2)_2]^+$), guanidinio ($[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$), azetidinio ($[\text{C}_3\text{NH}_8]^+$), dimetilamonio ($[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$), etilamonio ($[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3]^+$), azetamidinio ($[\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2]^+$), tetrametilamonio ($[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$), imidazolio ($[\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5]^+$), trimetilamonio ($[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+$), isopropilamonio ($[(\text{CH}_3)_2\text{CNH}_3]^+$), pirrolidinio ($[(\text{C}_4\text{H}_4)\text{NH}_2]^+$), isobutilamonio ($[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}]^+$), dietilamonio ($[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]^+$), y fenilamonio ($[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_3]^+$); la mezcla de cationes orgánicos monovalentes es una mezcla de cualquiera de los cationes orgánicos anteriormente mencionados, incluyendo también $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$; y la mezcla de cationes orgánicos y cationes inorgánicos monovalentes es una mezcla de cualquiera de los cationes orgánicos anteriormente mencionados con uno o más cationes inorgánicos seleccionados del grupo que consiste en Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+ ; B se selecciona entre el grupo que consiste en: un catión de metal divalente, una mezcla de cationes de metales divalentes, y una mezcla al 50/50% atómico de un catión monovalente y un catión trivalente, donde: el catión de metal divalente se selecciona del grupo que consiste en: Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Sn^{+2} , y Sb^{+2} ; el catión de metal monovalente se selecciona del grupo que consiste en: Ag^+ , Na^+ , K^+ , Tl^+ , y Cu^+ ; y el catión trivalente se selecciona del grupo que consiste en: Cr^{+3} , Fe^{+3} , Bi^{+3} , In^{+3} , Y^{+3} , Lu^{+3} , La^{+3} , Ce^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} , Pm^{+3} , Sm^{+3} , Eu^{+3} , Gd^{+3} , Tb^{+3} , Dy^{+3} , Ho^{+3} , Er^{+3} , Tm^{+3} , y Yb^{+3} ; y X es un anión haluro seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- y una mezcla de los mismos.

Por catión orgánico monovalente se entiende en este documento un catión orgánico de carga +1. El catión orgánico monovalente A de la presente invención tiene un

tamaño medio con un volumen comprendido entre 13 \AA^3 - 275 \AA^3 . Por catión orgánico divalente se entiende un catión con carga +2. Por catión orgánico trivalente se entiende un catión de carga +3.

5 En una realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde en el material híbrido orgánico-inorgánico, A es un catión orgánico monovalente que se selecciona del grupo que consiste en dimetilamonio $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$, etilamonio $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3]^+$, tetrametilamonio $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$, trimetilamonio $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+$, isopropilamonio $[(\text{CH}_3)_2\text{CNH}_3]^+$, isobutilamonio $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}]^+$, y dietilamonio $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]^+$.

10

En otra realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde en el material híbrido orgánico-inorgánico A es $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$.

15 En otra realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde en el material híbrido orgánico-inorgánico, A es un catión orgánico monovalente que se selecciona del grupo que consiste en hidrazinio $[\text{NH}_3\text{NH}_2]^+$, hidroxilamonio $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$, formamidinio $[\text{CH}(\text{NH}_2)_2]^+$, y guanidinio $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$.

20 En otra realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde en el material híbrido orgánico-inorgánico, A es un catión orgánico monovalente que se selecciona del grupo que consiste en, imidazolio $[\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5]^+$, pirrolidinio $[(\text{C}_4\text{H}_4)\text{NH}_2]^+$, y fenilamonio $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_3]^+$.

25 En otra realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde en el material híbrido orgánico e inorgánico, A es la mezcla de cationes orgánicos monovalentes incluyendo también $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$ definida anteriormente. En otra realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde en el material híbrido orgánico-inorgánico A es una mezcla 60/40% atómico de $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ / $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}]^+$.

30 En otra realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde en el material híbrido orgánico e inorgánico, A es la mezcla de cationes orgánicos monovalentes y cationes inorgánicos monovalentes. En otra realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde en el material híbrido orgánico-inorgánico A es una mezcla de $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ / Cs^+ .

En otra realización particular el proceso de refrigeración es aquél donde en el material híbrido orgánico-inorgánico A es una mezcla 60/40% atómico de $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ / $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3)_2\text{N}]^+$, o una mezcla 75/25% atómico de $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ / Cs^+ .

5

En una realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde el catión trivalente en B se selecciona del grupo que consiste en: Cr^{+3} , Fe^{+3} , Bi^{+3} , In^{+3} , y Y^{+3} .

10 En una realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde el catión trivalente en B se selecciona del grupo que consiste en: Lu^{+3} , La^{+3} , Ce^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} , Pm^{+3} , Sm^{+3} , Eu^{+3} , Gd^{+3} , Tb^{+3} , Dy^{+3} , Ho^{+3} , Er^{+3} , Tm^{+3} , y Yb^{+3} .

En otra realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde en el material híbrido orgánico-inorgánico B es un catión de metal divalente.

15

En otra realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde en el material híbrido orgánico-inorgánico B es un catión de metal divalente que se selecciona del grupo que consiste en: Pb^{+2} , Mn^{+2} .

20 En otra realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde en el material híbrido orgánico-inorgánico B es una mezcla de cationes de metales divalentes o una mezcla al 50/50% atómico de un catión monovalente y un catión trivalente.

