

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 438**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/06** (2006.01)

**H01M 8/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2008 PCT/FR2008/050784**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.12.2008 WO08148988**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2008 E 08805738 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 2144847**

54 Título: **Procedimiento para el suministro de dihidrógeno a partir de silicio hidrogenado**

30 Prioridad:

**04.05.2007 FR 0754866**

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

**05.12.2019**

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (50.0%)**

**3, rue Michel-Ange**

**75016 Paris, FR y**

**UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GAUTHIER-MANUEL, BERNARD**

74 Agente/Representante:

**SALVÀ FERRER, Joan**

ES 2 734 438 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el suministro de dihidrógeno a partir de silicio hidrogenado

- 5 **[0001]** La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de dihidrógeno, útil principalmente en las pilas de combustible que funcionan con dihidrógeno.
- [0002]** La producción de dihidrógeno pasa actualmente por una etapa previa de almacenamiento. Sin embargo, el almacenamiento del dihidrógeno en cuanto vector energético es una de las limitaciones para el desarrollo o para la  
10 miniaturización de las pilas de combustible.
- [0003]** Así, se conoce el almacenamiento directo de dihidrógeno en los depósitos criogénicos o a presión. Este sistema de almacenamiento supone el uso de materiales de almacenamiento no transportables en los ámbitos que necesitan el uso de dispositivos portátiles, tales como la telefonía móvil. Además, los depósitos criogénicos están  
15 penalizados por el mal rendimiento del procedimiento de licuefacción del dihidrógeno. Los depósitos a presión plantean en sí mismos un problema de seguridad.
- [0004]** Otras alternativas proponen almacenar el dihidrógeno bajo otra forma y después restituirlo. La primera consiste en utilizar combustibles intermedios, tal como el metanol, para engendrar dihidrógeno. Sin embargo, aunque  
20 estas pilas sean bastante fáciles de poner en funcionamiento, presentan un mal rendimiento y una cierta toxicidad debida al desprendimiento de gas carbónico. La segunda consiste en almacenar el dihidrógeno a presión atmosférica usando hidruros metálicos sólidos o nanotubos de carbonos, pero su débil capacidad de producción de dihidrógeno y la necesidad de proveer de energía para desorber el dihidrógeno no los hacen interesantes.
- 25 **[0005]** También es conocido generar químicamente dihidrógeno a partir de la descomposición de borohidruro de sodio en medio alcalino. Este método presenta el inconveniente de deber utilizar un catalizador para funcionar a temperatura ambiente.
- [0006]** Por otra parte, FR 2 858 313 menciona la posibilidad de producir dihidrógeno utilizando silicio poroso  
30 anodizado mediante ácido fluorhídrico bajo presión atmosférica. El dihidrógeno se libera después por aporte de energía, como la energía química por contacto con el etanol. Un inconveniente de esta variante es la necesidad de recargar el sistema con ácido fluorhídrico para regenerar el silicio poroso.
- [0007]** El documento JP59 045901 muestra un procedimiento de producción de hidrógeno por reacción de SiH<sub>2</sub>  
35 en polvo con una solución acuosa de hidróxido de sodio.
- [0008]** Un objetivo de la presente invención es suministrar un método que permita producir eficazmente dihidrógeno según la necesidad, sin tener que desarrollar las etapas de almacenamiento ni de restitución del tipo ya citado.  
40
- [0009]** A este efecto, según un primer aspecto, la presente invención tiene por objeto un procedimiento destinado a la fabricación de dihidrógeno, que consta de una etapa de contacto de un silicio hidrogenado con una solución alcalina (mediante el que se genera dihidrógeno), y una etapa de recuperación y/o de valoración del dihidrógeno así formado. El silicio hidrogenado utilizado se obtiene mediante tratamiento electroquímico de un sustrato  
45 de silicio con un ácido. Más generalmente, la presente invención tiene por objeto el uso de un silicio hidrogenado para suministrar dihidrógeno destinado a ser recuperado y/o valorado, donde el silicio hidrogenado se pone en contacto con una solución alcalina.
- [0010]** Según la invención, se pone en marcha una reacción de una solución alcalina sobre un silicio  
50 hidrogenado, tal como se define en la reivindicación 1.
- [0011]** La solución alcalina reacciona sobre la capa silicio-hidrógeno liberando así dihidrógeno que forma una nueva capa de silicio-hidrógeno en la superficie del sustrato de silicio, principalmente del sustrato de silicio poroso.
- 55 **[0012]** La fabricación de dihidrógeno según la invención se puede resumir esquemáticamente mediante la reacción (I) siguiente:
- $$\text{-Si-Si-H} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{-Si-H} + \text{Si(OH)}_4 + 2\text{H}_2 \quad (\text{I})$$
- 60 **[0013]** Una ventaja del uso de la reacción ya citada es permitir la fabricación del dihidrógeno en una sola etapa.
- [0014]** Además, como se ilustra más arriba la reacción (I) induce, al mismo tiempo, una reactivación del silicio reformando los enlaces silicio-hidrógenos en superficie. Sobre esta base, el dihidrógeno puede producirse de nuevo a requerimiento mediante una nueva puesta en marcha de la reacción (I).  
65

