

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication : **3 123 985**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
21 N° d'enregistrement national : **21 06189**
51 Int Cl⁸ : **G 01 M 3/00 (2020.12), G 01 R 31/378, H 01 M 8/04**

12 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** A1

22 Date de dépôt : 11.06.21.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 16.12.22 Bulletin 22/50.

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) : SYMBIO Société par actions simplifiée (SAS) — FR.

72 Inventeur(s) : PAGANELLI Gino et JEANRICHARD-DIT-BRESSEL Lionel.

73 Titulaire(s) : SYMBIO Société par actions simplifiée (SAS).

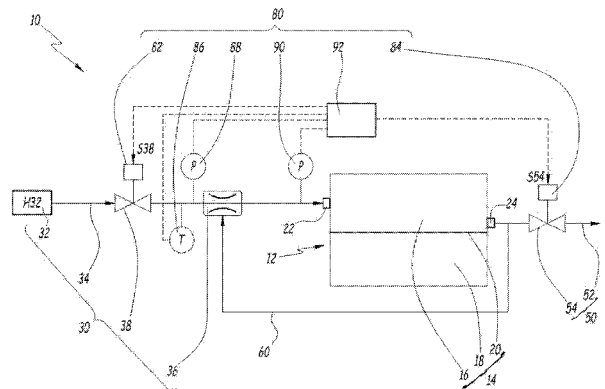
74 Mandataire(s) : Lavoix.

54 **Méthode de détection de fuite d'hydrogène dans un système de pile à combustible et système de pile à combustible pour la mise en œuvre d'une telle méthode.**

57 Méthode de détection de fuite d'hydrogène dans un système de pile à combustible et système de pile à combustible pour la mise en œuvre d'une telle méthode

Cette méthode de détection de fuite d'hydrogène s'applique à un système de pile à combustible (10) comprenant une pile à combustible (12) ; un système d'alimentation en hydrogène (30) comprenant un réservoir (32) et un circuit d'alimentation (34) reliant le réservoir au compartiment anodique (16) de la pile à combustible et comprenant un éjecteur (36) de type Venturi ; un circuit de recirculation (60) d'hydrogène non-consommé entre le compartiment anodique de la pile et l'éjecteur (36) de type Venturi, la recirculation étant entraînée par l'éjecteur par effet Venturi. La méthode détecte l'ensemble des fuites d'hydrogène se produisant dans le système en aval de l'éjecteur et comprend des étapes consistant à calculer le débit total d'hydrogène consommé ; calculer le débit d'hydrogène admis dans l'éjecteur ; déterminer le débit de fuite par différence entre le débit d'hydrogène admis et le débit total d'hydrogène consommé ; et détecter une éventuelle fuite d'hydrogène par comparaison du débit de fuite avec un moins une valeur de seuil.

Figure pour l'abrégé : 1



FR 3 123 985 - A1



Description

Titre de l'invention : Méthode de détection de fuite d'hydrogène dans un système de pile à combustible et système de pile à combustible pour la mise en œuvre d'une telle méthode

- [0001] La présente invention concerne une méthode de détection de fuite d'hydrogène dans un système de pile à combustible et un système de pile à combustible permettant de mettre en œuvre une telle méthode.
- [0002] Un système de pile à combustible comprend généralement une pile à combustible permettant la production d'énergie électrique par une réaction électrochimique, ainsi qu'un système d'alimentation en hydrogène et un système de purge pour permettre le fonctionnement de cette pile à combustible.
- [0003] Une pile à combustible comporte en général l'association en série d'éléments unitaires qui, chacun, sont constitués essentiellement d'une anode et d'une cathode séparées par une membrane polymère permettant le passage de protons de l'anode à la cathode. L'anode alimentée en hydrogène est le siège d'une demi-réaction d'oxydation $\text{H}_2(\text{g}) \Rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$. Dans le même temps, la cathode alimentée en comburant, par exemple de l'oxygène pur ou contenu dans de l'air, est le siège d'une demi-réaction de réduction : $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
- [0004] Il est connu de WO2018/115630 A1 d'ajouter, à un système de pile à combustible, un système de recirculation d'hydrogène non-consommé par la pile à combustible. Un tel système de recirculation permet d'améliorer les performances de la pile à combustible. Il est également connu de ce document d'utiliser un éjecteur de type Venturi pour permettre la recirculation de l'hydrogène non-consommé depuis la sortie de l'anode de la pile à combustible vers l'entrée de l'anode.
- [0005] Cependant, un tel système à pile à combustible présente l'inconvénient de ne pas permettre d'estimer les fuites d'hydrogène se produisant dans le système de pile à combustible. Or, il est important de détecter de telles fuites pour assurer le fonctionnement en toute sécurité du système de pile à combustible et pour maintenir un rendement optimal, sans perte évitable d'hydrogène.
- [0006] Il est connu de mesurer le débit d'hydrogène fourni à une pile à combustible à l'aide d'un débitmètre installé sur la ligne d'alimentation en hydrogène de la pile à combustible. Cependant, l'utilisation d'un débitmètre est contraignante, car un débitmètre est généralement encombrant et présente une perte de charge nuisible pour le rendement de la pile à combustible. En outre, un débitmètre précis est onéreux.
- [0007] Il est connu de KR 10-1393581 une méthode de détermination de fuites d'hydrogène dans un système à pile à combustible, en cours de fonctionnement. Cette méthode se

base sur la différence entre la consommation d'hydrogène calculée selon le courant produit par la pile à combustible et la consommation d'hydrogène estimée en fonction de la perte de charge au travers d'une vanne d'alimentation en hydrogène.

[0008] Cependant, une telle méthode est peu précise, en particulier pour des fuites d'hydrogène de faible intensité. Notamment, le fait d'estimer la quantité d'hydrogène fournie au système de pile à combustible en fonction des paramètres de fonctionnement d'une vanne d'alimentation nécessite, d'une part, des approximations et, d'autre part, des équipements spécifiques onéreux.

[0009] C'est à ces inconvénients qu'entend plus particulièrement remédier l'invention en proposant une méthode améliorée de détection de fuite d'hydrogène dans un système de pile à combustible.

[0010] À cet effet, l'invention concerne une méthode de détection de fuite d'hydrogène dans un système de pile à combustible, le système de pile à combustible comprenant au moins :

- [0011] – un empilement de cellules électrochimiques formant une pile à combustible comprenant un compartiment anodique et un compartiment cathodique séparés par une membrane polymère échangeuse de protons ;
- un système d'alimentation en hydrogène comprenant un réservoir d'hydrogène et un circuit d'alimentation reliant le réservoir d'hydrogène à l'entrée du compartiment anodique de la pile à combustible, le circuit d'alimentation comprenant un éjecteur de type Venturi ;
- un circuit de recirculation d'hydrogène non-consommé par la pile à combustible entre la sortie du compartiment anodique de la pile à combustible et l'éjecteur de type Venturi du circuit d'alimentation, la recirculation de l'hydrogène non-consommé étant entraînée par l'éjecteur par effet Venturi ; et
- un système de purge comprenant une vanne de purge et de drainage du compartiment anodique.

[0012] Selon l'invention, la méthode de détection de fuite d'hydrogène est configurée pour détecter l'ensemble des fuites d'hydrogène se produisant dans le système de pile à combustible en aval de l'éjecteur de type Venturi. En outre, la méthode de détection de fuite d'hydrogène comprend au moins les étapes suivantes :

- [0013] a. calculer le débit total d'hydrogène consommé par le système de pile à combustible ;
- b. calculer le débit d'hydrogène admis par le système d'alimentation en hydrogène à l'entrée de l'éjecteur venturi ;
- c. déterminer le débit de fuite par calcul de la différence entre le débit d'hydrogène admis et le débit total d'hydrogène consommé ; et
- d. détecter une éventuelle fuite d'hydrogène dans le système de pile à com-

bustible par comparaison du débit de fuite, éventuellement après filtrage, avec au moins une valeur de seuil.

[0014] Grâce à l'invention, la méthode de détection de fuite d'hydrogène dans un système de pile à combustible permet de détecter une fuite d'hydrogène avec une grande précision et indépendamment de la localisation de cette fuite dans le système de pile à combustible, y compris en cas de fuite de faible intensité.

[0015] Selon des aspects avantageux, mais non obligatoire de l'invention, cette méthode de détection de fuite d'hydrogène dans un système de pile à combustible incorpore une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, prises isolément ou selon toutes combinaisons techniquement admissibles :

[0016] - Au cours de l'étape a), le calcul du débit total d'hydrogène consommé $Q_{H2.out}$ par le système de pile à combustible est effectué à partir de la somme suivante :

$$Q_{H2.out} = Q_{H2.out_{sto}} + Q_{H2.out_{xo}} + Q_{H2.out_{purg}} \quad \text{dans laquelle } Q_{H2.out_{sto}} \text{ est le débit}$$

de base d'hydrogène consommé par la pile à combustible par réaction électrochimique ; $Q_{H2.out_{purg}}$ est le débit d'hydrogène perdu dans les purges du compartiment

anodique de la pile à combustible ; et $Q_{H2.out_{xo}}$ est le débit d'hydrogène traversant la membrane polymère échangeuse de protons depuis le compartiment anodique vers le compartiment cathodique.

[0017] - Au cours de l'étape a), le débit d'hydrogène perdu $Q_{H2.out_{purg}}$ dans les purges du

compartiment anodique de la pile à combustible est calculé selon l'équation suivante :

$$Q_{H2.out_{purg}} = \rho_{h2.anode} \times V_{anode} \times \dot{P}_{anode.in} \quad \text{dans laquelle } \rho_{h2.anode} \text{ est la masse}$$

volumique de l'hydrogène présent dans le compartiment anodique, V_{anode} est le volume du compartiment anodique et $\dot{P}_{anode.in}$ est le gradient de la pression mesuré à l'entrée du compartiment anodique au cours d'une purge.

[0018] - Le gradient de pression $\dot{P}_{anode.in}$ est obtenu par une méthode de purge en admission constante consistant à différer le rétablissement de la pression perdue dans le compartiment anodique de la pile à combustible lors d'une purge en différant l'ouverture d'une vanne d'alimentation en hydrogène du système d'alimentation.

[0019] - Au cours de l'étape a), le débit d'hydrogène consommé par perméation $Q_{H2.out_{xo}}$ au travers de la membrane polymère échangeuse de protons depuis le compartiment anodique vers le compartiment cathodique est calculé selon l'équation suivante :

$$Q_{H2.out_{xo}} = \frac{MW_{h2} \times N}{2 \times F} \times J_{Xo} \times S_{membrane} \quad \text{dans laquelle } MW_{h2} \text{ est la masse}$$

molaire du dihydrogène, N est le nombre de cellules électrochimiques de la pile à combustible, F est la constante de Faraday, J_{Xo} est la densité de courant de cross over et $S_{membrane}$ est la surface de la membrane d'une cellule électrochimique.

[0020] - Au cours de l'étape b), le débit d'hydrogène admis $Q_{H2.in}$ par le système d'alimentation en hydrogène dans la tubulure d'admission de l'éjecteur de type Venturi est calculé selon que le régime d'écoulement se produisant au sein de l'éjecteur de type Venturi est un régime d'écoulement subsonique ou un régime d'écoulement sonique.

