

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 366**

51 Int. Cl.:
H01M 8/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09738308 .7**

96 Fecha de presentación: **31.03.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2266158**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2010**

54 Título: **Procedimiento de almacenamiento de una pila de combustible a temperatura negativa**

30 Prioridad:
03.04.2008 FR 0801846

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.03.2012

73 Titular/es:
**Commissariat à l'Énergie Atomique et aux
Énergies Alternatives
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:
**PINTON, Eric;
FOURNERON, Yannick y
GUILLERMO, Armel**

74 Agente/Representante:
Polo Flores, Carlos

ES 2 377 366 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 almacenamiento de una pila de combustible a temperatura negativa.

Campo técnico de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de almacenamiento de una pila de combustible que comprende al menos una célula elemental provista de un ensamblaje de membrana/electrodos, en el que una membrana está situada entre un ánodo y un cátodo.

Estado de la técnica

Una pila de combustible es un apilamiento que comprende al menos una célula elemental en la que tiene lugar una reacción electroquímica entre dos reactivos que se introducen de manera continua. Una célula elemental está compuesta por un ensamblaje de membrana/electrodos en el que la membrana está situada entre un ánodo y un cátodo. El ensamblaje se dispone convencionalmente entre placas de distribución que comprenden canales de transporte de los reactivos. La membrana, de polímero sólido, es un conductor iónico (electrolito), por ejemplo compuesto por resina perfluorosulfonada sólida como NAFION® comercializada por la compañía Dupont.

Para obtener prestaciones óptimas de una pila de combustible, la membrana de cada célula elemental debe contener una cantidad de agua próxima a la saturación. Durante las fases de parada o de almacenamiento de una pila de combustible en invierno, el agua líquida en el núcleo de la pila puede congelarse. Como se ha descrito en el artículo "Water sorption-desorption in Nafion® membranes at low temperature, probed by micro X-Ray diffraction", de Pineri et al., publicado en 2007 en el "Journal of Power Sources", Vol. 172, P. 587 a 596, durante el enfriamiento de la pila de combustible a temperaturas negativas, el agua en la membrana de cada célula elemental se desorbe con el enfriamiento y forma cristales de hielo en la superficie externa de la membrana y a nivel de los electrodos. La estructura tetraédrica presente en el agua líquida se congela durante el enfriamiento para formar un sólido cristalino. Esta nueva estructura requiere un volumen más elevado que el del agua líquida y puede generar degradaciones irreversibles en los electrodos. Además, durante una puesta en marcha a temperaturas negativas, el hielo puede limitar el acceso de los gases a los sitios catalíticos de la pila y limitar, por lo tanto, sus prestaciones.

Para limitar los problemas de desorción, se han propuesto técnicas de secado de la membrana. La técnica utilizada más habitualmente consiste en purgar la pila de combustible con un gas seco. Otra técnica, más suave, consiste en purgar la pila de combustible con un gas humidificado, para evacuar una parte del agua contenida en la membrana como se ha descrito en el artículo "Isothermal Cold Start of Polymer Electrolyte Fuel Cells" de Tajiri et al., publicado en 2007 en el "Journal of The Electrochemical Society", Vol. 154 P. B147 a B152. Sin embargo, el nivel de humedad a conseguir es arbitrario.

Objeto de la invención

El objetivo de la invención consiste en adaptar el procedimiento de almacenamiento de una pila de combustible en función de la temperatura a la que debe almacenarse la pila, permitiendo de este modo una puesta en marcha de nuevo óptima de la pila de combustible.

Este objetivo se alcanza debido a que, después de una primera fase de calibrado de una membrana de referencia, mediante resonancia magnética nuclear, para obtener una curva de evolución de la carga de agua máxima de la membrana en función de la temperatura de la membrana, y una segunda fase de calibrado de una pila patrón, para obtener una relación entre la resistencia eléctrica de la pila patrón, la carga de agua de su membrana y su temperatura, el procedimiento comprende, en cada fase de almacenamiento de la pila a utilizar para una temperatura de secado dada, las siguientes etapas sucesivas:

- la determinación de una temperatura de almacenamiento,
- la determinación, a partir de dicha curva de evolución, de una carga de agua de almacenamiento que corresponde a la temperatura de almacenamiento,
- la determinación, a partir de dicha relación, de un valor de resistencia de secado de la pila a almacenar correspondiente a la temperatura de secado y a la carga de agua de almacenamiento,
- el secado de la pila de combustible a la temperatura de secado hasta que la resistencia eléctrica en los bornes de la pila a almacenar sea igual a dicho valor de la resistencia de secado,
- el enfriamiento de la pila hasta la temperatura de almacenamiento,
- el almacenamiento de la pila de combustible a la temperatura de almacenamiento.

