

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 005**

51 Int. Cl.:
H01M 8/10 (2006.01) **H01M 4/38** (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01) **H01M 8/12** (2006.01)
H01M 8/06 (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)
C04B 35/583 (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01)
C01B 3/00 (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08775684 .7**
96 Fecha de presentación: **06.03.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2156498**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.02.2010**

54 Título: **Procedimiento de activación de nitruro de boro**

30 Prioridad:
28.05.2007 FR 0755287

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.09.2012

73 Titular/es:
**CERAM HYD
1BIS RUE KATHERINE MANSFIELD
77210 AVON, FR**

72 Inventor/es:
MOFAKHAMI, Arash

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

ES 2 387 005 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 de activación de nitruro de boro.

5 La presente invención se refiere a la fabricación de nitruro de boro activado, y más particularmente de nitruro de boro activado utilizado en las pilas de combustible, electrolizador o acumulador.

El documento 2006/003328 da a conocer la utilización de una cerámica de nitruro de boro para realizar una colisión entre protones y electrones y almacenar hidrógeno.

10 La solicitud WO 03/062152 se refiere a un procedimiento de depuración de aguas residuales mediante electroflotación.

15 El documento WO 96/07623 da a conocer la utilización de nitruro de boro para realizar artículos de cerámica.

La invención prevé proporcionar un procedimiento de activación del nitruro de boro que permite mejorar la conducción protónica de este material, lo cual es ventajoso en particular en el caso en que este último se utiliza en la fabricación de una pila de combustible, de un electrolizador o de un acumulador.

20 La invención tiene así por objeto, según uno de sus aspectos, un procedimiento de activación de nitruro de boro, que comprende las etapas siguientes:

i) exponer el nitruro de boro a un fluido que permite proporcionar unos iones H_3O^+ y/o unos radicales hidroxilo $-\text{OH}$ y crear en el nitruro de boro unos enlaces $-\text{OH}$ y/o unos enlaces NH ,

25 ii) eliminar el fluido y recuperar el nitruro de boro activado.

Se puede injertar fácilmente un protón sobre el oxígeno del hidroxilo y/o sobre el nitrógeno de NH , de manera que se mejora la conducción protónica del nitruro de boro.

30 Por activación del nitruro de boro, se entiende un procedimiento que permite favorecer la conducción protónica en el nitruro de boro. En nitruro de boro totalmente activado, el número de enlaces B-OH y NH formados es suficiente para permitir el desplazamiento de un protón de un doblete disponible sobre el oxígeno de un grupo B-OH o el nitrógeno de un grupo NH a otro doblete próximo, formando sucesivamente unos grupos NH_2^+ y BOH_2^+ .

35 La conducción de los protones también se puede efectuar gracias a unos dobletes disponibles sobre unos átomos de oxígeno insertados en las lagunas de nitrógeno del nitruro de boro. Dichas lagunas de nitrógeno que contienen unos átomos de oxígeno pueden estar presentes en particular cuando se ha obtenido el nitruro de boro a partir de B_2O_3 o de H_3BO_3 .

40 El nitruro de boro activo se puede utilizar a continuación para fabricar una pila de combustible, un electrolizador o un acumulador.

45 El fluido puede ser una disolución. El fluido puede ser por ejemplo una disolución ácida que contiene unos iones H_3O^+ , por ejemplo unos ácidos fuertes tales como HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 o unos ácidos débiles o también no ser una disolución ácida, sino por ejemplo una disolución básica que contiene unos iones OH^- , por ejemplo una disolución de sosa, de potasa. La concentración de la disolución puede tener una influencia sobre la velocidad y el nivel de activación obtenido, es decir sobre el nivel de conductividad protónica obtenida, pero no sobre la aparición de la activación en sí. La concentración en ácido puede estar comprendida por ejemplo entre 1 y 5 mol/l y la concentración de la sosa estar comprendida entre 0,5 y 1 mol/l. El pH puede por ejemplo ser de 1.

El fluido utilizado también puede ser simplemente agua.

55 En este caso por ejemplo, también se puede sumergir en el fluido hierro, por ejemplo en forma de una rejilla de hierro, y someter el conjunto a un campo eléctrico con el fin de favorecer la creación de óxido de hierro y de iones OH^- .

El fluido puede ser un gas, por ejemplo vapor de agua llevada a alta temperatura, por ejemplo del orden de 300°C.