[0021] - Lorsque le régime d'écoulement est subsonique, le débit d'hydrogène admis $Q_{H2.in,sub}$ par le système d'alimentation en hydrogène dans la tubulure d'admission de l'éjecteur de type Venturi est calculé selon l'équation suivante :

$$Q_{H2.in,sub} = \delta \times P_1 \times A_C \times \sqrt{\frac{2 \times MW_{h2} \times \gamma}{R \times T_1}} \times \sqrt{\frac{\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1+\gamma}{\gamma}}}{\gamma - 1}} \text{ dans}$$

laquelle P_1 est la pression de l'hydrogène admis dans la tubulure d'admission de l'éjecteur de type Venturi, T_1 est la température de l'hydrogène admis à l'admission de l'éjecteur de type Venturi, P_2 est la pression de l'hydrogène en sortie de l'éjecteur de type Venturi, δ est l'efficacité du col sonique de l'éjecteur de type Venturi, A_C est la plus petite section du col sonique de l'éjecteur, MW_{h2} est la masse molaire du dihydrogène, γ est le coefficient adiabatique du dihydrogène et R est la constante universelle des gaz parfaits. De plus, lorsque le régime d'écoulement est sonique, le débit d'hydrogène $Q_{H2.in,son}$ admis par le système d'alimentation en hydrogène dans la tubulure d'admission de l'éjecteur de type Venturi est calculé avec l'équation suivante :

$$Q_{H2.in,son} = \delta \times P_1 \times A_C \times \sqrt{\frac{MW_{h2} \times \gamma}{R \times T_1}} \times \left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)^{\frac{\gamma + 1}{2 \times (\gamma - 1)}} \text{ dans laquelle } P_1 \text{ est}$$

la pression de l'hydrogène admis dans la tubulure d'admission de l'éjecteur de type Venturi, T_1 est la température de l'hydrogène admis dans la tubulure d'admission de l'éjecteur de type Venturi, δ est l'efficacité du col sonique de l'éjecteur de type Venturi, A_C est la plus petite section du col sonique de l'éjecteur, MW_{h2} est la masse molaire du dihydrogène, γ est le coefficient adiabatique du dihydrogène et R est la constante universelle des gaz parfaits.

[0022] - Le débit de fuite déterminé à l'étape c) est filtré selon deux filtres différents et les résultats obtenus par ces deux filtrages sont comparés à deux seuils de détection différents : un premier seuil de détection de fuite comparé au débit de fuite filtré avec un filtre passe bas du premier ordre de constante de temps égale à une première valeur ; et un deuxième seuil de détection de fuite comparé au débit de fuite filtré avec un filtre passe bas du premier ordre de constante de temps égale à une deuxième valeur. De

plus, le premier seuil de détection de fuite a une valeur supérieure à celle du deuxième seuil de détection de fuite et la première valeur de constante de temps est inférieure à la deuxième valeur de constante de temps.

- [0023] - La méthode de détection de fuite d'hydrogène est réalisée de manière cyclique, en temps réel, et, de préférence, les étapes c) et d) de la méthode de détection de fuite d'hydrogène sont réalisées par un calculateur de contrôle du système de pile à combustible à chaque période d'échantillonnage du calculateur.
- [0024] Selon un autre aspect, l'invention concerne aussi un système de pile à combustible pour la mise en œuvre de la méthode de détection de fuite d'hydrogène décrite précédemment, ce système de pile à combustible comprenant au moins :
- [0025] – un empilement de cellules électrochimiques formant une pile à combustible comprenant un compartiment anodique et un compartiment cathodique séparés par une membrane polymère échangeuse de protons ;
- un système d'alimentation en hydrogène comprenant un réservoir d'hydrogène et un circuit d'alimentation reliant le réservoir d'hydrogène à l'entrée du compartiment anodique de la pile à combustible, le circuit d'alimentation comprenant un éjecteur de type Venturi ;
- un circuit de recirculation d'hydrogène non-consommé par la pile à combustible entre la sortie du compartiment anodique de la pile à combustible et l'éjecteur de type Venturi du circuit d'alimentation, la recirculation de l'hydrogène non-consommé étant entraînée par l'éjecteur par effet Venturi ;
- un système de purge comprenant une vanne de purge et de drainage du compartiment anodique ; et
- un calculateur pour mettre en œuvre les étapes a) à d) de la méthode de détection de fuite d'hydrogène.
- [0026] Ce système de pile à combustible induit les mêmes avantages que ceux mentionnés ci-dessus au sujet de la méthode de détection de fuites de l'invention.
- [0027] Avantagement, ce système de pile à combustible comprend, en outre, un capteur de pression et un capteur de température disposés en amont de l'éjecteur de type Venturi et un capteur de pression disposé en aval de l'éjecteur de type Venturi.
- [0028] L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lumière de la description qui va suivre d'un mode de réalisation d'une méthode de détection de fuite d'hydrogène dans un système de pile à combustible et d'un mode de réalisation d'un système de pile à combustible, conformes à l'invention, donnée uniquement à titre d'exemple et faite en référence aux dessins annexés dans lesquels :
- [0029] [Fig.1] La [Fig.1] est un schéma fluide d'un système de pile à combustible conforme à l'invention ;

- [0030] [Fig.2] La [Fig.2] est une vue de détail d'une partie du système de pile à combustible de la [Fig.1];
- [0031] [Fig.3] La [Fig.3] est un graphique de l'évolution au cours du temps de la pression mesurée par un capteur du système de pile à combustible de la [Fig.1];
- [0032] [Fig.4] La [Fig.4] est un diagramme illustrant les étapes d'une méthode de détection de fuite d'hydrogène dans un système de pile à combustible, cette méthode étant conforme à l'invention; et
- [0033] [Fig.5] La [Fig.5] est un exemple de résultats obtenus par la méthode de détection de fuite illustrée à la [Fig.4] appliquée à un système de pile à combustible sans fuite d'hydrogène.
- [0034] Un système de pile à combustible 10 est représenté aux figures 1 à 2. Ce système à pile à combustible est, par exemple, destiné à être intégré à un véhicule à moteur électrique afin de produire de l'énergie électrique permettant le fonctionnement du moteur.
- [0035] Ce système de pile à combustible 10 comprend une pile à combustible 12.
- [0036] La pile à combustible 12 comprend un empilement de cellules électrochimiques 14, dont une seule est représentée à la [Fig.1], par souci de simplification.
- [0037] En pratique, la pile à combustible 12 comprend un nombre entier N de cellules électrochimiques 14, N étant compris de préférence entre 1 et plusieurs centaines, de préférence encore entre 64 et 416.
- [0038] Chaque cellule électrochimique 14 comprend un compartiment anodique 16, qui forme l'anode de la cellule électrochimique, et un compartiment cathodique 18, qui forme la cathode de la cellule électrochimique. Le compartiment anodique 16 et le compartiment cathodique 18 sont séparés par une membrane 20 polymère échangeuse de protons.
- [0039] Lors du fonctionnement de la pile à combustible 12, le compartiment anodique 16 est alimenté en gaz combustible, généralement du dihydrogène pur, plus couramment appelé hydrogène par souci de simplification, et le compartiment cathodique 18 est alimenté en gaz oxydant, généralement du dioxygène, plus couramment appelé oxygène par souci de simplification, soit pur soit compris dans un mélange de gaz, par exemple de l'air.
- [0040] Dans la suite de la description, les termes « hydrogène » et « dihydrogène » sont utilisés indifféremment pour désigner le dihydrogène.
- [0041] Ainsi, la pile à combustible 12 comprend autant de compartiments anodiques 16, de compartiments cathodiques 18 et de membranes 20 que de cellules électrochimiques 14, c'est-à-dire N. Par simplification, tous les compartiments anodiques sont assimilés à un seul compartiment anodique 16, qui forme l'anode de la pile à combustible 12, tous les compartiments cathodiques sont assimilés à un seul compartiment cathodique

- 18, qui forme la cathode de la pile à combustible 12 et toutes les membranes 20 sont assimilées à une seule membrane 20, qui sépare l'anode et la cathode de la pile à combustible 12.
- [0042] On définit, au niveau du compartiment anodique 16, une entrée 22 et une sortie 24.
- [0043] Pour alimenter en hydrogène le compartiment anodique 16, le système de pile à combustible 10 comprend un système d'alimentation en hydrogène 30.
- [0044] Le système d'alimentation en hydrogène 30 comprend un réservoir d'hydrogène 32 et un circuit d'alimentation 34 reliant le réservoir d'hydrogène 32 à l'entrée 22 du compartiment anodique 16. Ainsi, l'entrée 22 est configurée pour laisser entrer de l'hydrogène dans le compartiment anodique.
- [0045] Un éjecteur 36, de type Venturi, ainsi qu'une vanne d'alimentation 38, disposée entre l'éjecteur 36 et le réservoir d'hydrogène 32, sont installés sur le circuit d'alimentation 34.
- [0046] De préférence, une ou plusieurs vannes de fermeture, non représentées, sont installées entre le réservoir d'hydrogène 32 et la vanne d'alimentation 38.
- [0047] La vanne d'alimentation 38 permet de contrôler le débit d'hydrogène fourni par le réservoir d'hydrogène 32 à la pile à combustible 12. Ainsi, la vanne d'alimentation 38 est par exemple une vanne proportionnelle, c'est-à-dire qu'elle délivre un débit d'hydrogène proportionnel à son ouverture.
- [0048] Pour purger et pour drainer le compartiment anodique 16, le système de pile à combustible 10 comprend un système de purge 50. Le système de purge 50 comprend un circuit de purge 52 qui relie la sortie 24 du compartiment anodique 16 avec l'extérieur du système de pile à combustible 10, par exemple l'atmosphère, ainsi qu'une vanne de purge et de drainage 54 installée sur le circuit de purge 52 et permettant, ou interdisant, la purge selon qu'elle est ouverte ou fermée. Ainsi, la vanne de purge et de drainage 54 permet une purge dite «discontinue» du compartiment anodique 16. Ainsi, la sortie 24 est configurée pour laisser sortir des gaz et/ou des liquides du compartiment anodique 16.
- [0049] En pratique, la vanne de purge et de drainage 54 est, par exemple, une vanne solénoïde dite «tout ou rien».
- [0050] Le système de purge 50 permet de purger le compartiment anodique 16 de l'eau liquide et des gaz non-combustibles, tels que par exemple de l'azote ou de la vapeur d'eau, pouvant s'y accumuler.
- [0051] Le système de pile à combustible 10 comprend également un système de recirculation 60.
- [0052] En pratique, le système de recirculation 60 est un circuit reliant la sortie 24 du compartiment anodique 16 à l'éjecteur de type Venturi 36 du circuit d'alimentation 34 qui permet de faire recirculer de l'hydrogène.