Según una realización de la invención, la segunda fase de calibrado comprende mediciones de la resistencia eléctrica de la pila patrón para una pluralidad de valores de la carga de agua y de temperaturas de calibrado diferentes, comprendiendo cada medición de la resistencia las siguientes etapas sucesivas:

- la determinación, a partir de la curva de evolución, de la carga de agua a conseguir,
- 5 - la inyección de al menos un gas neutro humidificado en el ánodo y/o el cátodo,
- la puesta a la temperatura de calibrado de la pila patrón,
- el mantenimiento de la inyección del gas neutro hasta una estabilización de la resistencia eléctrica de la pila patrón y hasta la obtención de un voltaje nulo en circuito abierto,
- el mantenimiento de la inyección del gas neutro a dicha resistencia estabilizada durante un periodo predeterminado, la detención de la inyección del gas neutro y el registro de la resistencia de la pila correspondiente a dicha carga de agua y a la temperatura patrón correspondiente.

Breve descripción de los dibujos

Otras ventajas y características aparecerán más claras a partir de la siguiente descripción de realizaciones particulares de la invención que se dan como ejemplos no limitantes y se representan en los dibujos adjuntos, en los que:

- La figura 1 ilustra esquemáticamente una vista en corte de una pila de combustible según la técnica anterior.
- La figura 2 ilustra esquemáticamente una curva de evolución de la carga de agua máxima de la membrana de una pila de combustible en función de su temperatura.
- La figura 3 representa curvas que ilustran la relación entre la resistencia eléctrica de una pila de combustible en función de su carga de agua y de su temperatura, establecida gracias a un calibrado de la pila de combustible.
- La figura 4 ilustra esquemáticamente diferentes etapas del procedimiento de secado de una pila de combustible para un almacenamiento a -20 °C.

Descripción de una realización preferida

Como se ilustra en la figura 1, una pila de combustible comprende al menos una célula elemental 1 provista de un ensamblaje de membrana/electrodos 2, en el que una membrana 3 está situada entre un ánodo 4 y un cátodo 5. La célula elemental también puede comprender placas distribuidoras 6a y 6b provistas de canales 7a y 7b unidos a los electrodos y que pondrán a un comburente y un combustible en contacto con los electrodos.

Durante el almacenamiento de una pila de combustible a una temperatura negativa, es importante secar esta última para limitar el fenómeno de desorción descrito en la técnica anterior antes de enfriar la pila de combustible de su temperatura de funcionamiento T_f a su temperatura de almacenamiento T_s .

El procedimiento de almacenamiento de la pila de combustible comprende en primer lugar dos fases de calibrado por un lado de una membrana de referencia y, por otro lado, de una pila patrón. La pila patrón es una pila representativa de las pilas de combustible del mismo tipo, que se producen en masa según un mismo diseño. La membrana de referencia es representativa de la membrana utilizada en la pila a almacenar.

En la primera fase de calibrado, la carga de agua λ , de una membrana de referencia en función de la temperatura se determina mediante resonancia magnética nuclear (RMN), por ejemplo colocando la membrana de referencia en una recinto apropiado. La curva de evolución de la carga de agua máxima λ_{max} en la membrana se ilustra en la figura 2 en función de la temperatura T. Esta carga de agua máxima, prácticamente constante cuando la temperatura es positiva, disminuye con la temperatura cuando ésta se vuelve negativa. La carga de agua máxima λ_{max} corresponde a la cantidad máxima de agua en forma líquida presente en la membrana a una temperatura dada. La medición mediante RMN permite medir la cantidad de agua líquida mediante la cantidad de átomos de hidrógeno.