60 El fluido puede también ser bifásico, por ejemplo presentándose en forma de una neblina.

Con el fin de favorecer la creación de enlaces B-OH y NH_2 , se pueden someter el nitruro de boro y el fluido a un campo eléctrico, por ejemplo un campo eléctrico comprendido entre 15 y 40.000 V/m, incluso del orden de 15.000 V/m. Un campo de 15.000 V/m equivale a aplicar una tensión de 1,5 V para un espesor de nitruro de boro de 100 μm o también 15 V para un espesor de 1 mm.

65

La tensión aplicada puede estar comprendida por ejemplo entre 1,5 V y 50 V, por ejemplo del orden de 30 V. LA fuente de tensión puede ser constante, o como variante no constante. Puede estar configurada para detectar el final de la activación automáticamente, por ejemplo cuando la densidad de la corriente en el nitruro de boro aumenta brutalmente. La intensidad de la corriente que circula durante la activación en el nitruro de boro puede ser del orden de 10 mA/cm² a 1.000 mA/cm².

El campo eléctrico puede estar creado mediante un generador externo.

Los electrodos utilizados, cátodo y ánodo, pueden por ejemplo ser de platino. La forma de los electrodos puede ser por ejemplo plana o como variante no plana. Se pueden presentar por ejemplo en forma de rejillas. Los electrodos pueden estar orientados verticalmente o, como variante, no verticalmente, por ejemplo horizontalmente o no.

La presencia de un campo eléctrico puede, por ejemplo, permitir superar la hidrofobia natural del nitruro de boro. Se puede producir dihidrógeno en el cátodo durante la activación, y después dióxígeno en el ánodo. El dihidrógeno y el dióxígeno formados en el ánodo y en el cátodo pueden ser recuperados en unos depósitos.

El fluido puede ser obligado a circular a ambos lados del nitruro de boro, por ejemplo por medio de una bomba.

La activación por un fluido se puede efectuar a una temperatura comprendida entre 0 y 90°C, por ejemplo del orden de 60°C, incluso a temperatura ambiente.

La activación por un gas tal como el vapor de agua se puede efectuar por ejemplo en un recinto cerrado de la siguiente manera: se lleva el nitruro de boro a una temperatura de 600°C bajo barrido de gas neutro, es decir sin presencia de oxígeno y de agua. El nitruro de boro se enfría a continuación de 600°C hasta temperatura ambiente siendo entonces sometido a un barrido de aire saturado en humedad a temperatura controlada.

El nitruro de boro se puede activar en una disolución de sosa, con o sin aplicación de un campo eléctrico.

El nitruro de boro puede ser cristalizado bajo una forma hexagonal.

El procedimiento se puede realizar, en una variante de realización, con nitruro de boro turboestrático, es decir cuyos planos de cristalización pueden estar ligeramente desplazados con respecto a la posición de cristalización teórica, por ejemplo de cristalización hexagonal del nitruro de boro, lo cual conduce a un desplazamiento de los apilamientos de los planos y un mantenimiento menos bueno de los planos entre sí, estando estos últimos ligeramente más separados.

También se puede favorecer la activación del nitruro de boro cuando este último se presenta en una forma pulverulenta, por ejemplo en forma de granos de pequeño tamaño, es decir del orden de algunos micrómetros. Los granos pueden tener por ejemplo un tamaño superior a 1 nm, incluso superior a 10 nm, incluso superior a 5 µm e inferior a 20 µm, incluso del orden de 10 µ. Los granos pueden estar a su vez compuestos por cristalitas de tamaño medio comprendido entre 0,1 y 0,5 µm.

Cuando el nitruro de boro se presenta en forma de una capa, los granos de nitruro de boro pueden estar orientados preferentemente no todos paralelamente a la capa, sino por ejemplo perpendicularmente a ésta, de manera que aseguran un mejor comportamiento mecánico, o también de manera heterogénea, con el fin de asegurar una mejor conducción protónica.

El nitruro de boro puede comprender unos granos de nitruro de boro percolados, por ejemplo mantenidos solidarios unos a otros mediante un compuesto, por ejemplo un compuesto de la lista siguiente: níquel, óxido de boro, barato de calcio, etilcelulosa, ácido bórico, alcohol polivinílico, vinilcaprolactamo, PTFE (Téflon[®]), polietilsulfona sulfonada.

El nitruro de boro puede ser activado en su forma pulverulenta antes de la inserción en un ligante, por ejemplo en un polímero, o también después de la inserción en este ligante, por ejemplo en función del ligante utilizado. El nitruro de boro se puede insertar, por ejemplo, en forma pulverulenta, en una membrana polimérica, lo cual le puede asegurar una conductividad protónica muy buena, por ejemplo un polímero conductor iónico, y más generalmente cualquier material intercambiador iónico.