- [0053] De manière connue en soi, le système de recirculation 60 comprend des moyens de séparation de l'hydrogène, non-représentés, qui permettent de séparer l'hydrogène non-consommé par la pile à combustible 12 de l'eau liquide présente à la sortie 24 du compartiment anodique 16, permettant ainsi de ne pas recirculer d'eau liquide.
- [0054] Cette recirculation d'hydrogène est avantageuse car elle permet d'améliorer les performances de la pile à combustible sans augmenter la consommation d'hydrogène. Notamment, cette recirculation permet d'assurer un débit d'hydrogène suffisant au sein du compartiment anodique 16 de la pile à combustible 12 pour éviter toute accumulation d'eau liquide dans le compartiment anodique et ainsi éviter des pénuries locales d'hydrogène, permettant par conséquent d'assurer un rendement et une durabilité optimaux de la pile à combustible.
- [0055] En outre, la recirculation d'hydrogène est entraînée par l'éjecteur de type Venturi 36, par effet Venturi.
- [0056] Comme mieux visible à la [Fig.2], l'éjecteur 36 comprend une tubulure 62 d'admission d'hydrogène, qui est en pratique connectée à la partie du circuit d'alimentation 34 située en amont de l'éjecteur.
- [0057] L'éjecteur 36 comprend également un col sonique 64, dans lequel est canalisée la totalité de l'hydrogène admis par la tubulure d'admission d'hydrogène 62. Ce col sonique a pour effet de faire augmenter la vitesse de l'hydrogène et de faire diminuer la pression de l'hydrogène, jusqu'à créer une dépression en aval du col sonique 64.
- [0058] L'éjecteur 36 comprend également des ouïes 66, disposées en aval du col sonique 64, qui sont reliées à l'extrémité aval du système de recirculation 60. Ainsi, le système de recirculation 60 débouche dans l'éjecteur de type Venturi 36 au niveau des ouïes 66.
- [0059] La dépression créée en aval du col sonique 64 par effet Venturi provoque une aspiration par les ouïes 66, ce qui permet d'aspirer l'hydrogène contenu dans le système de recirculation et ainsi de faire circuler l'hydrogène dans ce système.
- [0060] L'éjecteur 36 comprend en outre une tubulure de sortie 68, connectée à la partie du circuit d'alimentation 34 située en aval de l'éjecteur. La tubulure de sortie 68 de l'éjecteur est donc connectée à l'entrée 22 du compartiment anodique 16 de la pile à combustible 12, à travers un tronçon du circuit d'alimentation.
- [0061] Ainsi, le débit d'hydrogène en entrée de l'éjecteur 36 correspond au débit d'hydrogène fourni par le réservoir d'hydrogène 32 et le débit d'hydrogène en sortie de l'éjecteur correspond à la somme du débit d'hydrogène fourni par le réservoir d'hydrogène et du débit d'hydrogène recirculé au sein du système de recirculation 60.
- [0062] Le système de pile à combustible 10 comprend également un système de contrôle 80.
- [0063] Le système de contrôle 80 comprend, entre autre, deux actionneurs 82, 84, un capteur de température 86, deux capteurs de pression 88 et 90 et un calculateur 92.
- [0064] Les actionneurs 82 et 84 sont, par exemple, des solénoïdes et permettent d'actionner

respectivement la vanne d'alimentation 38 et la vanne de purge 54.

- [0065] L'actionneur 82 permet d'ouvrir la vanne d'alimentation 38 de manière progressive et ainsi de régler le débit d'hydrogène fourni à l'éjecteur 36 par le circuit d'alimentation 34 de manière proportionnelle à l'ouverture de la vanne d'alimentation 38.
- [0066] L'actionneur 84 permet d'ouvrir et de fermer la vanne de purge et de drainage 54 et ainsi de déclencher et d'interrompre une purge du compartiment anodique 16 de la pile à combustible 12.
- [0067] Le capteur de température 86 et le premier capteur de pression 88 sont installés sur le circuit d'alimentation 34 en amont de l'éjecteur de type Venturi 36. En pratique, ces deux capteurs sont disposés au plus proche de la tubulure 62 d'admission d'hydrogène de l'éjecteur 36, donc en aval de la vanne d'alimentation 28, de sorte à mesurer respectivement la température et la pression du gaz en entrée de l'éjecteur.
- [0068] On note « T_1 » la température de l'hydrogène admis en entrée de l'éjecteur 36, mesurée par le capteur de température 86.
- [0069] On note « P_1 » la pression de l'hydrogène admis en entrée de l'éjecteur 36, mesurée par le capteur de pression 88.
- [0070] Le deuxième capteur de pression 90 est installé sur le circuit d'alimentation 34 en aval de l'éjecteur 36.
- [0071] On note « P_2 » la pression de l'hydrogène en sortie de l'éjecteur 36, mesurée par le capteur de pression 90.
- [0072] En pratique, le calculateur 92 peut être un ordinateur, une carte de circuit intégré équipée d'un microprocesseur, un automate ou encore un logiciel exécuté sur un serveur.
- [0073] De préférence, le calculateur 92 est un calculateur de contrôle de la pile à combustible 10.
- [0074] Le calculateur 92 contrôle les actionneurs 82 et 84 et récupère les données provenant du capteur de température 86 et des capteurs de pression 88 et 90.
- [0075] Avantageusement, le calculateur 92 exécute un logiciel de contrôle du système de pile à combustible 10.
- [0076] Notamment, le calculateur 92 permet d'adapter le débit d'hydrogène fourni à la pile à combustible 12 en réglant l'ouverture de la vanne 38 en fonction de paramètres de fonctionnement de la pile à combustible, comme par exemple la pression d'hydrogène P_2 mesurée en entrée du compartiment anodique 16.
- [0077] Le calculateur 92 envoie un signal S_{38} de commande d'ouverture de la vanne 38 à l'actionneur 82, la commande étant proportionnelle au débit d'hydrogène devant être fourni à la pile à combustible 12. Ce signal S_{38} de commande d'ouverture de la vanne 38 est mis à jour en temps réelle au cours du fonctionnement du système de pile à com-

bustible 10.

- [0078] Le calculateur 92 permet également de contrôler les purges du compartiment anodique 16 en commandant l'ouverture de la vanne de purge et de drainage 54, au moyen d'un signal S_{54} envoyé à cette vanne, par exemple selon une fréquence prédéfinie ou en fonction de paramètres de fonctionnement de la pile à combustible 12.
- [0079] Avantagusement, l'hydrogène utilisé dans le système de pile à combustible 10 est très sec et très pur, c'est-à-dire que le gaz stocké dans le réservoir d'hydrogène 32 est composé au moins à 99.97% de dihydrogène.
- [0080] La présence d'autres gaz dans l'hydrogène admis dans la tubulure d'admission 62 de l'éjecteur 36, comme par exemple de la vapeur d'eau, est donc négligée.
- [0081] Par conséquent, les propriétés du dihydrogène pur sont utilisées dans les calculs présentés dans la suite de la description.
- [0082] De plus, dans les calculs présentés dans la suite de la description, la température T_1 est exprimée en kelvin (K) et les pressions P_1 et P_2 sont exprimées en pascals (P) ou en bar.
- [0083] On décrit à présent plus en détail et en référence à la [Fig.3] un exemple de méthode de purge du compartiment anodique 16 par le système de purge 50, tel que mis en œuvre dans le système de pile à combustible 10.
- [0084] Cet exemple de méthode de purge n'est pas limitatif, et d'autres méthodes de purges du compartiment anodique 16 peuvent être mise en œuvre sans sortir du cadre de l'invention.
- [0085] La [Fig.3] montre l'évolution de la pression P_{16} dans le compartiment anodique 16 lors d'une purge discontinue du compartiment anodique 16 vers l'extérieur du système de pile à combustible 10.
- [0086] La pression P_{16} dans le compartiment anodique 16 correspond à la pression P_2 mesurée par le capteur de pression 90, puisque le circuit d'alimentation 34 en aval de l'éjecteur 36 et le compartiment anodique 16 sont directement reliés par l'entrée 22 du compartiment anodique.
- [0087] Avant la purge du compartiment anodique 16, la pression P_{16} dans le compartiment anodique 16 est égale à une pression nominale, notée « P_{nom} ».
- [0088] En pratique, pour purger le compartiment anodique 16, la vanne de purge 54 est ouverte sur commande du calculateur 92, pendant un intervalle de temps prédéfini, entre des instants t_0 et t_1 .
- [0089] Au moment de l'ouverture de la vanne de purge 54, c'est-à-dire à l'instant t_0 , le signal S_{38} de commande d'ouverture de la vanne d'alimentation 38 émis par le calculateur 92 est figé, de sorte que, entre t_0 et t_1 , l'ouverture de la vanne d'alimentation 38 est maintenue à un niveau constant. Ainsi, entre t_0 et t_1 , le débit d'hydrogène fourni par le circuit d'alimentation 34 à l'éjecteur 36 est constant. On parle ainsi de « purge en

admission constante».

[0090] Comme visible à la [Fig.3], l'ouverture de la vanne de purge 54 conduit à une diminution de la pression dans le compartiment anodique 16. En effet, puisque l'ouverture de la vanne d'alimentation 38 est fixée au cours de la purge, le gaz s'échappant vers l'extérieur par la vanne de purge 54 n'est pas remplacé.

[0091] La pression dans le compartiment anodique 16 diminue alors jusqu'à un minimum, noté « P_{\min} ».

[0092] Pendant le temps d'ouverture de la vanne de purge 54, entre t_0 et t_1 , on observe ainsi un gradient de pression.

[0093] À partir de ce gradient de pression, il est possible de calculer un débit d'hydrogène purgé $Q_{H2.out_{purg}}$, en grammes par seconde (g/s) à l'aide de l'équation suivante :

$$[0094] \quad Q_{H2.out_{purg}} = \rho_{h2.anode} \times V_{anode} \times \dot{P}_{anode.in}$$

[0095] [Équation 1]

[0096] dans laquelle :

- [0097] – $\rho_{h2.anode}$ est la masse volumique de l'hydrogène présent dans le compartiment anodique 16, en grammes par litres (g/l),
- V_{anode} est le volume du compartiment anodique 16, en litres (l), et
- $\dot{P}_{anode.in}$ est le gradient de la pression P_2 mesuré à l'entrée du compartiment anodique 16 par le capteur de pression 90 au cours d'une purge, en bars par secondes (bar/s).

[0098] Le calcul de la masse volumique de l'hydrogène présent dans le compartiment anodique 16 est réalisé en tenant compte de la température au sein du compartiment anodique, qui est mesurée par un capteur non représenté.

[0099] La présence de gaz non-combustibles, tels que par exemple de l'azote ou de la vapeur d'eau, dans le compartiment anodique 16, est négligée pour ce calcul car, en pratique, ces gaz ont une influence négligeable.

[0100] Avantagement, le calcul du débit de purge d'hydrogène est effectué par le calculateur 92 en temps réel.

[0101] Grâce à cette méthode de purge du compartiment anodique, il est possible de connaître en temps réel le débit d'hydrogène $Q_{H2.out_{purg}}$ perdu dans les purges du compartiment anodique 16.

[0102] À la fin de la purge, c'est-à-dire à l'instant t_1 correspondant à la fermeture de la vanne de purge 54, le calculateur 92 envoie un signal de commande S_{34} d'ouverture modifié à l'actionneur 82 de la vanne d'alimentation 38, de manière à rétablir la pression perdue dans le compartiment anodique 16 lors de la purge.