25 En otra realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde en el material híbrido orgánico-inorgánico B se selecciona del grupo que consiste en: una mezcla de Mn^{+2} / Co^{+2} , y una mezcla de Ag^+ / Bi^{+3} .

30 En otra realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde en el material híbrido orgánico-inorgánico B se selecciona del grupo que consiste en: Pb^{+2} , Mn^{+2} , una mezcla 60/40% atómico de Mn^{+2} / Co^{+2} , y una mezcla 50/50% atómico de Ag^+ / Bi^{+3} .

En otra realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde en el material híbrido orgánico-inorgánico, X es Cl^- .

En otra realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde en el material híbrido orgánico-inorgánico, X es una mezcla de Cl^- / I^- , o una mezcla de $\text{I}^- / \text{Cl}^- / \text{Br}^-$.

5 En otra realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde en el material híbrido orgánico-inorgánico, X es una mezcla 60/40% atómico de Cl^- / I^- , o una mezcla 30/50/20% atómico de $\text{I}^- / \text{Cl}^- / \text{Br}^-$.

A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes mencionados en este documento con respecto a los elementos del material híbrido orgánico-inorgánico se expresan como porcentaje atómico. El porcentaje atómico significa el número de átomos de un elemento en 100 átomos representativos de una sustancia.

15 En una realización preferida, el proceso de refrigeración es aquél donde el material híbrido orgánico-inorgánico es $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbCl}_3$.

El proceso de refrigeración se lleva a cabo en el interior de un dispositivo mediante la aplicación cíclica y repetitiva de un estímulo externo sobre el material orgánico-inorgánico en un proceso que generalmente comprende las siguientes etapas: a) Aplicar un estímulo externo con lo que el material se calienta; b) Mantener el estímulo durante un período de tiempo determinado con lo que desprende calor que se conduce hacia el exterior del dispositivo; c) Retirar el estímulo con lo que el material se enfría; y d) Utilizar el material enfriado para absorber calor del interior del dispositivo a enfriar.

A modo de ejemplo, en la primera etapa se aplica un estímulo externo tal como presión hidrostática haciendo que el material orgánico-inorgánico se caliente. En la segunda etapa, el estímulo externo aplicado se mantiene constante durante un tiempo para que el exceso de calor generado se dirija hacia un sumidero de calor, por ejemplo, éste puede ser un disipador de calor. Este exceso de calor puede conducirse hacia el sumidero de calor bien por contacto directo del material con este sumidero o bien mediante un fluido de transferencia de calor tal como aire, agua, alcoholes, etc. En la tercera etapa, una vez que el material híbrido orgánico-inorgánico ha liberado ese exceso de calor, se retira el estímulo aplicado lo que produce un enfriamiento del material híbrido orgánico-inorgánico. En la cuarta etapa, manteniendo el estímulo retirado durante un tiempo determinado, el material híbrido orgánico-inorgánico que ha

sido enfriado en la etapa anterior, absorbe el calor de la cámara que se desea refrigerar, por ejemplo el interior de una nevera. Este calor del interior de la cámara se absorbe bien por contacto directo del material con esta cámara o bien mediante un fluido de transferencia de calor tal como aire, agua, alcoholes, etc. Este proceso de
5 cuatro etapas se repite cíclicamente en un tiempo concreto y prefijado en el cual el actuador del estímulo, por ejemplo un pistón, ejerce y retira la presión automáticamente y de manera infinita.

En una realización preferida, el proceso de refrigeración es aquél donde el estímulo
10 externo es presión hidrostática o uniaxial. En una realización particular, la presión hidrostática o uniaxial que se aplica en el caso de materiales barocalóricos o elastocalóricos respectivamente es de entre 20 y 1000 bares (2-100 MPa). En una realización más preferida, la presión hidrostática/uniaxial que se aplica es de 20-100 bares (2-10 MPa). En una realización más preferida, la presión hidrostática/uniaxial
15 que se aplica es de entre 40-70 bares (4-7 MPa). En una realización todavía más preferida la presión hidrostática es de 69 bares (6.9 MPa).

En una realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde el estímulo externo es la luz. En una realización particular, la intensidad de luz aplicada en el caso
20 de utilizar materiales fotocalóricos es de entre 0.1-1000 mW cm⁻². En otra realización particular, la intensidad de la luz aplicada es de 1-100 mW cm⁻². En otra realización particular, la intensidad de la luz aplicada es aproximadamente 10 mW cm⁻². En otra realización particular, la longitud de onda de la luz aplicada es de entre 200-1000 nm. En otra realización particular, la longitud de onda de la luz aplicada es de
25 aproximadamente 450 nm.

En una realización particular, el proceso de refrigeración es aquél donde el estímulo externo es un campo eléctrico. En otra realización particular, el campo eléctrico aplicado en el caso de utilizar materiales electrocalóricos es un voltaje entre 1-500 V.

30 En otra realización particular, el campo eléctrico aplicado en el caso de utilizar materiales electrocalóricos es un voltaje entre 10-100 V. En otra realización particular, el campo eléctrico aplicado es un voltaje de aproximadamente 40 V.

Generalmente, el tiempo que se mantiene el estímulo aplicado tanto en el caso de materiales barocalóricos o elastocalóricos como de fotocalóricos o electrocalóricos es de entre 0.05-60 segundos. Preferiblemente, el tiempo que se mantiene el estímulo aplicado es de entre 1-10 segundos. Más preferiblemente, el tiempo que se mantiene el estímulo aplicado es de aproximadamente 1 segundo.

