

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 526**

51 Int. Cl.:  
**H01M 8/10** (2006.01)  
**H01M 8/02** (2006.01)  
**H01M 8/06** (2006.01)  
**H01M 4/92** (2006.01)  
**C01B 3/00** (2006.01)  
**C25B 11/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08775683 .9**  
96 Fecha de presentación: **06.03.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2156497**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.02.2010**

54 Título: **Membrana intercambiadora de protones y célula que comprende dicha membrana**

30 Prioridad:  
**28.05.2007 FR 0755287**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**13.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**13.04.2012**

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

72 Inventor/es:  
**MOFAKHAMI, Arash**

74 Agente/Representante:  
**Curell Aguilá, Mireia**

ES 2 378 526 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

Membrana intercambiadora de protones y célula que comprende dicha membrana.

La presente invención se refiere a las membranas intercambiadoras de protones y, más particularmente, pero no exclusivamente, a las utilizadas en las pilas de combustible.

5 El documento WO 2006/003328 da a conocer la utilización de una cerámica de nitruro de boro para realizar una colisión entre  $H^+$  y  $e^-$  y almacenar el hidrógeno.

La solicitud de patente US 2004/0140201 recuerda que ya se utiliza como membrana intercambiadora de protones en pilas de combustible una resina perfluorosulfónica como la comercializada por la compañía DUPONT DE NEMOURS con la marca "NAFION<sup>®</sup>". Esta resina adolece de algunos inconvenientes, en particular una capacidad  
10 de funcionamiento limitada en temperatura, así como la necesidad de presencia de agua. Esta solicitud anterior sugiere resolver estos inconvenientes utilizando moléculas de fullereno.

Las publicaciones US nº 6.864.011, EP 1 400 986, WO 02/41432 describen otras disposiciones de membranas intercambiadoras de protones para pilas de combustible.

La patente US nº 5.270.126 describe una membrana que comprende polvo de nitruro de boro enlazado por una resina fluorada impregnada de ácido fosfórico. Este último participa en el intercambio de protones.  
15

La publicación WO 00/45457 describe unas pilas de combustible en capas finas con sistemas MEMS y la publicación US 2006/237688, un material compuesto para el almacenamiento de hidrógeno.

La invención tiene como objetivo proporcionar una nueva membrana intercambiadora de protones que permita el funcionamiento a una temperatura relativamente elevada y también a temperatura ambiente, sin que se requiera la humidificación del combustible o del oxidante.  
20

Según un aspecto de la invención, la célula de pila de combustible, electrolizador o acumulador, comprende:

- un ánodo,
- un cátodo,
- entre el cátodo y el ánodo, una capa de un material que comprende nitruro de boro activado, por ejemplo, una  
25 cerámica.

Se trata preferentemente de una capa de nitruro de boro hexagonal. La capa comprende nitruro de boro pulverulento contenido en una matriz polimérica.

Esta célula ofrece la ventaja de funcionar a diferentes temperaturas sin adolecer de los inconvenientes mencionados anteriormente de las resinas "NAFION<sup>®</sup>". El material es preferentemente impermeable al hidrógeno. Este carácter impermeable al hidrógeno se obtiene, por ejemplo, utilizando un material no poroso, es decir, cuya porosidad no se puede detectar con los aparatos convencionales de medición de la porosidad, tales como el porosímetro con mercurio. Se puede utilizar asimismo un material que tenga una porosidad de superficie relativamente elevada, con el fin de aumentar la superficie de intercambio, pero sin porosidad interna que comunica en totalidad, y formar así una barrera durante el paso del hidrógeno por la membrana.  
30

El cátodo puede comprender por lo menos una capa de un compuesto metálico en contacto con la capa de nitruro de boro.  
35

El ánodo puede comprender por lo menos una capa de un compuesto metálico en contacto con la capa de nitruro de boro.