- [0103] Comme visible à la [Fig.3], la commande d'ouverture est ainsi adaptée de manière à augmenter le débit d'hydrogène admis depuis la pression minimale P_{\min} jusqu'à retrouver une pression P_{16} égale à la pression nominale P_{nom} dans le compartiment anodique 16.
- [0104] Selon cette méthode de purge, la modification de la commande d'ouverture de la vanne d'alimentation 38 permettant l'augmentation du débit d'hydrogène admis, et ainsi le rétablissement de la pression nominale P_{nom} , est différée dans le temps par rapport à l'ouverture de la vanne de purge et de drainage 54, ce qui permet de générer un gradient de pression et ainsi de calculer le débit d'hydrogène purgé, grâce à l'équation 1. On désigne alors cette méthode en tant que « purge différée ».
- [0105] En pratique, la durée d'ouverture de la vanne de purge et de drainage 54, qui correspond à la durée de purge entre l'instant t_0 et l'instant t_1 , est comprise entre 0,1 seconde et 1 seconde. Par exemple, la durée de purge est égale à 0,2 secondes.
- [0106] Ainsi, le déphasage entre l'ouverture de la vanne de purge et de drainage 54 et l'admission d'hydrogène compensant la perte d'hydrogène liée à la purge est négligeable. La diminution de pression entre la pression nominale P_{nom} et la pression minimale P_{\min} n'a donc pas d'impact sur le fonctionnement de la pile à combustible 12.
- [0107] On décrit à présent plus en détail et en référence à la [Fig.4] un exemple de méthode de détection de fuite d'hydrogène dans le système de pile à combustible 10 conforme à l'invention.
- [0108] De préférence, cette méthode de détection de fuite d'hydrogène est mise en œuvre, de façon automatique, par le calculateur 92.
- [0109] La méthode de détection de fuite d'hydrogène est réalisée en temps réel. De plus, cette méthode est réalisée de manière cyclique. On décrit à présent les étapes réalisées dans chaque cycle de la méthode de détection de fuite d'hydrogène conforme à l'invention.
- [0110] Cette méthode comprend une première étape 110 de démarrage.
- [0111] Cette méthode comprend une deuxième étape 120 de mesures, réalisée après l'étape 110 de démarrage. Au cours de cette étape, la température T_1 est mesurée par le capteur de température 86, la pression P_1 est mesurée par le premier capteur de pression 88 et la pression P_2 est mesurée par le deuxième capteur de pression 90, puis les données issues des capteurs 86, 88 et 90 sont transmises au calculateur 92.
- [0112] La méthode comprend une troisième étape 130 de calcul du débit total d'hydrogène consommé par le système de pile à combustible 10, ultérieure à l'étape 120 de mesures.
- [0113] Ce débit totale d'hydrogène consommé est notée $Q_{H2.out}$.
- [0114] Le débit total d'hydrogène $Q_{H2.out}$ consommé par le système le pile à combustible

10 est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$[0115] \quad Q_{H2.out} = Q_{H2.out_{sto}} + Q_{H2.out_{xo}} + Q_{H2.out_{purg}}$$

[0116] [Équation 2]

[0117] dans laquelle :

- [0118] – $Q_{H2.out_{sto}}$ est un débit de base d'hydrogène consommé par la réaction électrochimique se produisant dans les cellules électrochimiques 14 de la pile à combustible 12 ;
- $Q_{H2.out_{xo}}$ est un débit d'hydrogène consommé par perméation de la membrane polymère échangeuse de protons 20 ; et
- $Q_{H2.out_{purg}}$ est le débit d'hydrogène purgé calculé à l'aide de l'équation 1 introduite ci-dessus, correspondant à la perte d'hydrogène dans les purges.

[0119] Le débit d'hydrogène purgé $Q_{H2.out_{purg}}$ est nul lorsqu'aucune purge du système de pile à combustible 10 n'est en cours.

[0120] Le débit de base $Q_{H2.out_{sto}}$ d'hydrogène consommé par la pile à combustible 12 est lié par une relation stœchiométrique au courant électrique produit par la pile à combustible. Ainsi ce débit de base est également appelé « consommation stœchiométrique » et est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$[0121] \quad Q_{H2.out_{sto}} = \frac{MW_{h2} \times N}{2 \times F} \times I$$

[0122] [Équation 3]

[0123] dans laquelle :

- [0124] – MW_{h2} est la masse molaire du dihydrogène, en pratique égale à 2,0159 grammes par moles (g/mol) ;
- N est le nombre de cellules électrochimiques 14 de la pile à combustible 12 ;
- F est la constante de Faraday, en pratique égale à 96485 Coulombs par moles (Coulombs/mol), également exprimée en ampères par secondes par moles ($A \times s \times mol^{-1}$) ; et
- I est le courant généré par la pile à combustible 12, en ampères (A).

[0125] On comprend de l'équation 3 que la consommation stœchiométrique $Q_{H2.out_{sto}}$ de la pile à combustible 12 est directement proportionnelle au courant généré par la pile à combustible.

[0126] Le débit $Q_{H2.out_{xo}}$ d'hydrogène consommé par perméation au travers de la membrane polymère échangeuse de protons 20 correspond à un débit d'hydrogène transféré de

l'anode vers la cathode au cours du fonctionnement normal de la pile à combustible 12, c'est-à-dire à un débit d'hydrogène traversant la membrane 20.

[0127] Ce transfert d'hydrogène par perméation est également appelé mécanisme «cross over» et apparaît sous l'effet de la pression osmotique apparaissant dans les cellules électrochimiques 14 en raison de la forte différence de concentration d'hydrogène de part et d'autres de la membrane 20. Le débit de ce transfert d'hydrogène est ainsi exprimé en courant de cross over équivalent.

[0128] Le débit $Q_{H2.out,xo}$ d'hydrogène consommé par perméation est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$[0129] \quad Q_{H2.out,xo} = \frac{MW_{h2} \times N}{2 \times F} \times J_{xo} \times S_{membrane}$$

[0130] [Équation 4]

[0131] dans laquelle, en plus des variables mentionnées en référence à l'équation 3 :

- [0132] – J_{xo} est la densité de courant de cross over, en ampères par centimètre-carrés (A/cm²); et
- $S_{membrane}$ est la surface de la membrane 20 d'une cellule électrochimique 14, en centimètre-carrés (cm²), qui est connue et constante.

[0133] On comprend de l'équation 4 que le débit $Q_{H2.out,xo}$ d'hydrogène consommé par perméation est directement proportionnel au courant de cross over, qui dépend des propriétés et des caractéristiques de la membrane polymère échangeuse de protons 20 utilisée.

[0134] Grâce à des mesures expérimentales et à des calculs théoriques, l'évolution de cette densité de courant de cross over au cours de la durée de vie de la pile à combustible 12 est connue. L'augmentation du courant de cross over au cours de la vie de la pile est relativement faible et peut raisonnablement être négligée. En effet, le courant de cross over représente une très faible valeur vis-à-vis du courant principal généré par la pile à combustible. Typiquement, le courant de cross over a une valeur d'environ 2mA/cm², alors que le courant principal généré par la pile à combustible a une valeur d'environ 1A/cm². Ceci se traduit par un débit de cross over, c'est-à-dire un débit d'hydrogène consommé par perméation, environ 500 fois plus faible que le débit de base, c'est-à-dire le débit d'hydrogène consommé par la pile à combustible 12.

[0135] Au cours de la troisième étape 130 de calcul du débit total d'hydrogène consommé par le système de pile à combustible 10 est donc effectué par le calculateur 92 en appliquant l'équation 2 détaillée ci-dessus.

[0136] La méthode de détection de fuite d'hydrogène comprend une quatrième étape 140 de calcul du débit d'hydrogène admis par le système d'alimentation en hydrogène à l'entrée de l'éjecteur de type Venturi, noté « $Q_{H2.in}$ ». Cette quatrième étape 140 est

réalisée par le calculateur 92 ultérieurement à l'étape 120 de mesures et simultanément à l'étape 130.

[0137] Plus précisément, le débit d'hydrogène admis $Q_{H_2.in}$ correspond au débit d'hydrogène au travers de la tubulure 62 d'admission d'hydrogène et du col sonique 64 de l'éjecteur 36 de type Venturi.

[0138] Le calcul du débit d'hydrogène admis $Q_{H_2.in}$ dépend du régime d'écoulement au sein de l'éjecteur 36 de type Venturi : l'écoulement de l'hydrogène dans l'éjecteur peut prendre deux natures de régime d'écoulement, selon que le rapport de la pression P_2 sur la pression P_1 est inférieur ou supérieur à un rapport de pression critique noté V_{cr} .

[0139] Le rapport de pression critique V_{cr} est calculé d'après l'équation suivante :

$$[0140] \quad V_{cr} = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}$$

[0141] [Équation 5]

[0142] dans laquelle γ est le coefficient adiabatique du dihydrogène à la température T_1 mesurée par le capteur de température 86, également appelé coefficient de Laplace.

[0143] Ainsi, lorsque $\frac{P_2}{P_1} > V_{cr}$, le régime d'écoulement de l'hydrogène admis est

subsonique, c'est-à-dire que le nombre de Mach de l'écoulement de l'hydrogène admis est inférieur à 1. Dans ce cas, on note $Q_{H_2.in,sub}$ le débit d'hydrogène admis, calculé à

l'aide de l'équation suivante :

$$[0144] \quad Q_{H_2.in,sub} = \delta \times P_1 \times A_C \times \sqrt{\frac{2 \times MW_{H_2} \times \gamma}{R \times T_1}} \times \sqrt{\frac{\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1+\gamma}{\gamma}}}{\gamma - 1}}$$

[0145] [Équation 6]

[0146] dans laquelle :

- [0147] – δ est l'efficacité du col sonique 64 de manière à tenir compte des pertes par friction. De préférence, δ est égal à 0,97. En pratique δ est adapté à chaque système de pile à combustible 10 grâce à une calibration empirique en conditions maîtrisées ;
- A_C est la plus petite section du col sonique 64, exprimée en mètre-carrés (m^2) ;
- MW_{H_2} est la masse molaire du dihydrogène ;
- γ est le coefficient adiabatique du dihydrogène à la température T_1 ; et
- R est la constante universelle des gaz parfaits, en Joules par mole kelvin ($J \times mol^{-1} \times K^{-1}$), égale à environ $8,314 J \times mol^{-1} \times K^{-1}$.

[0148] Lorsque $\frac{P_2}{P_1} < V_{cr}$, le régime d'écoulement de l'hydrogène admis est sonique,

c'est-à-dire que le nombre de Mach de l'écoulement de l'hydrogène admis est égal à 1. Dans ce cas de régime d'écoulement sonique, on note $Q_{H2.in_{son}}$ le débit d'hydrogène admis, calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$[0149] \quad Q_{H2.in_{son}} = \delta \times P_1 \times A_C \times \sqrt{\frac{MW_{H2} \times \gamma}{R \times T_1}} \times \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma + 1}{2 \times (\gamma - 1)}}$$

[0150] [Équation 7]

[0151] avec les variables mentionnées en référence à l'équation 6.

[0152] Grâce aux équations 6 et 7 présentées ci-dessus, il est possible de calculer au cours de l'étape 140 le débit d'hydrogène admis $Q_{H2.in}$ en fonction de la température T_1 et des pressions P_1 et P_2 , quel que soit le régime d'écoulement de l'hydrogène.

