

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



(43) Date de la publication internationale
5 novembre 2009 (05.11.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/133274 A2

- (51) Classification internationale des brevets : *H01M 8/04* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2009/000377
- (22) Date de dépôt international : 31 mars 2009 (31.03.2009)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 0801846 3 avril 2008 (03.04.2008) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 25, rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PINTON, Eric [FR/FR]; 2, allée Charles Loupot, F-38130 Echirolles (FR). FOURNERON, Yannick [FR/FR]; 465, route de Montcet, F-01660 Vandeins (FR). GUILLERMO, Armel [FR/FR]; 30, rue du Bois Mentel, F-38400 St Martin d'Hères (FR).
- (74) Mandataires : HECKÉ, Gérard et al.; Cabinet Hecke, 10, rue d'Arménie - Europole, BP 1537, F-38025 Grenoble Cedex 1 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR STORING A FUEL CELL AT A NEGATIVE TEMPERATURE

(54) Titre : PROCEDE DE STOCKAGE D'UNE PILE A COMBUSTIBLE A TEMPERATURE NEGATIVE

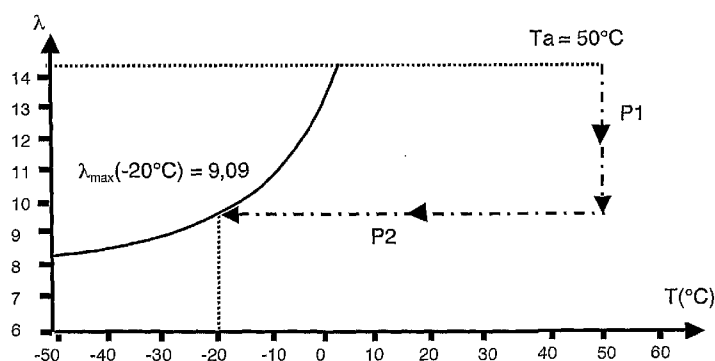


Figure 4

(57) Abstract : The invention relates to a method for storing a fuel cell, that comprises a first phase of calibrating a reference membrane by nuclear magnetic resonance in order to obtain an evolution curve of the maximal water load ($\lambda_{\max}(T)$) of the fuel cell membrane based on the temperature of the membrane (3), and a second step of calibrating a standard cell in order to obtain a relation between the electric resistance of the standard cell, the water load (λ) of its membrane and its temperature (T). The method further comprises a drying phase that depends on the two calibration phases.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2009/133274 A2



Publiée :

- *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)*

Le procédé de stockage d'une pile à combustible comporte une première phase d'étalonnage d'une membrane de référence, par résonance magnétique nucléaire, pour obtenir une courbe d'évolution de la charge en eau maximale ($\lambda_{\max}(T)$) de la membrane de la pile à combustible en fonction de la température de la membrane (3), et une deuxième phase d'étalonnage d'une pile étalon, pour obtenir une relation entre la résistance électrique de la pile étalon, la charge en eau (λ) de sa membrane et sa température (T). Le procédé comporte ensuite une phase d'assèchement dépendante des deux phases d'étalonnage.

Procédé de stockage d'une pile à combustible à température négative

5 **Domaine technique de l'invention**

L'invention est relative à un procédé de stockage d'une pile à combustible comportant au moins une cellule élémentaire munie d'un assemblage membrane/électrodes dans lequel une membrane est située entre une anode
10 et une cathode.

15 **État de la technique**

Une pile à combustible est un empilement comportant au moins une cellule élémentaire dans laquelle a lieu une réaction électrochimique entre deux réactifs qui sont introduits de manière continue. Une cellule élémentaire est
20 composée d'un assemblage membrane/électrodes dans lequel la membrane est située entre une anode et une cathode. L'assemblage est classiquement disposé entre des plaques de distribution comportant des canaux d'acheminement des réactifs. La membrane, en polymère solide, est un conducteur ionique (électrolyte), par exemple composé de résine perfluoro-sulfonée solide comme le NAFION® commercialisé par la société Dupont.
25