Uno o ambos electrodos, ánodo y/o cátodo, pueden comprender, por lo menos uno de los compuestos de la lista siguiente, que no es limitativa: platino, por ejemplo en forma de nanogranos, nitruro de boro, en particular nitruro de boro activado tal como se menciona a continuación, carbón activo, un ligante, por ejemplo etanol o un compuesto polimérico, por ejemplo PVA o PTFE, o también una mezcla de estos elementos.  
40

El ánodo puede comprender, por ejemplo, una capa delgada de una mezcla de  $RuO_2$ ,  $IrO_2$  o  $RuO_2$ ,  $IrO_2$  y  $TiO_2$ , o de  $RuO_2$ ,  $IrO_2$  y  $SnO_2$  chapado con una placa de titanio porosa (de 30% a 50% por ejemplo). La capa delgada puede tener un grosor comprendido entre 5  $\mu m$  y 20  $\mu m$ , por ejemplo de 10  $\mu m$  aproximadamente.  
45

Uno u otro de los electrodos se puede realizar en forma pulverulenta, siendo pulverizado sobre la membrana constituida por la capa de nitruro de boro mencionada anteriormente. Después de la pulverización, esta capa se puede comprimir con una prensa a una presión de 5 a 40  $kg/cm^2$ , por ejemplo de aproximadamente 20  $kg/m^2$ , a una temperatura comprendida entre 15°C y 200°C, por ejemplo entre 25°C y 150°C, para mejorar la adhesión de los electrodos a la membrana. La temperatura depende de la naturaleza de la capa, en función de si comprende o no,  
50

por ejemplo, un polímero sensible a la temperatura máxima aplicada.

El grosor de la capa de nitruro de boro puede ser inferior o igual a 2.500  $\mu\text{m}$ , mejor 1.000  $\mu\text{m}$ , aún mejor 500  $\mu\text{m}$ , preferentemente 250  $\mu\text{m}$ , por ejemplo entre 80 y 120  $\mu\text{m}$ .

5 La célula puede comprender un sustrato de soporte de la membrana. Este sustrato puede contribuir a la resistencia mecánica de la célula y permitir la utilización de una membrana relativamente fina.

El sustrato se puede seleccionar, por ejemplo, de entre: alúmina, zirconio y nitruro de boro poroso, y sus mezclas.

El sustrato puede, por ejemplo, comprender un tejido fino, fabricado por ejemplo en Nylon<sup>®</sup>, polietilentercetona, tetrafluoroetileno de etileno, tereftalato de polietileno o poliéster.

El material del sustrato puede ser inerte frente a las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la célula.

10 El sustrato es permeable a las especies químicas que deben alcanzar la membrana, siendo esta permeabilidad ventajosamente intrínseca al material utilizado.

La invención tiene asimismo como objetivo, según otro de sus aspectos, una pila de combustible que comprende una célula según se ha definido anteriormente, así como un circuito de llegada de un combustible por el lado del cátodo y un circuito de llegada de un oxidante por el lado del ánodo.

15 El combustible puede ser hidrógeno gaseoso u otros gases o líquidos.

El oxidante puede ser aire u oxígeno.

20 La pila puede comprender un material en el que el hidrógeno destinado a alimentar la célula se almacena en forma de hidruro. Este material se selecciona, por ejemplo, de entre los compuestos intermetálicos, en particular de entre los hidruros intersticiales o metálicos complejos, por ejemplo se puede seleccionar de la lista siguiente: de tipo  $\text{AB}_5$  (siendo A y B metales), por ejemplo  $\text{LaNi}_5$ , las fases de lavas (Cr, Ti) (Mn, V, Cr, Ni)<sub>2</sub>, por ejemplo  $\text{ZrMn}_2$  o  $\text{TiMn}_2$ , Mg, TiFe,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , las disoluciones sólidas cúbicas centradas a base de vanadio,  $\text{BaReH}_9$  (la fórmula correspondiente al estado de hidruro),  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  (la fórmula correspondiente al estado de hidruro),  $\text{NaAlH}_4$  (la fórmula correspondiente al estado de hidruro),  $\text{LiBH}_4$  (la fórmula correspondiente al estado de hidruro), y todos sus compuestos, derivados o aleaciones.

25 La capa de material puede comprender una cerámica, por ejemplo que comprende nitruro de boro hexagonal, preferentemente activado por una disolución ácida en campo eléctrico, nitruro de litio, Nafion<sup>®</sup> (Dupont de Nemours), ácido bórico, polímero conductor iónico, por ejemplo PVA. Se puede seleccionar de entre las cerámicas intercambiadoras iónicas desarrolladas para las pilas PEMFC o PCFC.

30 La capa de material puede, por ejemplo, comprender nitruro de boro turboestrático, es decir, cuyos planos de cristalización se pueden desplazar ligeramente con respecto a la posición de cristalización teórica, por ejemplo, de cristalización hexagonal del nitruro de boro, lo cual genera por lo menos un buen mantenimiento de los planos entre sí, estando estos últimos más espaciados.

