



**HAL**  
open science

# Conception d'observateurs pour la commande d'un système pile à combustible embarqué en vue d'optimiser performances et durabilité

Maxime Piffard

► **To cite this version:**

Maxime Piffard. Conception d'observateurs pour la commande d'un système pile à combustible embarqué en vue d'optimiser performances et durabilité. Energie électrique. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSEI121 . tel-01999307

**HAL Id: tel-01999307**

**<https://theses.hal.science/tel-01999307>**

Submitted on 30 Jan 2019

**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.



N°d'ordre NNT : 2017LYSEI121

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**  
opérée au sein de  
**INSA Lyon**

**Ecole Doctorale N° 160**  
**EEA de Lyon**

**Spécialité/ discipline de doctorat :**

Automatique

Soutenue publiquement le 01/12/2017, par :  
**Maxime PIFFARD**

---

**Conception d'observateurs pour la  
commande d'un système pile à combustible  
embarqué en vue d'optimiser performances  
et durabilité**

---

Devant le jury composé de :

MME.	PERA Marie-Cécile	Professeur des Universités	Université de Franche-Comté	Présidente & Rapporteur
M.	OUTBIB Rachid	Professeur des Universités	Université d'Aix-Marseille	Rapporteur
MME.	CADET Catherine	Maitre de conférences HDR	Université Grenoble Alpes	Examinatrice
M.	TURPIN Christophe	Chargé de recherche HDR	ENSEEIH	Examineur
M.	GERARD Mathias	Ingénieur de recherche	CEA Grenoble	Co-directeur de thèse
M.	BIDEAUX Eric	Professeur des Universités	INSA Lyon	Directeur de thèse
M.	DA FONSECA Ramon	Ingénieur de recherche	CEA Grenoble	Invité
M.	MASSIONI Paolo	Maitre de conférences	INSA Lyon	Invité

## Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
<b>CHIMIE</b>	<p><b>CHIMIE DE LYON</b>  <a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a></p> <p>Sec : Renée EL MELHEM            Bat Blaise Pascal 3<sup>e</sup> etage  <a href="mailto:secretariat@edchimie-lyon.fr">secretariat@edchimie-lyon.fr</a>            Insa : R. GOURDON</p>	<p><b>M. Stéphane DANIELE</b>            Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon            IRCELYON-UMR 5256            Equipe CDFA            2 avenue Albert Einstein            69626 Villeurbanne cedex  <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a></p>
<b>E.E.A.</b>	<p><b>ELECTRONIQUE,            ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b>  <a href="http://edeea.ec-lyon.fr">http://edeea.ec-lyon.fr</a></p> <p>Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN  <a href="mailto:Ecole-Doctorale.eea@ec-lyon.fr">Ecole-Doctorale.eea@ec-lyon.fr</a></p>	<p><b>M. Gérard SCORLETTI</b>            Ecole Centrale de Lyon            36 avenue Guy de Collongue            69134 ECULLY            Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17  <a href="mailto:Gerard.scorletti@ec-lyon.fr">Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</a></p>
<b>E2M2</b>	<p><b>EVOLUTION, ECOSYSTEME,            MICROBIOLOGIE, MODELISATION</b>  <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a></p> <p>Sec : Sylvie ROBERJOT            Bât Atrium - UCB Lyon 1            04.72.44.83.62            Insa : H. CHARLES  <a href="mailto:secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr">secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr</a></p>	<p><b>M. Fabrice CORDEY</b>            CNRS UMR 5276 Lab. de géologie de Lyon            Université Claude Bernard Lyon 1            Bât Géode            2 rue Raphaël Dubois            69622 VILLEURBANNE Cédex            Tél : 06.07.53.89.13  <a href="mailto:cordev@univ-lyon1.fr">cordev@univ-lyon1.fr</a></p>
<b>EDISS</b>	<p><b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-            SANTE</b>  <a href="http://www.ediss-lyon.fr">http://www.ediss-lyon.fr</a></p> <p>Sec : Sylvie ROBERJOT            Bât Atrium - UCB Lyon 1            04.72.44.83.62            Insa : M. LAGARDE  <a href="mailto:secretariat.ediss@univ-lyon1.fr">secretariat.ediss@univ-lyon1.fr</a></p>	<p><b>Mme Emmanuelle CANET-SOULAS</b>            INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1            Bâtiment IMBL            11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon            696621 Villeurbanne            Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16  <a href="mailto:Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr">Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr</a></p>
<b>INFOMATHS</b>	<p><b>INFORMATIQUE ET            MATHEMATIQUES</b>  <a href="http://edinfomaths.universite-lyon.fr">http://edinfomaths.universite-lyon.fr</a></p> <p>Sec :Renée EL MELHEM            Bat Blaise Pascal, 3<sup>e</sup>            étage            Tél : 04.72. 43. 80. 46            Fax : 04.72.43.16.87  <a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a></p>	<p><b>M. Luca ZAMBONI</b>            Bâtiment Braconnier            43 Boulevard du 11            novembre 1918            69622 VILLEURBANNE Cedex            Tél :04 26 23 45 52  <a href="mailto:zamboni@maths.univ-lyon1.fr">zamboni@maths.univ-lyon1.fr</a></p>
<b>Matériaux</b>	<p><b>MATERIAUX DE LYON</b>  <a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a></p> <p>Sec : Marion COMBE            Tél:04-72-43-71-70 –Fax : 87.12            Bat. Direction  <a href="mailto:ed.materiaux@insa-lyon.fr">ed.materiaux@insa-lyon.fr</a></p>	<p><b>M. Jean-Yves BUFFIERE</b>            INSA de Lyon            MATEIS            Bâtiment Saint Exupéry            7 avenue Jean Capelle            69621 VILLEURBANNE Cedex            Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28  <a href="mailto:Ed.materiaux@insa-lyon.fr">Ed.materiaux@insa-lyon.fr</a></p>
<b>MEGA</b>	<p><b>MECANIQUE,ENERGETIQUE,GENIE            CIVIL,ACOUSTIQUE</b>  <a href="http://edmega.universite-lyon.fr/">http://edmega.universite-lyon.fr/</a></p> <p>Sec : Marion COMBE            Tél:04-72-43-71-70 –Fax : 87.12            Bat. Direction  <a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a></p>	<p><b>M. Philippe BOISSE</b>            INSA de Lyon            Laboratoire LAMCOS            Bâtiment Jacquard            25 bis avenue Jean Capelle            69621 VILLEURBANNE Cedex            Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37  <a href="mailto:Philippe.boisse@insa-lyon.fr">Philippe.boisse@insa-lyon.fr</a></p>
<b>ScSo</b>	<p><b>ScSo*</b>  <a href="http://ed483.univ-lyon2.fr/">http://ed483.univ-lyon2.fr/</a>            Sec : Viviane POLSINELLI            Brigitte DUBOIS            Insa : J.Y. TOUSSAINT            Tél : 04 78 69 72 76  <a href="mailto:viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr">viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr</a></p>	<p><b>M. Christian MONTES</b>            Université Lyon 2            86 rue Pasteur            69365 LYON Cedex 07  <a href="mailto:Christian.montes@univ-lyon2.fr">Christian.montes@univ-lyon2.fr</a></p>

