

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

3 069 961

②1 N° d'enregistrement national : 17 57528

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : H 01 M 8/026 (2016.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 04.08.17.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 08.02.19 Bulletin 19/06.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-  
sment public — FR.

⑦2 Inventeur(s) : PINTON ERIC et POIROT-CROUVE-  
ZIER JEAN-PHILIPPE.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-  
sment public.

⑦4 Mandataire(s) : INNOVATION COMPETENCE  
GROUP.

⑤4 PLAQUE BIPOLAIRE POUR AMELIORER LE RENDEMENT D'UNE PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE  
ECHANGIEUSE DE PROTONS.

⑤7 L'invention concerne une plaque bipolaire (5) pour pile  
à combustible à membrane échangeuse de protons (113),  
comportant :

-un collecteur d'entrée de comburant et un collecteur de  
sortie de comburant;

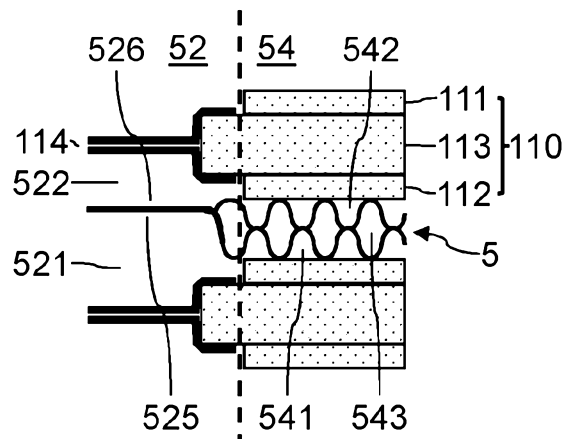
-des canaux d'écoulement (541) de comburant d'une  
zone active (54); -une zone d'homogénéisation d'entrée  
(52);

-une zone d'homogénéisation d'échappement;

Pour un nombre de Reynolds de l'écoulement du com-  
burant dans la zone d'homogénéisation d'échappement  
compris entre 1000 et 2000 :

-des pertes de charge linéaires à travers la zone d'ho-  
mogénéisation d'échappement constituent plus de 80 % des  
pertes de charge dP2 entre la zone active (54) et le collec-  
teur de sortie de comburant;

-la valeur dP2/dP1 est au moins égale à 2, avec dP1 les  
pertes de charges entre le collecteur d'entrée de comburant  
et la zone active (54).



FR 3 069 961 - A1



## PLAQUE BIPOLAIRE POUR AMELIORER LE RENDEMENT D'UNE PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS

L'invention concerne les réacteurs électrochimiques à assemblages  
5 membrane-électrodes, tels que les piles à combustibles à basse température.  
L'invention concerne en particulier l'optimisation du rendement énergétique d'une  
pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

Les piles à combustible sont par exemple envisagées comme système  
d'alimentation électrique pour des véhicules automobiles produits à grande  
10 échelle dans le futur, ainsi que pour un grand nombre d'applications. Une pile à  
combustible est un dispositif électrochimique qui convertit de l'énergie chimique  
directement en énergie électrique. Un combustible tel que du dihydrogène ou du  
méthanol est utilisé comme carburant de la pile à combustible.

Dans le cas du dihydrogène, celui-ci est oxydé et ionisé sur une électrode  
15 de la pile et un comburant est réduit sur une autre électrode de la pile. La réaction  
chimique produit de l'eau au niveau de la cathode, de l'oxygène étant réduit et  
réagissant avec les protons. Le grand avantage de la pile à combustible est  
d'éviter des rejets de composés polluants atmosphériques sur le lieu de  
génération d'électricité.

20 Les piles à combustible à membrane d'échange de protons, dites PEM,  
fonctionnent à basse température et présentent des propriétés de compacité  
particulièrement intéressantes. Chaque cellule comprend une membrane  
électrolytique permettant seulement le passage de protons et non le passage des  
électrons. La membrane comprend une anode sur une première face et une  
25 cathode sur une deuxième face pour former un assemblage  
membrane/électrodes dit AME.

Au niveau de l'anode, le dihydrogène est ionisé pour produire des protons  
traversant la membrane. Les électrons produits par cette réaction migrent vers  
une plaque d'écoulement, puis traversent un circuit électrique externe à la cellule  
30 pour former un courant électrique. Au niveau de la cathode, de l'oxygène est  
réduit et réagit avec les protons pour former de l'eau.

La pile à combustible peut comprendre plusieurs plaques dites bipolaires,  
par exemple en métal, empilées les unes sur les autres. La membrane est  
disposée entre deux plaques bipolaires. Les plaques bipolaires peuvent  
35 comprendre des canaux et orifices d'écoulement pour guider les réactifs et les  
produits vers/depuis la membrane, pour guider du liquide de refroidissement, et  
pour séparer différents compartiments. Les plaques bipolaires sont également  
électriquement conductrices pour former des collecteurs des électrons générés  
au niveau de l'anode. Selon une conception relativement fréquente, une plaque  
40 bipolaire est formée de deux tôles métalliques assemblées par soudage et

ménageant généralement entre elles des canaux d'écoulement d'un liquide de refroidissement.

Les plaques bipolaires ont également une fonction mécanique de transmission des efforts de serrage de l'empilement, nécessaire à la qualité du contact électrique. Des couches de diffusion gazeuse sont interposées entre les électrodes et les plaques bipolaires et sont en contact avec les plaques bipolaires. Une conduction électronique est réalisée à travers les plaques bipolaires, une conduction ionique étant obtenue à travers la membrane.

Les plaques bipolaires alimentent en continu les surfaces réactives des électrodes en réactifs, au fur et à mesure de leur consommation. Les plaques bipolaires comportent des réseaux de canaux d'écoulement assurant la distribution des réactifs dans les zones réactives. Les réseaux de canaux d'écoulement sont connectés entre des collecteurs d'entrée et de sortie, traversant généralement l'empilement de part en part. Chaque collecteur est entouré par un joint pour éviter le mélange des différents fluides circulant dans la pile. Une zone d'homogénéisation raccorde le plus souvent un collecteur d'entrée ou de sortie à des canaux d'écoulement. La fonction des zones d'homogénéisation est d'obtenir un écoulement d'un réactif avec une pression et un débit le plus homogènes possibles à travers les différents canaux d'écoulement. Le passage des réactifs d'un collecteur d'entrée vers un collecteur de sortie, à travers les canaux d'écoulement d'une zone active, induit une perte de charge.

La perte de charge dans les canaux cathodiques présente en général un niveau suffisamment élevé pour permettre l'évacuation d'eau liquide produite par la réaction.

Le rendement de la pile à combustible augmente avec la pression de comburant dans les canaux d'écoulement de la zone active. Une pompe comprime donc généralement le comburant pour alimenter un collecteur d'entrée en comburant sous pression, et pour a minima compenser la perte de charge de la ligne cathodique. Pour optimiser le rendement énergétique du système pile à combustible, la pression du comburant ne doit pas atteindre un niveau excessif, la consommation électrique de la pompe augmentant avec le niveau de pression de comburant appliqué. Il existe donc une pression optimale de fonctionnement qui maximise le rendement du système pile à combustible.

Du fait des pertes de charge dans la zone d'homogénéisation d'entrée, entre le collecteur d'entrée de comburant et les canaux d'écoulement cathodiques, la pression appliquée par le compresseur en entrée de collecteur d'entrée de comburant doit correspondre à la pression optimale dans la zone active, relevée de l'amplitude de ces pertes de charge. Afin de pouvoir maintenir

cette pression optimale dans la zone active, il est également nécessaire de maintenir des pertes de charge relativement élevées en aval de la zone active.

La perte de charge en ligne dans la zone d'homogénéisation d'échappement étant insuffisante pour garantir une pression optimale dans la zone active, il est connu de placer une vanne de contre-pression en aval du collecteur de sortie de comburant.

Une telle vanne implique cependant d'inclure un condenseur d'eau et un séparateur gaz/eau entre le collecteur de sortie de comburant et ladite vanne pour pouvoir réguler la pression de comburant sur un gaz sec. De plus, une telle vanne induit d'importantes oscillations de la pression dans la zone active lors du démarrage de la pile en combustible.