Se puede asociar el nitruro de boro utilizado a uno o varios de los compuestos de la lista siguiente: polímero, polímero conductor iónico, PVA, ácido bórico.

El nitruro de boro utilizado se puede incorporar en una membrana de polímero antes de la activación. Como variante, el nitruro de boro activado se puede insertar en un ligante, por ejemplo ácido bórico o una membrana polimérica, antes de ser utilizado para la fabricación de una pila de combustible, un electrolizador o un acumulador. La incorporación se puede realizar antes de la polimerización o después de la polimerización, y antes de la extensión o del moldeo.

El polímero puede ser por ejemplo PVA, alcohol polivinílico, vinilcaprolactamo, PTFE, polietersulfona sulfonada.

5 El nitruro de boro se puede presentar en forma de granos, por ejemplo de un tamaño mediano comprendido entre 5 y 15 μm , incluso entre 7 y 11 μm . La proporción másica de nitruro de boro en la membrana puede estar comprendida entre 5 y 100%, por ejemplo hasta 70%. La capa puede estar totalmente formada de polvo de nitruro de boro sinterizado a alta presión. Como variante, puede comprender el nitruro de boro y un ligante, siendo fabricada mediante un procedimiento HIP (Hot Isostatic Pressure).

10 Cuando el nitruro de boro se presenta en forma de una membrana, el espesor de esta membrana puede estar comprendido entre 0,05 y 5 mm. La superficie de la membrana sometida a la activación puede estar comprendida entre 0,5 cm^2 y 1 m^2 .

15 El polímero, por ejemplo PVA, se puede utilizar para taponar las porosidades presentes en el nitruro de boro. La adición del polímero puede ser efectuada por ejemplo al vacío, de tal manera que este último es aspirado en las porosidades del nitruro de boro.

20 El nitruro de boro puede estar asociado, antes o después de la activación, con uno o varios de los compuestos de la lista siguiente, que no es limitativa: compuesto inorgánico, por ejemplo sílice, por ejemplo en forma de Aérocil[®], de sílice amorfa pirogenada, sílice orgánica con grupo tiol, sílice con función de ácido fosfónico, sílice con ácido sulfónico anclado en superficie, alúmina, zircona, zircona sulfatada, óxido de titanio, óxido de titanio sulfonado, trióxido de tungsteno, trióxido de tungsteno hidratado, heteropoliácido, por ejemplo politriacetileno (PTA), poliácido metacrílico (PTA), STA, SMA, ácido tungstofosfórico (TPA), ácido molibdofosfórico (MBA), sal de ácido tungstofosfórico de disodio (NA-TPA), ácido fosfomolibdico (PMA), heteropoliácido lagunar $\text{H}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$, heteropoliácido sulfónico funcionalizado, PWA, ácido silico-tungstico, PTA soportado sobre SiO_2 , ZrO_2 y TiO_2 , heteropoliácido cargado MCM-41, material mesoporoso de silicato de tungsteno SI-MCM-41, heteropoliácido cargado con Y-zeolita, ácido silicotungstico, fosfato de zircona, fosfato de zircona sulfofenilo (ZRSPP), fosfato de zircona hidrogenado ZR (HPO_4)₂, tricarbixibutil fosfonato de zircona, sulfofenilen fosfonato de zircona, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)$ ₁₀ ($\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$)₁₀, sulfofenilen fosfonato de fosfato de zircona, fosfato de zircona sulfonada, sal de ácido silico-tungstico de celsio, nanopartículas multicapas silicatadas, por ejemplo montmorillonita, laponita, montmorillonita modificada, por ejemplo montmorillonita sulfonada, MCM-41, montmorillonita orgánica (OMMT), montmorillonita injertada de sultonas orgánicas y de sultonas perfluorinadas, fosfosilicatos ($\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$), ácido fosfato-antimónico, metales nobles, por ejemplo platino, rutenio, silicato de platino revestido de Nafion[®], plata, zeolita, cabasita y clinoptilolita, mordenita, fosfato, fosfato de calcio, hidroxifosfato de calcio, fosfato de borón, compuesto orgánico, polímero, Nafion[®] (Dupont de Nemours), ácido perfluorosulfónico, polisulfona sulfonada, PEO, polianilina, poli(vinilideno)fluoruro-clorotetrafluoroetileno, PEG, DBSA, ácido 4-dodecibencen-sulfónico, SEBSS (estireno sulfonado, estireno-(etileno-butileno) sulfonado), PVA, glutaraldehído, kritox, difenilsilicato, difenildimetoxisilicato, poli(etersulfona) sulfonada, PVDF, membrana Nafion[®] NRE-212, $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PWO}_{40}$, PVDF-G-PSSA, fluoruro de polivinilideno, poliacrilonitrilo, ácido dodeca-tungstofosfórico, (poli)eteretercetona sulfonada (SPEEK), PVA, PEO, poli(arilenetersulfona) sulfonada, alcohol polivinílico, PEEK (s-polieteretercetona), polietersulfona sulfonada cardo, óxido de polifenileno (PPO), polietilenglicol, nanopartículas de sílice, tungstosilicato divacante [$\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}$]⁸⁻, PWA, PBI, PEG, polietilenimina (PEI), poli(arilenetersulfona) disulfonada, Téflon[®], divinilbenceno (DVB reticulado) sulfonado, poli(etilen-alt-tetrafluoroetileno) injertado de poliestireno, poli(vinildifluoruro), polibencimidazol, PVDF, poli(eteretercetona) sulfonada cardo, poli(arilenéter fluorado)S, Nafion[®] 115, poliimida, poliamidimida (PAI), polivinilideno-fluoruro (PVDF), estireno-etileno-butileno-estireno elastómero (SEBS), poli(bifeniléter-sulfona sulfonada), politetrafluoroetileno (PTFE), PBI.