A título de ejemplo, para una membrana NAFION® de peso equivalente ("EW") de 1100 g/eq, para temperaturas que van hasta -50 °Celsius y en función de la carga de agua inicial a 20 °C, la relación entre la carga de agua máxima λ_{max} y la temperatura T comprendida entre 0 y -50 °C corresponde a la ecuación:

$$\lambda_{\max} = \frac{1}{(0,07 - 0,00274T - 4,15 \cdot 10^{-5}T^2 - 2,24 \cdot 10^{-7}T^3)} \quad (1)$$

Para evitar la desorción del agua contenida en la membrana durante el enfriamiento de la pila de combustible, de una temperatura de funcionamiento Tf a una temperatura de almacenamiento Ts, la carga de agua de la membrana debe ser, antes de enfriamiento, inferior o igual a la carga de agua máxima $\lambda_{\max}(Ts)$ correspondiente a una temperatura de almacenamiento Ts dada. Este valor puede determinarse a partir de la curva de evolución obtenida previamente y se conseguirá mediante el secado de la membrana realizado a una temperatura de secado Ta, preferentemente inferior o igual a la temperatura de funcionamiento Tf.

La carga de agua de almacenamiento λ_s correspondiente a la temperatura de almacenamiento puede ser igual a la carga de agua máxima $\lambda_{\max}(Ts)$ determinada a partir de la curva de evolución.

10 Según una realización de la invención, la carga de agua de almacenamiento λ_s puede tener en cuenta la cantidad de agua presente, en forma de vapor, en los canales de las placas distribuidoras de los reactivos. En efecto, esta agua en forma de vapor es susceptible de condensarse durante el enfriamiento a la temperatura de almacenamiento Ts de la pila de combustible. La carga de agua de almacenamiento a conseguir antes del almacenamiento, se obtiene entonces mediante la resolución de la inecuación

$$\lambda_s \leq \lambda_{\max}(Ts) - \Delta\lambda(Ta, Ts, \lambda_s) \quad (2)$$

15

en la que la diferencia $\Delta\lambda$, que depende de la temperatura de secado, de la temperatura de almacenamiento y de la carga de agua de almacenamiento, viene dada por

$$\Delta\lambda(Ta, Ts, \lambda_s) = \frac{\Delta C_{H_2O}(Ta, Ts, \lambda_s)EW}{\rho_{memb}} \quad (3)$$

En esta inecuación, ρ_{memb} corresponde a la masa volúmica de la membrana seca (kg/m^3) y EW corresponde a la masa equivalente de la membrana en kilogramos de membrana por mol de portadores de carga. $\Delta C_{H_2O}(Ta, Ts, \lambda_s)$ es la variación de concentración de agua en la membrana durante el enfriamiento de la temperatura de secado Ta a la temperatura de almacenamiento Ts. Esta variación es generada por la condensación del vapor aún presente en los canales después del secado (moles de moléculas de agua por m^3 de membrana). Viene dada por:

20

$$\Delta C_{H_2O}(Ta, Ts, \lambda_s) = \left(\frac{P_v(Ta, \lambda_s)}{R \times Ta} - \frac{P_{sat}(Ts)}{R \times Ts} \right) \times \frac{V_{canales}}{V_{memb}} \quad (4)$$

25 donde $V_{canales}$ corresponde al volumen de los canales de las placas distribuidoras de los reactivos en contacto con el ensamblaje de membrana/electrodos de una célula elemental, en m^3 y V_{memb} corresponde al volumen de la membrana de una célula elemental, en m^3 . Las temperaturas Ta y Ts se expresan en Kelvin. R corresponde a la constante de los gases perfectos (8,315 J/mol K). $P_{sat}(Ts)$ corresponde a la presión de saturación (en Pa) a la temperatura mínima de almacenamiento de la pila, estando T expresada en Kelvin, dado por

$$\ln(P_{sat}(T)) = 23,1961 - \left(\frac{3816,44}{-46,13 + T} \right) \quad (5)$$

30

en el ámbito de temperatura comprendido entre 20 °C y 90 °C. $P_v(Ta, \lambda_s)$ corresponde a la presión de vapor, después

del secado, en el volumen de los canales de las placas distribuidoras de los reactivos en contacto con el ensamblaje de membrana/electrodos de una célula elemental. Para una membrana en equilibrio con el vapor ambiental, su carga de agua puede escribirse en la forma

$$\lambda = f(HR(T), T) \quad (6)$$

5 La ecuación (6) es relativamente bien conocida para una membrana de NAFION®, particularmente del artículo "Transport in polymer-Electrolyte Membranes" de Weber y Newman, publicado en 2004 en el "Journal of Electrochemical Society" Vol. 151 (2), páginas A311-A326. La figura 2 de ese documento ilustra el comportamiento general en función de la temperatura. En la ecuación (6), HR corresponde a la humedad relativa, definida por