Generalmente, el tiempo que se mantiene el estímulo retirado tanto en el caso de materiales barocalóricos o elastocalóricos como de fotocalóricos o electrocalóricos es de entre 0.05 - 60 segundos. Preferiblemente, el tiempo que se mantiene el estímulo aplicado es de entre 1-10 segundos. Más preferiblemente, el tiempo que se mantiene el estímulo retirado es de aproximadamente 1 segundo.

Por el término "aproximadamente" en este documento se entiende el valor indicado en la unidad correspondiente $\pm 5\%$.

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos utilizados en el proceso de refrigeración de la presente invención permiten trabajar en un intervalo de temperatura de entre 0°C y 120 °C. Preferiblemente, el intervalo de temperatura de trabajo se encuentra entre 7° C y 70 °C. Más preferiblemente, el intervalo de temperatura de trabajo se encuentra entre 40-65 °C.

En una realización particular del proceso de refrigeración, el material híbrido orgánico-inorgánico es $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbCl}_3$ y la temperatura de trabajo es entre 42 y 65 °C, preferiblemente entre 42 y 54 °C.

También forma parte de la invención el uso del material híbrido orgánico-inorgánico de estructura cristalina con empaquetamiento hexagonal, de fórmula general: ABX_3 (I) tal como se ha definido anteriormente como material calórico para refrigeración de dispositivos. Las realizaciones particulares y preferidas del proceso de refrigeración descritas anteriormente con relación a los materiales también son realizaciones particulares y preferidas para este aspecto de la invención.

Estos materiales se pueden incorporar en un dispositivo para refrigeración. El dispositivo puede usarse en diferentes sectores tales como el sector de refrigeración

de aire acondicionado, de neveras, de refrigeración de aparatos electrónicos, automóviles, tejidos, ropa, zapatillas, etc.

Así, otro aspecto de la presente invención está relacionado con un dispositivo con capacidad de refrigeración inducida por un estímulo externo, que comprende: (1) Un material híbrido orgánico-inorgánico de fórmula general ABX_3 (I) y estructura cristalina con empaquetamiento hexagonal tal como se ha definido anteriormente; (2) medios para cíclicamente ejercer el estímulo durante un determinado período de tiempo sobre el material híbrido orgánico-inorgánico y seguidamente retirarlo, donde el estímulo externo se selecciona del grupo que consiste en presión hidrostática, presión uniaxial, campo eléctrico e iluminación con luz.

En una realización particular, el dispositivo de la invención es aquél que tiene medios para aplicar una presión hidrostática como estímulo externo. En otra realización particular, el dispositivo de la invención es aquél que tiene medios para aplicar una presión uniaxial, un campo eléctrico o iluminación con luz. Los valores particulares/preferidos de presión hidrostática, presión uniaxial, campo eléctrico o iluminación con luz indicados anteriormente para el proceso de refrigeración son también valores particulares/preferidos para los medios del dispositivo.

A modo de ejemplo, los medios para ejercer y retirar cíclicamente un estímulo externo seleccionado entre presión hidrostática, presión uniaxial, campo eléctrico y iluminación con luz pueden ser los siguientes: para la presión un pistón: un fluido o la propia mano o dedo de una persona sobre una pantalla (o cualquier actuador que ejerza presión hidrostática o uniaxial); para el campo eléctrico: un circuito eléctrico que transmita corriente eléctrica al material; y para la luz: una bombilla, lámpara, led, láser, linterna, etc.

En una realización particular, el dispositivo de la invención además comprende: (3) un sumidero de calor que se encarga de sacar el calor al exterior; (4) opcionalmente un fluido intercambiador de calor; y (5) una cámara o recinto que necesite ser enfriado. El sumidero podría ser por ejemplo un ventilador, un disipador de calor, etc. El fluido intercambiador de calor es opcional y en caso de estar presente este podría seleccionarse entre aire, agua, alcoholes, etc. A modo de ejemplo, la cámara o recinto

que necesite ser enfriado en el caso de una nevera, sería el interior de la nevera, en el caso de un teléfono móvil sería el interior del teléfono móvil, en el caso de unas zapatillas deportivas, sería el interior de la zapatilla.

- 5 Además en este dispositivo de refrigeración, el material híbrido puede estar contenido en forma de polvo, suspendido en un fluido (o en una matriz sólida) que actúe intercambiador de calor y/o mejore la conductividad térmica o en forma de lámina delgada (capa fina) en el caso de pantallas de dispositivos electrónicos. Así, en una realización particular del dispositivo, el material híbrido orgánico-inorgánico de fórmula
- 10 general ABX_3 se encuentra en forma de polvo, suspendido en un fluido intercambiador de calor como un aceite, silicona, agua, alcoholes, etc. suspendido en una matriz sólida conductora de calor (por ejemplo un composite del material híbrido calórico y un polímero, aleación metálica, o acero conductor del calor), o en forma de lámina delgada encima de un sustrato conductor de electricidad (por ejemplo un vidrio
- 15 recubierto de óxido de estaño dopado con flúor o con indio).

Otro aspecto de la presente invención está relacionado con un material híbrido orgánico-inorgánico de fórmula $[(CH_3)_2NH_2]PbCl_3$ (Ia), es decir un compuesto de fórmula ABX_3 (I) donde A es dimetilamonio ($[(CH_3)_2NH_2]^+$), B es Pb^{+2} y X es Cl^- . Este

20 compuesto exhibe la estructura cristalina obtenida por difracción de rayos X de monocristal que se ilustra en la FIG. 3.