Una membrana que contiene 99 a 100% de nitruro de boro se puede obtener mediante el procedimiento siguiente.

50 Se mezclan unos granos de nitruro de boro con un ligante polimérico en forma líquida, se vierte o se serigrafía o también se imprime esta mezcla según los espesores de capas deseados sobre un sustrato, y después se calienta a una temperatura suficiente de manera que provoca la calcinación del ligante, por ejemplo a una temperatura del orden de 600 a 700°C, de manera que los granos de nitruro de boro son percolados, entre ellos sobre el sustrato, es decir que se tocan.

55 En una etapa suplementaria, el resultado obtenido se calienta a una temperatura comprendida entre 800 y 1.700°C, incluso entre 1.000 y 1.500°C bajo una atmósfera neutra, por ejemplo de nitrógeno o de argón, provocando el sinterizado de los granos entre ellos.

60 Por último, en una etapa suplementaria, se retira el sustrato y se obtiene una membrana rígida de nitruro de boro compuesta por granos sinterizados.

Por último, se puede favorecer la activación cuando el nitruro de boro utilizado presenta por lo menos un, por ejemplo uno o varios, aditivo(s) de la lista siguiente: oxígeno, óxido de boro, borato de calcio, ácido bórico.

65 Los aditivos pueden favorecer la activación cuando están presentes en una proporción másica comprendida entre 1 y 10%.

La presencia de ácido bórico, presente por ejemplo en las porosidades del nitruro de boro puede permitir favorecer la creación de los enlaces B-OH.

5 Se puede aclarar el nitruro de boro activado, y después eventualmente secarlo antes de utilizarlo para fabricar una pila de combustible, un electrolizador o un acumulador.

Para aclarar el nitruro de boro activado, se puede hacer circular por ejemplo, en lugar del fluido, agua, acetona o etanol, en ausencia de campo eléctrico y de calentamiento.

10 Se puede eliminar el fluido de manera que su contenido residual en el seno del nitruro de boro activado sea inferior a 5%.

15 La etapa de exposición al fluido puede tener una duración superior a 3 horas, por ejemplo comprendida entre 10 y 50 horas, incluso entre 15 y 45 horas, mejor entre 20 y 72 horas, por ejemplo.

La invención se pondrá más claramente de manifiesto a partir de la descripción detallada siguiente, de un ejemplo de realización no limitativo de esta, y del examen de los dibujos adjuntos, en los que:

- 20 - la figura 1 es un esquema bloque que ilustra el procedimiento de acuerdo con la invención,
- la figura 2 es una vista esquemática y parcial de una pila de combustible que comprende nitruro de boro activado de acuerdo con la invención,
- 25 - la figura 3 es una vista en perspectiva, esquemática y parcial, de un dispositivo de activación de nitruro de boro,
- la figura 4 es una vista por encima, esquemática y parcial, de una variante de dispositivo de activación de nitruro de boro,
- 30 - la figura 5 ilustra la variación de densidad de corriente durante la activación de una membrana, y
- la figura 6 representa los espectros infrarrojos de nitruro de boro activado y de nitruro de boro en bruto.

35 En los dibujos, no siempre se han respetado las proporciones relativas de los diversos elementos, en aras de la claridad.

Se describirá haciendo referencia a la figura 1 un ejemplo de procedimiento de activación de acuerdo con la invención.