Il est également connu de placer des orifices de restriction d'écoulement calibrés en aval du collecteur de sortie de comburant. Il s'agit de limiteurs de débit placés sur le circuit cathodique en aval de la pile. Les pertes de charge sont alors fortement accrues au niveau de ces orifices. La figure 1 est un diagramme schématique du profil de la pression relative dans différentes sections d'un écoulement cathodique, en partant d'un collecteur d'entrée vers un collecteur d'échappement. La zone ZHE correspond à la zone d'homogénéisation d'entrée, la zone ZA correspond à la zone active, la zone ZHS correspond à la zone d'homogénéisation d'échappement, et la zone OC correspond aux orifices calibrés.

De telles piles à combustible munies de limiteur de débit présentent des inconvénients. Les pertes de charge cathodiques ne sont pas suffisantes pour garantir la pression optimale sur toute la gamme du régime de fonctionnement souhaité. Le rendement énergétique du système pile à combustible est alors détérioré. Le rendement énergétique est d'autant plus éloigné du rendement énergétique maximal théorique, que le rendement de compression de la pompe à comburant est élevé. De plus, de telles piles à combustible génèrent des points de rétention d'eau parasites sur l'écoulement, induisant l'utilisation d'un condenseur et d'un séparateur de phase.

L'invention vise à résoudre un ou plusieurs de ces inconvénients. L'invention porte ainsi sur une plaque bipolaire pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons, comportant :

- un collecteur d'entrée de comburant et un collecteur de sortie de comburant;
- des canaux d'écoulement de comburant d'une zone active;
- une zone d'homogénéisation d'entrée reliant les canaux d'écoulement de comburant au collecteur d'entrée de comburant;
- une zone d'homogénéisation d'échappement reliant les canaux d'écoulement de comburant au collecteur de sortie de comburant ;

Pour un nombre de Reynolds de l'écoulement du comburant dans la zone d'homogénéisation d'échappement compris entre 1000 et 2000 :

- des pertes de charge linéaires à travers la zone d'homogénéisation d'échappement constituent plus de 80 % des pertes de charge  $dP_2$  entre la zone active et le collecteur de sortie de comburant ;
- la valeur  $dP_2/dP_1$  est au moins égale à 2, avec  $dP_1$  les pertes de charges entre le collecteur d'entrée de comburant et la zone active.

L'invention porte également sur les variantes suivantes. L'homme du métier comprendra que chacune des caractéristiques des variantes suivantes peut être combinée indépendamment aux caractéristiques ci-dessus, sans pour autant constituer une généralisation intermédiaire.

Selon une variante, la section de passage moyenne dans la zone d'homogénéisation d'entrée est au moins le double de celle de la zone d'homogénéisation d'échappement.

Selon une autre variante, la zone d'homogénéisation d'entrée et la zone d'homogénéisation d'échappement comportent des canaux d'écoulement, les canaux d'écoulement dans la zone d'homogénéisation d'entrée présentant une profondeur au moins double de celle des canaux d'écoulement dans la zone d'homogénéisation d'échappement.

Selon encore une variante, la profondeur des canaux d'écoulement de la zone d'homogénéisation d'entrée est strictement supérieure à celle des canaux d'écoulement de comburant de la zone active.

Selon encore une autre variante, la plaque bipolaire comporte :

- un collecteur d'entrée de carburant et un collecteur d'évacuation de carburant ;
- des canaux d'écoulement de carburant de la zone active ;
- une zone d'homogénéisation d'entrée de carburant reliant les canaux d'écoulement de carburant au collecteur d'entrée de carburant ;
- une zone d'homogénéisation d'évacuation de carburant reliant les canaux d'écoulement de carburant au collecteur d'évacuation de carburant ;
- une partie de la zone d'homogénéisation d'entrée de carburant étant superposée à la zone d'homogénéisation d'échappement de comburant ;
- une partie de la zone d'homogénéisation d'évacuation de carburant étant superposée à la zone d'homogénéisation d'entrée de comburant, la somme de la hauteur de la zone d'homogénéisation d'évacuation de carburant et de la hauteur de la zone d'homogénéisation d'entrée de comburant étant égale à la somme de la hauteur de la zone d'homogénéisation d'échappement de comburant et de la hauteur de la zone d'homogénéisation d'entrée de carburant.

Selon une variante, la plaque bipolaire comporte :

- un collecteur d'entrée de liquide de refroidissement et un collecteur d'évacuation de liquide de refroidissement ;
- des canaux d'écoulement de liquide de refroidissement de la zone active ;
- 5 -une zone de liaison entre le collecteur d'entrée de liquide de refroidissement et lesdits canaux d'écoulement de liquide de refroidissement ;
- une zone de liaison entre le collecteur de sortie de liquide de refroidissement et lesdits canaux d'écoulement de liquide de refroidissement ;
- une partie d'une zone de liaison étant superposée à la zone
- 10 d'homogénéisation d'échappement de comburant, la hauteur de la zone de liaison superposée étant supérieure à la hauteur des canaux d'écoulement de liquide de refroidissement de la zone active.

Selon une variante, la zone d'homogénéisation d'entrée et la zone d'homogénéisation d'échappement comportent des plots en relief.

- 15 Selon une autre variante, des pertes de charge linéaires à travers la zone d'homogénéisation d'entrée constituent plus de 80 % des pertes de charge dP1 entre la zone active et le collecteur d'entrée de comburant.

L'invention porte également sur une pile à combustible, comprenant :

- une plaque bipolaire telle que définie précédemment;
- 20 -un assemblage membrane/électrodes comprenant une membrane échangeuse de protons et une cathode recouvrant une partie médiane de la membrane échangeuse de protons et recouvrant la zone active de la plaque bipolaire.

- 25 Selon une variante, la pile à combustible comprend une pompe configurée pour alimenter le collecteur d'entrée de comburant en comburant sous pression.

Selon une autre variante, ladite pompe présente un rendement de compression de comburant au moins égal à 75 %.

- 30 Selon encore une variante, la pile à combustible est dépourvue de condenseur d'eau et de séparateur gaz/eau en aval du collecteur de sortie de comburant.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront clairement de la description qui en est faite ci-après, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence aux dessins annexés, dans lesquels :

- 35 -la figure 1 est un diagramme schématique de la pression relative cathodique d'une pile à combustible selon l'état de la technique ;
- la figure 2 est une vue en perspective éclatée d'un exemple d'empilement d'assemblages membrane/électrodes et de plaques bipolaires pour une pile à combustible;

-la figure 3 est une vue de dessus d'un exemple de plaque bipolaire pour pile à combustible présentant un circuit de refroidissement à courant croisé par rapport aux carburant et comburant à flux parallèles;

5 -la figure 4 est une vue en coupe schématique d'une pile à combustible au niveau d'une zone d'homogénéisation d'entrée de comburant ;

-la figure 5 est une vue en coupe schématique d'une pile à combustible au niveau d'une zone d'homogénéisation d'échappement de comburant ;

10 -la figure 6 est une vue de dessus d'un exemple de configuration d'une plaque bipolaire au niveau d'une zone d'homogénéisation d'échappement de comburant ;

-la figure 7 est une vue de dessus d'un autre exemple de configuration d'une plaque bipolaire au niveau d'une zone d'homogénéisation d'échappement de comburant ;

15 -la figure 8 est un diagramme comparatif des pressions relatives dans différentes sections de différentes configurations de piles à combustible ;

-la figure 9 est un diagramme comparatif de la pression relative en entrée de collecteur d'écoulement pour différentes configurations de piles à combustible ;

20 -la figure 10 est une vue de dessus d'un exemple de plaque bipolaire pour pile à combustible présentant un circuit de refroidissement à flux parallèle par rapport aux carburant et comburant.

La figure 2 est une vue en perspective éclatée schématique d'un empilement de cellules 1 d'une pile à combustible 4. La pile à combustible 4  
25 comprend plusieurs cellules 1 superposées. Les cellules 1 sont du type à membrane échangeuse de protons ou membrane à électrolyte polymère.

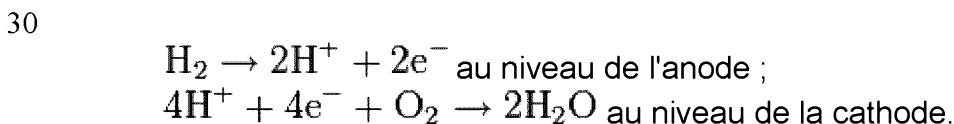
La pile à combustible 4 comprend une source de carburant 40. La source de carburant 40 alimente ici en dihydrogène une entrée de chaque cellule 1. La pile à combustible 4 comprend également une source de comburant 42. La source  
30 de comburant 42 alimente ici en air une entrée de chaque cellule 1, l'oxygène de l'air étant utilisé comme oxydant. Chaque cellule 1 comprend également des canaux d'échappement. Une ou plusieurs cellules 1 présentent également un circuit de refroidissement.