**[0015]** Por otra parte, gracias al uso de la reacción según la invención, el dihidrógeno se suministra sin recurrir a una etapa de almacenamiento previo a la restitución.

**[0016]** Por «silicio hidrogenado», se entiende un sustrato de silicio hidrogenado, obteniéndose esta hidrogenación mediante tratamiento electroquímico del sustrato de silicio con un ácido. El sustrato de silicio es generalmente una placa de silicio. Este sustrato contiene de preferencia como mucho  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  atómico de impurezas tales como boro o fósforo, por ejemplo.

**[0017]** El silicio hidrogenado utilizado según la invención se presenta en forma de un material macizo que presenta típicamente al menos una dimensión superior a al menos 0,5 mm, sobre todo a 1 mm, de preferencia a 1 cm. La noción de «material macizo» en el sentido de la presente descripción tiene como objetivo un material sólido macroscópico de tipo manipulable, tal como una placa (que tiene ventajosamente un espesor de al menos 0,5 mm, principalmente de al menos 1 mm y anchuras y longitudes del orden del centímetro al menos) o un cilindro (ventajosamente con una longitud de al menos 5 mm y un diámetro de al menos 0,5 mm, principalmente 1 mm). Así, en un material macizo en el sentido de la presente descripción, el silicio está generalmente hidrogenado sobre su superficie solamente, estando la mayoría de las veces el núcleo del material constituido por silicio. La definición de un material macizo en el sentido de la presente descripción excluye a los materiales de silicio hidrogenado soportados en estado de capa de espesor inferior a 1 mm, sobre todo inferior a 0,5 mm, y a las partículas de silicio hidrogenado de dimensión inferior a 1 mm, sobre todo inferior a 0,5 mm, en forma dispersa.

**[0018]** El silicio hidrogenado empleado en el marco de la invención es de preferencia poroso. Según un modo de realización preferido, el silicio poroso hidrogenado empleado está constituido por silicio mesoporoso, a saber que consta de poros de tamaño comprendido entre 2 y 50 nm (mesoporos) y/o microporoso, a saber que consta de poros de tamaño inferior a 2 nm (microporos).

**[0019]** La presencia de poros (mesoporos y/o microporos sobre todo) permite, entre otras, aumentar la superficie específica del sustrato de silicio que engendra, para un volumen dado, una cantidad más importante de dihidrógenos presentes en la superficie del silicio poroso hidrogenado. La porosidad del silicio hidrogenado está comprendida entre alrededor del 10 % y alrededor del 70 % en volumen. La porosidad en volumen citada corresponde a la relación entre el volumen de los poros presentes en la muestra y el volumen de la muestra. Esta porosidad se determina, por ejemplo, mediante el cálculo del índice de refracción del silicio poroso a partir de una medida de reflectometría óptica, o bien por la pesada comparando las masas de la muestra antes y después de la anodización.

**[0020]** La superficie específica del silicio hidrogenado está comprendida entre aproximadamente  $200\text{ m}^2.\text{cm}^{-3}$  y aproximadamente  $900\text{ m}^2.\text{cm}^{-3}$ . Esta superficie específica puede, por ejemplo, determinarse mediante el método BET cuando el silicio hidrogenado está en cantidad suficiente. El método BET ya citado es el método de BRUNAUER-TELLER descrito principalmente en *The Journal of the American Chemical Society*, volumen 60, página 309, feb. 1938 y que corresponde a la norma internacional ISO 5794/1. El área superficial específica de un silicio hidrogenado se puede determinar, más generalmente, cuantificando la masa de una monocapa de silano autoensamblada en la superficie del silicio poroso a caracterizar.

**[0021]** En el procedimiento de la invención, la cantidad de dihidrógeno disponible por unidad de tiempo depende de la superficie específica y también de la cantidad de silicio presente. Típicamente, la producción de hidrógeno es del orden de 0,16 litros por gramo de Si por minuto.