Pour obtenir des performances optimales d'une pile à combustible, la membrane de chaque cellule élémentaire doit contenir une quantité d'eau proche de la saturation. Pendant les phases d'arrêt ou de stockage d'une pile
30 à combustible en hiver, l'eau liquide dans le cœur de la pile peut geler. Comme décrit dans l'article « Water sorption-desorption in Nafion®

membranes at low temperature, probed by micro X-Ray diffraction », de Pineri et al., publié en 2007 dans le « Journal of Power Sources », Vol. 172, P. 587 à 596, lors du refroidissement de la pile à combustible à des températures négatives, l'eau dans la membrane de chaque cellule
5 élémentaire désorbe avec le refroidissement et forme des cristaux de glace à la surface externe de la membrane et au niveau des électrodes. La structure tétraédrique présente dans l'eau liquide se fige lors du refroidissement pour former un solide cristallin. Cette nouvelle structure requiert un volume plus élevé que celui de l'eau liquide et peut engendrer des dégradations
10 irréversibles dans les électrodes. De plus, lors d'un démarrage à des températures négatives, la glace peut limiter l'accès des gaz aux sites catalytiques de la pile et donc limiter ses performances.

Afin de limiter les problèmes de désorption, des techniques d'assèchement
15 de la membrane ont été proposées. La technique la plus couramment utilisée consiste à purger la pile à combustible avec un gaz sec. Une autre technique, plus douce, consiste à purger la pile à combustible avec un gaz humidifié, afin d'évacuer une partie de l'eau contenue dans la membrane
20 comme cela est décrit dans l'article « Isothermal Cold Start of Polymer Electrolyte Fuel Cells » de Tajiri et al., publié en 2007 dans le « Journal of The Electrochemical Society », Vol. 154 P. B147 à B152. Cependant le niveau d'humidité à atteindre est arbitraire.

25 **Objet de l'invention**

Le but de l'invention consiste à adapter le procédé de stockage d'une pile à combustible en fonction de la température à laquelle la pile doit être stockée, permettant ainsi un redémarrage optimal de la pile à combustible.

Ce but est atteint par le fait que, après une première phase d'étalonnage d'une membrane de référence, par résonance magnétique nucléaire, pour obtenir une courbe d'évolution de la charge en eau maximale de la membrane en fonction de la température de la membrane, et une deuxième phase d'étalonnage d'une pile étalon, pour obtenir une relation entre la résistance électrique de la pile étalon, la charge en eau de sa membrane et sa température, le procédé comporte, à chaque phase de stockage de la pile à utiliser pour une température d'assèchement donnée, les étapes successives suivantes :

- 5 - la détermination d'une température de stockage,
- la détermination à partir de ladite courbe d'évolution, d'une charge en eau de stockage correspondant à la température de stockage,
- la détermination, à partir de ladite relation, d'une valeur de résistance d'assèchement de la pile à stocker correspondant à la température d'assèchement et à la charge en eau de stockage,
- 15 - l'assèchement de la pile à combustible à la température d'assèchement jusqu'à ce que la résistance électrique aux bornes de la pile à stocker soit égale à ladite valeur de la résistance d'assèchement,
- le refroidissement de la pile jusqu'à la température de stockage,
- 20 - le stockage de la pile à combustible à la température de stockage.

Selon un développement de l'invention, la deuxième phase d'étalonnage comporte des mesures de la résistance électrique de la pile étalon pour une pluralité de valeurs de la charge en eau et de températures d'étalonnage différentes, chaque mesure de la résistance comportant les étapes successives suivantes :

- 25 - la détermination, à partir de la courbe d'évolution, de la charge en eau à atteindre,
- l'injection d'au moins un gaz neutre humidifié à l'anode et/ou la cathode,
- 30 - la mise à la température d'étalonnage de la pile étalon,

- le maintien de l'injection du gaz neutre jusqu'à une stabilisation de la résistance électrique de la pile étalon et jusqu'à l'obtention d'une tension nulle en circuit ouvert,
- le maintien de l'injection du gaz neutre à ladite résistance stabilisée pendant une période prédéterminée, l'arrêt de l'injection du gaz neutre et l'enregistrement de la résistance de la pile correspondant à ladite charge en eau et à la température étalon correspondante.

10

Description sommaire des dessins

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés, dans lesquels :

La figure 1 illustre schématiquement une vue en coupe d'une pile à combustible selon l'art antérieur.

La figure 2 illustre schématiquement une courbe d'évolution de la charge en eau maximale de la membrane d'une pile à combustible en fonction de sa température.

La figure 3 représente des courbes illustrant la relation entre la résistance électrique d'une pile à combustible en fonction de sa charge en eau et de sa température, établie grâce à un étalonnage de la pile à combustible.

La figure 4 illustre schématiquement différentes étapes du procédé d'assèchement d'une pile à combustible pour un stockage à -20°C.