35 Chaque cellule 1 comprend un assemblage membrane/électrodes 110 ou AME 110. Un assemblage membrane/électrodes 110 comprend un électrolyte solide 113, une cathode (non illustrée) et une anode 111 placées de part et d'autre de l'électrolyte et fixées sur cet électrolyte 113. La couche d'électrolyte 113 forme une membrane semi-perméable permettant une conduction protonique tout en étant imperméable aux gaz présents dans la cellule. La couche d'électrolyte  
40 empêche également un passage des électrons entre l'anode 111 et la cathode.

Entre chaque couple d'AME adjacents, une plaque bipolaire 5 est disposée. Chaque plaque bipolaire 5 définit des canaux d'écoulement anodiques et des canaux d'écoulement cathodiques sur des faces externes opposées. Des plaques bipolaires 5 définissent avantageusement également des canaux d'écoulement de liquide de refroidissement entre deux assemblages membrane/électrodes successifs. Les plaques bipolaires 5 peuvent être formées chacune de façon connue en soi à partir de deux tôles métalliques conductrices assemblées, par exemple en acier inoxydable, ou en alliage de titane, en alliage d'aluminium, en alliage de nickel ou en alliage de tantale. Chaque tôle définit alors une face externe respective. Les plaques bipolaires 5 peuvent également être obtenues par tout autre procédé, par exemple le moulage ou l'injection à partir de composites carbone-polymère. Les plaques bipolaires 5 peuvent ainsi également être formées d'un seul tenant. Les faces externes de la plaque bipolaire 5 sont alors définies par une telle pièce d'un seul tenant.

L'empilement peut également comprendre des joints d'étanchéité périphériques et des renforts de membrane non illustrés ici. Chaque cellule 1 peut en outre comprendre une couche de diffusion de gaz (non illustrée) disposée entre l'anode et une plaque bipolaire, et une autre couche de diffusion de gaz disposée entre la cathode et une autre plaque bipolaire.

De façon connue en soi, durant le fonctionnement de la pile à combustible 4, de l'air s'écoule entre un AME et une plaque bipolaire, et du dihydrogène s'écoule entre cet AME et une autre plaque bipolaire. Au niveau de l'anode, le dihydrogène est ionisé pour produire des protons qui traversent l'AME. Les électrons produits par cette réaction sont collectés par une plaque bipolaire 5. Les électrons produits sont ensuite appliqués sur une charge électrique connectée à la pile à combustible 4 pour former un courant électrique. Au niveau de la cathode, de l'oxygène est réduit et réagit avec les protons pour former de l'eau. Les réactions au niveau de l'anode et de la cathode sont régies comme suit :



Durant son fonctionnement, une cellule 1 de la pile à combustible 4 génère usuellement une tension continue entre l'anode et la cathode de l'ordre de 1V.

La source de comburant 42 comprend typiquement un compresseur pour introduire l'air à une pression donnée à l'entrée des cellules 1. Un tel compresseur reçoit par exemple une consigne de pression d'air, la pression d'air pouvant être régulée par une vitesse de rotation variable du compresseur.

L'empilement des plaques bipolaires 5 et des assemblages membrane/électrodes 110 est destiné à former une pluralité de collecteurs d'écoulement. À cet effet, des orifices respectifs (591 à 596, illustrés à la figure 3) sont ménagés à travers les plaques bipolaires 5 et à travers les assemblages membrane/électrodes 110. Les orifices des plaques bipolaires 5 et des assemblages membrane/électrodes 110 sont disposés en vis-à-vis afin de former les différents collecteurs d'écoulement.

La figure 3 est une vue de dessus schématique d'une plaque bipolaire 5 donnée à titre d'exemple, d'autres configurations de canaux d'écoulement pouvant être envisagées. Les plaques bipolaires 5 comportent ainsi des orifices 591 et 593 au niveau d'une première extrémité longitudinale, des orifices 595 et 596 au niveau d'une deuxième extrémité longitudinale, un orifice 593 au niveau d'une première extrémité latérale, et un orifice 594 au niveau d'une deuxième extrémité latérale.

L'orifice 591 sert par exemple pour former un collecteur d'alimentation en carburant, l'orifice 596 sert par exemple pour former un collecteur d'évacuation de résidus de combustion et de carburant non utilisé. L'orifice 593 sert par exemple pour former un collecteur d'alimentation en liquide de refroidissement, l'orifice 594 sert par exemple pour former un collecteur d'évacuation de liquide de refroidissement. L'orifice 592 sert par exemple pour former un collecteur d'alimentation en comburant, et l'orifice 595 sert par exemple pour former un collecteur d'évacuation d'eau produite et de comburant non utilisé.

La face externe illustrée pour la plaque bipolaire 5 comporte des nervures délimitant des canaux d'écoulement pour un réactif, par exemple le carburant. La zone comprenant les canaux d'écoulement correspond à la zone active 54 de la cellule électrochimique. Les canaux d'écoulement sont ici destinés à mettre en communication les collecteurs 592 et 595. Une zone d'homogénéisation d'entrée 52 raccorde le collecteur 592 à l'entrée 545 des canaux d'écoulement de la zone active 54. Une zone d'homogénéisation d'échappement 55 raccorde le collecteur 595 à la sortie 546 des canaux d'écoulement de la zone active 54. Les figures 4 et 5 illustrent davantage la géométrie de différentes zones d'homogénéisation.

La plaque bipolaire 5 comporte ici un circuit de refroidissement à courant croisé par rapport aux flux de carburant et comburant. Les flux de carburant et de comburant sont ici parallèles. D'autres configurations peuvent bien entendu être envisagées dans le cadre de l'invention.

Le but d'une plaque bipolaire 5 selon l'invention est d'optimiser le rendement énergétique de la pile à combustible 4 sans pour autant induire une complexité structurelle excessive. Le rendement énergétique de la pile à combustible 4 peut être définie comme le rapport entre l'énergie électrique

générée par la pile à combustible et l'énergie chimique théoriquement disponible par la consommation du carburant. Une plaque bipolaire 5 selon l'invention vise notamment à éviter la nécessité d'utilisation d'un condenseur et d'un séparateur de phase dans le circuit d'écoulement de comburant.

5 Les pertes de charge du circuit comburant au sein de la plaque bipolaire 5 se répartissent de la façon suivante : dP1 entre le collecteur d'entrée 592 et la zone active 54, dP2 entre la zone active 54 et le collecteur de sortie 595 et dP3 le long de la zone active au sein des canaux 541. Dans le cadre de l'invention au sein de cette plaque bipolaire 5, on recherche avantageusement à ce que les  
10 pertes de charge restent régulières et donc linéaires le plus possible et judicieusement réparties.

Ainsi, la plaque bipolaire 5 selon l'invention est configurée pour que, pour un nombre de Reynolds de l'écoulement du comburant dans la zone d'homogénéisation d'échappement 55 compris entre 1000 et 2000 :

15 -les pertes de charge linéaires à travers la zone d'homogénéisation d'échappement 55 constituent plus de 80 % des pertes de charge dP2, et de préférence plus de 90 % des pertes de charge dP2 ;

-la valeur  $dP2/dP1$  est au moins égale à 2, de préférence au moins égale à 3.

20 Un nombre de Reynolds de l'écoulement du comburant dans la zone d'homogénéisation d'échappement 55 compris entre 1000 et 2000 est assez représentatif des conditions d'écoulement pour une pile à combustible à pleine puissance.

Des pertes de charge linéaires dans une zone d'homogénéisation sont  
25 obtenues lorsque ce comburant est canalisé de façon à former un écoulement laminaire. Des pertes de charge linéaires d'une amplitude appropriée sont par exemple obtenues par un dimensionnement adéquat de la section de passage dans cette zone d'homogénéisation, ou par une inclinaison plus ou moins marquée des canaux d'écoulement de la zone d'homogénéisation par rapport à  
30 la direction d'écoulement dans la zone active. Cette section de passage est par exemple définie par la largeur et la hauteur de canaux d'écoulement dans cette zone d'homogénéisation, et/ou la hauteur et le nombre de plots en relief éventuellement formés dans cette zone d'homogénéisation.

