



HAL
open science

Exploitation des mesures électriques en vue de la surveillance et du diagnostic en temps réel des piles à combustible pour application transport automobile

Miassa Taleb

► To cite this version:

Miassa Taleb. Exploitation des mesures électriques en vue de la surveillance et du diagnostic en temps réel des piles à combustible pour application transport automobile. Autre. Université Paris Saclay (COmUE), 2015. Français. NNT : 2015SACL010 . tel-01281328

HAL Id: tel-01281328

<https://theses.hal.science/tel-01281328>

Submitted on 2 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2015SACL010

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
"CENTRALESUPELEC"

ECOLE DOCTORALE N°580
Science et Technologies de l'Information
et de la Communication

Spécialité de doctorat Automatique

Par

Taleb Miassa Amira

Exploitation des mesures électriques en vue de la surveillance et du diagnostic en temps réel des piles à combustible pour application transport automobile

Thèse présentée et soutenue à « CentraleSupélec, Gif-Sur-Yvette », le « 30 Novembre 2015 » :

Composition du Jury :

Mme, NORMAND-CYROT, Dorothée	Directeur de Recherche CNRS, L2S-CNRS-CentraleSupélec	Président
Mr, HILAIRET, Mickael	Professeur des Universités, FEMTO/ST, FCLAB	Rapporteur
Mr, FADEL, Maurice	Professeur des Universités, ENSEEIHT/INPT	Rapporteur
Mr, GHANES, Malek	Maitre de conférences, ECS-Lab/ENSEA	Examinateur
Mme, LIN SHI, Xuefang	Professeur des universités, INSA de Lyon	Examinatrice
Mr, GODOY, Emmanuel	Professeur, CentraleSupélec	Directeur de thèse
Mr, BETHOUX, Olivier	Maitre de conférences, Université Paris-sud	Co-directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué au département d'automatique de CentraleSupélec, en collaboration avec GeePs, sous la direction de M.Emmanuel Godoy et l'encadrement de M.Olivier Béthoux.

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse, M.Emmanuel Godoy, professeur à l'école CentraleSupélec de m'avoir proposée ce sujet, accueillie et encadrée tout au long de ces trois années. Je le remercie aussi pour sa présence et son investissement dans ce travail.

Je remercie aussi chaleureusement M.Olivier Béthoux, maître de conférence (Université Paris-sud), d'avoir encadré ce travail. Je salue sa curiosité, son enthousiasme et son engagement tout au long de ces travaux.

Je tiens sincèrement à les remercier, pour leur présence et investissement dans ce travail, ainsi que leur soutien tout au long de ces trois années. Je salue aussi leur bonne humeur et l'ambiance sympathique qu'ils ont su maintenir. Ce fut un honneur pour moi d'avoir travaillé à leurs côtés.

Je remercie Mme.Dorothee Normand-Cyrot, directeur de recherche CNRS, LSS, d'avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury.

Je remercie aussi, M.Mickael Hilaret, professeur à UFC-IUT Belfort Montbéliard, et M.Maurice Fadel, Professeur au Laboratoire LAPLACE, Toulouse, d'avoir accepté de rapporter sur ce travail.

Je remercie aussi, M.Malek Ghanes, maître de conférence, ECS-Lab/ENSEA, et Mme.Lin Shi Xuefang, professeur INSA de Lyon, d'avoir accepté d'être examinateurs pour ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement M.Didier Dumur, ainsi que l'ensemble de l'équipe du département d'automatique de CentraleSupélec, pour leur accueil et pour la convivialité qui y règne.

Je remercie l'ensemble de mes collègues de bureau, qui m'ont soutenue et avec lesquels j'ai passé d'excellents moments, ainsi que l'ensemble des doctorants du département d'automatique.

Enfin, mes pensées vont à mes parents, mes deux frères et mon conjoint, sans qui rien n'aurait été possible. Je les remercie infiniment pour leur soutien et leurs encouragements. Ce travail leur est dédié.

Résumé

Dans le contexte énergétique mondial actuel, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons constituent une solution prometteuse au futur développement d'une nouvelle génération de véhicules électrifiés, permettant une autonomie plus importante que celle des véhicules électrifiés à batteries. Néanmoins, le développement à grande échelle des piles à combustible reste à ce jour limité en raison de certains verrous technologiques, tel que la gestion de l'eau. Afin de permettre une production de masse des piles à combustible, de tels problèmes doivent être résolus. Plusieurs axes de travail peuvent être envisagés tant sur les aspects matériels sur la structure de la pile que du point de vue de la commande en développant des outils algorithmiques permettant le suivi de l'état de fonctionnement du système en vue de détecter les défaillances éventuelles, ou la dégradation des conditions de fonctionnement, et permettre ainsi d'y apporter une solution au moyen du système de commande ou de supervision. Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans cette seconde approche et portent plus particulièrement sur la mise en évidence des phénomènes d'engorgement ou d'assèchement du cœur de pile afin de diagnostiquer les éventuels problèmes d'hydratation conduisant à la réduction du rendement, à la diminution des performances ou encore à un vieillissement prématuré. Les méthodes développées au cours de ces travaux se fondent sur des stratégies de suivi de paramètres significatifs d'un modèle de pile dont les évolutions, comparativement à des valeurs de référence, sont caractéristiques de l'état hydratation du cœur de pile. Le suivi en temps réel de ces paramètres permet ainsi de mettre en évidence les phénomènes d'engorgement ou d'assèchement du cœur de pile. Les modèles adoptés pour ces travaux font appel à une représentation de l'impédance électrique de la pile. Cette approche de modélisation est également abordée pour la représentation dans le contexte du diagnostic des batteries. Ainsi, en suivant cette approche, la stratégie adoptée se fonde alors sur le développement de deux modèles de type circuit électrique : un modèle d'ordre entier puis un modèle d'ordre fractionnaire. Cette deuxième formulation des modèles, plus proche de la réalité physique des phénomènes de transports se produisant au cœur de pile, permet une meilleure représentation de la pile tant du point temporel que fréquentiel. En effet, les analyses effectuées en utilisant des résultats expérimentaux obtenus au moyen d'une cellule de pile (surface active de 100 cm^2 conçue par la société UBzM) ont permis de valider que le modèle d'ordre fractionnaire, en contrepartie d'une augmentation de la complexité, permet de mieux reproduire d'une part les résultats temporels de la pile (suivi de tension pour un profil de courant donnée), d'autre part une meilleure approximation de l'impédance mesurée. Des méthodes d'identification paramétrique, conventionnelles et adaptées aux systèmes d'ordre fractionnaire, sont ensuite utilisées afin d'extraire les paramètres des modèles développés à partir de données expérimentales temporelles (tension/courant de la pile), ou fréquentielles (spectroscopie d'impédance). Une étude de sensibilité permet alors de définir les paramètres les plus indicatifs des phénomènes d'engorgement et d'assèchement. L'évolution de ces paramètres, associés à la tension et le spectre d'impédance de la pile, sont alors combinés afin de construire une stratégie

de diagnostic de l'engorgement et de l'assèchement du cœur de pile.

Abstract

In the current global energy context, proton exchange membrane fuel cells represent a promising solution for the future development of a new generation of electrified vehicles, allowing greater autonomy than electrified vehicles using batteries. Nonetheless, the large-scale development of fuel cells remains limited due to some technological locks, such as water management. In order to enable mass production of fuel cells, such problems must be solved. There exist typically two approaches to face problems related to water management : either by focusing on the hardware aspects of the fuel cell structure or by employing algorithmic tools to monitor the system operating state and detect any failures or degradations that may occur. The work of this thesis falls within the latter approach in order to diagnose any moisture problems leading to yield reduction. In particular it focuses on the identification of drying and drowning phenomena which may appear in a fuel cell.

The methods developed in this work are based on monitoring the relevant parameters of the employed fuel cell model. Indeed, their evolution compared to their nominal values can be related to the changes of the fuel cell hydration. The real-time monitoring of these parameters can highlight the drying and drowning phenomena. The adopted models for this work are based on the representation of the electrical impedance of the fuel cell. Thus, following this approach, the chosen strategy stands on the development of two electrical models : an integer order model and a fractional order model. The second model formulation appears to be closer to the physics of transport phenomena occurring in the fuel cell. It allows a better representation of the fuel cell behaviour in the time and frequency domain. Indeed, the analyses based on experimental results, which were performed using a single fuel cell (100 cm^2 active area designed by UBzM company), validated that the fractional order model allows better reproducibility of the fuel cell time-series voltage response (voltage monitoring for a given current profile), while providing a better approximation of the measured impedance.

Conventional and fractional order parametric identification methods are then used to extract the model's parameters from time-series experimental data (voltage / current from the battery) or frequency data (impedance spectroscopy). A sensitivity analysis allows then defining the most indicative parameters of the drowning and drying phenomena. The evolution of these parameters associated with the voltage and impedance spectrum of the fuel cell are then combined to build a diagnosis strategy of the fuel cell water management.

Table des matières

0.1	Introduction générale	1
1	Pile à combustible : entre avancées et verrous technologiques	5
1.1	Contexte et défis énergétiques	6
1.2	Système pile à combustible :	12
1.2.1	Bref aperçu historique	12
1.2.2	Types de piles à combustible	13
1.2.3	Applications et prototypes	15
1.3	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons : Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)	20
1.3.1	Description et principe	20
1.3.2	Le cœur de pile	21
1.4	Limites de la technologie PàC : différentes défaillances	24
1.4.1	Dégradation de la membrane	25
1.4.2	Dégradation des catalyseurs	25
1.4.3	Dégradation des couches de diffusion	26
1.4.4	Dégradation des canaux des plaques bipolaires	26
1.4.5	La gestion de l'eau	26
1.5	Cas particulier de la gestion de l'eau : assèchement, engorgement (noyage)	27
1.5.1	Origine de l'eau dans une cellule de PàC	27
1.5.2	Circulation de l'eau dans la cellule	29
1.5.3	Évacuation de l'eau	30
1.6	Suivi de l'état de fonctionnement de la pile : vers une solution orientée diagnostic par spectroscopie d'impédance	31
1.6.1	Principe de la spectroscopie d'impédance Electrochimique (SIE)	33
1.6.2	Spectroscopie d'impédance pour le diagnostic	35
1.6.3	Sensibilité du spectre d'impédance à l'état de fonctionnement de la pile	35
1.6.4	État de l'art de l'utilisation de la spectroscopie d'impédance	36
1.7	Diagnostic fondé sur modèle...vers la modélisation d'un AME d'une PEMFC	40
2	Modèle de surveillance du cœur de pile à combustible	43
2.1	Introduction	44
2.2	Modélisation d'une cellule de Pile à combustible dans un contexte de diagnostic	44
2.2.1	Contrainte de modèle	44
2.2.2	État de l'art : différents modèles de piles à combustible, temporels, fréquentiels,...	44

2.3	Modèle d'impédance d'une PEMFC	45
2.3.1	État de l'art	45
2.3.2	Phénomènes physico-chimique dans une PàC	45
2.4	Reformulation du modèle	54
2.4.1	Modèle d'impédance d'ordre entier	54
2.4.2	Modèle d'impédance d'ordre fractionnaire	57
2.5	Conclusion et bilan partiel : Vers une identification paramétrique en vue du suivi des paramètres du modèle pour le diagnostic	68
3	Identification paramétrique et résultats expérimentaux	71
3.1	Présentation du banc d'essai et des mesures expérimentales	72
3.1.1	Mise en œuvre expérimentale	72
3.1.2	Signaux mesurés	73
3.2	Identification hors ligne : mise à l'épreuve du modèle d'ordre fractionnaire	75
3.2.1	Identification fréquentielle	75
3.2.2	Optimisation non linéaire : Stratégie d'initialisation : Moindres Carrés Récursifs (MCR), Algorithmes génétiques	80
3.2.3	Résultats d'identification obtenus par optimisation : initialisation par algorithme génétique	83
3.3	Identification temporelle	90
3.3.1	Identification paramétrique du modèle d'ordre entier par moindres carrés	90
3.3.2	Identification paramétrique du modèle d'ordre fractionnaire par moindres carrés fractionnaires	91
3.3.3	Comparaison des résultats	96
3.4	Identification temporelle en ligne	105
3.4.1	Identification paramétrique en ligne du modèle d'ordre entier	105
3.4.2	Identification paramétrique en ligne du modèle d'ordre fractionnaire	106
3.4.3	Comparaison des résultats	108
3.5	Conclusions partielles	111
4	Contribution au diagnostic du cœur d'une pile PEM	113
4.1	Introduction	114
4.2	Simulation de défauts sur une PEMFC à partir de l'évolution des paramètres électriques	115
4.3	Estimation des paramètres électriques du modèle linéaire d'ordre entier de PEMFC	116
4.3.1	Modèle d'état associé au circuit électrique dynamique petit signal (d'ordre entier)	116
4.3.2	Estimation séquentielle des paramètres physiques	118
4.4	État de l'art du diagnostic des piles à combustible	119
4.4.1	Diagnostic fondé sur l'exploitation de modèle et signal	119

4.4.2	Diagnostic orienté signal et/ou conception de stack	120
4.4.3	Diagnostic par estimation paramétrique	122
4.5	Diagnostic fondé sur l'estimation paramétrique des modèles développés	123
4.5.1	Modèles en vue du diagnostic	123
4.5.2	Détection de défaut par génération de résidus	124
4.5.3	Diagnostic fondé sur les écarts paramétriques	125
4.6	Diagnostic fondé sur le modèle d'ordre fractionnaire d'une PEMFC .	127
4.6.1	Détection du défaut	128
4.6.2	Isolation du défaut	129
4.7	Simulation d'un cas asséché et noyé	130
4.8	Conclusions partielles	133
5	Conclusions et perspectives	135
A	Etat de l'art des modèles de la pile à combustible	141
B	Calcul de l'impédance de Warburg	151
B.1	Objectifs	152
B.2	Mise sous forme fractionnaire de l'impédance de Warburg	155
C	Publications	157
C.1	Publications Internationales avec acte	158
C.2	Communications nationales avec acte	158
	Bibliographie	159

Table des figures

1.1	Consommation mondiale d'énergie primaire [(IEA) 2014]	7
1.2	Consommation mondiale d'énergie finale [(IEA) 2014]	7
1.3	Capacité énergétique et constante de temps des différentes solutions de stockage d'électricité [ecube2013] (STEP : Stations de Transfert d'Énergie par Pompage et CAES : Compressed Air Energy Storage)	9
1.4	Toyota Mirai et borne de recharge - Japon	10
1.5	Pile à combustible avec les différents auxiliaires	11
1.6	Sir Humphry Davy et Sir William Robert Grove	12
1.7	Première expérience de pile à combustible	13
1.8	pile à combustible	21
1.9	Flux et transport des gaz dans une pile à combustible	22
1.10	Elements constitutifs du cœur de pile	22
1.11	Stack [Fontès 2005]	24
1.12	Classification des méthodes de diagnostic et des méthodes de caractérisation utilisées	32
1.13	Diagnostic Orienté modèle	33
1.14	Principe de la spectroscopie d'impédance [Fouquet 2006]	34
1.15	Allure du spectre d'impédance tracé dans le plan de Nyquist d'impédance	35
1.16	Évolution du spectre d'impédance de la pile dans le cas asséché et noyé par rapport au cas nominal [Fouquet 2006]	36
2.1	Circuit de Randles	46
2.2	Modèle de Stern de la capacité de double couche	50
2.3	Influence de la résistance électrique sur le spectre d'impédance d'une cellule de PàC [Phlippoteau]	51
2.4	Évolution de la concentration d'Oxygène dans les couches de diffusion [Fontès 2005]	52
2.5	Modèle dynamique grand signal fondé sur le modèle de [Fontès 2005] : Circuit électrique équivalent d'une cellule de PEMFC	56
2.6	Modèle dynamique petit signal fondé sur le modèle de [Fontès 2005] : Circuit électrique équivalent linéarisé d'une cellule de PEMFC	56
2.7	Comparaison entre modèle Fractionnaire, Modèle à 20 cellules RC [Iftikhar 2006]	58
2.8	Évolution du spectre d'impédance pour 1 à 100 segments de la GDL	59
2.9	Zoom haute fréquence de l'évolution du spectre d'impédance pour 1 à 100 segments de la GDL	60
2.10	Évolution des diagrammes de Bode de l'impédance pour 1 à 100 segments de la GDL	61

2.11	Modèle d'impédance à électrodes dissociées : diffusion représentée par l'impédance de Warburg	62
2.12	Circuit électrique d'une cellule de PàC	63
2.13	Erreur d'approximation de l'impédance de Warburg	64
2.14	Evolution des paramètres dans les cas de pile asséchée et noyée [Fouquet 2006]	65
2.15	Conditions de fonctionnement est évolution des paramètres dans les cas de pile noyée [Fouquet 2006]	66
2.16	Conditions de fonctionnement est évolution des paramètres dans les cas de pile asséchée [Fouquet 2006]	66
2.17	Évolution et sensibilité des paramètres du modèle d'ordre fractionnaire dans le cas noyé et asséché déduit de l'évolution des paramètres donnée par [Fouquet 2006]	67
3.1	Banc d'essai pile à combustible disponible au GeePs	74
3.2	Schéma bloc du dispositif expérimental	74
3.3	Résultats d'identification par la méthode de L.LeLay, pour une spectroscopie autour de 25 [A]	79
3.4	Résultats d'identification par la méthode de L.LeLay, pour une spectroscopie autour de 35[A]	80
3.5	Algorithme génétique et optimisation non linéaire	82
3.6	Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre entier par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d'impédance autour de 5A	83
3.7	Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre fractionnaire par optimisation déterministe, initialisée à zéro, pour une spectroscopie d'impédance autour de 05A	84
3.8	Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre fractionnaire par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d'impédance autour de 05A	84
3.9	Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre entier par algorithme génétique seul pour une spectroscopie d'impédance autour de 10A	84
3.10	Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre entier par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d'impédance autour de 10A	85
3.11	Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre fractionnaire par optimisation déterministe, initialisée à zéro, pour une spectroscopie d'impédance autour de 10A	85
3.12	Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre fractionnaire par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d'impédance autour de 10A	85

3.13 Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre entier par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d'impédance autour de 15A	85
3.14 Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre fractionnaire par optimisation déterministe, initialisée à zéro, pour une spectroscopie d'impédance autour de 15A	86
3.15 Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre fractionnaire par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d'impédance autour de 15A	86
3.16 Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre entier par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d'impédance autour de 25A	86
3.17 Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre fractionnaire par optimisation déterministe, initialisée à zéro, pour une spectroscopie d'impédance autour de 25A	86
3.18 Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre fractionnaire par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d'impédance autour de 25A	87
3.19 Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre entier par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d'impédance autour de 35A	87
3.20 Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre fractionnaire par optimisation déterministe, initialisée à zéro, pour une spectroscopie d'impédance autour de 35A	87
3.21 Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre fractionnaire par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d'impédance autour de 35A	87
3.22 Courant de type SBPA d'amplitude 1[A] autour d'un courant de polarisation de 7[A]	88
3.23 Réponse en tension de la cellule de PEMFC à une excitation en courant de type SBPA d'amplitude 1[A] autour d'un courant de polarisation de 7[A]	89
3.24 Validation temporelle du modèle identifié par l'algorithme d'identification fréquentielle	89
3.25 Résultats de simulation du modèle d'ordre entier identifié par la méthode des moindres carrés : avec entrée de type SPBA, courant nominal $I_0 = 7[A]$, perturbation : $\delta I = 1[A]$	96
3.26 Résultats de simulation du modèle d'ordre fractionnaire identifié par la méthode des moindres carrés adaptée aux systèmes d'ordre non entier : avec entrée de type SPBA, courant nominal $I_0 = 7[A]$, perturbation : $\delta I = 1[A]$	97
3.27 Erreur d'estimation : (a) avec modèle d'ordre entier (b) avec modèle d'ordre fractionnaire	97
3.28 Algorithme d'identification fréquentielle	98

3.29	Résultats de l'identification fréquentielle obtenus par optimisation avec initialisation à partir du vecteur des paramètres identifiés par les MC, SIE $I_0 = 15A$	99
3.30	Tracé du diagramme de Bode de l'impédance d'ordre fractionnaire identifiée par optimisation avec initialisation à partir du vecteur des paramètres identifiés par les MC, SIE $I_0 = 15A$	99
3.31	Tracé du diagramme de Bode de l'impédance expérimentale obtenu pour une SIE $I_0 = 15A$	99
3.32	Tracé du diagramme de Bode de l'impédance expérimentale obtenu pour une SIE $I_0 = 15A$	100
3.33	Résultats de l'identification fréquentielle obtenus par optimisation avec initialisation à partir du vecteur des paramètres identifiés par les MC, SIE $I_0 = 10A$	100
3.34	Tracé du diagramme de Bode de l'impédance d'ordre fractionnaire identifiée par optimisation avec initialisation à partir du vecteur des paramètres identifiés par les MC, SIE $I_0 = 10A$	101
3.35	Tracé du module de l'impédance expérimentale obtenu pour une SIE $I_0 = 10A$ sur le diagramme de Bode	101
3.36	Tracé de la phase de l'impédance expérimentale obtenu pour une SIE $I_0 = 10A$ sur le diagramme de Bode	102
3.37	Résultats de l'identification fréquentielle obtenus par optimisation avec initialisation à partir du vecteur des paramètres identifiés par les MC, SIE $I_0 = 05A$	102
3.38	Tracé du diagramme de Bode de l'impédance d'ordre fractionnaire identifiée par optimisation avec initialisation à partir du vecteur des paramètres identifiés par les MC, SIE $I_0 = 05A$	103
3.39	Tracé du module de l'impédance expérimentale obtenu pour une SIE $I_0 = 05A$ sur le diagramme de Bode	103
3.40	Tracé de la phase de l'impédance expérimentale obtenu pour une SIE $I_0 = 5A$ sur le diagramme de Bode	104
3.41	Validation de l'identification en ligne du modèle d'ordre entier par la méthode des MCR	109
3.42	Validation de l'identification en ligne du modèle d'ordre entier par la méthode des MCR	109
3.43	Erreur d'estimation du modèle d'ordre entier par la méthode des MCR	110
3.44	Validation de l'identification en ligne du modèle d'ordre fractionnaire par la méthode des MCR fractionnaire	110
3.45	Comparaison des résultats du modèle d'ordre entier et du modèle d'ordre fractionnaire	111
4.1	Influence de l'engorgement et de l'assèchement sur les paramètres physiques (résistances) et la tension de la pile, valeurs expérimentales issues de [Fouquet 2006]	115

4.2	Engorgement et assèchement : comparaison des chutes de tension simulées par le modèle linéaire d'ordre entier et les chutes de tension expérimentales, valeurs expérimentales issues de [Fouquet 2006] . . .	116
4.3	Modèle dynamique petit signal fondé sur le modèle de [Fontès 2005] issu du circuit électrique équivalent linéarisé d'une cellule de PEMFC	117
4.4	Principe de la méthode de diagnostic	126
4.5	Schéma bloc de la stratégie de diagnostic	128
4.6	Simulation d'un cas d'engorgement à partir des tendances d'évolution des paramètres du modèle d'ordre fractionnaire : Comparaison des variations de tension et du spectre d'impédance de la pile	131
4.7	Simulation d'un cas d'assèchement à partir des tendances d'évolution des paramètres du modèle d'ordre fractionnaire : Comparaison des variations de tension et du spectre d'impédance de la pile	132

0.1 Introduction générale

Les solutions énergétiques actuelles sont essentiellement fondées sur l'exploitation d'énergies fossiles, devenues trop polluantes. Elles sont la cause essentielle des émissions de gaz à effet de serre, principales responsables du réchauffement climatique. Les énergies renouvelables sont de plus en plus utilisées afin de produire une énergie plus propre et durable. Ces sources d'énergies sont néanmoins intermittentes et fluctuantes et ne permettent pas une exploitation facile et constante tout au long de l'année. Les briques technologiques, permettant leur exploitation, existent. L'hydrogène pourrait être alors une des briques manquantes à la construction d'un système énergétique indépendant des énergies fossiles. En effet, l'hydrogène permet des stockages de longue durée pour une gamme de puissance large. Il pourrait alors assurer le stockage inter-saisonnier. L'énergie électrique pourrait ainsi être produite en exploitant l'hydrogène à travers des systèmes comme la pile à combustible. Les PàC permettent la production d'électricité, à partir de l'oxydation de l'hydrogène, à zéro émission (directe) de CO_2 . Malgré l'innovation et l'engouement qu'elles suscitent ces dernières années, elles présentent encore des verrous technologiques qui entravent leur commercialisation à grande échelle. La gestion de l'eau reste à ce jour le problème le plus délicat à résoudre. En effet, la pile nécessitant une hydratation optimale afin d'assurer son bon fonctionnement, un excès/ou un manque d'eau dans la cellule pourrait causer des pertes de rendement. Ainsi les travaux de cette thèse s'intéressent à la problématique de gestion de l'eau qui peut affecter la pile en temps réel, lors de fonctionnement et dégrader son rendement, ou provoquer des défaillances à long terme et affecter sa durée de vie. Dans ce contexte, l'objectif central de cette thèse est de proposer un ensemble d'outils nécessaires au diagnostic d'une cellule de PEMFC. Il s'agit ici de développer une méthode de diagnostic permettant de détecter l'apparition des phénomènes d'engorgement et d'assèchement d'une cellule de pile PEM néfastes au fonctionnement d'une PàC. L'effort de recherche de ces travaux consiste à développer des outils méthodologiques permettant le suivi de l'état de fonctionnement de la pile. Plusieurs axes de travail sont envisagés. (Modélisation, estimation paramétrique, observateur, spectroscopie d'impédance, etc.). La méthode développée se fonde sur le suivi de l'évolution en temps réel des paramètres d'un modèle de pile, combinée à l'évolution de la tension et du spectre d'impédance de la pile.

L'évolution des paramètres du modèle de la pile peut être significative de l'apparition d'un défaut (engorgement/assèchement). Les méthodes envisagées permettent l'identification paramétrique de modèles comportementaux de la pile selon plusieurs approches. Une étude de sensibilité des paramètres du modèle permet de restreindre le nombre de paramètres à surveiller à trois paramètres sensible à l'engorgement et l'assèchement qui peut se produire dans une cellule. Un complément algorithmique permettra ensuite de construire un diagnostic de l'état de fonctionnement de la pile à partir des paramètres identifiés. Dans ce contexte, le chapitre 1, introduit les systèmes piles à combustible et met en lumière les éventuelles défaillances et défis technologiques, relatifs aux PEMFC,. Le problème de gestion de l'eau est ensuite

abordé et décrit plus en détails. à relever avec une description détaillée du problème de gestion de l'eau . Le chapitre conclura sur une présentation générale de la stratégie de diagnostic adoptée. Pour le développement d'outils méthodologiques pour le diagnostic de l'état de la pile, la construction, l'analyse des propriétés et l'exploitation de modèles permettant de décrire l'impédance électrique de la pile sont mis en place. Les analyses des modèles envisagées mettent en évidence qu'un ensemble limité de paramètres permettent de décrire l'état d'hydratation de la pile. Ainsi, la méthode de diagnostic sera essentiellement fondée sur le suivi de l'évolution d'un nombre réduite de paramètres significatifs d'un modèle d'impédance de pile. L'analyse de l'évolution de ces paramètres est combinée à des méthodes de spectroscopie d'impédance. La nécessité d'un modèle fiable est donc évidente. Ce modèle devra permettre une représentation précise du comportement des PEMFC et présenter un nombre réduit de paramètres afin d'être adapté à une problématique de diagnostic en temps réel. Cette phase des travaux, permettant de rechercher et de valider un modèle pertinent au regard des objectifs énoncés, est l'objet du chapitre 2. Dans la démarche de développement des modèles de la pile, son comportement décrit par un modèle à constantes réparties est formulé puis affiné de manière à obtenir un modèle à constantes localisées plus adapté à la problématique de l'identification des paramètres constitutifs. Ainsi, deux représentations, d'ordre entier puis d'ordre fractionnaire sont déduites. L'exploitation de données expérimentales, obtenues sur une cellule de PàC, de spectroscopie d'impédance permet de conclure que le modèle d'ordre fractionnaire est plus à même de décrire le comportement d'une PàC avec un nombre de paramètres plus faible qu'un modèle d'ordre entier. L'analyse de sensibilité des paramètres aux défauts d'assèchement et d'engorgement, a permis de mettre en évidence les paramètres les plus sensibles à ces deux phénomènes. Ainsi, la surveillance de l'état de fonctionnement de la pile se réduira au suivi de trois paramètres identifiés à partir de données expérimentales. Le chapitre 3 est consacré à l'identification paramétrique des deux modèles envisagés, d'ordre entier et d'ordre fractionnaire. Une première étape d'identification fréquentielle, utilisant un algorithme génétique combiné à une méthode d'optimisation déterministe, permet de conclure sur la pertinence des deux types de représentation puis de mettre en évidence que le modèle d'ordre fractionnaire conduit à une meilleure précision. Des données temporelles, obtenues à partir de la superposition d'une excitation SBPA de faible amplitude au courant nominal et des mesures de la réponse en tension de la pile, sont ensuite utilisées afin d'identifier les paramètres des modèles. Les modèles d'ordre entier et d'ordre fractionnaire seront identifiés respectivement par la méthode des moindres carrés et des moindres carrés adaptés aux modèles d'ordre fractionnaire pour une problématique de diagnostic hors ligne (garage)., Pour un objectif de diagnostic en ligne les deux modèles seront identifiés par une méthode récursive (MCR), classique et adaptée aux modèles d'ordre et par les moindres carrés récursifs dans le cas du diagnostic en temps réel. Le modèle d'ordre fractionnaire sera quant à lui identifié par les même méthodes adaptées au modèles d'ordre fractionnaire, dont les ordres de dérivation sont distribués selon une logique différente des modèles d'ordre entiers . Enfin, le chapitre 4 présente une méthode de diagnostic

construite à partir de l'évolution des paramètres identifiés précédemment. Une première phase, de détection de l'apparition du défaut, fait appel à la surveillance de l'évolution de la tension de la pile. Une seconde phase de discrimination et d'isolation du défaut, fondée sur l'évolution des trois paramètres sensibles à l'assèchement et l'engorgement, par rapport à leur valeur dans un cas de fonctionnement nominal est proposée. Afin de rendre la méthode plus robuste, cette seconde étape combi-nera l'évolution paramétrique à l'évolution du spectre d'impédance de la fonction de transfert identifiée en temps réel par rapport au spectre d'impédance de la pile en fonctionnement nominal. Chaque étape de ce travail est appuyée par des résultats expérimentaux.

Pile à combustible : entre avancées et verrous technologiques

Sommaire

1.1	Contexte et défis énergétiques	6
1.2	Système pile à combustible :	12
1.2.1	Bref aperçu historique	12
1.2.2	Types de piles à combustible	13
1.2.3	Applications et prototypes	15
1.3	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons : Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)	20
1.3.1	Description et principe	20
1.3.2	Le cœur de pile	21
1.4	Limites de la technologie PàC : différentes défaillances . . .	24
1.4.1	Dégradation de la membrane	25
1.4.2	Dégradation des catalyseurs	25
1.4.3	Dégradation des couches de diffusion	26
1.4.4	Dégradation des canaux des plaques bipolaires	26
1.4.5	La gestion de l'eau	26
1.5	Cas particulier de la gestion de l'eau : assèchement, engor- gement (noyage)	27
1.5.1	Origine de l'eau dans une cellule de PàC	27
1.5.2	Circulation de l'eau dans la cellule	29
1.5.3	Évacuation de l'eau	30
1.6	Suivi de l'état de fonctionnement de la pile : vers une so- lution orientée diagnostic par spectroscopie d'impédance .	31
1.6.1	Principe de la spectroscopie d'impédance Electrochimique (SIE)	33
1.6.2	Spectroscopie d'impédance pour le diagnostic	35
1.6.3	Sensibilité du spectre d'impédance à l'état de fonctionnement de la pile	35
1.6.4	État de l'art de l'utilisation de la spectroscopie d'impédance .	36
1.7	Diagnostic fondé sur modèle...vers la modélisation d'un AME d'une PEMFC	40

Ce premier chapitre introduit la technologie Pile à combustible (PàC) à Membrane Échangeuse de Proton (PEMFC acronyme de la dénomination anglaise Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Il indique ses enjeux dans le contexte socioéconomique actuel, montre ses limites et fait ressortir certaines solutions à apporter

pour assurer un meilleur fonctionnement. Après une brève étude historique, les différents types de piles seront présentés. Les piles de types PEMFC seront ensuite plus précisément traitées, faisant apparaître leur principe de fonctionnement et leurs applications. Dans un second temps, des limites de la technologie PEMFC seront exposées. Les cas de dysfonctionnement avec un assemblage membrane-électrodes asséché ou engorgé en eau seront décrits plus précisément. Pour tenir compte de cette problématique, une solution de surveillance orientée diagnostic sera enfin introduite.

1.1 Contexte et défis énergétiques

Alors que les normes environnementales deviennent de plus en plus restrictives, les énergies renouvelables, dites propres, s'inscrivent comme une solution évidente pour atteindre l'objectif d'une solution énergétique plus durable. Contrairement au système énergétique actuel fondé essentiellement sur les combustibles fossiles, un système énergétique utilisant essentiellement des sources d'énergies renouvelables à base d'électricité et d'hydrogène peuvent être envisagées comme des solutions plus durables. En effet, les hydrocarbures, représentent actuellement plus de 85 % de la production primaire d'énergie mondiale. [Barbir 2009]

Pilotés par la croissance démographique continue, les besoins énergétiques n'ont cessé d'augmenter depuis la révolution industrielle. A partir du XIXème siècle, les énergies primaires sont devenues très majoritairement non renouvelables et quasi essentiellement fondées sur les hydrocarbures. Cette tendance ne se trouve pas profondément modifiée sur les quarante dernières années [(IEA) 2014]. Entre 1973 et 2012, la consommation mondiale d'énergie primaire a été presque multipliée par 2,2 tandis que le poids des hydrocarbures passait de 86,7 % à 81,7 % avec un rééquilibrage vers le méthane et le charbon au détriment du pétrole. Dans le même temps, force est de constater que l'utilisation finale a vu la part de l'électricité croître de façon significative (facteur 2) pour représenter presque un cinquième des consommations. Elle propose une énergie localement propre, facilement modulable et offre un grand nombre de services finaux.

Les figures 1.1 et 1.2 présentent la part des sources d'énergie dans la consommation mondiale primaire et globale.

Si méthane, pétrole et charbon sont encore des combustibles faciles d'accès et nécessitent relativement peu d'efforts d'extraction, de traitement, et de distribution, [Barbir 2009] ils n'en demeurent pas moins très polluants et sont à l'origine des inquiétudes formulées par les climatologues et les rapports du GIEC sur le pilotage du climat par les activités humaines [rapport du GIEC 2012]. En France, au cours de ces deux dernières années, des mesures de réduction des gaz à effet de serre ont été prises. Ainsi, le 14 octobre 2014, les députés ont adopté, le projet de loi sur la transition énergétique qui prévoit de réduire l'émission de gaz à effet de serre de 40 % d'ici 2030 et de réduire la consommation énergétique finale de 50 % d'ici à 2050 par rapport à celle de 2012.[AFHYPAC]. La question revient alors à trouver une vraie efficacité énergétique et à augmenter très significativement la part des

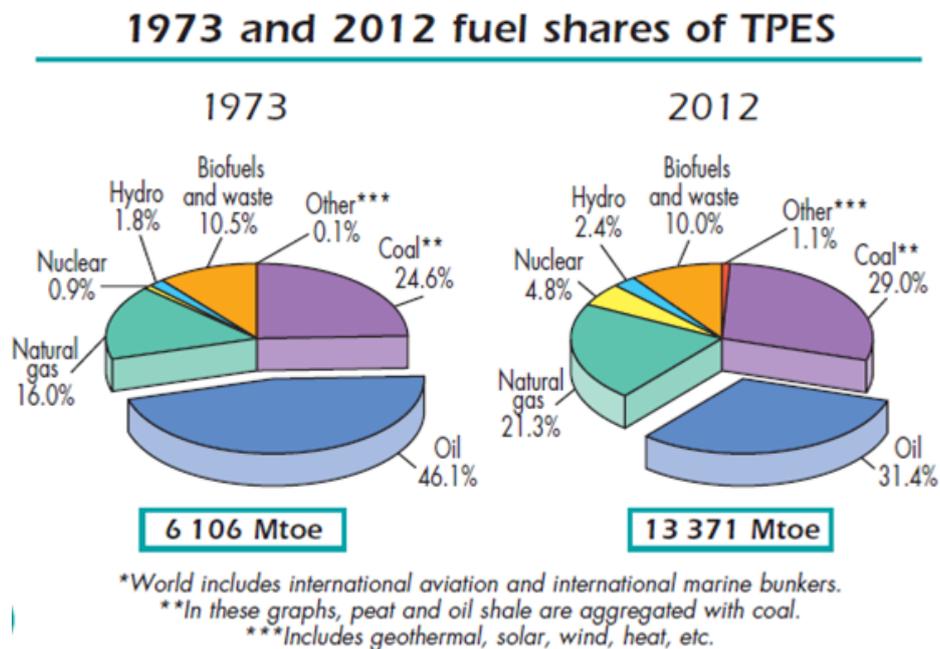


FIGURE 1.1 – Consommation mondiale d'énergie primaire [(IEA) 2014]

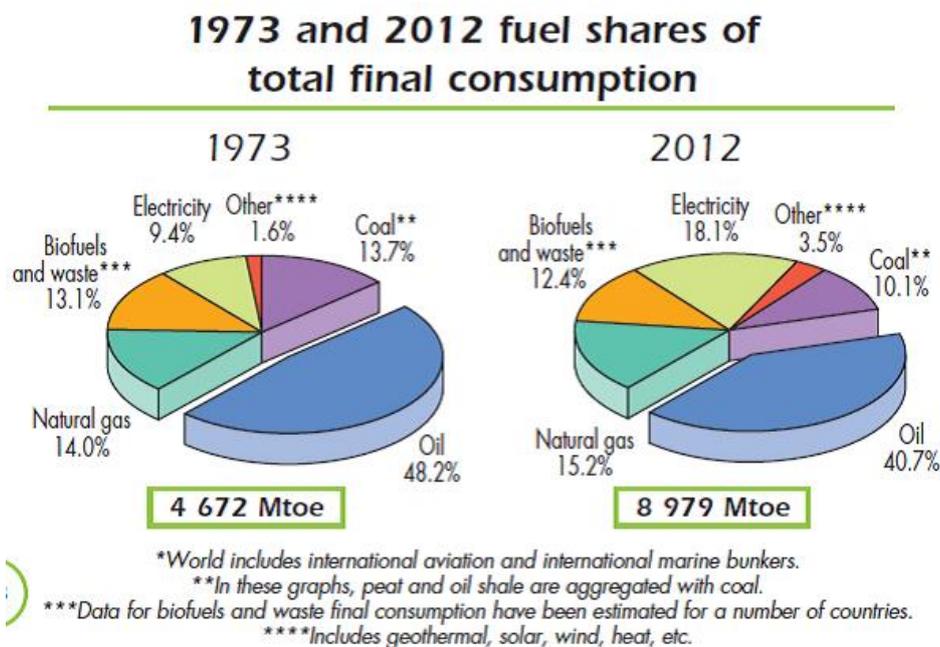


FIGURE 1.2 – Consommation mondiale d'énergie finale [(IEA) 2014]

énergies renouvelables (solaire, éolien, hydraulique, houlomotrice, etc.) dans le mix énergétique. C'est en tous les cas l'ambition fixée par la feuille de route de l'Union Européenne : une diminution de 80 à 95 % des émissions de gaz à effet de serre d'ici 2050 par rapport au niveau de l'UE en 1990 [Egenhofer 2011]. Les briques technologiques, répondant à ces exigences, existent (panneaux photovoltaïques, éoliennes, etc.) ou sont en cours de maturation (houlo-générateur, etc.) et créent généralement de l'énergie électrique. L'intégration d'une part importante voire totale de ces énergies dans le réseau électrique est donc désormais étudiée attentivement [« Vers un mix électrique 100% renouvelable en 2050 », rapport ADEME 2015]. Pour permettre l'ajustement permanent de la demande irrégulière et de l'offre intermittente, le décalage temporel des réponses aux appels de puissance est utilisé grâce aux « réseaux intelligents », mais il est également nécessaire d'intégrer une part significative de stockage dans le réseau. L'étude de l'ADEME note que le scénario 100% ENR nécessitera pour le réseau français différents niveaux de stockage :

- Un stockage inter saisonnier d'une puissance de 17 GW ;
- Un stockage à moyen-terme (infra-hebdomadaire réalisé par Station de Transfert d'Energie par Pompage / STEP : Station de transfert d'énergie par pompage) de 7 GW ;
- Un stockage à court-terme (infra-hebdomadaire) de 12 GW. La nécessité d'un stockage inter saisonnier est réellement liée à cette volonté d'imposer un parc électrique 100% renouvelable. Elle disparaît dès qu'il est réduit à seulement 80% d'électricité renouvelable.

Dans l'état actuel des choses, les sources d'énergies renouvelables ne seraient pas en mesure de soutenir seules la croissance économique mondiale continue. Une transition vers l'énergie renouvelable peut s'avérer alors bénéfique sur le long terme. Bien qu'elle nécessite un changement d'infrastructures en raison des investissements élevés associés, [Barbir 2009], la filière hydrogène commence à occuper une partie importante du marché des énergies durables. En effet, l'hydrogène peut jouer un rôle central dans la production d'énergie électrique et peut constituer un excellent substitut aux combustibles fossiles dans diverses applications, notamment en transport automobile. De plus, l'hydrogène peut être converti en formes utiles d'énergie, telle que l'électricité et la chaleur, plus efficacement que les combustibles fossiles. Et malgré la perception du public, l'hydrogène est aussi sûr que d'autres combustibles courants.

Une étude commandée par GRTgaz au cabinet E-CUBE a montré que la seule solution permettant le stockage inter saisonnier est bien la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau [ecube 2013]. Cet hydrogène électrolytique (3 technologies existent actuellement) peut :

- Soit être réutilisé ultérieurement dans une pile à combustible pour des applications mobiles (véhicule électrique par exemple) ou statiques et donc fournir de la puissance électrique au réseau (on parle alors de batterie hydrogène / oxygène).
- Soit être injecté au réseau de gaz naturel par injection directe (on parle alors de « Hythane ») ou après méthanation catalytique et exothermique en le

combinant au dioxyde de carbone (CO₂) grâce à la réaction de Sabatier ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$).

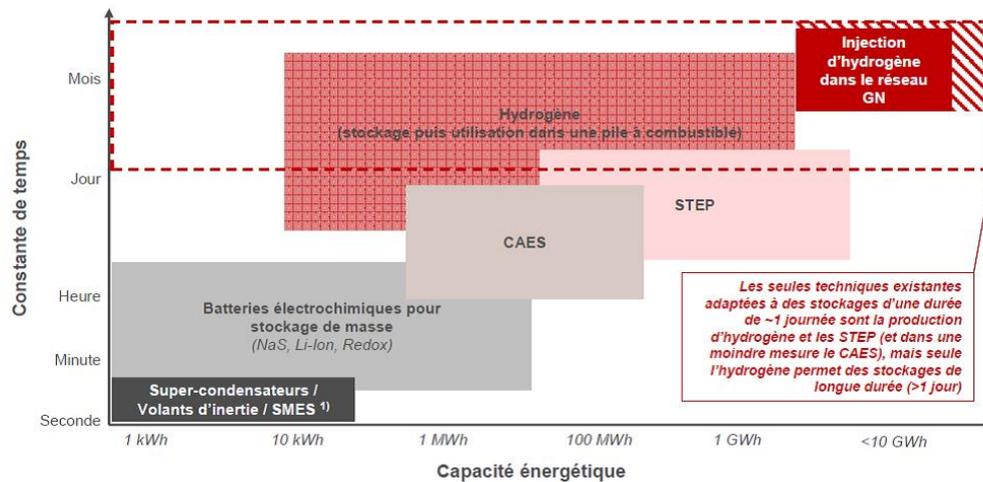


FIGURE 1.3 – Capacité énergétique et constante de temps des différentes solutions de stockage d'électricité [ecube2013] (STEP : Stations de Transfert d'Énergie par Pompage et CAES : Compressed Air Energy Storage)

L'hydrogène devient alors un vecteur d'énergie permettant l'optimisation d'un système complètement fondé sur les énergies renouvelables. S'il n'en est pas la solution, il permet d'assurer la cohérence entre production et besoin à l'échelle de l'année. De plus, étant très dense énergétiquement, il est bien-sûr intéressant pour le stockage mais également pour des applications embarquées toujours exigeantes en terme de densité énergétique et d'autonomie. Par ailleurs, il peut éventuellement contribuer à l'efficacité énergétique en favorisant une production locale et en limitant les pertes de transport. En dernier lieu, son utilisation optimale nécessitera également son intégration aux réseaux de chaleur pour valoriser les pertes de ses convertisseurs (PàC, voire électrolyseur).

Le développement réussi des différentes briques technologiques (électrolyseur, réservoir, pile à combustible, pipeline de transport, etc) peut amener à revoir l'équation économique des réseaux d'énergie et favoriser plus ou moins l'écrtage de la puissance produite ou bien sa valorisation. Dans le scénario retenu par l'ADEME pour 2050, on constate 14 TWh de surplus non valorisé pour 303 TWh de production éolienne et 82 TWh de production photovoltaïque. On peut constater la mise au point de démonstrateurs tant sur le territoire national que dans le monde (Allemagne, États-Unis, Corée et Japon particulièrement). La plateforme MYRTTE (Mission hYdrogène Renouvelable pour l'inTégration au réseau Electrique) installée en Corse (Ajaccio) réalise le couplage au réseau d'un champ de panneaux photovoltaïques et d'une batterie hydrogène / oxygène. Il s'agit donc de stockage d'énergie solaire pour réseau insulaire. Le stockage est de 2 MWh et la puissance de 0,250 MW. Le

projet de démonstration GRHYD expérimente à Dunkerque à la fois l'injection de dihydrogène dans le réseau de distribution de gaz naturel d'un nouveau quartier (6 à 20 % en volume) et l'alimentation d'une flotte de 50 bus GNV (Gaz Naturel pour Véhicule) avec de l'hythane (carburant composé à 80 % de gaz naturel et à 20 % d'hydrogène). L'électrolyseur est de technologie PEM et a une puissance nominale de 120 kW. Dans son quatrième plan stratégique pour l'énergie, le gouvernement japonais souhaite que 50 à 70 % des nouvelles voitures soient de nouvelle génération (gaz naturel, batteries et H₂ / pile à combustible). De même, il ambitionne 1,4 millions de PàC résidentielles (co-génération) à l'horizon 2020 et 5,3 millions à l'horizon 2030. Après le constructeur automobile coréen Hyundai (ix35 fuel cell), le leader mondial Toyota commercialise une berline électrique spécifique (Mirai) à pile à combustible (114 kW) disposant d'un réservoir à 700 bars pouvant stocker 5,7 % de masse de dihydrogène par rapport à la masse du réservoir (volume de 122,4 L). Ce type de véhicule offre une autonomie de l'ordre de 500km et une recharge en moins de 5 minutes. D'autres marchés de niche émergent comme les alimentations de secours silencieuses (Axane par exemple), les chariots de manutention n'émettant pas de polluants à l'intérieur des locaux et se rechargeant rapidement (Air Liquide et Plug Power par exemple), ou les piles à combustible dans les avions pour la réalisation de multiples services à bord (électricité, chaleur, eau, humidification, gaz inertant, etc).



FIGURE 1.4 – Toyota Mirai et borne de recharge - Japon

De grands industriels ainsi que des start-up misent sur l'hydrogène en France, tels que Air Liquide et Total, GDF SUEZ, Helion (d'AREVA), Michelin ou McPhy Energy qui a mis au point une solution de stockage d'hydrogène sous forme solide

[AFHYPAC]. Alors que les constructeurs automobiles étrangers, tels que Honda, Hyundai et Toyota se lancent dans les véhicules électriques à pile à combustible, les constructeurs français investissent très timidement dans le marché des piles à combustibles pour transport tant que la législation interdit d'avoir un réseau de bornes à hydrogène [AFHYPAC]. Il existe tout de même des projets qui visent à développer les véhicules à hydrogènes tels que le projet « Mobypost ».

Nous l'avons vu chaque brique technologique est importante pour développer un nouveau système énergétique fondé sur les énergies renouvelables souvent intermittentes.

Le travail mené ici se situe dans ce contexte général mais se focalise sur la pile à combustible et plus particulièrement sur le suivi des piles à combustible de type PEM. En effet, ce convertisseur de puissance (gaz vers électricité) a encore des voies d'amélioration.

Afin de connaître un peu mieux ce système, ce chapitre tend à préciser les éléments structurels d'une pile à combustible et les principes nécessaires à la compréhension du fonctionnement de l'ensemble d'un système pile à combustible. Dans un premier temps, un bref aperçu sur la découverte, l'évolution et les différents types de piles à combustible est présenté. Dans un second temps, une attention plus particulière est accordée au principe de fonctionnement de la pile à membrane échangeuse de protons. Enfin, une description plus détaillée du système pile est présentée afin de bien comprendre le rôle tenu par chacun de ses constituants. Ce chapitre tentera ensuite d'identifier certaines limites des piles à combustible, en s'attardant sur le cas de l'assèchement et du noyage (engorgement), et proposera enfin une solution permettant de limiter les effets de ces phénomènes.

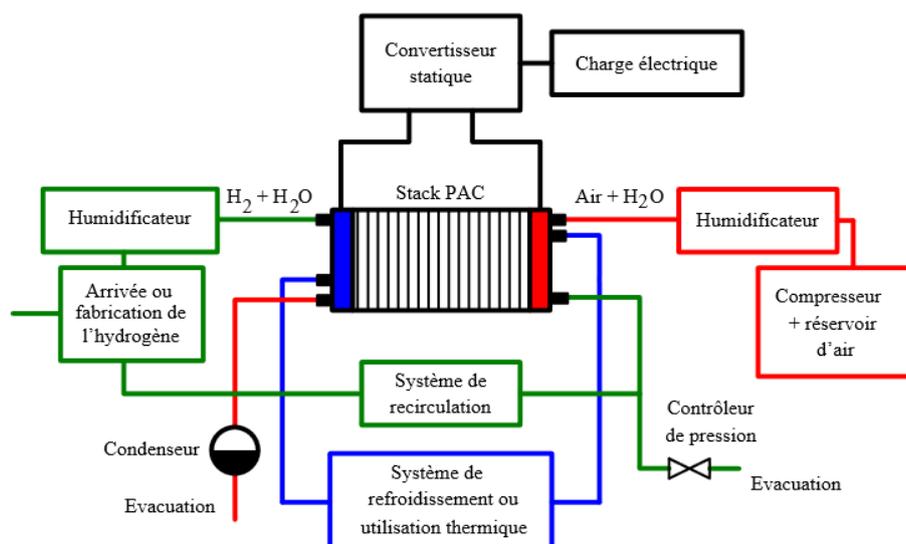


FIGURE 1.5 – Pile à combustible avec les différents auxiliaires

1.2 Système pile à combustible :

1.2.1 Bref aperçu historique

En 1806, le chimiste britannique, Sir Humphry Davy, réalisait l'électrolyse de l'eau distillée et obtenait de l'hydrogène et de l'oxygène en consommant de l'électricité. En 1838, Christian Freidrich Schoentein, chimiste allemand, remarque le principe des piles à combustible lors d'une expérience. En utilisant un tube en U avec des électrodes de platine et grâce à un courant électrique, il obtient de l'hydrogène et de l'oxygène (principe de l'électrolyse). C'est en coupant l'alimentation qu'il constate que les gaz produisent un courant électrique en sens inverse du premier. C'est à l'occasion d'une conférence à Birmingham en 1839, que Schönbein rencontre Sir William Robert Grove, avocat, philosophe et chimiste anglais. Ils partagent alors leurs recherches.

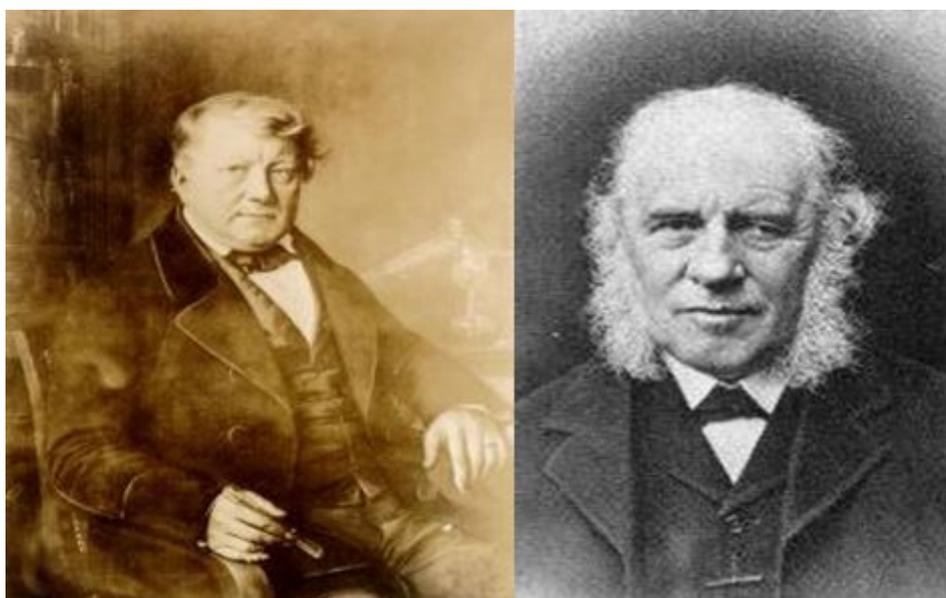


FIGURE 1.6 – Sir Humphry Davy et Sir William Robert Grove

En se fondant sur les observations de Shoenein, Grove réalisa en 1839 la première expérience de pile à combustible. Pour cela il utilisa une cellule hydrogène-oxygène, dont le principe illustrée par la figure suivante, avec des électrodes en platine et de l'acide sulfurique comme électrolyte.

Du fait du développement très rapide des autres type de générateurs électriques, les travaux sur la pile ont repris quasiment un siècle après la première pile. C'est en 1932 que Francis T.Bacon reprend les travaux atour de la pile à combustible. Il réalise, en 1953, un prototype de 1KW, puis de 5 KW en 1959.

Vers les années 1950 (cinquante), les laboratoires de recherche et l'industrie commencèrent à s'intéresser aux piles à combustible. Les premières piles étaient

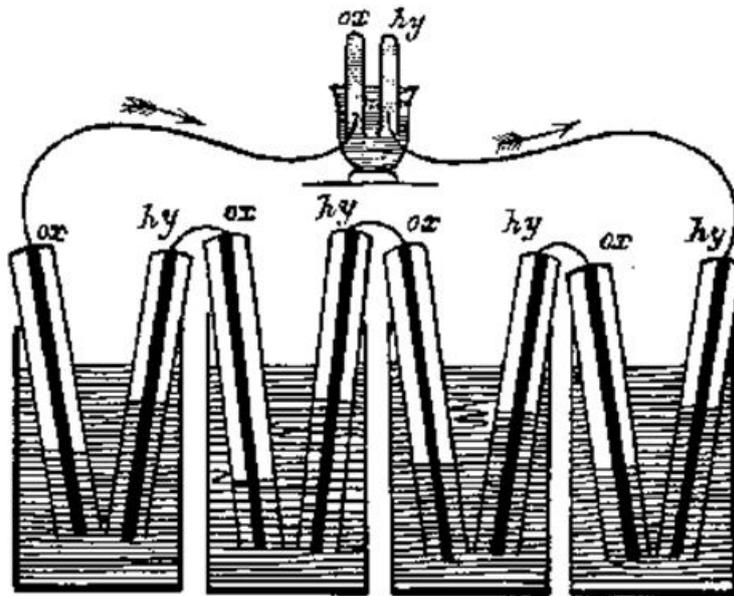


FIGURE 1.7 – Première expérience de pile à combustible

destinées à des applications dans les domaines spatial et océanographique.

1.2.2 Types de piles à combustible

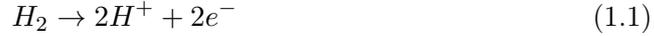
Plusieurs critères peuvent être pris en compte afin de classer les piles à combustible. Il existe plusieurs types de pile à combustible pouvant être classées selon le type de stockage d'hydrogène (liquide, solide), le type d'électrolyte utilisé ou selon la température nominale de fonctionnement.