[0153] La méthode de détection de fuite d'hydrogène comprend une cinquième étape 150 de calcul du débit de fuite d'hydrogène dans le système de pile à combustible 10, réalisée par le calculateur 92 ultérieurement aux étapes 130 et 140. Ce débit de fuite d'hydrogène est noté $Q_{H2.leak}$ et est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$[0154] \quad Q_{H2.leak} = Q_{H2.in} - Q_{H2.out}$$

[0155] [Équation 8]

[0156] dans laquelle :

- [0157] – $Q_{H2.in}$ est égal à $Q_{H2.in_{sub}}$, calculé à l'aide de l'équation 6 ci-dessus, ou à $Q_{H2.in_{son}}$, calculé à l'aide de l'équation 7 ci-dessus, selon que le régime d'écoulement de l'hydrogène admis dans l'éjecteur 36 de type Venturi est subsonique ou sonique ; et
- $Q_{H2.out}$ est calculé à l'aide de l'équation 2 ci-dessus.

[0158] En effet, lors du fonctionnement normal de la pile à combustible 12, la quantité d'hydrogène consommé $Q_{H2.out}$ est égale à la quantité d'hydrogène admis $Q_{H2.in}$. Ainsi, toute différence entre ces deux valeurs est due à une fuite d'hydrogène.

[0159] Il est à noter que cette égalité n'est pas vérifiée lors des phases transitoires du fonctionnement du système de pile à combustible 10, par exemple lors du démarrage du système, lorsque le compartiment anodique 16 et les circuits se remplissent d'hydrogène. La méthode de détection de fuites d'hydrogène ne s'applique donc pas à ces phases transitoires.

[0160] Le débit de fuite d'hydrogène $Q_{H2.leak}$ ainsi obtenu s'exprime en grammes par seconde (g/s).

[0161] Ainsi, il est possible de calculer le débit de fuite d'hydrogène dans le système de pile à combustible 10, en aval de l'éjecteur 36 de type Venturi, avec pour seules données mesurées la température T_1 et la pression P_1 en amont de l'éjecteur, la pression P_2 en

aval de l'éjecteur et le courant électrique généré par la pile à combustible 12.

- [0162] La méthode comprend une sixième étape 160 de détection de fuite d'hydrogène dans le système à pile à combustible 10. Au cours de cette étape, le débit de fuite d'hydrogène $Q_{H2.leak}$ est comparé à une ou plusieurs valeurs seuil pour détecter une éventuelle fuite d'hydrogène.
- [0163] Pour effectuer cette comparaison, une première approche est de comparer directement le débit de fuite d'hydrogène $Q_{H2.leak}$ calculé au cours de l'étape 150 avec une valeur seuil prédéfinie de détection de fuite, notée Q_{thres} . Lorsque le débit de fuite calculé dépasse cette valeur seuil Q_{thres} , alors le calculateur 92 conclut à la présence d'une fuite. Cependant, cette approche présente l'inconvénient d'être sensible aux bruits de mesure.
- [0164] Ainsi, une deuxième approche est privilégiée pour effectuer cette comparaison. Elle consiste à filtrer le débit de fuite d'hydrogène $Q_{H2.leak}$ calculé avant d'effectuer la comparaison avec une ou des valeurs seuils de détection de fuite.
- [0165] De préférence, le filtrage appliqué au débit de fuite d'hydrogène $Q_{H2.leak}$ est un filtre passe-bas du premier ordre.
- [0166] Par exemple, le débit de fuite d'hydrogène $Q_{H2.leak}$ est filtré avec un filtre passe-bas du premier ordre de constante de temps égale à dix secondes et le seuil de détection de fuite Q_{thres} est fixé à 30 milligrammes par seconde (mg/s).
- [0167] Le choix d'un filtrage avec un filtre passe-bas du premier ordre de constante de temps égale à dix secondes est avantageux car il permet à la fois de s'affranchir des bruits de mesure et de la variabilité des mesures au cours du temps et d'obtenir une méthode de détection réactive, c'est-à-dire en mesure de détecter une fuite d'hydrogène très rapidement après son apparition, et très précise.
- [0168] Il est observé que lorsque le débit d'hydrogène admis dans le système de pile à combustible 10 est très faible ou nul, c'est-à-dire lorsque le courant électrique produit par la pile à combustible 12 est très faible ou nul, une erreur de mesure résiduelle est inévitable. Pour éviter que cette erreur de mesure résiduelle conduise à une détection de fuite d'hydrogène lors de l'étape 160, qui serait alors un « faux positif », il est avantageux de ne pas tenir compte des faibles fuites, à faible débit d'hydrogène admis.
- [0169] Pour cela, le débit de fuite d'hydrogène $Q_{h2, leak}$ est filtré selon deux filtres différents, puis les résultats obtenus par ces deux filtrages sont comparés à deux seuils de détection différents, notés $Q_{thres.1}$ et $Q_{thres.2}$, dans une variante de l'étape 160.
- [0170] Par exemple, les deux seuils de détection de fuite sont définis de la manière suivante :
- [0171] – le débit de fuite d'hydrogène $Q_{H2.leak}$ est filtré avec un filtre passe-bas du premier ordre de constante de temps égale à 1 seconde et le seuil de détection

- de fuite $Q_{thres.1}$ est fixé à 60 milligrammes par seconde (mg/s) ; et
- le débit de fuite d'hydrogène $Q_{H2.leak}$ est filtré avec un filtre passe-bas du premier ordre de constante de temps égale à 10 secondes et le seuil de détection de fuite $Q_{thres.2}$ est fixé à 30 milligrammes par seconde (mg/s).
- [0172] Dans cet exemple, pour déterminer si une fuite d'hydrogène a lieu dans le système de pile à combustible 10, le premier seuil de détection $Q_{thres.1}$ est toujours retenu (A) et le deuxième seuil de détection $Q_{thres.2}$, plus sélectif, est retenu uniquement lorsque le courant produit par la pile à combustible 12 est supérieur ou égal à 10 A.
- [0173] Ainsi, le seuil de détection le plus élevé est uniquement considéré lorsque le débit d'hydrogène admis est faible, ce qui permet d'éviter de détecter un « faux positif », causé par l'imprécision des mesures à faible débit.
- [0174] D'autres valeurs peuvent être retenues pour les constantes de temps des deux filtres passe-bas du premier ordre, ainsi que pour les seuils de détection $Q_{thres.1}$ et $Q_{thres.2}$ associés.
- [0175] De manière générale, la valeur de la constante de temps et le seuil de détection d'un premier filtre sont respectivement inférieure et supérieur à la valeur de la constante de temps et au seuil de détection d'un deuxième filtre.
- [0176] On note également que la filtration du débit de fuite d'hydrogène $Q_{H2.leak}$ permet de s'affranchir de l'influence du déphasage se produisant au cours d'une purge entre l'ouverture de la vanne de purge et de drainage 54 et l'admission d'hydrogène compensant la perte d'hydrogène liée à la purge, car la durée d'une purge est bien inférieure à la constante de temps des filtres utilisés.
- [0177] La méthode de détection de fuite d'hydrogène comprend une septième étape 170 de fin de cycle, réalisée après la réalisation de l'étape 160 de détection de fuite d'hydrogène.
- [0178] Au cours de l'étape de fin de cycle 170, si le calculateur 92 détecte que le système de pile à combustible 10 est toujours en fonctionnement, alors la méthode de détection de fuite d'hydrogène débute un nouveau cycle en réalisant à nouveau les étapes 110 à 170, en débutant par l'étape 110 de démarrage.
- [0179] Ainsi, tout au long du fonctionnement du système de pile à combustible 10, la méthode de détection de fuite d'hydrogène est exécutée en temps réel.
- [0180] En pratique, cela signifie que les données issues des capteurs de température 86 et de pression 88 et 90 sont transmises en temps réel au calculateur 92, ainsi que la mesure du courant produit par la pile à combustible 10, et qu'un cycle complet de la méthode de détection de fuite d'hydrogène est réalisée à chaque période d'échantillonnage du calculateur 92.
- [0181] La période d'échantillonnage du calculateur 92 est par exemple comprise entre

1 milliseconde et 10 millisecondes (ms).

[0182] Plus précisément, à chaque période d'échantillonnage du calculateur 92, le calculateur effectue les calculs des étapes 130, 140 et 150 et effectue l'étape de détection de fuite d'hydrogène 160.

[0183] On décrit à présent plus en détail et en référence à la [Fig.5] des résultats expérimentaux obtenus par la méthode de détection de fuite d'hydrogène appliquée à un système de pile à combustible 10 réalisé conformément à l'invention et ne présentant pas de fuite détectable d'hydrogène.

[0184] La [Fig.5] compare :

- [0185] – le calcul du débit d'hydrogène consommé $Q_{H2.out}$ par la pile à combustible 12, réalisé à l'aide de l'équation 2 ci-dessus, avec
- le calcul du débit d'hydrogène $Q_{H2.in}$ admis à l'entrée de l'éjecteur 36 de type Venturi, réalisé à l'aide des équations 6 et 7 ci-dessus.

[0186] Cette comparaison est effectuée en de nombreux points de fonctionnement de la pile à combustible 12, c'est-à-dire pour différentes valeurs de courant électrique produit par la pile à combustible. Ces différentes valeurs de courant électrique produit sont présentées en abscisse et les débits d'hydrogène calculés $Q_{H2.out}$ et $Q_{H2.in}$ sont présentés en ordonnée.

[0187] Pour obtenir ces résultats expérimentaux, les relations suivantes ont été appliquées pour calculer le débit d'hydrogène $Q_{H2.in}$ admis :

$$[0188] \quad Q_{H2.in_{sub}} = 3,624 \times P_1 \sqrt{\frac{\left(\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{1,423} - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{1,712}\right)}{0.405 \times T_1}}$$

[0189] [Équation 9]

$$[0190] \quad Q_{H2.in_{son}} = 1,482 \times P_1 \sqrt{\frac{1}{T_1}}$$

[0191] [Équation 10]

[0192] Pour obtenir ces relations, les paramètres suivants ont été retenus :

- [0193] – A_c : plus petite section du col sonique 64 égal à $1,43 \times 10^{-6} \text{m}^2$;
- γ : coefficient adiabatique du dihydrogène égal à 1,405 ;
- δ : égal à 0,97 ;
- MW_{h2} : masse molaire du dihydrogène, égale à 2,0159 g/mol ; et
- R : constante universelle des gaz parfaits, égale à environ 8314 J×mol⁻¹×K⁻¹.

[0194] On remarque à la figure 5 que sur toute la plage de fonctionnement de la pile à combustible 12, les écarts entre calcul du débit d'hydrogène consommé $Q_{H2.out}$ et le calcul du débit d'hydrogène $Q_{H2.in}$ admis sont inférieurs à 10 milligrammes par seconde

(mg/s), sauf lorsque le courant produit par la pile à combustible 12 est faible, en pratique inférieur à 10 A, où les imprécisions de mesure conduisent à une erreur sur le calcul du débit d'hydrogène admis $Q_{H2.in}$ d'environ 25 milligrammes par second (mg/s).