Para obtener la estructura cristalina de rayos X de monocristal del material híbrido orgánico-inorgánico de fórmula $[(CH_3)_2NH_2]PbCl_3$ (Ia) se seleccionó un monocristal

25 adecuado de la muestra de $[(CH_3)_2NH_2]PbCl_3$ para recopilar datos de difracción a temperatura ambiente en un difractómetro Bruker Kappa equipado con un detector APEX II CCD y utilizando radiación monocromática $MoK\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). El cristal se montó en un MiTeGen MicroMountTM usando Paratone[®] (Chevron Corporation). Para llevar a cabo este experimento, el cristal se midió a temperatura ambiente. La

30 recopilación de datos, la integración y la reducción se realizaron con el paquete de software APEX2 V2015.9-0 (Bruker AXS, 2015), que incluye los programas que se detallan a continuación. La integración de la intensidad se realizó con SAINT 8.34A y se corrigió para Lorentz y los efectos de polarización y también para la absorción mediante métodos de exploración múltiple sobre la base de datos equivalentes de

simetría utilizando SADABS 2008/1 o TWINABS 2012/1 dependiendo de la presencia de maclas. Se encontró una red única para el cristal recogido a temperatura ambiente ($T = 20-25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

5 La estructura se resolvió mediante el método directo utilizando el programa SHELXT2014 y se refinó mediante el método de mínimos cuadrados en SHELXL2014/7. La presencia de maclas fue clara a partir de la inspección visual de imágenes de difracción recogidas. El conjunto de datos se indexó utilizando CELL_NOW 2008/4 obteniendo tres matrices de orientación que interpretan todos los
10 máximos de difracción. La integración de las reflexiones se realizó teniendo en cuenta las matrices de orientación de los tres dominios maclados simultáneamente. Para refinar la estructura, se empleó factores térmicos anisotrópicos para los átomos que no son H. Para los átomos de hidrógeno del catión $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ no se pudieron encontrar en el mapa de Fourier debido a la disposición desordenada de este catión. Todos los
15 átomos de hidrógeno se refinaron utilizando el modelo de conducción implementado en SHELXL2014/7.

La difracción de rayos X de monocristal a temperatura ambiente revela que el compuesto $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbCl}_3$ presenta una estructura cristalina con empaquetamiento
20 hexagonal y muestra las distancias de enlace indicadas en la tabla 1.

Tabla 1: Distancias de enlace para el compuesto $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbCl}_3$ a temperatura ambiente

25	Pb1-Cl1	2.698(7)
	Pb1-Cl2	2.738(7)
	Pb1-Cl3	3.044(6)
	Pb1-Cl4	2.773(6)
	Pb1-Cl5	3.077(7)
30	Pb1-Cl6	3.092(7)
	Pb2-Cl7	2.705(7)
	Pb2-Cl8	2.761(8)
	Pb2-Cl9	2.883(7)
	Pb2-Cl10	2.956(7)
35	Pb2-Cl11	2.985(6)
	Pb2-Cl12	3.112(6)
	C1-N1	1.472(6)
	C2-N1	1.468(8)
	C3-N2	1.482(7)
40	C4-N2	1.477(8)

Las estructuras cristalinas con empaquetamiento cúbico de los materiales híbridos orgánico-inorgánicos de los compuestos comparativos $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{Mn}(\text{N}(\text{CN})_2)_3]$ y $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{PbCl}_3$ también se pueden elucidar por difracción de rayos X de monocristal llevado a cabo de manera análoga que para el material híbrido $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbCl}_3$.

El compuesto $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbCl}_3$ es térmicamente estable hasta $190\text{ }^\circ\text{C}$. La estabilidad de este compuesto es similar a la que se predice para los compuestos comparativos de fórmula $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{PbX}_3$. Ventajosamente, el compuesto $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbCl}_3$ permanece estable en condiciones de temperatura e iluminación ambiente bajo una humedad de hasta 65 % al menos durante un año, mientras que los compuestos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{PbX}_3$ en menos de 24 horas absorben agua que modifican sus propiedades y estructura.

15

Otro aspecto de la presente invención está relacionado con un proceso de preparación del material híbrido orgánico-inorgánico de fórmula $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbCl}_3$ que comprende llevar a cabo una reacción en estado sólido activada por medios mecánicos entre $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ y PbCl_2 . El proceso es simple y utiliza condiciones suaves. No necesita disolvente y es, por tanto, ecológico.

20

En una realización particular, la reacción anterior se lleva a cabo a temperatura ambiente. Por el término temperatura ambiente se entiende una temperatura entre 20 y $25\text{ }^\circ\text{C}$. En otra realización particular, los medios mecánicos son medios para llevar a cabo una molienda. En otra realización particular, la mezcla mecánica se lleva a cabo con cantidades equimolares de los compuestos de partida.

25

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos utilizados en el proceso y dispositivo de la presente invención se pueden obtener de manera análoga al material híbrido orgánico-inorgánico de fórmula $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbCl}_3$ a partir de los correspondiente haluros de cationes orgánicos y haluros de cationes metálicos de partida. También se pueden aplicar otros métodos conocidos en la literatura tales como los descritos en M. G. Kanatzidis et al., *Inorganic Chemistry*, 2017, vol. 56, pp. 56–73 y los artículos que se referencian aquí. El experto en la materia sabría cómo adaptar las enseñanzas de estos documentos a partir del conocimiento común y general para la preparación de

35

los materiales híbridos orgánico-inorgánicos.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o
 5 pasos. Además, la palabra "comprende" incluye el caso "consiste en". Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención. Además, la presente invención cubre
 10 todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

15 FIG. 1: Estructura cristalina del compuesto comparativo $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{Mn}(\text{N}(\text{CN})_2)_3]$ obtenida por difracción de rayos X de monocristal.