En configurant la zone d'homogénéisation d'échappement 55 de sorte que  
35 les pertes de charge y soient essentiellement linéaires, on améliore le rendement énergétique de la pile à combustible 4, en particulier pour des niveaux de puissance intermédiaires. En configurant la valeur  $dP2/dP1$  à un niveau suffisant, la zone d'homogénéisation d'échappement 55 permet d'obtenir une pression de comburant à l'entrée 545 des canaux 541 présentant une amplitude relativement  
40 élevée, favorisant le rendement énergétique de la pile à combustible 4. De plus,

cette gestion passive de la pression par l'aval de l'écoulement au sein même de la plaque bipolaire 5 permet une gestion simplifiée de l'eau formée car ne nécessite aucunement l'utilisation d'un condenseur ni d'un séparateur de phase comme dans le cas des solutions de l'état de l'art. Ainsi, le circuit d'échappement de comburant de la pile à combustible 4 peut être dépourvu de condenseur d'eau et de séparateur gaz/eau en aval du collecteur de sortie de comburant 595.

L'écoulement en aval de la zone d'homogénéisation d'échappement 55 est par exemple typiquement dépourvu de vanne de contre pression active et dépourvu d'orifices calibrés de type limiteur de débit sur la ligne comburant risquant d'induire la majeure partie des pertes de charge dans cette zone d'homogénéisation d'échappement. De telles restrictions d'écoulement sont de nature à former un écoulement turbulent du comburant et à être sensibles à la présence d'eau dans le mélange cathodique de sortie.

La figure 4 est une vue en coupe schématique d'un exemple de pile à combustible au niveau d'une zone d'homogénéisation d'entrée de comburant. La figure 5 est une vue en coupe schématique de cette pile à combustible au niveau de sa zone d'homogénéisation d'échappement de comburant. Dans la configuration illustrée, chaque assemblage membrane/électrodes 110 comporte un renfort 114 fixé à la périphérie de sa membrane 113.

Un canal d'écoulement 521 d'entrée de comburant de la zone d'homogénéisation 52 est ici illustré (des canaux d'écoulement d'entrée 521 sont notamment présents dans une zone hachurée de la flèche illustrant un écoulement). Ce canal d'écoulement 521 est notamment ménagé entre une face 525 de la plaque bipolaire 5 et un renfort d'un assemblage membrane/électrodes. La hauteur du canal d'écoulement 521 correspond à la distance entre cette face 525 et ce renfort.

Un canal d'écoulement 522 d'échappement de carburant est ménagé entre une face 526 de la plaque bipolaire 5 et un renfort 114 d'un autre assemblage membrane/électrodes 110, à la verticale de la zone d'homogénéisation d'entrée de comburant.

La hauteur du canal d'écoulement 521 est ici accrue par rapport à la hauteur du canal d'écoulement 522, pour réduire les pertes de charge dans la zone d'homogénéisation d'entrée de comburant 52. L'augmentation de la hauteur des canaux d'écoulement 521 permet aussi de réduire la hauteur des canaux d'écoulement 522, ce qui permet d'augmenter les pertes de charge à l'échappement de carburant, ce qui favorise l'homogénéisation du carburant dans la zone d'homogénéisation d'entrée de carburant. Dans cet exemple, la somme de la hauteur de la zone d'homogénéisation d'évacuation de carburant et de la hauteur de la zone d'homogénéisation d'entrée de comburant étant égale à la

somme de la hauteur de la zone d'homogénéisation d'échappement de comburant et de la hauteur de la zone d'homogénéisation d'entrée de carburant.

La hauteur du canal d'écoulement 521 est ici supérieure à celle des canaux  
5 d'écoulement 541 de comburant de la zone active 54.

Dans cet exemple, la plaque bipolaire 5 comporte des canaux  
d'écoulement de carburant 542 sur une face et des canaux d'écoulement de  
comburant 541 sur une autre face, dans sa zone active 54. Des canaux  
d'écoulement de liquide de refroidissement 543 sont ménagés dans la zone active  
10 54, entre les deux faces de la plaque bipolaire.

Un canal d'écoulement 551 d'échappement de comburant de la zone  
d'homogénéisation 55 est ici illustré (des canaux d'écoulement d'entrée 551 sont  
notamment présents dans une zone hachurée de la flèche illustrant un  
15 écoulement). Ce canal d'écoulement 551 est notamment ménagé entre la face  
525 de la plaque bipolaire 5 et un renfort d'un assemblage membrane/électrodes.  
La hauteur du canal d'écoulement 551 correspond à la distance entre cette face  
525 et ce renfort.

Un canal d'écoulement 552 d'entrée de carburant est ménagé entre la face  
20 526 de la plaque bipolaire 5 et un renfort 114 d'un autre assemblage  
membrane/électrodes 110, à la verticale de la zone d'homogénéisation  
d'échappement de comburant.

La hauteur du canal d'écoulement 551 est ici réduite par rapport à la  
hauteur du canal d'écoulement 552, pour accroître les pertes de charge linéaires  
25 dans la zone d'homogénéisation d'échappement de comburant 55. La hauteur du  
canal d'écoulement 551 est ici inférieure à celle des canaux d'écoulement 541 de  
comburant de la zone active 54.

On peut par exemple prévoir que la hauteur des canaux d'écoulement 521  
soit au moins le double de celle des canaux d'écoulement 551.  
30

La figure 6 est une vue de dessus schématique d'un exemple de plaque  
bipolaire 5 au niveau de sa zone d'homogénéisation d'échappement 55. Les  
pertes de charge linéaires dans cette zone d'homogénéisation d'échappement 55  
sont ici obtenues par des canaux d'écoulement 551 présentant des sections  
35 réduites.

Une géométrie similaire peut être utilisée pour la zone d'homogénéisation  
d'entrée 52, avec de plus grandes profondeurs des canaux d'écoulement 521.

Une conception visant à obtenir une valeur élevée du rapport  $dP2/dP1$  peut  
40 par exemple consister à disposer d'une section de passage moyenne dans la

zone d'homogénéisation d'entrée 52 qui soit au moins le double de celle de la zone d'homogénéisation d'échappement 55.

L'invention vise à la fois une baisse des pertes de charge en entrée  
5 comburant ( $dP1$ ) devant celles de sortie ( $dP2$ ), tout en recherchant à ce qu'elles soient le plus linéaires possibles tout le long de l'écoulement.

Avantageusement, on peut configurer la zone d'homogénéisation d'entrée  
de comburant 52 de sorte que les pertes de charge linéaires à travers celle-ci  
constituent plus de 80 % des pertes de charge  $dP1$  entre le collecteur d'entrée de  
10 comburant 592 et les canaux d'écoulement de comburant 541, et de préférence plus de 90 % des pertes de charge  $dP1$ .

Ainsi, on réduit la perte de charge dans la zone d'homogénéisation d'entrée  
de comburant 52 pour une même pression de comburant dans la zone active 54  
en baissant  $dP1$  devant  $dP2$  et on obtient une amélioration du rendement  
15 énergétique global de la pile à combustible 4 en ayant une forte contribution linéaire de la zone d'homogénéisation 52 dans  $dP1$ .

Pour tester les caractéristiques d'une plaque bipolaire 5, on pourra  
positionner des capteurs de pression dans la zone d'homogénéisation d'entrée  
20 de comburant 52 et dans la zone d'homogénéisation de sortie de comburant 55. Une fois la plaque bipolaire accolée de façon appropriée à un assemblage membrane/électrodes et son collecteur d'entrée de comburant alimenté par un compresseur de comburant, on pourra alors vérifier les valeurs de perte de charge dans ces zones d'homogénéisation, pour les valeurs de nombre de Reynolds  
25 données dans la zone d'homogénéisation de sortie de comburant 55.

La figure 7 est une vue de dessus schématique d'un autre exemple de  
plaque bipolaire 5 au niveau de sa zone d'homogénéisation d'échappement 55. Les pertes de charge linéaires dans cette zone d'homogénéisation  
30 d'échappement 55 sont ici obtenues par multitude de plots en relief 554 positionnés dans la zone 55.

Une géométrie similaire peut être utilisée pour la zone d'homogénéisation  
d'entrée 52, avec de plus grandes profondeurs d'écoulement ou avec des plots  
554 moins hauts.