- les piles à membrane échangeuse de protons, PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) : elles travaillent à 80 C°, et sont compactes,
- les piles à oxyde solide, SOFC (Solid Oxide Fuel Cells),
- les piles à méthanol direct, (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell),
- les piles alcalines (AFC pour Alkaline Fuel Cell),
- les piles à acide phosphorique (PAFC pour Phosphoric Acid Fuel Cell),
- les piles à carbonates fondus (MCFC pour Molten Carbonate Fuel Cell).

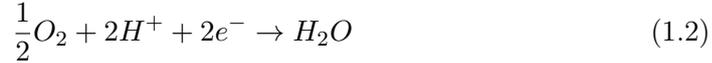
a/ Les piles fonctionnant à basse température présentent des températures de moins de 150 C°. On trouve dans cette catégorie la pile à membrane échangeuse de protons, dite PEMFC pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell : elle travaille aux environs de 80 C° et utilise une membrane polymère se dégradant avec la montée en température. Elles ont l'avantage d'être compactes et donnent des réalisations de l'ordre du Watt à quelques centaines de kW. Elles ont des rendements système de 30 à 50 %. Il est important de noter que des recherches tentent de produire des membranes efficaces capables de supporter une température de 120 à 150 C°. des températures plus hautes présenteraient l'avantage d'accélérer la cinétique de la ré-

action d'oxydoréduction. Les demi-réactions aux électrodes séparées par l'électrolyte solide sont :

à l'anode



à la cathode

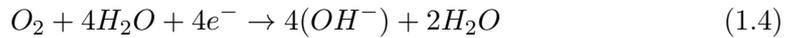


La pile à combustible à méthanol direct dite DMFC est très similaire à la pile PEMFC à ceci près que l'anode est alimentée par du méthanol liquide. Elle présente un mauvais rendement (20 %) principalement à cause de transfert de méthanol du compartiment anodique vers le compartiment cathodique. Les applications vont du mW à la centaine de kW. Les deux demi-réactions sont :

à l'anode

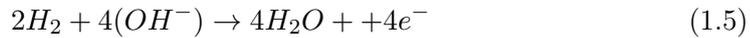


à la cathode

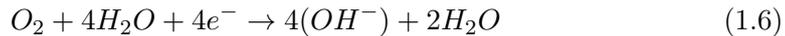


La pile à combustible alcaline (AFC) bénéficie d'un bon rendement (rendement système supérieur à 60%) du fait de son électrolyte alcalin (Hydroxyde de potassium) favorisant les vitesses de réaction. Elle opère généralement entre 60 C° et 90 C° et conduit à des réalisations volumineuses en comparaison de la PEMFC. Cette technologie est assez mure car elle a profité du développement de l'électrolyseur alcalin qui a été historiquement le plus employé jusqu'à récemment. Les deux demi-réactions sont :

à l'anode



à la cathode

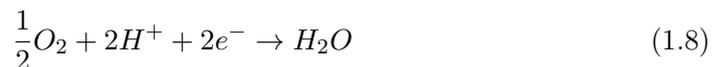


b/ **A 200 C°**, elles sont dites de moyenne température. Dans cette catégorie, on trouve la pile à combustible à acide phosphorique, nommée PAFC. Les deux demi-réactions aux électrodes séparées par un électrolyte liquide sont :

à l'anode

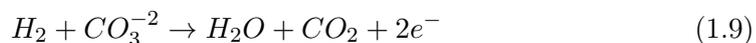


à la cathode

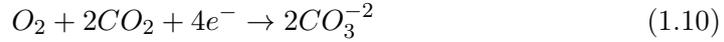


c/ A partir de **650 et jusqu'à 1000 C°**, les piles sont qualifiées de haute température. On distingue pour cette troisième catégorie : Les piles à carbonates fondus (MCFC pour Molten Carbonate Fuel Cell). L'électrolyte liquide est très corrosif et est conducteur des anions CO_3^{-2} . Les deux demi-réactions sont :

à l'anode



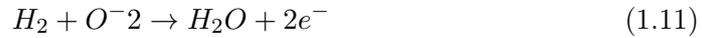
à la cathode



Ce qui nécessite d'injecter du CO_2 à la cathode (que l'on récupère à l'anode). Ces piles fonctionnent aux alentours de 650 C° et n'ont donc pas besoin de catalyseur noble : le nickel suffit. Elles ne sont pas très compactes mais permettent des réalisations de grande puissance (jusqu'à 100 MW) avec des rendements systèmes satisfaisants (proche de 50 %).

Les piles à oxyde solide, dites SOFC pour Solid Oxide Fuel Cells. L'électrolyte est une céramique solide, (habituellement du zircono dopé à l'yttrium - YSZ) et est conducteur des anions O^{-2} à condition que sa température soit suffisante (650 C° à 1000 C°). Les deux demi-réactions sont :

à l'anode

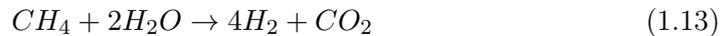


à la cathode



ce qui nécessite d'injecter du CO_2 à la cathode (que l'on récupère à l'anode). Ces piles fonctionnent aux alentours de 800 C° à 1000 C° et n'ont donc pas besoin de catalyseur noble : le nickel suffit. Elles ne sont pas très compactes mais permettent des réalisations de grande puissance (jusqu'à 100 MW) avec des rendements systèmes satisfaisants (proche de 50 %). Leur utilisation en électrolyser est également envisagée avec intérêt pour produire de l'hydrogène électrolytique en grande quantité. Le verrou technologique réside dans la compatibilité thermo-mécanique des matériaux utilisés.

Tant pour la pile MCFC que la pile SOFC, le reformage interne est envisageable, ce qui signifie qu'il est possible d'injecter comme combustible directement du méthane et de la vapeur d'eau. Aux hautes températures de la pile, la réaction de reformage du méthane se produit suivant :



Dans le cas de la pile MCFC, le CO_2 est en partie circulé vers la cathode.

1.2.3 Applications et prototypes

Les piles à combustible présentent un large éventail d'applications. Elles sont utilisées sur différentes applications

- portables (téléphones, ordinateurs portables, outillage portatif, groupe électrogène portatif),
- stationnaires (groupe électrogène de secours, génération distribuée, co-génération, ...)
- transports (automobile, aéronautique) [Aglzim 2009]

a) Les piles utilisées en application portable peuvent alimenter une large palette d'appareils avec l'idée de fournir une autonomie 3 à 5 fois supérieure à celle offerte par les batteries Lithium ainsi qu'une recharge rapide. Les piles utilisées en applications portables doivent être très robustes, quasi insensibles aux conditions extérieures et très compactes. Du fait de leur compacité et de leur faible température de fonctionnement (démarrage rapide), les PEMFC et les DMFC sont les deux seuls types de piles qui pourraient être utilisées en applications portables avec un abandon progressif de l'intérêt porté aux piles DMFC. Elles couvrent une gamme de puissance allant de moins de quelques centaines de mW à quelques kW. Pour les plus faibles puissances, elles se distinguent souvent par le fait de fonctionner avec une cathode ouverte selon le principe de la « respiration naturelle » et donc sans compresseur d'air. Les puissances faibles impliquent des piles de très petite taille ne comportant que quelques cellules. En France, la "Business unit" du CEA développe des micro-piles à des fins portables depuis 2001 autour d'une technologie de fabrication par dépôt proche de celle utilisée dans l'industrie micro-électronique. L'hydrogène est stocké sous forme de borohydrure de sodium (NaBH_4) : le dihydrogène est libéré au contact de l'eau ($\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{NaBO}_2$). Les fabricants de ce secteur sont, entre autres, les sociétés françaises « PaxiTech », « Pragma » et « Axane », la société anglaise « Intelligent Energy », la société suédoise « myFC », la société singapourienne « Horizon Fuel Cell Technology⁷ », la société allemande « SFC Smart Fuel Cell AG » (marque EFOY), etc.

b) Les applications stationnaires sont pilotées par la réorientation des réseaux électriques initialement très centralisés vers des réseaux plus distribués : cette perspective est rendue possible par les progrès dans les communications et la volonté de produire l'énergie sur le lieu de consommation pour réduire les pertes de transport. Les puissances en jeu sont donc très variées : de quelques kW (maison ou appartement individuels) jusqu'aux centaines de kW (école, hôpital, centre commercial, bâtiment, ensemble d'immeubles), voire au-delà du MW. Dans la plupart des cas, la philosophie retenue est de développer une cogénération en valorisant l'énergie thermique des pertes de la conversion chimique vers électrique, dans des installations de chauffage de l'eau chaude sanitaire et des locaux. Les piles utilisées en stationnaire sont plus diverses car, d'une part elles présentent un large spectre de puissance (du kW à plusieurs MW) et, d'autre part l'encombrement n'est pas toujours un critère clé. En dernier lieu la possibilité de pouvoir utiliser le carburant disponible joue également un rôle majeur. Pour l'heure, il s'agit le plus souvent de gaz naturel (CH_4) qui, soit libère du dihydrogène dans un reformeur dédié, soit libère le dihydrogène dans le cœur de pile par une première réaction de reformage interne (piles à haute température). Les quatre technologies de pile envisagées sont la PEMFC, la PAFC, la MCFC et la SOFC. Des installations de démonstration de quelques kW pour des résidences ont été implantées dans différents pays. En France, la première expérience de pile à combustible (ONSI de type PAFC) installée dans une habitation se trouve à Chelles, elle produit une puissance électrique de 200 kW et une puissance thermique de 200 kW [Aglzim 2009]. Le récent accident nucléaire de Fukushima a amené le gouvernement japonais, déjà très impliqué dans les applications PàC, à

favoriser le déploiement de modules de cogénération individuelle (programme ENE-FARM). A ce jour 100 000 maisons ont été équipées avec une unité fondée sur une PEMFC associée à un reformeur à gaz. La puissance électrique est de 0,8 à 1 kW et la puissance thermique un peu supérieure au kW. Trois fabricants (Panasonic, Toshiba et ENEOS Celltech) proposent ce produit avec une garantie de 10 ans et revendiquent une durée de vie 50000 à 80000 heures. Des études sont menées pour proposer le même type de produit mais autour d'une pile de type SOFC. L'objectif est de diminuer l'encombrement (absence de reformeur, amélioration des échanges thermiques à haute température) ainsi que le coût.

c) Les applications liées à la mobilité couvrent deux types de problématique : les alimentations auxiliaires (dites Auxiliary Power Units APUs) et la fourniture d'électricité pour le besoin de mobilité principale (véhicules électriques, bus, chariots de manutention, mais aussi sous-marin). Les APUs furent les premières applications industrielles (de niche) de ce marché. En effet, dans l'embarqué, la problématique de performance consiste à apporter le maximum de fonctionnalités avec le minimum de masse et de volume. La conquête spatiale de l'après-guerre a révolutionné les solutions énergétiques en contribuant à la rapide maturation des panneaux photovoltaïques et l'exploitation des piles à combustible. Les vols habités qui ont rapidement suivi les débuts de l'aventure ont encouragé le développement de piles à combustible fiables et performantes car celles-ci permettaient d'apporter un tri-générateur d'électricité, d'eau et de chaleur. Le premier prototype de PEMFC a été développé en 1953 pour l'aérospatial et l'océanographie (puissance de quelques kW, densité de courant de 1A/cm², tension de 0,8V par cellule). Dans les années 1960, la NASA utilisa les piles comme générateur dans des véhicules spatiaux : Gemini en 1963 embarquant deux PEMFC conçues par General Electric, puis Apollo en 1968 utilisant des PAFC de Pratt et Whitney. Les piles étaient employées dans les navettes américaines. Ce n'est que plus tard que l'U.S. Navy utilisa une pile à combustible de 20 kW fonctionnant jusqu'à une profondeur de 6000 m dans un sous marin [Aglzim 2009]. Aujourd'hui, les APU trouvent leur application sur terre. Cela peut être une alimentation auxiliaire pour camion ou bus évitant l'utilisation de la chaîne moteur thermique alternatif lorsque qu'elle dispose d'un mauvais rendement et produit beaucoup de polluants. Dans le registre de l'efficacité énergétique et de la réduction des pollutions locales, des sous-traitants automobiles (Delphi, Webasto AG and Espar, etc) développent de telles APUs. A titre d'exemple, la société américaine Delphi a mis en place en 2013 une flotte de 6 camions pour démontrer la faisabilité d'une APU de 2,2 kW fondée sur la technologie SOFC. Pour les mêmes raisons « système » que dans les vols habités, l'intégration de pile à combustible dans les avions peut être bénéfique à plusieurs titres : génération d'électricité, d'eau, de chaleur, de gaz inertant et également motorisation électrique du train d'atterrissage pour les déplacements au sol. En février 2008, le centre aérospatial allemand (DLR) et Michelin ont réalisé avec succès un vol de test d'un Airbus A320 avec une pile à combustible PEMFC pour une partie de la puissance auxiliaire : c'était le premier vol civil de ce type.

Mais les applications de la PàC dans la mobilité ne s'arrêtent pas aux APUs et concernent aussi la génération de la puissance principale pour le déplacement. Dans le but de développer un mode furtif, la marine allemande a fait concevoir par Howaldtswerke-Deutsche Werft AG (HDW) le sous-marin T212 pouvant fonctionner en propulsion anaérobie avec un ensemble de piles à combustible (soit 9 PEMFC de 30-40 kW chacune, soit 2 PEMFC de 120 kW chacune). En mode « normal », le sous-marin peut aller à grande vitesse grâce à son moteur diesel. Toujours dans le domaine du transport, l'application sur les véhicules électriques concentrent un grand nombre de contraintes techniques supplémentaires, dont le coût, le profil de mission très variable, le fonctionnement sur une large plage de température, le démarrage par grand froid, etc. Par rapport aux véhicules conventionnels à moteur thermique, les véhicules à pile à combustible ne produisent pas de CO₂, pas de suies, pas d'oxydes d'azote et pas de soufre et sont silencieux. Par rapport aux véhicules électriques à batteries, les véhicules électriques à pile à combustible ont l'avantage d'une autonomie plus importante sans sur-coût majeur. De nombreux acteurs de l'industrie automobile ont développé bon nombre de prototypes de véhicules à piles à combustible, tels que : DaimlerChrysler avec ses NECAR et ses F-Cell, Honda avec les FCX, Toyota avec les FCHV, General Motors avec les Hydrogen, BMW avec CleanEnergy, Ford avec Focus FCV et P2000, Nissan avec Xterra, Renault avec FEVER, PSA avec H2O, Volkswagen avec Touran HyMotion et finalement Audi avec A2H2 [Haddad 2009]. Et d'ailleurs, on peut dire que le domaine du transport terrestre a permis un essor de la technologie pile à combustible PEMFC dans les années 1990 - 2000. Le constructeur coréen Hyundai fut le premier avec la ix35 FECV à produire en série un véhicule à pile à combustible. Le leader mondial Toyota commercialise une berline conçue autour d'une plateforme entièrement dédiée au véhicule pile à combustible. Elle peut atteindre la vitesse de 175 km/h et revendique une autonomie de 650 km. C'est l'aboutissement d'une recherche - développement sur le sujet entamée en 1992. La volonté de l'entreprise d'imposer cette technologie transparaît au travers de sa décision de rendre accessible sans redevance les 5 680 brevets liés à cette technologie sur toute la période d'introduction sur le marché, qui devrait s'étendre jusque vers l'année 2020. En résumé les piles à combustibles peuvent répondre à de nombreux besoins. Chaque technologie a des domaines d'excellence même s'il semble que les deux types de pile les plus prometteurs sont la PEMFC (marche intermittente, puissance appelée fortement variable et démarrage rapide) et la SOFC (marche continue). Le tableau ci-dessous rappelle quelques marchés ciblés par chaque technologie ainsi que quelques acteurs industriels clés dans le domaine.

Technologie	Applications	Industriels
PEMFC	spatial, transport, stationnaire, équipements portables.	Ballard, NUEVERA, H-POWER, Axane, Helion, PaxiTech, Pragma, Panasonic, Toshiba, ENEOS Celltech
DMFC	transport, équipements portables.	SFC Smart Fuel Cell AG
AFC	spatial, défense, équipements portables	ZEVCO, IFC
PAFC	stationnaire, cogénération, transport.	IFC (ONSI), FUJI, SIEMENS
MCFC	stationnaire, transport, cogénération, production décentralisée	FuelCell Energy, Ansaldo Fuel Cells, MC-POWER, ERC
SOFC	stationnaire, cogénération	Fuel Cells Technologies, HEXIS AG, FuelCell Energy (FCE), Ceramtec, Acumentrics Corp, Rolls-Royce Fuel Cells Systems Limited (RRFCS), Delphi, Topsoe Fuel Cell, Bloom

Parmi ces différents types de piles à combustible couramment développées, celle retenue en application transport automobile est la pile PEMFC. Elle est également adaptée à des applications stationnaires (MWatt), portables (jusqu'à 100 W) et transport (jusqu'à quelques centaines de kW) [Azib 2010]. La technologie PEMFC présente certains avantages qui ont fait qu'elle ait été retenue pour différentes applications. Parmi ses avantages, on peut citer :

- Temps de démarrage court lié au fonctionnement à basse température ;
- Durée de vie élevée due à sa membrane solide ;
- Densité massique de puissance la plus élevée du marché ;
- Compacte et économique [Azib 2010].

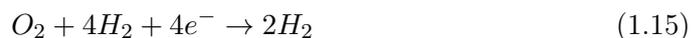
La pile à combustible PaC de technologie PEM, fonctionne en basse température (60 à 80 C°). Avec son électrolyte solide (membrane polymère), c'est un candidat idéal pour des utilisations courtes et fortement contraignantes comme c'est le cas en application transport automobile : puissance électrique de mission fortement fluctuante en fonction du conducteur et du profil de route, température extérieure évoluant dans une plage importante (typiquement -20 C° à +40 C°), vibrations, etc... Pour toutes ces raisons, nos travaux se focaliseront sur ce type de pile. Si cette technologie est relativement mature il reste des voies de progrès comme la conception des plaques bipolaires, la réduction de la teneur en platine (platine) voir la substitution par un catalyseur de synthèse moins onéreux, la conception de

matériaux permettant des membranes ayant des bonnes propriétés de conduction protonique mais supportant sans dommage une température supérieure à 100C°. La conduite du procédé en particulier pendant la phase de démarrage (les 30 minutes de montée en température) reste un sujet d'étude. En effet, plus le système pile reste proche de sa zone de fonctionnement optimal meilleur sera sa durée de vie réelle. Or, la volonté de dimensionner le système au plus juste (idéalement pour le seul régime nominal) induit la nécessité de connaître en temps réel et sans délai l'état du système pour rétro-agir le plus efficacement et le moins brutalement. Ce suivi des paramètres internes est délicat d'autant plus si l'on se tient à la volonté de réduire le nombre et la complexité des capteurs. C'est bien dans cette perspective que se situe ce travail de thèse qui ambitionne de proposer des méthodes de suivi en temps réel de l'état du cœur de pile en se fondant sur l'utilisation des capteurs nécessaires à son contrôle.

1.3 Pile à combustible à membrane échangeuse de protons : Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)

1.3.1 Description et principe

La pile à combustible est un système électrochimique qui converti l'énergie chimique d'un combustible gazeux en électricité. En dépit de la simplicité du principe de fonctionnement, la caractérisation dynamique de ce type de système est très difficile car les phénomènes physiques qui se produisent au cœur de la pile sont très complexes, font intervenir les différents domaines de la physique, et les paramètres de modèle sont incertains. De plus, la pile a besoin d'éléments auxiliaires pour assurer son bon fonctionnement. Comme mentionné précédemment, l'hydrogène n'étant pas disponible sous forme naturelle, il ne peut être considéré comme une source d'énergie et doit être produit à partir d'autres sources d'énergies telles que le nucléaire ou le solaire. Ainsi, en pratique l'hydrogène est un vecteur de stockage d'énergie électrochimique. La pile à combustible converti l'énergie chimique de l'oxydation de l'hydrogène en énergie électrique en dégageant de la chaleur et produisant de l'eau. Son principe de fonctionnement est fondé sur l'électrolyse inverse qui permet de produire de l'électricité à partir de la réaction chimique entre le combustible et le comburant. Deux demi-réactions se produisent au cœur de la pile : l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et la réduction de l'oxygène à la cathode :



En général, ces demi-réactions sont catalysées, à l'aide de platine pour augmenter les cinétiques de réactions, relativement lentes aux faibles températures de fonctionnement de la pile.

1.3. Pile à combustible à membrane échangeuse de protons : Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) 21

Le dihydrogène circule au sein l'anode. À l'aide d'un catalyseur il se dissocie en électrons et protons d'hydrogène. Les protons traversent d'une électrode à l'autre (de l'anode à la cathode), à travers l'électrolyte, alors que les électrons circulent à travers un circuit externe, engendrant un courant électrique. L'écoulement du dioxygène à travers la cathode permet aux protons d'hydrogène et aux électrons de se combiner et de produire de l'eau. La réaction totale produite au cœur de la pile est alors la suivante :



La figure 2.12 et la figure 1.9 présente une cellule de pile à combustible de type PEMFC ainsi que les gaz et les flux intervenants qui entrent en jeu. Elle est composée d'un empilement de couches : canaux bipolaires, GDL, couches actives et électrolyte.

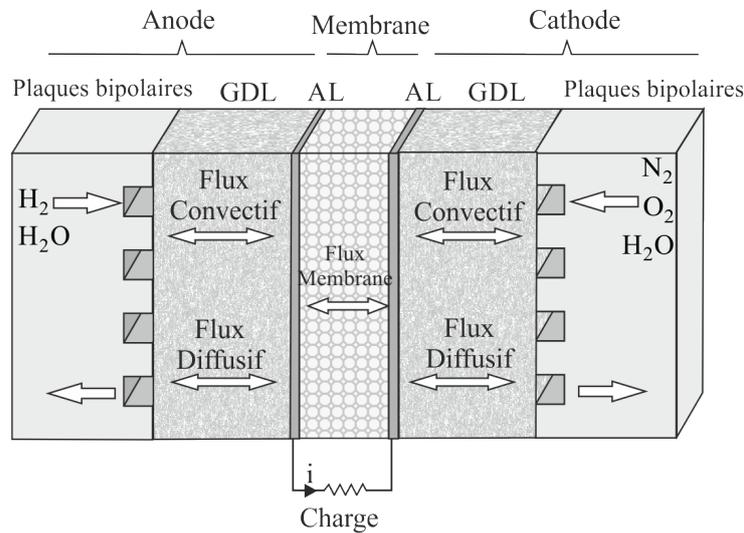


FIGURE 1.8 – pile à combustible

1.3.2 Le cœur de pile

Les piles à combustible de type PEMFC sont composées d'un empilement de cellules élémentaires qui constituent l'élément de base principal du cœur de pile. Chaque cellule ou pile élémentaire comporte une cathode alimentée en comburant (l'oxygène pris généralement dans l'air) et une anode alimentée en combustible (hydrogène, généralement embarqué). Les deux parties sont séparées par un électrolyte, qui peut être solide ou liquide. L'ensemble est relié par l'intermédiaire de plaques bipolaires.

La figure 1.10 présente un AME (Assemblage Membrane/Électrode) et les transports qui s'y déroulent.

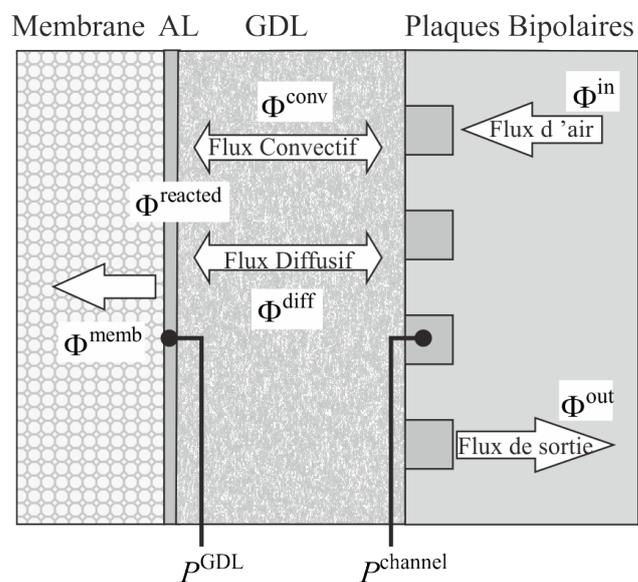


FIGURE 1.9 – Flux et transport des gaz dans une pile à combustible

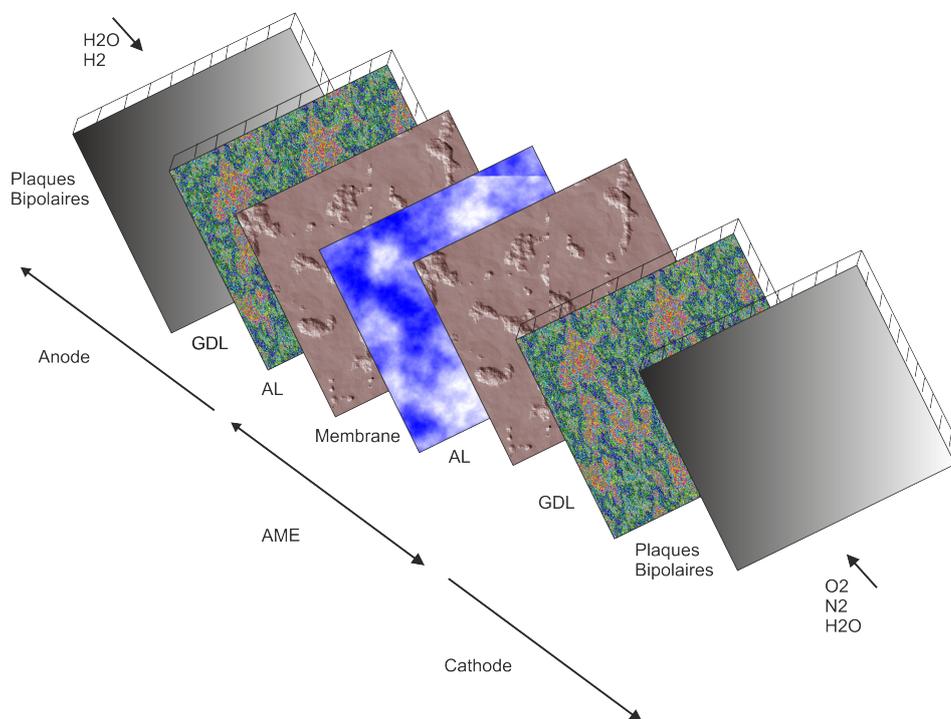


FIGURE 1.10 – Elements constitutifs du cœur de pile

1.3.2.1 L'électrolyte

L'électrolyte de la pile à combustible PEM est une membrane polymère imperméable aux gaz. Elle sert à dissocier spatialement les deux demi-réactions d'oxydation et de réduction afin de récupérer l'énergie dégagée par la réaction électrochimique. Un électrolyte est conducteur de protons, c'est à dire qu'il permet aux ions positifs de passer tout en bloquant les électrons et les gaz. Les performances de la pile dépendent fortement de ses caractéristiques mécaniques, électriques et chimiques [Ramousse 2005].

1.3.2.2 Les couches actives (électrodes)

Les électrodes sont le siège des réactions chimiques d'oxydoréduction qui mettent en jeu l'oxygène et les protons (H_+). Elles permettent, d'une part, aux protons de se déplacer depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène, vers les sites de réduction de l'oxygène, d'autre part, d'évacuer les électrons des sites catalytiques anodiques et les redistribuer sur les sites catalytiques cathodiques. Les réactions électrochimique se produisent au « point de contact triple » où se retrouvent présents simultanément les électrons, les protons H_+ , et l'oxygène gazeux et l'oxygène de la membrane.

1.3.2.3 La couche de diffusion

Les couches de diffusion sont généralement disposées sur les couches actives des deux électrodes. Il s'agit de diffuseurs conducteurs et poreux, accolés de chaque côté afin d'assurer une répartition homogène des réactifs sur toute la surface des électrodes et de permettre le transfert des électrons de l'anode vers la cathode via le circuit externe. Traitées au téflon, ces couches présentent une propriété hydrophobe très utile à l'évacuation de l'eau produite par les réaction électrochimiques. Cela permet de réduire les risques d'accumulation d'eau liquide empêchant l'accès des gaz aux électrodes.

1.3.2.4 Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires comportent des canaux de distribution qui permettent d'amener le combustible sur l'une des surfaces et le comburant sur l'autre surface. Elles servent ainsi à acheminer les gaz réactifs et évacuer l'eau produite le long des canaux. Ces plaques doivent avoir une très bonne conductivité thermique et électrique, car une résistance trop importante entre les cellules ferait chuter considérablement la tension globale. De plus les plaques bipolaires doivent assurer le rôle de refroidissement du cœur de pile. Pour cette fonctionnalité différentes technologies sont utilisées : circulation d'un fluide caloporteur dans leurs canaux de distribution, utilisation d'un ventilateur (dans ce cas les plaques bipolaires sont équipées d'ailettes afin d'assurer l'échange de chaleur par convection).

1.3.2.5 Le stack

Le stack est un empilement de plusieurs cellules élémentaires en série. La tension produite par une cellule varie entre 0 et 1 volt. La valeur moyenne de la tension d'une cellule est de 0,7 V. Pour obtenir une tension plus élevée plusieurs cellules sont mises en série. La tension totale du stack est la tension moyenne d'une cellule multipliée par le nombre de cellules [Pukrushpan 2003].

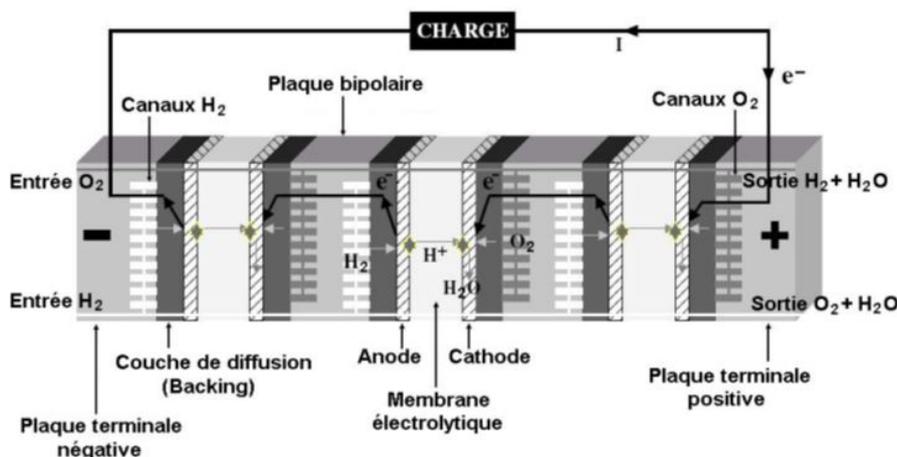


FIGURE 1.11 – Stack [Fontès 2005]

Dans un stack, toutes les cellules sont alimentées simultanément et parallèlement par de l'hydrogène et de l'oxygène à travers les canaux de distribution des plaques bipolaires.

Au niveau de chaque cellule, les électrons libérés par l'oxydation de l'hydrogène à l'anode sont collectés par les plaques bipolaires et ramenés à la cathode de la cellule précédente. Une partie de l'eau produite du côté cathode se diffuse vers l'anode à travers la membrane et est évacuée avec l'hydrogène en excès. Une autre partie est évacuée directement avec l'air appauvri en dioxygène du côté cathode. Les canaux de distribution des gaz sont reliés ensemble à travers les composants des cellules avec une entrée et une sortie au niveau des plaques terminales.

1.4 Limites de la technologie PàC : différentes défaillances

Malgré la forte maturation de la technologie pile à combustible de type PEMFC, celle-ci présente encore de nombreux problèmes à résoudre afin d'aboutir à un système opérationnel. En effet, la filière PàC doit satisfaire des contraintes industrielles fortes (énergie massique et rendement volumique, coût, robustesse, durée de vie,...). Plusieurs travaux de recherche s'orientent dans ce sens afin d'améliorer le fonctionnement des piles. Parmi les problèmes limitant actuellement le développement des

piles à combustible, la durabilité des PàC est un exemple à citer car elle dépend fortement de la durée de vie des composants du cœur de pile, et en particulier l'assemblage membrane-électrode. En effet, Au cours du temps, la pile subit une dégradation conduisant à une diminution de la tension délivrée ou de son rendement. Aussi, un dysfonctionnement de la pile peut être causé par certaines dégradations qui peuvent être :

- Réversibles :
 - Mauvais drainage de l'eau, conduisant en conséquence à un appauvrissement des sites réactifs ;
 - Mauvaise hygrométrie ;
 - La stratification de l'azote à l'anode.
- Irréversibles :
 - Pertes de matières ;
 - Changements de structure de la couche active (corrosion, dissolution/recristallisation du platine dans les couches actives...);
 - Changements de structure de la membrane (dégradation chimique, perte d'épaisseur, contraintes mécaniques, micro-trous, pollution par des ions métalliques) ;
 - Changements de structure de la GDL (perte « d'hydrophobicité ») ou des plaques bipolaires (oxydation du métal).

1.4.1 Dégradation de la membrane

La membrane est une partie sensible du système PàC, elle peut subir plusieurs dégradations possibles. Les différents problèmes liés à la membrane pouvant interférer dans le fonctionnement d'une PàC consistent essentiellement en une mauvaise gestion de l'eau impliquant une mauvaise hydratation de celle-ci. Il en résulte un assèchement ou un engorgement de l'électrolyte augmentant sa résistance protonique, affectant ainsi le transport des protons. Des sollicitations mécaniques telles que le rétrécissement de la membrane lors de son assèchement la rendant cassante, ou son gonflement lors d'engorgement en eau liquide peuvent aussi causer des déchirures ou des perforations.

1.4.2 Dégradation des catalyseurs

L'empoisonnement du cœur de pile reste aussi un problème épineux à résoudre. Il affecte la cinétique de la réaction. En effet, le platine des couches actives, présentant une forte caractéristique catalytique, peut absorber les polluants présents dans l'atmosphère comme le CO, SO₂, NO_x qui viennent se déposer sur l'électro-catalyseur et se substituer à l'hydrogène ou l'oxygène. Les zones actives contiennent des particules de carbone sur lesquelles sont fixées le platine. Dans le cas d'un fonctionnement prolongé en absence d'hydrogène et présence d'eau, le support de carbone s'oxyde. Ceci peut endommager définitivement la pile car le platine est peu à peu consommé. Dans ce cas-là, il n'existe plus de point triple, lieu de coexistence des gaz réactifs,

proton, électrons et catalyseur. Aucune réaction ne peut alors se produire.

1.4.3 Dégradation des couches de diffusion

Les couches de diffusion peuvent être sujettes à des pertes d'hydrophobicité, dues à des températures de fonctionnement élevées ou au démarrage à froid. Ce phénomène est principalement un phénomène de vieillissement qui apparaît au bout de plusieurs milliers d'heures de fonctionnement et implique une diminution de l'évacuation de l'eau produite aux couches actives et donc son accumulation dans la GDL, bloquant ainsi l'accès des gaz réactifs aux couches actives. Une compression mécanique peut aussi causer la rupture des fibres constituant la GDL entraînant une diminution de sa conductivité électrique.

1.4.4 Dégradation des canaux des plaques bipolaires

Les plaques bipolaires peuvent connaître des déformations dues à un couple de serrage mécanique trop important. Mais le principal problème se produisant dans les canaux reste sûrement l'accumulation d'eau liquide sous forme de gouttes ou de bouchon, surtout du côté cathodique, bloquant en conséquence l'accès des gaz aux zones actives.

1.4.5 La gestion de l'eau

L'eau présente dans une pile à combustible a deux origines : la vapeur d'eau utilisée pour humidifier les gaz en entrée de pile et l'eau produite de la réduction de l'oxygène. Elle peut être présente dans la pile sous ses deux états liquides et vapeur. La gestion de l'eau reste un des problèmes les plus complexes à résoudre. En effet, afin d'assurer un bon fonctionnement du système, la membrane doit être correctement humidifiée. Une trop grande humidification de celle-ci causerait son noyage, bloquant ainsi la diffusion des protons. Aussi, l'eau vapeur contenue dans la GDL et les canaux peut se condenser et créer des gouttelettes d'eau qui peuvent empêcher l'accès des gaz aux couches actives et de ce fait, entraîner des chutes de tension. Étant donné qu'il n'y a de réaction électrochimique ni dans la GDL ni dans le canal, la température y est moins importante. Il existe donc un gradient de température au sein de la GDL. L'eau vapeur créée au niveau des couches actives diffuse vers la GDL où la température est légèrement plus faible. Ce qui augmente le risque de condensation de la vapeur d'eau. Des micro-gouttes apparaissent alors aux endroits où du liquide est déjà présent, c'est à dire aux endroits où la GDL présente des défauts d'hydratation. L'eau liquide apparaît lorsque le milieu est saturé en vapeur d'eau. L'eau produite doit être correctement évacuée, souvent par purge, sans pour autant assécher la pile. En effet, un assèchement de la pile, dû à une humidification insuffisante ou à une purge trop puissante, entraînerait une augmentation de la résistance de la membrane et peut causer à cette dernière des dommages irréversibles, provoquant aussi une chute de rendement.

La présence d'eau est à la fois nécessaire et néfaste au bon fonctionnement de la cellule. Ce paradoxe rend la gestion de l'eau dans une pile à combustible compliquée. En effet, gérer l'eau liquide dans une pile à combustible revient à maintenir la membrane correctement hydratée, tout en évitant que la circulation des gaz réactifs ne soit perturbée par la présence d'un surplus d'eau ou que les électrodes soient noyées, ceci pour les différents points de fonctionnement de la cellule.

1.5 Cas particulier de la gestion de l'eau : assèchement, engorgement (noyage)

1.5.1 Origine de l'eau dans une cellule de PàC

L'eau présente dans une cellule de pile à combustible provient de deux origines : la vapeur d'eau servant à humidifier les gaz en entrée de pile, et l'eau produite par la réaction d'oxydo-réduction.

La production d'énergie électrique par piles à combustible repose, dans la plupart des cas, sur la conduction protonique de la membrane qui dépend fortement de l'eau qu'elle contient. Or, les piles à combustible de type PEMFC fonctionnent en dessous de la température d'ébullition et d'évaporation de l'eau, ce qui peut entraîner la condensation et l'accumulation d'eau, soit dans la membrane elle-même ou dans les couches de diffusion. Ce mécanisme forme des gouttelettes d'eau qui réduisent la surface de diffusion et la surface de contact entre gaz réactifs et couches actives provoquant des chutes de tension [Siegel 2008]. Les plaques bipolaires comprennent des canaux qui y sont gravés. Ces canaux servent non seulement à alimenter la pile en gaz réactifs mais aussi à évacuer l'excès d'eau. L'accumulation d'eau peut boucher ces canaux et empêcher l'apport en gaz réactifs [Chupin].

Dans [Ous 2009], les auteurs étudient la formation de gouttelettes d'eau et leur accumulation dans les canaux de la cathode par visualisation directe à différentes conditions de fonctionnement. Les sites de visualisation permettent une observation de la formation de gouttelettes sur la surface de la membrane. L'étude présente deux vues possibles, une vue de dessus et une vue latérale. L'accumulation des gouttelettes d'eau dans le canal est fortement influencée par les changements dans l'air et des conditions stœchiométriques de l'hydrogène. Toutefois, ces paramètres de fonctionnement semblent n'avoir aucun effet significatif sur l'évacuation de l'eau à partir des canaux, contrairement à la température qui s'est avérée être le facteur le plus efficace de l'évacuation de l'eau avec une réduction minimum de la densité de courant de la pile.

Les températures de fonctionnement des piles PEMFC (inférieures à 100 °C) ne sont pas suffisantes pour affirmer que l'eau circulant dans la pile se présente sous forme gazeuse uniquement. En effet, la production d'eau à la cathode va augmenter le contenu en eau vapeur dans les diffuseurs et ceci risque alors de dépasser sa valeur de saturation, entraînant alors la condensation de la vapeur d'eau. Les risques de saturation sont alors plus importants côté cathodique. L'eau se crée lorsque la pres-

sion de saturation est atteinte. Elle s'évapore de nouveau dès que la pression d'eau devient plus faible que la pression de saturation. Dans différents travaux, tels que la thèse de Pukrushpan [Pukrushpan 2003] ou Gérard [Gerard 2010] le raisonnement avancé se fonde sur la comparaison de la pression (ou du nombre de moles) de l'eau par rapport à la pression de saturation.

$$n_{H_2O,vap} \leq n_{H_2O,vap}^{sat} \Rightarrow n_{H_2O,liq} = 0$$

$$n_{H_2O,vap} \geq n_{H_2O,vap}^{sat} \Rightarrow n_{H_2O,liq} = n_{H_2O,vap} - n_{H_2O,vap}^{sat}$$

Cette hypothèse est valable dans toutes les parties de la cellule, que ce soit, les canaux, la GDL ou la membrane.

La gestion de l'eau est fortement liée à la gestion thermique du cœur de pile car la pression de vapeur saturante dépend fortement de la température locale

$$\ln \frac{P_{sat}}{P_0} = \frac{ML_v}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

- $T_0 = 373K$: température d'ébullition de l'eau à une pression P_0 donnée, en K,
- P_{sat} : pression de vapeur saturante, dans la même unité que p_0
- $M = 0,018\text{kg/mol}$: masse molaire de l'eau, en kg/mol
- $L_v = 2,26 \times 10^6\text{J/kg}$: chaleur latente de vaporisation de la substance, en J/kg
- R : constante des gaz parfaits, égale à $8,31447\text{ J/K/mol}$
- T : température de la vapeur, en K
- $P_0 = 1013\text{ mbar}$

La pression de saturation peut être calculée à partir de la température en utilisant une approximation du 4^{ème} ordre par l'expression suivante [Pukrushpan 2003] :

$$\log_{10}(P_{sat}) = -1,69 \cdot 10^{-10}T^4 + 3,85 \cdot 10^{-7}T^3 - 3,39 \cdot 10^{-4}T^2 + 0,143T - 20,92$$

A mesure que la quantité d'eau liquide augmente dans la GDL, les micro-gouttes se rassemblent créant des gouttes de volume plus important qui finiront par suivre un chemin liquide préexistant [Ceballos2011]. Une partie de cette eau s'évapore grâce aux températures de la GDL et au flux d'air sec dans le canal. Si le taux d'évaporation est plus faible que le taux de production de l'eau liquide, alors la pile risque d'être engorgée.

Les problèmes engendrés par la production d'eau liquide dans la cathode se traduisent par :

- Le noyage de la couche de diffusion par l'eau produite ; ce qui réduit considérablement la diffusion massique de l'oxygène ou l'hydrogène vers les couches actives et la membrane ;
- L'engorgement de la membrane, dégradations des propriétés de conduction protonique ;

- Le noyage des électrodes, l'eau pouvant former un film autour des sites catalytiques ;
- L'apparition de bouchons d'eau liquide dans les canaux de circulation des gaz ;
- L'engorgement de la membrane.

1.5.2 Circulation de l'eau dans la cellule

L'eau utilisée pour humidifier les gaz réactifs entre dans la cellule à travers les canaux d'alimentation des plaques bipolaires sous forme vapeur. Elle suit le même chemin que l'hydrogène et l'oxygène dans les pores des GDL par diffusion moléculaire [Phlippoteau], [Wang 2005].

L'eau résultante de la réaction d'oxydo-réduction est produite au niveau de la cathode. Un gradient de concentration d'eau se crée alors dans la membrane entraînant sa diffusion de la cathode vers l'anode.

Dans la GDL, un gradient de saturation se crée, provoquant un mouvement du liquide vers la sortie de la GDL [Ceballos2011]. La propriété hydrophobe de la GDL contribue aussi à évacuer l'eau produite du côté cathode afin d'éviter une accumulation d'eau liquide.

Dans la membrane, l'eau se trouve à l'état liquide. Il est communément admis que dans la membrane l'eau se déplace par électrosmose et rétro-diffusion :

- Le phénomène de rétro-diffusion est dû au gradient de pression. En effet, l'eau produite à la cathode par réduction de l'oxygène est présente sous forme liquide dans la membrane. En général, la membrane est donc mieux hydratée à l'interface avec la cathode. Cela génère un flux diffusif des zones de forte humidité vers les zones plus sèches, soit de la cathode vers l'anode.
- L'électrosmose est causée par les protons, qui sont toujours accompagnés d'une à trois molécules d'eau, et qui traversent la membrane de l'anode vers la cathode. Ce mouvement d'eau appelé électrosmose se produit généralement à contre-courant du transport diffusif. La densité de flux d'eau électrosmotique est proportionnelle au flux de protons et donc à l'intensité du courant délivré par la cellule.

L'eau voyage ainsi de la cathode vers l'anode et vice versa.

[Jiao 2011] présente un état de l'art des recherches liées au transport de l'eau dans les PEMFC. Dans cet article, il est constaté que plusieurs techniques expérimentales ont été développées pour prédire les distributions de l'eau, des espèces de gaz, de la température et d'autres paramètres dans les PEMFC. Toutefois, il est difficile d'effectuer des mesures simultanées de plusieurs paramètres. Plusieurs modèles de transport d'eau ont été développés dans la littérature.

Selon [Conteau2011], l'évacuation de l'eau des GDL vers les canaux d'alimentation en gaz se fait à la fois par : diffusion moléculaire de la vapeur d'eau, évaporation de l'eau liquide par le flux de gaz sortant de la cellule et transport par capillarité de l'eau liquide. Dans la thèse de L.Ceballo [Ceballos2011], le transport d'eau liquide est gouverné par le flux Capillaro-convectif d'eau vers les canaux.

Dans [Ceballos2011], l'eau apparaît sous forme liquide dans la couche active.

L'invasion du liquide jusqu'aux canaux de la plaque bipolaire est contrôlée par les effets capillaires. Les différents chemins liquides parviennent sur la surface de sortie de la GDL, et forment des gouttelettes qui sont emportées par le flux d'oxygène. De cette façon, l'eau est conduite des sites de réaction vers les canaux. Une fois dans les canaux, l'eau est évacuée grâce aux flux de gaz qui chassent les gouttelettes formées à l'interface GDL/canal. .

Dans le canal, l'eau se trouve sous deux phases : vapeur et liquide. Une fois dans le canal, la vapeur d'eau s'accumule jusqu'à atteindre la pression de saturation, point d'apparition d'eau liquide. Hussaini et Wang [Hussaini 2009], mettent en évidence des régimes d'écoulements diphasiques de l'eau dans les canaux. D'après cette étude, l'eau se trouve dans les canaux sous forme de gaz en écoulement monophasique, de gouttelettes, de film ou de bouchon.

- L'écoulement monophasique : dans ce régime, il n'y a quasiment pas de gouttelettes d'eau. Des gouttes d'eau peuvent apparaître sporadiquement à l'interface canal/GDL, mais ont tendance à être évaporées par le flux d'air circulant.
- Gouttelettes : dans ce cas, l'eau est sous forme de gouttelettes qui émergent à partir de la surface de la GDL et y restent collées par des forces de surface. Le transfert de masse se produit à l'interface canal/GDL avec l'écoulement des gaz. En raison de la nature hydrophobe de la GDL, les gouttelettes sont de forme circulaire et ne s'étalent pas sur la surface.
- Film : l'émergence d'eau liquide de la GDL est suffisamment élevée pour que les gouttelettes, par contact avec d'autres gouttes ou les murs des canaux fusionnent et forment un film liquide.
- Bouchon : ce régime apparaît avec la croissance de l'épaisseur du film provoquant un bouchon. Dans ce cas-là, on peut avoir un bouchage complet du canal, et ainsi bloquer entièrement l'accès des gaz à la partie active de la cellule, [Hussaini 2009].

Dans [Tüber 2003], l'écoulement diphasique et le transport des produits à la cathode sont présentés. Ils utilisent des images de l'eau formée dans les canaux cathodiques pour expliquer le phénomène. L'article discute les effets de la stœchiométrie de l'air, de la température, de l'humidité de l'air et de différentes autres caractéristiques des couches de diffusion. L'influence des couches de diffusion hydrophobes et hydrophiles sur le transport de l'eau est aussi étudiée. Des vérifications mathématiques du seuil de densité de courant correspondant à la première apparition de l'eau liquide à l'interface membrane/cathode confirment les résultats expérimentaux. L'article présente des résultats sur l'accumulation de l'eau observée au cours de la production à tension constante en mode de décharge. Ainsi que l'effet de la stœchiométrie de l'air et des caractéristiques des couches de diffusion.

1.5.3 Évacuation de l'eau

Beaucoup de travaux se sont arrêtés sur les mécanismes d'évacuation de l'eau de la PàC.

En mesurant la résistance haute fréquence locale (HFR) à l'aide de microcap-

teurs, [Lee 2012b] montre que le taux d'élimination d'eau liquide dans un assemblage membrane/électrode (AME) est non uniforme. Alors que dans les canaux, l'élimination de l'eau liquide est régie à la fois par le flux de diffusion et le flux de convection des gaz qui élimine la quasi-totalité de l'eau liquide dans les 30 s de purge de gaz. L'eau liquide stockée dans les nervures est moins facile à évacuer et une purge de gaz d'1 min n'est pas suffisante pour l'éliminer. L'élimination de l'eau dans un AME au cours d'une purge est supposée s'appuyer principalement sur un processus de transport de vapeur. L'eau liquide dans un canal d'écoulement est immédiatement retiré lors de la purge. Alors que l'eau liquide présente dans l'AME prend beaucoup plus de temps à être éliminée.

Pour étudier le transport de l'eau liquide dans les canaux cathodiques, [Ma 2006] utilise une pile transparente avec un canal rectiligne unique. Ils utilisent les mesures de pressions entre l'entrée et la sortie du canal comme signal de diagnostic pour contrôler l'évacuation de l'eau liquide. La méthode est non destructive pour la pile et est capable de contrôler l'accumulation de gouttelettes d'eau et leur évacuation dans le canal, en donnant des informations en temps réel sur l'accumulation de l'eau liquide. Dans cet article, la vitesse d'évacuation de l'eau liquide est déterminée en fonction de la courbe de pression (chute de pression). D'après l'étude expérimentale de [Ma 2006], la vitesse des gaz ne doit pas descendre en dessous de 2, 3 et $5m.s^{-1}$ pour $I = 600, 100$ et $1200mA.cm^{-2}$.

Dans [Li 2007], une conception de canaux permettant une évacuation efficace de l'eau est présentée. La philosophie de conception est fondée sur la détermination de la chute de pression appropriée le long du canal de telle sorte que la totalité l'eau liquide dans la cellule s'évapore et soit évacuée par le flux de gaz dans les canaux. En même temps, le flux de gaz dans les canaux est maintenu complètement saturé pour éviter que la membrane ne s'assèche.

Dans [Hussaini 2009], les auteurs définissent une vitesse superficielle des gaz dans le canal. Elle est définie à l'entrée en se fondant sur le débit massique d'air entrant dans la cellule.

L'évacuation de l'eau est un problème très aléatoire, complexe et difficile à gérer. A ce jour, il n'existe toujours pas de modèle simple et précis de ce phénomène. Pour cela, un des moyens pouvant lever ce verrou serait de pouvoir suivre l'évolution des paramètres traduisant la quantité d'eau présente dans la pile. La combinaison de plusieurs paramètres significatifs au cours du fonctionnement la pile, peut permettre d'établir le diagnostic de son état interne et ainsi identifier les cas de noyage ou d'assèchement.

1.6 Suivi de l'état de fonctionnement de la pile : vers une solution orientée diagnostic par spectroscopie d'impédance

Le suivi, en temps réel, de l'évolution de l'état de fonctionnement d'une PEMFC, permet d'établir un diagnostic des éventuels dysfonctionnements qui pourraient se

produire pendant son utilisation. Il existe plusieurs méthodes de diagnostic des piles à combustible. Certaines sont fondées exclusivement sur des historiques de données expérimentales et utilisent l'intelligence artificielle, les méthodes statistiques, la classification, ou les méthodes de traitement de signal (ondelettes, Fourier...etc). D'autres méthodes sont fondées sur des modèles et des suivis d'évolution de ses paramètres. Cette dernière stratégie repose sur l'identification et le suivi en temps réel de l'évolution des paramètres du modèle.

Toutes ces méthodes de diagnostic nécessitent un nombre plus ou moins important de données expérimentales, et se fondent toutes sur une première étape d'acquisition de données ou de caractérisation. Il existe différentes méthodes de caractérisation de la pile. La figure 1.12 regroupe certaines méthodes de diagnostic.

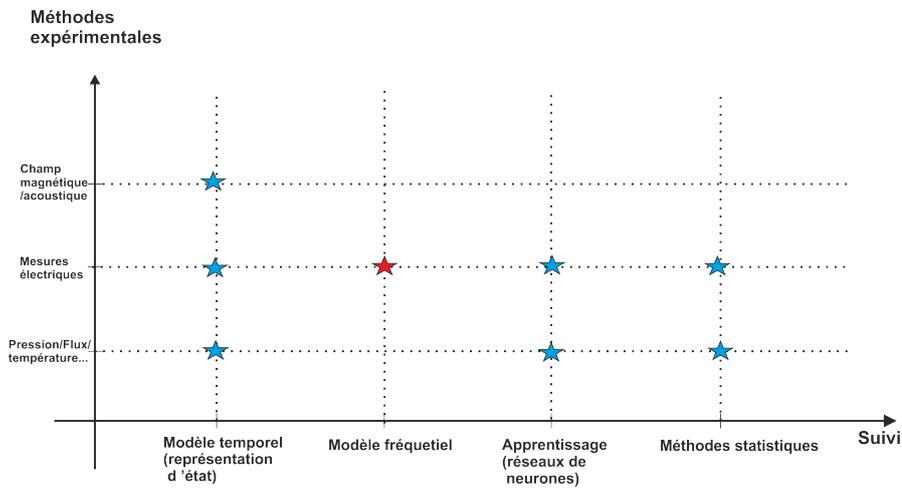


FIGURE 1.12 – Classification des méthodes de diagnostic et des méthodes de caractérisation utilisées

Les mesures électriques prélevées sur la PàC utilisent des capteurs. Certaines méthodes de caractérisation de la pile nécessitent des capteurs additionnels, souvent invasifs, alors que d'autres méthodes se fondent sur les capteurs existants pour réaliser le pilotage du système pile et utilisent des grandeurs facilement accessibles pour établir un diagnostic du système, telles que la tension et le courant.

Le travail de cette thèse se focalise sur les méthodes permettant d'assurer un suivi du fonctionnement du système pile par utilisation exclusive des capteurs existants, déjà utilisés par les lois de commande du système pile.

Cet objectif peut être atteint par deux voies de recherche. La première consiste à utiliser la richesse de l'information contenue dans le signal courant pour remonter aux variables physiques, cela suppose une charge électrique suffisamment fluctuante (traction automobile par exemple). Cette méthode a pour avantage de permettre l'obtention d'informations portant sur des grandeurs physiques et d'utiliser des modèles supportant des entrées variables quelconques. En revanche, elle nécessite de simplifier fortement le modèle en vue de l'obtention d'équations différentielles

alors que la réalité de la pile est décrite par des équations aux dérivées partielles. [Bethoux]

La seconde voie, repose sur un modèle fréquentiel qui permet l'obtention d'informations à partir d'un modèle plus précis et plus proche de la réalité de la pile. En revanche, cette méthode utilise des données obtenues autour d'un point de fonctionnement et déduit des paramètres globaux intégrant plusieurs phénomènes physiques. Il est donc difficile de remonter aux paramètres physiques caractéristiques des phénomènes physiques étudiés.

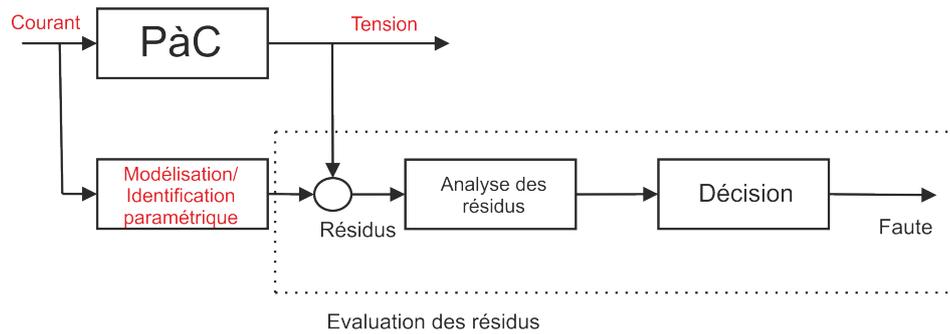


FIGURE 1.13 – Diagnostic Orienté modèle

Cette seconde voie a été particulièrement explorée dans ces travaux. Elle se situe dans une méthodologie employée par les électro-chimistes sur de nombreux systèmes dont les batteries (système fermé) et les piles (systèmes ouverts) et repose sur la Spectroscopie d'impédance Électrochimique (SIE).