- [0195] Grâce à cette comparaison entre le calcul du débit d'hydrogène consommé et le calcul du débit d'hydrogène admis en l'absence de fuite, les seuils de filtrage utilisés dans l'étape 160 dans le cas où deux seuils de détection de fuite sont utilisés ont pu être définis.
- [0196] En outre, les faibles écarts relevés à la [Fig.5] démontrent la précision des calculs utilisés par la méthode de détection de fuite d'hydrogène, en particulier la précision des équations 1 à 8.
- [0197] Ainsi, la comparaison représentée à la [Fig.5] correspond à une confirmation expérimentale sur un système de pile à combustible 10 de la précision de la méthode de détection de fuite d'hydrogène.
- [0198] Par «précis», on entend ici que le système de pile à combustible 10 et que la méthode de détection de fuite d'hydrogène ont les avantages suivants :
- [0199] – une bonne résolution, c'est-à-dire que la plus petite variation du calcul du débit d'hydrogène consommé $Q_{H2.out}$ et du calcul du débit d'hydrogène $Q_{H2.in}$ admis est faible, en pratique de l'ordre de 1 milligrammes par secondes (mg/s); et
- une bonne exactitude, c'est-à-dire que l'erreur entre les débits d'hydrogène consommé $Q_{H2.out}$ et d'hydrogène $Q_{H2.in}$ admis calculés par la méthode de détection de fuite et les débits d'hydrogène consommé et d'hydrogène admis réels est faible, en pratique inférieure à 2 % FS (abréviation de l'anglais "full scale", c'est-à-dire que les pourcentages sont exprimés en pourcentage de la pleine échelle) pour un courant électrique produit par la pile à hydrogène 12 supérieur ou égal à 10 A et inférieure à 4 % FS pour un courant électrique produit inférieur à 10 A.
- [0200] Grâce à l'invention, il est donc possible de proposer une méthode permettant de détecter avec précision, et en temps réel, des fuites d'hydrogène se produisant dans un système de pile à combustible.
- [0201] En outre, grâce à l'invention, le principe physique de l'écoulement de gaz au sein de l'éjecteur 36 de type Venturi est utilisé pour permettre de mettre en œuvre la méthode de détection de fuite d'hydrogène.
- [0202] De plus, la méthode de détection de fuite d'hydrogène de l'invention nécessite seulement le recours à des outils de mesure simple à intégrer au système de pile à combustible 10 et peu onéreux.

- [0203] En effet, la méthode de détection de fuite de l'invention requiert uniquement l'utilisation d'un capteur de température 86 et de deux capteurs de pression 88 et 90. En outre, ces capteurs permettent de réaliser d'autres fonctions dans le système de pile à combustible 10.
- [0204] Par exemple, le deuxième capteur de pression 90 est nécessaire pour connaître la pression d'hydrogène dans le compartiment anodique 16 de la pile à combustible 12, et ainsi réguler l'admission d'hydrogène dans ce compartiment anodique par la vanne d'alimentation 38.
- [0205] Ainsi, il est simple et peu coûteux d'adapter un système de pile à combustible pour pouvoir y mettre en œuvre la méthode de détection de fuite de l'invention.
- [0206] La méthode de détection de fuite de l'invention présente également l'avantage d'être réalisée en cours de fonctionnement du système de pile à combustible 10, ce qui est plus sécurisé car cela permet de détecter une fuite se déclenchant pendant le fonctionnement du système.
- [0207] La méthode de détection de fuite de l'invention présente également l'avantage de ne pas affecter le fonctionnement ni le rendement du système de pile à combustible 10, ce qui permet de ne pas augmenter les coûts d'exploitation du système.
- [0208] La méthode de détection de fuite de l'invention présente également l'avantage de permettre de détecter l'ensemble des fuites de produisant dans le système de pile à combustible 10 en aval de l'éjecteur 36 de type Venturi, indépendamment de l'emplacement dans le système de ces fuites, puisque la méthode se base sur la comparaison entre le débit d'hydrogène consommé et le débit d'hydrogène admis.
- [0209] Il est à noter que la recirculation d'hydrogène dans le circuit de recirculation 60 n'affecte pas la méthode de détection de fuites d'hydrogène. En effet, cette recirculation permet d'augmenter le débit d'hydrogène dans la pile à combustible 12, mais ne modifie ni la quantité d'hydrogène admis, ni la quantité d'hydrogène consommé.
- [0210] En variante non-représentée de l'invention, la vanne d'alimentation 38 est remplacée par un injecteur procurant une alimentation en hydrogène discontinue.
- [0211] En variante non-représentée de l'invention, le système d'alimentation en hydrogène 30 comprend un détendeur de gaz disposé entre le réservoir d'hydrogène 32 et la vanne d'alimentation 38.
- [0212] En variante non-représentée de l'invention, la vanne de purge 54 est remplacée par un orifice calibré, ou par une vanne proportionnelle, afin de permettre une purge continue du compartiment anodique 16 de la pile à combustible 12.
- [0213] En variante non-représentée de l'invention, le débit de fuite d'hydrogène $Q_{H_2.leak}$ est filtré selon un nombre de filtres différent de deux, par exemple selon trois filtres différents. Dans ce cas, le résultat obtenu par chacun de ces filtrages est comparé à un seuil de détection associé.

[0214] Le mode de réalisation et les variantes envisagés ci-dessus peuvent être combinés pour générer de nouveaux modes de réalisation dans l'invention.

Revendications

[Revendication 1]

Méthode de détection de fuite d'hydrogène ($Q_{H2.leak}$) dans un système de pile à combustible (10), le système de pile à combustible comprenant au moins :

- un empilement de cellules électrochimiques (14) formant une pile à combustible (12) comprenant un compartiment anodique (16) et un compartiment cathodique (18) séparés par une membrane (20) polymère échangeuse de protons ;
- un système d'alimentation en hydrogène (30) comprenant un réservoir d'hydrogène (32) et un circuit d'alimentation (34) reliant le réservoir d'hydrogène à une entrée (22) du compartiment anodique (16) de la pile à combustible, le circuit d'alimentation comprenant un éjecteur (36) de type Venturi ;
- un circuit de recirculation (60) d'hydrogène non-consommé par la pile à combustible entre une sortie (24) du compartiment anodique de la pile à combustible et l'éjecteur (36) de type Venturi du circuit d'alimentation, la recirculation de l'hydrogène non-consommé étant entraînée par l'éjecteur par effet Venturi ; et
- un système de purge (50) comprenant une vanne (54) de purge et de drainage du compartiment anodique,

caractérisé en ce que la méthode de détection de fuite d'hydrogène est configurée pour détecter l'ensemble des fuites d'hydrogène ($Q_{H2.leak}$) se produisant dans le système de pile à combustible (10) en aval de l'éjecteur (36) de type Venturi,

et en ce que la méthode de détection de fuite d'hydrogène comprend au moins les étapes suivantes :

- a. calculer (130) le débit total d'hydrogène consommé ($Q_{H2.out}$) par le système de pile à combustible (10) ;
- b. calculer (140) le débit d'hydrogène admis ($Q_{H2.in}$) par le système d'alimentation (30) en hydrogène dans une tubulure d'admission (62) de l'éjecteur (36) de type Venturi ;
- c. déterminer (150) le débit de fuite ($Q_{H2.leak}$) par calcul de la différence entre le débit d'hydrogène admis et le débit total d'hydrogène consommé ; et

- d. détecter (160) une éventuelle fuite d'hydrogène dans le système de pile à combustible (10) par comparaison du débit de fuite, éventuellement après filtrage, avec un moins une valeur de seuil (Q_{thres} , $Q_{thres.1}$, $Q_{thres.2}$).

[Revendication 2]

Méthode de détection de fuite d'hydrogène ($Q_{H2.leak}$) selon la revendication 1, caractérisée en ce que au cours de l'étape a), le calcul (130) du débit total d'hydrogène consommé $Q_{H2.out}$ par le système de pile à combustible (10) est effectué à partir de la somme suivante (équation 2) :

$$Q_{H2.out} = Q_{H2.out_{sto}} + Q_{H2.out_{xo}} + Q_{H2.out_{purg}}$$

dans laquelle :

- $Q_{H2.out_{sto}}$ est le débit de base d'hydrogène consommé par la pile à combustible (12) par réaction électrochimique ;
- $Q_{H2.out_{purg}}$ est le débit d'hydrogène perdu dans les purges du compartiment anodique (16) de la pile à combustible ; et
- $Q_{H2.out_{xo}}$ est le débit d'hydrogène traversant la membrane (20) polymère échangeuse de protons depuis le compartiment anodique (16) vers le compartiment cathodique (18).

[Revendication 3]

Méthode de détection de fuite d'hydrogène ($Q_{H2.leak}$) selon la revendication 2, caractérisée en ce que au cours de l'étape a), le débit d'hydrogène consommé par perméation $Q_{H2.out_{xo}}$ au travers de la membrane (20) polymère échangeuse de protons depuis le compartiment anodique (16) vers le compartiment cathodique (18) est calculé selon l'équation suivante (équation 4) :

$$Q_{H2.out_{xo}} = \frac{MW_{h2} \times N}{2 \times F} \times J_{Xo} \times S_{membrane}$$

dans laquelle :

- MW_{h2} est la masse molaire du dihydrogène ;
- N est le nombre de cellules électrochimiques (14) de la pile à combustible (12) ;
- F est la constante de Faraday ;

- J_{Xo} est la densité de courant de cross over ; et
- $S_{membrane}$ est la surface de la membrane (20) d'une cellule électrochimique (14).

[Revendication 4] Méthode de détection de fuite d'hydrogène ($Q_{H2,leak}$) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que au cours de l'étape b), le débit d'hydrogène admis $Q_{H2,in}$ par le système d'alimentation (30) en hydrogène dans la tubulure d'admission (62) de l'éjecteur (36) de type Venturi est calculé selon que le régime d'écoulement se produisant au sein de l'éjecteur de type Venturi est un régime d'écoulement subsonique ou un régime d'écoulement sonique.

[Revendication 5] Méthode de détection de fuite d'hydrogène ($Q_{H2,leak}$) selon la revendication 4, caractérisée en ce que :

- lorsque le régime d'écoulement est subsonique, le débit d'hydrogène $Q_{H2,in_{sub}}$ admis par le système d'alimentation (30) en hydrogène dans la tubulure d'admission (62) de l'éjecteur (36) de type Venturi est calculé selon l'équation suivante (équation 6) :

$$Q_{H2,in_{sub}} = \delta \times P_1 \times A_C \times \sqrt{\frac{2 \times MW_{h2} \times \gamma}{R \times T_1}} \times \sqrt{\frac{\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1+\gamma}{\gamma}}}{\gamma - 1}}$$

dans laquelle :

- P_1 est la pression de l'hydrogène admis dans la tubulure d'admission (62) de l'éjecteur (36) de type Venturi ;
- T_1 est la température de l'hydrogène admis à l'admission de l'éjecteur de type Venturi ;
- P_2 est la pression de l'hydrogène en sortie de l'éjecteur de type Venturi ;
- δ est l'efficacité du col sonique (64) de l'éjecteur (36) de type Venturi ;
- A_C est la plus petite section du col sonique (64) de l'éjecteur (36) ;
- MW_{h2} est la masse molaire du dihydrogène ;
- γ est le coefficient adiabatique du dihydrogène ; et

- R est la constante universelle des gaz parfaits, et
- lorsque le régime d'écoulement est sonique, le débit d'hydrogène $Q_{H2.in_{son}}$ admis par le système d'alimentation (30) en hydrogène dans la tubulure d'admission (62) de l'éjecteur (36) de type Venturi est calculé avec l'équation suivante (équation 7):

$$Q_{H2.in_{son}} = \delta \times P_1 \times A_C \times \sqrt{\frac{MW_{H2} \times \gamma}{R \times T_1}} \times \left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)^{\frac{\gamma + 1}{2 \times (\gamma - 1)}}$$

dans laquelle :

- P_1 est la pression de l'hydrogène admis dans la tubulure d'admission (62) de l'éjecteur (36) de type Venturi ;
- T_1 est la température de l'hydrogène admis dans la tubulure d'admission de l'éjecteur de type Venturi ;
- δ est l'efficacité du col sonique (64) de l'éjecteur (36) de type Venturi ;
- A_C est la plus petite section du col sonique (64) de l'éjecteur (36) ;
- MW_{H2} est la masse molaire du dihydrogène ;
- γ est le coefficient adiabatique du dihydrogène ; et
- R est la constante universelle des gaz parfaits.