$$HR(T) = \frac{P_v}{P_{sat}(T)} \quad (7)$$

10 La ecuación (6) puede, mediante la introducción de la ecuación 7, escribirse en la forma

$$P_v(Ta, \lambda_s) = g(P_{sat}(Ta), Ta, \lambda_s) \quad (8)$$

En la segunda fase de calibrado, la pila patrón, que comprende preferentemente la membrana de referencia (o una membrana equivalente) utilizada para las mediciones mediante RMN, permite establecer una ley empírica que da la relación entre la resistencia eléctrica de la pila patrón, su temperatura T y su carga de agua λ . La resistencia eléctrica de la pila patrón puede ser la resistencia medida en los bornes de la pila de combustible o en los bornes de una célula elemental.

En efecto, la resistencia eléctrica de una pila de combustible Rp o de una célula elemental Rc es la suma de las siguientes resistencias en serie:

- la resistencia Rm de la membrana, debida al transporte de las cargas iónicas
- 20 - la resistencia R_{mat}, debida al transporte de las cargas electrónicas a través de los materiales conductores utilizados para realizar los electrodos
- las resistencias de contacto R_{contacto}, debidas a los contactos entre diversos materiales transportadores de carga que pueden estar presentes en la pila o la célula elemental.

La resistencia Rm(λ , T) de la membrana depende de su carga de agua λ y de su temperatura T. Las resistencias de contacto R_{contacto}(λ , T) están esencialmente en función de las fuerzas de prensado entre las capas de los diferentes materiales y varían con la temperatura de los materiales (dilatación) y la carga de agua de la membrana (hinchado de la membrana). La resistencia de los materiales R_{mat}(T) conductores electrónicos está, en cuanto a sí, ligeramente influida por la temperatura.

La resistencia eléctrica de una pila, o de una célula elemental, está por lo tanto, directamente en función de la carga de agua λ y de la temperatura T. La medición de la resistencia en los bornes de la pila o de la célula elemental y el conocimiento de la relación Rp(λ , T) o Rc(λ , T) permite determinar la carga de agua λ para una temperatura y una medición de resistencia dada.

Para obtener la relación Rp(λ , T) o Rc(λ , T), la segunda fase de calibrado de la pila patrón comprende mediciones de la resistencia eléctrica de la pila patrón para una pluralidad de valores de carga de agua, a diferentes temperaturas de calibrado Te, situadas preferentemente entre 20 °C y 90 °C. Cada medición de la resistencia comprende las siguientes etapas sucesivas:

- la determinación, a partir de la curva de evolución, de la carga de agua λ a conseguir. Este valor puede comprender los elementos correctivos definidos anteriormente (ecuación 2) para tener en cuenta el agua en forma de vapor todavía presente en los canales 7a y 7b,

- la inyección de al menos un gas neutro humidificado en el ánodo 4 y/o el cátodo 5, preferentemente por medio de los canales 7a y 7b de las placas de distribución, para secar la pila patrón,
- la puesta a la temperatura de calibrado T_e de la pila patrón,
- el mantenimiento de la inyección del gas neutro hasta una estabilización de la resistencia eléctrica de la pila patrón y hasta la obtención de un voltaje nulo en circuito abierto,
- el mantenimiento de la inyección del gas neutro a dicha resistencia estabilizada durante un periodo predeterminado, la detención de la inyección del gas neutro y el registro de la resistencia de la pila correspondiente a la carga de agua λ y a la temperatura patrón T_e correspondiente.

Es posible que, al final de la segunda fase de calibrado definida anteriormente, la resistencia medida no sea estable, sino que disminuya después de la detención de la inyección del gas neutro. Esta disminución puede deberse a que el agua líquida ha quedado atrapada en poros muy pequeños de los electrodos. Este agua residual rehidrata entonces la membrana después de la detención de los gases. En esta situación, es preciso reanudar el secado de la pila de combustible a partir de la segunda etapa de la segunda fase de calibrado (inyección de un gas neutro).

Preferentemente, el gas neutro humidificado tiene una humedad relativa que depende del valor de la carga de agua λ a conseguir como se ha visto anteriormente en el artículo de Tajiri. La humedad relativa también puede depender de la temperatura patrón T_e (ecuación 6 anterior).