1.6.1 Principe de la spectroscopie d'impédance Électrochimique (SIE)

L'une des méthodes expérimentales utilisée pour obtenir les données nécessaires à l'identification des paramètres à suivre est la spectroscopie d'impédance. Cette méthode est non intrusive et n'exige aucun capteur supplémentaire. Les seules données utilisées sont des mesures de tension/courant de la pile. La spectroscopie d'impédance n'utilise qu'une très faible excitation autour d'un point de fonctionnement, et ne perturbe en rien le système. De plus, elle permet de distinguer les dynamiques hautes et basses fréquences qui apparaissent sous forme de deux lobes bien distincts sur le spectre d'impédance tracé dans le plan de Nyquist. L'intérêt d'utiliser la SIE est en particulier de pouvoir séparer et d'identifier différents processus dynamiques, caractérisés par des constantes de temps différentes selon le phénomène considéré, qui se déroule dans une PàC. Le caractère fractionnaire (qui sera défini dans la suite) de certains phénomènes telle que la diffusion apparait clairement sur les spectres d'impédance obtenus grâce à cette méthode, ce qui permet de déduire une modélisation plus fine de la pile.

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à déterminer l'impédance vue aux bornes de la pile. Expérimentalement elle peut être obtenue par exemple en appliquant une faible variation sinusoïdale dont l'amplitude, la phase et la fréquence sont connues : $\Delta I = i_0 \sin(\omega t)$ autour du courant nominal I_c , et en mesurant la réponse en tension qui sera sinusoïdale dans son domaine de linéarité (Amplitude/déphasage) de la forme $\Delta e = e_0 \sin(\omega t + \phi)$ autour de la tension nominale E_c (Amplitude/déphasage) de la PàC.

Afin d'obtenir un spectre d'impédance dans la plage souhaitée (typiquement 0,01 Hz à 1 kHz), l'opération doit être répétée à des fréquences différentes. L'impédance complexe est alors le nombre complexe :

$$Z = \frac{\Delta E'}{\Delta I'} \quad (1.16)$$

$$Z = \frac{E'_0 e^{j\omega t} e^{j\phi}}{I'_0 e^{j\omega t}} \quad (1.17)$$

L'impédance est en conséquence $Z = \frac{E_0}{I_0} e^{j\phi}$ de module $|Z| = \frac{E_0}{I_0}$ et d'argument $\phi(\omega)$. La figure 1.14 présente le principe de la spectroscopie d'impédance .

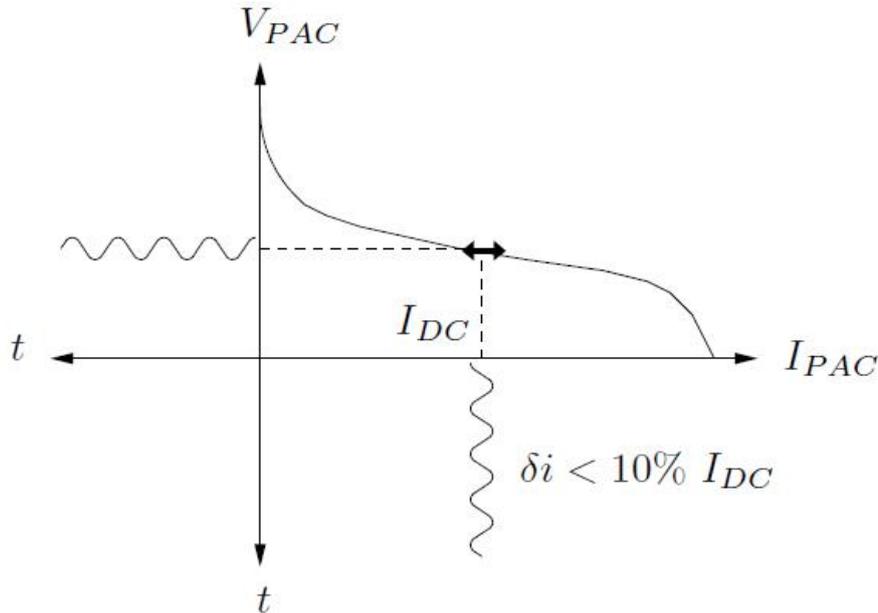


FIGURE 1.14 – Principe de la spectroscopie d'impédance [Fouquet 2006]

La figure 1.15 montre l'allure du spectre d'impédance obtenu par spectroscopie dans le plan de Nyquist.

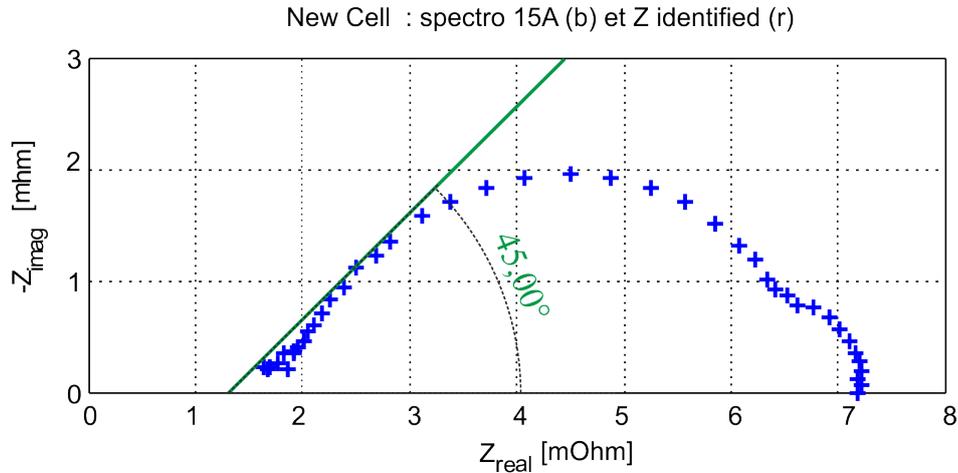


FIGURE 1.15 – Allure du spectre d'impédance tracé dans le plan de Nyquist d'impédance

1.6.2 Spectroscopie d'impédance pour le diagnostic

La spectroscopie d'impédance présente un fort potentiel pour le diagnostic de la PàC. Elle sera utilisée dans le cadre de ces travaux afin d'obtenir les données expérimentales nécessaires au suivi de l'état de fonctionnement de la pile. Afin d'établir un diagnostic, un premier axe de travail sera mis en place en utilisant l'approche classique fondée sur un modèle de type circuit électrique équivalent de la PàC (tension vue entre les bornes de sortie) et en suivant ensuite l'évolution d'un jeu de paramètres par rapport à un jeu de paramètres de référence correspondant à un fonctionnement normal de la pile. L'analyse des valeurs des paramètres à surveiller devra permettre d'identifier les différents dysfonctionnements qui pourraient se produire au cours de l'utilisation de la pile. Le modèle sera jugé selon son aptitude à suivre le spectre d'impédance à partir des mesures selon différentes conditions de fonctionnement.

1.6.3 Sensibilité du spectre d'impédance à l'état de fonctionnement de la pile

N. Fouquet [Fouquet 2006] présente dans ses travaux de thèse une étude très précise sur l'évolution du spectre d'impédance selon certaines défaillances connues, ainsi qu'une étude des variations des paramètres du modèle de référence en fonction de l'état de la pile. Il met en évidence trois formes de spectre selon la quantité d'eau présente dans la pile. Un premier spectre en fonctionnement normal, un deuxième en fonctionnement asséché et un troisième en fonctionnement noyé.

La figure 1.16 montre l'évolution du spectre d'impédance de la pile dans le cas asséché et noyé par rapport au cas nominal.

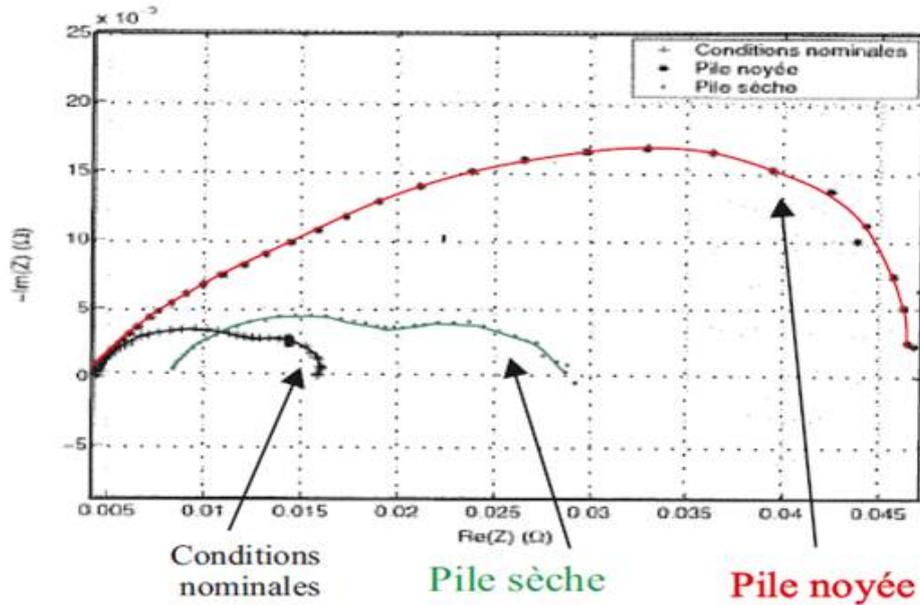


FIGURE 1.16 – Évolution du spectre d'impédance de la pile dans le cas asséché et noyé par rapport au cas nominal [Fouquet 2006]

1.6.4 État de l'art de l'utilisation de la spectroscopie d'impédance

Plusieurs travaux utilisent la spectroscopie d'impédance comme outil de caractérisation de la pile à combustible. On peut notamment citer [Sadli 2006], [Fouquet 2006], [Fontès 2005], [Chupin 2010], [Sailler 2007], [Iftikhar 2006], [Aglzim 2009].

[Fontès 2005] présente dans son mémoire de thèse des travaux s'intéressant aux interactions entre pile à combustible basses températures à membrane échangeuse de protons et convertisseurs statiques. Pour cela il présente une approche de modélisation par circuits électriques. Les phénomènes physiques au sein de la pile à combustible PEM sont modélisés par leur impact sur la tension à ses bornes. Les modèles obtenus sont mono dimensionnels. Il utilise le tracé dynamique des courbes tension-courant et des diagrammes d'impédance comme outils de caractérisation. Dans [Fontès 2005] l'auteur (G. Fontès) utilise un tracé automatique des courbes tension/courant ainsi qu'un tracé dynamique : balayage automatique et périodique sur une plage de courant désirée allant du courant nul au courant nominal. L'auteur utilise aussi une exploitation dynamique de la courbe tension-courant en considérant que ces courbes dépendent également du temps. Dans ses travaux de thèse, « Modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM pour l'utilisation en électronique de puissance », I.Sadli [Sadli 2006] modélise le comportement de la PàC par impédance. Dans un premier temps, il fonde sa modélisation à partir du circuit de Randles. L'auteur propose ensuite d'interpréter l'impédance électrochimique de diffusion-convection comme une ligne de transmission équivalente à constantes réparties de type RC correspondant à un élément de transmission de longueur dx et

aboutit enfin à un modèle de type circuit électrique en discrétisant cette ligne en un nombre fini d'éléments.

V.Phlippoteau [Phlippoteau], quant à lui, établit dans sa thèse un « état de santé de la pile » en suivant l'évolution du jeu de paramètres d'un modèle de pile par rapport à des paramètres de référence. Ces travaux sont fondés sur les travaux de thèse de G.Fontès [Fontès 2005] et reprennent les modèles de type circuits électriques de la PàC. Une importante partie de cette thèse porte sur l'amélioration et la fiabilisation des procédures de paramétrisation. Pour cela, il propose de donner une initialisation approximative aux paramètres au lieu de les initialiser de façon aléatoire pour rendre l'extraction plus rapide et/ou plus robuste. Il utilise aussi des considérations géométriques du tracé, dans le plan de Nyquist, de l'impédance de la pile pour l'estimation de certains paramètres, tels que les paramètres d'un circuit équivalent de type RC. Il propose également d'utiliser les dérivées première et seconde de la tension par rapport au courant.

N.Fouquet [Fouquet 2006], s'intéresse principalement à la surveillance du contenu en eau de l'assemblage membrane électrode d'une PàC. La spectroscopie d'impédance est utilisée dans ces travaux pour caractériser l'état de fonctionnement de la PàC. N. Fouquet [Fouquet 2006] présente aussi un modèle de la pile de type circuit électrique équivalent fondé sur le modèle de Randles. Il s'appuie alors sur la sensibilité de certains paramètres à l'assèchement et le noyage pour surveiller l'état de fonctionnement de la pile. Il teste également la robustesse et la sensibilité de la méthode à une humidification hétérogène, à la dilution de l'hydrogène, à l'empoisonnement de la cathode et au vieillissement de la pile. Il en conclut qu'après 400 heures, le fonctionnement nominal risque d'être confondu avec le fonctionnement noyé et que le vieillissement de la pile présente la principale limitation de la méthode de surveillance proposée. Il montre aussi que cette méthode peut s'adapter aux contraintes automobiles en particulier la nécessité de travailler en temps réel. N.Fouquet [Fouquet 2006] aborde aussi le problème de l'identification paramétrique. Dans cet objectif, il utilise deux méthodes : la première, dans un domaine temporel, fondée sur un algorithme des moindres carrés récursifs et la seconde, dans le domaine fréquentiel selon un algorithme d'optimisation non-linéaire de Levenberg-Marquardt.

[Andreaus 2002] analyse les origines physico-chimiques de la perte de performance dans les piles à combustible à électrolyte polymère fonctionnant à hautes densités de courant. L'article présente des mesures d'impédance de pile à combustible, en faisant varier l'épaisseur de la membrane, la densité ionique, et les conditions d'humidification des réactifs. Les mesures permettent de conclure que les chutes de performance sont dues à un manque d'eau dans la membrane ce qui conduit à une augmentation de sa résistance protonique ainsi qu'à une augmentation de la surtension d'activation pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène en raison d'une diminution du nombre de sites actifs côté anode.

[Nara 2013] étudie l'effet de l'engorgement dans la couche de catalyseur côté cathode par spectroscopie d'impédance en utilisant un modèle de ligne de transmission, pour déterminer la répartition des réactions catalytiques dans les pores primaires

et secondaires. L'analyse a été effectuée en faisant varier les conditions opératoires telles que l'humidité relative des gaz acheminés dans la cathode et l'anode, le débit et la pression partielle d'oxygène dans le mélange gazeux fourni à travers les canaux cathodiques. Il présente des tracés dans le plan de Nyquist de l'impédance de la pile pour différents taux d'humidification. L'analyse par spectroscopie d'impédance indique que la résistance à la réaction catalytique dans les pores primaires a considérablement augmenté avec la densité de courant. Les résultats suggèrent que l'engorgement s'est produit dans les pores primaires, ce qui entraîne la réduction des sites actifs par l'eau générée.

[Tant 2014] utilise la spectroscopie d'impédance pour démontrer que tant que les deux électrodes suivent un comportement de Tafel, les résistances d'activation de la cathode et de l'anode sont fortement corrélées. Cette corrélation supprime de toute évidence un degré de liberté dans le modèle et permet un ajustement plus précis des paramètres électrochimiques du modèle utilisé.

[Kadyk 2009] diagnostique l'assèchement de la membrane, le noyage de la pile et l'empoisonnement du catalyseur anodique par le monoxyde de carbone sur une unique cellule de pile à combustible. Il utilise une analyse non-linéaire de la réponse en fréquence de la pile. Une perturbation sinusoïdale de forte amplitude est appliquée au courant de pile à combustible et la réponse en tension est analysée en utilisant le concept de fonctions de réponse en fréquence d'ordre supérieur. Il démontre que la partie linéaire de la réponse du système correspond au spectre d'impédance classique de la pile, qui ne suffit pas à distinguer clairement entre les phénomènes d'assèchement et d'empoisonnement au CO. Par conséquent, le comportement non-linéaire est pris en compte. Avec cela, il est possible de distinguer sans ambiguïté entre les trois défaillances de piles à combustible PEM analysées, notamment entre l'assèchement et l'empoisonnement. Néanmoins, l'assèchement et le noyage pourraient être clairement distingués par le spectre d'impédance classique de la pile.

[Kim 2014] étudie expérimentalement l'engorgement côté anode provoqué par l'eau de condensation générée par le refroidissement des canaux d'alimentation de gaz côté anode pendant une opération à long terme (1600 h). Il démontre que la performance de la PEMFC a été considérablement dégradée. A long terme, la stabilité de la cellule a diminué significativement dans le cas du noyage en réduisant le TPB (les points triples) dans le catalyseur anodique. Les images TEM (Transmission Electron Microscopy) ont montré que le noyage de l'anode n'a pas affecté de manière significative la croissance de nanoparticules Pt. Cependant, à partir de la spectroscopie d'impédance, il a été conclu que la dégradation des performances peut être principalement attribuée à la perte de supports de carbone dans l'anode. Les inondations dans l'anode peuvent avoir provoqué une panne d'alimentation locale, en gaz, de l'anode.

[Steiner 2011] présente une méthode de diagnostic, du problèmes de gestion de l'eau dans la pile à combustible, (cas du noyage et d'assèchement), fondée sur un nombre limité de paramètres faciles à surveiller. Cette procédure utilise un modèle de type boîte noire à base de réseaux de neurones qui simule, en cas de fonctionnement

en bonne santé, l'évolution de la perte de charge à la cathode ainsi que la tension de pile à combustible. Deux résidus sont générés à partir de la comparaison entre le fonctionnement réel de la cellule et les paramètres calculés par un réseau neuronal en cas de fonctionnement normal. L'analyse des deux résidus permet la détection (par les moyens de comparaison avec un seuil prédéterminé) et la classification des états de santé de la pile à combustible dans les cas inondé, asséché ou en fonctionnement normal.

[Roy 2008] effectue des mesures d'impédance pour mieux comprendre l'engorgement de la membrane d'une pile à combustible. L'inondation des pores de la couche de diffusion de gaz dans la pile à combustible a été associée à l'augmentation de la résistance interne de la cellule dans la réponse de l'impédance de la pile à combustible. La formation et l'élimination de gouttelettes d'eau est un processus intrinsèquement stochastique qui augmente les erreurs stochastiques observées dans les mesures d'impédance. Une mesure orientée vers l'évaluation des erreurs stochastiques peut donc être utilisée pour identifier le début de l'inondation. Il couple la spectroscopie d'impédance avec une analyse d'erreur Modèle/mesure.

[Mason 2013] présente une analyse dynamique électro-mécanique pour examiner la performance d'une PEMFC pendant les transitoires d'hydratation et les inondations. La résistance de la cellule est mesurée en utilisant la spectroscopie d'impédance et les caractéristiques de contrainte / déformation cellulaire- compression et le changement dimensionnel de l'assemblage d'électrode/membrane sont étudiés en utilisant une unité de compression contrôlée. Des mesures ex-situ de l'épaisseur de la membrane en fonction du niveau d'hydratation fournissent une corrélation directe entre sa conductivité ionique et son épaisseur. Il déduit aussi une relation directe entre la conductivité de la membrane et le changement dimensionnel (gonflement) des AME. L'inondation entraîne l'hydratation de la membrane et une augmentation de sa déformation. Les résultats suggèrent que les cycles d'hydratation et les inondations peuvent conduire à une dégradation de la cellule en raison des contraintes imposées.

[Yousfi-Steiner 2008] décrit les phénomènes liés à la gestion de l'eau et présente certaines méthodes ou stratégies de caractérisation pour surveiller ce genre de situations. Dans cet article, l'auteur construit un arbre de défaillance, et classe les problèmes liés à la gestion de l'eau en deux catégories : les inondations et l'assèchement. Le premier cas fait baisser la concentration des gaz, alors que le second cas provoque la diminution de la conductivité protonique. Les deux cas, causent la dégradation des matériaux des composants (dégradations mécaniques, la dégradation de la membrane, l'augmentation de la porosité, . . .). L'étude discute l'« équilibre typique de l'eau » en analysant l'influence de chaque paramètre de fonctionnement qui indique que le taux d'écoulement de gaz, l'humidité relative, la température et la densité de courant sont d'une grande influence sur l'équilibre de l'eau. Sur cette base, deux arbres de défaillance sont construits, reliant les causes des inondations et l'assèchement de la membrane à leurs effets. L'article décrit des méthodes de caractérisation simples pour les défaillances liées à une mauvaise gestion de l'eau, avec un minimum de capteurs supplémentaires, mettant l'accent sur les méthodes « in

situ ».

[Roy 2008] utilise la spectroscopie d'impédance pour étudier les facteurs qui influencent les performances et la durabilité des PEMFC.

[Mainka 2014] présente une discussion sur l'estimation des paramètres d'impédance d'une PEMFC. Le modèle d'impédance utilisé correspond au circuit électrique équivalent de Randles. Une analyse de sensibilité confirme que les paramètres de la cathode ne sont pas corrélés et que l'examen de l'anode n'a pas d'impact significatif sur l'estimation de leurs valeurs. En outre, il est démontré que les paramètres de diffusion ont un impact important en basses fréquences. Les paramètres caractérisant le transfert de charge et les processus de transport à la cathode peuvent donc être estimés à partir des données d'impédance en haute fréquence, indépendamment du modèle de transport de l'oxygène.

1.7 Diagnostic fondé sur modèle...vers la modélisation d'un AME d'une PEMFC

La stratégie de diagnostic suivie dans la suite de ce manuscrit, repose sur le suivi de l'évolution de certains paramètres significatifs de l'engorgement ou de l'assèchement de l'AME. La première étape de ce processus, consiste à construire un modèle fidèle à la réalité des phénomènes se produisant dans la PEMFC. Dans ce contexte, l'estimation du spectre d'impédance de la pile doit permettre l'adaptation d'un circuit électrique équivalent. Le chapitre suivant sera consacré à un travail de modélisation par analogie électrique des phénomènes se produisant dans une PàC. On obtiendra ainsi un circuit électrique équivalent de la pile. La modélisation de la pile passera inévitablement par l'étude des différents phénomènes considérés dans le modèle électrique. Un premier modèle d'impédance d'ordre entier couramment utilisé dans la littérature sera d'abord présenté. En hautes fréquences, ce modèle diverge de la réalité, en particulier à cause de sa mauvaise représentation des phénomènes de diffusion, décrits par des équations aux dérivées partielles. Par conséquent, nous ferons évoluer la modélisation de l'AME vers un modèle d'ordre non entier. Les paramètres seront ensuite identifiés par des méthodes d'estimation paramétrique adaptées aux modèles d'ordre fractionnaires. Bien que ce type modèle soit plus pertinent que le modèle d'ordre entier, son écriture sous forme de fonction de transfert aboutit à des paramètres globaux, fonctions des paramètres physiques de la pile et ne permet pas de remonter précisément à ceux ci. Néanmoins, une étude de sensibilité des paramètres du modèle au phénomènes d'engorgement peut être réaliser, afin de déduire les paramètres sensibles à ces deux phénomènes. Une écriture sous forme de représentation d'état, permettrait d'isoler de façon plus efficace les paramètres à suivre, qui pourrait être estimés par un observateur. Le diagnostic sera ensuite établi par étude de l'évolution, en temps réel, des paramètres du modèle développé. La validation de ces méthodes d'identification paramétrique se fonde alors sur des données expérimentales provenant d'une cellule unique de pile à combustible, disponible au GeePs.

Le contexte de la thèse est l'amélioration de l'utilisation des systèmes pile à combustible basse température à membrane échangeuse de protons. Les objectifs de la thèse sont centrés sur les méthodes de suivi du cœur de pile en fonctionnement, soit hors ligne dans un contexte d'analyse de l'historique, soit en ligne afin de procéder à un ajustement pas à pas de la conduite du système pile. Les outils développés doivent donc clairement contribuer à promouvoir des techniques de diagnostic. De la problématique ainsi définie découle la structure suivante du mémoire : Le deuxième chapitre, « Modèle de surveillance du cœur de pile à combustible », présente en premier lieu les phénomènes en jeu dans une cellule de pile à combustible. Dans un deuxième temps, une focalisation particulière est réalisée sur les phénomènes de diffusion de matière au sein de la GDL. On montre ainsi que, pour passer à un modèle fréquentiel, on est conduit à introduire des termes de dérivation fractionnaire. En dernier lieu, l'évolution des paramètres du modèle fréquentiel proposé (fonction de transfert) sont analysés au regard du changement des paramètres physiques lors d'une modification des conditions opératoires. Cette étude montre que le modèle suggéré offre un véritable potentiel de suivi de l'état de la pile, et cela, malgré sa compacité et son agrégation des paramètres à surveiller dans des grandeurs globales. Le troisième chapitre, « Identification paramétrique et résultats expérimentaux », vise à la fois à valider le modèle exposé au chapitre précédent et à développer des techniques permettant d'extraire efficacement ses paramètres caractéristiques. Ce chapitre propose une démarche allant de la proposition théorique jusqu'à la preuve de concept réalisée sur un système expérimental développé au laboratoire Geeps autour d'une unique cellule de PEM de 100 cm². Aussi, le présent chapitre débute-t-il par la présentation du dispositif expérimental. Puis, les modèles fondés sur des fonctions de transfert soit classiquement à ordres entiers, soit comme proposé à ordres fractionnaires sont évalués. Pour cela, une technique d'identification fréquentielle hors ligne des paramètres des modèles est mise au point. Pour éviter la convergence vers un jeu de paramètres erroné (minimum local), elle procède séquentiellement en utilisant une démarche stochastique pour initialiser la seconde méthode qui procède quant à elle de manière déterministe en permettant de converger rapidement et précisément vers la solution. La mise à l'épreuve des deux modèles sus-cités montre clairement la supériorité du modèle d'ordres non entiers pour décrire le comportement dynamique de la pile et plus particulièrement les phénomènes de diffusion gazeuse qui, jouant un rôle clé dans le fonctionnement de la cellule, doivent être surveillés finement. Ce premier résultat nous amène à prolonger l'étude dans plusieurs directions. Tout d'abord, il apparaît important d'être capable de réaliser l'identification paramétrique sur d'autres signaux d'excitation qu'un courant constant additionné d'un courant harmonique pur. La troisième partie du chapitre aborde donc l'identification temporelle du modèle suggéré par la recherche hors ligne de ses paramètres lorsque la pile subit un signal de type SBPA. Le chapitre se poursuit tout naturellement par l'adaptation de la méthode définie précédemment à une identification temporelle en ligne. Le chapitre quatre, présente une méthode d'estimation paramétrique au travers d'une association d'observateurs. Il est en effet séduisant d'évaluer la capacité de reconstruire, non pas des paramètres

globaux mais les paramètres physiques initiaux. Pour cela, le modèle étudié est représenté sous forme de représentation d'état. L'état et le modèle sont augmentés des paramètres avec des hypothèses arbitraires de dynamique nulle. La structure d'observation est construite au travers de l'analyse des différentes dynamiques et repose sur un ensemble d'observateurs chaînés. Le chapitre traite ensuite d'éléments pour le diagnostic de la PEMFC. L'approche de diagnostic combinera le suivi de l'évolution des paramètres du modèle d'ordre fractionnaire au suivi de l'évolution de la tension et du spectre d'impédance de la pile. Le chapitre se conclura par la simulation des défauts d'assèchement et d'engorgement d'une cellule de pile.

Modèle de surveillance du cœur de pile à combustible

Sommaire

2.1	Introduction	44
2.2	Modélisation d'une cellule de Pile à combustible dans un contexte de diagnostic	44
2.2.1	Contrainte de modèle	44
2.2.2	État de l'art : différents modèles de piles à combustible, temporels, fréquentiels,...	44
2.3	Modèle d'impédance d'une PEMFC	45
2.3.1	État de l'art	45
2.3.2	Phénomènes physico-chimique dans une PàC	45
2.4	Reformulation du modèle	54
2.4.1	Modèle d'impédance d'ordre entier	54
2.4.2	Modèle d'impédance d'ordre fractionnaire	57
2.5	Conclusion et bilan partiel : Vers une identification paramétrique en vue du suivi des paramètres du modèle pour le diagnostic	68

Ce second chapitre présente une approche de modélisation par circuit électrique équivalent du cœur de pile. L'objectif étant de développer un modèle d'impédance permettant de reconstituer fidèlement le comportement de la pile, afin d'être utilisé comme outils de surveillance en temps réel de l'état de fonctionnement d'une PEMFC. Une revue des différents modèles de pile est d'abord présentée. Les différents phénomènes électrochimiques, physiques ou mécaniques pouvant affecter la tension d'une cellule seront modélisés suivant différentes lois. A la suite de cette étude, deux modèles d'impédance de la pile seront proposés. Dans un premier temps, un modèle d'impédance classique sera présenté. Dans un second temps, du fait d'un comportement à éléments répartis du phénomène de diffusion, l'étude évoluera vers un modèle d'impédance d'ordre non entier plus à même de décrire la réalité de la pile. Ce modèle sera ensuite comparé au modèle d'impédance (plus classique) d'ordre entier afin de juger de sa pertinence.

2.1 Introduction

La modélisation d'une cellule de PàC constitue la première brique afin d'établir un diagnostic de l'état de fonctionnement du système. La pertinence de ce dernier dépend fortement de la fidélité et de la précision du modèle à décrire les processus se déroulant au cœur de pile. Nous cherchons ici à développer un modèle, qui puisse reproduire le plus fidèlement possible le comportement d'une cellule de pile à combustible, dans le but de remonter correctement aux sources des dysfonctionnements de la pile. Néanmoins, dans un contexte de diagnostic, nous allons adopter des simplifications afin d'obtenir des modèles compacts, ne faisant intervenir qu'un nombre réduit de paramètres, et permettant la mise en œuvre en temps réel d'algorithmes de surveillance et de diagnostic. Il s'agit donc de trouver le bon compromis entre précision et compacité du modèle.

2.2 Modélisation d'une cellule de Pile à combustible dans un contexte de diagnostic

2.2.1 Contrainte de modèle

L'un des aspects les plus importants dans le développement et la conception des piles à combustible est la modélisation permettant de réduire les expérimentations et d'accélérer les temps de mise au point d'investigations et de validations. Or, la pile à combustible est un système complexe dont la plupart des paramètres sont fortement corrélés. Le développement délicat d'un modèle analytique s'avère être une tâche complexe. En effet, le comportement de la pile est décrit par des équations aux dérivées partielles. L'effort de modélisation de ce chapitre vise à développer un modèle adapté au diagnostic en temps réel des PEMFC. L'approche choisie étant fondée sur l'identification des paramètres d'un circuit électrique équivalent, le modèle doit donc présenter un nombre réduit de paramètres tout en respectant le caractère fractionnaire des phénomènes de transport des gaz. Le modèle doit être capable de reproduire fidèlement le spectre d'impédance de la pile afin de pouvoir établir un diagnostic par spectroscopie d'impédance. Ainsi, deux variantes d'un modèle fréquentiel identifiés à partir de données expérimentales de spectroscopie d'impédance seront présentées. Le premier est un modèle d'impédance classique d'ordre entier. Le second est un modèle d'impédance d'ordre fractionnaire.

2.2.2 État de l'art : différents modèles de piles à combustible, temporels, fréquentsiels,...

La littérature recense un nombre important de modèles de PàC, selon l'approche et la représentation choisies : elle peut être micro ou macroscopique, énergétique, empirique, temporelle ou fréquentielle.

2.3 Modèle d'impédance d'une PEMFC

2.3.1 État de l'art

La méthode de diagnostic envisagée se fonde, dans un premier temps, sur l'identification des paramètres d'un modèle de pile de type circuit électrique équivalent. Il existe de nombreuses références de travaux utilisant cette approche. On peut notamment citer les travaux de thèse de [Fontès 2005], [Aglzim 2009], [Sadli 2006], [Fouquet 2006], [Phlippoteau], ou des publications telles que [Noiying 2012], [Yu 2005], [Lazarou 2009], [Rabih 2008], [Hinaje 2012], [Wang 2005] et [Du Toit]. Dans ce type de modèle, chaque phénomène se produisant dans la pile est étudié indépendamment des autres et représenté par un composant électrique équivalent, actif ou passif. Afin de pouvoir établir un modèle électrique de la PàC il est nécessaire d'étudier et de comprendre les phénomènes physiques mis en jeu. Selon les auteurs, différents types de modèles « circuit électrique équivalent » peuvent être envisagés. Certains utilisent le modèle de Randles [[Sadli 2006], [Fouquet 2006]]. D'autres études considèrent une cellule entière sans dissocier l'anode de la cathode ou encore certaines études présentent des modèles à électrodes dissociées. [Fontès 2005] présente les deux approches dans ses travaux de thèse et établit des modèles à anode et cathode dissociées et non dissociées. Dans le cas du banc disponible au GeeP's, les capteurs nécessaires aux mesures faites directement sur les deux électrodes (cathode/anode) ne sont pas disponibles, aussi privilégions nous l'approche de modélisation à électrodes non dissociées ne nécessitant pas de capteurs additionnels et reposant sur des mesures de tension/courant de la pile déjà pressenties pour la régulation du système pile.

Une liste des travaux traitant de la modélisation des piles à combustible est présenté en annexe 1.

2.3.2 Phénomènes physico-chimique dans une PàC

Cette partie s'appuie sur les travaux de [Fontès 2005], [Fouquet 2006], [Sadli 2006] et [V.Phillippeau]. Les phénomènes mis en jeu dans une pile sont principalement des phénomènes de transport de matière (diffusion), des phénomènes ohmiques dus à la circulation des protons de l'anode à la cathode et des pertes dues à la conductivité protonique de la membrane, des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux zones actives et au point triple (gaz réactifs, proton et électrons, catalyseur), lieux de transformation de l'énergie chimique en énergie électrique, ainsi que des pertes dues à la cinétique chimique des réactions, et enfin des phénomènes fluidiques dus à la circulation des gaz dans les canaux des plaques bipolaires (convection). De plus, la réaction chimique se déroulant dans la pile étant exothermique, de la chaleur est produite lors du fonctionnement de la pile. Dans cette approche, les phénomènes considérés sont étudiés de façon macroscopique en ne considérant que leur impact sur la tension aux bornes de la pile. ([phlippoteau], [Fontès 2005]) Le modèle circuit électrique équivalent le plus simple et certainement le plus utilisé ([Fouquet 2006]), [Sadli 2006]) est le circuit dit de Randles illustré par le schéma de la figure 2.2.

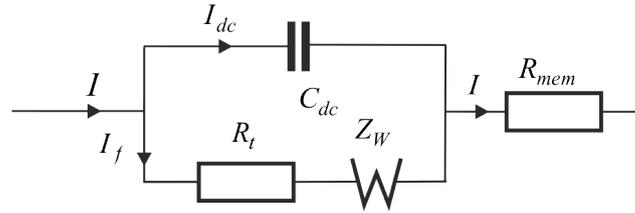


FIGURE 2.1 – Circuit de Randles

La tension d'une cellule de pile à combustible peut être écrite en statique comme étant :

$$V_{Cell} = U_{th} - \eta_{act} - |\eta_{diff}| - R_m I$$

avec :

- V_{Cell} : Tension d'une cellule.
- U_{th} : Potentiel théorique d'une cellule
- η_{act} : Surtension d'activation
- η_{diff} : Surtension de diffusion
- R_m : Résistance de la membrane, le terme $R_m I$ représente la chute de tension ohmique.

2.3.2.1 Potentiels théoriques

Une cellule de PàC transforme l'énergie chimique en énergie électrique. L'énergie chimique convertible en énergie électrique est représentée par une variation d'enthalpie libre de la réaction électrochimique. Dans le cas théorique d'une réaction réversible et en considérant qu'il n'y a aucune perte dans la pile, le potentiel théorique (tension à vide) est fonction de cette variation d'enthalpie libre et s'écrit :

$$U_{th} = -\frac{\Delta G}{2F}$$

- Le facteur 2 représente le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.
- F : la constante de Faraday : 96485,3365 [C/mol]
- ΔG : la variation d'enthalpie libre : [J/mol]

La variation d'enthalpie libre dépend de l'énergie potentielle représentée par la variation d'enthalpie ΔH , et du ré-ordonnancement du système, représentée par la variation d'entropie.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$T\Delta S$: part minimale de la variation d'énergie chimique libérée sous forme de chaleur

La variation de l'énergie libre de Gibbs (enthalpie libre) est donnée par la loi de Nernst et s'écrit :

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \left[\frac{a_{H_2} a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right]$$

où a_i représente l'activité des espèces. La notion d'activité exprime l'écart entre le comportement d'un constituant dans une solution non idéale et de celui de ce constituant dans une solution idéale [Fontès 2005]. Elle est définie comme étant [Fontès 2005] :

- la concentration : pour des espèces en solution,
- les pressions partielles pour les gaz,
- égale à 1 pour les solides.

[Sadli 2006] quant à lui, définit l'activité comme étant, dans le cas de gaz parfaits, le rapport entre leur pression partielle et la pression standard et égale à 1 dans le cas de l'eau liquide. Pour l'eau vapeur, il considère que sa pression partielle est sa pression de vapeur saturante à la température considérée.

On écrira donc la variation de l'énergie libre de Gibbs comme étant :

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \left[P_{H_2} (P_{O_2})^{\frac{1}{2}} \right]$$

De la loi de Nernst et de l'équation ($U_{th} = -\frac{\Delta G}{2F}$), on peut déduire l'expression du potentiel théorique qui s'écrit :

$$U_{th} = U_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(P_{H_2} (P_{O_2})^{1/2} \right)$$

Les potentiels théoriques standards dépendent directement de la température.

La variation d'enthalpie et d'entropie standard des espèces sont calculées de la manière suivante, en fonction de leur coefficient de chaleur molaire.

$$\Delta H^0(T) = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p d\theta$$

$$\Delta S^0(T) = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{\theta} d\theta$$

Les coefficients de chaleur molaire sont donnés par la relation ci-dessous proposée par [Fontès 2005] :

$$C_p(T) = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

où la température est exprimée en °K.

Les coefficients α , β et γ représentent les capacités thermiques molaires des corps purs intervenant dans la réaction électrochimique d'une PàC. Leurs valeurs numériques sont données par [G.Fontès].

$$\Delta H^0(\theta) = \Delta H_{298}^0 + \alpha(\theta - 298) + \beta\left(\frac{\theta^2 - 298^2}{2}\right) + \gamma\left(\frac{\theta^3 - 298^3}{3}\right)$$

$$\Delta S^0(\theta) = \Delta S_{298}^0 + \alpha \ln\left(\frac{\theta}{298}\right) + \beta(\theta - 298) + \gamma\left(\frac{\theta^2 - 298^2}{2}\right)$$

2.3.2.2 Phénomènes d'activation

La cinétique de la réaction d'oxydoréduction provoque des phénomènes d'activation qui se déroulent au niveau des zones actives. Ces phénomènes se traduisent par des pertes représentées par la loi de Butler-Volmer qui peut être approché par la loi de Tafel au delà de très faibles densités de courant.

La loi de Butler Volmer décrit un courant en fonction des pertes dues aux phénomènes d'activation. En prenant en compte une réaction d'oxydoréduction globale, les pertes d'activation se somment, la loi de Butler-Volmer globale peut alors être écrite selon la forme suivante [phlippoteau] :

$$I = I_0 \left[e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{act}} - e^{-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta_{act}} \right]$$

- I_0 : courant d'activation global
- α : coefficient de transfert global à identifier
- η_{act} : surtension d'activation globale

Lorsque qu'une PEMFC commence à fournir un courant, la demi-réaction d'oxydation devient prédominante à l'anode alors que la demi-réaction de réduction devient prédominante à la cathode. En appliquant le même raisonnement à la réaction globale, l'équation de ButlerVolmer peut se simplifier en celle de Tafel.

Dans sa thèse, G.Fontès [Fontès 2005] présente une étude séparant l'anode de la cathode, et propose des formulations des surtensions d'activation pour chacune des deux : anode et cathode, suivant la loi de Tafel :

$$\eta_{act_c} = -\frac{RT}{\alpha_c n F} \ln\left(\frac{I}{I_{0C}}\right) \quad \eta_{act_a} = -\frac{RT}{\alpha_a n F} \ln\left(\frac{I}{I_{0a}}\right)$$

En séparant l'anode de la cathode, les surtensions anodiques et cathodiques sont données par la relation

$$\begin{aligned} \eta_{act_a} &= E_a - E_{th_a} \\ \eta_{act_c} &= E_c - E_{th_c} \end{aligned}$$

Pour une cellule entière de PàC on peut écrire les surtensions d'activation selon la forme

$$\eta_{act} = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

- α : coefficient de transfert total
- I_0 : courant d'échange total

La loi de Tafel est valable pour un courant I très supérieur au courant d'activation global I_0 et n'est pas définie pour un courant d'activation nul.

La linéarisation de l'expression de Tafel conduit à l'expression d'une résistance dite d'activation ou de transfert de charge qui diminue au fur et à mesure que la

densité de courant augmente. En revanche, elle augmente avec l'accroissement de la température.

$$\frac{\partial \eta_{act}}{\partial I_{act}} = \frac{RT}{\alpha n F I}$$

Les pertes d'activation seront ainsi modélisées dans le circuit électrique par une résistance. Cette modélisation n'est valable qu'autour d'un point d'équilibre.

Aussi, [Fontès 2005] utilise un modèle grand signal et modélise les chutes d'activation comme des sources de courant commandées en tension.

A partir du processus d'activation, des charges positives et négatives s'accumulent à l'interface électrode membrane engendrant un phénomène dit de capacité de double couche, que nous allons évoquer par la suite.

2.3.2.3 Phénomène de double couche

Les phénomènes d'activation étudiés précédemment créent des ions et des électrons qui se retrouvent très proches, respectivement, dans la membrane et les couches actives (électrodes). L'accumulation de ces charge à l'interface électrode/électrolyte provoque un effet capacitif connu sous le nom de phénomène de double couche électrochimique. En effet, les électrons s'accumulent côté électrodes, alors que des protons s'accumulent côté électrolyte. Il n'existe pas d'isolation électrique entre les deux milieux. Il s'agit juste d'une interface entre deux espèces de nature différente. Ce qui crée une double couche électrochimique se comportant en première approximation comme un condensateur. Le condensateur anodique est créé par les ions H^+ et les électrons formés par la dissociation du dihydrogène H_2 . Alors que le condensateur cathodique est engendré par le manque d'électrons, « trous » considérés comme des charges positives et les ions formés par la dissociation de l'oxygène. [phlippoteau].

Dans le cas d'une cellule globale, les phénomènes de double couche peuvent être modélisés par un seul condensateur de double couche, regroupant les deux condensateurs cathodique et anodique. Une réaction électrochimique provoque un courant total, somme d'un courant faradique et d'un courant capacitif. On peut donc modéliser l'évolution du courant dans un modèle de type circuit équivalent comme étant l'association d'un condensateur de double couche placé en parallèle d'un générateur de tension représentant le potentiel théorique aux borne de la pile, ainsi qu'une source de courant modélisant les pertes dues au phénomène d'activation.

Dans ses travaux, [Sadli 2006] présente trois modèles de la capacité de double couche, selon les effets que l'on souhaite mettre en évidence : modèle de Helmholtz, modèle de Gouy et Chapman, et le modèle de Stern. Chaque modèle suppose une répartition différente des charges. Le modèle de Helmholtz considère que les charges se répartissent au voisinage immédiat de l'interface. Le modèle de Gouy et Chapman, quant à lui, suppose que les charges positives (ions) sont réparties dans le volume de la membrane. Alors que le modèle de Stern, représenté en figure 2.2, plus réaliste, améliore les deux modèles précédents en considérant que les ions sont entourés d'une

couche de solvant dans la membrane ce qui évite qu'ils soient en contact direct avec l'électrode

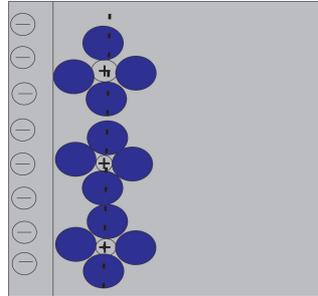


FIGURE 2.2 – Modèle de Stern de la capacité de double couche

Le condensateur de double couche peut être modélisé en fonction de la tension à ses bornes :

$$C = C_0 + kV$$

- C_0 capacité constante,
- V : tension aux bornes de la capacité.

Dans le cas des piles à combustible cette capacité est supposée indépendante de la tension : $C = \xi \frac{A}{d}$ avec ξ : permittivité électrique, A : surface active de l'électrode, d : longueur de séparation de l'électrode.

2.3.2.4 Phénomènes ohmiques

Les phénomènes ohmiques sont en grande partie dus à la conduction protonique de la membrane, fonction de son taux d'hydratation et de sa température. En effet, les ions de H^+ traversent l'électrolyte, qui oppose une résistance plus ou moins forte selon son taux d'hydratation et de sa température. La résistance opposée par les électrodes et les plaques bipolaires au déplacement des électrons peut aussi être prise en compte. Elle est souvent négligée par rapport à la résistance ionique de la membrane. [phlippoteau] présente dans sa thèse une comparaison entre trois impédances prises à différents endroits d'une cellule. Il en déduit que l'hypothèse de négliger la résistance électrique par rapport à la résistance ionique reste à vérifier. La figure suivante montre ces résultats pour des impédances mesurées à différents endroits d'une mono-cellule.

- Spectro1 : mesure de tension entre plaques de graphite
- Spectro 2 : mesure de tension entre plaque de graphite et la borne de la pile.
- Spectro 3 : mesure de tension entre les deux bornes de la pile. [phlippoteau]

Ces trois spectroscopies montrent bien l'influence de la résistance électrique sur l'impédance de la pile. Le décalage vers la droite du spectre d'impédance traduit une augmentation de la résistance électrique.

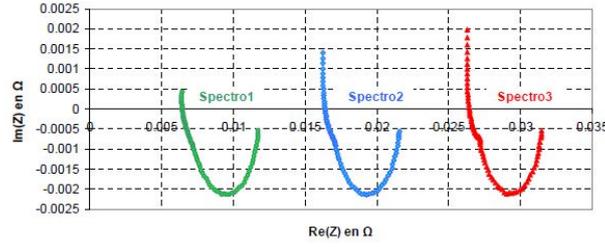


FIGURE 2.3 – Influence de la résistance électrique sur le spectre d'impédance d'une cellule de PàC [Phlippoteau]

La résistance ohmique de la pile est généralement représentée dans les approches circuits électriques par des résistances constantes linéaires. La résistance ohmique de la pile sera réduite uniquement à la résistance de la membrane dépendant de son taux d'hydratation et de la température.

Le taux d'hydratation de la membrane est donné par [Sadli 2006] comme étant le rapport entre le nombre de molécules d'eau et le nombre de sites sulfoniques SO_4^{2-}

$$\lambda_m = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}}$$

Une expression de la conductivité de la membrane est donnée par T. E. Springer, T. A. Zawodinski et S. Gottesfeld [Springer 1991] :

$$\sigma = (0,005139\lambda_m - 0,00326)e^{1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)}$$

Elle est aussi donnée en considérant une dépendance au courant par R. F. Mann selon la relation suivante :

$$\sigma = \frac{5,5 \cdot 10^{-3}(\lambda_m - 0,634 - 3I)e^{1367\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)}}{(1 + 0,03I + 0,062\left(\frac{T}{303}\right)^2 I^{2,5})}$$

On peut alors calculer la résistance de la membrane par l'expression :

$$R = \frac{l}{\sigma(T, \lambda_m)S}$$

2.3.2.5 Diffusion : Phénomènes de transport

Les gaz réactifs se déplacent dans la GDL et les électrodes par diffusion. Certains modèles considèrent la GDL et les électrodes comme une zone unique de diffusion, alors que d'autres supposent qu'elles représentent deux zones bien distinctes. Les gaz sont acheminés à travers les canaux des plaques bipolaires par convection. Une fois dans la GDL, ils diffusent jusqu'aux électrodes où ils se déplacent aussi par diffusion jusqu'aux sites réactifs, lieu de réaction. Ceci implique que la concentration est plus élevée en amont des canaux qu'à proximité des électrodes.

Hypothèses :

- Une seule couche de diffusion équivalente pour la GDL et l'électrode
- Vitesse de consommation des gaz uniforme sur toute la surface active
- Modèle à une seule dimension dans le sens de diffusion des gaz
- Sens de diffusion : de la GDL vers la membrane
- Consommation des espèces majoritaire à l'interface électrode/membrane

Nous considérons que dans le canal, un régime de convection assure une concentration constante de l'espèce considérée (oxygène (air) à la cathode, hydrogène à l'anode). Cette hypothèse reste néanmoins à vérifier ($\forall t$). Dans la GDL, les phénomènes de convection sont rapides, nous admettons alors que seule la diffusion assure le transport de l'espèce en négligeant la convection, par souci de simplification. L'évolution de la concentration de l'oxygène est présenté en figure 2.4.

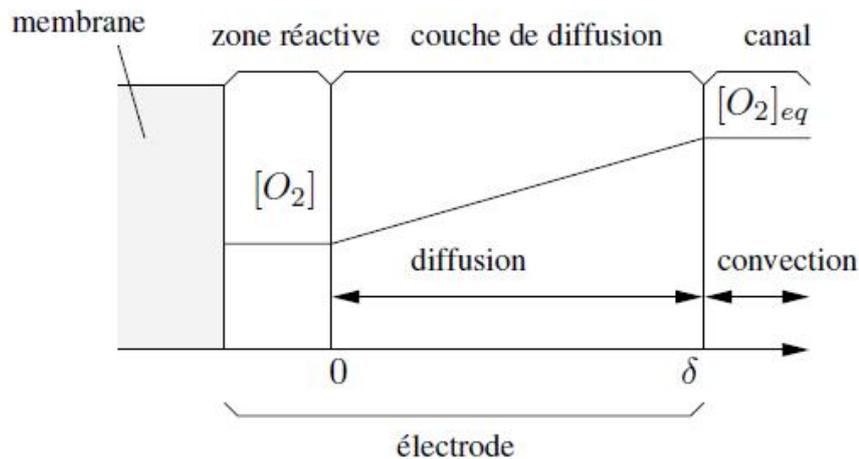


FIGURE 2.4 – Évolution de la concentration d'Oxygène dans les couches de diffusion [Fontès 2005]

En faisant l'hypothèse que l'espèce considérée se diffuse dans un milieu diphasique d'eau vapeur et liquide, et en définissant un coefficient de diffusion à identifier expérimentalement, la plupart des études décrivent la diffusion par la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2}$$

[Sadli 2006] suppose qu'il existe trois conditions aux limites :

- la première considère que les concentrations sont homogènes sur tout le milieu de diffusion à l'instant initial $t=0$,
- la seconde condition suppose qu'au-delà du milieu de diffusion, on est assez loin des électrodes pour considérer que les concentrations sont constantes en fonction du temps.

$$\begin{cases} C_i(x, 0) = C_i \\ C_i(\delta, t) = C_i(\delta, 0) = C_i \end{cases}$$

Néanmoins, il s'avère que cette deuxième hypothèse n'est pas toujours vérifiée car les concentrations des espèces dans le canal peuvent connaître des fluctuations au cours du temps.

Il est à noter que cette équation n'est valable que pour des phénomènes impliquant deux espèces au maximum. Dans le cas d'un plus grand nombre d'espèces, Stephan-Maxwell prenant en compte un mélange de plusieurs composants serait plus adaptée. Dans le cas de la pile, de l'azote (N₂) est présent dans les zones de diffusion, en plus de l'eau (liquide et vapeur) et de l'espèce considérée (H₂ ou O₂), ce qui nous permet de supposer que la diffusion serait mieux décrite par la Loi de Stephan-Maxwell qui est une généralisation de la loi de diffusion de Fick pour deux constituants ou plus.

$$\nabla Y_i = \sum_{j=1}^N 1/C \cdot D_{ij}^{eff} (y_i \phi_j - y_j \phi_i)$$

Cette loi permet d'exprimer les variations de concentrations molaires c_i des constituants du mélange gazeux en fonction de leurs densités de flux molaires en introduisant les fractions molaires des espèces dans le mélange.

- C : concentration molaire totale du mélange : $C = \sum_{i=1}^n C_i$
- D_{ij}^{eff} : Coefficients effectifs en milieu poreux de l'espèce i dans l'espèce j :
 $D_{ij}^{eff} = [(1 - s)\varepsilon]^{3/2} \cdot D_{ij}$ avec s surface de la GDL et ε la porosité.

La concentration de l'espèce diminue à travers la couche de diffusion de l'interface canal/GDL vers les électrodes, ce qui entraîne des pertes par diffusion. En régime quasi stationnaire les pertes de diffusion peuvent s'écrire selon l'expression suivante découlant directement de la loi de Fick :

$$\eta_{diff} = \frac{RT}{\beta n F} \ln \left(1 - \frac{I}{I_{lim}} \right)$$

- β : Paramètre à identifier expérimentalement
- I_{lim} : courant limite de la couche de diffusion

Il est à noter, que la diffusion n'est pas uniforme dans la GDL et les couches actives du fait des différences de milieux. Plusieurs travaux considèrent des couches de diffusion différentes. Dans un souci de simplification, nous considérons que la diffusion est uniforme dans les deux couches. On ne considère ainsi qu'une seule couche de diffusion.

A partir de ce point là, les modélisations des phénomènes de diffusion divergent. Certains travaux représentent la diffusion par des modèles à constante localisée (plusieurs cellules RC), d'autres par des modèles à constantes réparties (équations aux dérivées partielles).

Les CPE (Constant Phase Element) sont très utilisés dans le modelage ("fitting") des spectres car cet élément permet de prendre en compte les écarts de réalité.

$$Z = \frac{1}{A(j\omega)^\alpha}$$

$$\alpha = 0 \rightarrow Z = R$$

$$\alpha = 1 \rightarrow Z = C$$

$$\alpha = -1 \rightarrow Z = L$$

$$\alpha = 0,5 \rightarrow Z = Z_{Warburg}$$

Dans notre cas, à partir des équation aux dérivées partielles, nous tenterons de réduire le modèle pour obtenir un modèle sous forme de fonction de transfert avec un nombre de paramètres réduit.

2.4 Reformulation du modèle

A partir de l'interprétation du phénomène de diffusion, plusieurs représentations du modèle peuvent être déduites. Dans ce qui suit, nous ne prendrons en compte que le phénomène de diffusion en négligeant le transport par convection. Les travaux qui suivent mettront en lumière l'intérêt d'une modélisation d'ordre fractionnaire plus respectueuse de la réalité physique d'une cellule PEMFC. Pour ce faire, la démarche de modélisation plus classique est évidemment nécessaire et sera prise comme point de comparaison afin de juger de la pertinence du modèle d'ordre fractionnaire.

2.4.1 Modèle d'impédance d'ordre entier

2.4.1.1 Etat de l'art

Un état de l'art est présenté en annexe 1.

2.4.1.2 Modèle à circuit RC

A partir de la seconde loi de Fick décrivant la diffusion,

$$\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2}$$

en régime stationnaire, on peut écrire que :

$$D_i \frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2} = 0$$

ou

$$J_{C_i} = D_i \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x}$$

Les conditions aux limites étant :

$$J_{C_i}(0, t) = \frac{I}{nFS}$$

et

$$C_i(\delta) = C_{ieq}$$

on obtient alors :

$$C_i = C_{ieq} - \frac{J_i \delta}{D_i}$$

$$C_i = C_{ieq} - \frac{J_i \delta}{nFS D_i}$$

Le courant limite est atteint lorsque l'espèce de gaz est entièrement consommée :

$$I_{lim} = nFS \frac{D_i}{\delta} C_{ieq}$$

les concentrations des espèces aux sites réactifs s'écrivent alors

$$C_i = C_{ieq} \left(1 - \frac{I}{I_{lim}}\right)$$

A partir de la loi de Tafel, [Fontès 2005] propose d'écrire les chutes de tension dues au phénomène de transport par diffusion selon l'expression suivante :

$$\eta_{diff} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(1 - \frac{I}{I_{lim}}\right)$$

Il modélise ensuite la diffusion par une source de courant pilotée en tension, en parallèle à un condensateur qui ne représente pas un stockage de charges électriques proprement dit, mais plutôt un stock de gaz potentiellement transformable en énergie électrique. Ce modèle permet de modéliser les retards engendrés par la diffusion des espèces.