35 La capa de material puede comprender granos de nitruro de boro hexagonal unidos entre sí, por ejemplo, unos granos de un tamaño medio superior a 1 nm, incluso superior a 10 nm, incluso superior a 5  $\mu\text{m}$ , e inferior a 20  $\mu\text{m}$ , incluso del orden de 10  $\mu\text{m}$ . Los granos pueden a su vez estar compuestos por cristalitas de tamaño medio comprendido entre 0,1 y 0,5  $\mu\text{m}$ .

Los granos de nitruro de boro pueden estar orientados preferentemente no todos en paralelo con respecto a la capa, sino por ejemplo perpendicularmente a ésta, con el fin de asegurar una mejor sujeción mecánica, o también de un modo heterogéneo, con el fin de asegurar una mejor conducción protónica.

40 La capa de material puede comprender granos de nitruro de boro percolados, por ejemplo, unidos entre sí mediante un compuesto, por ejemplo, un compuesto de la lista siguiente: níquel, óxido de boro, borato de calcio, etilcelulosa, ácido bórico, alcohol de polivinilo, vinilcaprolactamo, PTFE (Teflon<sup>®</sup>) o polietersulfona sulfonada.

45 La capa de material puede estar formada por nitruro de boro insertado en un ligante, por ejemplo, ácido bórico o una membrana polimérica, lo cual puede garantizar una muy buena conductividad protónica a la capa de cerámica. El polímero puede, por ejemplo, ser PVA (alcohol de polivinilo), vinilcaprolactamo, PTFE (Teflon<sup>®</sup>) o polietersulfona sulfonada.

50 El nitruro de boro se puede presentar en forma de granos, por ejemplo, de dimensión media del orden de 7 a 11  $\mu\text{m}$ . La proporción másica del nitruro de boro en el material puede estar comprendida entre 5% y 100%, por ejemplo, hasta 70%. La capa puede estar totalmente realizada en polvo de nitruro de boro sinterizado a alta presión. Como variante, puede comprender nitruro de boro y un ligante, y ser fabricado mediante un procedimiento HIP (Hot Isostatic Pressure).

El polímero, por ejemplo PVA, se puede utilizar para tapar las porosidades presentes en el nitruro de boro. La adición de polímero se puede efectuar, por ejemplo, en vacío, de tal manera que este último sea aspirado en las porosidades del nitruro de boro.

La capa de material puede comprender en particular uno o varios de los compuestos de la lista siguiente, que no es limitativa: compuesto inorgánico, por ejemplo sílice, por ejemplo en forma de Aerocil<sup>®</sup>, de sílice amorfa pirógena, sílice orgánica con un grupo tiol, sílice con una función de ácido fosfónico, sílice con ácido sulfónico anclado a la superficie, alúmina, zirconia, zirconia 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 disódica de ácido tungstofosfórico (NA-TPA), ácido fosfomolibdico (PMA), heteropoliácido lacunar  $H_8SiW_{11}O_{39}$ , heteropoliácido sulfónico funcionalizado, PWA, ácido silico-tungstico, PTA soportado sobre  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  y  $TiO_2$ , heteropoliácido cargado con MCM-41, material mesoporoso de silicato de tungsteno SI-MCM-41, heteropoliácido cargado con zeolita Y, ácido silicotungstico, fosfato de zirconio, sulfonilfosfato de zirconio (ZRSPP), fosfato de zirconio hidrogenado  $Zr(HPO_4)_2$ , tricarbóxibutifosfanato de zirconio, sulfofenilfosfonato de zirconio,  $Zr(HPO_4)_{10}(O_3PC_6H_4SO_3H)_{10}$ , sulfofenilfosfonatofosfato de zirconio, fosfato de zirconio sulfonado, sal de cesio de ácido silicotungstico, nanopartículas de silicato de múltiples capas, por ejemplo montmorillonita, laponita, montmorillonita modificada, por ejemplo montmorillonita sulfonada, MCM-41, montmorillonita orgánica (OMMT), montmorillonita injertada con sultonas orgánicas y sultonas perfluoradas, fosfosilicatos ( $P_2O_5-SiO_2$ ), ácido fosfato-antimónico, metales nobles, por ejemplo platino, rutenio, silicato de platino recubierto de Nafion<sup>®</sup>, plata, zeolita, cabasita y clinoptilolita, mordenita, fosfato, fosfato de calcio, hidroxifosfato de calcio, fosfato de boro, compuesto orgánico, polímero, Nafion<sup>®</sup>, ácido perfluorosulfónico, polisulfona sulfonada, PEO, PTFE, polianilina, polifluoruro de (vinilideno)-clorotetrafluoroetileno, PEG, DBSA, ácido 4-dodecilbencensulfónico, SEBSS (estireno sulfonado, estiren-sulfonado-(etileno-butileno), PVA, glutaraldehído, kritox, silicato de difenilo, dimetoxisilicato de difenilo, poli(etersulfona)sulfonada, PVDF, membrana de Nafion<sup>®</sup> NRE-212,  $C_{52.5}H_{10.5}PWO_{40}$ , PVDF-G-PSSA, polifluoruro de vinilideno, poliacrilonitrilo, ácido dodeca-tungstofosfórico, (poli)eteretercetona sulfonada (SPEEK), PVA, PEO, poli(arilen-étersulfona) sulfonada, polialcohol vinílico, PEEK (s-poliéteretercetona), cardo-poliétersulfona sulfonada, polióxido de fenileno (PPO), polietilenglicol, nanopartículas de sílice, tungstosilicato divacante  $[\gamma-SiW_{10}O_{36}]^8-$ , PWA, PBI, PEG, polietilenimina (PEI), poli(arilen-étersulfona) disulfonada, Teflón<sup>®</sup>, divinilbenceno sulfonado (DVB reticulado), poli (etileno-alt-tetrafluoroetileno) injertado con poliestireno, poli(difluoruro de vinilo), polibencimida azol, PVDF, cardo-poli(eteretercetona) sulfonada, poli(arilenéter fluorado)S, Nafion<sup>®</sup> 115, poliimida, poliamidimida (PAI), polifluoruro de vinilideno (PVDF), elastómero estiren-etilen-butilen-estireno (SEVS), poli (bifenilétersulfona sulfonada), politetrafluoroetileno (PTFE), PBI.