30

Description d'un mode préférentiel de réalisation

Comme illustré à la figure 1, une pile à combustible comporte au moins une cellule élémentaire 1 munie d'un assemblage membrane/électrodes 2, dans lequel une membrane 3 est située entre une anode 4 et une cathode 5. La cellule élémentaire peut également comporter des plaques distributrices 6a et 6b munies de canaux 7a et 7b reliés aux électrodes et destinées à amener un comburant et un combustible en contact avec les électrodes.

Lors du stockage d'une pile à combustible à une température négative, il est important d'assécher cette dernière afin de limiter le phénomène de désorption décrit dans l'art antérieur avant de refroidir la pile à combustible de sa température de fonctionnement T_f à sa température de stockage T_s .

Le procédé de stockage de la pile à combustible comporte tout d'abord deux phases d'étalonnage d'une part d'une membrane de référence et d'autre part d'une pile étalon. La pile étalon est une pile représentative des piles à combustible de même type, qui sont produites en masse selon un même design. La membrane de référence est représentative de la membrane utilisée dans la pile à stocker.

Dans la première phase d'étalonnage, la charge en eau λ d'une membrane de référence en fonction de la température est déterminée par résonance magnétique nucléaire (RMN), par exemple en plaçant la membrane de référence dans une enceinte appropriée. La courbe d'évolution de la charge en eau maximale λ_{max} dans la membrane est illustrée à la figure 2 en fonction de la température T . Cette charge en eau maximale, sensiblement constante lorsque la température est positive, diminue avec la température lorsque celle-ci devient négative. La charge en eau maximale λ_{max} correspond à la quantité maximale d'eau sous forme liquide présente dans la membrane à

une température donnée. La mesure par RMN permet de mesurer la quantité d'eau liquide via la quantité d'atomes d'hydrogène.

5 À titre d'exemple, pour une membrane NAFION® de poids équivalent (« EW ») de 1100g/éq, pour des températures allant jusqu'à -50°Celsius et en fonction de la charge en eau initiale à 20°C, la relation entre la charge en eau maximale λ_{\max} et la température T comprise entre 0 et -50°C correspond à l'équation :

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

Pour éviter la désorption de l'eau contenue dans la membrane pendant le refroidissement de la pile à combustible, d'une température de fonctionnement Tf à une température de stockage Ts, la charge en eau de la membrane doit, avant refroidissement, être inférieure ou égale à la charge en eau maximale $\lambda_{\max}(Ts)$ correspondant à une température de stockage Ts donnée. Cette valeur peut être déterminée à partir de la courbe d'évolution préalablement obtenue et sera atteinte par l'assèchement de la membrane réalisé à une température d'assèchement Ta, de préférence inférieure ou égale à la température de fonctionnement Tf.

La charge en eau de stockage λ_s correspondant à la température de stockage peut être égale à la charge en eau maximale $\lambda_{\max}(Ts)$ déterminée à partir de la courbe d'évolution.

25 Selon un développement de l'invention, la charge en eau de stockage λ_s peut tenir compte de la quantité d'eau présente, sous forme de vapeur, dans les canaux des plaques distributrices des réactifs. En effet, cette eau sous forme de vapeur est susceptible de se condenser pendant le refroidissement à la température de stockage Ts de la pile à combustible. La charge en eau

de stockage à atteindre avant le stockage, est alors obtenue par la résolution de l'inéquation

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

5

dans laquelle la différence $\Delta\lambda$, dépendant de la température d'assèchement, de la température de stockage et de la charge en eau de stockage, est donnée par

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

10

Dans cette inéquation, ρ_{memb} correspond à la masse volumique de la membrane sèche (kg/m^3) et EW correspond à la masse équivalente de la membrane en kilogramme de membrane par mole de porteurs de charge. $\Delta C_{H_2O}(Ta, Ts, \lambda_s)$ est la variation de concentration en eau dans la membrane durant le refroidissement de la température d'assèchement Ta à la température de stockage Ts. Cette variation est générée par la condensation de la vapeur encore présente dans les canaux après assèchement (moles de molécules d'eau par m^3 de membrane). Elle est donnée par :

15

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

20

où V_{canaux} correspond au volume des canaux des plaques distributrices des réactifs au contact de l'assemblage membrane/électrodes d'une cellule élémentaire, en m^3 et V_{memb} correspond au volume de la membrane d'une cellule élémentaire, en m^3 . Les températures Ta et Ts sont exprimées en Kelvin. R correspond à la constante des gaz parfaits ($8,315 \text{ J/mole K}$). $P_{sat}(Ts)$ correspond à la pression de saturation (en Pa) à la température minimale de stockage de la pile, T étant exprimé en Kelvin, donné par