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

“A l’origine de toute connaissance, nous rencontrons la curiosité ! Elle est une condition essentielle du progrès.”

*Alexandra David-Néel*

“Utilisez vos erreurs comme autant de pas vers une meilleure compréhension et de plus grands accomplissements.”

*Susan Taylor*





---

# REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse représentent trois ans de recherche et aussi d'échanges et de rencontres. Je tiens donc ici à remercier toutes les personnes qui ont pu contribuer directement ou indirectement à ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier mes encadrants Eric Bideaux, Mathias Gerard, Ramon Da Fonseca et Paolo Massioni de m'avoir donné la possibilité de m'épanouir dans cette voie, de m'avoir fait confiance et d'avoir guidé mes travaux par votre vision complémentaire. Chacun à votre façon, vous avez contribué à rendre ces trois années enrichissantes tant sur le plan scientifique qu'humain, si bien que cela a été un réel plaisir de travailler avec vous.

Je voudrais remercier Marie Cécile Pera et Rachid Outbib d'avoir accepté de consacrer de leur temps à la lecture de ce mémoire et d'avoir suggéré des éclaircissements et modifications à apporter qui contribuent à la qualité de ce document. L'intérêt que vous avez porté à ces travaux ainsi que les discussions que nous avons pu avoir à ce sujet ont été sincèrement appréciés.

Je souhaite aussi remercier Marion Chandesris, Pascal Schott et Guillaume Serre d'avoir pris le temps de m'initier aux finesses de fonctionnement de la pile à combustible, de ses dégradations et de ses modèles. Votre aide a été précieuse dans ma compréhension globale de la pile.

Les essais expérimentaux n'auraient pas pu être possible sans l'aide des techniciens et ingénieurs du bâtiment Y9. En particulier, je souhaite remercier François Sauzedde et Sébastien Germe qui ont réussi à trouver du temps dans leurs emplois du temps déjà bien remplis pour monter le banc et m'aider à manipuler dessus. Mes remerciements vont aussi à Alban Lacroix et Mathieu Guistini qui ont rendu le banc fonctionnel par leur travail d'une efficacité remarquable.

---

Ces trois années ont été rendues très agréables par la compagnie des stagiaires, doctorants et post-doc qui sont passés par le laboratoire. Merci à Nico, Bobo, Pierre, Gauthier et Youcef pour toutes les discussions et échanges, des plus philosophiques aux plus improbables, avec une mention spéciale aux « chinois » pour le soutien dans les grands moments de solitudes qui jalonnent toute thèse. Mes pensées vont aussi aux copains de sport et d'aventure qui m'auront permis de me changer l'esprit au grand air durant ces trois années.

Merci enfin à Elisabeth qui illumine mon quotidien et me soutient dans tout ce que j'entreprends.