La capa de nitruro de boro se puede obtener mediante el procedimiento siguiente.

Los granos de nitruro de boro se mezclan con un ligante polimérico en forma líquida, y se vierte esta mezcla sobre un sustrato y después se calienta a una temperatura suficiente con el fin de provocar la calcinación del ligante, por ejemplo, a una temperatura del orden de 600 ó 700°C, de manera que los granos de nitruro de boro sean percolados entre sí sobre el sustrato.

En una etapa adicional, el resultado obtenido se calienta a una temperatura de entre 800 y 1.700°C, incluso de entre 1.000 y 1.500°C, en una atmósfera neutra, por ejemplo de nitrógeno o argón, lo cual provoca la sinterización de los granos.

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

En los puntos anteriores, el nitruro de boro puede haber sido activado previamente o desactivado durante o al final del procedimiento de fabricación de la capa de cerámica.

Por activación del nitruro de boro se entiende un procedimiento que permite favorecer la conducción protónica en el nitruro de boro.

El nitruro de boro puede, por ejemplo, ser activado en una disolución ácida sometida a un campo eléctrico.

El nitruro de boro puede ser activado asimismo en una disolución de sosa, con o sin aplicación de un campo eléctrico.

En otro procedimiento, el nitruro de boro puede ser activado sumergiéndolo en una disolución, por ejemplo agua, en presencia de hierro, por ejemplo una rejilla de hierro, y aplicando un campo eléctrico.

La utilización de nitruro de boro en forma pulverulenta puede facilitar la activación de este último.

El nitruro de boro puede ser activado en 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.

En el procedimiento descrito anteriormente, los granos de nitruro de boro pueden ser activados antes de su inserción en el ligante polimérico o tras la sinterización de los granos.

En caso de sinterización, la activación se puede efectuar al final del procedimiento para evitar el riesgo de que sea destruida por la sinterización.

La invención tiene asimismo por objeto, según otro de sus aspectos, un procedimiento de fabricación de una célula según se ha definido anteriormente, que comprende la etapa siguiente:

- 5 - activar una capa de un material, por ejemplo una cerámica, que comprende nitruro de boro, exponiendo dicha capa a un ácido.

En una etapa adicional, se puede:

- depositar sobre por lo menos una cara de la capa de nitruro de boro una capa de un catalizador de electrodo.

10 El catalizador puede ser una capa de por lo menos un compuesto metálico, por ejemplo platino, níquel, o grafito platino o grafito níquel.

La capa de nitruro de boro se puede metalizar antes de la activación.

La activación puede tener lugar en presencia de un campo eléctrico.