Preferentemente, el gas neutro humidificado utilizado es nitrógeno.

Preferentemente, la inyección del gas neutro humidificado se realiza a una presión lo más próxima posible a la presión atmosférica. El valor de los caudales de inyección del gas tiene poca importancia y solamente afecta a la duración del secado. Ventajosamente, una velocidad superior a 5 m/s en los canales es un buen compromiso.

La inyección del gas neutro puede mantenerse durante aproximadamente 3 horas después de la estabilización de la resistencia. Este mantenimiento de la inyección permite, entre otras cosas, evacuar las moléculas de agua atrapadas en los poros de los electrodos para evitar la rehidratación de la membrana, así como el deterioro de los electrodos cuando la temperatura de la pila se vuelve negativa.

La segunda fase de calibrado permite, por ejemplo, establecer las curvas de la evolución de la resistencia en función de la temperatura y de la carga de agua λ (figura 3). La figura 3 ilustra tres curvas representativas de la evolución de la resistencia en función de la carga de agua para las temperaturas de 20 °C, 40 °C y 80 °C.

Una vez que se han realizado las dos fases de calibrado, puede determinarse una resistencia de almacenamiento para todas las pilas de combustible cuyo diseño sea similar a la pila patrón y que se almacenarán a temperaturas negativas. Cada vez que una pila de combustible deba almacenarse, la fase de almacenamiento de la pila a utilizar comprende, para una temperatura de secado dada T_a , las siguientes etapas sucesivas:

- la determinación de una temperatura de almacenamiento T_s ,
- la determinación, a partir de la curva de evolución de la carga máxima de agua en función de la temperatura $\lambda(T_s)$ obtenida mediante RMN, de una carga de agua de almacenamiento λ_s correspondiente a la temperatura de almacenamiento T_s . Esta carga de agua de almacenamiento λ_s es, preferentemente, inferior o igual a la carga de agua máxima λ_{max} obtenida gracias a la curva de evolución y, ventajosamente, tiene en cuenta las correcciones que dependen de la cantidad de agua en forma de vapor presente en los canales de las placas distribuidoras de los reactivos según la ecuación (2) anterior,
- la determinación, a partir de la relación entre la resistencia eléctrica de la pila patrón, de un valor de resistencia de secado R_a de la pilas correspondiente a la temperatura de secado T_a y de la carga de agua de almacenamiento λ_s . Este valor de resistencia de secado R_s se determina a partir de las curvas establecidas durante la segunda fase de calibrado (figura 3),
- el secado P1 de la pila de combustible a la temperatura T_a hasta que la resistencia eléctrica en los bornes de la pila sea igual a dicho valor de la resistencia de secado R_a ,
- el enfriamiento P2 hasta la temperatura de almacenamiento,

y a continuación el almacenamiento de la pila de combustible a la temperatura de almacenamiento T_s .

Como ejemplo, para una pila de 220 cm² de superficie activa cuyos ensamblajes de membrana/electrodos contienen una membrana NAFION® 112, con volúmenes de canales de distribución de 53 cm² por placa distribuidora, gases a

una temperatura de secado T_a de 50 °C y una temperatura de almacenamiento T_s de -20 °C, se obtienen una $\lambda_{\max}(-20 \text{ °C}) = 9,09$ y $\Delta\lambda(50 \text{ °C}, -20 \text{ °C}) = 0,18$, es decir una carga de agua de almacenamiento correspondiente $\lambda_s \leq 8,91$. Un secado de la membrana por encima de 8,91 provoca una desorción de la membrana durante el enfriamiento a la temperatura de almacenamiento, mientras que un secado por debajo de 8,91 aumenta el consumo energético durante el secado y la puesta en marcha en frío de la pila de combustible se degrada. Además un secado demasiado severo también puede causar degradaciones irreversibles.

En el ejemplo particular ilustrado en la figura 4, la temperatura de secado T_a de la pila de combustible es de 50 °C, la temperatura de almacenamiento es de -20 °C y la carga de agua máxima correspondiente es $\lambda_{\max}(-20 \text{ °C}) = 9,09$. La pila de combustible se seca entonces durante la fase de secado P1 como se ha definido anteriormente hasta que la resistencia eléctrica en los bornes de la pila sea igual a la resistencia de secado $R_a(\lambda_s, T_a)$ donde $\lambda_s = \lambda_{\max}$. Una vez seca, la pila de combustible puede enfriarse durante una fase de enfriamiento P2 hasta su temperatura de almacenamiento T_s , es decir hasta la temperatura predefinida de -20 °C.