[Revendication 6]

Méthode de détection de fuite d'hydrogène ($Q_{H2.leak}$) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le débit de fuite ($Q_{H2.leak}$) déterminé (150) à l'étape c) est filtré selon deux filtres différents et en ce que les résultats obtenus par ces deux filtrages sont comparés à deux seuils de détection différents ($Q_{thres.1}$, $Q_{thres.2}$):

- un premier seuil de détection de fuite ($Q_{thres.1}$) comparé au débit de fuite filtré avec un filtre passe bas du premier ordre de constante de temps égale à une première valeur ; et
- un deuxième seuil de détection de fuite ($Q_{thres.2}$) comparé au débit de fuite filtré avec un filtre passe bas du premier ordre de constante de temps égale à une deuxième valeur,

en ce que le premier seuil de détection de fuite a une valeur supérieure à celle du deuxième seuil de détection de fuite, et
 en ce que la première valeur de constante de temps est inférieure à la deuxième valeur de constante de temps.

[Revendication 7]

Méthode de détection de fuite d'hydrogène ($Q_{H_2.leak}$) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce la méthode de détection de fuite d'hydrogène est réalisée de manière cyclique, en temps réel,

et en ce que, de préférence, les étapes c) et d) de la méthode de détection de fuite d'hydrogène sont réalisées par un calculateur (92) de contrôle du système de pile à combustible (10) à chaque période d'échantillonnage du calculateur.

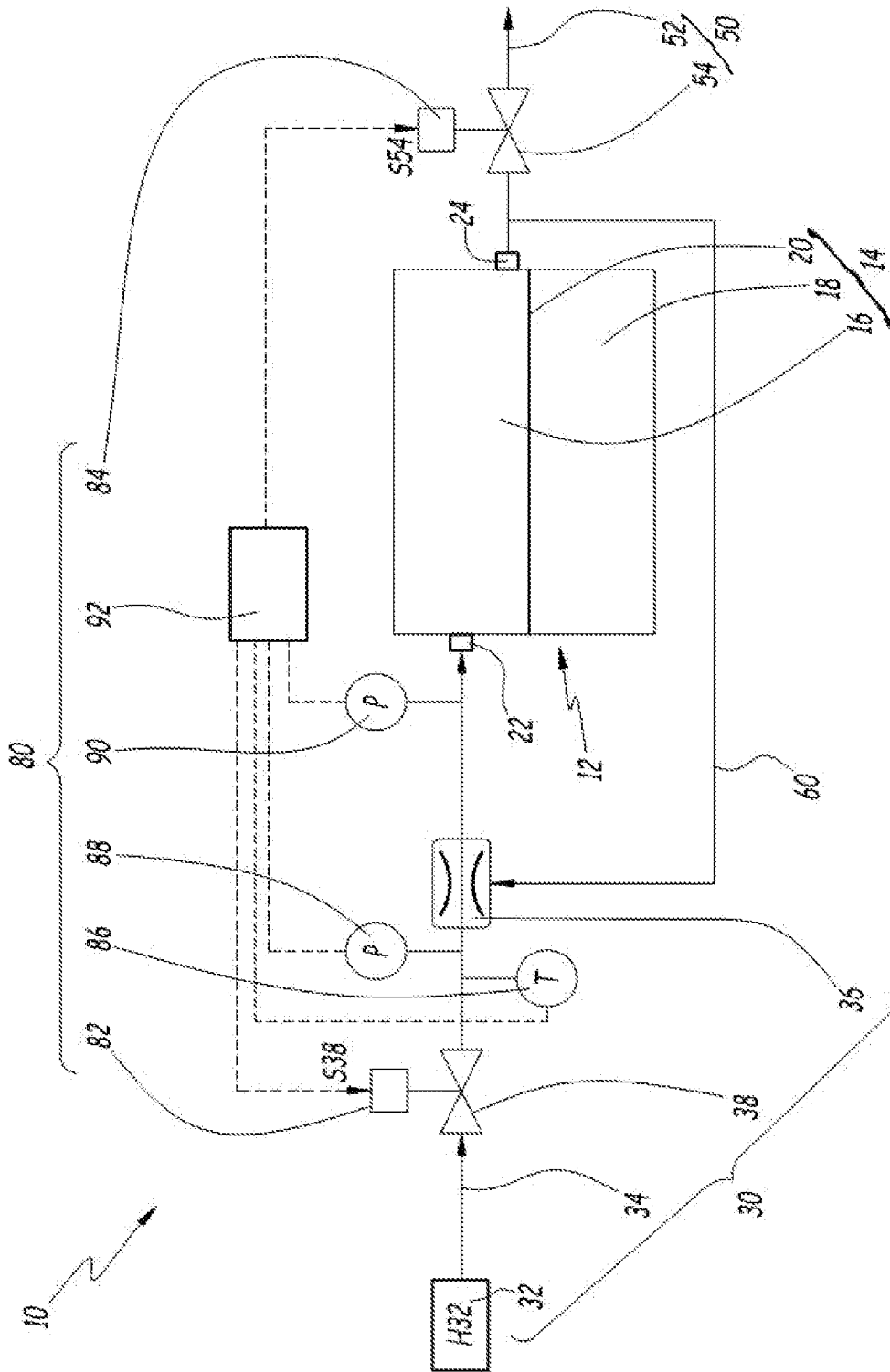
[Revendication 8]

Système de pile à combustible (10) pour la mise en œuvre de la méthode de détection de fuite d'hydrogène ($Q_{H_2.leak}$) de l'une des revendications 1 à 7 comprenant au moins :

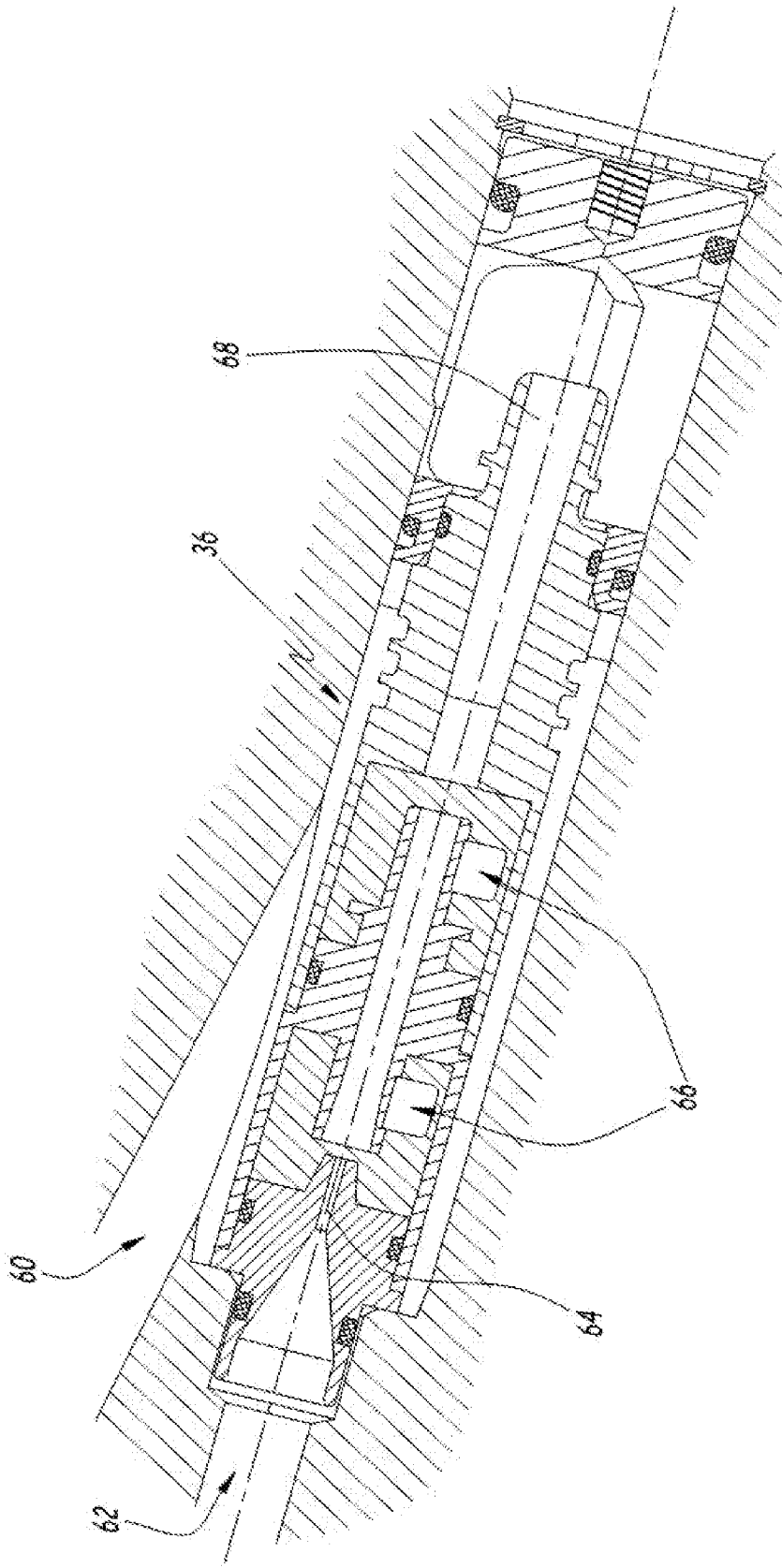
- un empilement de cellules électrochimiques (14) formant une pile à combustible (12) comprenant un compartiment anodique (16) et un compartiment cathodique (18) séparés par une membrane (20) polymère échangeuse de protons ;
- un système d'alimentation en hydrogène (30) comprenant un réservoir d'hydrogène (32) et un circuit d'alimentation (34) reliant le réservoir d'hydrogène à l'entrée (22) du compartiment anodique (16) de la pile à combustible, le circuit d'alimentation comprenant un éjecteur (36) de type Venturi ;
- un circuit de recirculation (60) d'hydrogène non-consommé par la pile à combustible entre la sortie (24) du compartiment anodique de la pile à combustible et l'éjecteur (36) de type Venturi du circuit d'alimentation, la recirculation de l'hydrogène non-consommé étant entraînée par l'éjecteur par effet Venturi ;
- un système de purge (50) comprenant une vanne (54) de purge et de drainage du compartiment anodique ; et
- un calculateur (92) configuré pour mettre en œuvre les étapes a) à d) de la méthode de détection de fuite d'hydrogène.

[Revendication 9] Système de pile à combustible (10) selon la revendication 8, caractérisé en ce que le système de pile à combustible (10) comprend en outre un capteur de pression (88) et un capteur de température (86) disposés en amont de l'éjecteur (36) de type Venturi et un capteur de pression (90) disposé en aval de l'éjecteur de type Venturi.