FIG. 2: Estructura cristalina del compuesto comparativo $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{PbCl}_3$ obtenida por difracción de rayos X de monocristal.

20

FIG. 3: Estructura cristalina del compuesto $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbCl}_3$ obtenida por difracción de rayos X de monocristal.

FIG. 4: Efecto barocalórico del compuesto comparativo $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{Mn}(\text{N}(\text{CN})_2)_3]$.

25

FIG. 5: Efecto barocalórico del compuesto $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbCl}_3$.

EJEMPLOS

30 Ejemplo 1: Preparación de $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbCl}_3$

El material $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbCl}_3$ se obtuvo por síntesis mecano-química a temperatura ambiente de los compuestos $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ y PbCl_2 . Para ello se utilizaron cantidades equimolares de $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ y PbCl_2 y se molieron en un mortero durante 15 minutos
 35 hasta que visualmente se consiguió un polvo homogéneo.

El compuesto $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ se sintetizó previamente haciendo reaccionar cantidades equimolares de dimetilamina en disolución acuosa (40% peso de $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ en H_2O) y de ácido clorhídrico en disolución acuosa (37% peso de HCl en H_2O). Esta mezcla de disoluciones se agitó durante 15 minutos en un baño de hielo. La cristalización del cloruro de dimetilamonio se realizó evaporando el disolvente en un rotavapor hasta la aparición de un sólido blanco compuesto por microcristales. Este sólido se filtró y lavó con dietiléter absoluto varias veces y se secó a vacío durante la noche.

El compuesto PbCl_2 se sintetizó haciendo reaccionar cantidades equimolares de cloruro de sodio (o cloruro de potasio) en disolución acuosa saturada y de nitrato de plomo en disolución acuosa. Esta mezcla de disoluciones se agitó durante 15 minutos en un baño de hielo. La cristalización del PbCl_2 se realizó evaporando el disolvente en un rotavapor hasta la aparición de un sólido blanco compuesto por microcristales. Este sólido se filtró y lavó con dietiléter absoluto varias veces y se secó a vacío durante la noche.

Los compuestos $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ y PbCl_2 también pueden ser obtenidos comercialmente.

Para obtener monocristales del compuesto y para obtener una mayor pureza, dicho compuesto se disolvió en un disolvente orgánico (véase N,N-dimetilformamida o dimetilsulfóxido) en concentraciones entre el 15 % - 45 % en peso. Posteriormente se dejó evaporar dicho disolvente a temperatura ambiente durante una semana para la obtención de monocristales o para la purificación del compuesto. El material obtenido se caracterizó por difracción de rayos X de monocristal (ver FIG. 3).

Ejemplo 2: Deposición de una lámina delgada sobre un sustrato del compuesto

$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbCl}_3$

Para depositar una lámina delgada sobre un sustrato del compuesto $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbCl}_3$, se disolvió dicho compuesto en un disolvente orgánico (o bien N,N-dimetilformamida o bien dimetilsulfóxido) en concentraciones entre el 15 % - 45 % en peso. Posteriormente se dejó evaporar dicho disolvente sobre un sustrato por medio de rotación a 2000 rpm durante 60 segundos para la obtención de una lámina delgada.

35

Ejemplo 3: Efecto barocalórico

Para estudiar el efecto calórico del material se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido. Para ello, muestras de alrededor de 5 mg del material se analizaron en un equipo TA Instruments MDSC Q2000 equipado con una celda de presión. Las muestras fueron cíclicamente calentadas y enfriadas a velocidades entre 1 °C min⁻¹ y 20 °C min⁻¹, desde temperatura ambiente hasta 150 °C, bajo atmósfera de nitrógeno. Estos ciclos de calentamiento y enfriamiento se realizaron a distintas presiones de nitrógeno desde 1 bar hasta 69 bar, con un flujo constante de nitrógeno de 50 ml min⁻¹. La celda de presión fue calibrada para cada una de estas presiones utilizando un estándar de indio. El efecto barocalórico se obtuvo como la diferencia de cambio de entropía isobárico a la presión de 69 bar y de cambio de entropía isobárico a la presión de 1 bar, en unidades de J kg⁻¹ K⁻¹.

Material	Efecto Barocalórico (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	Temperatura transición (°C)	Sensibilidad hacia la presión (K kbar ⁻¹)
Ejemplo comparativo 1 [(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₄ N][Mn(N(CN) ₂) ₃]	37.0 (experimental)	57	23.1
Ejemplo comparativo 2 [CH ₃ NH ₃]PbI ₃	15.65 (teórico)	57	3.5
Ejemplo comparativo 3 [CH ₃ NH ₃]PbBr ₃	23.38 (teórico)	-124	9.6
Ejemplo comparativo 4 [CH ₃ NH ₃]PbCl ₃	28.93 (teórico)	-102	5.7
Ejemplo 1 [(CH ₃) ₂ NH ₂]PbCl ₃	31.0 (experimental)	42	23.2

15

El efecto barocalórico del compuesto del ejemplo comparativo 1 y del ejemplo 1 de la invención se ilustran en las FIGs 4 y 5 respectivamente.