En rappelant que la tension d'une cellule s'écrit :

$$V_{Cell} = U_{th} - \eta_{act} - |\eta_{diff}| - R_{mem}I$$

Le circuit électrique correspondant est présenté d'abord pour une modèle grand signal, développé par [Fontès 2005] en 2.5, puis dans le cas « petit signal » comme c'est le cas pour la spectroscopie d'impédance.

Dans le cas d'une spectroscopie d'impédance, impliquant une perturbation de faible amplitude, les pertes de tensions dues à la diffusion peuvent être modélisées par une résistance en parallèle à un condensateur.

$$R_{diff} = \frac{\partial |\eta_{diff}|}{\partial I_{diff}} = \frac{RT}{\beta nF} \frac{1}{I_{lim} - I}$$

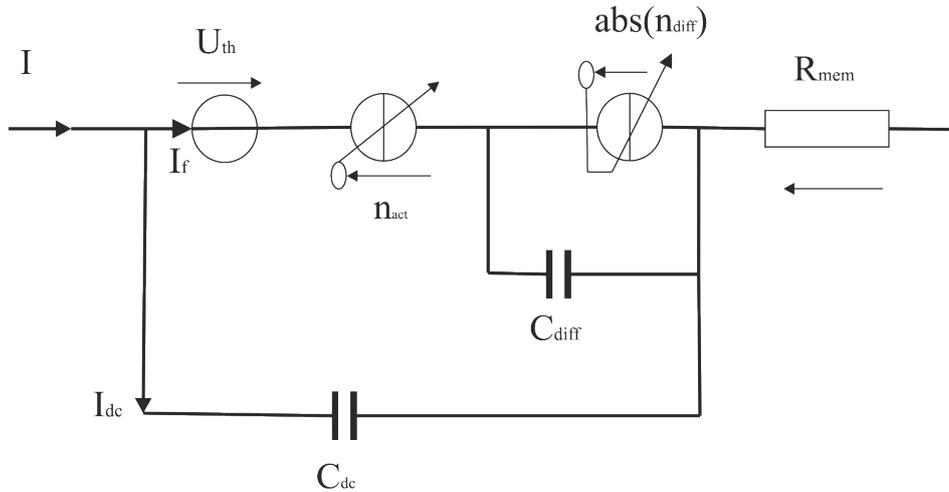


FIGURE 2.5 – Modèle dynamique grand signal fondé sur le modèle de [Fontès 2005] : Circuit électrique équivalent d’une cellule de PEMFC

La figure 2.6 présente le circuit électrique équivalent d’une cellule de PEMFC dans le cas d’un modèle petit signal. Dans ce modèle, la tension théorique est représentée par une source de tension, les pertes dues au transport par diffusion sont modélisées par une résistance et un condensateur en parallèle, les pertes ohmiques dues à la résistance de la membrane par une résistance, et la capacité de double couche par un condensateur.

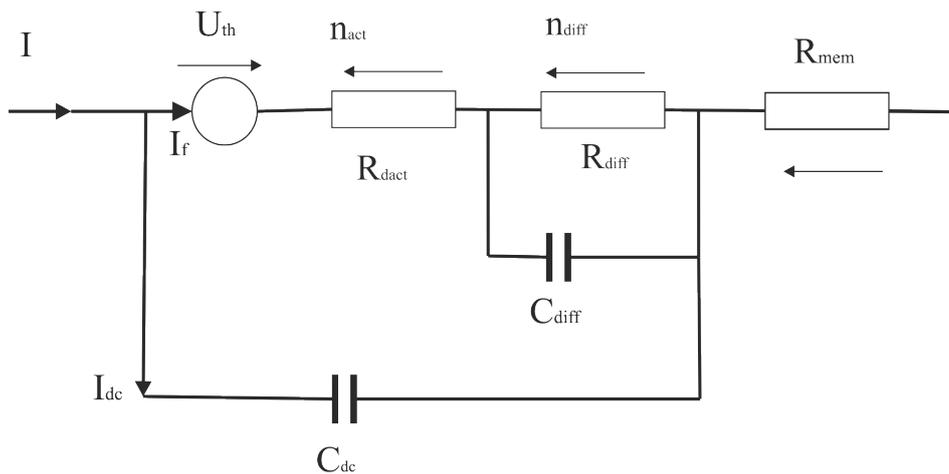


FIGURE 2.6 – Modèle dynamique petit signal fondé sur le modèle de [Fontès 2005] : Circuit électrique équivalent linéarisé d’une cellule de PEMFC

2.4.1.3 Limites du modèle d'ordre entier : vers un modèle d'impédance d'ordre fractionnaire.

La principale incohérence du modèle d'impédance d'ordre entier classique apparaît aux hautes fréquences sur le spectre d'impédance tracé dans le plan de Nyquist. En effet, aux hautes fréquences, l'impédance présente une asymptote de 45° difficilement reproduite par des modèles d'ordres entiers, présentant pour leur part des asymptotes multiples de 90° , ce qui ne correspond pas au comportement réel d'une cellule de PEMFC.

En effet, de nombreuses études mettent en lumière le caractère non entier des phénomènes de transport se produisant au cœur de pile et démontrent que la PàC est caractérisée en hautes fréquences par une asymptote de 45° , notamment [Fouquet 2006], [Sadli 2006], [Iftikhar 2006] et [Sailer 2007]. Pour une meilleure représentation de cette propriété, une formulation de l'impédance de la PàC est considérée dans ce qui suit.

2.4.2 Modèle d'impédance d'ordre fractionnaire

2.4.2.1 État de l'art des modèles d'ordre fractionnaires

[Iftikhar 2006] présente un modèle d'ordre fractionnaire de la pile à combustible et le compare à un modèle de type circuit électrique modélisant la diffusion par 20 cellules RC. Il conclut que le modèle d'ordre fractionnaire est plus fiable que le modèle à 20 cellules RC sur une large gamme de fréquences avec un nombre limité de paramètres.

[Cao 2010] modélise les piles SOFC (Solide Oxyde Fuel Cell) par un modèle d'ordre fractionnaire ainsi qu'un modèle dynamique d'ordre entier. Les paramètres des modèles sont optimisés par algorithme génétique en utilisant des données expérimentales de spectroscopie d'impédance électrochimique. À partir des réponses dynamiques des modèles, il conclut que le modèle d'ordre fractionnaire représente plus précisément la caractéristique dynamique de la SOFC.

2.4.2.2 Modèle à impédance de Warburg

Cette partie développe un modèle d'ordre fractionnaire de la pile à combustible sur la base des travaux de [Fouquet 2006], [Sadli 2006], [Fontès 2005], [phlippoteau], [Iftikhar 2006] et quelques travaux de CRONE-IMS-Bordeaux qui traitent des dérivés d'ordre fractionnaire et des méthodes d'identification des modèles d'ordre non entier, comme : [Oustaloup 1983], [Malti 2003], [Victor 2010], [Cois 2002], [Le Lay 1998].

Ce modèle doit être capable de mieux décrire les phénomènes de diffusion que le modèle d'ordre entier. Sa représentation par une fonction de transfert peut être adaptée à l'identification des paramètres caractéristiques de la pile.

Comme mentionné précédemment, les phénomènes de diffusion de gaz sont décrits par une équation aux dérivées partielles et ne sont donc pas correctement représentés par des modèles ordres entiers.

La résolution de la deuxième loi de Fick, décrivant la diffusion, dans le domaine de Laplace, nous permet de définir une impédance de concentration-diffusion [Fouquet 2006] ou « impédance de Warburg » : (Voir annexe 2)

$$Z_W(s) = R_d \frac{\tanh [(\tau s)^{1/2}]}{(\tau s)^{1/2}}$$

L'approche classique de modélisation fractionnaire de l'impédance de Warburg consiste à décomposer la tangente hyperbolique sous forme d'une série de Taylor tronquée au deuxième ordre afin de simplifier l'expression de l'impédance et d'éliminer la fonction tangente hyperbolique, pouvant être à l'origine d'instabilités numériques. Cette approximation valide au voisinage de zéro reste néanmoins valide pour de hautes fréquences (voir développement annexe 2)

L'expression de l'impédance de diffusion pourra donc être écrite sous la forme suivante :

$$Z_W(s) = \frac{R_d}{\sqrt{1 + s\tau}}$$

Dans [Iftikhar 2006], [Sailer 2007] un modèle fractionnaire fondé sur la même approximation a été établi. L'article présente une comparaison entre un modèle de type « circuit RC » de 20 cellules et le modèle fractionnaire défini précédemment dont les caractéristiques fréquentielles sont illustrées par les tracés des diagrammes de Nyquist de la figure suivante :

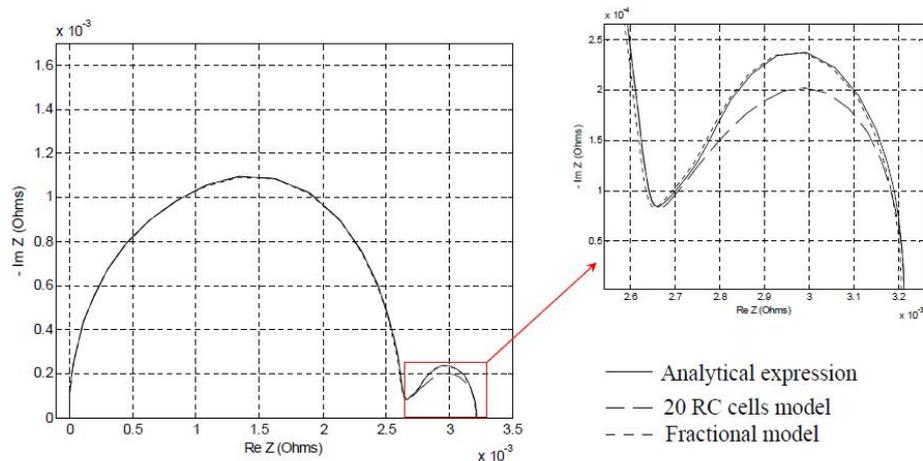


FIGURE 2.7 – Comparaison entre modèle Fractionnaire, Modèle à 20 cellules RC [Iftikhar 2006]

Une cellule RC modélise la couche de diffusion. Utiliser plusieurs cellules RC revient à découper la GDL en plusieurs couches de diffusion d'épaisseur δx . Plus le nombre de cellules RC est grand, plus le spectre d'impédance est correctement

reproduit. Ceci revient à modéliser plus précisément le phénomène de diffusion et permet de mieux suivre l'évolution de ce phénomène. Cette hypothèse a été testée en utilisant un modèle fondé sur le phénomène fluïdique de [Pukrushpan 2003] auquel le phénomènes de diffusion (modèle GDL) a été ajouté, et segmenté en plusieurs couches de diffusion de faible épaisseur δx afin de faire apparaître le comportement à constantes réparties. Plus le nombre de segments augmente plus le spectre se rapproche d'une asymptote de 45° . Ces résultats sont donnés pour une pile de surface active de $28 \times 10^3 \text{ mm}^2$ fonctionnant à 80°C avec des épaisseurs de canaux et de GDL respectivement $L_{canal} = 1 \text{ mm}$ et $L_{GDL} = 0.3 \text{ mm}$.

Les figures 2.8, 2.9 et 2.10 présente l'évolution du spectre d'impédance de la pile tracé dans le plan de Nyquist ainsi que l'évolution du diagramme de Bode correspondant, pour un nombre de segment de GDL variant de 1 à 100 segments.

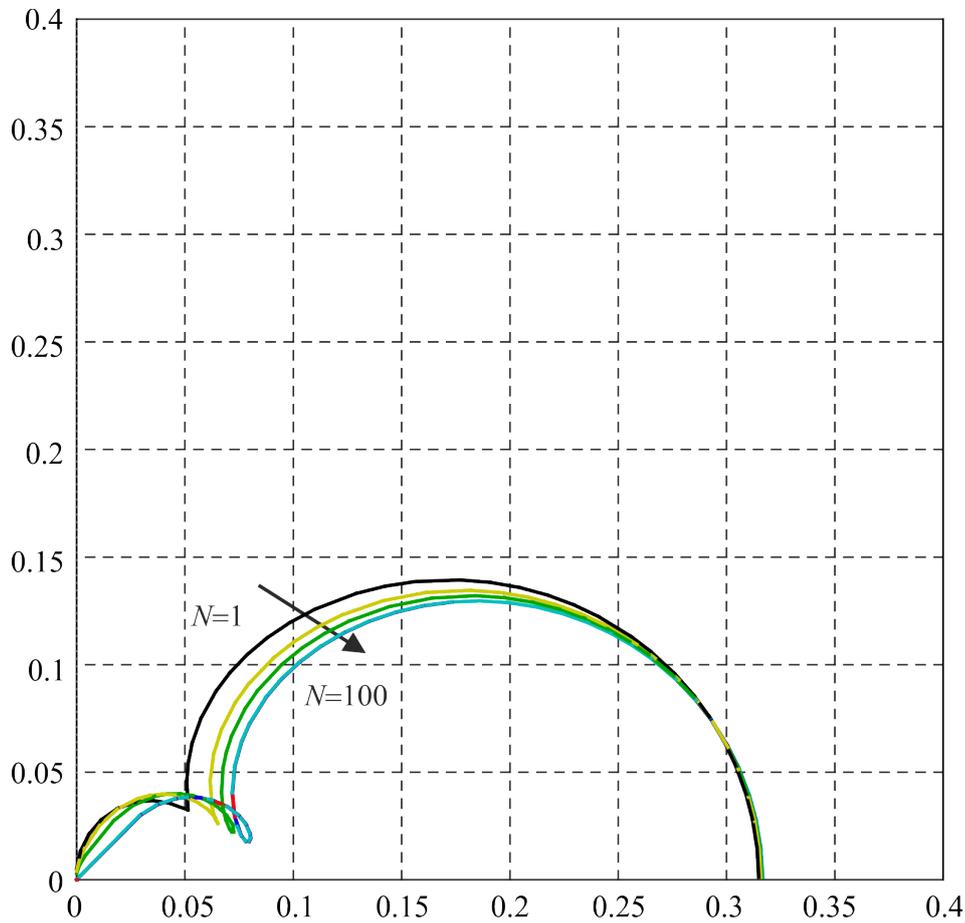


FIGURE 2.8 – Évolution du spectre d'impédance pour 1 à 100 segments de la GDL

Certains travaux modélisent la pile en dissociant les électrodes (anode/cathode), ce qui nécessite des capteurs supplémentaires. Le schéma de la figure 2.11 illustre le modèle d'impédance à électrodes dissociées sous la forme d'un circuit électrique

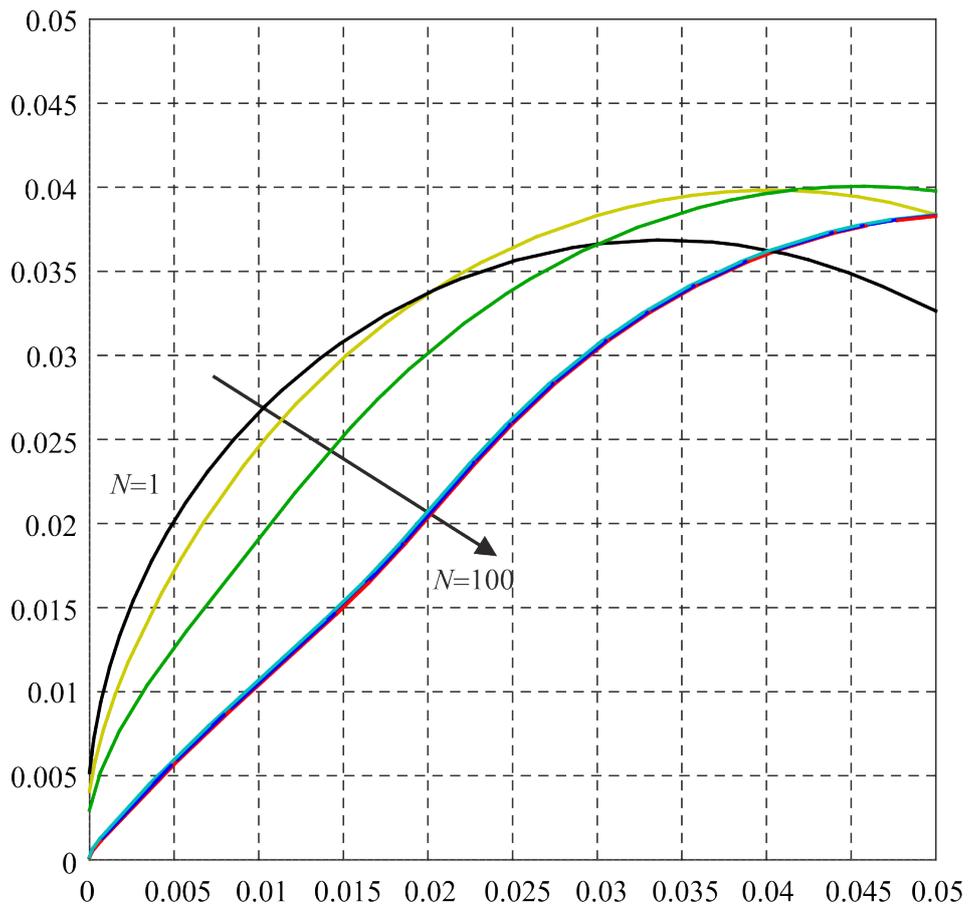


FIGURE 2.9 – Zoom haute fréquence de l'évolution du spectre d'impédance pour 1 à 100 segments de la GDL

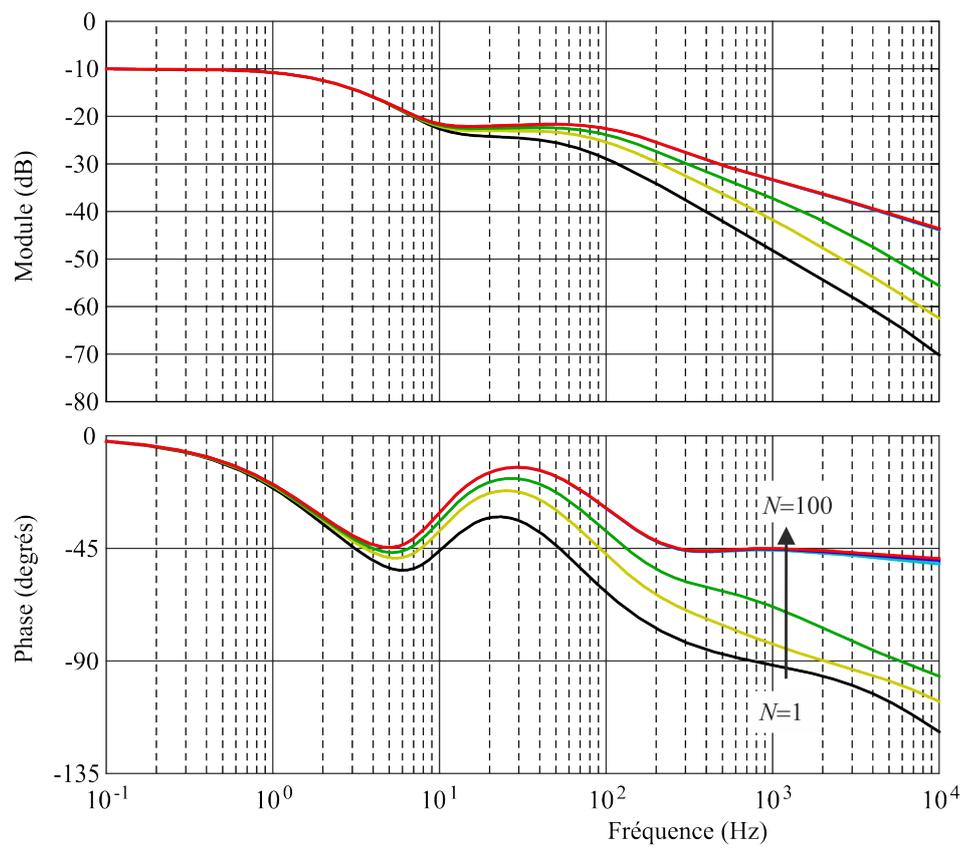


FIGURE 2.10 – Évolution des diagrammes de Bode de l'impédance pour 1 à 100 segments de la GDL

équivalent et fait apparaître l'impédance faradique, la résistance de transfert de charge, l'impédance de Warburg, la capacité de double couche ainsi que la résistance de la membrane.

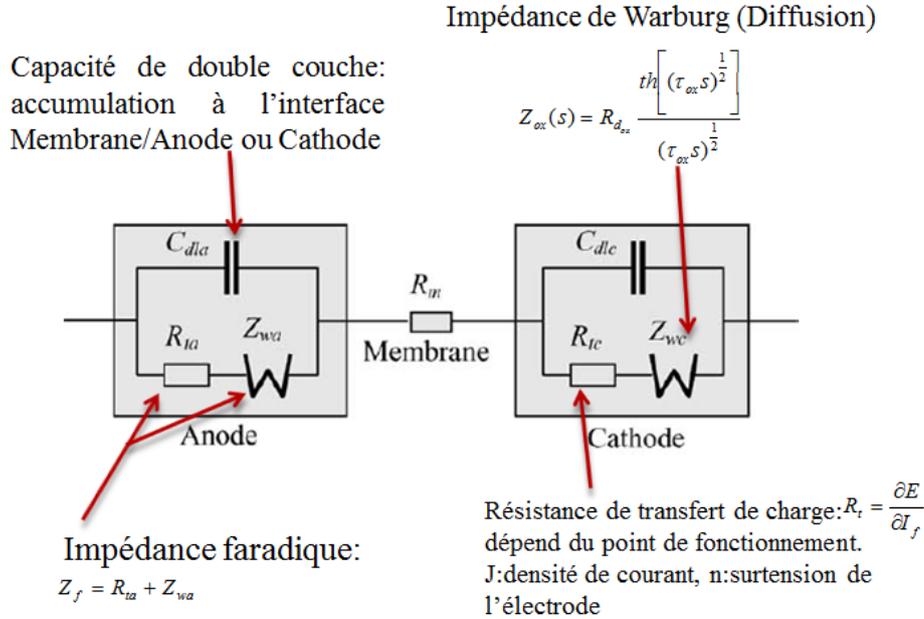


FIGURE 2.11 – Modèle d'impédance à électrodes dissociées : diffusion représentée par l'impédance de Warburg

Dans notre cas, l'objectif étant de développer une méthode de diagnostic sans ajout de capteurs ou mesures autres que les mesures tension/courant de la cellule, nous proposons de suivre un modèle à électrodes associées, où les phénomènes de diffusion côtés anode et cathode sont regroupés dans une seule impédance totale. L'impédance totale d'une électrode correspond à la combinaison en parallèle de l'impédance faradique et de la capacité de double couche et sera alors donnée par l'expression suivante :

$$Z(\omega) = \frac{Z_f(\omega)}{1 + i\omega C_{dc} Z_f(\omega)}$$

Dans le cas d'un modèle à électrodes non dissociées, le circuit électrique équivalent d'une cellule peut se ramener à celui représenté sur le schéma 2.12 :

La fonction de transfert du circuit en 2.12 est donnée par l'équation suivante :

$$H(s) = \frac{1}{\frac{1}{R_t + Z_w} + sC_{dc}} + R_m. \quad (2.1)$$

Sous certaines conditions aux limites et à partir de la résolution de la seconde

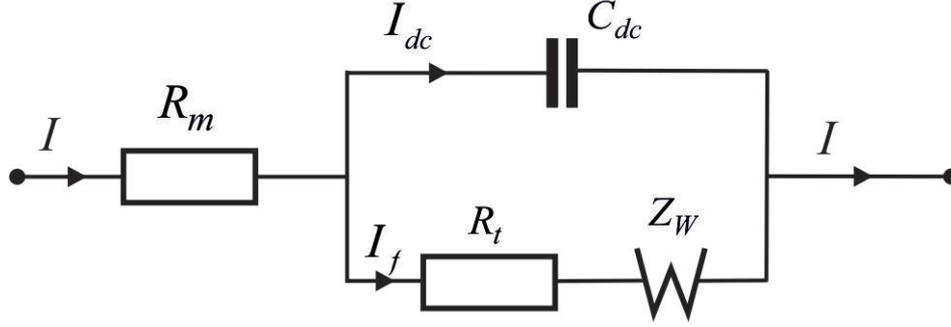


FIGURE 2.12 – Circuit électrique d'une cellule de PàC

équation de Fick dans le domaine de Laplace, donnée en annexe B, l'expression de l'impédance de Warburg (diffusion) est donnée par :

$$Z_w = R_d \frac{\text{th} \left[(\tau s)^{\frac{1}{2}} \right]}{(\tau s)^{\frac{1}{2}}}$$

L'impédance de Warburg, étant une fonction tangente hyperbolique, elle ne permet pas d'écrire directement une fonction de transfert à ordres de dérivation explicites. Nous proposons deux solutions afin de contourner le problème par approximation.

- Le premier cas consiste à approcher la racine carrée par un développement en série et identifier les paramètres α_i et β_i de la décomposition.

$$\sqrt{1 + s\tau} \approx 1 + \sum_{i=1}^m \alpha_i (s\tau)^{\beta_i} \quad (2.2)$$

Or cette méthode nécessite une identification des paramètres α_i et β_i et implique forcément une erreur d'identification considérable qui s'ajoutera à l'erreur d'identification paramétrique du modèle par la suite.

- Le second cas consiste à approcher $\frac{\tanh(\sqrt{s\tau})}{\sqrt{s\tau}}$ par $\frac{1}{\sqrt{1+s\tau}}$, puis utiliser le développement en série de Taylor suivant :

$$\frac{\tanh(\sqrt{s\tau})}{\sqrt{s\tau}} = \frac{\sinh(\sqrt{s\tau})}{\cosh(\sqrt{s\tau})} \cdot \frac{1}{\sqrt{s\tau}} \simeq \frac{1}{\sqrt{1+s\tau}};$$

Dans ce cas, la fonction de transfert peut être écrite comme suivant :

$$H(s) = \frac{1}{\frac{1}{R_t + \frac{1}{R_d}} + sC_{dc}} + R_m. \quad (2.3)$$

C'est-à-dire :

$$H(s) = \frac{R_d + (R_t + R_m)\sqrt{1 + s\tau} + AR_{mem}C_{dc}s + R_tR_mC_{dc}s\sqrt{1 + s\tau}}{\sqrt{1 + s\tau} + R_dC_{dc}s + R_tC_{dc}s\sqrt{1 + s\tau}}. \quad (2.4)$$

64 Chapitre 2. Modèle de surveillance du cœur de pile à combustible

Afin d'obtenir des ordres fractionnaires explicites, il est possible d'exprimer la fonction $f(x) = \sqrt{1+x}$ par un développement en série de Taylor

$$\sqrt{(1+x)} = \sqrt{x} \sqrt{1 + \frac{1}{x}}$$

En faisant le changement de variable : $y = \frac{1}{x}$, l'expression $\sqrt{1 + \frac{1}{x}} = \sqrt{1+y}$ est réécrite selon le développement en série suivant :

$$\sqrt{1+y} = 1 + \frac{1}{2}y - \frac{1}{8}y^2 + \mathcal{O}(y^3)$$

$$\sqrt{x} \sqrt{1 + \frac{1}{x}} \simeq \sqrt{x} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{x}\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{8} \left(\frac{1}{x}\right)^{\frac{3}{2}} + \mathcal{O}(x^3)$$

où x est τs .

On choisit de s'arrêter aux premiers trois termes, la précision de l'approximation obtenue étant suffisante, on approche ainsi la fonction $f(x)$ par :

$$\sqrt{1+x} \simeq \sqrt{x} + \frac{\sqrt{\frac{1}{x}}}{2} - \frac{1}{8} \left(\frac{1}{x}\right)^{\frac{3}{2}} + \mathcal{O}(x^3) \quad (2.5)$$

c'est à dire :

$$\sqrt{1+s\tau} \approx \sqrt{s\tau} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{s\tau}\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{8} \left(\frac{1}{s\tau}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.6)$$

L'erreur d'approximation est inférieure à 3% et sa valeur moyenne est de 0,09% sur une large bande de fréquences. Néanmoins cette approximation est moins fiable aux très basses fréquences, proches de zéro. La figure 2.13 représente l'erreur entre l'expression réel de l'impédance de Warburg et son approximation.

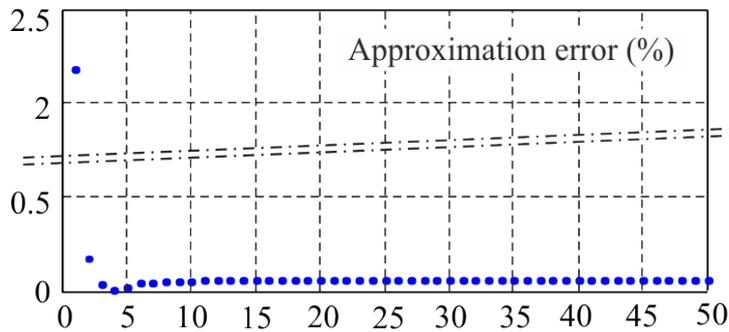


FIGURE 2.13 – Erreur d'approximation de l'impédance de Warburg

En remplaçant (2.6) dans (2.4), on obtient la fonction de transfert :

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{8}(R_t + R_m)\tau^{-\frac{3}{2}} + \left(\frac{1}{2}R_t\tau^{-\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}R_m\tau^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{8}R_tR_mC_{dc}\tau^{-\frac{3}{2}}\right)s + R_d s^{\frac{3}{2}} + \\
& \quad + \left(R_t\tau^{\frac{1}{2}} + R_m\tau^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}R_tR_mC_{dc}\tau^{-\frac{1}{2}}\right)s^2 + R_dR_mC_{dc}s^{\frac{5}{2}} + R_tR_mC_{dc}\tau^{\frac{1}{2}}s^3 \\
\hline
& -\frac{1}{8}\tau^{-\frac{3}{2}} + \left(\frac{1}{2}\tau^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{8}R_tC_{dc}\tau^{-\frac{3}{2}}\right)s + \left(\tau^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}R_tC_{dc}\tau^{-\frac{1}{2}}\right)s^2 + R_dC_{dc}s^{\frac{5}{2}} + R_tC_{dc}\tau^{\frac{1}{2}}s^3
\end{aligned} \tag{2.7}$$

La nouvelle fonction de transfert peut s'écrire sous la forme :

$$H(s) = \frac{b_0 + b_1s + b_2s^{\frac{3}{2}} + b_3s^2 + b_4s^{\frac{5}{2}} + b_5s^3}{a_0 + a_1s + a_2s^2 + a_3s^{\frac{5}{2}} + a_4s^3}$$

où les a_i et b_j sont fonction des paramètres physique réels de la pile.

$$\begin{aligned}
a_i &= f_i(R_d, R_t, R_m, C_{dc}, R_d, \tau), i = 0, \dots, 4 \\
b_j &= g_j(R_d, R_t, R_m, C_{dc}, R_d, \tau), j = 0, \dots, 5
\end{aligned}$$

[Fouquet 2006] analyse dans ses travaux l'évolution des paramètres de la pile DuPont 190K, dans le cas asséché et noyé par rapport au cas de fonctionnement nominal.

Paramètres	Nominal	Noyé	$\Delta\text{Nom/Noy}$	asséché	$\Delta\text{Nom/Sec}$
R_m	0,0042	0,0038	-9,5 %	0,0069	+64%
Q	1.6	1	-37%	1	-37%
R_t	0,006	0,009	+50%	0,0051	-15%
R_d	0,005	0,025	+400%	0,005	ε
τ_d	0,16	0,14	-12%	0,015	-6%
Tension	0,62	0,56	-10%	0,55	-11%

FIGURE 2.14 – Evolution des paramètres dans les cas de pile asséchée et noyée [Fouquet 2006]

L'évolution des paramètres la plus significative est celle de la résistance de diffusion R_d , qui évolue de +400% dans le cas noyé par rapport au cas nominal. De même la résistance de membrane présente l'évolution la plus importante dans le cas asséché avec une augmentation de + 64 % par rapport au mode de fonctionnement nominal.

Dans [Fouquet 2006], le cas noyé est provoqué par accumulation lente de l'eau dans les couches de diffusion et fait chuter la tension de 20%. Les conditions de fonctionnement permettant de provoquer cet engorgement en eau, ainsi que l'évolution des paramètres dans ce cas sont données par le tableau 2.15. Treize spectres d'impédance ont été enregistrés toutes les 5 minutes pendant 4000 secondes entre 1kHz et 0,1 Hz. La résistance de diffusion augmente de quasiment 9 fois entre la dernière mesure et la première pour une chute de tension de 20%.

	Paramètres	Humidité relative	Courant imposé	Température	Stœchiométrie	
	Réglage	Cathode : 70% Anode : 50%	70A	60C°	Cathode : 4 Anode : 3,5	
Paramètres	R_m	Q	R_t	R_d	τ_d	Tension
Mesure1	0,00398	1,109	0,0080	0,0034	0,0872	4,18
Mesure3	0,00406	1,080	0,0123	0,0094	0,0818	3,75
Mesure5	0,00400	1,102	0,0147	0,0172	0,0784	3,55
Mesure12	0,00416	0,936	0,0163	0,0312	0,0947	3,30
$\Delta 1-12$	+4,6%	-15,6%	+104%	+807%	+8,07%	-21%

FIGURE 2.15 – Conditions de fonctionnement est évolution des paramètres dans les cas de pile noyée [Fouquet 2006]

Dans le cas asséché, l'évolution des paramètres est moins importante que dans le cas noyé, mais est plus significative combinée à la chute seule de la tension. La résistance de la membrane est bien évidemment affectée par le manque d'eau et augmente de 73%. La constante de temps définie par $\tau_d = \frac{\delta^2}{D}$ évolue également, [Fouquet 2006] attribue cette évolution aux variations de l'épaisseur de la couche de diffusion δ et du coefficient de diffusion D . Les conditions de fonctionnement provoquant l'assèchement de la pile et l'évolution des paramètres dans ce cas sont présentés dans le tableau 2.16

	Paramètres	Humidité relative	Courant imposé	Température	Stœchiométrie	
	Réglage	Cathode : 15% Anode : 10%	70A	60C°	Cathode : 4 Anode : 1.2	
Paramètres	R_m	Q	R_t	R_d	τ_d	Tension
Mesure1	0,00512	0,952	0,0099	0,0051	0,1155	4,06
Mesure7	0,00685	0,684	0,0108	0,0056	0,1223	3,85
Mesure12	0,00880	0,620	0,0130	0,0101	0,1835	3,35
$\Delta 1-12$	+73%	-35%	+31%	+98%	+59%	-17%

FIGURE 2.16 – Conditions de fonctionnement est évolution des paramètres dans les cas de pile asséchée [Fouquet 2006]

A partir de l'évolution des paramètres physiques de la pile, une évolution des paramètres de la fonction de transfert peut être déduite. Une étude de la sensibilité des paramètres identifiés à l'évolution des paramètres physiques de la pile est nécessaire dans le but d'établir un diagnostic à partir des paramètres identifiés de la fonction de transfert.

Dans le cas du modèle d'ordre entier, la fonction de transfert est donnée par l'expression suivante :

$$Z_{Cell} = \frac{b_0 + b_1s + b_2s^2}{a_0 + a_1s + a_2s^2}$$

où les paramètres de la fonction de transfert sont donnés en fonction des paramètres du circuit électrique par les équivalences suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_0 = 1 \\ a_1 = R_t C_{dc} + R_d C_d + R_d C_{dc} \\ a_2 = R_t R_d C_d C_{dc} \\ b_0 = R_m + R_t + R_d \\ b_1 = R_m R_t C_{dc} + R_m R_d C_d + R_m R_d C_{dc} + R_t R_d C_d \\ b_2 = R_m R_t R_d C_d C_{dc} \end{array} \right.$$

Dans le cas du modèle d'ordre fractionnaire, donné précédemment, les paramètres sont donnés par :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1 = -4\tau + R_t C_{dc} \\ a_2 = -8\tau^2 - 4R_t C_{dc} \tau \\ a_3 = -8R_d C_{dc} \tau^{\frac{3}{2}} \\ a_4 = -8R_t C_{dc} \tau^2 \\ b_0 = R_t + R_m \\ b_1 = -4R_t \tau - 4R_m \tau - R_t R_m C_{dc} \\ b_2 = -8R_d \tau^{\frac{3}{2}} \\ b_3 = -8R_t \tau^2 - 8R_m \tau^2 - 4R_t R_m C_{dc} \tau \\ b_4 = -8R_d R_m C_{dc} \tau^{\frac{3}{2}} \\ b_5 = -8R_t R_m C_{dc} \tau^2 \end{array} \right.$$

D'après la composition des paramètres de la fonction de transfert et l'étude de sensibilité réalisée par [Fouquet 2006], on peut déduire une étude de sensibilité des paramètres de la fonction de transfert au phénomènes de noyage et d'assèchement.

Paramètres	$\Delta\text{Nom/Noy}$	$\Delta\text{Nom/Sec}$
a1	-12.6%	-91.3%
a2	-23.3%	-99%
a3	+155.8%	-98.2%
a4	-28.2%	-99.5%
b0	+25.5%	17.6%
b1	+9.6%	-88.5%
b2	+309%	-97%
b3	-4.2%	-98.9%
b4	+131.4%	-97%
b5	-35%	-99%

FIGURE 2.17 – Évolution et sensibilité des paramètres du modèle d'ordre fractionnaire dans le cas noyé et asséché déduit de l'évolution des paramètres donnée par [Fouquet 2006]

D'après le tableau 2.17, les paramètres a_3 , b_2 et b_4 évoluent inversement dans le cas noyé et asséché et pourraient être de bons indicateurs de l'apparition de ces deux dégradations.

Les paramètres b_2 , a_2 , et a_3 sont liés à la résistance de diffusion ainsi qu'à la constance de temps de diffusion, et sont plus sensible au phénomène d'engorgement.

Le paramètre a_4 pourrait être lié au phénomène d'activation et être significatif d'un éventuel empoisonnement et pourrait évoluer avec l'évolution de R_t et C_{dc} . Une étude plus détaillée de l'évolution des paramètres sera présentée en chapitre 4.

Le modèle développé permet de reconstituer le spectre d'impédance de la pile et de réaliser des diagnostics sur l'évolution de la forme du spectre d'impédance dans les cas noyé et asséché par rapport au cas de fonctionnement nominal. Bien qu'il ne permette pas un accès direct aux paramètres du circuit électrique, une sensibilité des paramètres de la fonction de transfert à l'évolution des paramètres du circuit électrique peut être déduite.

2.5 Conclusion et bilan partiel : Vers une identification paramétrique en vue du suivi des paramètres du modèle pour le diagnostic

La représentation de la pile par un circuit électrique établit un lien entre les composants du circuit et les phénomènes se produisant au cœur de pile. Il permet de relier l'apparition d'une défaillance à l'évolution importante de certains paramètres. Ce chapitre traitant de la modélisation de la pile a mis en place deux modèles nécessaires à l'extraction des paramètres permettant le suivi des phénomènes étudiés.

Après avoir étudié les phénomènes d'activation, de transport et d'accumulation de charges électriques dans les couches actives (électrode, membrane) les deux modèles ont été construits en cherchant à faire apparaître une analogie avec les circuits électriques. Les phénomènes précédemment cités ont été représentés par des éléments électriques actifs ou passifs.

Les modèles ont été construits en considérant la contribution globale des électrodes et en ne les dissociant pas. Par souci de simplification, il a aussi été admis que la diffusion est uniforme dans la GDL et les électrodes. La convection, quant à elle, présentant une dynamique bien plus rapide que celle de la diffusion, sera donc négligée.

A partir de la représentation du phénomène de diffusion deux modèles ont été déduits.

Afin de mieux représenter la pile aux fréquences maximales illustrant le phénomène de diffusion, nous avons adopté un modèle fractionnaire, plus apte à reconstituer l'asymptote de 45° apparaissant sur le spectre d'impédance tracé dans le plan de Nyquist et correspondant au phénomène de diffusion. En effet, en se référant à [Iftikhar 2006], avec un modèle d'ordre entier, la diffusion peut être reproduite correctement en discrétisant la GDL et en représentant chaque segment d'épaisseur δx par une cellule RC. Plus le nombre de segments augmente, plus la représentation spectrale dans le plan de Nyquist se rapproche d'une asymptote de 45° . Ceci mène à un modèle plus complexe et augmente le nombre de paramètres à identifier. [Iftikhar 2006] utilise vingt cellules RC pour reconstituer correctement la diffusion

2.5. Conclusion et bilan partiel : Vers une identification paramétrique en vue du suivi des paramètres du modèle pour le diagnostic **69**

aux hautes fréquences. On remarque néanmoins sur ses résultats que, même avec un nombre élevé de paramètres, le modèle à 20 cellules RC n'est pas fidèle au comportement de la pile sur le lobe basses fréquences du diagramme de Nyquist du spectre d'impédance.

Dans un contexte de diagnostic en temps réel, le modèle doit être simple et l'extraction des paramètres rapide. C'est ainsi qu'une évolution vers un modèle d'ordre fractionnaire, beaucoup plus compact, nécessitant moins de paramètres à identifier, a été envisagée.

Afin d'établir un diagnostic, les paramètres traduisant le phénomène étudié doivent être identifiés et isolés. La suite de cette étude, sera consacrée aux méthodes d'identification paramétrique des deux modèles construits. Ils seront d'abord identifiés hors ligne, puis en ligne, et ceci en envisageant différentes approches concurrentes. Après l'identification des paramètres de chaque modèle, le modèle d'ordre fractionnaire sera à chaque fois éprouvé en le comparant au modèle d'ordre entier.

Identification paramétrique et résultats expérimentaux

Sommaire

3.1	Présentation du banc d'essai et des mesures expérimentales	72
3.1.1	Mise en œuvre expérimentale	72
3.1.2	Signaux mesurés	73
3.2	Identification hors ligne : mise à l'épreuve du modèle d'ordre fractionnaire	75
3.2.1	Identification fréquentielle	75
3.2.2	Optimisation non linéaire : Stratégie d'initialisation : Moindres Carrés Récursifs (MCR), Algorithmes génétiques	80
3.2.3	Résultats d'identification obtenus par optimisation : initialisation par algorithme génétique	83
3.3	Identification temporelle	90
3.3.1	Identification paramétrique du modèle d'ordre entier par moindres carrés	90
3.3.2	Identification paramétrique du modèle d'ordre fractionnaire par moindres carrés fractionnaires	91
3.3.3	Comparaison des résultats	96
3.4	Identification temporelle en ligne	105
3.4.1	Identification paramétrique en ligne du modèle d'ordre entier	105
3.4.2	Identification paramétrique en ligne du modèle d'ordre fractionnaire	106
3.4.3	Comparaison des résultats	108
3.5	Conclusions partielles	111

Ce chapitre présente un ensemble de méthodes nécessaires pour l'identification des paramètres des deux modèles développés précédemment. Le but poursuivi ici est double. Dans un premier temps, il est important de quantifier sur banc le degré de finesse nécessaire pour le modèle de la cellule. Dans un second temps, il est nécessaire d'adapter ou de développer des méthodes de suivi des paramètres du modèle, à la fois hors ligne et également en ligne. C'est la raison pour laquelle ce troisième chapitre s'articule autour des cinq points forts suivants. Tout d'abord, nous aborderons l'identification fréquentielle hors ligne d'une cellule de PEM. Cette identification, réalisée à différents courants de charge, montre que le modèle non entier permet

de mieux retranscrire la réponse fréquentielle courant/tension et, en particulier, les phénomènes de diffusion d'espèces qui ont lieu tant aux moyennes fréquences qu'aux hautes fréquences et qu'une méthode de suivi cherchera à capter. Dans les deux cas, il a été validé que, l'identification des paramètres étant fortement sensible aux conditions initiales, la méthode consistant à enchaîner un algorithme de recherche stochastique (ici génétique) et un algorithme déterministe permettait de rendre la convergence plus robuste. Une telle séquence présente de fait l'avantage de ne pas converger vers un minimum local induit par une condition initiale éloignée, car le premier algorithme permet l'exploration (sommaire) d'un domaine de départ vaste. L'étude se prolonge par une identification hors ligne s'appuyant sur d'autres signaux que l'excitation harmonique pure. Cette seconde partie propose donc une identification temporelle hors ligne utilisant une sollicitation de type SBPA. Le but est double. Il s'agit dans un premier temps de mettre au point une méthode d'identification temporelle dédiée aux modèles d'ordre non entier. Cette méthode est validée expérimentalement et les résultats montrent à nouveau la supériorité du modèle fractionnaire pour reproduire l'évolution temporelle du signal de sortie (tension de la cellule). Nous avons donc là un outil permettant d'une part d'envisager la réalisation d'un dispositif d'analyse a posteriori des données enregistrées en cours de fonctionnement et d'autre part une méthode qu'il va falloir transposer pour accéder à une identification en ligne. C'est vers cette seconde proposition que se tourne la partie suivante. Dans cette troisième partie, nous transposons le travail précédent pour l'adapter à une identification récursive des paramètres du modèle permettant ainsi de les suivre tout au long du fonctionnement. La technique proposée est également validée avec succès sur une cellule de pile à combustible et ceci en temps réel. Comme évoqué au chapitre précédent, si les paramètres du modèle fractionnaire se déduisent des paramètres physiques, cette relation n'est pas bijective entraînant l'impossibilité de suivre les paramètres physiques. D'où l'idée de conserver un modèle plus près des équations fondamentales, de le formuler sous forme de représentation d'état et d'augmenter son état réel ces propres paramètres. Il en découle alors le quatrième volet de ce chapitre, dont l'objectif consiste à reconstruire cet état augmenté et donc les paramètres du modèle au travers des données d'entrée et de sortie de la cellule. Les résultats obtenus par observateur d'ordre entier et d'ordre fractionnaire seront présentés et discutés. La cinquième et dernière partie du chapitre se consacre à la comparaison des deux dernières méthodes et dresse plus largement un bilan et des perspectives pour cet aspect central du mémoire.

3.1 Présentation du banc d'essai et des mesures expérimentales

3.1.1 Mise en œuvre expérimentale

La mise en œuvre de la spectroscopie d'impédance nécessite de choisir un point de fonctionnement, une amplitude de perturbation qui doit être assez faible pour

rester dans un domaine linéaire, ainsi qu'une plage de fréquences explorées pour la perturbation permettant de couvrir tous les phénomènes surveillés. Lors d'un fonctionnement en mode « banc s'essaie » ou « garage » (maintenance post-utilisation), un courant sinusoïdal complémentaire est superposé au courant de la pile en « régime permanent ». Or, pour un diagnostic en temps réel, nécessitant une identification paramétrique en ligne, les signaux du système peuvent être exploités sous réserve que leur contenu spectral soit suffisamment riche.

Hypothèse :

Afin de pouvoir appliquer la spectroscopie d'impédance à la PàC, des conditions doivent être satisfaites. On suppose que les paramètres tels que la température, les flux, les pressions... sont conservés constants pendant toute la durée de la mesure. En d'autres termes, que le système PàC reste stable pendant la mesure. De plus, la perturbation doit être appliquée dans un domaine linéaire autour d'un point d'équilibre. Une perturbation en courant sinusoïdal suppose une réponse en tension sinusoïdale dans un domaine linéaire. Contrairement au mode de fonctionnement en banc d'essai, pendant lequel les conditions opératoires peuvent être contrôlées, lors d'un mode de fonctionnement embarqué en véhicule, en conditions réelles, ces conditions de fonctionnement ne sont pas nécessairement satisfaites.

La PEMFC utilisée lors des essais est alimentée avec de l'oxygène présent dans l'air ambiant et de l'hydrogène pur. L'air est fourni à partir de l'atmosphère vers la pile, côté cathode, par un compresseur tandis que l'hydrogène est stocké dans un réservoir et libéré par flux contrôlé par soupape. Avant d'être injecté dans la pile, l'air est humidifié en utilisant un humidificateur pour empêcher le séchage de la membrane. L'impédance de la pile est déduite par spectroscopie d'impédance grâce à la mesure du courant et de la tension de la pile, en utilisant une charge électronique DC pilotée par un système d'acquisition (carte Gamry). Tous les tests réalisés sont effectués sur une cellule unitaire de surface active de 100 cm² conçue par la société UBZM (UBzM - Ulmer Bernnstoffzellen Manufaktur). Cette cellule fonctionne avec une anode ouverte et est alimentée par de l'hydrogène pur à l'entrée anode tandis que l'air ambiant humidifié est fourni à la cathode. Cette partie du banc d'essai est entièrement commandée au moyen d'un système dSpace et les fonctionnalités de l'environnement Matlab/Simulink. Entre autres choses, cela permet de contrôler le taux d'humidité de la pile par régulation de la température de refroidissement et de l'humidificateur (bulleur). L'énergie chimique transformée par la cellule en énergie électrique est absorbée par une charge active (ZS1806, Hoecherl & Hackl).

Les figures 3.1 et 3.2 montrent l'organisation du banc le Banc d'essai pile à combustible disponible au GeePs.

3.1.2 Signaux mesurés

Deux sollicitations ont été appliquées à la cellule de PEMFC. La première de type harmonique (sinusoïdale, SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique), la seconde de type SBPA.

- Excitation fréquentielle (spectroscopie d'impédance) : une excitation sinusoï-

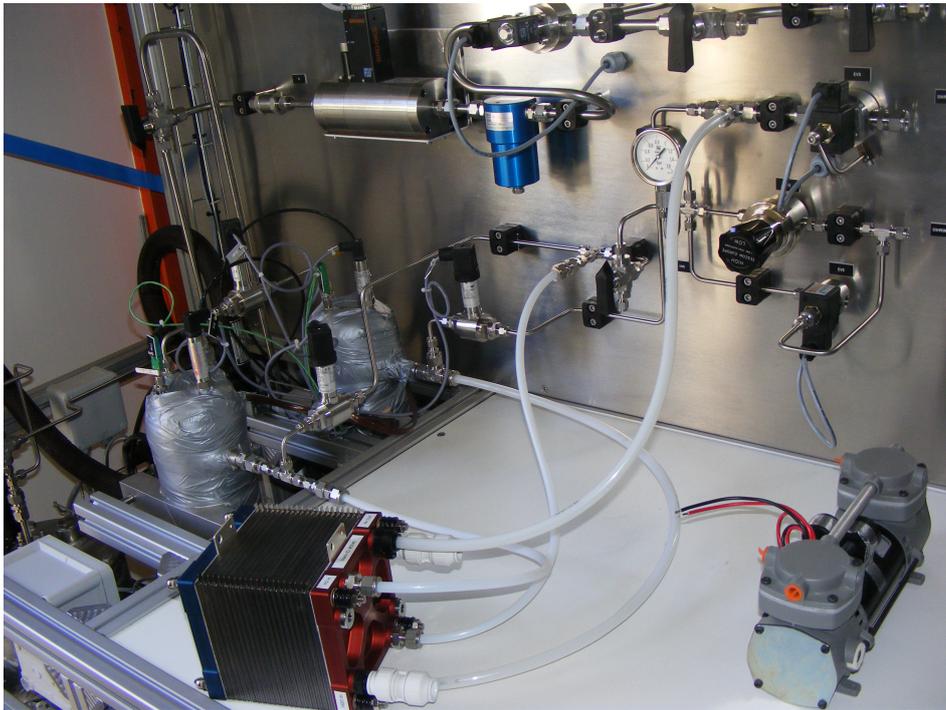


FIGURE 3.1 – Banc d’essai pile à combustible disponible au GeePs

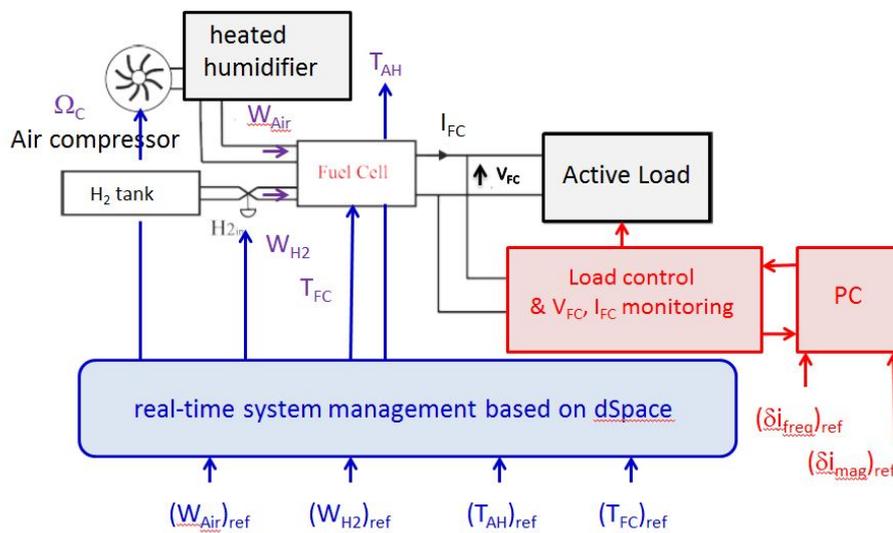


FIGURE 3.2 – Schéma bloc du dispositif expérimental

dale d'amplitude $\delta I = 0,5[A]$ a été imposée à la cellule de pile décrite ci-dessus, fonctionnant à $56C^\circ$, autour de différentes valeurs du courant de polarisation, $I_0 = 5[A]$, $10[A]$, $15[A]$, $25[A]$, $30[A]$, et $35[A]$, et sur une plage de fréquences allant de $0,1$ Hz à 10 kHz. A partir de la réponse en tension de la pile à cette excitation, des estimations de l'impédance complexe ont été déterminées. Ces mesures seront utilisées lors de l'identification fréquentielle hors ligne des deux modèles développés au chapitre 2.

- Excitation Temporelle au moyen d'une séquence binaire pseudo-aléatoire (SBPA) : un courant supplémentaire généré sous la forme d'une SBPA a été superposé au courant moyen de la pile autour de plusieurs points de fonctionnement. Ces signaux, et la tension correspondante obtenue, sont exploités dans la suite pour l'identification hors ligne et en ligne des différents modèles proposés dans le chapitre précédent. Pour l'identification, des signaux d'excitation d'amplitude $\delta I = 1[A]$ autour d'un courant de polarisation $I_0 = 7[A]$ sont utilisés.

3.2 Identification hors ligne : mise à l'épreuve du modèle d'ordre fractionnaire

L'objectif de cette partie est de mettre à l'épreuve le modèle d'ordre fractionnaire. Dans un premier temps, le modèle sera identifié à partir de données fréquentielles expérimentales du spectre d'impédance en utilisant des méthodes d'optimisation. A partir des résultats obtenus, nous conclurons quant à la capacité du modèle fractionnaire à reproduire le spectre d'impédance de la pile.

Les deux modèles (d'ordre entier et fractionnaire) seront ensuite identifiés hors ligne par la méthode des Moindres Carrées (MC) : classiques pour le modèle d'ordre entier et adaptées aux modèles d'ordre fractionnaire pour le modèle d'ordre non entier. Des données temporelles, de réponse en tension d'une cellule de pile sollicitée par une excitation en courant de type SBPA autour d'un point de fonctionnement constant, seront utilisées pour identifier les paramètres des deux modèles. Cette première partie a pour objectif la validation des modèles développés et jugera de la pertinence du modèle d'ordre fractionnaire par rapport au modèle d'ordre entier. L'identification hors ligne, ainsi développée, constitue aussi un outil de diagnostic ponctuel réalisé hors ligne pour une exploitation sur banc ou encore dans un mode « garage ». En effet, un historique de données peut être stocké au cours du fonctionnement de la pile. Ces données peuvent être exploitées ultérieurement pour l'identification et le diagnostic hors ligne.

3.2.1 Identification fréquentielle

Il existe dans la littérature des méthodes d'identification fréquentielle des modèles d'ordre fractionnaire. Dans un premier temps, nous allons tester une de ces méthodes avant d'engager les discussions sur l'identification fréquentielle par optimisation.

L'objectif du processus d'identification est d'estimer les valeurs des paramètres du modèle qui indiquent l'évolution de l'état de fonctionnement de la pile. Cette partie reprend une méthode proposée par L. Le Lay [Le Lay 1998].