15 La invención tiene asimismo por objeto, según otro de sus aspectos, un procedimiento de fabricación de dicha membrana, para aplicaciones de pila de combustible u otras, en particular electrolizador o acumulador, en el que se expone la membrana a una disolución ácida y después se aclara.

La exposición de la membrana al ácido se puede efectuar ventajosamente en un campo eléctrico, lo cual puede mejorar la eficacia de la activación. El campo eléctrico puede, por ejemplo, estar comprendido entre 15 y 40.000 V/m, incluso por lo menos 25 V/m, incluso del orden de 15.000 V/m. Un campo de 15.000 V/m equivale a aplicar 1,5 V para un grosor de membrana de 100  $\mu\text{m}$  o también de 15 V para un grosor de 1 mm.

20 La invención tiene asimismo por objeto un procedimiento de activación de una membrana tal como se ha definido anteriormente, que comprende la etapa siguiente: exponer el nitruro de boro a una disolución que permita proporcionar radicales hidroxilos -OH y crear en el nitruro de boro unos enlaces B-OH, o bien iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  que permitan crear en el nitruro de boro unos enlaces  $\text{NH}_2$  y unos enlaces B-OH.

25 La invención tiene asimismo por objeto, según otro de sus aspectos, una membrana intercambiadora de protones para un dispositivo electroquímico, en particular una pila de combustible, un electrolizador o un acumulador, que comprende una capa de un material, por ejemplo una cerámica, de nitruro de boro hexagonal activado.

La invención se pondrá más claramente de manifiesto a partir de la descripción detallada siguiente, de ejemplos de realización no limitativos de ésta, y del examen de los dibujos adjuntos, en los que:

- la figura 1 es una vista esquemática de una célula de pila de combustible realizada según la invención,  
 30 - la figura 2 es una vista esquemática de una membrana intercambiadora de protones para realizar una membrana de electrolizador, y  
 - la figura 3 es una vista esquemática de una membrana intercambiadora de protones para realizar un acumulador.

En los dibujos, no siempre se han respetado las proporciones relativas de los diferentes elementos, con el fin de mantener la claridad.

35 En la figura 1, se ha representado una célula 1 de pila de combustible que comprende una membrana intercambiadora de protones 2 formada por una cerámica de nitruro de boro hexagonal activado h-BN.

La células 1 comprende un ánodo 3 en un lado de la membrana intercambiadora de protones 2 y un cátodo 4 en el otro lado de ésta.

40 El ánodo comprende, por ejemplo, una capa que sirve para la reacción de oxidación, de un compuesto metálico como el platino o el oro, o un compuesto como el grafito platino o el grafito níquel, y el cátodo una capa de un catalizador para el combustible, por ejemplo una capa de platino, níquel, grafito níquel o grafito platino, y cada capa puede estar en contacto con la membrana 2.

45 La membrana intercambiadora de protones 2 así como las dos capas dispuestas a ambos lados de ésta pueden ser soportadas por un sustrato 6 poroso e inerte, como por ejemplo una capa de alúmina, de zirconio o de nitruro de boro porosa.

Unos conductores eléctricos pueden conectar el ánodo y el cátodo.

El ánodo 3 puede, por ejemplo, comprender sobre la capa que sirve para la reacción de oxidación un depósito de oro, por ejemplo en forma de una trama 10, con el fin de recoger la corriente eléctrica.

El grosor de la membrana intercambiadora 2 es por ejemplo de 100  $\mu\text{m}$  y el de las capas que sirven para la reacción de oxidación y de catalizador es por ejemplo de 10 a 30  $\mu\text{m}$ .

5 En un ejemplo de realización de la invención, la membrana intercambiadora de protones 2 se realiza a partir de una cerámica de nitruro de boro h-BN de referencia HIP de la compañía SAINT-GOBAIN, activada mediante exposición a un ácido, por ejemplo ácido sulfúrico, por ejemplo durante varias horas con el ácido sulfúrico, por ejemplo de concentración de 0,1M a 5M, por ejemplo 5M. Durante esta exposición, la membrana puede estar, dado el caso, expuesta a un campo eléctrico de aproximadamente 30.000 V/m, es decir, a una tensión de 30 V cuando el grosor de la membrana es de 1  $\mu\text{m}$ , lo cual puede mejorar la calidad de la activación. La cerámica se aclara después de la exposición al ácido. Sin estar vinculado a una teoría, la activación puede permitir la modificación de las uniones  
10 pendientes de los granos de nitruro de boro.

Cuando la membrana se activa en presencia de un campo eléctrico, este campo eléctrico se puede generar 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 sólo puede estar en contacto con la membrana, y no con el ácido.