40 Se utiliza nitruro de boro que puede ser hexagonal, incluso hexagonal turboestrático, y que se presenta en un modo de realización de la invención en una forma pulverulenta. Se puede facilitar su activación. Los granos de nitruro de boro pueden ser percolados. El nitruro de boro puede presentar por lo menos una impureza que puede favorecer la activación.

45 El nitruro de boro seleccionado es, en una primera etapa 1, expuesto a un fluido que permite proporcionar unos iones H_3O^+ y/o radicales hidroxilos -OH, por ejemplo una disolución ácida o básica, incluso simplemente agua.

50 El nitruro de boro pulverulento puede estar dispuesto en un crisol realizado a su vez de nitruro de boro, con el fin de asegurar la conductividad protónica, o en otro material.

En una segunda etapa 2, se crean unos enlaces entre el nitruro de boro y los radicales hidroxilos, en particular unos enlaces B-OH, y/o se crean unos enlaces con unos átomos de nitrógeno del nitruro de boro, para formar unos enlaces N-H.

55 Se puede favorecer la activación implicando un campo eléctrico, por ejemplo por medio de un cátodo o de un ánodo sumergidos en la disolución, pudiendo uno de estos dos electrodos ser utilizado y conservado ulteriormente para la fabricación de la pila de combustible.

60 Después de la activación, se recupera en una etapa 4 el nitruro de boro activado, que puede ser eventualmente aclarado en una etapa 5, antes de proceder a la fabricación de una pila de combustible, de un electrolizador o de un acumulador, en una etapa 6.

65 El nitruro de boro utilizado también puede estar asociado a un ligante, por ejemplo un polímero, antes de la activación o después de la activación y antes de la fabricación de la pila de combustible, con el fin de fabricar por medio de este ligante y del nitruro de boro activado una membrana intercambiadora protónica.

5 En la figura 2, se ha representado, de manera esquemática y parcial, una pila de combustible 10 que comprende una membrana intercambiadora protónica 12 formada de nitruro de boro activado de acuerdo con la invención. En el ejemplo descrito, se trata de una cerámica de nitruro de boro hexagonal activado h-BN. La pila de combustible 10 comprende un ánodo 13 por un lado de la membrana intercambiadora protónica 12 y un cátodo 14 por el otro lado de ésta.

10 El ánodo 13 comprende por ejemplo una capa que sirve para la reacción de oxidación, por ejemplo un compuesto metálico tal como el platino o el oro, o compuesto tal como el grafito platino o el grafito oro, y el cátodo 14 una capa de un catalizador para el combustible, por ejemplo una capa de platino, de níquel, de grafito níquel, o de grafito platino, pudiendo cada capa estar en contacto con la membrana 12.

15 La membrana intercambiadora protónica 12 así como las dos capas dispuestas a ambos lados de ésta pueden estar soportadas por un sustrato 16 poroso e inerte, tal como por ejemplo una capa de alúmina, de zircona o de nitruro de boro porosa.

Unos conductores eléctricos puede contactar el ánodo 13 y al cátodo 14.

20 El ánodo 13 puede comprender por ejemplo, en la capa que sirve para la reacción de oxidación, un depósito de oro, por ejemplo en forma de una trama 15, con el fin de recolectar la corriente eléctrica.

El espesor de la membrana intercambiadora 12 es por ejemplo de 100 μm y el de las capas que sirven para la reacción de oxidación y de catalizador está comprendido por ejemplo entre 10 a 30 y 100 μm .

25 En un ejemplo de realización de la invención, la membrana intercambiadora protónica 12 está realizada a partir de una cerámica de nitruro de boro h-BN de referencia HIP de la compañía SAINT-GOBAIN, activada por exposición a un ácido, por ejemplo ácido sulfúrico.

30 La exposición al ácido se puede efectuar por ejemplo durante varias horas, siendo el ácido sulfúrico por ejemplo de concentración 0,1 M a 5 M, por ejemplo 5 M. Durante esta exposición, la membrana puede, llegado el caso, estar expuesta a un campo eléctrico de aproximadamente 30.000 V/m, es decir a una tensión de 30 V cuando el espesor de la membrana es de 1 μm , lo cual puede mejorar la calidad de la activación. La cerámica se aclara después de la exposición al ácido. Sin estar vinculado por una teoría, la activación puede permitir modificar los enlaces colgantes de los granos del nitruro de boro.

35 Cuando la membrana se activa en presencia de un campo eléctrico, este campo eléctrico puede ser generado entre dos electrodos. El ánodo puede estar o no en contacto con la membrana y está en contacto con el electrolito ácido y agua. El cátodo debe estar en contacto solamente con la membrana, y no en contacto con el ácido.