Le problème d'identification consiste à retrouver les paramètres du modèle décrit par 3.1 :

$$H(s) = \frac{\sum_{j=0}^J (b_j s_j^{n_{b_j}})}{\sum_{i=0}^I (a_i s_i^{n_{a_i}})} = \frac{B(s)}{A(s)} \quad (3.1)$$

$$n_{a_0} = 0, n_{b_0} = 0, a_0 = 1$$

Le vecteur des paramètres à identifier est constitué des différents termes :

$$\theta = [b_0, \dots, b_{n_b}, a_0, \dots, a_{n_a}]^T \quad (3.2)$$

n_{a_0}, n_{b_0} étant connus a priori, le principe de la méthode est de minimiser l'erreur $\varepsilon(j\omega)$ entre la réponse fréquentielle du modèle $H(j\omega)$ et les mesures issues du procédé représentées par $F(j\omega)$.

$$\varepsilon(j\omega) = H(j\omega) - F(j\omega) \quad (3.3)$$

3.2.1.1 Modèles à dérivées explicites généralisées

Une dérivée généralisée explicite est une dérivée qui porte directement sur la fonction $f(t)$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{expl}^n f(t) = \left(\frac{\partial}{\partial t}\right)^n f(t) \quad (3.4)$$

Le modèle d'identification présenté dans [Le Lay 1998] est une cascade d'une intégration d'ordre entier d_0 et de la transmittance correspondant à un système à dérivées généralisées explicites, $H(s)$.

$$G(s) = \frac{K_0}{s^{d_0}} H(s), \quad (3.5)$$

[Le Lay 1998] propose de fixer a priori un pas fractionnaire, généralement petit, entre chaque ordre et d'estimer uniquement les coefficients des opérateurs de dérivations. Ainsi K_0, d_0 et les ordres de dérivation n_{b_j}, n_{a_i} sont supposés connus. A l'issue de l'identification, les coefficients correspondant aux dérivées n'intervenant pas dans le modèle devraient normalement être associés à des valeurs nulles.

Le vecteur des paramètres à identifier est $\theta = [b_0, \dots, b_J, a_0, \dots, a_I]$ et doit minimiser l'écart entre la réponse fréquentielle du modèle $G(j\omega)$ et les mesures issues du système à identifier $F(j\omega)$. L'identification est réalisée sur des mesures faites sur une plage de fréquences discrètes : $\omega_0, \omega_1, \dots, \omega_{m-1}, \omega_m$.

K_0, d_0 sont déterminés à partir des connaissances a priori du comportement du système à identifier aux basses fréquences. En effet, à partir des mesures de la réponse fréquentielle $F(j\omega)$ à la fréquence ω_0 appartenant au comportement asymptotique du système en basses fréquences, K_0 et d_0 sont déterminés par 3.6 et 3.7 :

$$d_0 = E\left[\frac{-2}{\pi}(\arg F(j\omega_0))\right] \quad (3.6)$$

$$K_0 = |F(j\omega_1)|\omega_1^{d_0} \quad (3.7)$$

Aux hautes fréquences du comportement asymptotique du modèle ω_{m-1} , ω_m , et à partir des mesures de la réponse fréquentielle $F(j\omega)$ à ω_{m-1} , ω_m , la différence entre les ordres du numérateur et le dénominateur est exprimée par 3.8 :

$$n_{a_I} - n_{b_J} = \frac{\log(|F(j\omega_m)|/|F(j\omega_{m-1})|)}{\log(\omega_m/\omega_{m-1})} \quad (3.8)$$

La méthode d'identification est ramenée à un problème de programmation linéaire. Pour cela, une fonction de l'erreur de modélisation est introduite. Elle est définie par 3.9 :

$$R(j\omega) = \frac{(j\omega)^{d_0}}{K_0} A(j\omega)\varepsilon(j\omega) \quad (3.9)$$

Avec un certains nombre de contraintes définies par l'espace U,

$$u \in U = \left\{ \begin{array}{l} w \in R_+^{I+J+1}; ||R(jw_k)|| \leq -w_{I+J+1}, \\ k \in [1...m] \end{array} \right\}$$

où w est un vecteur constitué des paramètres du modèle à identifier et du paramètres supplémentaire w_{I+J+1} . On peut noter que la fonction à minimiser peut être formulée la façon suivante :

$$j(u) = \inf_{w \in U} j(w), \quad (3.10)$$

Le problème peut être écrit sous la forme :

$$j(W) = C^T w \quad (3.11)$$

où

$$C = [0, \dots, 0, -1], C \in R^{I+J+1}$$

w_{I+J+1} est un paramètre supplémentaire du vecteur des paramètres à identifier. Les contraintes précédentes peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$U = \left\{ \begin{array}{l} w \in R_+^{I+J+1}; \\ |Re(R(jw_k))| \leq -w_{I+J+1}, \\ |Im(R(jw_k))| \leq -w_{I+J+1}, k \in [1...m] \end{array} \right\} \quad (3.12)$$

La fonction de l'erreur de modélisation est reformulée à partir de l'expression de la fonction de transfert à identifier :

avec

$$A(j\omega) = \sum_{k=0}^{n_{a_I}} a_k(j\omega)^{n_{a_k}}$$

et

$$B(j\omega) = \sum_{l=0}^{n_{bJ}} b_l(j\omega)^{n_{a_l}}$$

A partir de l'expression des polynômes $A(j\omega)$ et $B(j\omega)$, $R(j\omega)$ peut s'exprimer en fonction des fréquences, des coefficients de la fonction de transfert et des mesures $F(j\omega)$. Elle est alors réécrite comme suit :

$$\begin{aligned} R_1(\omega) &= r^{(1)}(\omega)^T \theta + 1 - F_1(\omega) \\ R_2(\omega) &= r^{(2)}(\omega)^T \theta + 1 - F_2(\omega) \end{aligned}$$

tel que $R(j\omega) = R_1(\omega) + iR_2(\omega)$

$r^{(1)}(\omega)$, $r^{(2)}(\omega)$ s'écrivent à partir des mesures fréquentielles.

L'ensemble des contraintes U peut être formulé de la façon suivante :

$$U = \left\{ w \in R_+^{I+J+1}; \begin{array}{l} r^{(1)}(\omega_k)^T \theta + w_{I+J+1} \leq F_1(\omega_k) - 1 \\ -r^{(1)}(\omega_k)^T \theta + w_{I+J+1} \leq -F_1(\omega_k) + 1 \\ r^{(2)}(\omega_k)^T \theta + w_{I+J+1} \leq F_2(\omega_k) \\ -r^{(2)}(\omega_k)^T \theta + w_{I+J+1} \leq -F_2(\omega_k) \end{array}, k \in [1, \dots, m] \right\}$$

Cette expression peut s'écrire sous forme matricielle :

$$U = \{ w \in R_+^{I+J+1}; Mw \leq b \}$$

$$M = \begin{bmatrix} A_1 & I \\ -A_1 & I \\ A_2 & I \\ -A_2 & I \end{bmatrix}, \quad A_1 = \begin{bmatrix} r^{(1)}(\omega_1)^T \\ \vdots \\ r^{(1)}(\omega_m)^T \end{bmatrix}, \quad A_2 = \begin{bmatrix} r^{(2)}(\omega_1)^T \\ \vdots \\ r^{(2)}(\omega_m)^T \end{bmatrix},$$

$$\begin{aligned} b_k &= F_1(\omega_k) - 1 \\ b_{km} &= -F_1(\omega_k) + 1 \\ b_{2km} &= F_2(\omega_k) \\ b_{3km} &= -F_2(\omega_k) \\ k &\in [1, \dots, m] \end{aligned}$$

Le problème d'identification des paramètres se résume finalement à :

$$\begin{aligned} u \in U &= \{ w \in R^{I+J+1} : Mw \leq b \} \\ j(u) &= \inf_{w \in U} j(w), j(w) = C^T w \end{aligned}$$

Ce problème peut être résolu par une méthode de programmation linéaire en utilisant des outils de calcul traditionnels (Matlab, Scilab par exemple)

Dans cette partie, une méthode d'identification fréquentielle du modèle d'ordre fractionnaire de la PEMFC a été présentée. Dans ce type de modèle, les ordres de

dérivation ne sont pas toujours distribués selon un pas unitaire. Ils sont donc approximativement inclus dans le vecteur de paramètres à identifier. Une façon d'estimer les ordres de dérivation est de fixer a priori un pas fractionnaire, généralement petit, entre chaque ordre. Ainsi, les coefficients des opérateurs de dérivation sont les seuls paramètres à être identifiés.

Les coefficients calculés ayant une valeur nulle sont donc inutiles dans le modèle réel. Dans le cas étudié ici, cette méthode augmente considérablement le nombre de paramètres à identifier allant à l'encontre de l'objectif de cette étude, à savoir proposer un modèle compact adapté au diagnostic des piles à combustible. Elle peut aussi conduire à des incertitudes dans le calcul qui peut ajouter des pôles et des zéros au modèle. Ceci a lieu lorsque les coefficients non présents dans le modèle physique ne sont pas exactement identifiés à zéro. Ces coefficients inutiles peuvent modifier le résultat final. Par conséquent, dans la mesure du possible, il est préférable d'utiliser une connaissance préalable des ordres de dérivation et des grandeurs réalistes des paramètres, qui conduit à une initialisation pertinente de l'algorithme d'identification.

Les résultats obtenus par cette méthodes d'identification sont présentés en figure 3.3 et 3.4 qui montrent les résultats d'identification obtenus sur des spectroscopies d'impédance autour d'un courant de polarisation de 25[A] et de 35[A].

- « + » représente les mesures expérimentales issues de la pile.
- « * » représente la réponse fréquentielle du modèle d'ordre fractionnaire identifié.

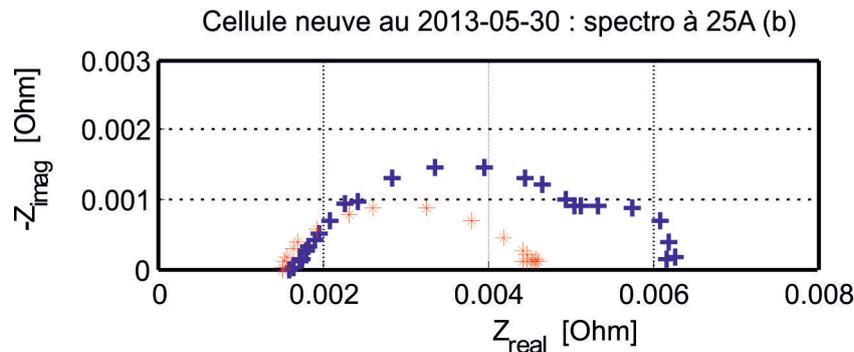


FIGURE 3.3 – Résultats d'identification par la méthode de L.LeLay, pour une spectroscopie autour de 25 [A]

Dans le cas de cette étude, même si les résultats obtenus sont dans les ordres de grandeur, on peut noter que les tracés dans le plan de Bode auraient donné des écarts inférieurs à 3 dB, ils montrent toutefois que le modèle d'impédance identifié par cette méthode n'arrive pas à reproduire précisément le spectre d'impédance expérimental de la pile. L'intérêt de la méthode réside cependant dans le fait que la connaissance de la forme de la fonction de transfert recherchée n'est pas nécessaire

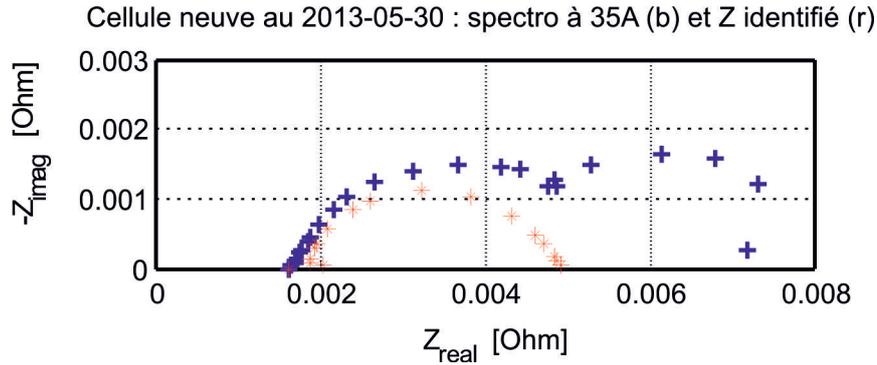


FIGURE 3.4 – Résultats d’identification par la méthode de L.LeLay, pour une spectroscopie autour de 35[A]

3.2.2 Optimisation non linéaire : Stratégie d’initialisation : Moindres Carrés Récursifs (MCR), Algorithmes génétiques

Les méthodes dites « boîtes noires » ne sont pas adaptées à la problématique posée. En effet, certaines d’entre elles nécessitent un nombre élevé des paramètres à identifier proportionnellement à l’information disponible. Ce qui implique une dilution de l’information et des solutions multi-pôles augmentées. L’ajout d’information par l’utilisateur du modèle de connaissance peut-être une solution plus performante. Pour cela, une méthode d’identification fondée sur des connaissances a priori couplées à une optimisation multidimensionnelle non linéaire sans contraintes sera mise en œuvre. Comme mentionné précédemment, l’objectif consiste à trouver une méthode d’identification ciblée, fondée sur des connaissances a priori du système. Une identification paramétrique fondée sur un algorithme déterministe (méthode du gradient) sera initiée. Afin de limiter les risques de minima locaux et de remédier à la forte sensibilité de la méthode aux conditions initiales, au moyen d’un algorithme génétique, une zone de recherche plus fine sera déterminée au préalable afin d’optimiser au mieux l’extraction des paramètres. Afin de palier à la sensibilité de la méthode à ces conditions initiales, le processus d’identification suggéré utilise une connaissance préalable du système pour initialiser l’algorithme d’identification. Deux stratégies d’initialisation sont proposées. La première consiste à utiliser un vecteur de paramètres identifiés, à partir de mesures temporelles en utilisant la méthode des moindres carrés adaptés aux modèles d’ordre fractionnaires, pour initialiser l’algorithme d’identification fréquentielle. La seconde utilise une première phase d’optimisation fondée sur l’utilisation d’algorithmes génétiques. Ils définissent ainsi une zone de départ à la seconde optimisation fréquentielle en vue d’affiner le résultat. Cependant, ces méthodes sont aussi sensibles au point de fonctionnement choisi. Il est donc nécessaire de choisir le même point de fonctionnement défini lors de la phase d’initialisation, afin de ne pas fausser l’initialisation de l’algorithme d’identification fréquentielle. Cette approche est fondée sur la minimisation d’un critère quadratique J qui correspond à la différence entre les parties réelles et les parties

imaginaires de l'impédance expérimentale et de l'impédance identifiée.

$$J = 0,5 \left(\sum (\Re_{Z_{exp}} - \Re_{Z_{ident}})^2 + \sum (\Im_{Z_{exp}} - \Im_{Z_{ident}})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

Cet algorithme a été testé en utilisant des données expérimentales issues de la Spectroscopie d'impédance Electrochimique (SIE) sur une cellule de pile à combustible autour de plusieurs points de fonctionnement.

Les données fréquentielles obtenues sur le banc d'essai décrit en paragraphe 1, ont été utilisées pour identifier les paramètres de la fonction de transfert de la pile qui permettent de reproduire correctement le spectre d'impédance de la pile. Pour rappel, le modèle à identifier est :

$$H(s) = \frac{b_0 + b_1 s + b_2 s^{\frac{3}{2}} + b_3 s^2 + b_4 s^{\frac{5}{2}} + b_5 s^3}{a_0 + a_1 s + a_2 s^2 + a_3 s^{\frac{5}{2}} + a_4 s^3}$$

où les a_i et b_j sont des fonctions des paramètres physiques réels de la pile.

$$\begin{aligned} a_i &= f_i(R_d, R_t, R_{mem}, C_{dc}, R_d, \tau), i = 0, \dots, 4 \\ b_j &= g_j(R_d, R_t, R_{mem}, C_{dc}, R_d, \tau), j = 0, \dots, 5 \end{aligned}$$

3.2.2.1 Stratégie d'initialisation : algorithmes génétiques

Le vecteur des paramètres utilisé pour initialiser l'algorithme d'identification est estimé à partir d'algorithmes génétiques pour mieux prendre en compte le problème de minima locaux.

En effet, une identification séquentielle est implantée en utilisant un algorithme génétique dans un premier temps puis une optimisation déterministe fondée sur l'algorithme du gradient. Cette méthode détermine une initialisation ciblée à la seconde optimisation non linéaire, en vue d'affiner le résultat obtenu par l'algorithme génétique.

Les algorithmes génétiques minimisent un critère mathématique en mimant les principes de la sélection naturelle, qui veut que les meilleurs individus d'une population survivent. Ils sont utilisés comme méthode heuristique en problème d'optimisation.

L'algorithme génétique s'articule suivant les étapes suivantes :

- Création de la population initiale : initialisation aléatoire de la population P pour N individus.
- Évaluation des individus : sélection des individus les plus forts par rapport au critère J , auxquels seront assignés le plus grand nombre de descendants.
- Évolution de chaque génération : création de nouveaux individus, formation de la nouvelle population par croisements et mutations.
- Insertion de nouveaux individus dans la population.
- Répétition du processus.

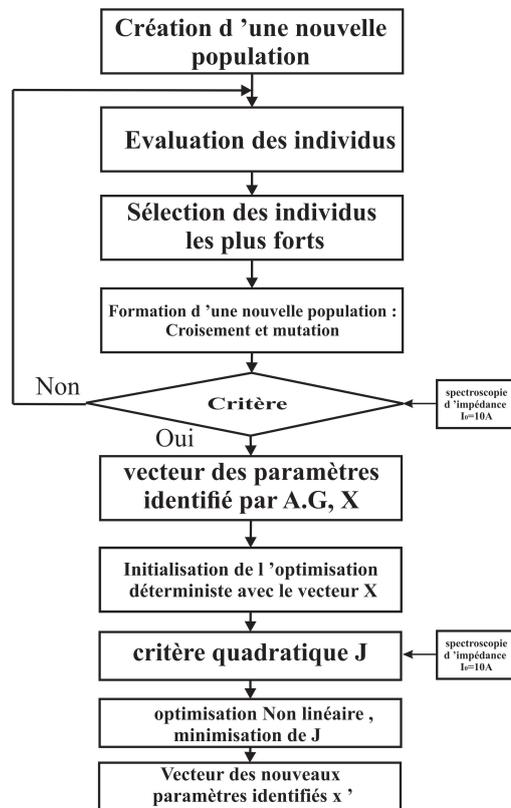


FIGURE 3.5 – Algorithme génétique et optimisation non linéaire

3.2.3 Résultats d'identification obtenus par optimisation : initialisation par algorithme génétique

Cette méthode a été testée sur des données expérimentales de spectroscopie d'impédance réalisées sur une cellule de pile à combustible en utilisant le banc d'essai décrit précédemment.

Les résultats de l'identification fréquentielle du modèle d'ordre entier et d'ordre fractionnaire sont comparés dans la suite. Les résultats de l'algorithme d'identification fondé sur une optimisation déterministe initialisée à zéro (vecteur des paramètres nul) sont présentés en amont des résultats obtenus avec initialisation par algorithme génétique.

- Les résultats d'identification fréquentielle (présentés sous la forme des impédances tracées dans le plan de Nyquist) du modèle d'ordre entier par algorithme génétique et optimisation déterministe pour des spectroscopies d'impédance autour de 5[A], 10[A], 15[A], 25[A] et 35[A] sont donnés sur les tracés des figures : 3.6, 3.10, 3.13, 3.16, 3.19
- Les résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre fractionnaire par optimisation déterministe, initialisée à zéro, pour des spectroscopies d'impédance autour de de 5[A], 10[A], 15[A], 25[A] et 35[A], sont donnés sur les tracés des figures : 3.7, 3.11, 3.14, 3.17, 3.20
- Les résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre fractionnaire par algorithme génétique et optimisation déterministe pour des spectroscopies d'impédance autour de 5[A], 10[A], 15[A], 25[A] et 35[A] sont donnés sur les tracés des figures : 3.8, 3.12, 3.15, 3.18, 3.21
- A titre de comparaison, les résultats d'identification fréquentielle (sous la forme des tracés des impédances dans le plan de Nyquist) du modèle d'ordre fractionnaire par algorithme génétique seul pour une spectroscopies d'impédance autour de 10[A] sera également présenté en figure 3.9.
- Les « + » correspondent aux données fréquentielles expérimentales.
- Les « . » correspondent aux spectres d'impédance identifiés.

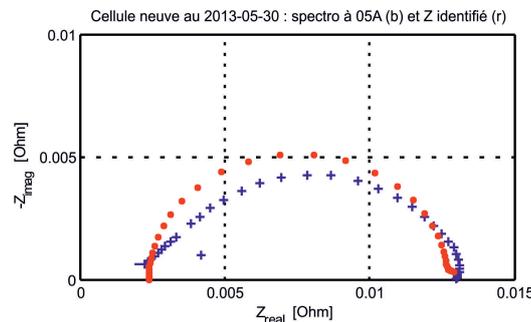


FIGURE 3.6 – Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre entier par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d'impédance autour de 5A

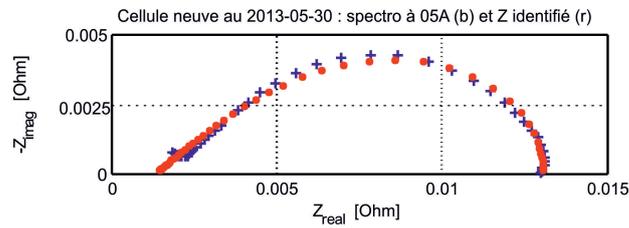


FIGURE 3.7 – Résultats d’identification fréquentielle du modèle d’ordre fractionnaire par optimisation déterministe, initialisée à zéro, pour une spectroscopie d’impédance autour de 05A

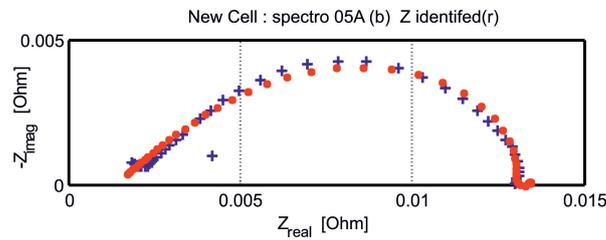


FIGURE 3.8 – Résultats d’identification fréquentielle du modèle d’ordre fractionnaire par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d’impédance autour de 05A

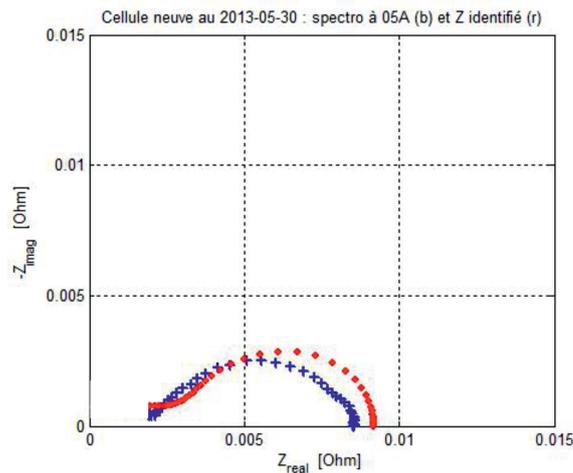


FIGURE 3.9 – Résultats d’identification fréquentielle du modèle d’ordre entier par algorithme génétique seul pour une spectroscopie d’impédance autour de 10A

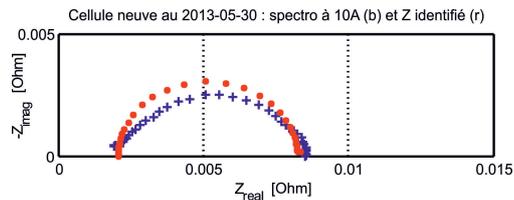


FIGURE 3.10 – Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre entier par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d'impédance autour de 10A

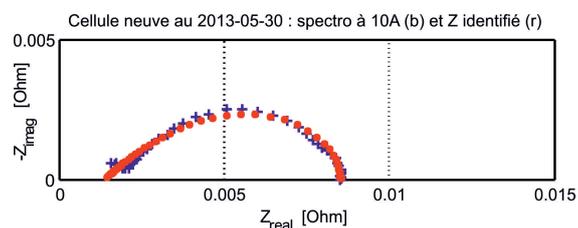


FIGURE 3.11 – Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre fractionnaire par optimisation déterministe, initialisée à zéro, pour une spectroscopie d'impédance autour de 10A

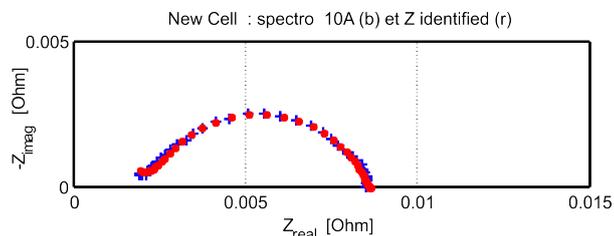


FIGURE 3.12 – Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre fractionnaire par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d'impédance autour de 10A

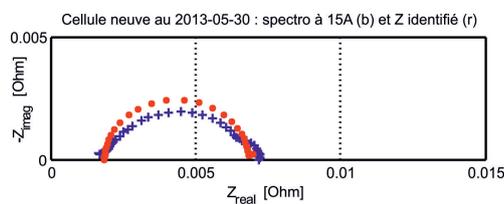


FIGURE 3.13 – Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre entier par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d'impédance autour de 15A

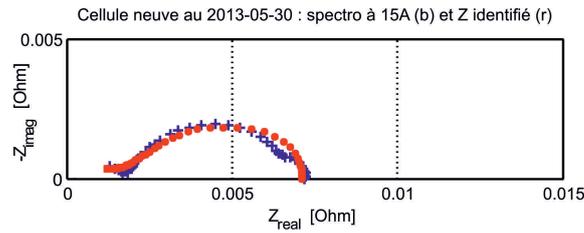


FIGURE 3.14 – Résultats d’identification fréquentielle du modèle d’ordre fractionnaire par optimisation déterministe, initialisée à zéro, pour une spectroscopie d’impédance autour de 15A

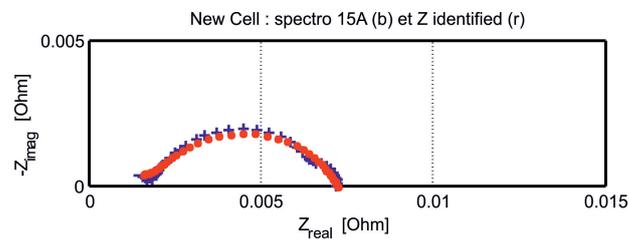


FIGURE 3.15 – Résultats d’identification fréquentielle du modèle d’ordre fractionnaire par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d’impédance autour de 15A

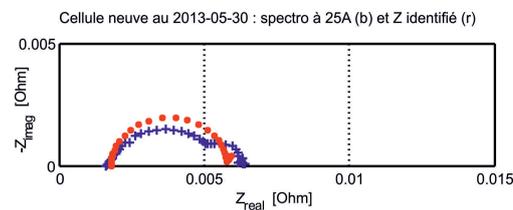


FIGURE 3.16 – Résultats d’identification fréquentielle du modèle d’ordre entier par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d’impédance autour de 25A

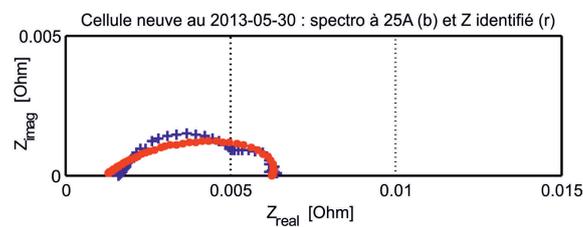


FIGURE 3.17 – Résultats d’identification fréquentielle du modèle d’ordre fractionnaire par optimisation déterministe, initialisée à zéro, pour une spectroscopie d’impédance autour de 25A

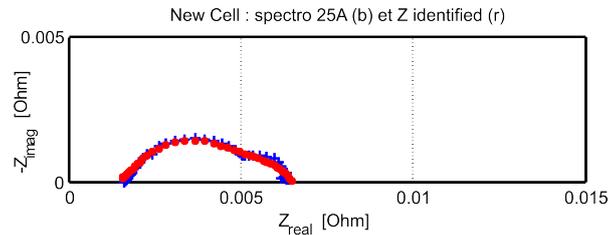


FIGURE 3.18 – Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre fractionnaire par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d'impédance autour de 25A

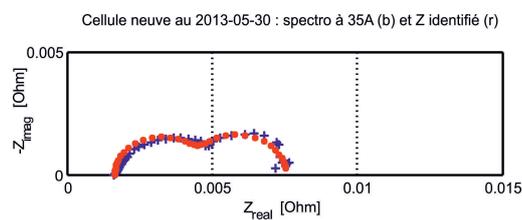


FIGURE 3.19 – Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre entier par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d'impédance autour de 35A

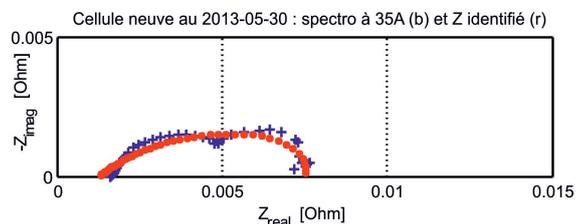


FIGURE 3.20 – Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre fractionnaire par optimisation déterministe, initialisée à zéro, pour une spectroscopie d'impédance autour de 35A

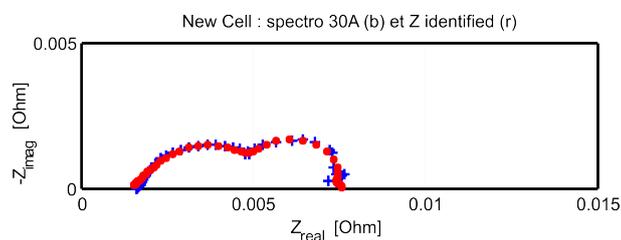


FIGURE 3.21 – Résultats d'identification fréquentielle du modèle d'ordre fractionnaire par algorithme génétique et optimisation déterministe pour une spectroscopie d'impédance autour de 35A

La comparaison des trois spectre identifiés pour chaque point montre que le modèle d'ordre fractionnaire est plus proche du comportement réel d'une cellule de PEMFC que le modèle d'ordre entier. Les figures 3.7, 3.11, 3.14, 3.17, 3.20 montrent que l'initialisation « aveugle » de l'algorithme d'identification fréquentielle conduit à une identification moins efficace que la stratégie d'identification séquentielle, se fondant sur une initialisation ciblée. la figure 3.9 montre que l'optimisation déterministe en série après l'algorithme génétique, améliore le résultat de celui-ci.

Les résultats présentés en figures 3.8, 3.12, 3.15, 3.18, 3.21 montrent que le spectre d'impédance identifié correspond nettement mieux que précédemment au spectre d'impédance expérimentale. Il est à noter qu'une bonne correspondance dans le plan de Nyquist nécessite non seulement que les deux lieux soient aussi proches que possible, mais aussi que pour les deux points $H(j\omega)$ et $F(j\omega)$, les pulsations ω soient identiques. Sur les lieux obtenus, les points expérimentaux et identifiés correspondent également en fréquence.

L'augmentation du courant fait apparaître un phénomène en basses fréquences dû aux transports de matière dans la GDL. En effet, l'augmentation du courant implique une plus grande consommation de réactifs, entraînant une production d'eau plus importante, d'où l'apparition du phénomène d'engorgement. Ceci se traduit par l'augmentation de la taille du lobe basses fréquences du spectre d'impédance. Le modèle arrive à reproduire correctement ce phénomène et serait ainsi bien adapté pour d'éventuels diagnostics.

Le modèle identifié en utilisant un algorithme génétique associé à une optimisation déterministe a été testé et validé en utilisant comme entrée un même courant de type SBPA imposé à la cellule de pile. La sortie en tension simulée par le modèle identifié a été comparée à la tension expérimentale délivrée en sortie de pile en réponse à l'excitation SBPA. Le modèle identifié à partir des spectroscopies d'impédance arrive à reproduire la réponse de la pile à une excitation SBPA.

Les signaux d'entrée et sortie sont présentés en figure 3.22 et 3.23 :

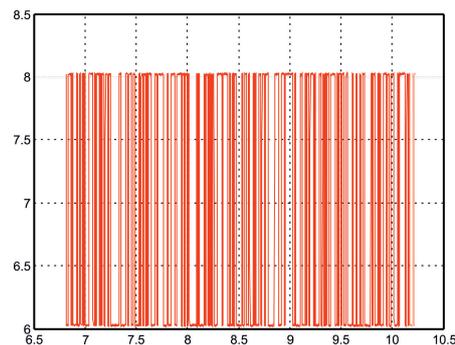


FIGURE 3.22 – Courant de type SBPA d'amplitude 1[A] autour d'un courant de polarisation de 7[A]

Une des raisons possibles de l'erreur d'estimation observée en figure 3.24 pourrait être du fait que la spectroscopie d'impédance et les expérimentations avec des

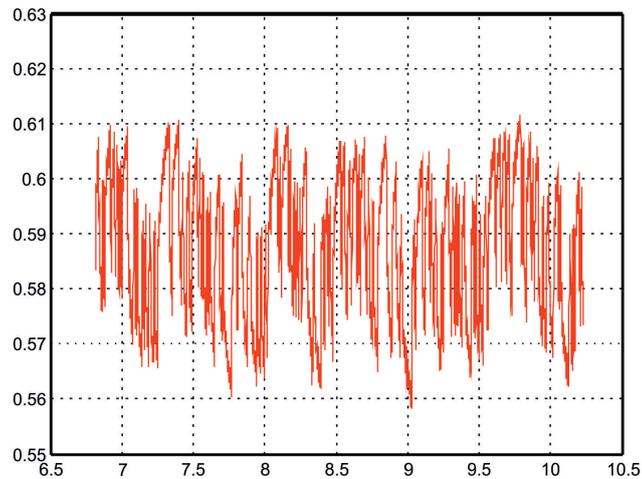


FIGURE 3.23 – Réponse en tension de la cellule de PEMFC à une excitation en courant de type SBPA d'amplitude 1[A] autour d'un courant de polarisation de 7[A]

excitations SBPA ont été réalisées à des moments différents (deux jours d'écart), ce qui peut conduire à un changement de l'état interne de la pile.

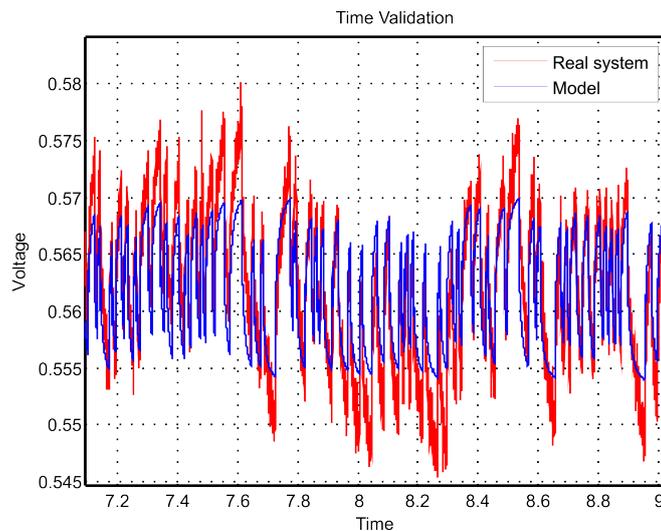


FIGURE 3.24 – Validation temporelle du modèle identifié par l'algorithme d'identification fréquentielle

A partir de ces résultats, on peut conclure que :

- La stratégie d'optimisation, présentée pour identifier les paramètres de la fonction de transfert d'ordre fractionnaire, conduit, au regard de l'analyse des différentes impédances obtenues au moyen des modèles identifiés, à des modèles pertinents aptes à reproduire le comportement de la pile.
- Cette méthode étant sensible à son initialisation, une phase permettant de définir un vecteur de paramètres initiaux peut permettre de gagner en per-

- formances. Dans ce contexte, une première optimisation par algorithmes génétiques, a été utilisée pour initialiser l'algorithme d'identification.
- Les ordres de dérivation ont été déduits en utilisant une approximation en série de l'impédance de Warburg.
 - La méthode d'identification a porté sur les coefficients des opérateurs de dérivation.
 - Les tracés effectués montrent que les modèles identifiés par ce procédé permettent de reproduire le spectre de l'impédance expérimental de la pile.
 - Les coefficients estimés sont des combinaisons des paramètres physiques de la pile et non pas les paramètres physiques eux mêmes.
 - Cette méthode nécessite une connaissance préalable des ordres de dérivation et peut être sensible à son initialisation, mais conduit à de bien meilleurs résultats que les méthodes « boîtes noires » évaluées, c'est à dire sans connaissance préalable des ordres de dérivations.
 - Cette méthode d'identification fréquentielle a permis de montrer que le modèle d'ordre fractionnaire est bien adapté pour décrire le comportement d'une cellule de pile à combustible en utilisant un nombre de paramètres réduits.
 - Ce modèle sera utilisé, dans la suite, en diagnostic hors ligne et en ligne afin d'évaluer la déviation entre le comportement de la cellule et le comportement nominal. En effet, l'évolution des paramètres significatifs d'un noyage ou assèchement de la pile seront surveillés et comparés à leur valeur en fonctionnement nominal afin de détecter ces éventuelles dégradations. Il est aussi possible de suivre l'évolution du spectre de la pile reproduit par le modèle identifié par rapport au spectre d'impédance en fonctionnement normal.

3.3 Identification temporelle

3.3.1 Identification paramétrique du modèle d'ordre entier par moindres carrés

Les paramètres du modèle d'ordre entier ont été identifiés par la méthode des moindres carrés. Le modèle utilisé dans ce cas est le modèle d'ordre entier donné en 2.6 obtenu à partir de la linéarisation du modèle dynamique fort signal présenté au chapitre 2. On obtient un circuit électrique de type RC dont l'impédance totale est donnée par la fonction de transfert suivante :

$$Z = \frac{(R_m + R_t + R_d) + (R_m R_t C_{dc} + R_m R_d C_d + R_m R_d C_{dc} + R_t R_d C_{dc} + R_t R_d C_d) s + (R_m R_t R_d C_d C_{dc}) s^2}{1 + (R_m R_t R_d C_d C_{dc}) s + (R_t R_d C_d C_{dc}) s^2}$$

le modèle d'impédance est de la forme :

$$Z = \frac{b_0 + b_1 s + b_2 s^2}{1 + a_1 s + a_2 s^2}$$

avec :

$$\begin{cases} a_0 = 1 \\ a_1 = R_t C_{dc} + R_d C_d + R_d C_{dc} \\ a_2 = R_t R_d C_d C_{dc} \\ b_0 = R_m + R_t + R_d \\ b_1 = R_m R_t C_{dc} + R_m R_d C_d + R_m R_d C_{dc} + R_t R_d C_{dc} + R_t R_d C_d \\ b_2 = R_m R_t R_d C_d C_{dc} \end{cases}$$

Pour l'identification de ce modèle il a été utilisé, l'algorithme des moindres carrés pour lequel :

$$\begin{cases} y(t) = \frac{q^{-d}B(q^{-1})}{A(q^{-1})}u(t) \\ A(q^{-1}) = 1 + a_1q^{-1} + \dots + a_nq^{-n} \text{ (ici, } n = 2) \\ B(q^{-1}) = b_1q^{-1} + \dots + b_nq^{-n} \text{ (ici, } n = 2) \\ \theta^T = [a_1 \dots a_n \ b_1 \dots b_n] \\ \Phi^T = [-y(t) \dots -y(t-n+1) \ u(t-d) \dots u(t-d-m+1)] \end{cases}$$

Il est à noter que les paramètres du modèle discret et du modèle à temps continu ne sont pas identiques.

Le vecteur des paramètres suivant, est estimé par la méthode des moindres carrés classique.

$$\theta^T = [a_1 \ a_2 \ b_0 \ b_1 \ b_2] \quad (3.14)$$

Les résultats de cette identification seront donnés dans la suite de ce chapitre. L'identification du modèle fractionnaire par la même méthode adaptée aux modèles d'ordre fractionnaire sera présentée dans la section suivante. Les résultats des deux identifications du modèle d'ordres entiers et du modèle d'ordres fractionnaires seront ensuite présentés.

3.3.2 Identification paramétrique du modèle d'ordre fractionnaire par moindres carrés fractionnaires

Cette section aborde le problème de l'identification paramétrique d'un modèle d'ordre fractionnaire. La méthode utilisée est fondée sur la méthode des moindres carrés adaptée aux modèles d'ordre non entiers. Elle a été développée par CRONE-IMS-Bordeaux, dans [Oustaloup 1983], [Malti 2003], [Victor 2010], [Cois 2002], [Le Lay 1998].

Par exemple, [Benchellal 2006] modélise les transferts de chaleur par diffusion thermique au moyen d'un modèle d'ordre fractionnaire. Afin de le simuler, il utilise des opérateurs d'intégration fractionnaire dont le comportement agit uniquement sur une bande spectrale limitée. Une approximation du système d'ordre fractionnaire est proposée, fondée sur des considérations fréquentielles déduites de l'analyse

du problème de diffusion. Une solution pour la modélisation et l'identification des systèmes de diffusion consiste à approcher le phénomène en utilisant un modèle où les ordres sont fractionnaires, multiples entiers de 0,5. Un modèle de type représentation d'état est ensuite présenté et une méthode d'estimation paramétrique à erreur de sortie est utilisée.

[Battaglia 2000] modélise le comportement thermique par un modèle d'ordre fractionnaire, identifié par la méthode des moindres carrés linéaires. Les coefficients des dérivées d'ordre fractionnaire ont pu être identifiés après avoir remplacé celles-ci par leur expression discrète.

[Victor 2010], [Cois 2002] présentent différentes méthodes d'identification hors ligne et en ligne des modèles d'ordres fractionnaires. Nous nous fondons sur ces travaux afin d'identifier le modèle d'ordres fractionnaires.

Dans le cas d'un modèle d'ordre entier, les ordres de dérivation sont implicitement distribués selon un pas unitaire entre deux ordres successifs. Les méthodes d'identification classiques, utilisées dans le cas de systèmes linéaires, n'estiment que les coefficients de l'équation différentielle. Cependant, dans le cas des modèles d'ordre fractionnaire, les ordres de dérivation peuvent être des entiers ou des fractions, pas forcément distribués selon une logique connue. Il est donc également nécessaire d'estimer les ordres de dérivation en plus des coefficients de dérivation. Trois stratégies d'identification peuvent être utilisées :

- La première consiste à avoir une connaissance préalable des ordres de dérivation et donc de n'estimer que les coefficients des opérateurs dérivés, par exemple par la méthode des moindres carrés.
- La deuxième approche consiste à estimer les coefficients et les ordres des opérateurs dérivés, par des algorithmes non linéaires.
- La troisième méthode estime les coefficients des opérateurs dérivés et un seul ordre de dérivation nommé « Ordre fractionnaire commensurable », tels que tous les autres ordres de dérivation soient des multiples entiers de l'ordre commensurable.

Le modèle d'ordre fractionnaire développé avec les équations de la physique permet d'avoir une connaissance a priori sur les ordres de dérivation. L'identification sera donc réalisée selon le premier cas. La méthode des moindres carrés adaptée aux modèles d'ordre fractionnaire est utilisée pour estimer les paramètres du modèle.

Un modèle d'ordre non entier décrit par une équation aux dérivées partielles, où les ordres de dérivation sont des nombres réels, est donné par :

$$\sum_{l=0}^L a_l D^{n_{a_l}} y(t) = \sum_{m=0}^M b_m D^{n_{b_m}} u(t) \quad (3.15)$$

avec : $a_0 = 1$ par convention.

$$\begin{cases} 0 < n_{a_1} < n_{a_2} < \dots < n_{a_N} \\ 0 \leq n_{b_1} < n_{b_2} \dots < n_{b_m} \end{cases}$$

et

n_{a_l}, n_{b_m} : nombres réels positifs, entier ou non entier (fraction) et supposés connus.

a_l, b_m : nombres réels positifs, entier ou non entier (fraction) et supposés connus.

D^v est un opérateur de dérivation fractionnaire généralisée, défini par Riemann et Liouville comme une dérivée entière d'ordre $m = [v] + 1$ d'une intégrale d'ordre non entier [Cois 2002]

$$D^v x(t) = \frac{1}{\Gamma(m-v)} \left(\frac{d}{dt} \right)^m \left(\int_0^t \frac{x(\tau) d\tau}{(t-\tau)^{1-(m-v)}} \right)$$

La relation 3.15 est un modèle à temps continu. Or, la mise en œuvre de la méthode d'identification est réalisée en temps discret. Ainsi, le procédé d'identification est composé de quatre parties :

- discrétisation du modèle fractionnaire à temps continu,
 - formulation linéaire, pour l'identification paramétrique, du modèle par un changement de variables,
 - estimation des nouveaux paramètres en utilisant la méthode des moindres carrés,
 - retour aux paramètres initiaux en inversant le changement de variable initial.
- a/- Discrétisation du modèle d'ordre fractionnaire :

La relation 3.15 est discrétisée en se fondant sur une approximation de Grünwald correspondant à l'approximation de la dérivée d'ordre fractionnaire donnée par 3.16

$$D^n f(Kh) = \frac{1}{h^n} \sum_{k=0}^K (-1)^k C_n^k f((K-k)h) \quad (3.16)$$

où h est la période d'échantillonnage et C_n^k est donné pour tout entier $k > 0$ par :

$$C_n^k = \binom{n}{k} = \frac{n(n-1)(n-2)\cdots(n-k+1)}{k!}$$

$C_n^k = 1$ pour $k = 0$

Le modèle à temps continu est décrit par 3.15 avec $a_0 = 1$, ce choix conventionnel ne modifie en rien le problème posé.

Dans ce qui suit, par souci de simplification des notations, les signaux échantillonnés à la période h seront notés $x[K-k] = x((K-k)h)$

Après discrétisation par l'approximation de Grünwald, le modèle discret est donné par :

$$\sum_{l=0}^L \frac{a_l}{h^{n_{a_l}}} \sum_{k=0}^K (-1)^k C_{n_{a_l}}^k y[K-k] = \sum_{m=0}^M \frac{b_m}{h^{n_{b_m}}} \sum_{k=0}^K (-1)^k C_{n_{b_m}}^k u[K-k] \quad (3.17)$$

94 Chapitre 3. Identification paramétrique et résultats expérimentaux

L'étape suivante consiste à exprimer la sortie du modèle en fonction des entrées et des sorties précédentes. Cette formulation permet de définir l'identification du modèle fractionnaire comme un problème d'identification d'un modèle linéaire. La relation 3.17 peut être écrite comme :

$$\sum_{l=0}^L \frac{a_l}{h^{n_{a_l}}} \left[y(Kh) + \sum_{k=1}^K (-1)^k C_{n_{a_l}}^k y[K-k] \right] = \sum_{m=0}^M \frac{b_m}{h^{n_{b_m}}} \sum_{k=0}^K (-1)^k C_{n_{b_m}}^k u[K-k]$$

avec $y(0) = 0$ et $C_{n_{a_0}}^0 = 1$. En isolant le terme $y[K]$, on peut écrire :

$$y[K] = - \frac{\sum_{l=0}^L \frac{a_l}{h^{n_{a_l}}} \left[\sum_{k=1}^K (-1)^k C_{n_{a_l}}^k y[K-k] \right]}{\sum_{l=0}^L \frac{a_l}{h^{n_{a_l}}}} + \frac{\sum_{m=0}^M \frac{b_m}{h^{n_{b_m}}} \sum_{k=0}^K (-1)^k C_{n_{b_m}}^k u[K-k]}{\sum_{l=0}^L \frac{a_l}{h^{n_{a_l}}}}$$

b/- Cette relation est non linéaire par rapport aux paramètres. Une forme linéaire peut être obtenue en utilisant un changement de variables et en définissant un nouveau jeu de paramètres : $\theta_r = (a'_0, \dots, a'_L, b'_0, \dots, b'_M)$.

Le modèle peut être réécrit comme suit :

$$y[K] = - \sum_{l=0}^L a'_l Y_l[K] + \sum_{m=0}^M b'_m U_m[K]$$

où :

$$a'_l = \frac{a_l}{\sum_{l=0}^L \frac{a_l}{h^{n_{a_l}}}} \quad ; \quad b'_m = \frac{b_m}{\sum_{l=0}^L \frac{a_l}{h^{n_{a_l}}}}$$

et

$$Y_l[K] = \sum_{k=1}^K (-1)^k C_{n_{a_l}}^k y[K-k]$$

$$U_m[K] = \sum_{k=0}^K (-1)^k C_{n_{b_m}}^k u[K-k]$$

avec $0 \leq l \leq L$, $0 \leq m \leq M$

$$\sum_{l=0}^L a'_l = 1 \tag{3.18}$$

c/- Estimation des paramètres

Le nouveau jeu de paramètres $\hat{\theta}_r = (\hat{a}'_0, \dots, \hat{a}'_L, \hat{b}'_0, \dots, \hat{b}'_M)$ est estimé à partir de la contrainte 3.18 qui devient :

$$a'_0 = 1 - \sum_{l=1}^L a'_l$$

En se fondant sur cette contrainte, on peut exprimer la sortie du modèle linéairement par rapport au vecteur des paramètres $\hat{\theta}_r$

$$\begin{aligned} \hat{y}[K, \hat{\theta}_r] &= -\hat{a}'_0 Y_0[K] - \sum_{l=1}^L \hat{a}'_l Y_l[K] + \sum_{m=0}^M \hat{b}'_m U_m[K] = \\ &= -\left(1 - \sum_{l=1}^L \hat{a}'_l\right) Y_0[K] - \sum_{l=1}^L \hat{a}'_l Y_l[K] + \sum_{m=0}^M \hat{b}'_m U_m[K] = \\ &= -Y_0[K] - \sum_{l=1}^L \hat{a}'_l (Y_l[K] - Y_0[K]) + \sum_{m=0}^M \hat{b}'_m U_m[K] \end{aligned}$$

Pour N points de mesures entre Kh et $(K+N)h$ l'équation matricielle linéaire suivante est donnée par la forme « classique » suivante, comparable à celle des systèmes linéaires :

$$\hat{Y}(\hat{\theta}_r) = -Y_0 + \varphi \hat{\theta}_r$$

où :

$$\varphi = \begin{bmatrix} -Y_1[K] + Y_0[K] & \cdots & -Y_L[K] + Y_0[K] & U_0[K] & \cdots & U_M[K] \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ -Y_1[K+N] + Y_0[K+N] & \cdots & -Y_L[K+N] + Y_0[K+N] & U_0[K+N] & \cdots & U_M[K+N] \end{bmatrix}$$

Le problème d'estimation consiste à rechercher un vecteur de paramètre optimal $\hat{\theta}_r$ en utilisant la méthode des moindres carrés, dont la solution est donnée par :

$$\hat{\theta}_{r_{opt}} = (\varphi^T \varphi)^{-1} \varphi^T (Y + Y_0)$$

d/- Inversion du changement de variable

Les paramètres initiaux a_l de l'équation différentielle 3.15 sont obtenus, à partir des paramètres estimés, en résolvant le système linéaire suivant (32) :

$$\begin{bmatrix} (a'_1 - 1)h^{-n_{a1}} & a'_1 h^{-n_{a2}} & \cdots & a'_1 h^{-n_{aL}} \\ a'_2 h^{-n_{a1}} & (a'_2 - 1)h^{-n_{a2}} & \cdots & a'_2 h^{-n_{aL}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a'_L h^{-n_{a1}} & a'_L h^{-n_{a2}} & \cdots & (a'_L - 1)h^{-n_{aL}} \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_L \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -a'_1 h^{-n_{a0}} \\ -a'_2 h^{-n_{a0}} \\ \vdots \\ -a'_L h^{-n_{a0}} \end{bmatrix}$$

Les coefficients b_m seront exprimés, par utilisation immédiate de leur définition, comme suit :

$$b_m = b'_m \sum_{l=0}^L a_l h^{n_{b_m} - n_{a_l}}$$

A partir de la connaissance a priori des ordres de dérivation, les coefficients peuvent ainsi être estimés par cette méthode.

3.3.3 Comparaison des résultats

La mise en œuvre de cette méthode a permis d'obtenir des résultats d'identification du modèle d'ordre fractionnaire. Ces résultats sont comparés dans la suite à ceux obtenus par identification du modèle d'ordre entier en utilisant la méthode des moindres carrés classique.

- Les mesures utilisées pour identifier les paramètres du modèle ont été effectuées au GeePs sur une cellule unique de pile à combustible PEM de surface active de 100 cm^2 , d'une densité de courant de $0,5 \text{ [A/cm}^2]$. La pile à combustible fonctionne avec anode ouverte. Elle est alimentée avec des débits d'air et d'hydrogène constants.
- Le signal d'entrée utilisé est une séquence SBPA de longueur 1023, et d'amplitude $\delta I = 1 \text{ [A]}$, appliquée autour d'un courant de polarisation $I_0 = 7 \text{ [A]}$. Les mesures sont effectuées sur la tension délivrée par la cellule.
- Les figures 3.25 et 3.26 montrent respectivement les résultats des simulations obtenus avec les modèles identifiés, d'ordre entier et d'ordre fractionnaire. Pour cette analyse, ces résultats ont été obtenus en utilisant une séquence de courant différente de celle utilisée pour l'identification. La tension obtenue est comparée à celle relevée expérimentalement.

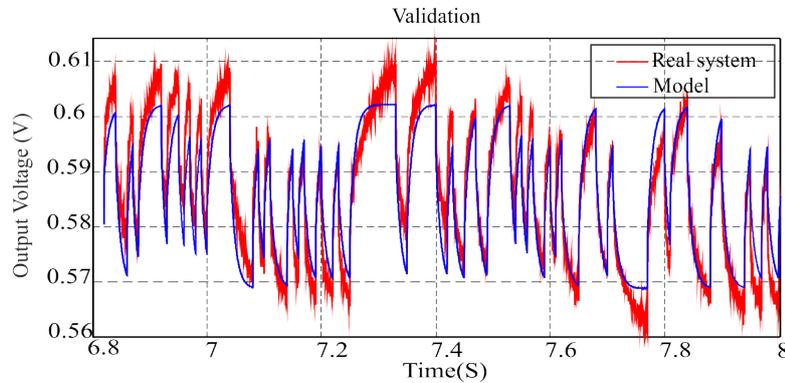


FIGURE 3.25 – Résultats de simulation du modèle d'ordre entier identifié par la méthode des moindres carrés : avec entrée de type SPBA, courant nominal $I_0 = 7 \text{ [A]}$, perturbation : $\delta I = 1 \text{ [A]}$

La figure 3.27 montre les erreurs d'estimation issues de la simulation avec les modèles d'ordre entier et d'ordre fractionnaire identifiés. L'erreur du modèle d'ordre fractionnaire est environ inférieure de moitié à celle du modèle d'ordre entier pour des signaux d'excitation SBPA d'amplitude $\delta I = 1 \text{ [A]}$, autour d'un courant de polarisation $I_{avr} = 7 \text{ [A]}$ ainsi que les mesures de réponse en tension de la pile.

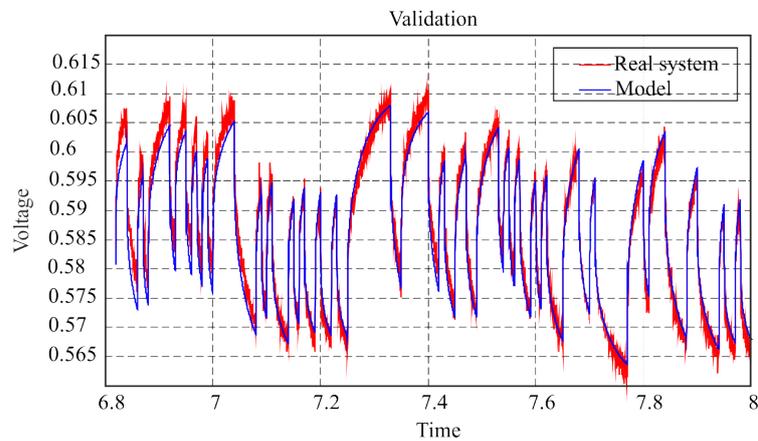


FIGURE 3.26 – Résultats de simulation du modèle d'ordre fractionnaire identifié par la méthode des moindres carrés adaptée aux systèmes d'ordre non entier : avec entrée de type SPBA, courant nominal $I_0 = 7[A]$, perturbation : $\delta I = 1[A]$

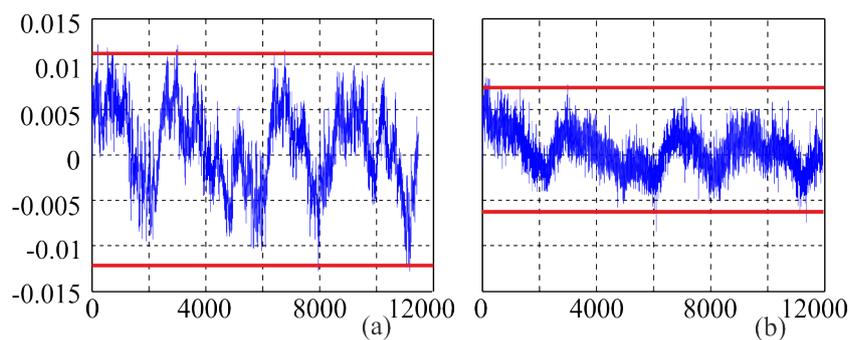


FIGURE 3.27 – Erreur d'estimation : (a) avec modèle d'ordre entier (b) avec modèle d'ordre fractionnaire

3.3.3.1 Stratégie d'initialisation de l'algorithme d'identification fréquentielle : initialisation par vecteur identifié par la méthode des moindres carrés

Le vecteur des paramètres identifié à partir de MC adaptés aux modèles d'ordre fractionnaire a été utilisé comme connaissance a priori afin d'initialiser l'algorithme d'identification fréquentielle. Les points de fonctionnement choisis dans les deux cas sont identiques afin d'éviter de fausser les résultats. Néanmoins les deux types de mesures : temporelle (tension/courant SBPA) et fréquentielle (spectroscopie d'impédance), ont été effectués à deux jours d'intervalle. Ce qui implique que l'état interne ait pu évoluer entre les deux séries de mesures.