15 Se puede tratar de electrodos que sólo sirvan para el proceso de activación y que no resulten útiles más adelante, que no se encuentren por ejemplo en el sistema que utiliza la membrana. Se puede tratar asimismo de electrodos de los cuales por lo menos uno se encuentra en el sistema final.

20 Por lo menos uno de los electrodos que sirve para la activación, incluso los dos, pueden estar en contacto con la membrana y estar, por ejemplo, fijados de manera permanente a ésta. Uno de los electrodos que sirve para la activación es, por ejemplo, un ánodo de platino, aunque también se pueden utilizar otros elementos conductores eléctricos con la condición de que no se oxiden ni se degraden rápidamente.

El ánodo también puede ser de platino poroso si éste está en contacto con la membrana; el otro electrodo, también poroso, es un cátodo de cualquier material conductor eléctrico. Estos electrodos se pueden adherir, por ejemplo mediante procedimientos de depósito en capas finas, a la membrana.

25 En una variante, se depositan a ambos lados de la capa de nitruro de boro unas capas conductoras eléctricas, por ejemplo capas de platino poroso. A continuación, se expone al ácido la membrana así revestida para activarla, en presencia de un campo eléctrico aplicado gracias a las capas conductoras.

Una vez efectuada la exposición al ácido, se puede aclarar y secar la membrana.

Evidentemente, la aportación de modificaciones a los ejemplos que acaban de ser descritos no se aparta del marco de la presente invención.

30 En particular, se puede revestir de platino, níquel o de una aleación de estos dos metales, la membrana intercambiadora sólo en el ánodo. La otra cara que corresponde al cátodo es, por ejemplo, conductora debido al depósito de un metal como una laca de cobre o de plata.

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

35 En el ejemplo de la figura 2, la membrana intercambiadora de protones 2 se utiliza en un electrolizador que comprende un cátodo metálico 20, por ejemplo de platino o de otros conductores eléctricos, y el ánodo 30, por ejemplo, también es de platino.

40 En el ejemplo de la figura 3, la membrana intercambiadora 2 se utiliza en un acumulador, y el ánodo 40, por ejemplo, está fabricado en platino o níquel, y está en contacto con un electrolito acuoso ácido, por ejemplo una disolución de ácido sulfúrico, mientras que el cátodo 50 comprende un material hidrurable.

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

**REIVINDICACIONES**

1. Célula (1) de pila de combustible, electrolizador o acumulador, que comprende:
  - un ánodo (3),
  - un cátodo (4),
- 5 2. Célula según la reivindicación anterior, siendo el material impermeable al hidrógeno.
3. Célula según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el cátodo (4) por lo menos una capa de un compuesto metálico en contacto con la capa de nitruro de boro.
- 10 4. Célula según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el ánodo por lo menos una capa de un compuesto metálico en contacto con la capa de nitruro de boro.
5. Pila de combustible que comprende una célula (1) tal como la definida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, así como un circuito de llegada de un combustible por el lado del cátodo y un circuito de llegada de un oxidante por el lado del ánodo.
- 15 6. Pila según la reivindicación anterior, siendo el combustible hidrógeno gaseoso.
7. Pila según cualquiera de las reivindicaciones 5 ó 6, que comprende un material en el que el hidrógeno destinado a alimentar la célula se almacena en forma de hidruro.
8. Electrolizador que comprende una célula tal como la definida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 20 9. Procedimiento de fabricación de una célula (1) tal como la definida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende la etapa siguiente:
  - activar una capa de un material que comprende nitruro de boro exponiéndola a un ácido.
- 10 10. Procedimiento según la reivindicación anterior, que comprende además la etapa siguiente:
  - depositar sobre por lo menos una cara de la capa de nitruro de boro una capa de un catalizador de electrodo.
- 25 11. Procedimiento según la reivindicación anterior, siendo la capa de nitruro de boro metalizada antes de la activación.
12. Procedimiento de fabricación de una membrana de material que comprende nitruro de boro hexagonal activado, en el que se expone la membrana a una disolución ácida y después se aclara.
- 30 13. Procedimiento de activación de una membrana intercambiadora de protones (2) de pila de combustible, electrolizador o acumulador, que comprende una capa de un material que comprende nitruro de boro hexagonal activado, que comprende la etapa siguiente: exponer el nitruro de boro a una disolución que permite proporcionar radicales hidroxilos -OH y crear en el nitruro de boro unos enlaces B-OH.