40 Como variante, el cátodo puede estar sumergido también en el ácido en un compartimento catódico. En este caso, existen dos compartimentos, uno anódico y uno catódico, separados de manera estanca por la membrana. Cada compartimento contiene ácido, y los electrodos están en contacto o no con la membrana.

45 También como variante, el nitruro de boro puede estar depositado en forma de polvo en un crisol 7 en el que se inserta asimismo el cátodo 17, tal como se ilustra en la figura 3. El crisol puede estar realizado en nitruro de boro, con el fin de favorecer la activación. El conjunto se sumerge entonces en el electrolito.

En otra variante más, el cátodo 15 puede tener una forma de espiral, tal como se ilustra en la figura 4.

50 Puede tratarse de electrodos que sirven sólo para el proceso de activación y no útiles después, que no se encuentran por ejemplo en el sistema que utiliza la membrana. Puede tratarse también de electrodos de los cuales uno se encuentra en el sistema final, en particular el cátodo por ejemplo.

55 Por lo menos uno de los electrodos que sirven para la activación, incluso los dos, puede estar en contacto con la membrana y estar por ejemplo fijado de manera permanente a ésta. Un de los electrodos que sirven para la activación es por ejemplo un ánodo de platino, pudiendo otros elementos conductores eléctricos ser utilizados con la condición de que no se oxiden ni se degraden rápidamente.

60 El ánodo también puede ser de platino poroso si éste está en contacto con la membrana. El otro electrodo, poroso también, es un cátodo de cualquier material conductor eléctrico. Estos electrodos pueden estar aplicados, por ejemplo mediante unos procedimientos de depósito en capas finas, contra la membrana.

Evidentemente, no se aparta del ámbito de la presente invención aportar modificaciones a los ejemplos que se acaban de describir.

65 En particular, se puede revestir de platino, de níquel o de una aleación de estos dos materiales, la membrana

intercambiadora sólo sobre el ánodo y utilizar una placa porosa de titanio como colector de corriente. Se puede también revestir sólo de una aleación de óxidos RuO₂, IrO₂, SnO₂ o TiO₂ la membrana intercambiadora sobre el ánodo y utilizar sólo una placa porosa de titanio como colector de corriente. La otra cara que corresponde al cátodo se ha vuelto conductora por ejemplo mediante el depósito de un metal tal como laca de cobre o de plata.

5 La membrana intercambiadora protónica puede presentar diversas formas, por ejemplo una forma plana o cilíndrica.

10 La membrana intercambiadora protónica 12 puede ser utilizada en el seno de un electrolizador que comprende un cátodo metálico, por ejemplo en platino o de otros conductores eléctricos, siendo el ánodo por ejemplo también de platino.

15 También como variante, se puede utilizar la membrana intercambiadora 12 en un acumulador, estando por ejemplo el ánodo realizado en platino o en níquel y en contacto con un electrolito acuoso ácido, por ejemplo una disolución de ácido sulfúrico, mientras que el cátodo comprende un material hidrurable.

Se describirá ahora haciendo referencia a las figuras 5 y 6 el resultado de la activación sobre el nitruro de boro.

20 Se ha ilustrado en la figura 5 la evolución de la densidad de corriente y de la tensión durante la activación del nitruro de boro. Se constata que la densidad de corriente D aumenta brutalmente al cabo de un cierto tiempo, a saber una treintena de horas aproximadamente en el ejemplo descrito, lo cual ilustra el hecho de que la conducción protónica en el nitruro de boro está asegurada.

25 En la figura 6, se ha ilustrado los espectros infrarrojos del nitruro de boro activado A y del nitruro de boro en bruto B, es decir antes de la activación.

Se constata observando estos espectros A y B que tienen formas diferentes. Se puede apreciar la presencia de dos huecos en el espectro A que no están presentes en el espectro B. Estos huecos ilustran la presencia de los enlaces B-OH y N-H, que resultan de la activación del nitruro de boro.

30 Se puede constatar asimismo la activación del nitruro de boro midiendo la conductividad protónica de este último. El nitruro de boro en bruto, es decir no activado, puede tener una conductividad protónica del orden de 10⁻⁵ Siemens/cm, mientras que nitruro de boro activado puede tener una conductividad protónica del orden de 10⁻³ a 10⁻² Siemens/cm, por ejemplo de 5.10⁻³ Siemens/cm.

35 A título de comparación, el Nafion puede tener una conductividad protónica del orden de 0,1 a 1 Siemens/cm.

La expresión "que comprende un" se debe entender como sinónimo de "que comprende por lo menos un".