20 El efecto barocalórico del compuesto [(CH₃)₂NH₂]PbCl₃ es considerablemente mayor que el predicho para los compuestos de los ejemplos comparativos 2-4 que son los

químicamente más cercanos, en particular con respecto al compuesto del ejemplo 2. Asimismo, el compuesto $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbCl}_3$ presenta una mejor temperatura de trabajo, mucho más cercana a temperatura ambiente que la de los compuestos comparativos, en particular los compuestos comparativos 3 y 4, lo que facilita enormemente su
5 aplicación como material de refrigeración.

LISTA DE CITAS

Literatura no-patente

10

- Reglamento EU No 517/2014

- Gerald Brown en J.Appl. Phys., 1976, vol.47, pp. 3673-3680

15

- J. M. Bermúdez-García et al., Nature Communications, 2017, 8, 15715

- J. M. Bermúdez-García et al., J. Phys. Chem. Lett., 2017, vol. 8 , pp. 4419-4423

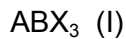
- X. Moya et al., Nature Materials, 2014, vol. 13, pp. 439-450

20

- M. G. Kanatzidis et al., Inorganic Chemistry, 2017, vol. 56, pp. 56-73

REIVINDICACIONES

1. Proceso de refrigeración que comprende aplicar un estímulo externo seleccionado entre presión hidrostática, presión uniaxial, campo eléctrico e iluminación con luz, a un material híbrido orgánico-inorgánico de estructura cristalina con empaquetamiento hexagonal, de fórmula general:



donde:

10

A se selecciona del grupo que consiste en un catión orgánico monovalente, una mezcla de cationes orgánicos monovalentes, y una mezcla de cationes orgánicos monovalentes y cationes inorgánicos monovalentes;

15

el catión orgánico monovalente se selecciona del grupo que consiste en $[NH_3NH_2]^+$, $[NH_3OH]^+$, $[CH(NH_2)_2]^+$, $[C(NH_2)_3]^+$, $[(C_3NH_8)^+]$, $[(CH_3)_2NH_2]^+$, $[CH_3CH_2NH_3]^+$, $[CH_3C(NH_2)_2]^+$, $[(CH_3)_4N]^+$, $[C_3N_2H_5]^+$, $[(CH_3)_3NH]^+$, $[(CH_3)_2CNH_3]^+$, $[(C_4H_4)NH_2]^+$, $[(CH_3)_2CH_3)_2N]^+$, $[(CH_3CH_2)_2NH_2]^+$, y $[(C_6H_5)NH_3]^+$; y

20

la mezcla de cationes orgánicos monovalentes es una mezcla de cualquiera de los cationes orgánicos mencionados, incluyendo también $[CH_3NH_3]^+$;

y la mezcla de cationes orgánicos y cationes inorgánicos monovalentes es una mezcla de cualquiera de los cationes orgánicos anteriormente mencionados con uno o más

25

cationes inorgánicos seleccionados del grupo que consiste en Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+ ;

B se selecciona entre el grupo que consiste en: un catión de metal divalente, una mezcla de cationes de metales divalentes, y una mezcla al 50/50% atómico de un catión monovalente y un catión trivalente, donde:

30

el catión de metal divalente se selecciona del grupo que consiste en: Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Sn^{+2} , y Sb^{+2} ;

el catión de metal monovalente se selecciona del grupo que consiste: Ag^+ , Na^+ , K^+ , Tl^+ , y Cu^+ ;

5 el catión trivalente se selecciona del grupo que consiste en: Cr^{+3} , Fe^{+3} , Bi^{+3} , In^{+3} ; Y^{+3} , Lu^{+3} , La^{+3} , Ce^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} , Pm^{+3} , Sm^{+3} , Eu^{+3} , Gd^{+3} , Tb^{+3} , Dy^{+3} , Ho^{+3} , Er^{+3} , Tm^{+3} y Yb^{+3} .

X es un anión haluro seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , y una mezcla de los mismos.

10 2. Proceso de refrigeración según la reivindicación 1, donde A es un catión orgánico monovalente que se selecciona del grupo que consiste en: $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$, $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3]^+$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$, $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+$, $[(\text{CH}_3)_2\text{CNH}_3]^+$, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3)_2\text{N}]^+$, y $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]^+$.

15 3. Proceso de refrigeración según la reivindicación 2, donde A es $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$.

4. Proceso de refrigeración según la reivindicación 1, donde A es una mezcla 60/40% atómico de $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ / $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3)_2\text{N}]^+$ o una mezcla 75/25% atómico de $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ / Cs^+ .

20

5. Proceso de refrigeración según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde el catión trivalente se selecciona del grupo que consiste en: Cr^{+3} , Fe^{+3} , Bi^{+3} , In^{+3} , y Y^{+3} .

25 6. Proceso de refrigeración según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde el catión trivalente se selecciona del grupo que consiste en: Lu^{+3} , La^{+3} , Ce^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} , Pm^{+3} , Sm^{+3} , Eu^{+3} , Gd^{+3} , Tb^{+3} , Dy^{+3} , Ho^{+3} , Er^{+3} , Tm^{+3} , y Yb^{+3} .

7. Proceso de refrigeración según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde B se selecciona del grupo que consiste en un catión de metal divalente.