La figure 3.28 présente le principe de la stratégie d'identification fréquentielle.

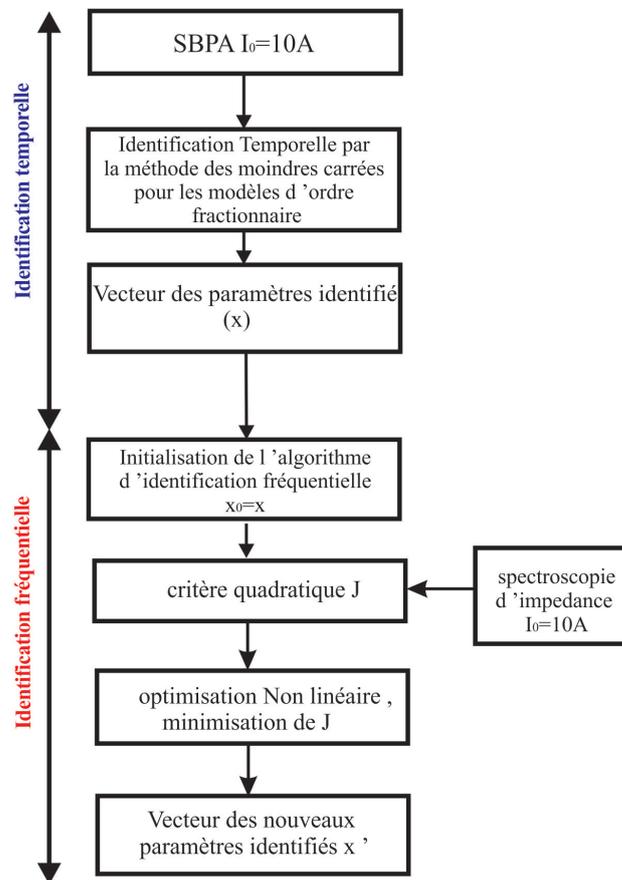


FIGURE 3.28 – Algorithme d'identification fréquentielle

Les figures suivantes présentent les résultats de l'identification fréquentielle pour des SIE réalisées autour de $I_0 = 15A$, $I_0 = 10A$ et $I_0 = 5A$.

Le vecteur des paramètres, précédemment identifié à partir de données expérimentales temporelles par la méthode des moindres carrés adaptée aux modèles d'ordre fractionnaire a été utilisé comme initialisation de l'algorithme d'optimisa-

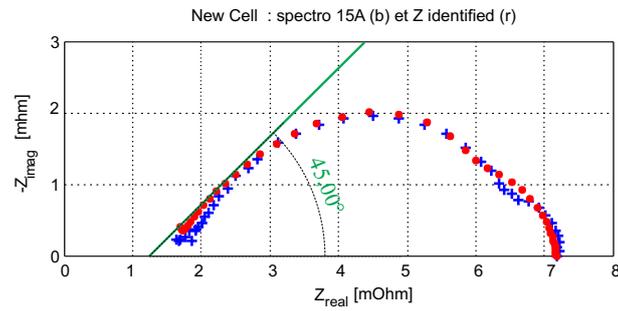


FIGURE 3.29 – Résultats de l'identification fréquentielle obtenus par optimisation avec initialisation à partir du vecteur des paramètres identifiés par les MC, SIE $I_0 = 15A$

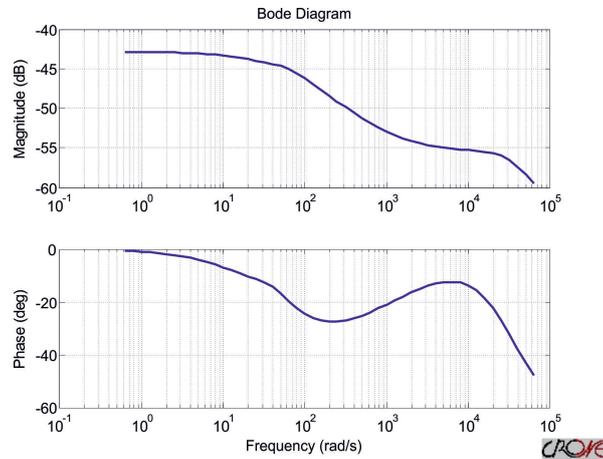


FIGURE 3.30 – Tracé du diagramme de Bode de l'impédance d'ordre fractionnaire identifiée par optimisation avec initialisation à partir du vecteur des paramètres identifiés par les MC, SIE $I_0 = 15A$

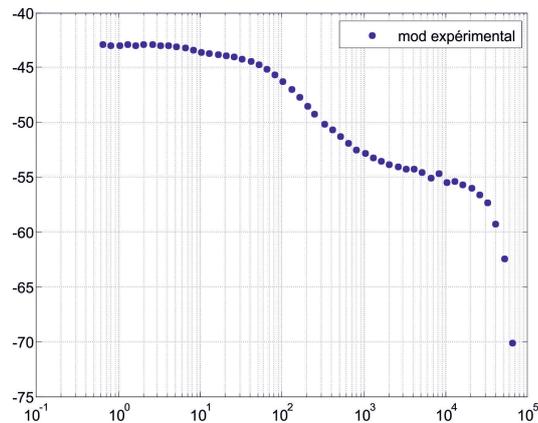


FIGURE 3.31 – Tracé du diagramme de Bode de l'impédance expérimentale obtenu pour une SIE $I_0 = 15A$

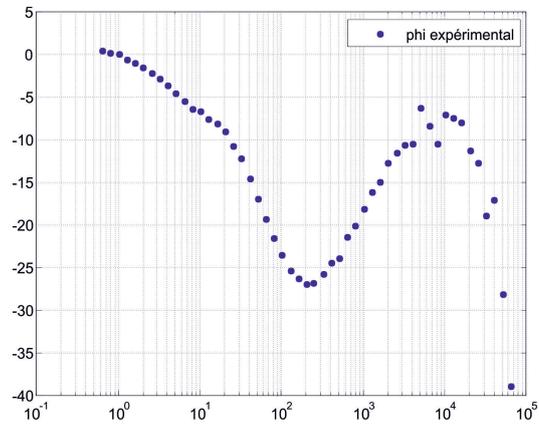


FIGURE 3.32 – Tracé du diagramme de Bode de l'impédance expérimentale obtenu pour une SIE $I_0 = 15A$

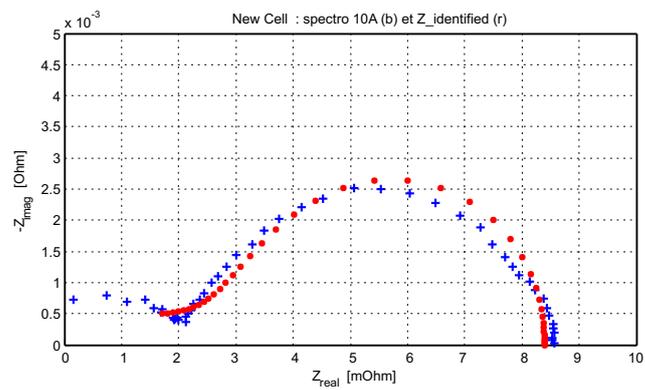


FIGURE 3.33 – Résultats de l'identification fréquentielle obtenus par optimisation avec initialisation à partir du vecteur des paramètres identifiés par les MC, SIE $I_0 = 10A$

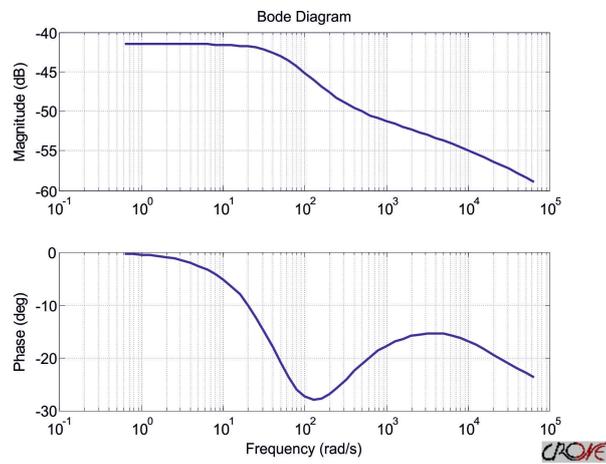


FIGURE 3.34 – Tracé du diagramme de Bode de l'impédance d'ordre fractionnaire identifiée par optimisation avec initialisation à partir du vecteur des paramètres identifiés par les MC, SIE $I_0 = 10A$

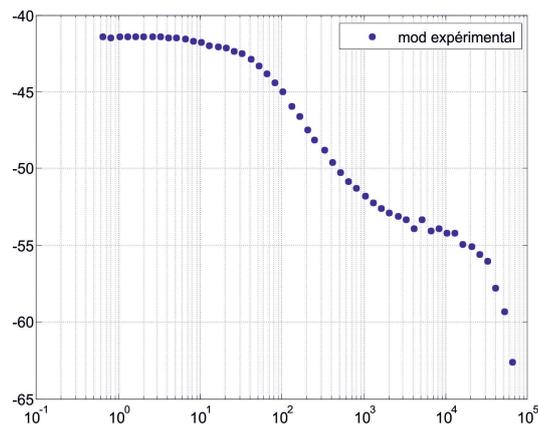


FIGURE 3.35 – Tracé du module de l'impédance expérimentale obtenu pour une SIE $I_0 = 10A$ sur le diagramme de Bode

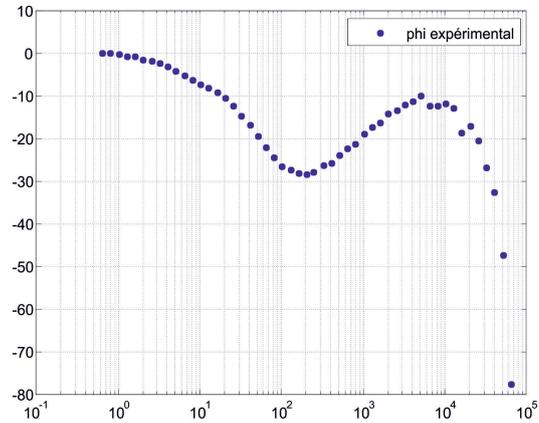


FIGURE 3.36 – Tracé de la phase de l'impédance expérimentale obtenu pour une SIE $I_0 = 10A$ sur le diagramme de Bode

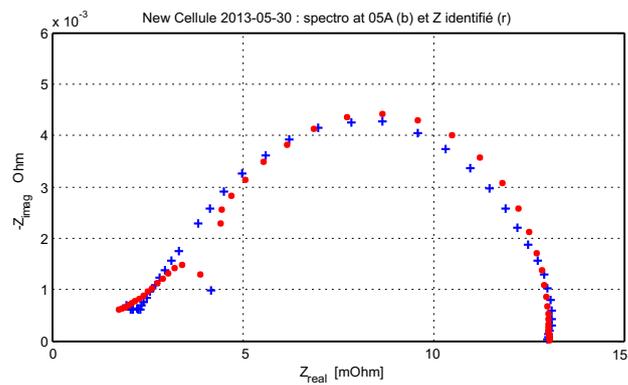


FIGURE 3.37 – Résultats de l'identification fréquentielle obtenus par optimisation avec initialisation à partir du vecteur des paramètres identifiés par les MC, SIE $I_0 = 05A$

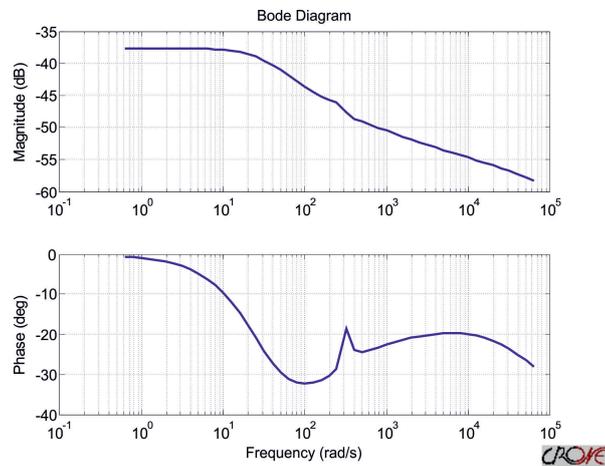


FIGURE 3.38 – Tracé du diagramme de Bode de l'impédance d'ordre fractionnaire identifiée par optimisation avec initialisation à partir du vecteur des paramètres identifiés par les MC, SIE $I_0 = 05A$

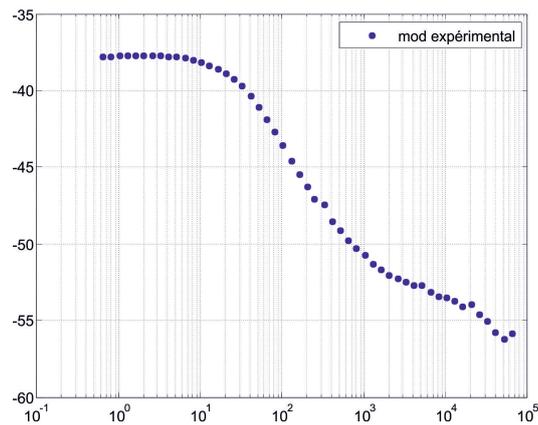


FIGURE 3.39 – Tracé du module de l'impédance expérimentale obtenu pour une SIE $I_0 = 05A$ sur le diagramme de Bode

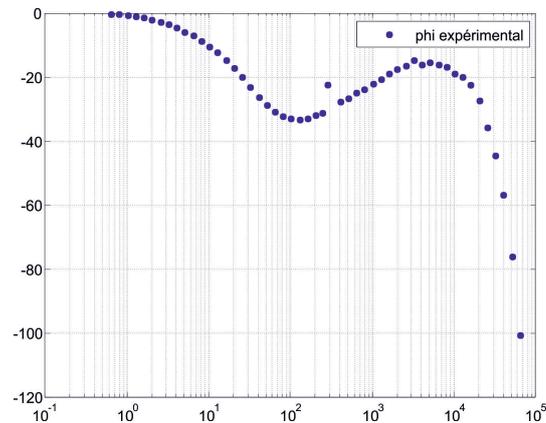


FIGURE 3.40 – Tracé de la phase de l'impédance expérimentale obtenu pour une SIE $I_0 = 5A$ sur le diagramme de Bode

tion pour l'identification fréquentielle de la pile. Comme précédemment, les ordres de dérivation ont été déduits de l'approximation par un développement en série de l'impédance de Warburg. La méthode d'identification présentée en figure 3.28 a ensuite été utilisée pour estimer les coefficients des opérateurs de dérivation. Les analyses effectuées montrent que l'impédance obtenue au moyen du modèle identifiée par ce procédé arrive à reproduire le spectre d'impédance expérimental. Comme dans le cas précédent, l'initialisation par le vecteur des paramètres connus a amélioré l'identification du spectre d'impédance.

Cette identification donne des résultats légèrement moins précis que l'identification fréquentielle précédente. En effet, les données temporelles expérimentales utilisées pour identifier le vecteur des paramètres servant à initialiser l'algorithme d'optimisation ne correspondent pas aux mêmes conditions que celles pour acquérir les données fréquentielles expérimentales utilisées pour la phase d'optimisation directe. Contrairement à la stratégie d'optimisation fréquentielle précédente, où les données expérimentales utilisées étaient identiques pour l'algorithme génétique et l'optimisation déterministe. Néanmoins les résultats obtenus par cette méthode présentés en figure 3.37, 3.33 et 3.29 restent satisfaisants et au moyen des modèles identifiés, il est possible de reproduire correctement l'impédance expérimentale de la cellule de pile.

L'identification fréquentielle hors ligne nous a permis de montrer que modèle d'ordre fractionnaire est capable de décrire fidèlement le comportement d'une cellule de PàC. L'identification temporelle hors ligne a permis de conclure quant à la pertinence du modèle d'ordre fractionnaire par rapport au modèle d'ordre entier. Elle représente aussi un outil efficace pour des diagnostics ponctuels hors ligne (par exemple pour les phases de maintenance ou en mode « garage » pour une analyse a posteriori). Afin de pouvoir établir un diagnostic en temps réel de l'état de fonctionnement de la pile, une méthode d'identification en ligne sera testée dans la suite de ce chapitre. Elle constituera l'outil de base du diagnostic en ligne.

3.4 Identification temporelle en ligne

3.4.1 Identification paramétrique en ligne du modèle d'ordre entier

3.4.1.1 Moindres Carrés récursifs

Avant d'identifier le modèle fractionnaire, une première identification en utilisant le modèle d'ordre entier est testée. Les résultats de cette identification serviront de référence de comparaison afin de juger de la pertinence des résultats de d'identification du modèle d'ordre fractionnaire. Le modèle d'ordre entier à identifier est le modèle continu.

Le modèle s'écrit :

$$(b_0 + b_1 s + b_2 s^2) U(s) = (a_0 + a_1 s + a_2 s^2) Y(s)$$

A conditions initiale nulles, il est donné par l'équation suivante en temps continu :

$$b_0 u(t) + b_1 \dot{u}(t) + b_2 \ddot{u}(t) = a_0 y(t) + a_1 \dot{y}(t) + a_2 \ddot{y}(t) \quad (3.19)$$

Or, la discrétisation a une incidence considérable sur l'estimation des paramètres. La relation de récurrence entre l'entrée et la sortie est nécessaire afin de pouvoir utiliser l'algorithme des moindres carrés récursifs.

Le modèle a été discrétisé en utilisant la relation d'Euler donnée par :

$$\begin{cases} \dot{u}(k) \approx \frac{u(k+1)-u(k)}{h} \\ \ddot{u}(k) \approx \frac{\dot{u}(k+1)-\dot{u}(k)}{h} = \frac{1}{h^2} [(u(k+2) - u(k+1)) - (u(k+1) - u(k))] \end{cases} \quad (3.20)$$

Où h est la période d'échantillonnage. En remplaçant l'équation 3.20 dans 3.19, on obtient le modèle suivant :

$$\begin{aligned} y(k+1) + (-2 + h \frac{a_1}{a_2}) y(k) + (1 - h \frac{a_1}{a_2} + h^2 \frac{1}{a_2}) y(k-1) = \\ \frac{b_2}{a_2} u(k+1) + (-2 \frac{b_2}{a_2} + h \frac{b_1}{a_2}) u(k) + (\frac{b_2}{a_2} - h \frac{b_1}{a_2} + h^2 \frac{b_0}{a_2}) u(k-1). \end{aligned} \quad (3.21)$$

Cette dernière relation n'est pas linéaire par rapport aux paramètres. Afin d'appliquer l'algorithme des moindres carrés récursifs, un changement de variables est nécessaire. Les nouveaux paramètres s'écrivent alors :

$$\begin{cases} a'_1 = (-2 + h \frac{a_1}{a_2}) \\ a'_2 = (1 - h \frac{a_1}{a_2} + h^2 \frac{1}{a_2}) \\ b'_0 = \frac{b_2}{a_2} \\ b'_1 = (-2 \frac{b_2}{a_2} + h \frac{b_1}{a_2}) \\ b'_2 = (\frac{b_2}{a_2} - h \frac{b_1}{a_2} + h^2 \frac{b_0}{a_2}) \end{cases} \quad (3.22)$$

Des relations 3.22 et 3.21, on obtient :

$$y(k) = -a'_1 y(k-1) - a'_2 y(k-2) + b'_0 u(k) + b'_1 u(k-1) + b'_2 u(k-2)$$

Le nouveau vecteur des paramètres à estimer est θ' :

$$\theta' = [a'_1 \quad a'_2 \quad b'_0 \quad b'_1 \quad b'_2]^T$$

Le vecteur de mesures, est défini par :

$$\phi^T(k+1) = [-y(k) \quad -y(k-1) \quad u(k+1) \quad u(k) \quad u(k-1)]$$

3.4.2 Identification paramétrique en ligne du modèle d'ordre fractionnaire

3.4.2.1 Moindres Carrés récursifs d'ordre fractionnaire

Il existe certaines méthodes d'identification en ligne adaptée au problème d'identification des modèles d'ordre fractionnaire. [Djouambi 2012] étend notamment la méthode des moindres carrés récursifs aux système d'ordre fractionnaire. La méthode s'articule suivant les mêmes étapes que pour l'identification par moindres carrés du modèles d'ordre fractionnaire, à savoir :

- la discrétisation par l'approximation de Grünwald du modèle d'ordre fractionnaire,
- la réécriture linéaire, par rapport aux paramètres, du modèle (changement de variable),
- application de l'algorithme des MCR,
- inversion du changement de variable et retour aux paramètres initiaux.

Nous rappelons que le modèle à identifier est :

$$Z(s) = \frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{b_0 + b_1 s + b_2 s^{\frac{3}{2}} + b_3 s^2 + b_4 s^{\frac{5}{2}} + b_5 s^3}{a_0 + a_1 s + a_2 s^2 + a_3 s^{\frac{5}{2}} + a_4 s^3}$$

dont les paramètres a_i et b_j sont fonctions des paramètres physiques de la pile à combustible, soit :

$$\begin{aligned} a_i &= f_i(R_d, R_t, R_{mem}, C_{dc}, R_d, \tau), i = 0, \dots, 4 \\ b_j &= g_j(R_d, R_t, R_{mem}, C_{dc}, R_d, \tau), j = 0, \dots, 5 \end{aligned}$$

Comme précédemment, les ordres de dérivations sont déjà connus. Les coefficients sont les seuls paramètres à être identifiés

Comme dans le cas de la méthode des MC adaptée aux modèles d'ordre fractionnaire, les MCR adaptées aux modèles d'ordre fractionnaire suivent le même principe.

- le modèle d'ordre fractionnaire est discrétisés par l'approximation de Grünwald,
- les ordres de dérivations étant connus, les vecteurs des paramètres à estimer est composé des coefficients du modèle d'ordre fractionnaire de la PàC,
- afin d'estimer les paramètres du modèle fractionnaire en ligne, la fonction de transfert précédente est écrite, en supposant les conditions initiales nulles :

$$y(t) + a_1 D^1 y(t) + a_2 D^2 y(t) + a_3 D^{\frac{5}{2}} y(t) + a_4 D^3 y(t) = b_0 u(t) + b_1 D^1 u(t) + b_2 D^{\frac{3}{2}} u(t) + b_3 D^2 u(t) + b_4 D^{\frac{5}{2}} u(t) + b_5 D^3 u(t) \quad (3.23)$$

L'approximation de Grünwald est utilisée afin de discrétiser l'équation 3.23, qui devient :

$$\sum_{i=0}^5 \frac{a_i}{h^{n_{a_i}}} \sum_{k=0}^K (-1)^k C_{n_{a_i}}^k y((K-k)h) = \sum_{j=0}^6 \frac{b_j}{h^{n_{b_j}}} \sum_{k=0}^K (-1)^k C_{n_{b_j}}^k u((K-k)h) \quad (3.24)$$

n_{a_i} et n_{b_j} sont les ordres de dérivation du modèle d'ordre fractionnaire.

Rappelons que : $y(0) = 0$ et $C_{n_{a_0}}^0 = 1$. En isolant le terme $y(Kh)$, le modèle est réécrit comme étant :

$$y((K+1)h) = - \frac{\sum_{i=1}^5 \frac{a_i}{h^{n_{a_i}}} \left[\sum_{k=1}^K (-1)^k C_{n_{a_i}}^k y((K-k)h) \right] + \sum_{j=0}^6 \frac{b_j}{h^{n_{b_j}}} \sum_{k=0}^K (-1)^k C_{n_{b_j}}^k u((K-k)h)}{1 + \sum_{i=1}^5 \frac{a_i}{h^{n_{a_i}}}} + \frac{\sum_{j=0}^6 \frac{b_j}{h^{n_{b_j}}} \sum_{k=0}^K (-1)^k C_{n_{b_j}}^k u((K-k)h)}{1 + \sum_{i=1}^5 \frac{a_i}{h^{n_{a_i}}}} \quad (3.25)$$

Comme dans le cas de l'identification hors ligne par MC, un changement de variable est effectué afin d'obtenir une écriture linéaire par rapport aux paramètres du modèle :

$$a'_i = \frac{\frac{a_i}{h^{n_{a_i}}}}{1 + \sum_{i=1}^5 \frac{a_i}{h^{n_{a_i}}}} \quad ; \quad b'_j = \frac{\frac{b_j}{h^{n_{b_j}}}}{1 + \sum_{i=1}^5 \frac{a_i}{h^{n_{a_i}}}} \quad (3.26)$$

aussi :

$$Y_i(Kh) = \sum_{k=1}^K (-1)^k C_{n_{a_i}}^k y((K+1-k)h) \quad (3.27)$$

$$U_j(Kh) = \sum_{k=0}^K (-1)^k C_{n_{b_j}}^k u((K+1-k)h)$$

avec $1 \leq i \leq 5$, $0 \leq j \leq 6$.

En se fondant sur 3.26 et 3.27, le modèle d'ordre fractionnaire est enfin réécrit comme étant :

$$y((K+1)h) = - \sum_{i=1}^5 a'_i Y_i(Kh) + \sum_{j=0}^6 b'_j U_j(Kh)$$

Cette dernière relation peut être exprimée sous la forme :

$$y((k+1)h) = \theta^t \varphi(k)$$

θ est le vecteur des paramètres à identifier et $\varphi(k)$ la matrice de mesures, telle que :

$$\varphi(k) = [-Y_1(k), \dots, -Y_5(k), U_0(k), \dots, U_6(k)]$$

Soit l'équation de prédiction :

$$\hat{y}(k+1) = \hat{\theta}_{k+1}^t \phi(k)$$

Le vecteur des paramètres est estimé en minimisant un critère quadratique :

$$\hat{\theta}_k = \arg \min_{\theta} \frac{1}{k} \sum_{k=1}^K [y(k) - \hat{y}(k, \theta)]^2$$

La solution à ce problème est donnée par :

$$\hat{\theta}(K) = \left[\sum_{k=1}^K \phi(k) \phi^T(k) \right]^{-1} \sum_{k=1}^K \phi(k) [y(k) - Y_0(k)]$$

L'algorithme des moindres carrés récurrents est ensuite implanté à partir des relations suivantes à chaque itération :

$$\begin{aligned} \hat{\theta}_k &= \hat{\theta}_{k-1} + \frac{F(k-1)\phi(k)(y(k) - [\hat{\theta}_{k-1}^T \phi(k) - Y_0(k)])}{1 + \phi^T(k)F(k-1)\phi(k)} \\ F(k) &= F(k-1) - \frac{F(k-1)\phi(k)\phi^T(k)F(k-1)}{1 + \phi^T(k)F(k-1)\phi(k)} \end{aligned}$$

3.4.3 Comparaison des résultats

Les données utilisées pour identifier le modèle par les MCR sont les mêmes que celles utilisées précédemment lors de l'identification par MC. Les données utilisées pour identifier les deux modèles sont des séries temporelles de courant-tension. Le signal d'entrée utilisé est une séquence binaire pseudo-aléatoire (SBPA) de longueur 1023 d'une amplitude $\delta I = 1(A)$, autour d'un courant de polarisation $I_0 = 7[A]$.

La figure 3.43 présente l'erreur d'identification du modèle d'ordre entier.

L'analyse de ces résultats permet de conclure que :

- Les paramètres identifiés en utilisant les méthodes précédemment décrites sont des paramètres composés des paramètres physiques de la pile.
- La solution des équations permettant de remonter aux paramètres réels de pile n'est pas unique. Il n'est donc pas possible, à partir des paramètres identifiés par cette méthode, de retrouver les paramètres physiques R_d , C_{dc} , etc.
- Un diagnostic en suivant l'évolution des paramètres physiques traduisant certains phénomènes n'est donc pas possible.
- Comme mentionné au chapitre 2, il est néanmoins possible de réaliser une étude de sensibilité des paramètres de la fonction de transfert aux évolutions des paramètres physiques.

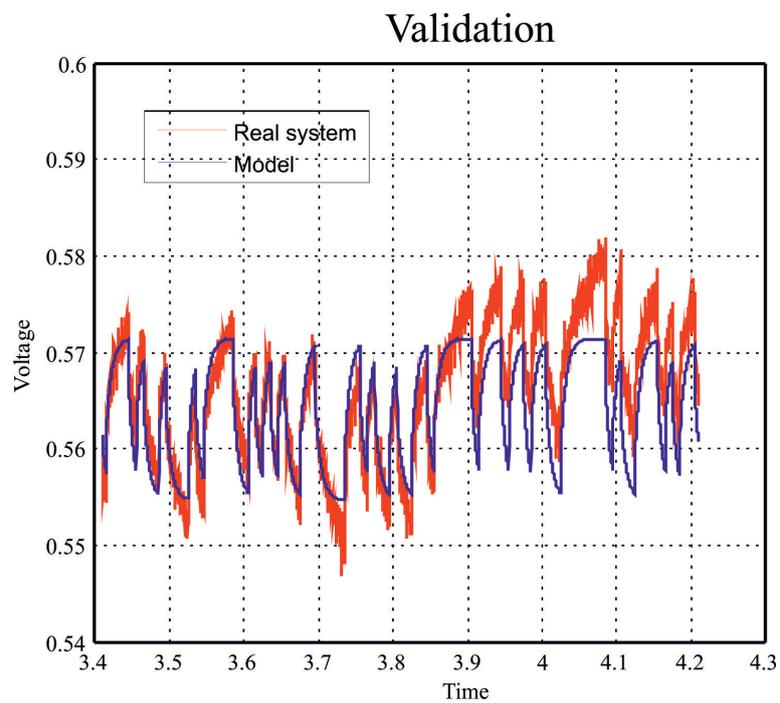


FIGURE 3.41 – Validation de l'identification en ligne du modèle d'ordre entier par la méthode des MCR

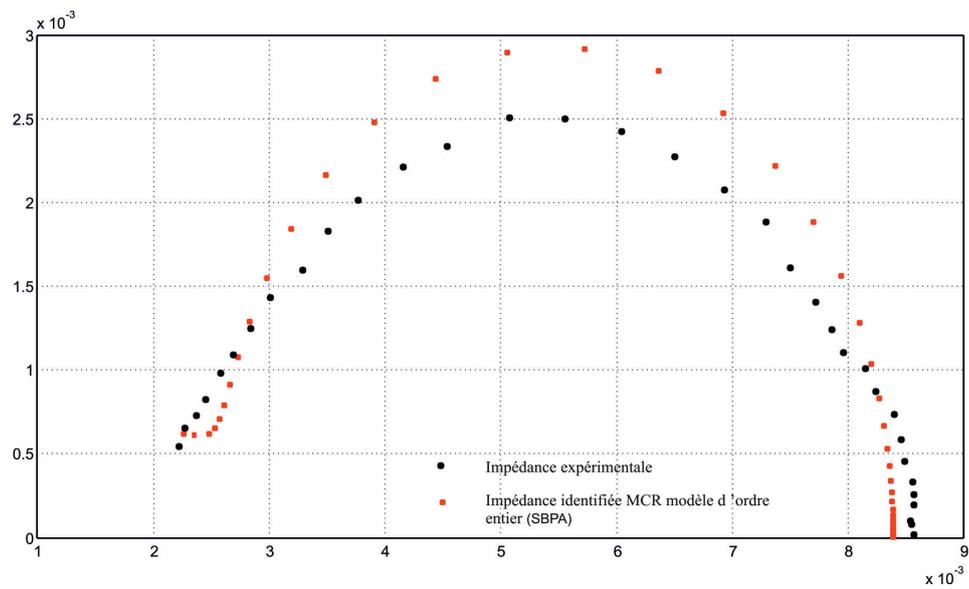


FIGURE 3.42 – Validation de l'identification en ligne du modèle d'ordre entier par la méthode des MCR

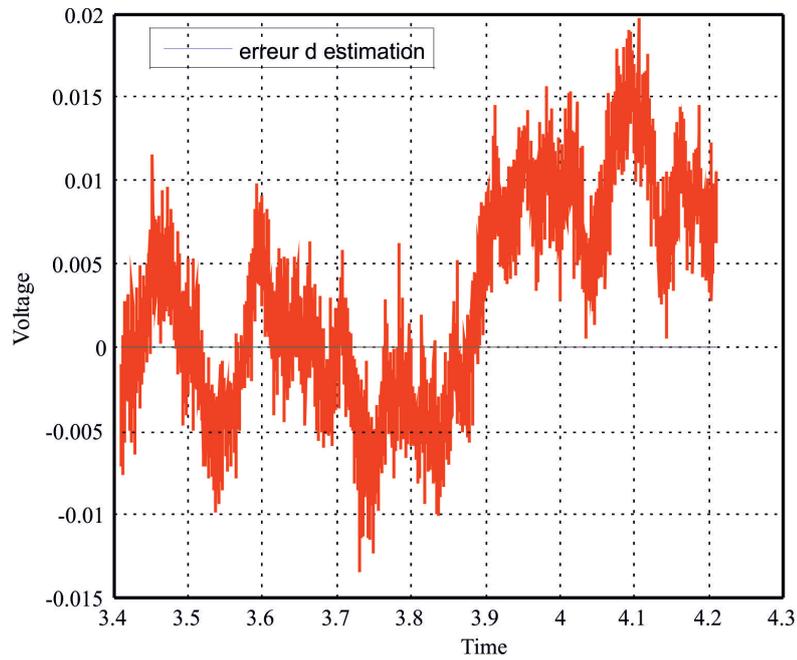


FIGURE 3.43 – Erreur d'estimation du modèle d'ordre entier par la méthode des MCR

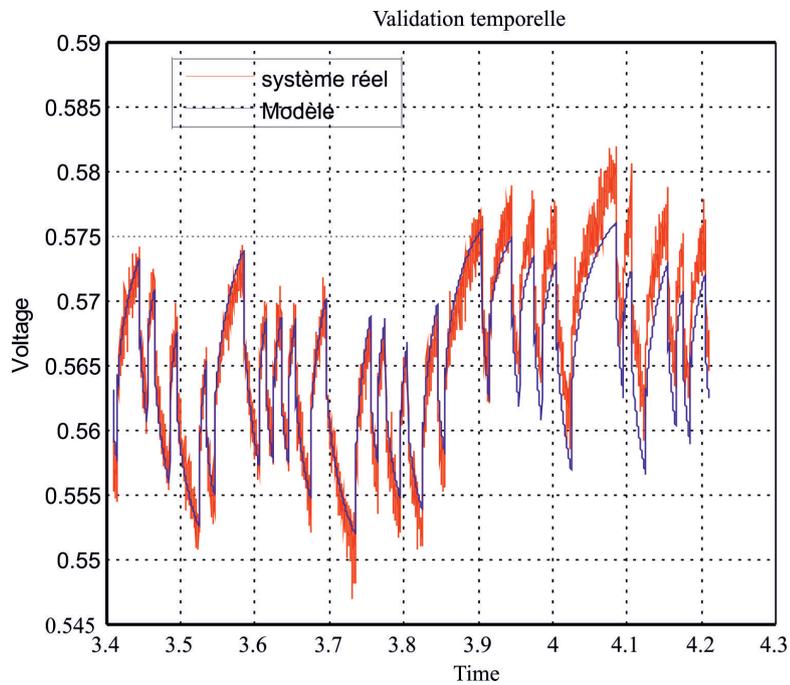


FIGURE 3.44 – Validation de l'identification en ligne du modèle d'ordre fractionnaire par la méthode des MCR fractionnaire

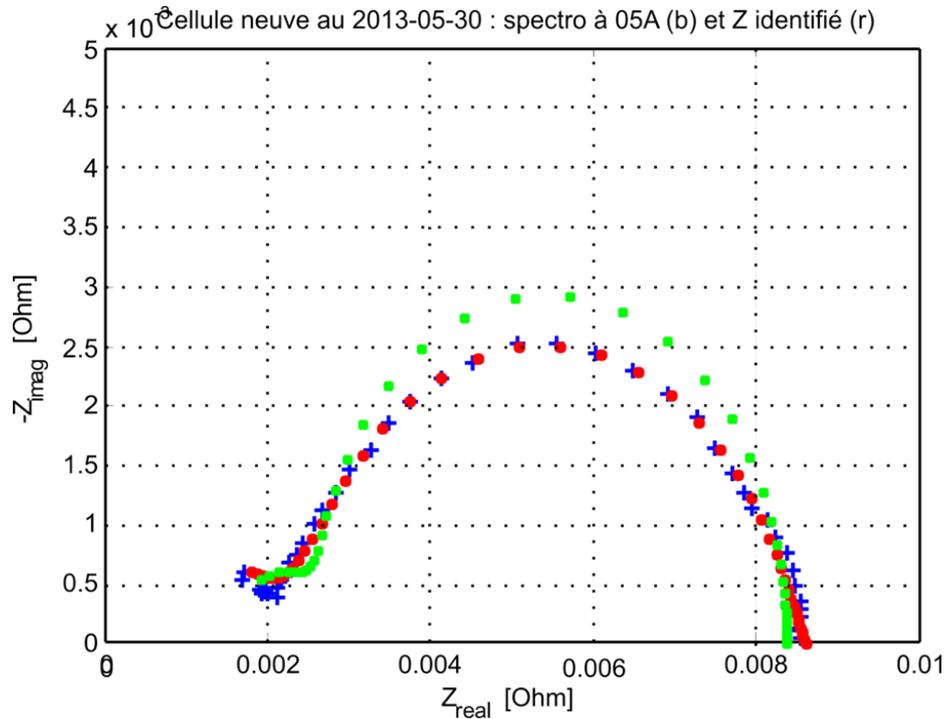


FIGURE 3.45 – Comparaison des résultats du modèle d’ordre entier et du modèle d’ordre fractionnaire

- Il est alors possible de réaliser un diagnostic à partir des valeurs des paramètres de la fonction de transfert identifiée, en considérant comme référence des valeurs déduites des valeurs de référence des paramètres physiques, comme en chapitre 2, et effectuer ainsi un diagnostic par rapport aux valeurs des paramètres de la fonction de transfert.
- Néanmoins, dû au fait que les paramètres identifiés soient composés des plusieurs paramètres physiques, cette méthode peu conduire à des intervalles de tolérance assez larges qui peuvent fausser le diagnostic.
- Ces résultats d’identification permettent de reproduire correctement la forme du spectre d’impédance à partir de données expérimentales.
- Un diagnostic peut être établi directement à partir de l’évolution de la forme du spectre d’impédance en définissant des distances de référence dans les cas nominal, noyé et asséché.

3.5 Conclusions partielles

Ce chapitre a mis à l’épreuve le modèle d’ordre fractionnaire en comparant ses résultats d’identification à ceux obtenus en utilisant un modèle d’ordre entier. L’objectif étant d’évoluer vers une méthode de diagnostic de l’état de fonctionnement de la pile

Les méthodes de diagnostic, permettant de palier aux problèmes se produisant dans la pile, nécessitent des modèles fiables, capables de décrire avec précision le comportement du système. L'analyse de l'impédance de la PEMFC par rapport à sa valeur nominale permet de caractériser l'état d'hydratation de la pile à combustible et de diagnostiquer éventuellement son état d'assèchement ou d'engorgement.

À partir du développement de l'impédance de Warburg, un modèle sous forme de fonction de transfert d'ordre fractionnaire a été développé. Dans ce chapitre, ce modèle a été modifié pour mettre en œuvre l'identification d'ordre fractionnaire du modèle. La méthode utilisée pour identifier les paramètres du modèle est fondée sur la méthode des moindres carrés étendue à des modèles d'ordre fractionnaire. L'approche proposée a été validée à partir des mesures expérimentales réalisées sur une seule cellule de PEMFC. Les résultats obtenus ont montré que le modèle d'ordre fractionnaire caractérise mieux, que le modèle d'ordre entier conventionnel, le comportement réel du système. Ceci peut être expliqué par les phénomènes de diffusion décrits par une équation aux dérivées partielles mieux représentée par un modèle d'ordre fractionnaire. Par la suite, les mesures expérimentales pourront être effectuées sur un empilement de cellules de 500 (W). Dans ce chapitre, afin de simplifier l'identification, les paramètres estimés sont des combinaisons des paramètres physiques réels.

La prochaine étape sera dédiée à retrouver les paramètres physiques et à la mise en œuvre d'une méthodologie d'identification du modèle de pile en temps réel afin de pouvoir diagnostiquer l'état du système : les engorgements, l'assèchement ..., en particulier dans les applications de type transport automobile.

Contribution au diagnostic du cœur d'une pile PEM

Sommaire

4.1	Introduction	114
4.2	Simulation de défauts sur une PEMFC à partir de l'évolution des paramètres électriques	115
4.3	Estimation des paramètres électriques du modèle linéaire d'ordre entier de PEMFC	116
4.3.1	Modèle d'état associé au circuit électrique dynamique petit signal (d'ordre entier)	116
4.3.2	Estimation séquentielle des paramètres physiques	118
4.4	État de l'art du diagnostic des piles à combustible	119
4.4.1	Diagnostic fondé sur l'exploitation de modèle et signal	119
4.4.2	Diagnostic orienté signal et/ou conception de stack	120
4.4.3	Diagnostic par estimation paramétrique	122
4.5	Diagnostic fondé sur l'estimation paramétrique des modèles développés	123
4.5.1	Modèles en vue du diagnostic	123
4.5.2	Détection de défaut par génération de résidus	124
4.5.3	Diagnostic fondé sur les écarts paramétriques	125
4.6	Diagnostic fondé sur le modèle d'ordre fractionnaire d'une PEMFC	127
4.6.1	Détection du défaut	128
4.6.2	Isolation du défaut	129
4.7	Simulation d'un cas asséché et noyé	130
4.8	Conclusions partielles	133

Ce chapitre a pour objectif de développer une méthode de diagnostic pour détecter les défauts d'une cellule de type PEMFC et d'isoler les cas courants d'assèchement ou d'engorgement des parties actives. A l'issue d'un état de l'art, deux méthodes vont être suggérées. La méthode de diagnostic finalement retenue va s'appuyer sur l'exploitation du modèle d'ordre fractionnaire développé au chapitre 2, ainsi que la méthode d'identification paramétrique développée au chapitre 3. La méthode de diagnostic est fondée sur le suivi de l'évolution des paramètres de ce modèle. L'étude de la sensibilité des paramètres aux cas asséché et noyé a permis de déduire que trois

paramètres clés sont particulièrement sensibles à ces phénomènes : ce sont ceux retenus pour générer les écarts paramétriques utilisés pour le diagnostic. La méthode développée est structurée en trois étapes. Une première étape d'extraction du résidu correspondant à l'évolution de la tension de la pile est nécessaire pour détecter l'apparition d'un défaut. Une seconde étape, permettant de discriminer et d'isoler un défaut, est construite sur la base d'écarts paramétriques générés à partir de la comparaison des valeurs des paramètres identifiés pendant le fonctionnement de la pile par rapport à leur valeur en fonctionnement nominal. Des seuils de valeurs de ces écarts dans les cas noyé et asséché seront ensuite prédéterminés afin de pouvoir détecter les deux états ainsi que leur niveau. Afin de permettre une isolation robuste des défauts, l'analyse de l'évolution du spectre d'impédance sera aussi prise en compte.

4.1 Introduction

L'apparition d'un défaut au cours du fonctionnement d'un système peut considérablement affecter ses performances. Afin de corriger efficacement ces dysfonctionnements, des méthodes de diagnostic permettant de détecter et d'isoler le défaut ont été développées. Ces méthodes utilisent divers outils méthodologiques. En effet, la problématique de diagnostic des PEMFC a connu un intérêt croissant ces dernières années et plusieurs recherches traitent du diagnostic du système pile. Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans un contexte de diagnostic de l'état interne du cœur de pile. Ils ne traiteront donc que les dysfonctionnement se produisant au sein d'une cellule et se focaliseront plus particulièrement sur le problème de la gestion de l'eau. L'algorithme proposé surveillera l'apparition des deux défauts d'assèchement et d'engorgement d'une cellule de PàC.

Dans un premier temps, une étude fondée sur le modèle d'ordre entier, permettant un accès plus simple aux paramètres physiques de la pile, sera présentée. Une stratégie d'estimation des paramètres physiques de la pile par observateur sera envisagée mais non retenue pour l'instant. En effet, cette méthode ne permettant pas d'extraire précisément des valeurs de paramètres mais des combinaisons de ceux-ci, une seconde approche sera testée. En effet, le modèle d'ordre fractionnaire développé au chapitre 2, et jugé plus à même à décrire le comportement d'une cellule de pile, sera ensuite exploité afin de construire un diagnostic de l'état interne de pile. Le modèle présente onze paramètres composés des paramètres physiques de la pile. Par souci de simplification, trois paramètres seulement, sensibles à l'engorgement et l'assèchement, seront surveillés. Afin de permettre une prise de décision plus robuste, la surveillance de la tension de la pile ainsi que l'évolution de son spectre d'impédance sera aussi prise en compte.

4.2 Simulation de défauts sur une PEMFC à partir de l'évolution des paramètres électriques

Cette partie se consacre à la simulation des cas noyé et asséché à partir des valeurs de paramètres (R_d , R_t , R_m) correspondant à ces deux cas défaillants.

En se fondant sur des valeurs expérimentales des paramètres électriques dans les cas noyé et asséché données par [Fouquet 2006], une simulation d'un cas noyé et asséché au moyen du modèle linéaire d'ordre entier de pile a été effectuée. Bien que ce modèle soit moins précis que le modèle d'ordre fractionnaire, il a été adopté dans un premier temps car il conserve des paramètres avec un sens physiques immédiat (les différentes résistances caractéristiques du modèle électrique). Les chutes de tension, obtenues en simulation, et correspondant aux deux cas (noyé et asséché) par rapport au cas de fonctionnement normal, sont présentées dans les tableaux 4.1 et 4.2. Elles ont été comparées aux chutes de tensions expérimentales correspondantes, données dans [Fouquet 2006]. L'évolution de la tension et des résistances du cas nominal (Exp1) et le cas de défaut asséché et noyé (Exp2) est donnée dans les tableaux 4.1 et 4.2.

L'analyse des résultats obtenus comparés aux chutes de tensions expérimentales données dans [Fouquet 2006] amène les commentaires suivants :

- Dans le cas noyé, la chute de tension obtenue en simulation est de $\Delta V = -23\%$, alors que la chute de tension expérimentale donnée dans [Fouquet 2006] est de $\Delta V = -21\%$. La chute de tension due à l'engorgement est donc assez bien reproduite par le modèle.
- Dans le cas asséché, la chute de tension simulée est de $\Delta V = -7\%$, alors que la chute de tension expérimentale donnée dans [Fouquet 2006] est de $\Delta V = -17\%$. La chute de tension due à l'assèchement est un peu moins bien reproduite que celle due à l'engorgement. Néanmoins elle reste dans le même ordre de grandeur et dans un intervalle acceptable.

	R_m	R_d	R_t	V	
Engorgement					
Exp1	0,00398	0,0034	0,0080	1,12	Nominale
Exp2	0,00416	0,0321	0,0163	0,8687	Engorgée
Assèchement					
Exp1	0,00512	0,0051	0,0099	1,09	Nominale
Exp2	0,00880	0,0101	0,0130	1,0130	Asséchée

FIGURE 4.1 – Influence de l'engorgement et de l'assèchement sur les paramètres physiques (résistances) et la tension de la pile, valeurs expérimentales issues de [Fouquet 2006]

A partir de ces résultats, on peut donc considérer que le modèle permet de reproduire les chutes de tensions dues à l'assèchement et l'engorgement de la pile. Dans un premier temps, la méthode de diagnostic est fondée sur le suivi des para-

Chute de tension	Pile engorgée	Pile asséchée
Expérimentale (Fouquet)	$\Delta V_{Fouquet} = -21\%$	$\Delta V_{Fouquet} = -17\%$
Simulée avec modèle linéaire	$\Delta V = -23\%$	$\Delta V = -7\%$

FIGURE 4.2 – Engorgement et assèchement : comparaison des chutes de tension simulées par le modèle linéaire d'ordre entier et les chutes de tension expérimentales, valeurs expérimentales issues de [Fouquet 2006]

mètres du modèle électrique. La partie suivante présente une stratégie d'estimation des paramètres électriques de la pile en vue du suivi de leur évolution.

4.3 Estimation des paramètres électriques du modèle linéaire d'ordre entier de PEMFC

Les paramètres des modèles de type fonction de transfert sont des paramètres composés, fonctions des paramètres physiques de la pile. Une stratégie, fondée sur l'estimation et le suivi de la valeur de ces paramètres, permet de reproduire le spectre d'impédance correctement. Elle peut être ainsi un outil bien adapté afin d'établir un diagnostic direct à partir de l'évolution de la forme du spectre d'impédance identifié, hors ligne ou en temps réel, en utilisant les données expérimentales de la pile. Cette allure instantanée est comparée à des formes de spectre de référence dans le cas nominal, asséché ou noyé. Des tendances d'évolutions de ces paramètres de la fonction de transfert, dans le cas noyé et asséché, peuvent être déduites à partir de l'évolution des paramètres du circuit électrique équivalent.

Néanmoins, un diagnostic plus précis pourrait être construit directement à partir de l'estimation des paramètres électriques du modèle. Une autre stratégie permettant d'établir un diagnostic peut être envisagée à partir de l'évolution des paramètres électriques (paramètres physiques), traduisant l'apparition des phénomènes d'assèchement ou d'engorgement. Une stratégie d'estimation permettant d'extraire directement les paramètres physiques du modèle doit cependant être mise en place pour cette approche. Pour cela, une formulation du modèle sous forme d'équation d'état peut être envisagée afin de pouvoir estimer les paramètres de la pile en utilisant un observateur. Ce type de stratégie peut être développé en exploitant le modèle d'ordre entier donné par le schéma de la figure 4.3.

4.3.1 Modèle d'état associé au circuit électrique dynamique petit signal (d'ordre entier)

En posant $V_{dc}(t) = x_1(t)$ et $V_d(t) = x_2(t)$ ($V_{dc}(t)$ et $V_d(t)$: respectivement tension aux bornes de la capacité de double couche et de la capacité de diffusion), on obtient la représentation d'état suivante, en considérant que l'entrée du système est le courant $I(t)$ et que sa sortie est la tension délivrée par la cellule $V_{cell}(t)$.

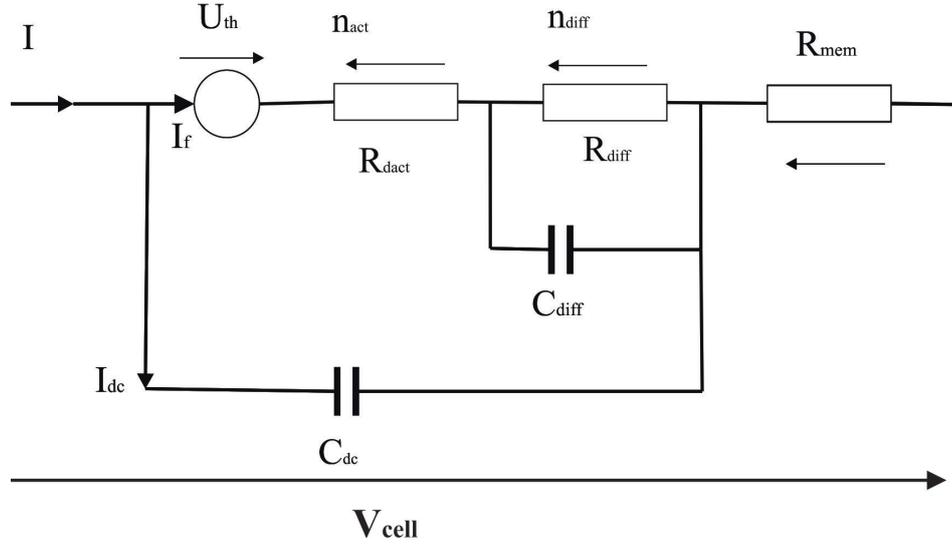


FIGURE 4.3 – Modèle dynamique petit signal fondé sur le modèle de [Fontès 2005] issu du circuit électrique équivalent linéarisé d'une cellule de PEMFC

$$\frac{dx(t)}{dt} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{R_t C_{dc}} & \frac{1}{R_t C_{dc}} \\ \frac{1}{R_t C_d} & -\frac{1}{C_d} \left(\frac{1}{R_t} + \frac{1}{R_d} \right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{1}{C_{dc}} & \frac{1}{R_t C_{dc}} \\ 0 & -\frac{1}{R_t C_d} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i \\ E_{th} \end{bmatrix}$$

$$y(t) = R_m(t)i(t) + x_1(t)$$

Afin d'estimer un paramètre choisi, le vecteur d'état est augmenté par le paramètre en question et un modèle d'évolution de ce paramètre. La représentation d'état est alors adaptée en conséquence. L'estimation des trois résistances R_d , R_t et R_m implique d'augmenter le vecteur d'état de trois états supplémentaires. En posant $x_3 = \frac{1}{R_t}$, $x_4 = \frac{1}{R_d}$ et $x_5 = R_m$, le modèle augmenté est donné par les équations linéarisées suivantes :

$$\tilde{x}'_e = \begin{bmatrix} -\frac{x_{3_0}}{C_{dc}} & \frac{x_{3_0}}{C_{dc}} & \frac{-x_{1_0} + x_{2_0} + E_{th_0}}{C_{dc}} & 0 & 0 \\ \frac{x_{3_0}}{C_d} & -\frac{(x_{3_0} + x_{4_0})}{C_d} & \frac{(x_{1_0} - x_{2_0} - E_{th_0})}{C_d} & -\frac{x_{2_0}}{C_d} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{x}_1 \\ \tilde{x}_2 \\ \tilde{x}_3 \\ \tilde{x}_4 \\ \tilde{x}_5 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{x_{3_0}}{C_{dc}} & \frac{1}{C_{dc}} \\ -\frac{x_{3_0}}{C_d} & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{E}_{th} \\ \tilde{i} \end{bmatrix}$$

avec l'équation de sortie :

$$\tilde{y} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & i_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{x}_1 \\ \tilde{x}_2 \\ \tilde{x}_3 \\ \tilde{x}_4 \\ \tilde{x}_5 \end{bmatrix} + x_{5_0} \tilde{i}$$

L'étude de l'observabilité du modèle augmenté avec les trois résistances du circuit électrique équivalent a montré que le modèle n'est pas complètement observable par la mesure de tension. Comme dans le cas de la représentation par fonction de transfert, ceci peut traduire qu'il serait possible d'identifier des combinaisons de paramètres, mais délicat de remonter aux paramètres physiques car trois paramètres ne sont pas observables simultanément.

Une étude d'observabilité a été effectuée afin de retrouver la combinaison la plus optimale de jeu de paramètres à identifier en même temps. Or, étant donné que les phénomènes physiques se produisant dans la pile sont fortement couplés, les paramètres électriques du modèle dépendent fortement les uns des autres.

De plus, comme dans le cas du modèle présenté sous forme de fonction de transfert, le modèle en représentation d'état présente lui aussi des paramètres composés de plusieurs paramètres électriques. Il n'est pas évident de pouvoir obtenir un modèle complet d'une cellule de PEMFC, permettant d'estimer ou d'identifier directement les paramètres électriques du circuit.

De ce fait, l'estimation de plusieurs paramètres électriques de la cellule en même temps pose des problèmes d'observabilité. Ainsi, le modèle augmenté de l'ensemble des paramètres ne semble pas observable.

4.3.2 Estimation séquentielle des paramètres physiques

Un solution consistant à estimer un paramètre physique à la fois a été également envisagée. L'étude d'observabilité des modèles augmenté d'un seul paramètre a montré que le modèle augmenté de cette façon reste observable.