25

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

dans le domaine de température compris entre 20°C et 90°C. $P_v(Ta, \lambda s)$ correspond à la pression de vapeur, après assèchement, dans le volume des canaux des plaques distributrices des réactifs au contact de l'assemblage membrane/électrodes d'une cellule élémentaire. Pour une membrane en équilibre avec la vapeur environnante, sa charge en eau peut s'écrire sous la forme

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

L'équation (6) est relativement bien connue pour une membrane en NAFION®, notamment de l'article « Transport in polymer-Electrolyte Membranes » de Weber et Newman, publié en 2004 dans le « Journal of Electrochemical Society » Vol. 151(2), pages A311-A326. La figure 2 de ce document illustre le comportement général en fonction de la température. Dans l'équation (6), HR correspond à l'humidité relative, définie par

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

L'équation (6) peut, par l'introduction de l'équation 7, se mettre sous la forme

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

Dans la deuxième phase d'étalonnage, la pile étalon, de préférence comportant la membrane de référence (ou une membrane équivalente) utilisée pour les mesures par RMN, permet d'établir une loi empirique

donnant la relation entre la résistance électrique de la pile étalon, sa température T et sa charge en eau λ . La résistance électrique de la pile étalon peut être la résistance mesurée aux bornes de la pile à combustible ou aux bornes d'une cellule élémentaire.

5

En effet, la résistance électrique d'une pile à combustible R_p ou d'une cellule élémentaire R_c est la somme des résistances en série suivants :

- la résistance R_m de la membrane, due au transport des charges ioniques
- la résistance R_{mat} , due au transport des charges électroniques au travers
10 des matériaux conducteurs utilisés pour réaliser les électrodes
- les résistances de contact $R_{contact}$, dues aux contacts entre divers matériaux transporteurs de charge pouvant être présents dans la pile ou la cellule élémentaire.

15 La résistance $R_m(\lambda, T)$ de la membrane dépend de sa charge en eau λ et de sa température T . Les résistances de contact $R_{contact}(\lambda, T)$ sont essentiellement fonction des efforts de pressage entre les couches des différents matériaux et varient avec la température des matériaux (dilatation) et la charge en eau de la membrane (gonflement de la membrane). La
20 résistance des matériaux $R_{mat}(T)$ conducteurs électroniques est, quant à elle, légèrement influencée par la température.

La résistance électrique d'une pile, ou d'une cellule élémentaire, est donc directement fonction de la charge en eau λ et de la température T . La
25 mesure de la résistance aux bornes de la pile ou de la cellule élémentaire et la connaissance de la relation $R_p(\lambda, T)$ ou $R_c(\lambda, T)$ permet de déterminer la charge en eau λ pour une température et une mesure de résistance donnée.

Pour obtenir la relation $R_p(\lambda, T)$ ou $R_c(\lambda, T)$, la deuxième phase d'étalonnage
30 de la pile étalon comporte des mesures de la résistance électrique de la pile étalon pour une pluralité de valeurs de charge en eau λ , à différentes

températures d'étalonnage T_e , de préférence situées entre 20°C et 90°C. Chaque mesure de la résistance comporte les étapes successives suivantes :

- 5 - la détermination, à partir de la courbe d'évolution, de la charge en eau λ à atteindre. Cette valeur peut comporter les correctifs définis précédemment (équation 2) pour tenir compte de l'eau sous forme de vapeur encore présente dans les canaux 7a et 7b,
- 10 - l'injection d'au moins un gaz neutre humidifié à l'anode 4 et/ou la cathode 5, de préférence par l'intermédiaire des canaux 7a et 7b des plaques de distribution, pour assécher la pile à combustible,
- la mise à la température d'étalonnage T_e de la pile étalon,
- le maintien de l'injection du gaz neutre jusqu'à une stabilisation de la résistance électrique de la pile étalon et jusqu'à l'obtention d'une tension nulle en circuit ouvert,
- 15 - le maintien de l'injection du gaz neutre à ladite résistance stabilisée pendant une période prédéterminée, l'arrêt de l'injection du gaz neutre et l'enregistrement de la résistance de la pile correspondant à la charge en eau λ et à la température étalon T_e correspondante.