30

8. Proceso de refrigeración según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde B se selecciona del grupo que consiste en: Pb^{+2} , Mn^{+2} , una mezcla 60/40% atómico de Mn^{+2} / Co^{+2} , y una mezcla 50/50% atómico de Ag^+ / Bi^{+3} .

9. Proceso de refrigeración según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde X es Cl^- .
10. Proceso de refrigeración según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde X es una mezcla 60/40% atómico de Cl^- / I^- , o una mezcla 30/50/20% atómico de $\text{I}^- / \text{Cl}^- / \text{Br}^-$.
11. Proceso de refrigeración según la reivindicación 1, donde el material híbrido orgánico-inorgánico es $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbCl}_3$.
12. Proceso de refrigeración según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, donde el estímulo externo es presión hidrostática.
13. Proceso de refrigeración según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, que es un proceso cíclico continuo y donde cada ciclo comprende:
- Aplicar y mantener el estímulo durante un período de tiempo determinado con lo que el material desprende calor que se conduce hacia el exterior del dispositivo;
 - Retirar el estímulo con lo que el material se enfría; y
 - Utilizar el material enfriado para absorber calor del interior del dispositivo a enfriar.
14. Uso del material híbrido orgánico-inorgánico de estructura cristalina con empaquetamiento hexagonal de fórmula general: ABX_3 (I) tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-11 como material calórico para refrigeración de dispositivos.
15. Dispositivo con capacidad de refrigeración inducida por un estímulo externo, que comprende:
- (1) Un material híbrido orgánico-inorgánico de fórmula general ABX_3 (I) y estructura cristalina con empaquetamiento hexagonal tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-11,
 - (2) medios para cíclicamente ejercer el estímulo durante un determinado período de

tiempo sobre el material híbrido orgánico-inorgánico y seguidamente retirarlo, donde el estímulo externo se selecciona del grupo que consiste en presión hidrostática, presión uniaxial, campo eléctrico e iluminación con luz.

- 5 16. Dispositivo según la reivindicación 15, donde el material híbrido orgánico-inorgánico se encuentra en forma de polvo, suspendido en un fluido, suspendido en una matriz sólida, o en forma de lámina delgada.

17. Material híbrido orgánico-inorgánico de fórmula $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbCl}_3$ (Ia).

10

18. Procedimiento de preparación del material híbrido orgánico-inorgánico de fórmula $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbCl}_3$ que comprende llevar a cabo una reacción en estado sólido activada por medios mecánicos entre $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ y PbCl_2 .

- 15 19. Procedimiento según la reivindicación 18, donde la mezcla mecánica se lleva a cabo con cantidades equimolares de $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ y de PbCl_2 .