A titre d'exemple, afin d'estimer la résistance de la membrane, la troisième composante de l'état augmenté est :

$$x_3(t) = R_m$$

Elle est associée à une dynamique nulle, correspondant à l'hypothèse d'une évolution lente par rapport à la vitesse de réactualisation des variables.

$$\frac{dx_3(t)}{dt} = 0$$

$$\frac{dx(t)}{dt} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{R_t C_{dc}} & \frac{1}{R_t C_{dc}} & 0 \\ \frac{1}{R_t C_d} & -\frac{1}{C_d} \left(\frac{1}{R_t} + \frac{1}{R_d} \right) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{1}{C_{dc}} & \frac{1}{R_t C_{dc}} \\ 0 & -\frac{1}{R_t C_d} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i \\ E_{th} \end{bmatrix}$$

$$y(t) = x_3(t)i(t) + x_1(t)$$

Une analyse simple peut être mise en place à partir d'un modèle linéaire obtenu à partir de la linéarisation de l'équation de sortie

$$y(t) + \delta y = i_0 \delta x_3(t) + x_{3_0} \gamma i(t) + x_{1_0} + \delta x_1(t)$$

$$y(t) + \delta y = x_{1_0} + \begin{bmatrix} 1 & 0 & i_0 \end{bmatrix} \delta x(t) + x_{3_0} \gamma i(t)$$

Les paramètres physiques peuvent être estimés un à un selon une méthode séquentielle utilisant plusieurs observateurs en série n'estimant qu'un seul paramètre à la fois. En vérifiant les valeurs des paramètres estimés, cette méthode permet d'estimer un jeu de paramètres permettant de reproduire parfaitement la tension de sortie de la pile. Toutefois, l'estimation d'un paramètre dépend fortement des autres paramètres physiques fixés, ce qui nécessite une bonne connaissance des paramètres non estimés. Cette méthode a été testée afin de pouvoir construire un diagnostic à partir des paramètres électriques les plus indicatifs des phénomènes d'engorgement et d'assèchement. Il est néanmoins difficile d'estimer correctement l'ensemble des paramètres électriques par cette méthode. C'est la raison pour laquelle, la méthode de diagnostic finalement adoptée lors de ces travaux se fonde sur l'évolution des paramètres du modèle sous forme de fonction de transfert. Ces paramètres sont plus faciles à estimer, et comme mentionné précédemment au chapitre 2, des tendances d'évolutions de ces paramètres dans les cas asséché et noyé, peuvent être déduites de l'évolution expérimentale des paramètres électriques.

4.4 État de l'art du diagnostic des piles à combustible

Les méthodes de diagnostic des piles à combustible s'inspirent de différents outils. Elles peuvent être fondées sur : la construction de modèles comportementaux, des méthodes statistiques, des techniques de traitement de signal, d'intelligence artificielle, ou encore des méthodes de classification de données expérimentales. Cette partie se consacre à présenter un état de l'art non exhaustif des différentes méthodes de diagnostic des piles à combustible de type PEMFC recensées dans la littérature.

4.4.1 Diagnostic fondé sur l'exploitation de modèle et signal

Il existe plusieurs méthodes de diagnostic fondées sur la construction de modèles telles que : [Frappé 2011], qui s'intéresse à l'hydratation interne de pile, très sensible à l'évolution des conditions opératoires. Les auteurs présentent une méthode non intrusive de détection de défaut en utilisant des outils en ligne fondés sur la tension délivrée par la pile. Dans un premier temps, l'auteur propose un modèle électrique de la pile. Il étudie ensuite l'effet de l'engorgement et de l'assèchement sur la courbe de polarisation d'une cellule de pile, ainsi que les cellules du stack touchées par ces deux phénomènes. Il en déduit que l'engorgement et l'assèchement sont des phénomènes

localisés qui affectent certaines cellules. L'eau peut plus facilement s'accumuler à la sortie du stack. L'eau liquide a donc plus tendance à apparaître à l'entrée et à la sortie du stack, alors que l'assèchement a plutôt tendance à toucher les cellules du centre. L'auteur choisit alors de ne diagnostiquer que certaines cellules ciblées : à savoir les cellules en entrée/sortie de la pile pour détecter l'engorgement, et les cellules au centre de la pile pour surveiller le phénomène d'assèchement. En se fondant sur une méthode différentielle, le stack est assimilé à un capteur de tension. Il décompose le stack en trois zones : Entrée, centre et sortie du stack, afin de mesurer les tensions de ces zones. La méthode de détection est ensuite fondée sur la surveillance des écarts de tension entre le centre et les zones entrées/sorties du stack. Dans le cas d'un fonctionnement normal, toutes les tensions sont identiques, les écarts de tensions sont alors nuls. Si l'assèchement apparaît, il n'y a que la tension du centre du stack qui chute, les deux écarts deviennent alors positifs. Alors que dans le cas d'un engorgement, les tensions des zones entrée/sortie baissent, ce qui fait baisser l'un ou les deux écarts. Cette méthode a été validée sur un stack de 20 cellules. La méthode développée est particulièrement efficace dans le cas noyé.

[Mao 2014] recherche des indicateurs d'engorgement pour un diagnostic en ligne fondé sur un modèle de PEMFC. Il utilise un modèle de stack et l'équation du bilan de masse de l'eau pour étudier l'équilibre de l'eau. Le taux d'accumulation de l'eau peut être utilisé pour déterminer l'excès d'eau dans le stack. L'indicateur d'engorgement proposé est la différence entre la quantité d'eau en entrée/sortie de la pile. L'indicateur d'engorgement a été étudié en utilisant le modèle de PàC, qui a été modifié afin de simuler un scénario d'engorgement.

[Giurgea 2013] provoque des cas d'engorgement en augmentant l'hygrométrie du flux d'air en entrée à température constante du stack, ou en diminuant la température du stack et en maintenant l'hygrométrie du flux d'air en entrée constante. Les résultats expérimentaux sont corrélés à un modèle fluide des conditions d'engorgement. La méthode de diagnostic adoptée dans cet article combine une approche fondée sur un modèle fluide inversé d'un stack de pile et une approche fondée sur les signaux de tension uniquement d'une cellule de PEMFC. Une méthode statistique, exploitant la corrélation entre l'engorgement et l'augmentation de la variation de la tension des cellules, est alors proposée pour estimer les conditions d'engorgement dans le stack. Un modèle fluide inversé a été utilisé. Afin de quantifier le degré d'engorgement dans la pile, le modèle inverse calcule le nombre de canaux non noyés dans le stack à partir des grandeurs physiques de la pile : chutes de pressions, flux massique, température, etc. La méthode proposée peut être combinée à d'autres méthodes fondées sur des mesures électriques telles que la spectroscopie d'impédance ou les mesures de résistance.

4.4.2 Diagnostic orienté signal et/ou conception de stack

[Kim 2013] présente une méthode de diagnostic fondée sur un réseau de neurones utilisant une reconnaissance de motifs de la tension de sortie de la PEMFC pour identifier les paramètres du modèle de pile (Motif : réponse en tension de la pile à

des impulsions de courant de 0 A à 3,8 A sur 1100 secondes). Ces paramètres sont ensuite utilisés pour établir un diagnostic de l'état de santé de la pile. A partir d'analyses statistiques des motifs de la tension de sortie des 20 cellules, un réseau de neurones a été utilisé pour identifier les paramètres du modèle qui arrivent à reproduire le mieux le motif mesuré.

[Lee 2012a] propose une méthode de diagnostic in-situ des performances locales d'une PEMFC en utilisant un micro-capteur (MEMS) permettant de mesurer des tensions locales dans les canaux ainsi que les résistances hautes fréquences. Les auteurs développent un micro-capteur constitué de micro-systèmes électro-mécaniques. Les variations des performances in-situ révèlent des variations significatives de la tension dans la zone considérée, indiquant un engorgement et un manque de réactifs dans les canaux de la même zone. Les travaux de cet article s'intéressent aux phénomènes locaux de transport (réactifs, eau) dans les canaux d'une cellule de PEMFC.

[Debenjak 2014] propose une méthode de mesure rapide de l'impédance d'une PEMFC, pour le diagnostic, fondée sur des signaux de perturbations de type SBPA et des transformées en ondelettes continues (ondelette de Morlet). Avec cette approche, l'impédance caractéristique, dans la bande de fréquences allant de 0,1 Hz à 500 Hz, est identifiée en 1 minute.

[Steiner 2011] propose une méthode de diagnostic des cas noyé et asséché d'une PEMFC fondée sur un modèle de type boîte noire utilisant des réseaux de neurones. La méthode se focalise sur un nombre limité de paramètres, faciles à surveiller. Dans le cas d'un fonctionnement normal, les réseaux de neurones simulent l'évolution des chutes de pressions à la cathode et l'évolution de la tension de la pile. Deux résidus sont alors générés de la comparaison entre le fonctionnement courant de la pile et les paramètres calculés par le réseau de neurones dans le cas de fonctionnement normal. L'analyse des deux résidus permet la détection et la classification de l'état noyé, asséché ou nominal de la pile, par comparaison à des valeurs de seuils prédéterminés.

[Li 2014] présente une méthode de diagnostic de PEMFC fondée sur des données. Il se focalise sur les modes défaillants noyé et asséché en utilisant des méthodologies de classification de motifs. Une méthode fondée sur des considérations physiques est définie pour marquer les données d'apprentissage. Puis, une procédure d'extraction de caractéristiques est effectuée pour regrouper les caractéristiques importantes à partir de vecteurs construits sur les tensions de chaque cellule unitaire. Enfin, une classification est adoptée pour réaliser le diagnostic de défauts. L'auteur compare ensuite plusieurs méthodes d'extraction et de classification sur un stack de 20 cellules.

[Bethoux 2009] propose de retrouver les différents aspects de la pile à combustible à partir d'un large éventail du spectre fréquentiel petit signal de la tension et du courant de la pile. Cet article, présente cette méthode pour un objectif de diagnostic en ligne. Il détaille le régulateur de tension associé à la pile et présente la meilleure façon de superposer la perturbation de type AC tout en régulant la tension de charge. Les paramètres décrivant l'état de santé de la pile sont ensuite calculés.

[Riascos 2007] utilise un réseau Bayésien pour le diagnostic des défauts d'un

système de pile à combustible. Il prend en compte différents effets des défauts sur un modèle de PEMFC. En utilisant une base de données qui enregistre les effets des défauts, et une méthode probabiliste, une structure graphique probabiliste pour le diagnostic des défauts est construite. Le modèle graphique définit une relation de causes à effets entre les variables et la méthode probabiliste et étudie la dépendance numérique parmi ces variables. Le réseau bayésien est utilisé pour établir le diagnostic des causes des défauts.

4.4.3 Diagnostic par estimation paramétrique

Il existe plusieurs travaux ayant traité le problème du diagnostic en se fondant sur l'identification. En effet, la surveillance d'une PàC peut être construite à partir de l'identification paramétrique d'un modèle de pile pendant son fonctionnement. Les paramètres traduisant certains phénomènes physiques à surveiller, peuvent être utilisés comme indicateurs et comparés à leurs valeurs en fonctionnement normal. Lorsque la variation des paramètres considérés atteint une certaine limite, le défaut associé peut être détecté et isolé. Pour une méthode de diagnostic en cours de fonctionnement, une estimation paramétrique en ligne est nécessaire.

Comme cité dans les chapitres précédents, [Fouquet 2006] s'intéresse aux phénomènes d'engorgement et d'assèchement. Les travaux de cette étude sont fondés sur un nombre important de données expérimentales. La méthode développée est une méthode de diagnostic en ligne fondée sur l'identification paramétrique du modèle de Randle modifié (capacité de double couche remplacée par une CPE) par la méthode des moindres carrés récursifs avec facteur d'oubli et un algorithme non linéaire de type Levenberg-Marquardt. Le modèle est identifié à partir de données de spectroscopie d'impédance. L'isolation des défauts est réalisée en observant la position des trois résistances (R_m , R_t et R_d) du circuit dans un espace à 3 dimensions.

[Legros 2009] utilise la spectroscopie d'impédance ainsi que des émissions acoustiques, comme outils de diagnostic. Le modèle utilisé est un modèle électrique équivalent. L'auteur conclut que l'engorgement affecte les résistances de transfert et l'impédance de Warburg de la cathode. Les émissions acoustiques montrent qu'il est possible de surveiller le contenu en eau de la pile. L'analyse des conditions de fonctionnement de la pile est réalisée en temps réel en mesurant la propagation de l'onde imposée.

Le cas noyé a été traité dans [Hernandez 2010] en proposant un modèle électrique reproduisant le comportement de la pile dans les conditions noyées. La dynamique des gaz est prise en compte par analogie entre des éléments pneumatiques et des éléments électriques. Les paramètres sont identifiés par une méthode des moindres carrés récursifs en linéarisant le modèle autour d'un point de fonctionnement. Les dégradations considérées dans cet article sont l'engorgement, l'assèchement et la détérioration de la membrane.

Dans [Zeller 2010], une approche de diagnostic fondée sur un modèle de type circuit électrique d'une pile à combustible couplé à une identification paramétrique par moindres carrés non linéaires. La tension de la pile est obtenue en combinant une

source de tension représentant la tension théorique de la pile et les pertes dues à l'activation et la diffusion, modélisées comme deux sources opposées à celle de la tension théorique. Les pertes ohmiques sont représentées au moyen d'une résistance. Une approche statistique a été développée afin de vérifier l'identification paramétrique. Dans les cas dégradés, la variation des paramètres est ensuite analysée.

[Narjiss 2008] étudie l'effet de la variation du courant et de l'hygrométrie sur la pile. Une méthode de détection de défaut en ligne et d'optimisation des performances de la pile est présentée. La spectroscopie d'impédance est réalisée au moyen des signaux issus du convertisseur DC/DC. Le diagnostic est réalisé en se fondant sur l'évolution de l'impédance pour détecter et isoler les défauts.

En récapitulatif, les outils utilisés pour le diagnostic des piles à combustible sont divers. Les approches les plus utilisées sont les approches fondées sur la construction de modèles, sur des données expérimentales (classification, méthodes statistiques), etc.

Dans le contexte des travaux de cette thèse, l'approche choisie est fondée sur l'exploitation des propriétés du modèle d'ordre fractionnaire de la pile PEMFC. Dans la suite de ce chapitre, une attention plus particulière sera donnée aux méthodes de diagnostic fondées sur des modèles.

4.5 Diagnostic fondé sur l'estimation paramétrique des modèles développés

L'intervention d'un défaut dans un système perturbe son fonctionnement normal, en affectant directement ses paramètres. Ce qui se traduit par la déviation d'un ou plusieurs paramètres par rapport à leur valeur nominale. Une identification paramétrique hors ligne, ou en ligne, permet de surveiller cette dérive, symptôme de l'apparition d'un défaut.

4.5.1 Modèles en vue du diagnostic

Appréhender le diagnostic en se fondant sur la modélisation, repose sur le développement mathématique d'un modèle donnant une représentation comportementale du système.

Un modèle ne peut être complètement fidèle à la réalité du système. Néanmoins il est possible de construire des modèles capables de reconstituer le comportement de la façon la plus proche possible au moins dans un domaine de fonctionnement restreint. Il est donc nécessaire de prendre en compte les incertitudes de modélisation afin d'éviter des erreurs supplémentaires à l'algorithme de diagnostic et d'assurer ainsi sa robustesse. Trois grandes familles de modèles, présentant chacune des avantages et des inconvénients, peuvent être mises en œuvre à des fins de diagnostic :

- Modèles boîtes noires : ces modèles sont directement déduits de mesures expérimentales. Ils ne nécessitent pas un volume de calcul important, ce qui fait d'eux une solution intéressante pour le diagnostic en ligne. Néanmoins, leur

- forte dépendance aux mesures expérimentales réduit leur portabilité.
- Modèles boîtes blanches : cette approche est fondée sur plusieurs équations mathématiques différentielles ou algébriques, décrivant le comportement physique du modèle. La solution de ces équations permet de caractériser le système. Ce type de modèle assure une bonne généralité de la méthode mais peut nécessiter néanmoins un effort de développement important et une connaissance fine du procédé.
 - Modèles boîtes grises : ce type de modèle combine les avantages des modèles physiques et empiriques. Ils représentent donc une solution alternative intéressante [Petroni 2013].

4.5.2 Détection de défaut par génération de résidus

Dans les méthodes classiques de diagnostic, la détection de défauts commence par la génération et l'évaluation des résidus. En exploitant le modèle, par exemple au moyen de la simulation numérique en parallèle au système réel, les résidus sont générés en temps réel, comme étant la différence entre les sorties temporelles du modèle et du système physique. Les résultats sont ensuite analysés par un traitement de résidus. Un processus déductif permet alors d'isoler le défaut éventuel.

Après leur génération, les résidus sont comparés à un jeu de seuils. Un symptôme est alors détecté si la valeur des résidus est supérieure aux seuils définis.

L'évaluation du seuil est une étape cruciale pour la bonne détection des symptômes. En effet, les erreurs de modélisation, ainsi que les erreurs de mesures et de calcul affectent les résidus. Il s'agit alors de trouver un compromis entre précision et robustesse, afin d'optimiser la sensibilité du diagnostic par rapport aux perturbations [Simani 2013].

Certaines méthodes introduisent un seuil adaptatif, à l'instar de [Escobet 2009] qui présente une méthodologie de diagnostic fondée sur un modèle pour les systèmes de piles à combustible PEM. Les résidus sont obtenus en comparant les entrées et les sorties mesurées avec les sorties reconstruites par le modèle. Cet article innove en présentant une méthode fondée sur la caractérisation de la sensibilité relative de défaut résiduel.

Le diagnostic fondé sur modèle peut être divisé en deux tâches : détecter et isoler les défauts. Le principe de la détection de défaut à base de modèle est de vérifier la cohérence du comportement observé, alors que l'isolement de défaut tente d'isoler le composant défaillant [Escobet 2009].

- Comme mentionné précédemment, une méthode classique de diagnostic fondée sur un modèle commence par la génération des résidus en utilisant une fonction génératrice de résidus ψ qui dépend du type de stratégie de détection utilisée (équation de parité, observateur, estimation paramétrique...etc). Les résidus sont alors calculés par $r(k) = \psi(y(k), u(k))$ [Escobet 2009], où $u(k)$ et $y(k)$ sont respectivement les entrées et sorties du système.
- A chaque instant k , le résidu est comparé à la valeur d'un seuil prédéterminé.
- La valeur du seuil peut être déterminée en utilisant des méthodes statistiques

- ou ensemblistes qui prennent en compte le bruit et l'incertitude du modèle.
- Lorsqu'un résidu est supérieur à un seuil prédéfini, il est alors détecté qu'il y a un défaut dans le système.
- Dans l'idéal, il faut que l'algorithme de détection de défauts ne soit sensible qu'au défaut recherché. Pour cela, les bruits, les erreurs de modélisation ou de mesures doivent être pris en compte afin de créer un algorithme robuste de génération de résidus.
- La plupart des méthodes d'évaluation passives robustes de résidus sont fondées sur un seuil adaptatif évoluant dans le temps en fonction du signal d'entrée et prenant en compte les incertitudes du modèle dans les domaines temporel ou fréquentiel.

[Escobet 2009] propose un seuil de détection déduit en utilisant des méthodes statistiques.

L'analyse des résidus permet l'obtention d'une signature pour chaque défaut. Des indicateurs de défauts sont alors nécessaires pour identifier la nature de ce défaut :

$$\phi(k) = [\phi_1(k), \phi_2(k), \dots, \phi_{n_\phi}(k)]$$

où chaque indicateur ϕ_i est déduit par :

$$\phi_i(k) = \begin{cases} 0, & \text{si : } |r_i(k)| \leq \tau_i \\ 1, & \text{si : } |r_i(k)| > \tau_i \end{cases}$$

τ_i étant le seuil associé au défaut considéré.

L'isolation de défaut consiste en l'identification du défaut affectant le système. Elle se fonde sur l'analyse de la relation entre la signature du défaut, ϕ_i , avec tous les défauts considérés.

[Isermann 2006] et [Isermann 2011] proposent plusieurs méthodes de diagnostic. L'auteur présente aussi des méthodes fondées sur des procédures d'identification paramétrique de systèmes linéaires et non linéaires, tels que les moindres carrés récursifs et non récursifs.

4.5.3 Diagnostic fondé sur les écarts paramétriques

Les méthodes fondées sur l'estimation paramétrique de modèles, utilisent des écarts paramétriques construits à partir de la différence entre les valeurs des paramètres identifiés et leur valeur dans un cas de fonctionnement normal, ou des résidus déduits à partir de la différence entre la sortie du système et celle reconstruite par le modèle.

Pour ce genre d'approches, [Isermann 2006] et [Isermann 2011], définit une notion de symptôme traduit directement par la déviation $\Delta\theta$ des paramètres du processus par rapport à leur valeur nominale. Ces paramètres dépendent des paramètres physiques du système.

La méthode de diagnostic utilisée dans le cas de cette étude suit le même principe que la méthode décrite ci-dessus.

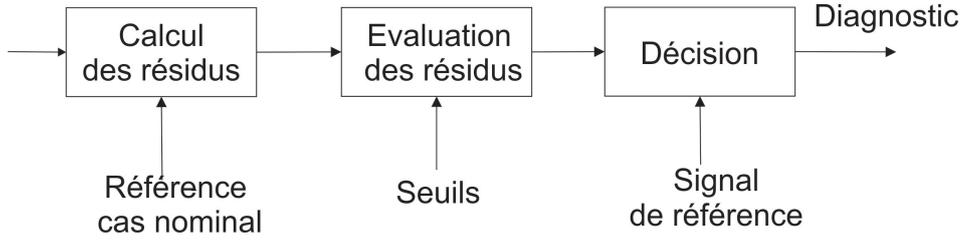


FIGURE 4.4 – Principe de la méthode de diagnostic

La construction d'une méthode de diagnostic à partir d'identification paramétrique suit, dans les grandes lignes, le même principe que la méthode précédente. Deux approches peuvent être adoptées.

La première approche définit une fonction de transfert $H_0(s)$ caractérisée par un vecteur de paramètres nominaux θ_0 .

Un défaut engendre alors une erreur de modélisation $\Delta H_i(s)$ dont le vecteur des paramètres θ_i est considéré comme la signature du défaut.

La fonction de transfert du système est alors :

$$H(s) = H_0(s) + \Delta H_i(s)$$

Cette méthode permet de concentrer toute l'information relative au système dans la fonction $H_0(s)$ et toute l'information relative au défaut dans $\Delta H_i(s)$. Ainsi elle permet de différencier des dérives paramétriques normales dues à un changement de mode de fonctionnement du système, à des dérives paramétriques causées par l'apparition d'un défaut. En effet, tous les changements de fonctionnement normaux du système seront regroupés et traduits par la variance du vecteur θ_0 , $Var\{\theta_0\}$, alors que les dérives paramétriques causées par un défaut seront traduites par θ_i . Il ne peut donc pas y avoir conflit de détection. Un changement de mode de fonctionnement normal, entraînant une variation normale des paramètres, ne peut donc pas être détecté comme défaut.

La seconde approche est présentée dans [Isermann 2011], [Isermann 2006] et [Fellouah 2007]. La méthode de diagnostic fondée sur l'identification paramétrique suit plusieurs étapes :

- Après la modélisation du système, une relation entre les paramètres physiques P du système et les paramètres du modèle identifié est définie :

$$\theta = f(P)$$

- Les paramètres $\hat{\theta}$ du modèle sont ensuite identifiés par différentes méthodes possibles, selon le modèle et la stratégie choisie.
- Dans certains cas, le problème est structuré de telle sorte que les paramètres du système en cours de fonctionnement \hat{P} peuvent être estimés par inversion de l'équation :

4.6. Diagnostic fondé sur le modèle d'ordre fractionnaire d'une PEMFC

$$\hat{P} = f^{-1}(\hat{\theta}(t))$$

Néanmoins, cette inversion ne peut pas être possible. Dans le cas des modèles présentés dans ces travaux, la solution de cette inversion n'est pas unique. Retrouver les paramètres physiques de la pile à partir des paramètres identifiés devient alors un problème délicat à résoudre.

- Des écarts paramétriques sont ensuite calculés comme étant la différence entre les paramètres identifiés et les paramètres nominaux.

$$r = \theta_0 - \hat{\theta}(t)$$

où

$$r = P_0 - \hat{P}(t)$$

Si les valeurs nominales ne sont pas connues, il est possible de calculer des écarts paramétrique entre deux paramètres identifiés à deux instant successifs. Étant donné que dans le cas nominal, les paramètres sont supposés constants, une variation des paramètres indiquerait un changement d'état du système.

A partir de cette méthode, une stratégie de détection et d'isolation des défauts a été élaborée. Cette méthode combine le suivi des paramètres identifiés et l'évolution de la tension de la pile et de son spectre.

- Des résidus générés à partir l'évolution de la tension par rapport au cas nominal, seront utilisés afin de détecter l'apparition d'un défaut.
- Des écarts paramétriques seront ensuite générés à partir de la différence entre les paramètres identifiés en temps réel et leur valeur nominale, afin de pouvoir isoler le défaut.
- Des écarts de la partie réelle et imaginaire du spectre d'impédance par rapport au cas nominal seront aussi utilisés afin de construire un diagnostic plus robuste.

4.6 Diagnostic fondé sur le modèle d'ordre fractionnaire d'une PEMFC

Le développement et l'identification d'un modèle d'ordre fractionnaire de la pile, avaient pour objectif final de servir d'outils au diagnostic des défauts d'assèchement et d'engorgement dans une cellule de PEMFC.

[Isermann 2011] et [Isermann 2006] présentent une méthode de diagnostic, pour les systèmes linéaires et non linéaires, fondée sur l'identification paramétrique d'un modèle. Pour la détection de défauts, les équation différentielles ou les équations aux différences sont généralement utilisées. Dans les cas pratiques, les paramètres sont en général inconnus et doivent être déterminés par estimation paramétrique. Ainsi, les paramètres inconnus sont reconstruits à partir des données expérimentales d'entrée/sorties du système. Les symptômes sont considérés comme étant l'évolution des

paramètres du système par rapport à leur valeur nominale définie en fonctionnement normal.

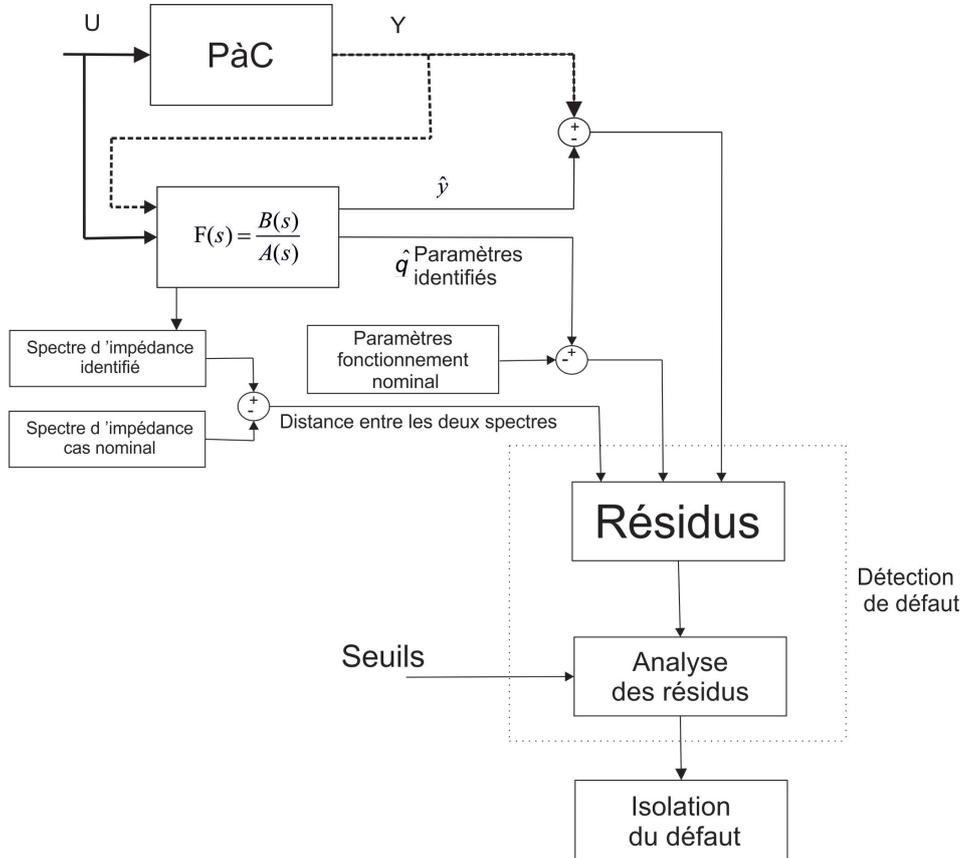


FIGURE 4.5 – Schéma bloc de la stratégie de diagnostic

4.6.1 Détection du défaut

La méthode de diagnostic adoptée se fonde sur le suivi de l'évolution des paramètres identifiés du modèle. La première étape consiste à détecter l'apparition d'un défaut. L'étape de détection se fonde alors sur la surveillance de la tension délivrée par la pile. La méthode est fondée sur la génération d'un premier résidu, considéré comme étant la différence entre la tension de la pile délivrée au cours de son fonctionnement et sa valeur nominale en fonctionnement normal.

$$r_v = V_{cell} - V_0$$

Un seuil correspondant à une certaine chute de tension anormale est ensuite défini. Le résidu est alors comparé à la valeur du seuil. Au delà de cette valeur, l'algorithme de diagnostic détecte que la pile est en mode défaillant et met l'indicateur

4.6. Diagnostic fondé sur le modèle d'ordre fractionnaire d'une PEMFC

ϕ_V à un. Si le résidu est en dessous de la valeur de seuil définie, l'algorithme détecte que la pile est en fonctionnement normal et met l'indicateur ϕ_V à zéro.

$$\phi_V(k) = \begin{cases} 0, & \text{si : } |r_v(k)| \leq \tau \\ 1, & \text{si : } |r_v(k)| > \tau \end{cases}$$

A ce stade, l'algorithme de diagnostic met en évidence qu'un défaut est survenu au cours du fonctionnement de la pile, mais ne renseigne pas sur la nature du défaut. L'étape suivante consiste à discriminer parmi les différents défauts. Dans le cas de cette étude, seuls les défauts d'engorgement et d'assèchement seront traités.

4.6.2 Isolation du défaut

La première étape consistait à détecter l'apparition d'un défaut. La seconde étape a pour objectif de discriminer et d'isoler chaque défaut. Afin de permettre une mise en évidence robuste du défaut, plusieurs critères seront combinés.

Le diagnostic est construit sur la base de l'identification paramétrique du modèle d'ordre fractionnaire de la pile. Dix paramètres au total sont identifiés. Par souci de simplification et afin d'alléger la méthode, la sensibilité des paramètres aux phénomènes étudiés a été effectuée au chapitre 2. Il en ressort que pour les phénomènes d'engorgement et d'assèchement, trois paramètres sont particulièrement intéressants à suivre. D'après le tableau 2.17, les paramètres a_3 , b_2 et b_4 de la fonction de transfert identifiée pourraient être de bons indicateurs, car ils évoluent significativement et inversement dans les cas noyé et asséché. Les valeurs des paramètres augmentent dans le cas noyé et baissent dans le cas asséché. Des valeurs des paramètres en fonctionnement normal seront prédéfinies. La méthode de diagnostic sera ainsi fondée sur le suivi de ces trois paramètres.

La mise en évidence des défauts se fonde alors sur l'analyse des écarts entre les valeurs des paramètres identifiés (en temps réel ou hors ligne) et leur valeur nominale en fonctionnement normal. Cette déviation des paramètres par rapport à leur valeur nominale, sera considérée comme un symptôme du défaut.

Afin d'affiner le résultat et discriminer les scénarios de défauts différents des défauts étudiés, la méthode de diagnostic prend en compte, en plus de l'évolution des paramètres, l'évolution de son spectre d'impédance. Le spectre d'impédance identifié sera comparé au spectre d'impédance de la pile en fonctionnement normal. Sur une bande de fréquence, l'écart entre les parties réelles et imaginaires de chaque point du spectre de l'impédance identifiée et du spectre d'impédance en condition de fonctionnement normal sera considéré comme un symptôme supplémentaire.

$$\begin{cases} r_{a_3} = \hat{a}_3 - a_3 \\ r_{b_2} = \hat{b}_2 - b_2 \\ r_{b_3} = \hat{b}_3 - b_3 \\ r_y = \hat{y} - y \\ r_{\text{Re}} = \text{Re}(\hat{z}) - \text{Re}(z) \\ r_{\text{Im}} = \text{Im}(\hat{z}) - \text{Im}(z) \end{cases}$$

Chaque écart paramétrique sera ensuite comparé à ses deux seuils prédéfinis, correspondant aux cas asséché et noyé. Étant donné que les paramètres augmentent dans le cas noyé, la détection se fera comme suit :

$$\phi_i(k) = \begin{cases} 0, & \text{si : } r_{\theta_i}(k) \leq \tau_{i_{noy}} \\ 1, & \text{si : } r_{\theta_i}(k) \succ \tau_{i_{noy}} \end{cases}$$

Alors que dans le cas asséché, les paramètres diminuent

$$\phi_i(k) = \begin{cases} 0, & \text{si : } r_{\theta_i}(k) \geq \tau_{i_{sec}} \\ 1, & \text{si : } r_{\theta_i}(k) \prec \tau_{i_{sec}} \end{cases}$$

En ce qui concerne les écarts paramétriques correspondant à l'évolution du spectre d'impédance, la stratégie suivante sera adoptée :

$$\phi_i(k) = \begin{cases} 0, & \text{si : } |r_i(k)| \prec \tau_i \\ 1, & \text{si : } |r_i(k)| \geq \tau_i \end{cases}$$

Il est noter que le spectre d'impédance n'évolue pas de la même manière dans le cas asséché et noyé, Ceci permet de distinguer entre les deux défauts.

- Dans le cas asséché, le spectre d'impédance est décalé vers la droite par rapport au cas nominal. On note une évolution significative de la partie réelle, alors que la partie imaginaire évolue peu.
- Dans le cas noyé, le spectre d'impédance est aussi décalé vers la droite par rapport au cas nominal. Mais il évolue de façon plus importante que dans le cas asséché. La partie réelle du spectre évolue donc, mais la partie imaginaire aussi. En effet, contrairement au cas asséché, le spectre d'impédance change de taille de façon importante. La partie réelle et la partie imaginaire évoluent simultanément.

L'identification de chaque signature de défauts permet ensuite son isolement. Cette méthode devrait permettre de détecter et d'isoler les cas noyé et asséché. Néanmoins, une étude complémentaire doit être effectuée afin de permettre à l'algorithme de diagnostic de différencier entre un comportement en défaut et un changement du comportement normal de la pile dû à un changement de mode de fonctionnement. Dans ce qui suit, et afin de vérifier que les tendances d'évolution des paramètres permettent de détecter les cas asséchés et noyé, une simulation de ces deux défauts à partir des paramètres sera présentée.

4.7 Simulation d'un cas asséché et noyé

En se fondant sur les tendances d'évolution des paramètres dans le cas asséché et noyé, les deux scénarios ont été simulés. Les variations de la tension autour d'un point de fonctionnement sont plus importantes dans le cas noyé et asséché que dans le cas nominal. L'impédance de la pile augmente dans les deux cas par rapport au cas nominal.

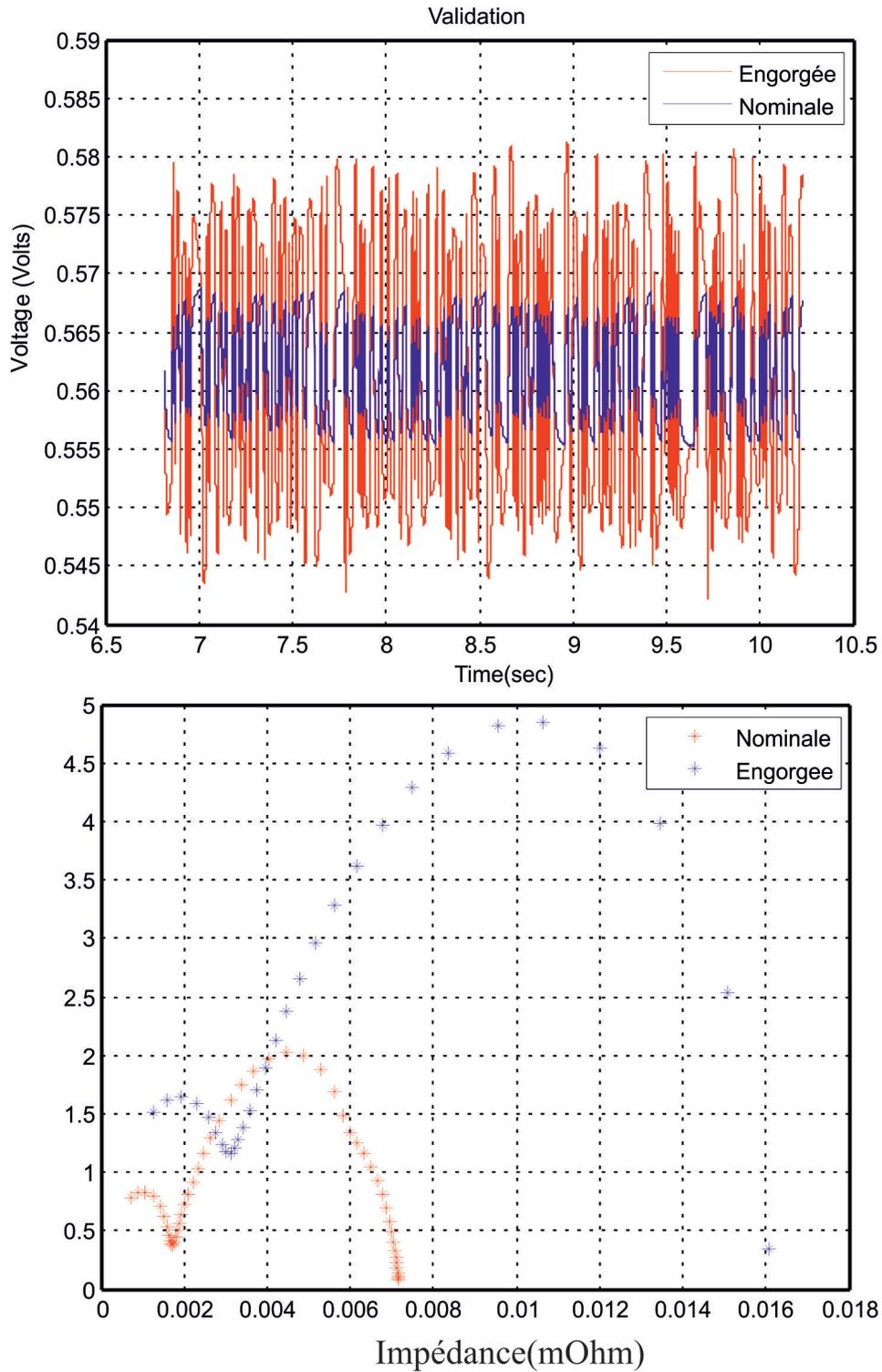


FIGURE 4.6 – Simulation d'un cas d'engorgement à partir des tendances d'évolution des paramètres du modèle d'ordre fractionnaire : Comparaison des variations de tension et du spectre d'impédance de la pile

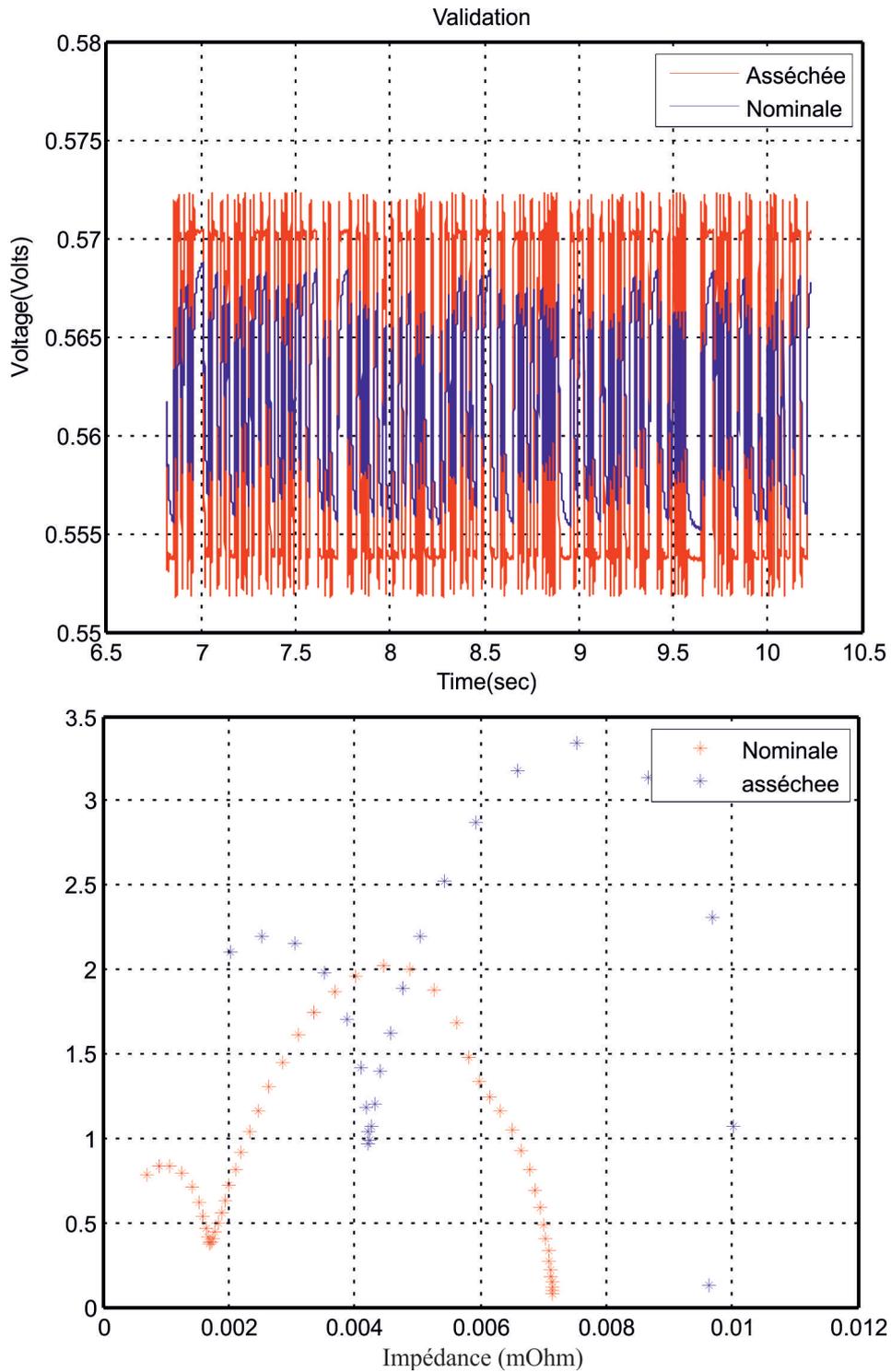


FIGURE 4.7 – Simulation d'un cas d'assèchement à partir des tendances d'évolution des paramètres du modèle d'ordre fractionnaire : Comparaison des variations de tension et du spectre d'impédance de la pile

Les variations de tension dans le cas asséché et noyé, en réponse à une SBPA d'amplitude $\delta I = 1A$ autour d'un courant de $10A$, sont présentés sur les figures 4.6 et 4.7. Les variations sont plus importantes dans les cas de défauts que dans le cas nominal, ce qui implique une impédance plus importante et donc son évolution par rapport au cas nominal. Ceci est vérifié en figures 4.7 et 4.6.

En effet, les spectres d'impédance dans les cas asséché et noyé, tracés dans le plan de Nyquist sur une plage de fréquence de 0,1 Hz à 10 KHz, sont présentés respectivement aux figures 4.6 et 4.7. La comparaison avec le cas nominal montre que le spectre d'impédance évolue significativement dans les deux cas noyé et asséché.

Les scénarios d'engorgement et d'assèchement ont été simulés à partir des tendances d'évolution des paramètres du modèle d'ordre fractionnaire, présentées au chapitre 2. L'évolution simulée du spectre d'impédance, correspond à la signature de l'assèchement et de l'engorgement. Ceci montre que le modèle d'ordre fractionnaire est adapté à la surveillance de ces deux défauts. Les trois paramètres a_3 , b_2 et b_4 sont de bons indicateurs de l'engorgement et de l'assèchement de la pile et la méthode de suivi paramétrique développée semble permettre d'en tirer profit à des fins de diagnostic. Ce résultat devra être confirmé par des essais expérimentaux sur la cellule du GeePs.

4.8 Conclusions partielles

La correction de défauts affectant le bon fonctionnement d'une PEMFC nécessite une méthode de diagnostic fiable permettant de les détecter et de les isoler. Les méthodes de diagnostic s'inspirent d'outils divers : mesures expérimentales, méthodes statistiques, exploitation de modèles, etc. La méthode adoptée lors de ces travaux n'utilise que la tension et le courant de la pile et ne requière ainsi aucun capteur additionnel. Elle se fonde sur l'estimation et le suivi de l'évolution des paramètres d'un modèle de pile pour des défauts d'assèchement et d'engorgement. Une première méthode d'estimation, par observateur, des résistances du circuit électrique a été envisagée. L'estimation des bonnes valeurs de chaque paramètre physique s'est alors avérée être un tâche délicate. Le modèle fonction de transfert d'ordre entier a été reformulé sous forme de représentation d'état. Les paramètres de ce modèle sont des fonctions des paramètres physiques de la pile. L'étude d'observabilité du modèle d'état augmenté avec les trois résistances du circuit électrique équivalent a montré que l'ensemble des paramètres physiques ne sont pas observables simultanément. Une seconde solution serait donc de se restreindre à un nombre limité de paramètres physiques à estimer, en fixant le reste des paramètres. La simulation de cette solution a montré une grande sensibilité aux paramètres fixés impliquant une erreur d'estimation. Elle a permis de retrouver un jeu de paramètres permettant de reconstituer parfaitement la tension de la pile, mais estimait des valeurs ne correspondant pas aux paramètres réels. Cet écart avec la réalité tient au fait que la solution n'est pas unique et que la méthode s'appuie sur des résultats successifs interdépendants. On obtient donc une solution qui n'est la solution réelle que dans

le cas où les hypothèses de départ sont proches de la réalité, ce qui est justement antinomique avec la nature d'un problème de diagnostic.

Une évolution vers un diagnostic construit à partir du suivi des paramètres du modèle d'ordre fractionnaire a alors été adoptée. La méthode de diagnostic se fonde, dans un premier temps, sur l'évolution de la tension afin de détecter l'apparition d'un défaut. Elle combine ensuite l'évolution des paramètres et du spectre d'impédance de la pile par rapport au cas nominal, afin d'isoler le défaut mis en évidence. La simulation des scénarios d'engorgement et d'assèchement a montré que le modèle d'ordre fractionnaire serait bien adapté à la surveillance de ces deux défauts. Néanmoins, dans l'état actuel des choses, cette méthode de diagnostic pourrait ne pas être capable de discriminer entre l'apparition d'un défaut et les changements normaux du mode de fonctionnement de la pile. Une étude complémentaire est alors nécessaire afin de retrouver des indicateurs additionnels des différents modes de fonctionnement du système. Une série d'expérimentations devra être menée afin de pouvoir identifier ces différents indicateurs.

Certains travaux de recherche vont au delà du diagnostic et proposent des méthodes de pronostic de l'état de santé de la pile. Ces méthodes consistent à estimer la durée de vie d'un système et permettent des maintenances préventives afin d'éviter l'apparition d'un défaut ou d'une dégradation. En France, FCLAB développe d'importantes recherches dans ce domaine. Une évolution probable vers ce type de méthode pourrait être envisagée.

Conclusions et perspectives

Dans un contexte d'utilisation de piles à combustibles comme source électrique (avec l'hydrogène comme vecteur énergétique) les travaux de recherche effectués au cours de cette thèse ont porté sur le développement d'outils méthodologiques permettant de suivre l'état de santé de la pile. Dans ce type de système les sources de défaillances sont nombreuses, les travaux de recherche ont porté plus précisément sur les problématiques de noyage et d'assèchement du cœur de pile. La mise en évidence de ces états est essentielle, d'une part en temps réel au regard du rendement et de la disponibilité par exemple, d'autre part à plus long terme sur la durée de vie de la pile. Le problème de l'estimation de l'état de santé de la pile peut être abordé selon différents axes de travail : observateurs d'état, spectroscopie d'impédance, etc. Le choix effectué au cours de ces travaux a été d'utiliser les méthodes fondées sur la spectroscopie d'impédance également utilisées par les électro-chimistes, comme outil de diagnostic des batteries par exemple. Les méthodes ont été en revanche formulées afin de permettre une identification paramétrique selon différentes approches. Ces approches ont été complétées par des éléments algorithmiques permettant le diagnostic à partir d'un ensemble de paramètres identifiés. Les différents axes de travail effectués attirent les commentaires suivants.

- Au niveau de la modélisation :
 - Un des éléments guidant les choix effectués a été de ne pas introduire de capteurs dédiés et d'utiliser uniquement les mesures disponibles issues des capteurs de courant et de tension, déjà présents pour les lois de commande du système pile. En complément à ce choix, il faut noter que la structure des modèles dédiés à la mise en place des méthodes utilisées permet de conserver le caractère « constantes réparties » des équations décrivant le comportement du cœur de pile.
 - Les modèles mis en place peuvent être représentés par des circuits électriques équivalents, passifs ou encore sous la forme de sources liées. Pour caractériser l'impédance du cœur de pile, deux formulations ont été plus précisément explorées. La première est une approche classique conduisant à des fonctions de transfert d'ordre entier pour laquelle des méthodes d'identification (temporelles ou fréquentielles) des systèmes linéaires peuvent être utilisées. La seconde, fondée sur une représentation par dérivées non entières de l'impédance de la pile, permet une représentation plus fine, et plus fidèle du comportement physique de la pile (en particulier en raison d'une meilleure description des phénomènes de diffusion présents dans le cœur de pile), mais nécessite la formulation et le développement de méthodes d'iden-

tification dédiées. Le développement des modèles d'ordre fractionnaire est issu de la résolution de la loi de Fick, décrivant les phénomènes de diffusion, et conduisant à la mise en évidence de l'impédance de Warburg qui permet, dans une étape ultérieure, la formulation de l'impédance sous la forme d'une fonction de transfert à puissances non entières.

- Les analyses et les résultats d'identification obtenus sur un dispositif expérimental mettant en œuvre une unique cellule PEM confirment que les modèles d'ordre fractionnaire permettent de mieux représenter le comportement de la pile, en particulier les phénomènes diffusifs situés au cœur des problématiques de noyage et d'assèchement du cœur de pile. Les critères d'analyse ont porté sur la validation des mesures temporelles mais aussi directement sur le spectre d'impédance obtenus sur le banc d'essai dédié.
- Une approximation du modèle d'ordre fractionnaire de la pile au moyen d'un modèle d'ordre entier est envisageable en introduisant des cellules de type RC élémentaires. Cependant les analyses effectuées montrent qu'il faut utiliser un nombre important de cellules, conduisant en conséquence à des modèles d'ordre élevé plus lourd à identifier. Cette analyse a été confirmée indirectement en utilisant un modèle temporel du cœur de pile, au moyen d'une représentation d'état non linéaire décrivant les phénomènes fluidiques, de diffusion et de la membrane, et en segmentant la couche de diffusion sous la forme de couches élémentaires. La linéarisation de cette représentation montre qu'on peut obtenir une bonne approximation de l'impédance de la pile sous réserve d'un nombre de couches suffisant. Cette approche peut être interprétée en première approximation comme celle faisant appel aux cellules RC d'un modèle circuit électrique équivalent. Cependant cette décomposition conduit à des modèles d'ordre élevé contrairement aux modèles d'ordre fractionnaire qui permettent une représentation plus compacte des phénomènes présents dans le cœur de pile (20 Cellules RC sont nécessaires afin de pouvoir représenter correctement le spectre d'impédance par des modèles d'ordre entier, ce qui conduit à un nombre élevé de paramètres à identifier).
- Au niveau des méthodes d'identification : Dans cette partie des travaux, après une première évaluation de l'aptitude des modèles développés à représenter l'impédance du cœur de pile, deux axes d'identification paramétrique ont été explorés. Le premier axe a porté sur une identification hors ligne des paramètres des modèles. Cette approche trouve des applications dans un mode « garage » ou « banc test » pouvant exploiter a posteriori des mesures enregistrées en cours de fonctionnement ou encore en procédant à des essais spécifiques avec un choix préalable des signaux pertinents d'excitation (amplitude, contenu spectral, etc). Le deuxième axe de travail consiste en une identification en ligne dans la perspective d'un diagnostic en temps réel de l'état de la pile, pouvant utiliser directement les mesures de courant et de tension issus du fonctionnement « normal » du système (même si des signaux d'excitation de faible amplitude et de contenu spectral bien choisi peuvent être

superposés au courant dans la pile). En effet, une SBPA de faible amplitude pourrait être superposée en cas de fonctionnement trop statique. Sinon, une sollicitation spectrale riche directement fournie par l'excitation pourrait être exploitée afin d'effectuer l'ajustement récursif des paramètres du modèle.

- Une première approche « fréquentielle » utilisant des mesures d'impédance effectuées sur le banc d'essai du GeePs a permis de confronter la représentativité des modèles d'ordre fractionnaire vis-à-vis de l'impédance mesurée. L'identification a été effectuée au moyen de méthodes d'optimisation et, même si les résultats obtenus peuvent être sensibles à l'initialisation, les résultats obtenus montrent, d'une part l'aptitude des modèles d'ordre fractionnaire à caractériser l'impédance de la pile, d'autre part que l'utilisation de connaissances a priori sur la structure du modèle conduit à de bien meilleurs résultats qu'une approche sans préjugé. En effet, l'évaluation des modèles « boîte noire » (pas de connaissance préalable du nombre de coefficients des modèles) a conduit à des résultats en retrait comparativement aux modèles fractionnaires issus de l'approximation de l'impédance de Warburg (connaissance structurelle des ordres recherchés). De plus, la méthode « boîte noire » explorée conduit à un nombre très important de coefficients ; en opposition, le modèle d'ordre fractionnaire issu de l'exploitation de l'impédance de Warburg fait appel à un nombre limité de paramètres et conduit en conséquence à un modèle plus compact et plus facile à identifier précisément.
- Pour l'identification hors ligne, des méthodes de moindres carrés ont été utilisées. Pour les modèles d'ordre entier les méthodes sont bien maîtrisées. En revanche, pour les modèles d'ordre fractionnaire, des développements complémentaires ont été nécessaires afin de formuler les modèles pour l'identification. Cette formulation a été effectuée à partir de l'opérateur de dérivation fractionnaire de Rieman-Liouville et de la discrétisation du modèle à temps continu au moyen de l'approximation de Grünwald. Cette approche a permis ainsi de se ramener à un problème d'identification « classique » par la méthode des moindres carrés. Cette étude a permis de valider l'approche proposée mais également de confirmer la meilleure aptitude des modèles d'ordre fractionnaire à caractériser la réponse en fréquence de l'impédance du cœur de pile (11 paramètres à identifier). L'identification et la validation ont été effectuées à partir de mesures expérimentales réalisées sur le banc d'essais du GeePs en utilisant une excitation de type SBPA superposée à un courant moyen et ceci pour différents points de fonctionnement.
- La stratégie d'identification en ligne est importante dans le contexte du diagnostic en temps réel et de la prise de décision pour pallier à l'engorgement en eau ou à l'assèchement de la pile en cours de fonctionnement. L'identification en ligne a été menée en explorant deux axes :
 - La formulation des modèles d'ordre fractionnaire en vue d'exploiter une méthode des moindres carrés récursifs. Pour l'adaptation des modèles d'ordre fractionnaire à l'identification en ligne, d'une manière comparable

à l'identification hors ligne, l'approximation de Grünwald a été utilisée. La validation de l'approche proposée a été effectuée en faisant également appel aux mêmes séquences temporelles de données. Cette analyse conduit à la validité de l'identification des modèles développés. Cette approche peut présenter toutefois un double inconvénient, d'une part, du fait de l'approximation de Grünwald, les paramètres identifiés ne correspondent pas directement aux paramètres du modèle fractionnaire à temps continu (une étape supplémentaire est nécessaire pour revenir à ces paramètres), d'autre part du fait de l'utilisation d'une représentation externe les paramètres identifiés sont une combinaison des paramètres physiques et non les paramètres eux-mêmes. Cette remarque est cependant à tempérer dans le contexte diagnostic si seuls des écarts par rapport aux valeurs nominales sont considérés.