20 Il se peut qu'à la fin de la deuxième phase d'étalonnage définie ci-dessus la résistance mesurée ne soit pas stable, mais diminue après l'arrêt de l'injection du gaz neutre. Cette diminution peut être due au fait que de l'eau liquide est restée emprisonnée dans de très petits pores des électrodes. Cette eau résiduelle réhydrate alors la membrane après l'arrêt des gaz. Dans
25 cette situation, il faut reprendre l'assèchement de la pile à combustible à partir de la deuxième étape de la deuxième phase d'étalonnage (injection d'un gaz neutre).

De préférence, le gaz neutre humidifié a une humidité relative dépendant de
30 la valeur de la charge en eau λ à atteindre comme vu précédemment dans

l'article de Tajiri. L'humidité relative peut aussi dépendre aussi de la température étalon T_e (équation 6 ci-dessus).

De préférence, le gaz neutre humidifié utilisé est de l'azote.

5

De préférence, l'injection du gaz neutre humidifié est réalisée à une pression la plus proche possible de la pression atmosphérique. La valeur des débits d'injection du gaz a peu d'importance et joue seulement sur la durée d'assèchement. Avantageusement, une vitesse supérieure à 5m/s dans les canaux est un bon compromis.

10

L'injection du gaz neutre peut être maintenue pendant environ 3 heures après stabilisation de la résistance. Ce maintien de l'injection permet entre autre d'évacuer les molécules d'eau emprisonnées dans les pores des électrodes pour éviter la réhydratation de la membrane ainsi que la détérioration des électrodes lorsque la température de la pile devient négative.

15

La deuxième phase d'étalonnage permet, par exemple, d'établir des courbes de l'évolution de la résistance en fonction de la température et de la charge en eau λ (figure 3). La figure 3 illustre trois courbes représentatives de l'évolution de la résistance en fonction de la charge en eau pour les températures 20°C, 40°C et 80°C.

20

Une fois que les deux phases d'étalonnages ont été réalisées, une résistance de stockage peut être déterminée pour toutes les piles à combustible dont le design est similaire à la pile étalon et qui sont destinées à être stockées à des températures négatives. À chaque fois qu'une pile à combustible doit être stockée, la phase de stockage de la pile à utiliser comporte, pour une température d'assèchement donnée T_a les étapes successives suivantes :

25

30

- la détermination d'une température de stockage T_s ,

- la détermination à partir de la courbe d'évolution de la charge maximale en eau en fonction de la température $\lambda(T_s)$ obtenue par RMN, d'une charge en eau de stockage λ_s correspondant à la température de stockage T_s . Cette charge en eau de stockage λ_s est de préférence inférieure ou égale à la charge en eau maximale λ_{\max} obtenue grâce à la courbe d'évolution, et avantageusement tient compte des corrections dépendant de la quantité d'eau sous forme de vapeur présente dans les canaux des plaques distributrices des réactifs selon l'équation (2) ci-dessus,
 - la détermination, à partir de la relation entre la résistance électrique de la pile étalon d'une valeur de résistance d'assèchement R_a de la pile correspondant à la température d'assèchement T_a et de la charge en eau de stockage λ_s . Cette valeur de résistance d'assèchement R_s est déterminée à partir des courbes établies lors de la deuxième phase d'étalonnage (figure 3),
 - l'assèchement P1 de la pile à combustible à la température T_a jusqu'à ce que la résistance électrique aux bornes de la pile soit égale à ladite valeur de la résistance d'assèchement R_a ,
 - le refroidissement P2 jusqu'à la température de stockage,
- puis le stockage de la pile à combustible à la température de stockage T_s .

À titre d'exemple, pour une pile de 220cm^2 de surface active dont les assemblages membrane/électrodes contiennent une membrane NAFION® 112, avec des volumes de canaux de distribution de 53cm^2 par plaque distributrice, des gaz à une température d'assèchement T_a de 50°C et une température de stockage T_s de -20°C , il est obtenu un $\lambda_{\max}(-20^\circ\text{C}) = 9,09$ et $\Delta\lambda(50^\circ\text{C}, -20^\circ\text{C}) = 0,18$, soit une charge en eau de stockage correspondante $\lambda_s \leq 8,91$. Un assèchement de la membrane au-dessus de 8,91 provoque une désorption de la membrane lors du refroidissement à la température de stockage alors qu'un assèchement en dessous de 8,91 augmente les dépenses énergétiques lors de l'assèchement et le démarrage à froid de la

pile à combustible est dégradé. De plus un assèchement trop sévère peut aussi engendrer des dégradations irréversibles.