35

La figure 8 est un diagramme comparatif des pressions dans différentes  
sections de différentes configurations de piles à combustible. La courbe en trait  
plein correspond à une pile à combustible munie d'une plaque bipolaire selon  
l'invention, avec une optimisation des pertes de charge. La courbe en trait  
40 discontinu correspond à une pile à combustible munie d'une plaque bipolaire

selon l'état de la technique présentant des limiteurs de débit. Ces limiteurs de débit induisent des pertes de charge proportionnelles au carré de la vitesse du comburant les traversant. Les plaques bipolaires présentent une même zone active.

5 L'optimisation dans la zone d'homogénéisation ZHE d'entrée de  
 comburant permet de réduire la pression de comburant que la pompe doit  
 appliquer au comburant pour obtenir une même pression à l'entrée de la zone  
 active. La consommation électrique du compresseur est ainsi réduite. La zone  
 d'homogénéisation d'échappement de comburant pour la plaque bipolaire selon  
 10 l'invention présente des pertes de charge sensiblement homogènes sur la  
 longueur de l'écoulement entre la zone active et le collecteur d'échappement de  
 comburant.

La figure 9 est un diagramme comparatif de la pression relative en entrée  
 de collecteur d'écoulement pour différentes configurations de piles à combustible,  
 15 en fonction de la puissance électrique générée par ces piles à combustible.

La courbe en trait discontinu correspond à une configuration théorique  
 présentant le rendement énergétique optimal, pour un compresseur de  
 comburant présentant un rendement de compression donné. Plus l'écart entre  
 cette courbe et une courbe caractéristique d'une pile à combustible réelle est  
 20 important pour une puissance donnée, plus le rendement énergétique pour cette  
 puissance est faible. La courbe en pointillés correspond à l'utilisation d'un limiteur  
 de débit selon l'état de la technique avec une même pompe de compression. La  
 courbe en trait plein correspond à une plaque bipolaire pour un écoulement de  
 comburant laminaire dans la zone d'échappement, objet de l'invention. Le  
 25 rendement énergétique est amélioré en particulier pour les puissances  
 intermédiaires de fonctionnement. Une plaque bipolaire selon l'invention favorise  
 ainsi l'utilisation d'une pile à combustible avec une certaine dynamique.

La courbe en tiret-point correspond à une plaque bipolaire selon l'invention,  
 pour un écoulement mixte laminaire/turbulent. Même pour un tel écoulement, le  
 30 rendement énergétique obtenu avec une plaque bipolaire selon l'invention reste  
 meilleur que celui obtenu avec un limiteur de débit selon l'état de la technique  
 (courbe en pointillés).

Le diamètre hydraulique d'un canal d'écoulement de comburant dans la  
 35 zone active d'une plaque bipolaire selon l'état de la technique est typiquement  
 compris entre 0,35 et 0,4mm. Pour un point de fonctionnement avec une pression  
 moyenne de 1,5 bar dans la zone active, avec  $St_{\text{comburant}} = 2$  (rapport du débit  
 comburant total sur débit comburant consommé par la pile), une densité de  
 1,5A/cm<sup>2</sup>, le nombre de Reynolds de l'écoulement de comburant dans la zone  
 40 active est de 240. Avec une configuration d'une zone d'homogénéisation

d'échappement de comburant selon l'état de la technique, le comburant est accéléré et le nombre de Reynolds y est alors typiquement compris entre 500 et 1000. Avec une plaque bipolaire selon l'invention qui diviserait par deux la section de passage de comburant dans la zone d'homogénéisation d'échappement de  
5 comburant, le nombre de Reynolds y atteindrait au maximum 2000, ce qui permettrait de conserver un régime laminaire.

On notera que plus la pompe de comburant présente un rendement de compression élevé, plus l'invention permet d'accroître le rendement énergétique  
10 de la pile à combustible 4. Ainsi, l'invention s'avère particulièrement avantageuse lorsque la pompe de comburant présente un rendement de compression au moins égal à 75%, ou de préférence au moins égal à 80%.

La figure 10 est une vue de dessus schématique d'une autre plaque  
15 bipolaire 5 donnée à titre d'exemple. Les plaques bipolaires 5 comportent ainsi des orifices 591 à 593 au niveau d'une première extrémité longitudinale, des orifices 594 à 596 au niveau d'une deuxième extrémité longitudinale. La plaque bipolaire 5 comporte ici un circuit de refroidissement à courant parallèle par rapport aux flux de carburant et comburant.

20 L'orifice 591 forme un collecteur d'alimentation en carburant, l'orifice 596 forme un collecteur d'évacuation de résidus de combustion. L'orifice 593 forme un collecteur d'alimentation en liquide de refroidissement, l'orifice 594 forme un collecteur d'évacuation de liquide de refroidissement. L'orifice 592 forme un collecteur d'alimentation en comburant, et l'orifice 595 forme un collecteur  
25 d'évacuation d'eau produite et de comburant non utilisé.

Des canaux de liquide de refroidissement sont donc superposés à des canaux d'écoulement de comburant et de carburant des zones d'homogénéisation 52 et 55.

Dans cet exemple, on peut moduler la profondeur des canaux  
30 d'écoulement de comburant et/ou de carburant dans une zone d'homogénéisation 52 ou 55, en adaptant de façon correspondante la profondeur des canaux d'écoulement de liquide de refroidissement dans cette zone d'homogénéisation. La modification de la profondeur des canaux de liquide de refroidissement peut en effet avoir moins d'incidence sur les paramètres de fonctionnement que la  
35 modification de la profondeur des canaux d'écoulement d'un autre réactif.

Ainsi, pour réduire la hauteur des canaux d'écoulement de comburant dans la zone d'homogénéisation 55, on pourra utiliser des canaux de liquide de refroidissement superposés présentant une hauteur supérieure à la hauteur des canaux de liquide de refroidissement dans la zone active 54.

De façon similaire, pour pouvoir augmenter la hauteur des canaux d'entrée de comburant dans la zone d'homogénéisation 52, on pourra utiliser des canaux de liquide de refroidissement superposés présentant une hauteur inférieure à la hauteur des canaux de liquide de refroidissement dans la zone active 54.

5

**REVENDICATIONS**

1. Plaque bipolaire (5) pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons (4), comportant :
  - 5 -un collecteur d'entrée de comburant (592) et un collecteur de sortie de comburant (595) ;
  - des canaux d'écoulement (541) de comburant d'une zone active (54) ;
  - une zone d'homogénéisation d'entrée (52) reliant les canaux d'écoulement de comburant (541) au collecteur d'entrée de comburant (592) ;
  - 10 -une zone d'homogénéisation d'échappement (55) reliant les canaux d'écoulement de comburant (541) au collecteur de sortie de comburant (595);
  - Caractérisée en ce que, pour un nombre de Reynolds de l'écoulement du comburant dans la zone d'homogénéisation d'échappement (55) compris entre 1000 et 2000 :
  - 15 -des pertes de charge linéaires à travers la zone d'homogénéisation d'échappement (55) constituent plus de 80 % des pertes de charge  $dP_2$  entre la zone active (54) et le collecteur de sortie de comburant (595) ;
  - la valeur  $dP_2/dP_1$  est au moins égale à 2, avec  $dP_1$  les pertes de charges entre le collecteur d'entrée de comburant (592) et la zone active (54).
  - 20
2. Plaque bipolaire (5) selon la revendication 1, dans laquelle la section de passage moyenne dans la zone d'homogénéisation d'entrée (52) est au moins le double de celle de la zone d'homogénéisation d'échappement (55).
- 25 3. Plaque bipolaire (5) selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle la zone d'homogénéisation d'entrée (52) et la zone d'homogénéisation d'échappement (55) comportent des canaux d'écoulement, les canaux d'écoulement dans la zone d'homogénéisation d'entrée (52) présentant une profondeur au moins double de celle des canaux d'écoulement (551) dans la zone d'homogénéisation d'échappement (55).
- 30 4. Plaque bipolaire (5) selon la revendication 3, dans laquelle la profondeur des canaux d'écoulement (521) de la zone d'homogénéisation d'entrée (52) est strictement supérieure à celle des canaux d'écoulement (541) de comburant de la zone active (54).
- 35 5. Plaque bipolaire selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, comportant :
  - un collecteur d'entrée de carburant (591) et un collecteur d'évacuation de carburant (596) ;
  - 40 -des canaux d'écoulement de carburant (542) de la zone active ;