**[0022]** El silicio hidrogenado usado según con la invención se obtiene por tratamiento electroquímico de un sustrato de silicio con un ácido, siendo este ácido ventajosamente ácido fluorhídrico.

**[0023]** El sustrato de silicio utilizado en la presente invención es, por ejemplo, un sustrato microelectrónico estándar, como un silicio dopado con fósforo con una resistividad típicamente del orden de  $0,016\ \Omega.\text{cm}$ , o un silicio dopado con boro con resistividad, por ejemplo del orden de  $0,005\ \Omega.\text{cm}$ . El sustrato de silicio utilizado tiene a lo sumo una concentración atómica de impurezas igual a aproximadamente  $10^{19}\text{ cm}^{-3}$ . Dicho tratamiento hace posible la porosidad del sustrato de silicio y, al mismo tiempo, crear una primera capa de  $\text{Si-H}_x$ , con  $x = 1,2$  o  $3$ , en la superficie del sustrato de silicio porosificado.

**[0024]** En una realización, el tratamiento electroquímico es una anodización electroquímica que se realiza preferiblemente sobre un sustrato de silicio monocristalino, policristalino o amorfo. Después del tratamiento electroquímico, el sustrato de silicio se volvió mesoporoso y/o microporoso e hidrogenado.

**[0025]** El silicio hidrogenado generalmente comprende nano-cristalitos y/o nanopartículas de silicio de varias formas geométricas, interconectadas o no, de las cuales al menos una dimensión es menor o igual a aproximadamente 100 nm y cuya suma de cada cristalita y/o nanopartícula es más grande que la superficie plana ocupada por el silicio hidrogenado.

**[0026]** Según una variante, el silicio hidrogenado se tritura, y se compacta opcionalmente, lo que permite un

fácil uso en un dispositivo que usa dihidrógeno, como una pila de combustible.

**[0027]** Después del tratamiento electroquímico, todo o parte de la superficie del sustrato de silicio, en particular el sustrato de silicio poroso, comprende grupos de silicios unidos a hidrógenos, -Si-H de superficie, adecuados para llevar a cabo la reacción (I) ya citada.

**[0028]** En el procedimiento de la invención, la temperatura de reacción de la solución alcalina en el silicio hidrogenado está generalmente entre aproximadamente 10 °C y aproximadamente 40 °C, preferiblemente esta temperatura se realiza a temperatura ambiente. La reacción es preferiblemente a presión atmosférica o a presiones ligeramente más altas, generalmente menores o iguales a aproximadamente 2 bar, de entre aproximadamente 1 bar y 1,5 bar.

**[0029]** La solución alcalina usada en el procedimiento de la invención es preferiblemente una solución alcalina acuosa. El pH de la solución alcalina está en particular entre aproximadamente 9 y aproximadamente 14, preferiblemente entre aproximadamente 9 y 13, por ejemplo del orden de 10. La base puede elegirse principalmente entre NaOH, KOH, y NH<sub>4</sub>OH. Preferiblemente, la solución alcalina acuosa es una solución acuosa de NaOH y/o KOH.

**[0030]** Una ventaja del método de la invención es que todo el sustrato de silicio está disponible para reaccionar con la solución alcalina y generar así el dihidrógeno, a diferencia de la alternativa propuesta en la solicitud FR 2 858 313, donde solo está la superficie del material que se utiliza para almacenar el dihidrógeno. La capacidad de producción de dihidrógeno resulta pues más importante en el procedimiento según la invención. En particular, el procedimiento según con la invención hace posible formar dos moles de dihidrógeno por mol de silicio hidrogenado, es decir, aproximadamente 1,6 l de dihidrógeno por gramo de silicio hidrogenado a presión atmosférica y a temperatura ambiente.

**[0031]** Otra ventaja del procedimiento de la invención es que solo tiene una etapa para producir hidrógeno, lo que genera un costo de producción más bajo que los dispositivos que requieren dos o más etapas, que generalmente usan compuestos intermedios a menudo caros.

**[0032]** Preferiblemente, el procedimiento según con la invención también comprende una etapa de recuperación y valoración del dihidrógeno, por ejemplo, el uso de dihidrógeno como combustible.

**[0033]** Según un segundo aspecto, la invención se refiere a una pila de combustible que comprende un ánodo dihidrógeno-funcional asociado con un dispositivo para suministrar hidrógeno a partir de silicio hidrogenado, este dispositivo que comprende silicio hidrogenado se pone en contacto con una solución alcalina que genera el dihidrógeno a partir de silicio hidrogenado implementando el procedimiento según con la invención.