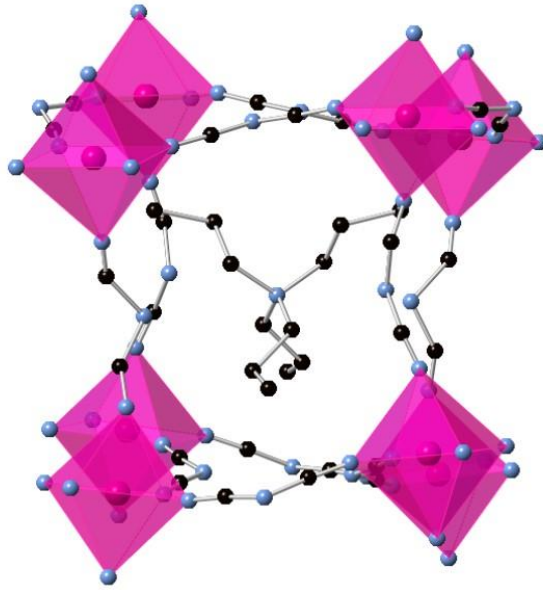


FIG. 1

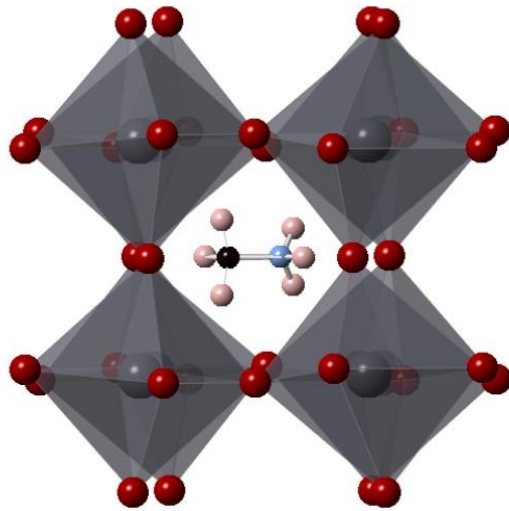


FIG. 2

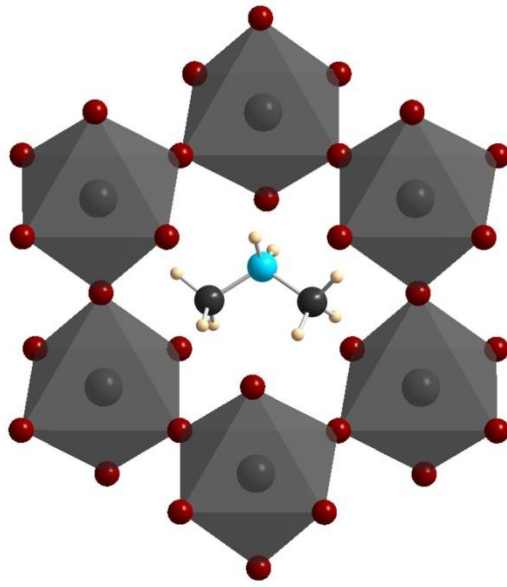


FIG. 3

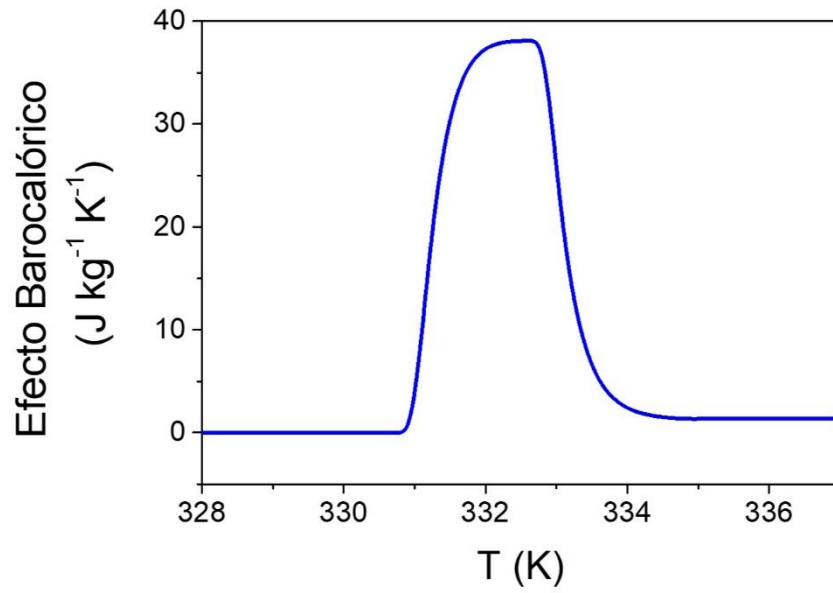


FIG. 4

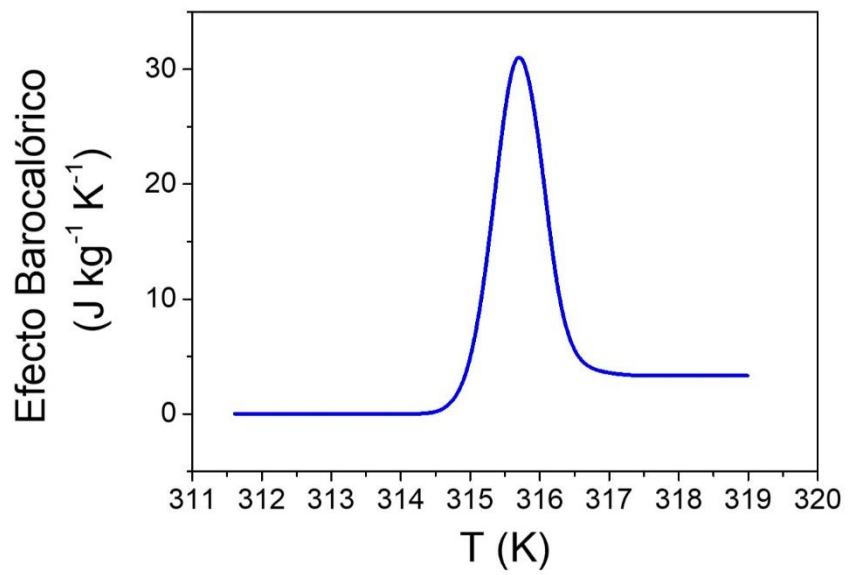


FIG. 5



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201731260

②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.10.2017

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C09K5/14** (2006.01)
F25D9/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CN 104927840 A (UNIV NANKAI) 23/09/2015, resumen, figs. 1 y 2; párrafos: [0012]-[0016].	17
Y		18,19
Y	GARCÍA-FERNÁNDEZ, A., et al. Phase Transition, Dielectric Properties, and Ionic Transport in the [(CH ₃) ₂ NH ₂] PbI ₃ Organic-Inorganic Hybrid with 2H-Hexagonal Perovskite Structure, Inorganic Chemistry, 04/04/2017, Vol. 56, páginas 4918-4927, <DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b03095>. Apartados: "Synthesis" y "Crystal structures determined by single-crystal X-ray diffraction".	18,19
A	BERMUDEZ-GARCIA, J.M., et al., Giant barocaloric effect in the ferroic organic-inorganic hybrid [TPrA][Mn(dca) ₃] perovskite under easily accessible pressures, Nature Communications, 01/06/2017, Vol. 8:15715, páginas 8, <DOI: 10.1038/ncomms15715>. Resumen; introducción y apartado "Discussion".	1-19
A	LIU, S., et al., Caloric Effects in Methylammonium Lead Iodide from Molecular Dynamics Simulations, arXiv.org/con-mat.mtrl-sci, 20/04/2016, páginas 1-19, recuperado de Internet: <URL: https://arxiv.org/abs/1604.06052v1>. Todo el documento.	1-19
A	MANCINI, A., et al., Synthesis, structural and optical characterization of APbX ₃ (A=methylammonium, dimethylammonium, trimethylammonium; X=I, Br, Cl) hybrid organic-inorganic materials, Journal of Solid State Chemistry, 16/05/2016, Vol. 240, páginas 55-60. Todo el documento.	1-19

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
17.01.2018

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

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

C09K, F25D

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, XPESP, NPL