- une zone d'homogénéisation d'entrée de carburant reliant les canaux d'écoulement de carburant au collecteur d'entrée de carburant (591) ;
- une zone d'homogénéisation d'évacuation de carburant (596) reliant les canaux d'écoulement de carburant (542) au collecteur d'évacuation de carburant (596) ;
- 5 -une partie de la zone d'homogénéisation d'entrée de carburant étant superposée à la zone d'homogénéisation d'échappement de carburant ;
- une partie de la zone d'homogénéisation d'évacuation de carburant étant superposée à la zone d'homogénéisation d'entrée de carburant, la somme de
- 10 la hauteur de la zone d'homogénéisation d'évacuation de carburant et de la hauteur de la zone d'homogénéisation d'entrée de carburant étant égale à la somme de la hauteur de la zone d'homogénéisation d'échappement de carburant et de la hauteur de la zone d'homogénéisation d'entrée de carburant.
- 15
- 6. Plaque bipolaire selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, comportant :
  - un collecteur d'entrée de liquide de refroidissement (593) et un collecteur d'évacuation de liquide de refroidissement (594) ;
  - des canaux d'écoulement de liquide de refroidissement (543) de la zone
  - 20 active ;
  - une zone de liaison entre le collecteur d'entrée de liquide de refroidissement (593) et lesdits canaux d'écoulement de liquide de refroidissement (543) ;
  - une zone de liaison entre le collecteur de sortie de liquide de refroidissement (594) et lesdits canaux d'écoulement de liquide de refroidissement (543) ;
  - 25 -une partie d'une zone de liaison étant superposée à la zone d'homogénéisation d'échappement de carburant, la hauteur de la zone de liaison superposée étant supérieure à la hauteur des canaux d'écoulement de liquide de refroidissement (543) de la zone active.
- 30 7. Plaque bipolaire (5) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la zone d'homogénéisation d'entrée (52) et la zone d'homogénéisation d'échappement (55) comportent des plots (554) en relief.
- 35 8. Plaque bipolaire (5) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle des pertes de charge linéaires à travers la zone d'homogénéisation d'entrée (52) constituent plus de 80 % des pertes de charge dP1 entre la zone active (54) et le collecteur d'entrée de carburant (592).
- 40 9. Pile à combustible (4), comprenant :

- une plaque bipolaire (5) selon l'une quelconque des revendications précédentes ;
  - un assemblage membrane/électrodes (110) comprenant une membrane échangeuse de protons (113) et une cathode (112) recouvrant une partie médiane de la membrane échangeuse de protons et recouvrant la zone active (54) de la plaque bipolaire (5).
- 5
10. Pile à combustible (4) selon la revendication 9, comprenant une pompe configurée pour alimenter le collecteur d'entrée de comburant (592) en comburant sous pression.
- 10
11. Pile à combustible (4) selon la revendication 10, dans laquelle ladite pompe présente un rendement de compression de comburant au moins égal à 75 %.
- 15
12. Pile à combustible selon la revendication 10 ou 11, la pile à combustible étant dépourvue de condenseur d'eau et de séparateur gaz/eau en aval du collecteur de sortie de comburant (595).