**[0034]** El silicio hidrogenado puesto en contacto con la solución alcalina permite, como se ilustra en la ecuación (I), generando dos equivalentes de dihidrógeno mediante la regeneración de un enlace de silicio-hidrógeno en la superficie del sustrato de silicio.

**[0035]** Una ventaja del método según la invención es regenerar *in situ*, durante el funcionamiento de la pila, el silicio hidrogenado. Como resultado, a la misma cantidad de silicio, la cantidad de hidrógeno disponible es mayor que la de un dispositivo que solo contenga dihidrógeno compuesto por quimioterapia en la superficie del sustrato de silicio, en particular el sustrato de silicio poroso. Por lo tanto, el tiempo de funcionamiento de la pila depende de la cantidad de sustrato de silicio que se introdujo inicialmente.

**[0036]** Preferiblemente, como dispositivo de suministro de dihidrógeno para alimentar el ánodo, la pila comprende un depósito que comprende:

- un primer compartimento lleno parcial o totalmente con silicio hidrogenado, este primer compartimento generalmente se separa en dos zonas, a saber, una primera zona que comprende silicio hidrogenado y una segunda zona colocada en contacto con el ánodo y destinada a recibir el dihidrógeno formado, y
- un segundo compartimento completo o parcialmente lleno con una solución alcalina, el primero y el segundo compartimentos se comunican de tal manera que la solución alcalina puede entrar en contacto con el silicio hidrogenado. Según una realización preferida, el depósito es del tipo intercambiable y, por lo tanto, desempeña el papel tanto del sistema de carga de silicio hidrogenado como del sistema de carga de la solución alcalina.

**[0037]** Según una realización, el dispositivo de suministro de combustible de hidrógeno de la pila de combustible comprende un sistema de carga de silicio hidrogenado. Este sistema permite una introducción inicial de silicio hidrogenado. Además, se puede reintroducir silicio hidrogenado adicional en el dispositivo para suministrar hidrógeno a la célula a través de este sistema de carga, cuando el sustrato de silicio inicialmente presente se consume por completo o cuando se consume más allá de una segunda etapa. cierto umbral, por ejemplo, superior al 75 % o incluso al 85 %, mejor aún al 95 % del sustrato de silicio poroso hidrogenado inicialmente presente. El sistema de carga de silicio hidrogenado puede ser un sistema de carga externo o un sistema para intercambiar un cartucho que

contiene el silicio hidrogenado.

**[0038]** Según una realización generalmente asociada con la anterior, la pila de combustible comprende además un sistema para cargar la solución alcalina a nivel del dispositivo para suministrar hidrógeno. Este sistema de carga hace posible introducir inicialmente la solución alcalina y regenerarla durante la vida útil de la célula, en particular para reponerla con un componente básico. Este sistema de carga de la solución alcalina que permite que la batería funcione, en particular, puede ser externo.

**[0039]** El silicio poroso y la solución alcalina, en una cantidad suficiente para hidrolizar el silicio poroso, están típicamente contenidos en un contenedor removible, por ejemplo, un cartucho que puede ajustarse a la pila de combustible.

**[0040]** En otra realización, la solución alcalina está contenida en un contenedor removible separado del sistema de carga de silicio hidrogenado y su reemplazo permite que la batería continúe funcionando.

**[0041]** Según otra realización más, el recipiente extraíble, por ejemplo el cartucho, comprende un primer compartimento que comprende el silicio hidrogenado y un segundo compartimento que contiene la solución alcalina. Los dos compartimentos están generalmente separados por un sistema de separación que impide el paso del silicio hidrogenado desde el primer compartimento al segundo compartimento, pero sin embargo permite que al menos parte de la solución alcalina fluya desde el segundo compartimento al primer compartimento para hacer contacto. Con todo o parte del silicio hidrogenado. Este sistema de reparación es típicamente una rejilla.

**[0042]** A menudo, el cátodo de la pila funciona con dióxígeno. Según esta realización, el ánodo y el cátodo comprenden preferiblemente un medio que difunde dihidrógeno y oxígeno, así como un catalizador y un conductor de protones.

**[0043]** El medio de difusión también es un conductor electrónico y, por ejemplo, está hecho de fibras de carbono tejidas donde se incluyen partículas de grafito poroso. En este caso, las moléculas de gas pasan a través de la malla de las fibras tejidas y los electrones son transportados por las fibras de carbono. Según otra realización, también consiste en un polímero reticulado permeable a gases tales como PDMS (polidimetilsiloxano) cargado con partículas de grafito poroso.