Dans l'exemple particulier illustré à la figure 4, la température d'assèchement
5 Ta de la pile à combustible est de 50°C, la température de stockage est de -20°C et la charge en eau maximale correspondante est $\lambda_{\max}(-20^\circ\text{C})=9,09$. La pile à combustible est alors asséchée pendant la phase d'assèchement P1 comme défini ci-dessus jusqu'à ce que la résistance électrique aux bornes de la pile soit égale à la résistance d'assèchement $R_a(\lambda_s, T_a)$ où $\lambda_s = \lambda_{\max}$. Une
10 fois asséchée, la pile à combustible peut être refroidie pendant une phase de refroidissement P2 jusqu'à sa température de stockage Ts, c'est-à-dire jusqu'à température prédéfinie de -20°C.

Le procédé de stockage et ses variantes décrites ci-dessus peuvent-être, à
15 titre d'exemple, mis en œuvre dans l'industrie automobile. De manière générale, le procédé concerne toutes les piles à combustible à membrane polymère solide ou à membrane échangeuse de protons susceptible d'évoluer dans un environnement les conduisant en phase d'arrêt à des températures inférieures à 0°C.

20 Ce procédé garantit la non désorption de l'eau dans la membrane pendant son refroidissement, évitant ainsi la dégradation des électrodes. Il limite les dépenses énergétiques pendant la phase d'assèchement P1 et permet d'obtenir une performance maximale de la pile en l'asséchant de manière
25 optimale. L'invention supprime le risque de dégradations induites par un assèchement trop fort de la pile et elle est applicable quelle que soit la méthode d'assèchement utilisée et quelle que soit la température choisie de la pile pendant la phase d'assèchement.

30 Le procédé ci-dessus peut s'appliquer à des piles comportant des assemblages membrane/électrodes avec tout type de membrane à condition

que la courbe d'évolution de la charge en eau en fonction de la température ainsi que la relation $\lambda=f(HR,T)$ soient connues.

Revendications

1. Procédé de stockage d'une pile à combustible comportant au moins une cellule élémentaire (1) munie d'un assemblage membrane/électrodes (2) dans lequel une membrane est située entre une anode (4) et une cathode (5), procédé caractérisé en ce que, après une première phase d'étalonnage d'une membrane de référence, par résonance magnétique nucléaire, pour obtenir une courbe d'évolution de la charge en eau maximale ($\lambda_{\max}(T)$) de la membrane en fonction de la température de la membrane, et une deuxième phase d'étalonnage d'une pile étalon, pour obtenir une relation entre la résistance électrique de la pile étalon, la charge en eau (λ) de sa membrane et sa température (T), le procédé comporte, à chaque phase de stockage de la pile à utiliser pour une température d'assèchement (T_a) donnée, les étapes successives suivantes :
- 15 - la détermination d'une température de stockage (T_s),
 - la détermination à partir de ladite courbe d'évolution, d'une charge en eau de stockage (λ_s) correspondant à la température de stockage (T_s),
 - la détermination, à partir de ladite relation, d'une valeur de résistance d'assèchement $R_a(\lambda_s, T_a)$ de la pile à stocker correspondant à la
 - 20 température d'assèchement et à la charge en eau de stockage,
 - l'assèchement de la pile à combustible à la température d'assèchement (P1) jusqu'à ce que la résistance électrique aux bornes de la pile à stocker soit égale à ladite valeur de la résistance d'assèchement,
 - le refroidissement de la pile jusqu'à la température de stockage (P2),
 - 25 - le stockage de la pile à combustible à la température de stockage (T_s).
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la deuxième phase d'étalonnage comporte des mesures de la résistance électrique de la pile étalon pour une pluralité de valeurs de la charge en eau (λ) et de
- 30 températures d'étalonnage (T_e) différentes, chaque mesure de la résistance comportant les étapes successives suivantes :

- la détermination, à partir de la courbe d'évolution, de la charge en eau (λ) à atteindre,
- l'injection d'au moins un gaz neutre humidifié à l'anode (4) et/ou la cathode (5),
- 5 - la mise à la température d'étalonnage (T_e) de la pile étalon,
- le maintien de l'injection du gaz neutre jusqu'à une stabilisation de la résistance électrique de la pile étalon et jusqu'à l'obtention d'une tension nulle en circuit ouvert,
- le maintien de l'injection du gaz neutre à ladite résistance stabilisée
- 10 pendant une période prédéterminée, l'arrêt de l'injection du gaz neutre et l'enregistrement de la résistance de la pile correspondant à ladite charge en eau et à la température étalon (T_e) correspondante.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'humidité relative du gaz neutre humidifié est déterminée à partir de la température d'étalonnage (T_e) et de la charge en eau correspondante.