Fig. 1

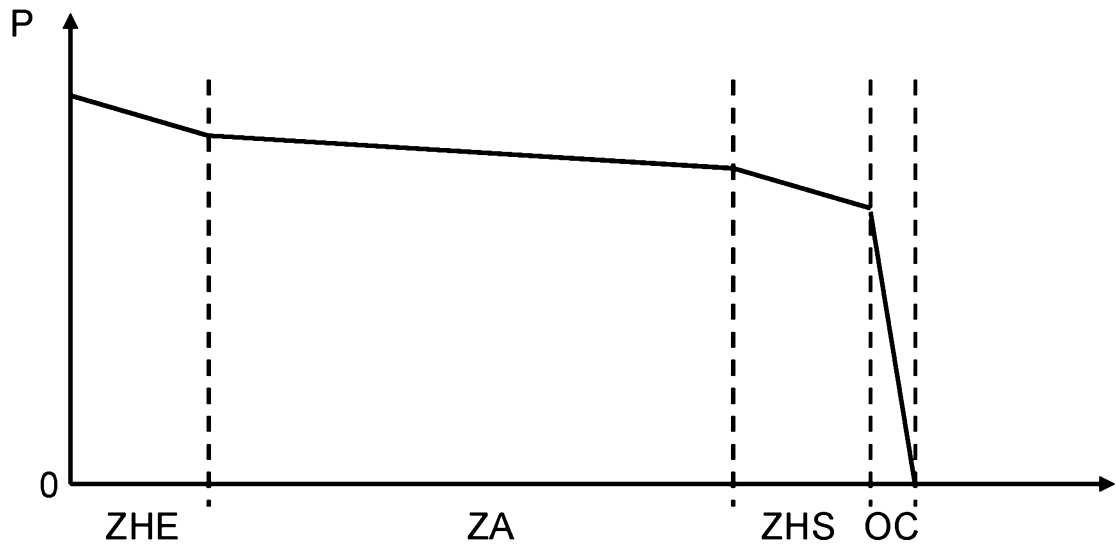


Fig. 2

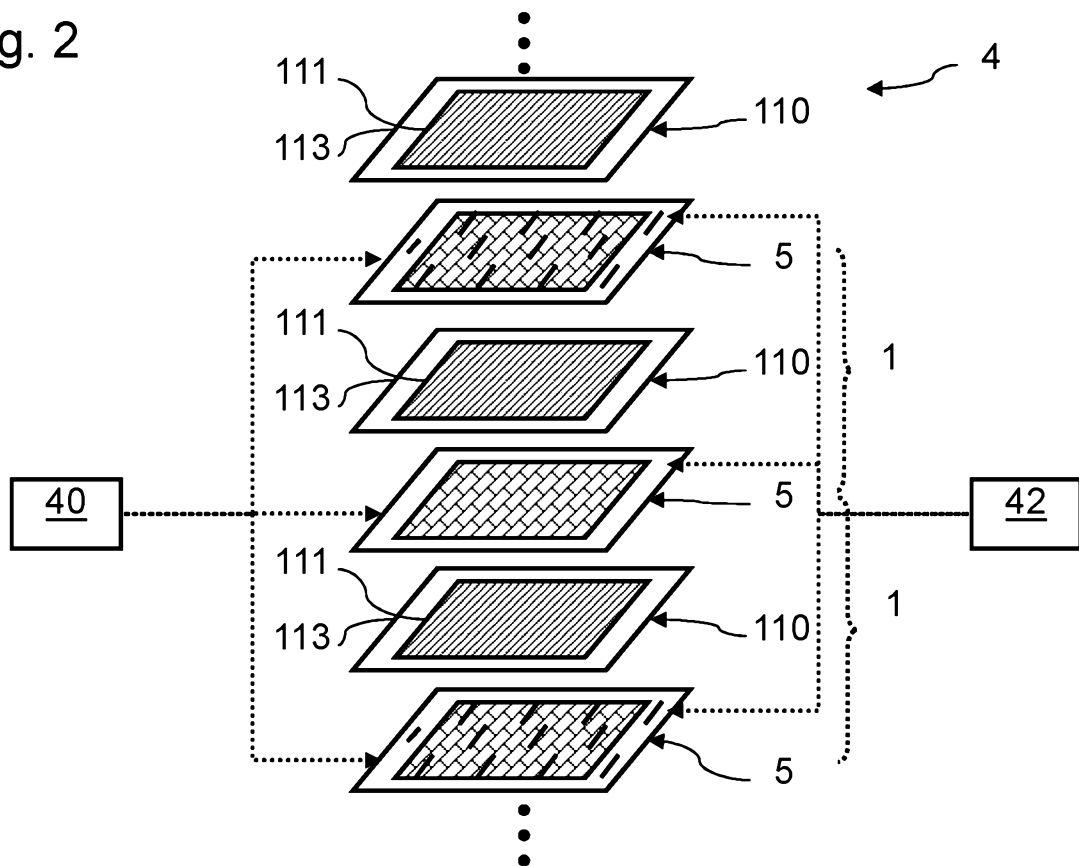


Fig. 3

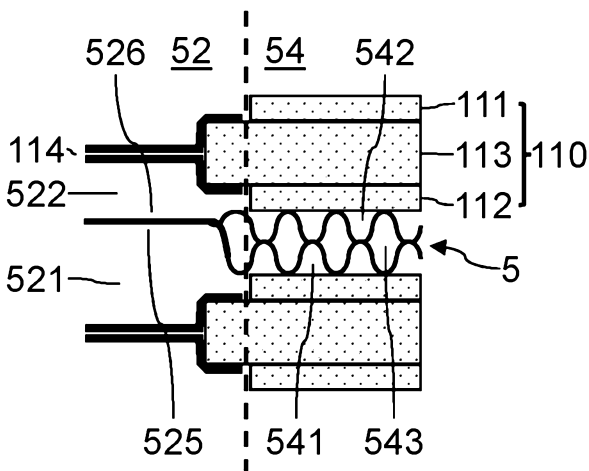
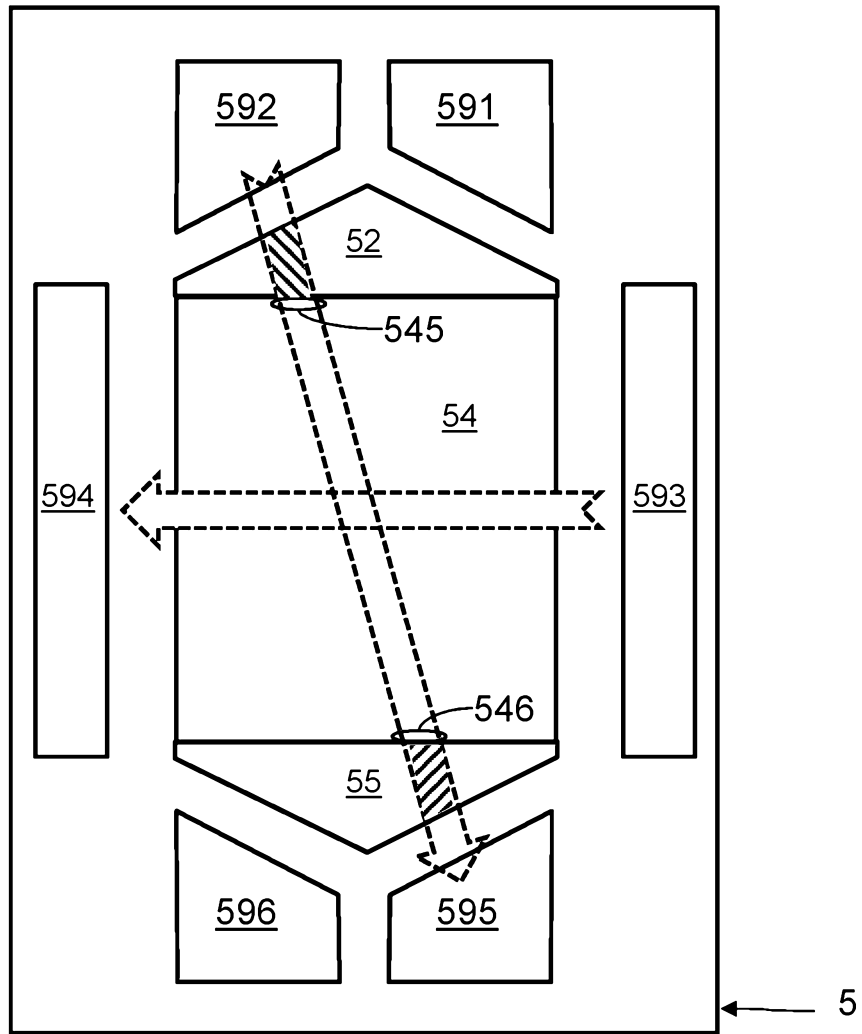


Fig. 4

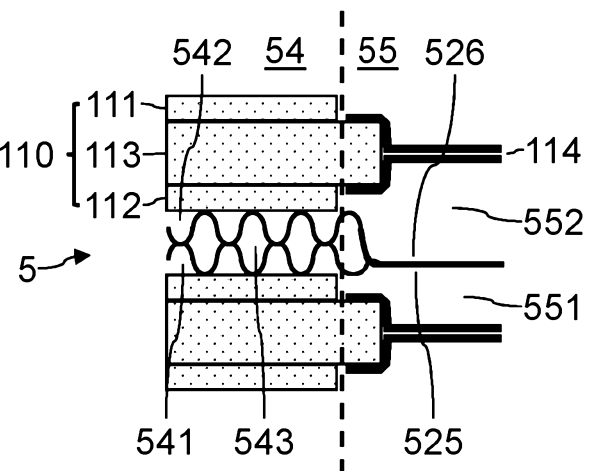


Fig. 5

Fig. 6

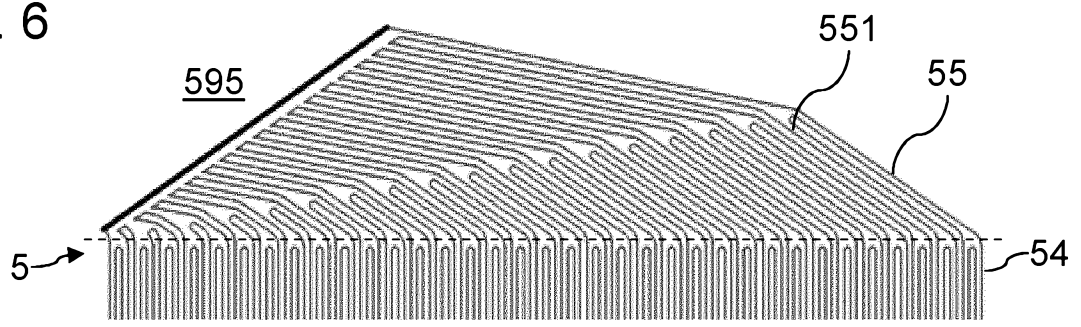
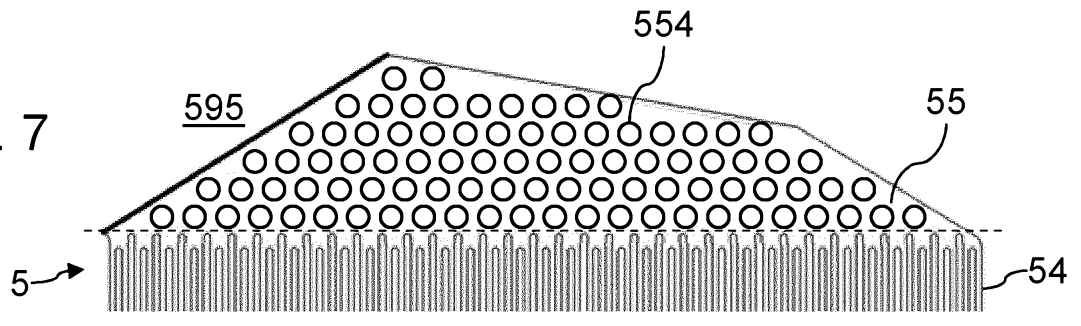


Fig. 7



P (\*100.000 Pa)

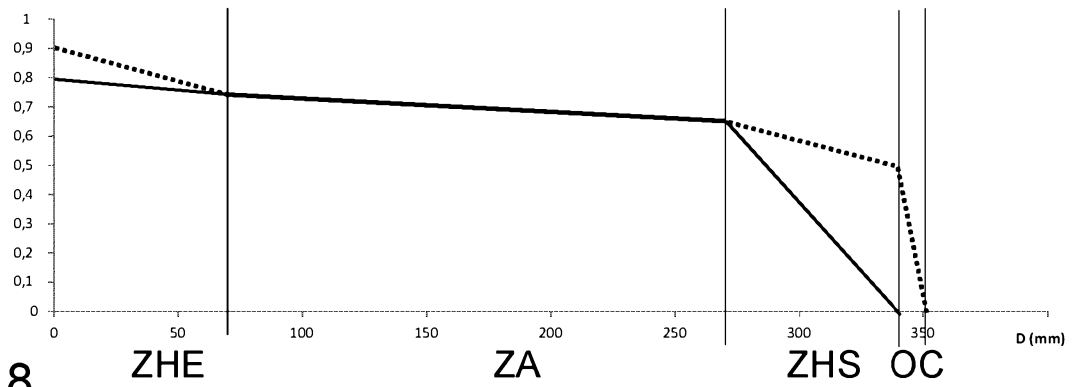


Fig. 8

Fig. 9

P (\*100.000 Pa)