El procedimiento de almacenamiento y sus variantes descritas anteriormente pueden implementarse, como ejemplo, en la industria del automóvil. De manera general, el procedimiento se refiere a todas las pilas de combustible con membrana polimérica sólida o con membrana de intercambio de protones susceptible de evolucionar en un entorno que las conduce en fase de detención a temperaturas inferiores a 0 °C.

Este procedimiento garantiza la no desorción del agua en la membrana durante su enfriamiento, evitando de este modo la degradación de los electrodos. Limita el consumo energético durante la fase de secado P1 y permite obtener un rendimiento máximo de la pila al secarla de forma óptima. La invención suprime el riesgo de degradaciones inducidas por un secado demasiado fuerte de la pila y es aplicable sea cual sea el método de secado utilizado y sea cual sea la temperatura seleccionada de la pila durante la fase de secado.

El procedimiento anterior puede aplicarse a pilas que comprenden ensamblajes de membrana/electrodos con todo tipo de membrana, a condición de que la curva de evolución de la carga de agua en función de la temperatura así como la relación $\lambda = f(HR, T)$ sean conocidas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de almacenamiento de una pila de combustible que comprende al menos una célula elemental (1) provista de un ensamblaje de membrana/electrodos (2) en el que una membrana se sitúa entre un ánodo (4) y un cátodo (5), procedimiento **caracterizado porque**, después de una primera fase de calibrado de una membrana de referencia, mediante resonancia magnética nuclear, para obtener una curva de evolución de la carga de agua máxima ($\lambda_{max}(T)$) de la membrana en función de la temperatura de la membrana, y una segunda fase de calibrado de una pila patrón, para obtener una relación entre la resistencia eléctrica de la pila patrón, la carga de agua (λ) de su membrana y su temperatura (T), el procedimiento comprende, en cada fase de almacenamiento de la pila de combustible a utilizar para una temperatura de secado (T_a) dada, las siguientes etapas sucesivas:
 - 5 - la determinación de una temperatura de almacenamiento (T_s),
 - la determinación, a partir de dicha curva de evolución, de una carga de agua de almacenamiento (λ_s) correspondiente a la temperatura de almacenamiento (T_s),
 - la determinación, a partir de dicha relación, de un valor de resistencia de secado $R_a(\lambda_s, T_a)$ de la pila de combustible a almacenar correspondiente a la temperatura de secado y a la carga de agua de almacenamiento,
 - 15 - el secado de la pila de combustible a la temperatura de secado (P1) hasta que la resistencia eléctrica en los bornes de la pila de combustible a almacenar sea igual a dicho valor de la resistencia de secado,
 - el enfriamiento de la pila de combustible hasta la temperatura de almacenamiento (P2),
 - 20 - el almacenamiento de la pila de combustible a la temperatura de almacenamiento (T_s).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la segunda fase de calibrado comprende mediciones de la resistencia eléctrica de la pila patrón para una pluralidad de valores de la carga de agua (λ) y de temperaturas de calibrado (T_e) diferentes, comprendiendo cada medición de la resistencia las siguientes etapas sucesivas:
 - 25 - la determinación, a partir de la curva de evolución, de la carga de agua (λ) a conseguir,
 - la inyección de al menos un gas neutro humidificado en el ánodo (4) y/o el cátodo (5),
 - la puesta a la temperatura de calibrado (T_e) de la pila patrón,
 - el mantenimiento de la inyección del gas neutro hasta una estabilización de la resistencia eléctrica de la pila patrón y hasta la obtención de un voltaje nulo en circuito abierto,
 - 30 - el mantenimiento de la inyección del gas neutro a dicha resistencia estabilizada durante un periodo predeterminado, la detención de la inyección del gas neutro y el registro de la resistencia de la pila patrón correspondiente a dicha carga de agua y a la temperatura patrón (T_e) correspondiente.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** la humedad relativa del gas neutro humidificado se determina a partir de la temperatura de calibrado (T_e) y de la carga de agua correspondiente.
- 35 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 y 3, **caracterizado porque** la temperatura de calibrado (T_e) está comprendida entre 20 °C y 90 °C.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la membrana (3) de la pila de combustible es una membrana Nafion®.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizado porque** el gas neutro utilizado durante la segunda fase de calibrado es nitrógeno.
- 40 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4 ó 6, **caracterizado porque** el gas neutro humidificado circula a una velocidad superior a 5 m/s y una presión cercana a la presión atmosférica en al menos un canal (7a, 7b) situado en una placa distribuidora (6a, 6b) y conectado al cátodo o al ánodo.