**[0044]** El catalizador consiste en platino finamente dividido incorporado en las partículas de grafito poroso.

**[0045]** Según una realización, el catalizador consiste en nanopartículas de platino (típicamente de dimensiones entre 2 y 50 nm) recubiertas con moléculas conductoras de protones por injerto químico y dispersadas en una matriz, tal como PDMS, que es permeable al agua y gases a una concentración por encima del umbral de percolación para permitir la conductividad electrónica y protónica.

**[0046]** El conductor protónico es, por ejemplo, un ionómero como Nafion® o consiste en moléculas que llevan grupos idénticos a los utilizados para fabricar la membrana e injertados en la superficie de los granos del catalizador. El conductor protónico es aquí una molécula o macromolécula que comprende al menos un grupo capaz de capturar y luego liberar un protón para que este último circule en el generador. El grupo capaz de capturar y luego liberar un protón se elige entre los grupos sulfonato (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) o carboxilato (-COO<sup>-</sup>). En particular, es ventajoso usar una molécula o macromolécula que comprende un esqueleto fluorado, lo que hace posible, en particular, aumentar la movilidad de los protones.

**[0047]** El dióxígeno proviene, por ejemplo, de una reserva que consiste en aire, preferiblemente aire enriquecido, una reserva que comprende dióxígeno puro o aire ambiente. El dióxígeno se transporta por ejemplo, con ayuda de un tubo o equivalente desde la reserva hacia el cátodo. Para ello, el cátodo está provisto de un orificio por el que se une el tubo o equivalente.

**[0048]** El funcionamiento global de la pila se resume mediante la reacción siguiente:

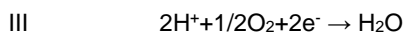


**[0049]** En la medida en que la reacción de fabricación del dihidrógeno (I) consume cuatro equivalentes de moléculas de agua y la reacción de funcionamiento de la pila (II) produce dos, el agua producida se puede reciclar parcialmente o completamente durante el funcionamiento de la pila. Preferiblemente, el agua se reutiliza para reaccionar sobre la capa de silicio-hidrógeno resolviendo así el problema ligado a la producción de agua. Los dos últimos equivalentes de moléculas de agua faltantes se proporcionan, según una realización preferida, por el agua presente en la solución acuosa alcalina. A este efecto, la pila comprende típicamente unos medios para llevar el agua producida por la reacción (II) al nivel de la solución alcalina acuosa, típicamente un tubo. Un sistema de carga externo de compuesto alcalino contenido en la solución alcalina acuosa permite que la célula tenga una concentración constante de compuesto alcalino y, por lo tanto, mantenga el pH constante a pesar de la ingesta de agua reciclada.