- Un autre axe de diagnostic a porté sur l'exploitation de représentations temporelles (représentation d'état) du circuit électrique équivalent et au moyen d'un observateur en intégrant les paramètres à identifier dans le vecteur d'état. L'intérêt de cette approche est de permettre l'identification des paramètres physiques ; cependant la convergence de l'algorithme mis en place peut être délicate. Enfin, en s'inspirant de cette approche une méthode d'identification paramétrique pourrait être évaluée en écrivant le modèle d'ordre fractionnaire sous la forme d'une représentation d'état adaptée à la mise en place d'un observateur d'ordre fractionnaire exploité dans une deuxième étape pour l'identification paramétrique.
- Au niveau du diagnostic :
 - Les méthodes abordées ont exploré avec une attention plus particulière l'identification de modèles sous forme d'ordre fractionnaire de l'impédance de la pile. Les paramètres ainsi obtenus sont des combinaisons des paramètres physiques. Dans le contexte du diagnostic cet aspect n'est pas gênant si le seul objectif poursuivi est de détecter l'écart par rapport à un fonctionnement nominal.
 - Dans les analyses menées, les variations des différents paramètres constitutifs des modèles à identifier (ordre entier comme ordre fractionnaire) ont été mis en évidence au regard des variations des paramètres physiques dans les cas noyé et asséché comparativement au cas nominal. Ainsi, les modèles d'ordre fractionnaire semblent montrer une meilleure finesse pour diagnostiquer le type de problème. En effet, les paramètres du modèle d'ordre fractionnaire sont des fonctions, moins complexes, des paramètres physiques que ceux du modèle d'ordre entier, dont les paramètres sont fonctions de plusieurs paramètres physiques en même temps. Les tableaux de variations, tels que présentés en chapitre 2, peuvent être ensuite exploités dans la phase de diagnostic pour évaluer l'état de santé de la pile. Ainsi, il a été mis en évidence qu'en se restreignant aux trois paramètres (a_3 , b_2 et b_4), le suivi de l'état de la pile était possible

Les travaux menés au cours de ces travaux de thèse ouvrent des perspectives intéressantes.

- Des méthodes d'identification ont été développées sur des différents modèles représentatifs de l'impédance de la pile. La validation expérimentale des différentes méthodes dans des conditions de fonctionnement en temps réel et caractéristiques d'une utilisation pour transport automobile (profil de puissance par exemple) doit être encore complétée et étendue en vue de couvrir tout un ensemble du domaine de fonctionnement.
- Évaluer, et éventuellement adapter, les différentes méthodes dans un contexte de boucle fermée correspondant au fonctionnement en temps réel.
- Développer des procédures expérimentales permettant de caractériser la pile pour des conditions de fonctionnement définies au préalable : humidité, température, etc. En effet, un élément important, voire déterminant pour la problématique considérée, est le développement (en continuité des travaux menés) de procédures de diagnostic en vue de déterminer l'état de la pile. Ainsi, les procédures permettant d'obtenir les conditions opératoires souhaitées, afin de caractériser le système pour l'ensemble des points de fonctionnement, seront un des éléments importants pour valider l'ensemble des méthodes. Ce point est d'autant plus complexe que le nombre de capteurs, même pour un banc d'essai dédié, est limité.
- Prise en compte de la chaîne de mesure afin d'évaluer son influence sur le spectre obtenu au regard du niveau de précision souhaité. On peut supposer qu'aux basses fréquences la chaîne de mesure a une influence très faible sur le spectre d'impédance, cependant les mesures déjà effectuées semblent montrer son impact aux hautes fréquences.
- Mettre en place les outils de diagnostic en temps réel et étudier leur robustesse au regard des conditions opératoires et des incertitudes des modèles.
- Une évolution vers des méthodes de pronostic de l'état de santé de la pile pourrait être envisagée à long terme.

ANNEXE A

Etat de l'art des modèles de la pile à combustible

Modélisation d'une PEMFC				
Auteur	Modèle	Phénomène	Instrumentation	Résultats
[Wang 2005] PEMFC	Électrique, diffusion : stefan-maxwell, flux molaire : loi de Faraday, Conservation de la masse, Equation de Nernst, Bilan énergétique, pertes ohmiques : une résistance constante, deux résistance dépendantes respectivement du courant et de la température	Charge de la capacité de double couche, caractéristique thermodynamique	Mesures expérimentale sur un stack "Avista Labs SR-12 500-W PEM"	Implémentation sous Matlab/simulink et PSPICE
[Noiying 2012] PEMFC	Électrique, analogie électrique des phénomènes de transport, diffusion des espèces dans la GDL modélisée par la loi de diffusion de Knudsen), et diffusion binaire (deux espèces seulement) de mélanges de gaz dans la GDL modélisée par la loi de diffusion deddede StefaneMaxwell, L'eau diffuse dans la membrane en raison d'un gradient de concentration et de l'électro-osmose.	Transport de gaz et conditions aux limites (interface membrane électrodes), le transport de charge, transport de l'eau, double couche.	expériences sur une cellule PEMFC,(MEA Gore Primea), membrane 15 μm , et l'épaisseur GDL est égal à 400 μm , de surfacer active de 100 cm^2 . Alimentation en hydrogène pur et en air. Deux régulateurs de pression diminuent la pression d'hydrogène de 200 bars à 3 bars	Conditions d'approvisionnement en gaz sont prises en compte bien que le modèle est unidimensionnel. les comportements électrique associés à la stoechiométrie de l'air, ou au manque d'air, sont inclus dans le modèle. Les tests de validation indiquent que les paramètres du modèle doivent être correctement défini, afin d'accroître la précision des transitoires.
[Yu 2005]	Électrique, Diode et une paire de transistors pour la description des conditions statiques. Un condensateur et une inductance sont utilisés pour représenter les conditions dynamiques,	Phénomène d'activation, transport, pertes ohmiques	Expérimentation sur NexaNS Power Module (Ballard Power System,)	validation sur PSPICE

TABLE A.1: Travaux de modélisation des piles à combustibles

Modélisation d'une PEMFC				
Auteur	Modèle	Phénomène	Instrumentation	Résultats
[Hinaje 2012] PEMFC	Électrique, modèle transitoire 2D, modèle dynamique de type circuit équivalent ; analogie mécanique et électrique.	Phénomène d'activation, pertes ohmique, capacité de double couche et transport, Loi d'ohm, loi de Kirchhoff, coefficients de diffusion : relation de Bruggeman, Circuit équivalent du transport de l'eau dans la membrane, circuit équivalent du transport des masses, équation différentielle partielle couplée pour une AME, Études des condition aux limites	Stack de 16 cellules, d'une surface active de 100 cm^2	Teste en simulation des performances statiques et dynamiques du modèle en vertu des changements progressifs de charge et comparaison avec les résultats numériques obtenus en résolvant le modèle mathématique. Le modèle doit être étendu afin de tenir compte de l'alimentation parallèle en gaz d'une cellule à une autre, en particulier dans un certain état transitoire. La tension de certaines cellules pourrait être trop faible par rapport aux autres cellules.
[Yu 2005]	Electrique, Diode et une paire de transistors pour la description des conditions statiques. Un condensateur et une inductance sont utilisés pour représenter les conditions dynamiques,	Phénomène d'activation, transport, pertes ohmiques	Expérimentation sur NexaNS Power Module (Ballard Power System.)	validation sur PSPICE

TABLE A.2: Travaux de modélisation des piles à combustibles

Modélisation d'une PEMFC				
Auteur	Modèle	Phénomène	Instrumentation	Résultats
[Agizim 2009] PEMFC	Electrique, modèle dynamique en VHDL-AMS d'une pile Nexa de Ballard (47 cellules) : modélisation par éléments discrets : résistances et capacités, étude de l'influence de l'humidité sur les performances électriques de la cellule	Spectroscopie d'impédance	PàC Nexa - 1200 Watts, Charge électronique Agilent - 600W , carte de mesure des tensions et résistances individuelles de chaque cellule, capteur d'humidité, SIE : charge électronique N3301A (puissance max absorbée : 600W) et GBF Agilent 33250A (fréquence 8mHz à 12,4kHz)	étude de l'impact de la pression sur la tension totale de la pile, mesures d'impédance et de résistances respectives de chaque cellule montrent que le taux d'humidité en sortie de pile se situe entre 50% et 90 %, Pour différents courants, L'impédance complexe expérimentale indique que la résistance ohmique ne change pas sur la gamme de courants testés. Seules la somme de la résistance de l'anode et de la cathode diffère, objectif de la modélisation : diagnostic embarqué

TABLE A.3: Travaux de modélisation des piles à combustibles

Modélisation d'une PEMFC				
Auteur	Modèle	Phénomène	Instrumentation	Résultats
philippoteau PEMFC	Spectroscopie d'impédance ,interruption de courant, Objectif : état de santé	Étude des différentes dégradations et défaillances dans un assemblage AME	- suivi de l'évolution des paramètres du modèle de la PEMFC par rapport à un jeu de paramètres de référence, modèle inspiré du modèle développé en [Fontès 2005], méthodes d'extraction des paramètres	spectroscopies d'impédance entrelacées, couplage de plusieurs méthodes de caractérisations (spectroscopies d'impédance, échelons de courant et balayages en courant de fortes amplitudes), Phases d'initialisation des procédures de paramétrisation(modèle petit signal et le modèle quasi-statique fort signal)en utilisant les dérivées successives de la tension par rapport au courant . Implantation d'interfaces logicielles des procédures de paramétrisation, Diagnostic sur assèchement/engorgement ainsi que des dégradations de la couche d'activation à la cathode dues aux cycles marche/arrêt. –

TABLE A.4: Travaux de modélisation des piles à combustibles

Modélisation d'une PEMFC				
Auteur	Modèle	Phénomène	Instrumentation	Résultats
[Sadli 2006], PEMFC	Spectroscopie d'impédance, modèle par circuit électrique, Pile en mode cogénération, Circuit de Randles, Modélisation de l'impédance de diffusion/convection par une ligne de transmission à constantes réparties de type RC, discrétisée en nombre fini d'éléments,	tension théorique : équation de Nernst, -	Pile à combustible de type PEM : deux piles de 500 W et de 5 kW Test expérimentaux pour différentes conditions de fonctionnement (courant et température) : réponses en fréquence et réponse à des échelons de courant	<ul style="list-style-type: none"> - Validation du modèle à deux branches (diffusion/convection) : entre 0,05 Hz et 2 kHz pour une pile de 500W : Bonne reconstitution du spectre d'impédance. aux très basses fréquences, Pour la pile de 5kW, le modèle représente moins bien les phénomènes. - étude de l'évolution des paramètres en fonction de la température - Validation du modèle proposé lors d'échelons de courant pour les deux piles de 500 W et de 5 kW
[Haddad 2009]	Modèle semi-physique, dynamique et non linéaire par représentation d'état, complété par approche électrique, - Application à la régulation d'humidité dans la membrane	- Modèle de la PEMFC dans des conditions stationnaires - Modèle pour applications transport, simplification du modèle	- Pile PEM de puissance 50 W d'une surface active de 50 cm ²	- Influence des fractions molaires d'eau injectée côté anode et cathode sur l'humidité de la membrane ainsi que sur les performances électriques du système. -comportement de la pile est plus sensible à la variation de l'eau injectée côté anode qu'à celle coté cathode

TABLE A.5: Travaux de modélisation des piles à combustibles

Modélisation d'une PEMFC				
Auteur	Modèle	Phénomène	Instrumentation	Résultats
[Fontès 2005] PEMFC	modèle circuits électriques fort signal et petit signal, à électrode dissociées et as-sociées.	Étude des interactions entre une PEMFC et un convertisseur statique . Modèles monodimensionnels sous conditions opératoires constantes (pression, température et hydratation des membranes, représentation des phénomènes par des éléments électriques passifs ou actifs, modèle dynamique fort signal : modélisation des chutes de tensions par des sources de courant commandées en tension (dans le modèle statique : sources de tension commandées en tension), identification expérimentale des paramètres du modèle	Sur mono cellule et stack, Tracé automatique de courbes tension-courant : balayage automatique et périodique de la plage de courant souhaitée à conditions opératoires fixes, courbe tension-courant et diagramme d'impédance, spectroscopie d'impédance. stack technologie ELEC-TROCHEM (20 cellules), puissance nominale : 200W, surface : $50cm^2$, courant nominal : 15A, membrane : Nafion 117, plaques bipolaires : graphite (épaisseur 0,6 mm) [Fontès 2005]	plusieurs modèles : Modèle fort signal et Modèle petit signal : modèles statiques, modèles dynamiques. simplifications selon le domaine fréquentiel d'études du modèle complet, itérations pile/ convertisseur.
	,			

TABLE A.6: Travaux de modélisation des piles à combustibles

Modélisation d'une PEMFC				
Auteur	Modèle	Phénomène	Instrumentation	Résultats
[Fouquet 2006]	Modèle électrique dans un contexte de diagnostic, -	- étude des défaillances du cœur de pile (arbre des défaillances), étude d'une cellule unique de pile, influence des effets d'échelle lors de l'assemblage de la PàC, effet de l'alimentation en réactifs et réfrigérant, influence de la stratégie de contrôle. Caractérisation par spectroscopie d'impédance, modèle circuit de Randles, étude de la sensibilité de certains paramètres et l'évolution du spectre d'impédance dans le plan de Nyquist dans des cas asséchés et noyés, applications aux problématiques d'une application automobile, identification paramétrique : domaine temporel (moindres carrés récursifs), domaine fréquentiel (Méthode de Levenberg-Marquardt). Il se base sur le critère suivant :	SIE sur les piles Dana, Dupont et GENEPAC	- Amélioration de la distribution d'eau dans l'AME par alimentation à contre courant des réactifs. -Commande par abaissement de la température de fonctionnement de la PàC aux basses puissances -Amélioration des performances dynamique en cas d'alimentation en gaz faiblement humidifiés grâce au gradient de température entrée/sortie -Accumulation d'eau traité par l'évolution de la résistance de diffusion (cas noyée), -Cas asséché traduit par l'évolution de la résistance de la membrane, - Diagnostic par projection dans un plan discriminant des paramètres caractéristiques et application d'une règle de Beys afin de reconnaître l'état de la pile -limite : Confusion du spectre d'impédance d'une pile noyée avec celui d'un cas de vieillissement de plus de 400 h en cas nominal

TABLE A.7: Travaux de modélisation des piles à combustibles

Modélisation d'une PEMFC				
Auteur	Modèle	Phénomène	Résultats	
[Saisset 2004]	Modélisation Bond-Graph d'une PEMFC,	détermination des paramètres par Caractéristique statique tension-courant, Échelons de courant, Spectroscopie d'impédance, Essais thermiques (montées en température an gardant les grandeurs électriques fixes ou essais de refroidissement du composant avec des essais sous convections naturelles ou forcées [Saisset 2004]), Mesures des grandeurs chimiques : mesure de l'entropie à partir du tracé de la courbe du potentiel électrique à l'équilibre thermodynamique	banc de test développé au LEEI, PEMFC (20 cellules d'un surface de $50cm^2$) de 200W (400W max)(ELECTROCHEM / QUINTECH)	Modèle adapté à une seule cellule ou à un stack, Approche système, modèle global et non interne, non prise en compte des phénomènes de diffusion dynamique, .
	,			

TABLE A.8: Travaux de modélisation des piles à combustibles
2

ANNEXE B

Calcul de l'impédance de Warburg

B.1 Objectifs

- Hypothèse : transport par diffusion/convection
- Hypothèse de Nernst : profils de concentration non perturbé au-delà de la longueur de diffusion δ
- Perturbation du profil de concentration stationnaire due à la convection est négligeable devant celle due à la diffusion dans la couche de diffusion.

En utilisant la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C_{ox}(x, t)}{\partial t} = D_{ox} \frac{\partial^2 \Delta C_{ox}(x, t)}{\partial x^2}$$

Dans le contexte de la modélisation par spectroscopie d'impédance cette équation est souvent résolue en utilisant la variable de Laplace. En utilisant cette approche l'équation précédente prend la forme

$$sy(x) = D_x y''(x)$$

correspondant à une équation différentielle du 2ème ordre :

$$y''(x) - \frac{s}{D_x} y(x) = 0$$

La solution générale est de la forme :

$$y(x) = Ae^{a\frac{1}{2}x} + Be^{-a\frac{1}{2}x}$$

avec

$$a = \frac{s}{D_x}$$

Et les constantes A et B dépendent des conditions aux limites :

Condition à la limite (condition de Nernst) : $y(\delta_x) = 0$: variation de concentration au bout de la longueur de diffusion.

$$\begin{cases} y(0) = A + B \\ y(\delta_x) = Ae^{a\frac{1}{2}\delta_x} + Be^{-a\frac{1}{2}\delta_x} \end{cases}$$

De la deuxième équation, on déduit que :

$$B = \frac{-Ae^{a\frac{1}{2}\delta_x}}{e^{-a\frac{1}{2}\delta_x}} = -Ae^{a\frac{1}{2}\delta_x} e^{a\frac{1}{2}\delta_x} = -Ae^{2a\frac{1}{2}\delta_x}$$

En remplaçant dans la première équation :

$$-Ae^{2a\frac{1}{2}\delta_x} + A = y(0)$$

$$A(1 - e^{2a\frac{1}{2}\delta_x}) = y(0)$$

$$A = \frac{y(0)}{(1 - e^{2a^{\frac{1}{2}}\delta_x})}$$

$$B = -\frac{y(0)}{(1 - e^{2a^{\frac{1}{2}}\delta_x})}e^{2a^{\frac{1}{2}}\delta_x} = -\frac{y(0)}{e^{-2a^{\frac{1}{2}}\delta_x}(1 - e^{2a^{\frac{1}{2}}\delta_x})}$$

$$y(x) = Ae^{a^{\frac{1}{2}}x} + Be^{-a^{\frac{1}{2}}x} = \frac{y(0)}{(1 - e^{2a^{\frac{1}{2}}\delta_x})}e^{a^{\frac{1}{2}}x} - \frac{y(0)}{e^{-2a^{\frac{1}{2}}\delta_x}(1 - e^{2a^{\frac{1}{2}}\delta_x})}e^{-a^{\frac{1}{2}}x}$$

$$y(x) = \frac{y(0)}{(1 - e^{2a^{\frac{1}{2}}\delta_x})}(e^{a^{\frac{1}{2}}x} - e^{2a^{\frac{1}{2}}\delta_x}e^{-a^{\frac{1}{2}}x})$$

Flux de diffusion est donné par :

$$J_{X_i,d}(x, t) = -D_{x_i} \text{grad} C_{X_i}(x, t)$$

$$\Delta J_{X_i,d}(0, s) = -D_x \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=0}$$

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d}{dx} \left[\frac{y(0)(e^{a^{\frac{1}{2}}x} - e^{2a^{\frac{1}{2}}\delta_x}e^{-a^{\frac{1}{2}}x})}{1 - e^{2a^{\frac{1}{2}}\delta_x}} \right] \right|_{x=0} = \frac{y(0)}{1 - e^{2a^{\frac{1}{2}}\delta_x}} \left. \frac{d}{dx} \left[e^{a^{\frac{1}{2}}x} - e^{2a^{\frac{1}{2}}\delta_x}e^{-a^{\frac{1}{2}}x} \right] \right|_{x=0}$$

$$= \frac{y(0)}{1 - e^{2a^{\frac{1}{2}}\delta_x}} \left[\left. \left(a^{\frac{1}{2}}e^{a^{\frac{1}{2}}x} - e^{2a^{\frac{1}{2}}\delta_x}(-a^{\frac{1}{2}})e^{-a^{\frac{1}{2}}x} \right) \right] \right|_{x=0}$$

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=0} = \frac{y(0)}{1 - e^{2a^{\frac{1}{2}}\delta_x}} a^{\frac{1}{2}}(1 + e^{2a^{\frac{1}{2}}\delta_x}) = y(0)a^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1 + e^{2a^{\frac{1}{2}}\delta_x}}{1 - e^{2a^{\frac{1}{2}}\delta_x}} \right) = y(0)a^{\frac{1}{2}} \left(\frac{e^{a^{\frac{1}{2}}\delta_x} (e^{-a^{\frac{1}{2}}\delta_x} + e^{a^{\frac{1}{2}}\delta_x})}{e^{a^{\frac{1}{2}}\delta_x} (e^{-a^{\frac{1}{2}}\delta_x} - e^{a^{\frac{1}{2}}\delta_x})} \right)$$

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=0} = y(0)a^{\frac{1}{2}} \frac{(e^{-a^{\frac{1}{2}}\delta_x} + e^{a^{\frac{1}{2}}\delta_x})}{(e^{-a^{\frac{1}{2}}\delta_x} - e^{a^{\frac{1}{2}}\delta_x})}$$

$$\Delta J_x(0, s) = -D_x \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=0} = -D_x y(0)a^{\frac{1}{2}} \frac{(e^{-a^{\frac{1}{2}}\delta_x} + e^{a^{\frac{1}{2}}\delta_x})}{(e^{-a^{\frac{1}{2}}\delta_x} - e^{a^{\frac{1}{2}}\delta_x})}$$

$$\left[\tanh(z) = \frac{e^z - e^{-z}}{e^z + e^{-z}}, \coth = \frac{1}{\tanh(z)} = \frac{e^z + e^{-z}}{e^z - e^{-z}} \right]$$

$$\Delta J_x(0, s) = D_x y(0)a^{\frac{1}{2}} \frac{(e^{a^{\frac{1}{2}}\delta_x} + e^{-a^{\frac{1}{2}}\delta_x})}{(e^{a^{\frac{1}{2}}\delta_x} - e^{-a^{\frac{1}{2}}\delta_x})} = y(0) \frac{D_x}{\delta_x} (a\delta_x^2)^{\frac{1}{2}} \coth((a\delta_x^2)^{\frac{1}{2}})$$

Avec

$$a = \frac{s}{D_x} ety(0) = \Delta C_x(0, s)$$

$$\Delta J_x(0, s) = \Delta C_x(0, s) \frac{D_x}{\delta_x} \left(\frac{\delta_x^2}{D_x} s \right)^{\frac{1}{2}} \coth\left(\left(\frac{\delta_x^2}{D_x} s \right)^{\frac{1}{2}} \right)$$

On définit la constante de temps $\tau_x = \frac{\delta_x^2}{D_x}$

On pose :

$$\Delta I_f(s) = nFsJ_{ox}(0, s) = nFsJ_{red}(0, s)$$

$$\Delta I_f(s) = nFsJ_{ox}(0, s) = nFs(\Delta C_{ox}(0, s) \frac{D_{ox}}{\delta_{ox}} \left(\frac{\delta_{ox}^2}{D_{ox}} s \right)^{\frac{1}{2}} \coth\left(\left(\frac{\delta_{ox}^2}{D_{ox}} s \right)^{\frac{1}{2}} \right))$$

$$\Delta I_f(s) = nFs(\Delta C_{ox}(0, s) \frac{D_{ox}}{\delta_{ox}} (\tau_{ox}s)^{\frac{1}{2}} \coth((\tau_{ox}s)^{\frac{1}{2}}))$$

$$\frac{\Delta C_{ox}(0, s)}{\Delta I_f(s)} = \frac{1}{nFs} \frac{\delta_{ox}}{D_{ox}} \frac{1}{(\tau_{ox}s)^{\frac{1}{2}} \coth((\tau_{ox}s)^{\frac{1}{2}})}$$

$$\frac{\Delta C_{ox}(0, s)}{\Delta I_f(s)} = \frac{1}{nFs} \frac{\delta_{ox}}{D_{ox}} \frac{th((\tau_{ox}s)^{\frac{1}{2}})}{(\tau_{ox}s)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\Delta I_f(s) = -nFsJ_{red}(0, s) = -nFs(\Delta C_{red}(0, s) \frac{D_{red}}{\delta_{red}} \left(\frac{\delta_{red}^2}{D_{red}} s \right)^{\frac{1}{2}} \coth\left(\left(\frac{\delta_{red}^2}{D_{red}} s \right)^{\frac{1}{2}} \right))$$

$$\Delta I_f(s) = -nFs(\Delta C_{red}(0, s) \frac{D_{red}}{\delta_{red}} (\tau_{red}s)^{\frac{1}{2}} \coth((\tau_{red}s)^{\frac{1}{2}}))$$

$$\frac{\Delta C_{red}(0, s)}{\Delta I_f(s)} = -\frac{1}{nFs} \frac{\delta_{red}}{D_{red}} \frac{1}{(\tau_{red}s)^{\frac{1}{2}} \coth((\tau_{red}s)^{\frac{1}{2}})}$$

$$\frac{\Delta C_{red}(0, s)}{\Delta I_f(s)} = -\frac{1}{nFs} \frac{\delta_{red}}{D_{red}} \frac{th((\tau_{red}s)^{\frac{1}{2}})}{(\tau_{red}s)^{\frac{1}{2}}}$$

$$Z_{ox}(s) = R_t \frac{\partial I_f}{\partial C_{ox}(0, t)} \frac{\Delta C_{ox}(0, s)}{\Delta I_f(0, s)} = R_t nFs K_r(t) \frac{1}{nFs} \frac{\delta_{ox}}{D_{ox}} \frac{th\left[(\tau_{ox}s)^{\frac{1}{2}} \right]}{(\tau_{ox}s)^{\frac{1}{2}}} = R_t K_r(t) \frac{\delta_{ox}}{D_{ox}} \frac{th\left[(\tau_{ox}s)^{\frac{1}{2}} \right]}{(\tau_{ox}s)^{\frac{1}{2}}}$$

$$Z_{ox}(s) = \frac{1}{\frac{n^2 F^2 s}{RT} (\alpha_o K_{ox} C_{red}(0, t) + \alpha_r K_{red} C_{ox}(0, t))} \frac{K_r(t) \delta_{ox}}{D_{ox}} \frac{th\left[(\tau_{ox}s)^{\frac{1}{2}} \right]}{(\tau_{ox}s)^{\frac{1}{2}}}$$

$$Z_{ox}(s) = R_{d_{ox}} \frac{th \left[(\tau_{ox}s)^{\frac{1}{2}} \right]}{(\tau_{ox}s)^{\frac{1}{2}}} \text{avec} : R_{d_{ox}} = \frac{K_r(t)\delta_{ox}/D_{ox}}{\frac{n^2 F^2 s}{RT} (\alpha_o K_{ox} C_{red}(0,t) + \alpha_r K_{red} C_{ox}(0,t))}$$

$$Z_{red}(s) = -R_t \frac{\partial I_f}{\partial C_{red}(0,t)} \frac{\Delta C_{red}(0,s)}{\Delta I_f(0,s)}$$

$$= - \frac{1}{\frac{n^2 F^2 s}{RT} (\alpha_o K_{ox} C_{red}(0,t) + \alpha_r K_{red} C_{ox}(0,t))} n F s K_{ox}(t) \left(-\frac{1}{n F s}\right) \frac{\delta_{red}}{D_{red}} \frac{th \left[(\tau_{red}s)^{\frac{1}{2}} \right]}{(\tau_{red}s)^{\frac{1}{2}}}$$

$$Z_{red}(s) = \frac{K_{ox}(t)\delta_{red}/D_{red}}{\frac{n^2 F^2 s}{RT} (\alpha_o K_{ox} C_{red}(0,t) + \alpha_r K_{red} C_{ox}(0,t))} \frac{th \left[(\tau_{red}s)^{\frac{1}{2}} \right]}{(\tau_{red}s)^{\frac{1}{2}}}$$

$$Z_{red}(s) = R_{d_{red}} \frac{th \left[(\tau_{red}s)^{\frac{1}{2}} \right]}{(\tau_{red}s)^{\frac{1}{2}}} \text{avec} : R_{d_{red}} = \frac{K_{ox}(t)\delta_{red}/D_{red}}{\frac{n^2 F^2 s}{RT} (\alpha_o K_{ox} C_{red}(0,t) + \alpha_r K_{red} C_{ox}(0,t))}$$

Paramètres :

- $K_{0x} = k_0 e^{\frac{\alpha_o n F}{RT} E(t)}$, $K_{red} = k_r e^{-\frac{\alpha_r n F}{RT} E(t)}$ Constante de vitesse de réaction.
- E : potentiel d'une électrode,
- k_0 et k_r : paramètres cinétiques d'oxydation et de réduction.
- n : nombre d'électrons échangés
- α_o et α_r : coefficient de transfert ($\alpha_o + \alpha_r = 1$) Indiquent dans quel sens la réaction est favorisée
- $\alpha_o > 0.5$ Réaction dans le sens de l'oxydation favorisée
- $\alpha_r > 0.5$ Réaction dans le sens de la réduction favorisée
- $\delta_{ox}, \delta_{red}$: Longueur de diffusion
- D_{ox}, D_{red} : Coefficient de diffusion
- τ_{ox}, τ_{red} : τ_{ox}, τ_{red}
- τ_{ox}, τ_{red}

B.2 Mise sous forme fractionnaire de l'impédance de Warburg

$$Z_w(s) = R_d \frac{th \left[(\tau s)^{\frac{1}{2}} \right]}{(\tau s)^{\frac{1}{2}}}$$

Au voisinage de zéro

$$\tanh(x) = \frac{\sinh(x)}{\cosh(x)} = \frac{x}{1 + \frac{x^2}{2}}$$

$$\sinh(x) = x + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \dots$$

$$\cosh(x) = 1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \dots$$

$$\tanh(\sqrt{\tau s}) = \frac{\sinh(\sqrt{\tau s})}{\cosh(\sqrt{\tau s})} = \frac{\sqrt{\tau s}}{1 + \frac{\tau s}{2}}$$

$$(1+x)^\alpha = 1 + \alpha x + \frac{\alpha(\alpha-1)}{\alpha!} x^2 + \dots + \frac{\alpha(\alpha-1)\dots(\alpha-n+1)}{n!} x^n + O(x)$$

$$1 + \frac{x}{2} \approx (1+x)^{\frac{1}{2}}$$

$$1 + \frac{\tau s}{2} \approx (1+\tau s)^{\frac{1}{2}}$$

$$\tanh(\sqrt{\tau s}) = \frac{\sinh(\sqrt{\tau s})}{\cosh(\sqrt{\tau s})} = \frac{\sqrt{\tau s}}{1 + \frac{\tau s}{2}} \approx \frac{\sqrt{\tau s}}{(1+\tau s)^{1/2}}$$

$$\frac{\tanh(\sqrt{\tau s})}{\sqrt{\tau s}} = \frac{1}{(1+\tau s)^{1/2}}$$

A l'infini :

$$\sinh = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

$$\cosh = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

$$\tanh = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

$$\frac{\tanh(\sqrt{\tau s})}{(\sqrt{\tau s})} = \frac{e^{(\sqrt{\tau s})} - e^{-(\sqrt{\tau s})}}{e^{(\sqrt{\tau s})} + e^{-(\sqrt{\tau s})}} \frac{1}{(\sqrt{\tau s})} \approx \frac{1}{(\sqrt{\tau s})} \approx \frac{1}{(\sqrt{1+\tau s})}$$

$$Z_w(s) = R_d \frac{\tanh(\sqrt{\tau s})}{\sqrt{\tau s}}$$

$$Z_w(s) = \frac{R_d}{\sqrt{1+s\tau}}$$

ANNEXE C

Publications

C.1 Publications Internationales avec acte

- Miassa Amira Taleb, Emmanuel Godoy, Olivier Bethoux : Frequential identification of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) fractional order model., IECON'2014, The 40th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society, Dallas, TX - USA , November 1, 2014
- Miassa Amira Taleb, Emmanuel Godoy, Olivier Bethoux, Dina Irofti :Modeling and identification of PEM fuel cell system by fractional impedance model 19th Ifac World Congress, Cap town, Afrique du sud, 24-29 Août 2014
- Olivier Bethoux, Emmanuel Godoy, Ivan Roche, Bruno Naccari, Miassa Amira Taleb, Mohamad Koteiche and Younane Nassif : A new state-observer of the inner PEM Fuel Cell pressures for enhanced system monitoring The European Physical Journal Applied Physics , Accepted Manuscripts May 2014

C.2 Communications nationales avec acte

- Miassa Amira Taleb, Emmanuel Godoy, Olivier Bethoux : Identification fractionnaire d'une PEMFC en vue de son diagnostic en temps réel Réunion inter GT/GDR (GDR ISIS, MACS, SEEDS),à Telecom ParisTech, Paris, 12 juin 2014
- Miassa Amira Taleb, Emmanuel Godoy, Olivier Bethoux : Analyse par spectroscopie d'impédance d'une pile à combustible : caractérisation par modèle d'ordre non entier Commission Automatique, à Supélec, Gif-Sur-Yvette, 20 Mars 2014

Bibliographie

- [AFHYPAC] AFHYPAC. *Rapport d'activité de la France sur l'hydrogène et les piles à combustible*. (Cité en pages 6 et 11.)
- [Aglzim 2009] El-Hassane Aglzim. *Caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge : évaluation de l'influence de l'humidité*. PhD thesis, Nancy 1, 2009. (Cité en pages 15, 36, 45 et 145.)
- [Andreaus 2002] B Andreaus, AJ McEvoy et GG Scherer. *Analysis of performance losses in polymer electrolyte fuel cells at high current densities by impedance spectroscopy*. *Electrochimica acta*, vol. 47, no. 13, pages 2223–2229, 2002. (Cité en page 37.)
- [Azib 2010] Toufik Azib. *Contribution à l'étude d'électro-générateurs à pile à combustible : conceptions d'architectures et de leurs commandes*. PhD thesis, Paris 11, 2010. (Cité en page 19.)
- [Barbir 2009] Frano Barbir. *Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier*. *Energy*, vol. 34, no. 3, pages 308–312, 2009. (Cité en pages 6 et 8.)
- [Battaglia 2000] Jean-Luc Battaglia, Ludovic Le Lay, Jean-Christophe Batsale, Alain Oustaloup et Olivier Cois. *Utilisation de modèles d'identification non entiers pour la résolution de problèmes inverses en conduction*. *International journal of thermal sciences*, vol. 39, no. 3, pages 374–389, 2000. (Cité en page 92.)
- [Benchellal 2006] A Benchellal, Thierry Pointot et J-C Trigeassou. *Approximation and identification of diffusive interfaces by fractional models*. *Signal Processing*, vol. 86, no. 10, pages 2712–2727, 2006. (Cité en page 91.)
- [Bethoux] Olivier Bethoux, Mohamad Koteich, Emmanuel Godoy, Ivan Roche, Bruno Naccari, Miassa Amira Taleb et Younane Nassif. *A new state-observer of the inner PEM fuel cell pressures for enhanced system monitoring*. *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 66. (Cité en page 33.)
- [Bethoux 2009] Olivier Bethoux, Mickaël Hilairet et Toufik Azib. *A new on-line state-of-health monitoring technique dedicated to PEM fuel cell*. In *Industrial Electronics, 2009. IECON'09. 35th Annual Conference of IEEE*, pages 2745–2750. IEEE, 2009. (Cité en page 121.)
- [Cao 2010] Hongliang Cao, Zhonghua Deng, Xi Li, Jie Yang et Yi Qin. *Dynamic modeling of electrical characteristics of solid oxide fuel cells using fractional derivatives*. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 4, pages 1749–1758, 2010. (Cité en page 57.)
- [Chupin] Sylvain Chupin, Sophie Didierjean, Julien Ramousse, Gaël Maranzana et Kodjo Abgossou. *Modélisation pseudo-2D à du transfert d'eau dans une cellule de PEMFC. Comparaison co et contre-courant*. (Cité en page 27.)

- [Chupin 2010] Sylvain Chupin. *Comportement local et performances électriques d'une pile à combustible à membrane : vers un outil de diagnostic*. PhD thesis, 2010. (Cité en page 36.)
- [Cois 2002] Olivier Cois. *Systèmes linéaires non entiers et identification par modèle non entier : application en thermique*. PhD thesis, Bordeaux 1, 2002. (Cité en pages 57, 91, 92 et 93.)
- [Debenjak 2014] Andrej Debenjak, Pavle Boškoski, Bojan Musizza, Janko Petrovčič et Đani Juričić. *Fast measurement of proton exchange membrane fuel cell impedance based on pseudo-random binary sequence perturbation signals and continuous wavelet transform*. *Journal of Power Sources*, vol. 254, pages 112–118, 2014. (Cité en page 121.)
- [Djouambi 2012] Abdelbaki Djouambi, Alina Voda et Abdelfatah Charef. *Recursive prediction error identification of fractional order models*. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, vol. 17, no. 6, pages 2517–2524, 2012. (Cité en page 106.)
- [Du Toit | JP Du Toit et HCvZ Pienaar. *Simulation of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack Using an Electronic Equivalent Circuit Model*. (Cité en page 45.)
- [Egenhofer 2011] Marcu Egenhofer. *A Roadmap for moving to a competitive low carbon economy in 2050*. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, COM (2011), vol. 112, 2011. (Cité en page 8.)
- [Escobet 2009] Teresa Escobet, Diego Feroldi, S De Lira, Vicenç Puig, J Quevedo, Jordi Riera et Maria Serra. *Model-based fault diagnosis in PEM fuel cell systems*. *Journal of Power Sources*, vol. 192, no. 1, pages 216–223, 2009. (Cité en pages 124 et 125.)
- [Fellouah 2007] Rabah Fellouah. *Contribution au diagnostic de pannes pour les systèmes différentiellement plats*. PhD thesis, INSA de Toulouse, 2007. (Cité en page 126.)
- [Fontès 2005] Guillaume Fontès. *Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques*. 2005. (Cité en pages ix, xiii, 24, 36, 37, 45, 47, 48, 49, 52, 55, 56, 57, 117, 146 et 148.)
- [Fouquet 2006] Nicolas Fouquet. *Caractérisation de l'état de fonctionnement d'une pile PEM par spectroscopie d'impédance électrochimique. Application à la surveillance en temps réel du contenu en eau de l'assemblage membrane électrode*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lille, 2006. (Cité en pages ix, x, xii, xiii, 34, 35, 36, 37, 45, 57, 58, 65, 66, 67, 115, 116, 122 et 149.)
- [Frappé 2011] Emmanuel Frappé, Alexandre De Bernardinis, Olivier Bethoux, Denis Candusso, Fabien Harel, Claude Marchand et Gérard Coquery. *PEM fuel cell fault detection and identification using differential method : simulation and*

- experimental validation*. The European Physical Journal Applied Physics, vol. 54, no. 02, page 23412, 2011. (Cité en page 119.)
- [Gerard 2010] Mathias Gerard. * tude des interactions pile/système en vue de l'optimisation d'un générateur pile à combustible :-interactions cœur de pile/compresseur-interactions cœur de pile/convertisseur*. PhD thesis, Université de Franche-Comté, 2010. (Cité en page 28.)
- [Giurgea 2013] Stefan Giurgea, R Tirnovan, Daniel Hissel et Rachid Outbib. *An analysis of fluidic voltage statistical correlation for a diagnosis of PEM fuel cell flooding*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 38, no. 11, pages 4689–4696, 2013. (Cité en page 120.)
- [Haddad 2009] Ahmad Haddad. *Modèle dynamique non linéaire de la pile   combustible du type PEM : application à la régulation de l'humidité dans la membrane  lectrolytique*. PhD thesis, Universit  de Technologie de Belfort-Montbeliard, 2009. (Cité en page 147.)
- [Hernandez 2010] Andres Hernandez, Daniel Hissel et Rachid Outbib. *Modeling and fault diagnosis of a polymer electrolyte fuel cell using electrical equivalent analysis*. Energy Conversion, IEEE Transactions on, vol. 25, no. 1, pages 148–160, 2010. (Cité en page 122.)
- [Hinaje 2012] Melika Hinaje, Stéphane Ra l, Panee Noiying, Dinh An Nguyen et Bernard Davat. *An equivalent electrical circuit model of proton exchange membrane fuel cells based on mathematical modelling*. Energies, vol. 5, no. 8, pages 2724–2744, 2012. (Cité en pages 45 et 144.)
- [Hussaini 2009] Irfan S Hussaini et Chao-Yang Wang. *Visualization and quantification of cathode channel flooding in PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, vol. 187, no. 2, pages 444–451, 2009. (Cité en pages 30 et 31.)
- [(IEA) 2014] International Energy Agency (IEA). *2014 Key World Energy STATISTICS*. 2014. (Cité en pages ix, 6 et 7.)
- [Iftikhar 2006] M Usman Iftikhar, Delphine Riu, Florence Druart, Sébastien Rosini, Yann Bultel et N Reti re. *Dynamic modeling of proton exchange membrane fuel cell using non-integer derivatives*. Journal of Power Sources, vol. 160, no. 2, pages 1170–1182, 2006. (Cité en pages ix, 36, 57, 58 et 68.)
- [Isermann 2006] Rolf Isermann. *Fault-diagnosis systems : an introduction from fault detection to fault tolerance*. Springer Science & Business Media, 2006. (Cité en pages 125, 126 et 127.)
- [Isermann 2011] Rolf Isermann. *Fault-diagnosis applications : model-based condition monitoring : actuators, drives, machinery, plants, sensors, and fault-tolerant systems*. Springer Science & Business Media, 2011. (Cité en pages 125, 126 et 127.)
- [Jiao 2011] Kui Jiao et Xianguo Li. *Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells*. Progress in Energy and Combustion Science, vol. 37, no. 3, pages 221–291, 2011. (Cité en page 29.)

- [Kadyk 2009] Thomas Kadyk, Richard Hanke-Rauschenbach et Kai Sundmacher. *Nonlinear frequency response analysis of PEM fuel cells for diagnosis of dehydration, flooding and CO-poisoning*. Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 630, no. 1, pages 19–27, 2009. (Cité en page 38.)
- [Kim 2013] Jonghoon Kim, Inhae Lee, Yongsug Tak et BH Cho. *Impedance-based diagnosis of polymer electrolyte membrane fuel cell failures associated with a low frequency ripple current*. Renewable Energy, vol. 51, pages 302–309, 2013. (Cité en page 120.)
- [Kim 2014] Mansu Kim, Nangee Jung, KwangSup Eom, Sung Jong Yoo, Jin Young Kim, Jong Hyun Jang, Hyoung-Juhn Kim, Bo Ki Hong et EunAe Cho. *Effects of anode flooding on the performance degradation of polymer electrolyte membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, vol. 266, pages 332–340, 2014. (Cité en page 38.)
- [Lazarou 2009] Stavros Lazarou, Eleftheria Pyrgioti et Antonio T Alexandridis. *A simple electric circuit model for proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, vol. 190, no. 2, pages 380–386, 2009. (Cité en page 45.)
- [Le Lay 1998] Ludovic Le Lay. *Identification fréquentielle et temporelle par modele non entier*. PhD thesis, 1998. (Cité en pages 57, 76 et 91.)
- [Lee 2012a] Chi-Yuan Lee et Yu-Ming Lee. *In-situ diagnosis of local fuel cell performance using novel micro sensors*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 37, no. 5, pages 4448–4456, 2012. (Cité en page 121.)
- [Lee 2012b] Chi-Yuan Lee, Yu-Ming Lee et Shuo-Jen Lee. *Local area water removal analysis of a proton exchange membrane fuel cell under gas purge conditions*. Sensors, vol. 12, no. 1, pages 768–783, 2012. (Cité en page 31.)
- [Legros 2009] B Legros, PX Thivel, Florence Druart, Y Bultel et R Nogueira. *Diagnosis and modelling of proton-exchange-membrane fuel cell via electrochemical-impedance-spectroscopy and Acoustic-Emission measurements*. In Advanced Electromechanical Motion Systems & Electric Drives Joint Symposium, 2009. ELECTROMOTION 2009. 8th International Symposium on, pages 1–6. IEEE, 2009. (Cité en page 122.)
- [Li 2007] Xianguo Li, Imran Sabir et Jaewan Park. *A flow channel design procedure for PEM fuel cells with effective water removal*. Journal of Power Sources, vol. 163, no. 2, pages 933–942, 2007. (Cité en page 31.)
- [Li 2014] Zhongliang Li, Rachid Outbib, Daniel Hissel et Stefan Giurgea. *Data-driven diagnosis of PEM fuel cell : A comparative study*. Control Engineering Practice, vol. 28, pages 1–12, 2014. (Cité en page 121.)
- [Ma 2006] HP Ma, HM Zhang, J Hu, YH Cai et BL Yi. *Diagnostic tool to detect liquid water removal in the cathode channels of proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, vol. 162, no. 1, pages 469–473, 2006. (Cité en page 31.)
- [Mainka 2014] J Mainka, G Maranzana, J Dillet, S Didierjean et O Lottin. *On the estimation of high frequency parameters of Proton Exchange Membrane Fuel*

- Cells via Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Journal of Power Sources, vol. 253, pages 381–391, 2014. (Cité en page 40.)
- [Malti 2003] Rachid Malti, Mohamed Aoun et Alain Oustaloup. *Developpements mathematiques autour des modeles fractionnaires–application a l’identification de systemes*. GT identification, 2003. (Cité en pages 57 et 91.)
- [Mao 2014] Lei Mao, Lisa M Jackson, Sarah J Dunnett et Andrey Vasilyev. *Investigation of an indicator for on-line diagnosis of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell flooding using model based techniques*. 2014. (Cité en page 120.)
- [Mason 2013] Thomas J Mason, Jason Millichamp, Tobias P Neville, Paul R Shearing, Stefaan Simons et Daniel JL Brett. *A study of the effect of water management and electrode flooding on the dimensional change of polymer electrolyte fuel cells*. Journal of Power Sources, vol. 242, pages 70–77, 2013. (Cité en page 39.)
- [Nara 2013] Hiroki Nara, Toshiyuki Momma et Tetsuya Osaka. *Impedance analysis of the effect of flooding in the cathode catalyst layer of the polymer electrolyte fuel cell*. Electrochimica Acta, vol. 113, pages 720–729, 2013. (Cité en page 37.)
- [Narjiss 2008] Abdellah Narjiss, Daniel Depernet, Denis Candusso, Frédéric Gustin et Daniel Hissel. *Online diagnosis of PEM fuel cell*. In Power Electronics and Motion Control Conference, 2008. EPE-PEMC 2008. 13th, pages 734–739. IEEE, 2008. (Cité en page 123.)
- [Noiying 2012] P Noiying, M Hinaje, P Thounthong, S Ra l et B Davat. *Using electrical analogy to describe mass and charge transport in PEM fuel cell*. Renewable Energy, vol. 44, pages 128–140, 2012. (Cité en pages 45 et 143.)
- [Ous 2009] Talal Ous et C Arcoumanis. *The formation of water droplets in an air-breathing PEMFC*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, no. 8, pages 3476–3487, 2009. (Cité en page 27.)
- [Oustaloup 1983] Alain Oustaloup et Philippe Coiffet. *Systèmes asservis linéaires d’ordre fractionnaire : théorie et pratique*. Masson, 1983. (Cité en pages 57 et 91.)
- [Petroni 2013] Raffaele Petrone, Zhixue Zheng, Daniel Hissel, Marie-Cécile Péra, Cesare Pianese, Marco Sorrentino, Mohamed Becherif et Nadia Yousfi-Steiner. *A review on model-based diagnosis methodologies for PEMFCs*. international journal of hydrogen energy, vol. 38, no. 17, pages 7077–7091, 2013. (Cité en page 124.)
- [Pukrushpan 2003] Jay Tawee Pukrushpan. *Modeling and control of fuel cell systems and fuel processors*. PhD thesis, University of Michigan., 2003. (Cité en pages 24, 28 et 59.)
- [Rabih 2008] Samer Rabih. *Contribution à la modélisation de systèmes réversibles de types électrolyseur et pile à hydrogène en vue de leur couplage aux générateurs photovoltaïques*. PhD thesis, 2008. (Cité en page 45.)

- [Ramousse 2005] Julien Ramousse. *Transferts couplés masse-charge-chaueur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère*. PhD thesis, Thèse de doctorat, Lorraine, 2005. (Cité en page 23.)
- [Riascos 2007] Luis Alberto M Riascos, Marcelo G Simoes et Paulo E Miyagi. *A Bayesian network fault diagnostic system for proton exchange membrane fuel cells*. *Journal of power sources*, vol. 165, no. 1, pages 267–278, 2007. (Cité en page 121.)
- [Roy 2008] Sunil K Roy et Mark E Orazem. *Analysis of flooding as a stochastic process in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells by impedance techniques*. *Journal of Power Sources*, vol. 184, no. 1, pages 212–219, 2008. (Cité en pages 39 et 40.)
- [Sadli 2006] Idris Sadli. *Modelisation par impedance d une pile a combustible pem pour utilisation en electronique de puissance*. PhD thesis, 2006. (Cité en pages 36, 45, 47, 49, 51, 52, 57 et 147.)
- [Sailler 2007] Sébastien Sailler, MU Iftkhar, Delphine Riu, F Druart, Yann Bultel et Nicolas Retière. *Modélisation fractionnaire des piles à combustible de type PEMFC*. PhD thesis, 2007. (Cité en pages 36, 57 et 58.)
- [Saisset 2004] Rémi Saisset. *Contribution à l'étude systématique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques. Formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible, accumulateurs Lithium-Ion, Véhicule Solaire*. PhD thesis, 2004. (Cité en page 150.)
- [Siegel 2008] Jason B Siegel, Denise A McKay et Anna G Stefanopoulou. *Modeling and validation of fuel cell water dynamics using neutron imaging*. In *American Control Conference*, 2008, pages 2573–2578. IEEE, 2008. (Cité en page 27.)
- [Simani 2013] Silvio Simani, Cesare Fantuzzi et Ron J Patton. *Model-based fault diagnosis in dynamic systems using identification techniques*. Springer Science & Business Media, 2013. (Cité en page 124.)
- [Springer 1991] Thomas E Springer, TA Zawodzinski et Shimshon Gottesfeld. *Polymer electrolyte fuel cell model*. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 138, no. 8, pages 2334–2342, 1991. (Cité en page 51.)
- [Steiner 2011] Nadia Yousfi Steiner, Daniel Hissel, Ph Moçotéguy et Denis Candusso. *Diagnosis of polymer electrolyte fuel cells failure modes (flooding & drying out) by neural networks modeling*. *International journal of hydrogen energy*, vol. 36, no. 4, pages 3067–3075, 2011. (Cité en pages 38 et 121.)
- [Tant 2014] S Tant, S Rosini, P-X Thivel, F Druart, A Rakotondrainibe, T Geneston et Y Bultel. *An algorithm for diagnosis of proton exchange membrane fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy*. *Electrochimica Acta*, vol. 135, pages 368–379, 2014. (Cité en page 38.)
- [Tüber 2003] Klaus Tüber, David Pócza et Christopher Hebling. *Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell*. *Journal of Power Sources*, vol. 124, no. 2, pages 403–414, 2003. (Cité en page 30.)

- [Victor 2010] Stéphane Victor. *Identification par modèle non entier pour la poursuite robuste de trajectoire par platitude*. PhD thesis, Bordeaux 1, 2010. (Cité en pages 57, 91 et 92.)
- [Wang 2005] Caisheng Wang, M Hashem Nehrir et Steven R Shaw. *Dynamic models and model validation for PEM fuel cells using electrical circuits*. Energy Conversion, IEEE Transactions on, vol. 20, no. 2, pages 442–451, 2005. (Cité en pages 29, 45 et 143.)
- [Yousfi-Steiner 2008] N Yousfi-Steiner, Ph Moçotéguy, D Candusso, D Hissel, A Hernandez et A Aslanides. *A review on PEM voltage degradation associated with water management : Impacts, influent factors and characterization*. Journal of Power Sources, vol. 183, no. 1, pages 260–274, 2008. (Cité en page 39.)
- [Yu 2005] Dachuan Yu et S Yuvarajan. *Electronic circuit model for proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, vol. 142, no. 1, pages 238–242, 2005. (Cité en pages 45, 143 et 144.)
- [Zeller 2010] A Zeller, O Rallieres, J Regnier et C Turpin. *Diagnosis of a hydrogen/air fuel cell by a statistical model-based method*. In Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), 2010 IEEE, pages 1–6. IEEE, 2010. (Cité en page 122.)

Titre : Exploitation des mesures électriques en vue de la surveillance et du diagnostic en temps réel des piles à combustible pour application transport automobile

Mots clés : Pile à combustible, Identification paramétrique d'une PàC, Diagnostic

Résumé : Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons constituent une solution prometteuse au futur développement d'une nouvelle génération de véhicules électrifiés. Néanmoins, le développement à grande échelle des piles à combustible reste à ce jour limité en raison de certains verrous technologiques, tel que la gestion de l'eau. Plusieurs axes de travail peuvent être envisagés afin de détecter les dégradations des conditions de fonctionnement ou les éventuelles défaillances, et permettre ainsi d'apporter une solution à ce problème au moyen du système de commande ou de supervision. Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans cette approche et portent plus particulièrement sur la mise en évidence des phénomènes d'engorgement ou d'assèchement du cœur de pile afin de diagnostiquer les éventuels problèmes d'hydratation conduisant à la réduction du rendement, à la diminution des performances ou encore à un vieillissement prématuré. Les méthodes développées au cours de ces travaux se fondent sur des stratégies de suivi de paramètres significatifs d'un modèle de pile dont les évolutions, comparativement à des valeurs de référence, sont caractéristiques de l'état d'hydratation du cœur de pile. Les modèles adoptés pour ces travaux font appel à une représentation de l'impédance électrique de la pile. La stratégie adoptée se fonde alors sur le développement de

deux modèles de type circuit électrique : un modèle d'ordre entier puis un modèle d'ordre fractionnaire. Cette deuxième formulation des modèles, plus proche de la réalité physique des phénomènes de transport de matière se produisant au cœur de pile, permet une meilleure représentation du comportement de la pile tant du point temporel que fréquentiel. En effet, les analyses effectuées en utilisant des résultats expérimentaux obtenus au moyen d'une cellule de pile ont permis de valider que le modèle d'ordre fractionnaire, en contrepartie d'une augmentation de la complexité, permet de mieux reproduire d'une part les résultats temporels de la pile (suivi de tension pour un profil de courant donné), d'autre part une meilleure approximation de l'impédance mesurée. Des méthodes d'identification paramétrique, conventionnelles et adaptées aux systèmes d'ordre fractionnaire, sont ensuite utilisées afin d'extraire les paramètres des modèles développés à partir de données expérimentales. Une étude de sensibilité permet alors de définir les paramètres les plus pertinents à la mise en évidence des phénomènes d'engorgement et d'assèchement. L'évolution de ces paramètres, associés aux valeurs de la tension ainsi qu'au spectre d'impédance de la pile, sont alors combinés afin de construire une stratégie de diagnostic de l'engorgement et de l'assèchement du cœur de pile.

Title : Electrical measurements for monitoring and real-time diagnosis of fuel cells for automotive applications

Keywords : Fuel cell, Fuel cell Parameter identification, Diagnosis

Proton exchange membrane fuel cells represent a promising solution for the future development of a new generation of electrified vehicles. Nonetheless, the large-scale development of fuel cells remains limited due to some technological locks, such as water management. In order to enable mass production of fuel cells, such problems must be solved. There exist many approaches to face problems related to water management: either by focusing on the hardware aspects of the fuel cell structure or by employing algorithmic tools to monitor the system operating state and detect any failures or degradations that may occur. The work of this thesis falls within the latter approach in order to diagnose any moisture problems leading to yield reduction. In particular it focuses on the identification of drying and drowning phenomena which may appear in a fuel cell. The methods developed in this work are based on monitoring the relevant parameters of the employed fuel cell model. Indeed, their evolution compared to their nominal values can be related to the changes of the fuel cell hydration. The real-time monitoring of these parameters can highlight the drying and drowning phenomena. The adopted models for this work are based on the representation of the electrical impedance

of the fuel cell. Thus, following this approach, the chosen strategy stands on the development of two electrical models: an integer order model and a fractional order model. The second model formulation appears to be closer to the physics of transport phenomena occurring in the fuel cell. It allows a better representation of the fuel cell behavior in the time and frequency domain. Indeed, the analyses based on experimental results, which were performed using a single fuel cell validated that the fractional order model allows better reproducibility of the fuel cell time-series voltage response (voltage monitoring for a given current profile), while providing a better approximation of the measured impedance. Conventional and fractional order parametric identification methods are then used to extract the model's parameters from time-series experimental data (voltage / current from the battery) or frequency data (impedance spectroscopy). A sensitivity analysis allows then defining the most indicative parameters of the drying and drowning phenomena. The evolution of these parameters associated with the voltage and impedance spectrum of the fuel cell are then combined to build a diagnosis strategy of the fuel cell water management.