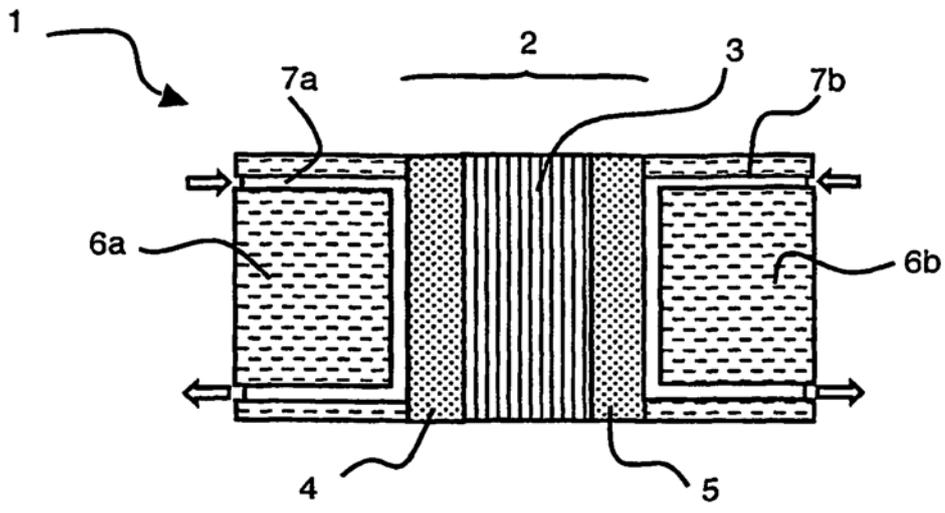


Figura 1 (Técnica anterior)