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de activación de nitruro de boro, que comprende las etapas siguientes:
 - 5 i) exponer (1) el nitruro de boro a un fluido que permite proporcionar unos radicales hidroxilos -OH y/o unos iones H_3O^+ y crear (2) en el nitruro de boro unos enlaces B-OH y/o unos enlaces NH_2 ,
 - ii) eliminar el fluido y recuperar (4) el nitruro de boro activado.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que se somete el nitruro de boro y el fluido a un campo eléctrico.
3. Procedimiento según una de las dos reivindicaciones anteriores, en el que el fluido es una disolución, en particular:
 - 15 una disolución ácida, o
 - una disolución básica o agua.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el fluido es un gas.
- 20 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el nitruro de boro está cristalizado en forma hexagonal.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el nitruro de boro es turboestrático.
- 25 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el nitruro de boro utilizado se presenta en forma pulverulenta.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el nitruro de boro utilizado comprende unos granos de nitruro de boro percolados.
- 30 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el nitruro de boro utilizado presenta por lo menos un aditivo de la lista siguiente: oxígeno, óxido de boro, borato de calcio, ácido bórico.
- 35 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el nitruro de boro utilizado está asociado a uno o varios de los compuestos de la lista siguiente: polímero, polímero conductor iónico, PVA, ácido bórico.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el nitruro de boro utilizado está insertado en una membrana polimérica antes de la activación.
- 40 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el nitruro de boro activado está incorporado en una membrana polimérica antes de ser utilizado para la fabricación de una pila de combustible, un electrolizador o un acumulador.
- 45 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se aclara el nitruro de boro activado.
- 50 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de exposición al fluido tiene una duración comprendida entre 10 y 50 horas, incluso entre 15 y 45 horas.

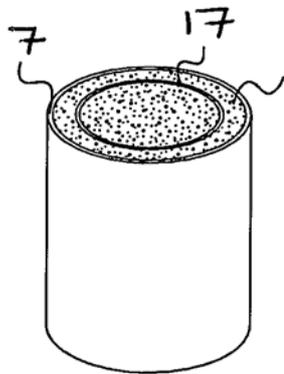
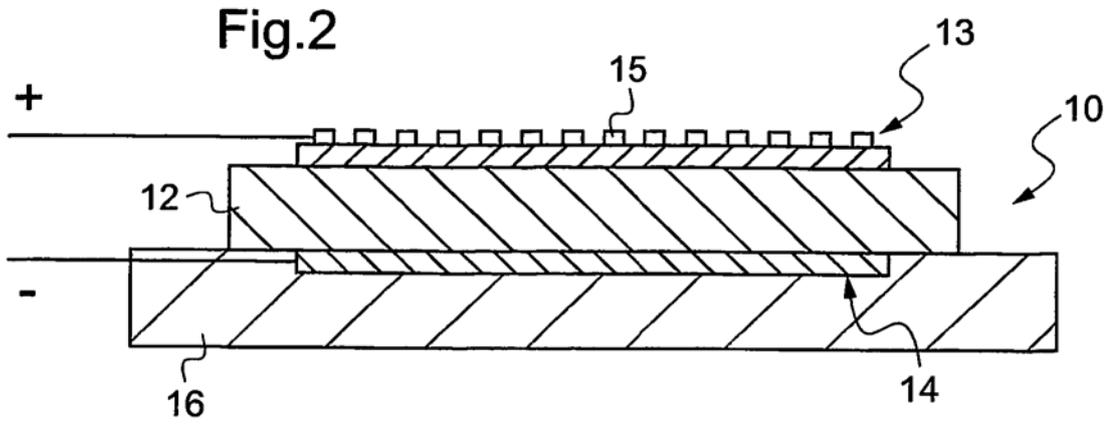