- [0050]** La pila presenta así la ventaja de ser autoregurable. De hecho, la presión local de hidrógeno en la interfaz de solución alcalina/silicio hidrogenado depende de la cantidad de hidrógeno presente en el compartimento del ánodo de la pila. Durante una interrupción de la corriente eléctrica, el consumo de dihidrógeno cesa, lo que aumenta la presión. El aumento resultante de la presión luego empuja el nivel de la solución alcalina por debajo del nivel donde se encuentra el sustrato de silicio, en particular el sustrato de silicio poroso. La reacción de producción del dihidrógeno se detiene de esta forma. De manera similar, en presencia de una corriente eléctrica, la presión en el compartimento del ánodo disminuye chupando la solución alcalina en contacto con el sustrato de silicio, en particular el sustrato de silicio poroso. Por esto, se reactiva la producción de dihidrógeno.
- [0051]** La presión máxima de almacenamiento de hidrógeno está entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1 bar, o incluso entre aproximadamente 0,5 bar y aproximadamente 0,9 bar. Según un modo de realización la presión es igual a aproximadamente 800 mbar.
- [0052]** Además, la batería comprende un medio de difusión que permite que el oxígeno y el dihidrógeno se difundan, la energía electrónica se recupere y el agua se recicle. Según una realización, el medio de difusión está hecho de tela de grafito, por ejemplo, como la comercializada por E-tek.
- [0053]** La célula puede comprender una membrana, por ejemplo una membrana de silicona porosa, cuya superficie interna está injertada químicamente con conductores de protones, en particular moléculas que llevan al menos un grupo sulfonato (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) o carboxilato (-COO<sup>-</sup>).
- [0054]** Según otra realización, la membrana está hecha de silicona porosa cuyos poros están llenos de un ionómero tal como Nafion®. La membrana conduce los protones resultantes del funcionamiento de la célula, pero es impermeable al dihidrógeno y al oxígeno gaseoso.
- [0055]** La invención se ilustrará adicionalmente leyendo el ejemplo no limitativo que sigue, con referencia a la figura única adjunta.
- [0056]** La figura es un modo de realización de un generador de dihidrógeno conforme a la invención.
- [0057]** La figura describe una batería 1 que comprende un dispositivo para suministrar hidrógeno que es un depósito intercambiable 3 adyacente a una parte de ánodo 5. La pila 1 consta además de una parte de cátodo 7 adyacente a un recipiente de recuperación de agua 9.
- [0058]** El depósito intercambiable 3 es un contenedor de sección en U extraíble, o similar, por ejemplo, un cartucho. El depósito intercambiable 3 comprende un primer compartimento 13 (esquemáticamente en una primera rama de la sección en U) y un segundo compartimento 15 (esquemáticamente en la otra rama de la sección en U), separados por una rejilla 11. El primer compartimento 13 del depósito intercambiable 3 se llena con silicio poroso hidrogenado 17 que descansa sobre la rejilla 11. El silicio poroso hidrogenado 17 se obtiene típicamente anodizando una placa de silicio dopada con boro con una resistividad igual a aproximadamente 0,0012 Ω.cm y que tiene un espesor de aproximadamente 500 μm en un baño compuesto por una mezcla 1: 1 de aproximadamente 48 % de ácido fluorhídrico y etanol puro. La anodización realizada con una densidad de corriente igual a alrededor de 100 mA.cm<sup>-2</sup> produce poros de alrededor de 20 nm de diámetro a una velocidad de alrededor de 200 nm.s<sup>-1</sup>. La totalidad del silicio se anodiza en alrededor de 2500 s.
- [0059]** El segundo compartimento 15 del contenedor intercambiable 3 está parcialmente o, en algunos casos, completamente lleno con una solución de NaOH de 0,0001 mol l<sup>-1</sup>.
- [0060]** La pared 21 del primer compartimento 13 que contiene el silicio poroso hidrogenado 17 está en conexión fluida con la porción de ánodo 5, un sellado 25 que sella contra el medio externo.
- [0061]** La pared 23 del segundo compartimento 15 comprende una válvula (no mostrada) que permite llevar el segundo compartimento 15 a presión atmosférica.
- [0062]** La parte anódica 5 consta de un terminal negativo 28. El terminal positivo 28 está rodeado por el sello 25 y un sello conductor 31 que conduce los electrones. La parte de ánodo 5 también comprende un ánodo 27 contiguo a la junta conductora eléctricamente 31 y consiste, por ejemplo, en una tela de carbono revestida en el interior con polvo de grafito que contiene el catalizador de platino.
- [0063]** La reacción que se produce en el ánodo 27 es la reacción (II):
- $$\text{II} \quad \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$$
- [0064]** La parte catódica 7 consta de un terminal positivo 30. El terminal positivo 30 está rodeado por el sello

26 y un segundo sello conductor de electricidad 32 que conduce los electrones. La parte de cátodo 7 también comprende un cátodo 33 contiguo a la segunda junta conductora eléctricamente 32 y consiste, por ejemplo, en una tela de carbono revestida en el interior con polvo de grafito que contiene el catalizador de platino.

5 **[0065]** La reacción química que se produce en el cátodo 33 es la reacción (III) usual:



10 **[0066]** Además, la porción de cátodo 7 está conectada, a través del sello 26, al recipiente de recuperación de agua 9 para recuperar el agua 34 producida durante el funcionamiento de pila.

**[0067]** Los terminales negativo y positivo 28 y 30 permiten que se suministre la corriente y constituyen, en combinación, una toma de corriente.

15 **[0068]** El contenedor de recuperación 9 también comprende una ventana polimérica 35 de Teflon® permeable al dióxígeno. La ventana polimérica 35 puede estar en una variante del PDMS.

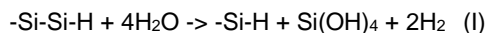
20 **[0069]** Un circuito de reciclaje 39 colocado a la salida del contenedor de recuperación 9 para conectar el segundo compartimiento 15 del tanque intercambiable 3 hace posible usar el agua 34 para alimentar la solución de NaOH 19 para generar dihidrógeno en el tanque intercambiable 3.