15

4. Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que la température d'étalonnage (T_e) est comprise entre 20°C et 90°C.

20

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la membrane (3) de la pile à combustible est une membrane Nafion®.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que le gaz neutre utilisé pendant la deuxième phase d'étalonnage est de l'azote.

25

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le gaz neutre humidifié circule à une vitesse supérieure à 5m/s et une pression proche de la pression atmosphérique dans au moins un canal

30

(7a,7b) situé dans une plaque distributrice (6a,6b) et relié à la cathode ou à l'anode.

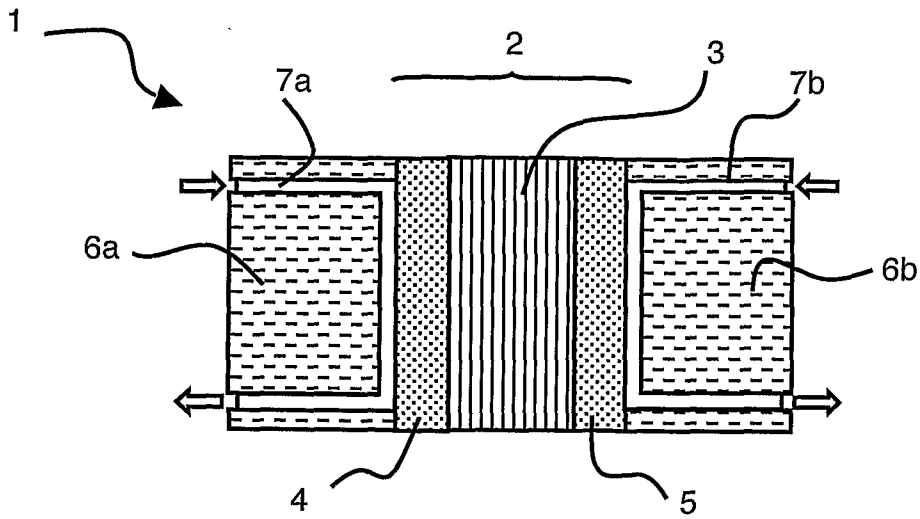


Figure 1 (Art antérieur)