Fig.3

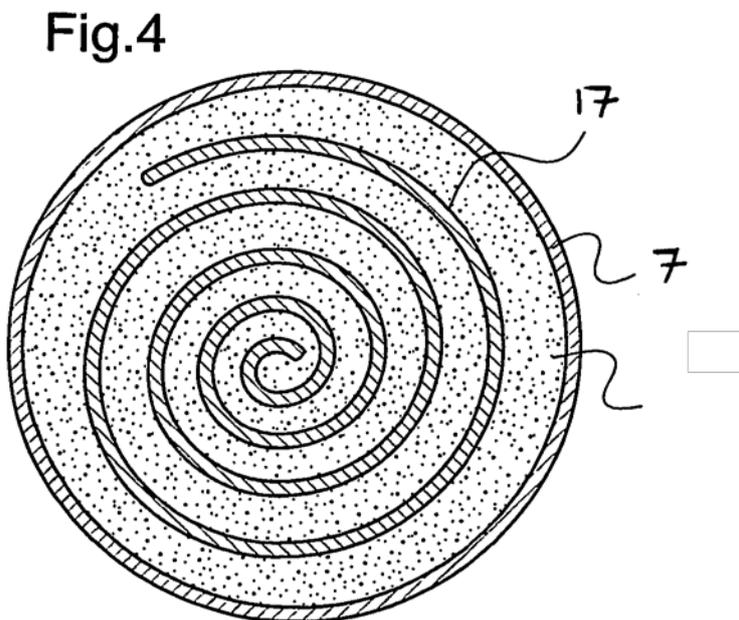


Fig.1

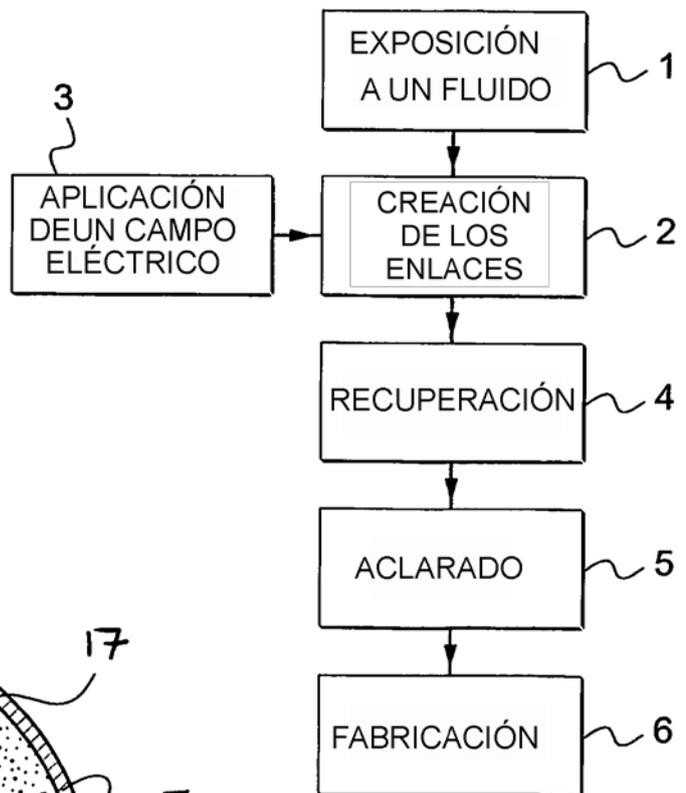


Fig.5

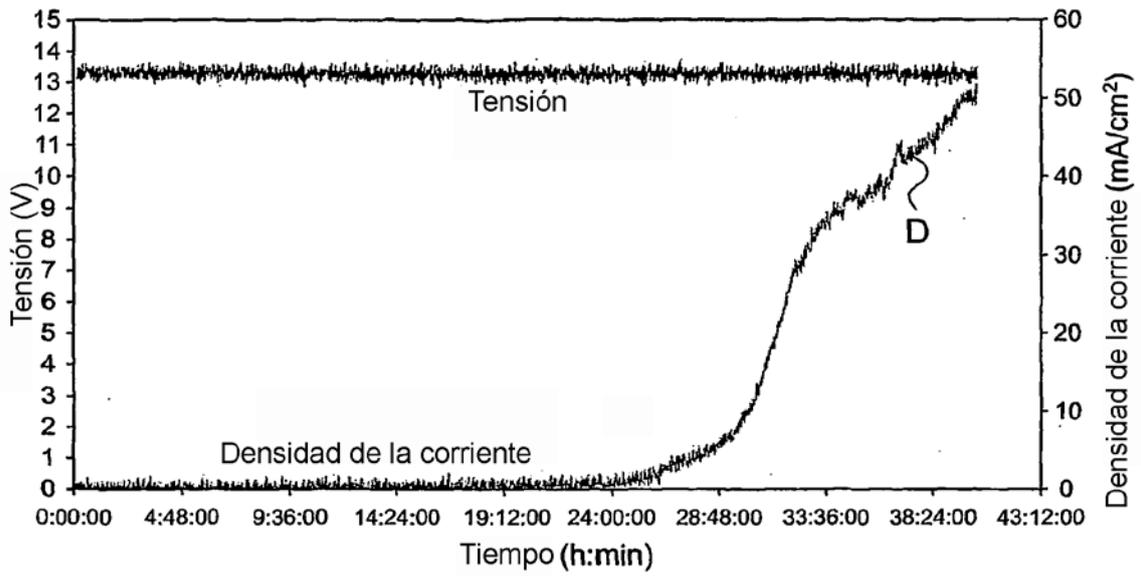


Fig.6