25 **[0070]** La batería 1 es de tipo PEM (membrana de intercambio de protones) y, por lo tanto, comprende una membrana 41, que puede estar hecha de silicio poroso. En este caso, generalmente es un silicio poroso, hecho protón conductor por impregnación con una solución de ionómero (Nafion®) o por injerto de moléculas. Obsérvese que el silicio poroso de la membrana 41 no se aplica para la fabricación del dihidrógeno. De hecho, no se trata de silicio hidrogenado.

30 **[0071]** La membrana 41 separa el ánodo 27 y el cátodo 33 que están unidos con una solución de Nafion® en una membrana eléctricamente aislante 43. Además, un marco aislante (no mostrado) en silicio oxidado rodea la membrana 43, el ánodo 27 y el cátodo 33 para no perder corriente.

**[0072]** En funcionamiento, la solución de NaOH 19 contenida en el segundo compartimiento 15 entra en contacto con el silicio poroso hidrogenado contenido en el primer compartimiento 13 a través de la compuerta 11. El dihidrógeno se produce así según la reacción (I):

35



40 **[0073]** El dihidrógeno, una vez formado, llena la zona 50 situada por encima del silicio poroso hidrogenado 17 presente en el primer compartimiento 13. El dihidrógeno se utiliza después mediante el ánodo 27 que produce electrones vía reacción (II) usual.

**[0074]** En paralelo, el oxígeno entra en la parte del cátodo 7 y reacciona con los protones y los electrones de la reacción (II) para producir agua como se muestra esquemáticamente por reacción (III).

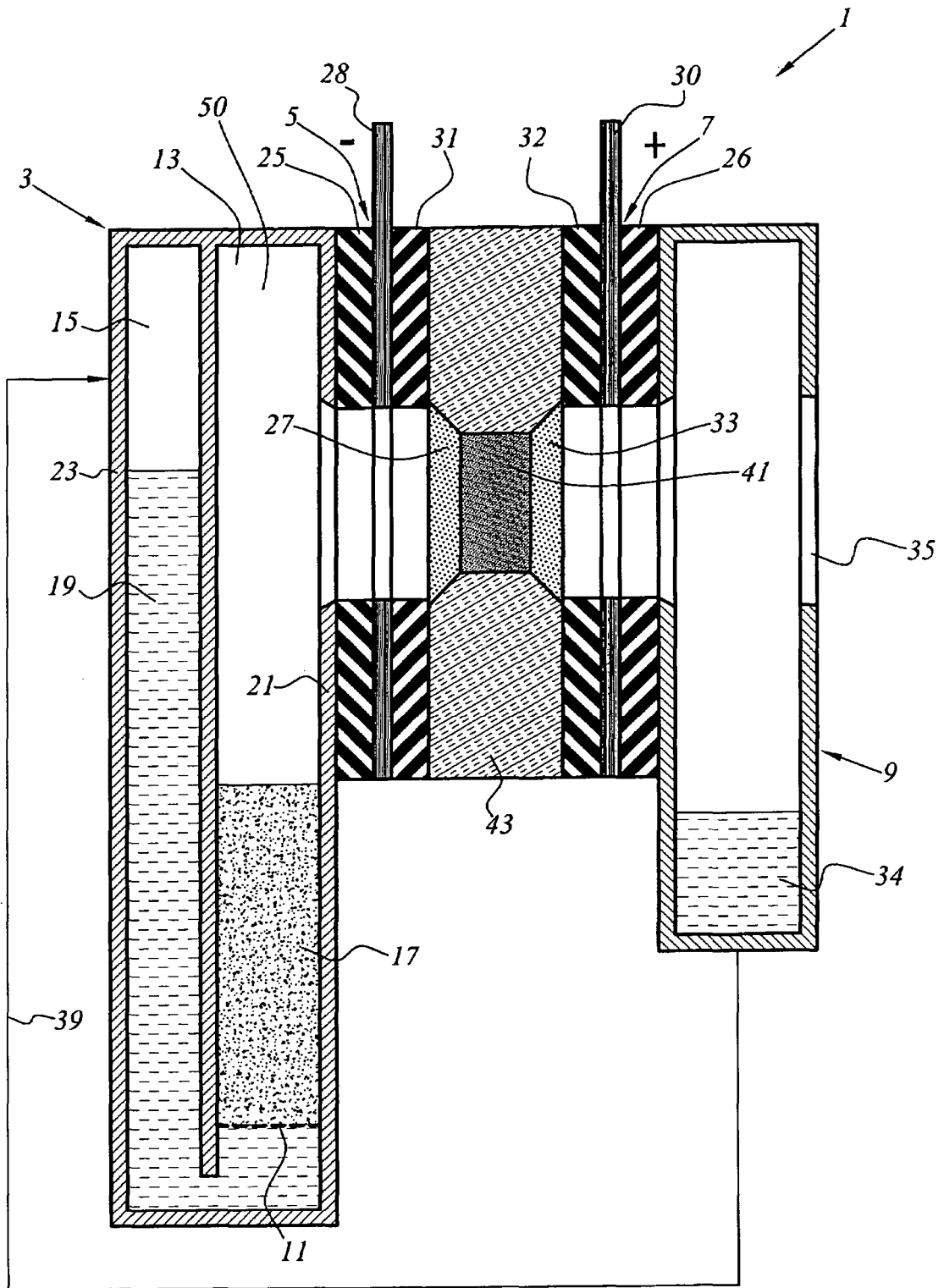
45 **[0075]** De este modo, a medida que la batería 1 funciona, la solución de NaOH 19 consume el silicio poroso hidrogenado 17 para producir el hidrógeno.