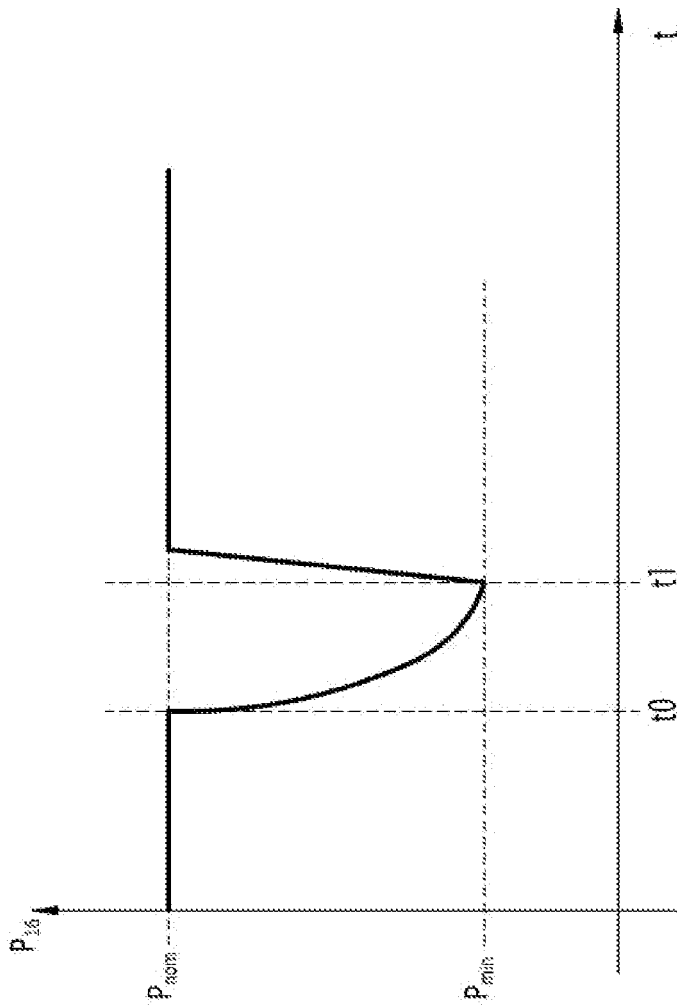
[Fig. 1]



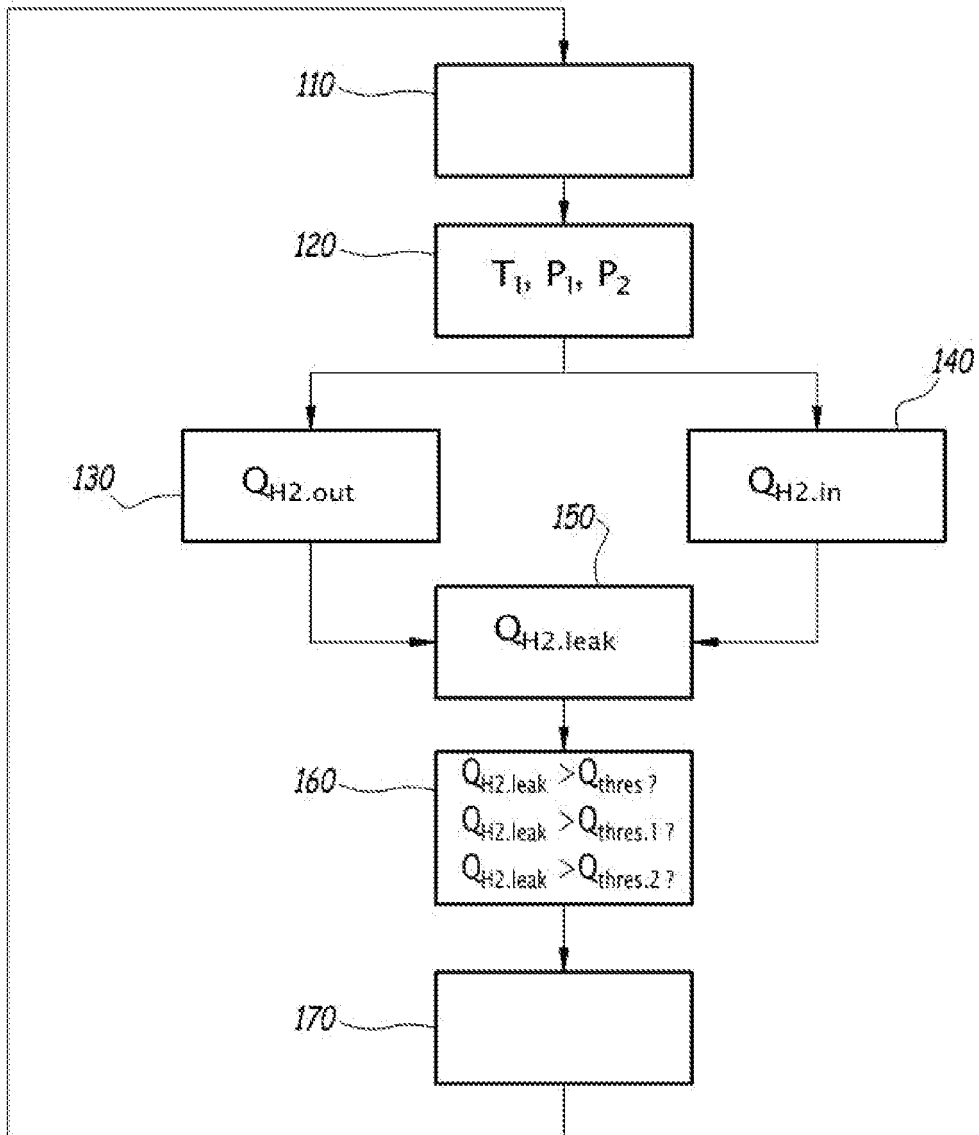
[Fig. 2]



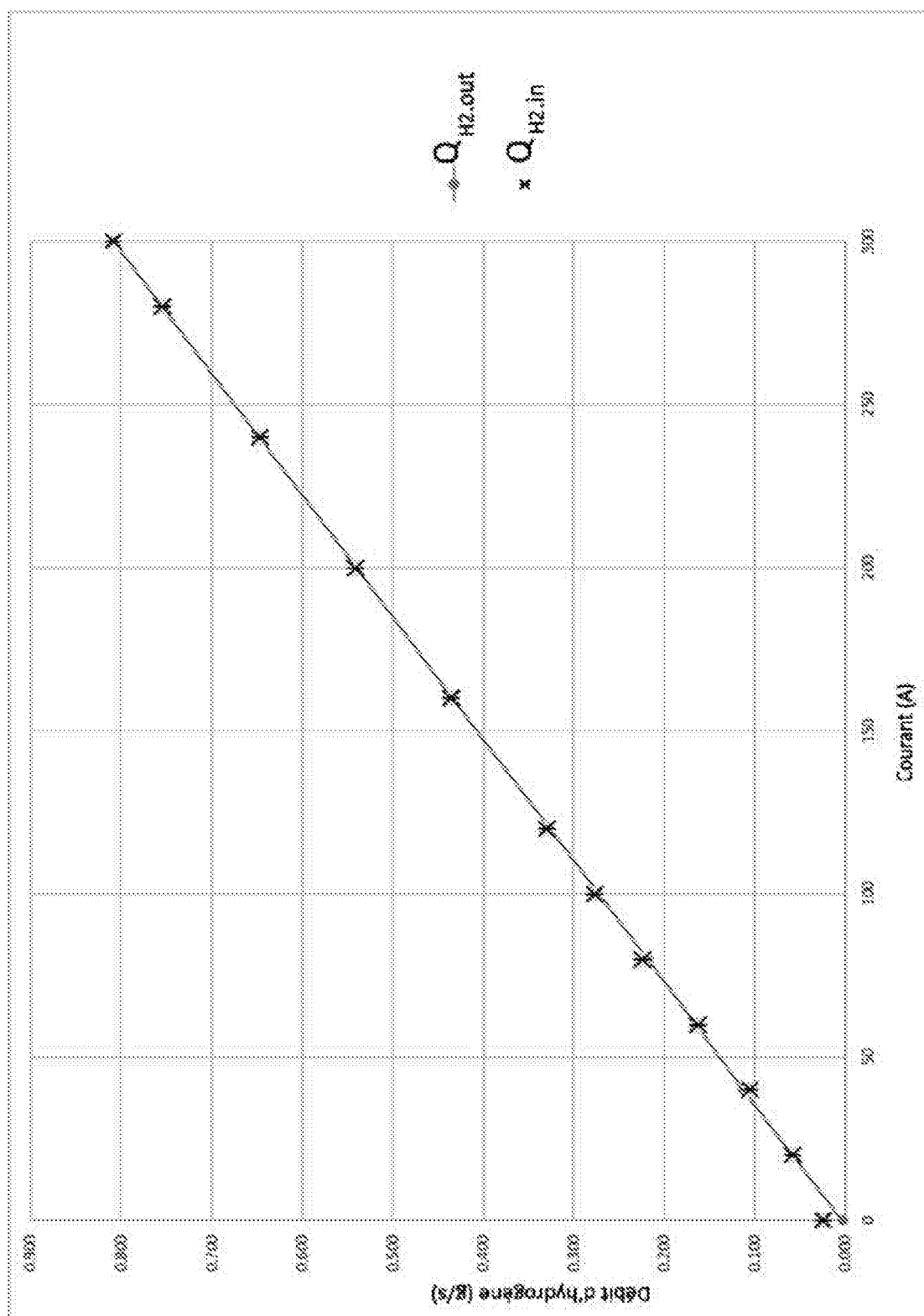
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 895729
FR 2106189

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	<p>JP 2004 281132 A (NISSAN MOTOR) 7 octobre 2004 (2004-10-07) * alinéas [0012] - [0014], [0029] - [0052] * * figure 1 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-3, 9-11	G01M3/00 G01R31/378 H01M8/04
X	<p>WO 2006/056878 A2 (TOYOTA MOTOR CO LTD [JP]; SUEMATSU KEIGO [JP] ET AL.) 1 juin 2006 (2006-06-01) * alinéas [0005] - [0033], [0038] - [0051] * * abrégé * * figure 1 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1, 10	
X	<p>JP 2013 246984 A (HONDA MOTOR CO LTD) 9 décembre 2013 (2013-12-09) * alinéas [0033] - [0085] * * revendications 1-9 * * figure 1 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1, 10, 11	
A, D	<p>KR 101 393 581 B1 (HYUNDAI MOTOR CO LTD) 9 mai 2014 (2014-05-09) * le document en entier *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p> <p>H01M G01R</p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 mai 2022		Mercedes González	
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	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2106189 FA 895729**

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 **02-05-2022**
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 au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2004281132 A	07-10-2004	AUCUN	

WO 2006056878 A2	01-06-2006	CN 101065874 A	31-10-2007
		DE 112005001818 T5	16-05-2007
		JP 4730064 B2	20-07-2011
		JP 2006179469 A	06-07-2006
		US 2007224473 A1	27-09-2007
		WO 2006056878 A2	01-06-2006

JP 2013246984 A	09-12-2013	JP 5957664 B2	27-07-2016
		JP 2013246984 A	09-12-2013

KR 101393581 B1	09-05-2014	AUCUN	