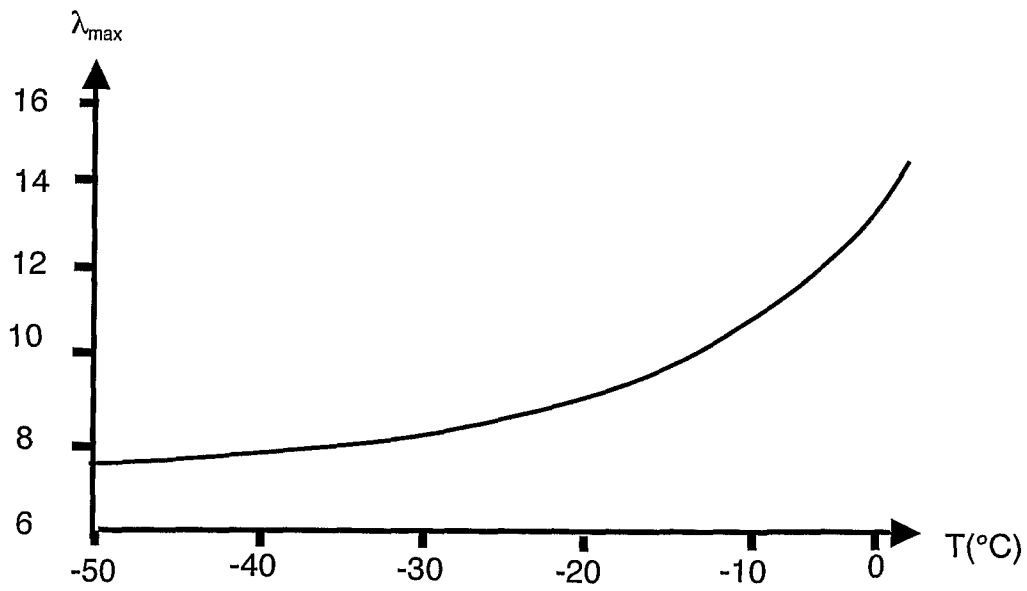


Figure 2

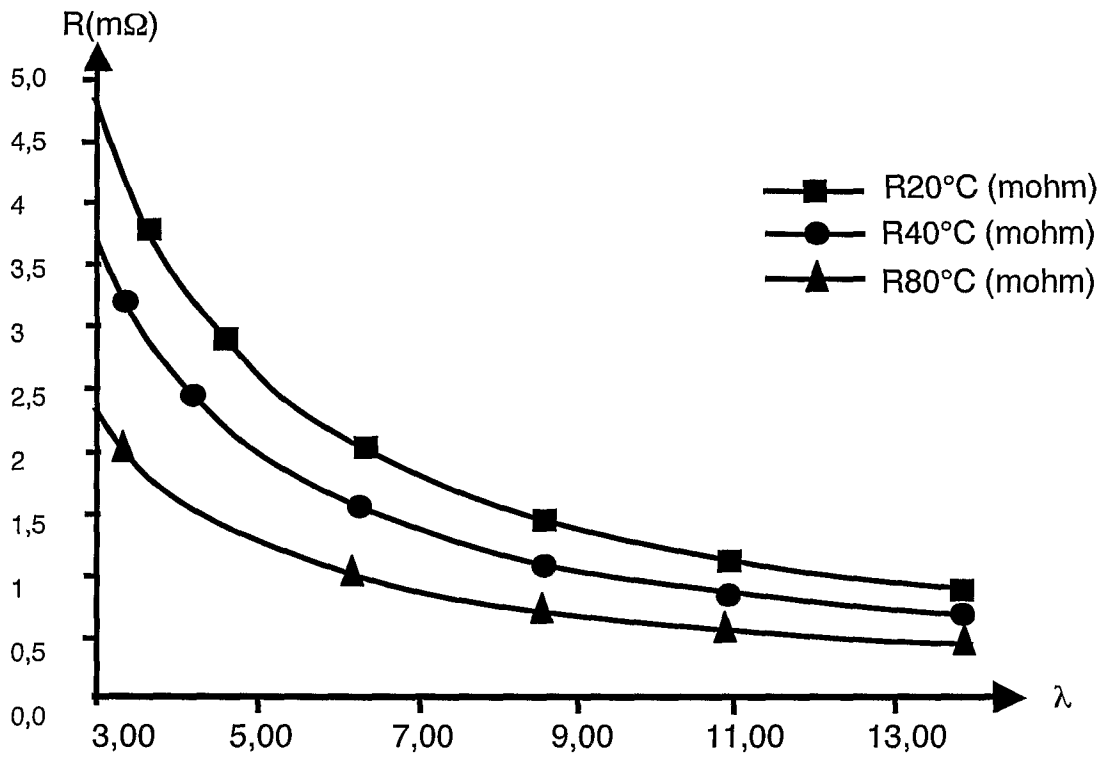


Figure 3

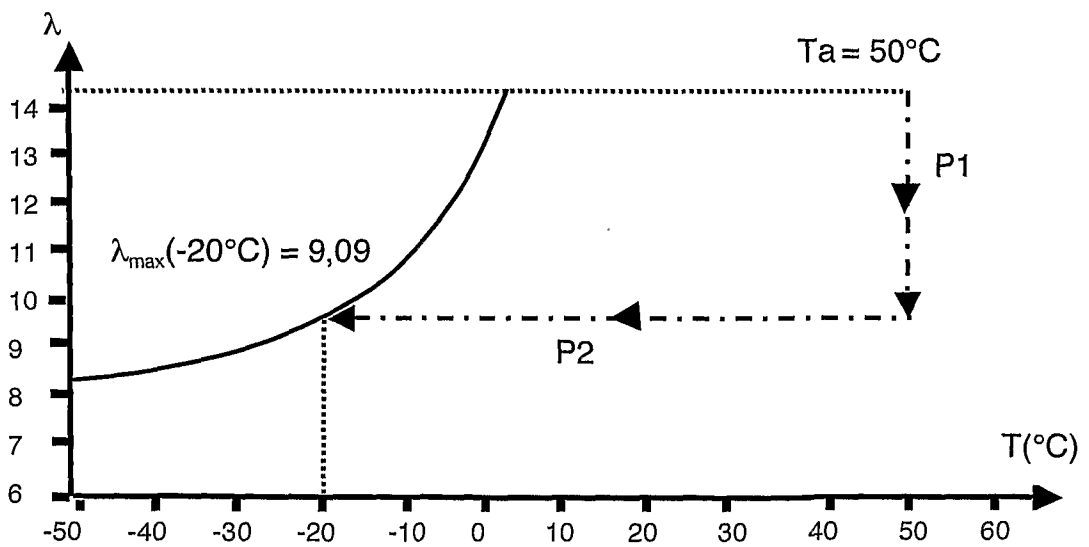


Figure 4