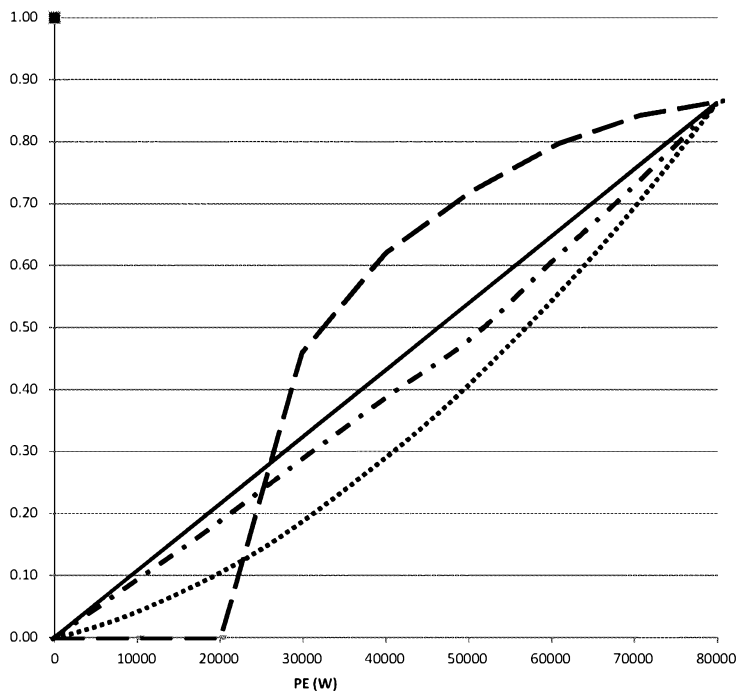
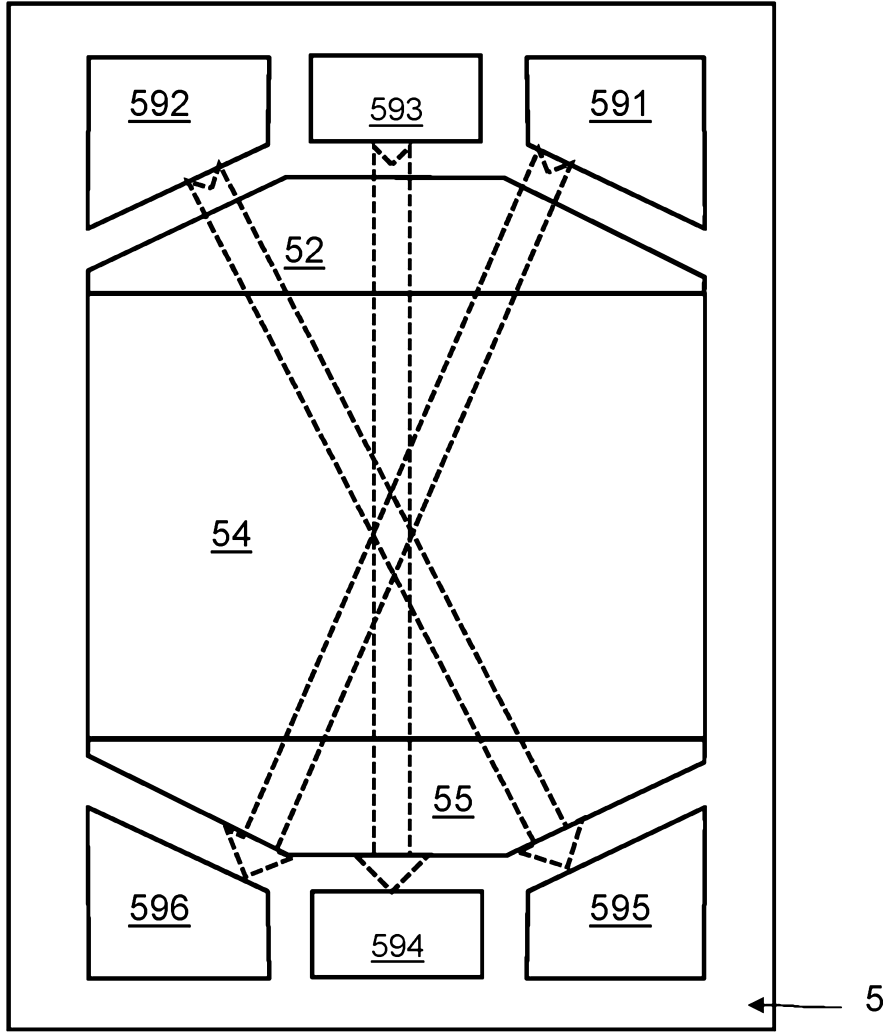


Fig. 10





**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 842540  
FR 1757528

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS   |   | Revendication(s)<br>concernée(s)   | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI |
|---|---|--|---|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes  |  |   |
| X   | JP 2006 294503 A (NIPPON SOKEN; TOYOTA MOTOR CORP) 26 octobre 2006 (2006-10-26)<br>* figures 2-6,8,9 *<br>* alinéas [0031] - [0042] *<br>-----                              | 1-3,7,<br>9-11   | H01M8/0265                                      |
| A   | US 2006/078763 A1 (TORO ANTONINO [IT] ET AL) 13 avril 2006 (2006-04-13)<br>* figures 5-7 *<br>* alinéas [0020] - [0034], [0027] - [0043] *<br>* revendication 14 *<br>----- | 1-12   |   |
| A   | US 2011/183227 A1 (TANAKA HIROYUKI [JP] ET AL) 28 juillet 2011 (2011-07-28)<br>* figures 2,6-8,10,13,14 *<br>* alinéas [0013], [0034], [0035], [0056] - [0061] *<br>-----   | 1-12   |   |
| A   | US 2010/129694 A1 (SUGIURA SEIJI [JP] ET AL) 27 mai 2010 (2010-05-27)<br>* figures 1-3,9 *<br>* alinéas [0014] - [0016], [0028] - [0052] *<br>-----                         | 1-12   |   |
|   |   |  | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)            |
|   |   |  | H01M  |
| Date d'achèvement de la recherche   |   | Examineur  |   |
| 10 novembre 2017  |   | Jacquinot, Patrick   |   |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS   |   | T : théorie ou principe à la base de l'invention   |   |
| X : particulièrement pertinent à lui seul   |   | E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. |   |
| Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie |   | D : cité dans la demande   |   |
| A : arrière-plan technologique  |   | L : cité pour d'autres raisons   |   |
| O : divulgation non-écrite  |   | .....  |   |
| P : document intercalaire   |   | & : membre de la même famille, document correspondant  |   |

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1757528 FA 842540**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **10-11-2017**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| JP 2006294503                                   | A  | 26-10-2006             | AUCUN                                   |                        |
| -----   |    |                        |   |                        |
| US 2006078763                                   | A1 | 13-04-2006             | AU 2003276273 A1                        | 03-06-2004             |
|   |    |                        | BR 0316125 A                            | 27-09-2005             |
|   |    |                        | CA 2505262 A1                           | 27-05-2004             |
|   |    |                        | CN 1711656 A                            | 21-12-2005             |
|   |    |                        | EP 1584121 A2                           | 12-10-2005             |
|   |    |                        | JP 2006505910 A                         | 16-02-2006             |
|   |    |                        | KR 20050063804 A                        | 28-06-2005             |
|   |    |                        | US 2006078763 A1                        | 13-04-2006             |
|   |    |                        | WO 2004045003 A2                        | 27-05-2004             |
| -----   |    |                        |   |                        |
| US 2011183227                                   | A1 | 28-07-2011             | CN 102136592 A                          | 27-07-2011             |
|   |    |                        | JP 5485727 B2                           | 07-05-2014             |
|   |    |                        | JP 2011154909 A                         | 11-08-2011             |
|   |    |                        | US 2011183227 A1                        | 28-07-2011             |
| -----   |    |                        |   |                        |
| US 2010129694                                   | A1 | 27-05-2010             | JP 4903770 B2                           | 28-03-2012             |
|   |    |                        | JP 2010129265 A                         | 10-06-2010             |
|   |    |                        | US 2010129694 A1                        | 27-05-2010             |
| -----   |    |                        |   |                        |