50 **[0076]** Cuando la batería 1 deja de funcionar por cualquier medio, el dihidrógeno se acumula en la zona 50 y empuja la solución de NaOH 19 por debajo de la rejilla 11. Por lo tanto, la solución de NaOH 19 ya no está en contacto con el silicio poroso hidrogenado 17 y la producción de dihidrógeno se detiene.

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de un silicio hidrogenado en forma de un material sólido que tiene al menos una dimensión mayor que 0,5 mm, obteniéndose dicho silicio hidrogenado mediante un tratamiento electroquímico de un sustrato de silicio con un ácido, para proporcionar dihidrógeno para ser recuperado y/o valorado, donde el silicio hidrogenado se pone en contacto con una solución alcalina.
2. Uso según la reivindicación anterior donde el silicio hidrogenado es poroso.
3. Uso según la reivindicación anterior, donde el silicio hidrogenado poroso está hecho de silicio mesoporoso y/o microporoso.
4. Procedimiento para fabricar dihidrógeno que consta de una etapa de puesta en contacto:
  - 5 - de un silicio hidrogenado en forma de un material sólido que tiene al menos una dimensión mayor que 0,5 mm, obteniéndose dicho silicio hidrogenado mediante un tratamiento electroquímico de un sustrato de silicio con un ácido,
  - 15 - con una solución alcalina,por lo que se genera dihidrógeno, y
  - 20 una etapa de recuperación y/o de valorización del dihidrógeno formado de esta manera.
5. Procedimiento según la reivindicación anterior donde el silicio hidrogenado es poroso.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde el silicio hidrogenado poroso está hecho de silicio mesoporoso y/o microporoso.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, donde la porosidad del silicio hidrogenado está entre el 10 % y el 70 % en volumen.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, donde la superficie específica del silicio hidrogenado está entre 200 m<sup>2</sup>.cm<sup>-3</sup> y 900 m<sup>2</sup>.cm<sup>-3</sup>.
9. Procedimiento según la reivindicación 4, donde el ácido es el ácido fluorhídrico.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, donde la solución alcalina es una solución alcalina acuosa que tiene un pH de 9 a 14.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde la solución alcalina acuosa es una solución acuosa de NaOH y/o KOH.
12. Pila de combustible (1) que comprende un ánodo (27) que funciona con dihidrógeno asociado con un dispositivo de suministro de hidrógeno que comprende silicio hidrogenado (17) que se pone en contacto con una solución alcalina (19) que genera dihidrógeno a partir de silicio hidrogenado (17) llevando a cabo el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11, donde el dispositivo de suministro de dihidrógeno comprende un depósito (3) para alimentar el ánodo (27), que comprende:
  - un primer compartimento (13) lleno en parte o en su totalidad por silicio hidrogenado (17);
  - un segundo compartimento (15) completo o parcialmente lleno con una solución alcalina (19),el primer y el segundo compartimentos (13, 15) se comunican de tal manera que la solución alcalina (19) puede entrar en contacto con el silicio hidrogenado (17).
13. Pila de combustible (1) según la reivindicación 12, donde el dispositivo de suministro de dihidrógeno comprende un sistema de carga de silicio hidrogenado asociado con un sistema de carga de solución alcalina.
14. Pila de combustible (1) según la reivindicación 13, donde el sistema de carga de silicio hidrogenado y el sistema de carga de solución alcalina asociados están en la forma del depósito (3) tal como se define en la reivindicación 12, particularmente en la forma de depósito intercambiable.





**FIG.1**