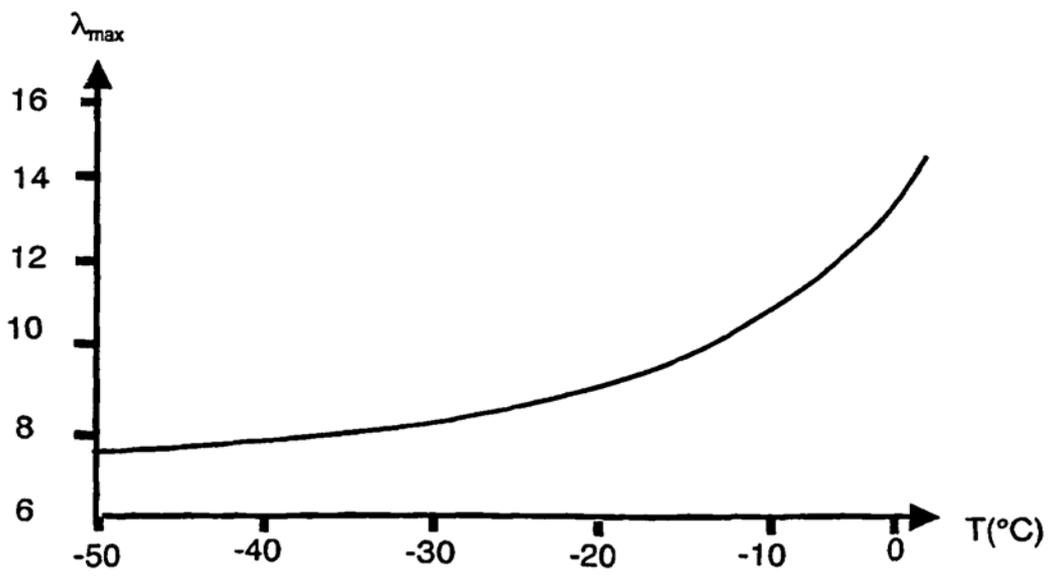


Figura 2

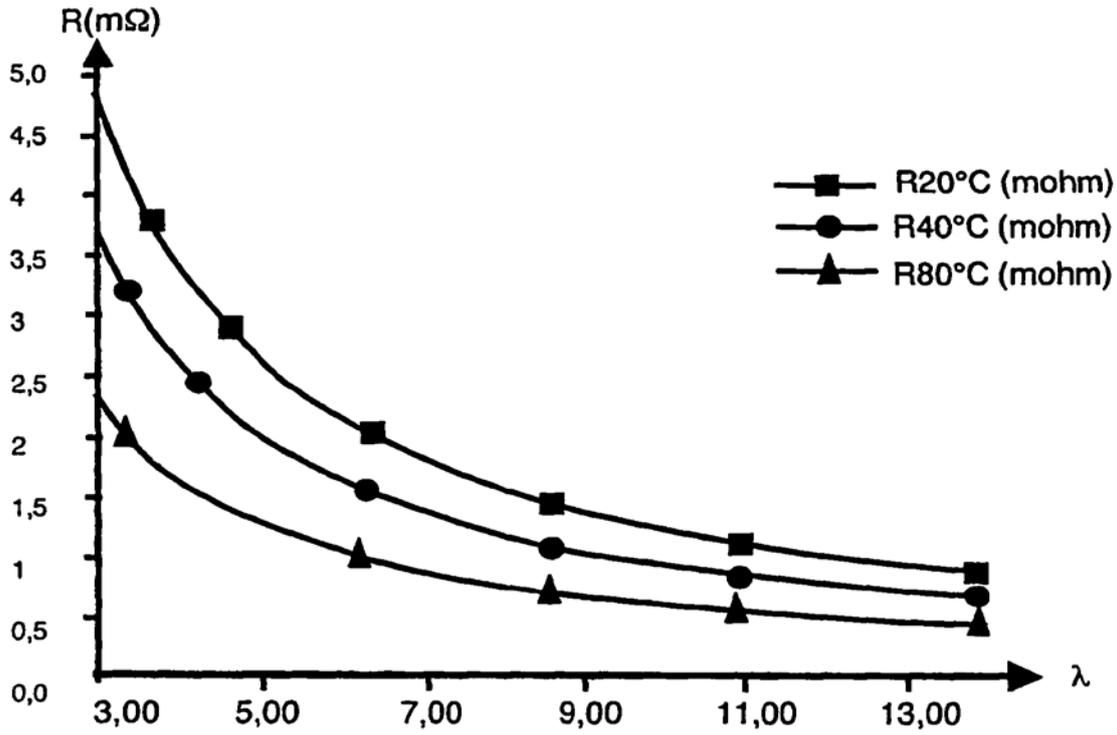


Figura 3

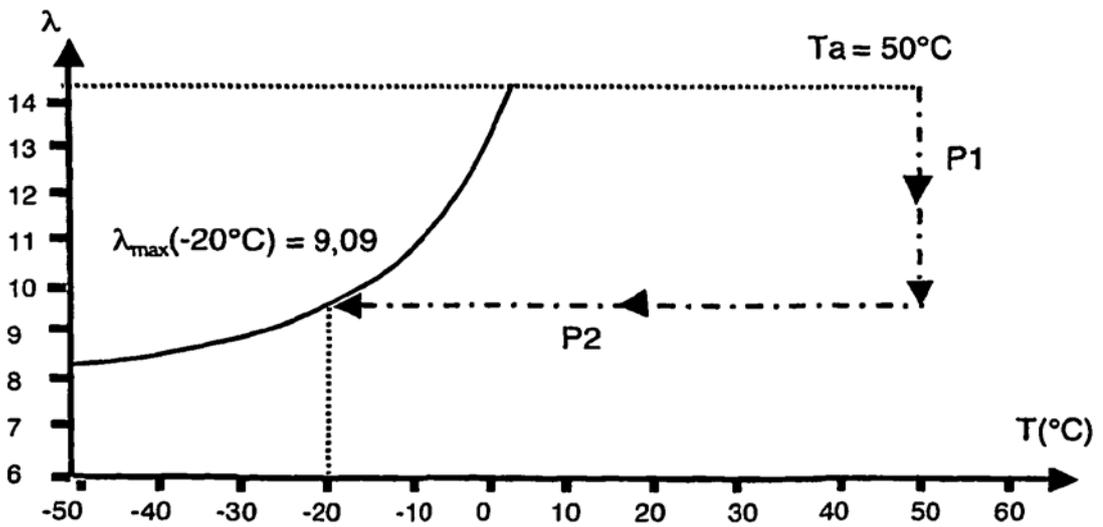


Figura 4