# Table des matières

Table des matières	iii
Liste des symboles	vii
Introduction générale	1
<b>1 L'hydrogène et la mobilité</b>	<b>7</b>
1.1 État des lieux de la mobilité hydrogène . . . . .	7
1.1.1 Exemples d'expérimentations de la mobilité hydrogène . . . . .	8
1.1.2 Focus sur les voitures à hydrogène . . . . .	10
1.1.3 Contraintes automobiles . . . . .	12
1.2 Les systèmes pile à combustible PEM . . . . .	14
1.2.1 Cœur d'une pile PEM et réponse électrochimique . . . . .	14
1.2.2 Sous système air . . . . .	17
1.2.3 Sous système hydrogène . . . . .	20
1.2.4 Sous système de refroidissement . . . . .	21
1.2.5 Sous système électrique . . . . .	22
1.2.6 Fuel Cell Management System . . . . .	23
1.2.7 Architecture système de l'étude . . . . .	23
1.3 Définition de la fin de vie d'une pile . . . . .	24
1.4 Problématique de la thèse . . . . .	25
<b>2 Dégradations, état de l'art et outils</b>	<b>29</b>
2.1 Dégradations réversibles et irréversibles . . . . .	29
2.1.1 Dégradations réversibles . . . . .	30
2.1.1.1 Stratification d'azote . . . . .	30
2.1.1.2 Noyage et assèchement . . . . .	31
2.1.1.3 Oxydation du platine . . . . .	33
2.1.1.4 Polluants gazeux . . . . .	34

2.1.2	Dégradations irréversibles . . . . .	34
2.1.2.1	Dissolution du platine . . . . .	34
2.1.2.2	Maturation d'Ostwald . . . . .	35
2.1.2.3	Corrosion du support carbone . . . . .	36
2.1.2.4	Dégradation physicochimique de la membrane . . . . .	36
2.1.3	Conclusions sur les dégradations . . . . .	37
2.2	État de l'art des méthodes d'atténuation et de contrôle . . . . .	38
2.2.1	Diagnostic, estimation et observation . . . . .	40
2.2.2	Contrôles locaux . . . . .	41
2.2.3	Lois de gestion . . . . .	42
2.2.4	Conclusion sur l'état de l'art . . . . .	44
2.3	Approche retenue . . . . .	44
2.4	Simulation : MePHYSTO-FC . . . . .	46
2.5	Banc expérimental : Prospac 2 . . . . .	48
2.6	Comparaison entre le modèle MePHYSTO-FC et le banc Prospac 2 . . . . .	52
2.6.1	Humidité relative . . . . .	53
2.6.2	Réponse électrochimique . . . . .	55
2.6.3	Perméation d'azote . . . . .	62
2.6.3.1	Mesure de la teneur en azote des purges . . . . .	63
2.6.3.2	Mesure de la teneur en azote par la tension . . . . .	65
2.6.4	Conclusion sur la comparaison modèle/banc . . . . .	66
2.7	Conclusion . . . . .	67
<b>3</b>	<b>Observateurs d'état : approche par linéarisation et approche non-linéaire</b>	<b>69</b>
3.1	Structure de l'observateur et observabilité . . . . .	70
3.1.1	Observabilité locale d'un système non linéaire . . . . .	70
3.1.2	Choix des variables d'état et modèle de conception de l'observateur	71
3.1.3	Mesure de la résistance ohmique de la membrane . . . . .	75
3.1.4	Analyse du modèle en fonction des conditions opératoires . . . . .	76
3.1.4.1	Points d'équilibre . . . . .	77
3.1.4.2	Valeurs propres et stabilité . . . . .	79
3.1.5	Conclusion sur le modèle d'observateur . . . . .	81
3.2	Approche par linéarisation : Unscented Kalman Filter . . . . .	81
3.2.1	Algorithme . . . . .	81
3.2.2	Performances . . . . .	85

3.2.3	Limites de l'UKF . . . . .	89
3.3	Approche non linéaire : observateur par modes glissants . . . . .	91
3.3.1	Algorithme et réglage . . . . .	91
3.3.1.1	Définition des surfaces de glissement . . . . .	92
3.3.1.2	Réglage des gains . . . . .	92
3.3.1.3	Taux de décroissance exponentielle et robustesse . . . . .	93
3.3.2	Performances . . . . .	94
3.3.2.1	(P,T) variable . . . . .	95
3.3.2.2	Sensibilité aux conditions initiales . . . . .	98
3.3.2.3	Sensibilité aux incertitudes sur $HR_{c,in}$ et $St_{O_2}$ et aux bruits sur $R_m$ et $P_a$ . . . . .	99
3.3.2.4	Sensibilité au vieillissement de la cellule . . . . .	101
3.3.3	Limites de l'observateur <i>sliding mode</i> . . . . .	104
3.4	Conclusion . . . . .	105
<b>4</b>	<b>Amélioration des performances et de la durabilité par le contrôle de la pile</b>	<b>107</b>
4.1	Loi de gestion des conditions opératoires . . . . .	107
4.1.1	Formulation du problème d'optimisation . . . . .	108
4.1.1.1	Fonction de coût . . . . .	108
4.1.1.2	Contraintes d'optimisation . . . . .	113
4.1.1.3	Résolution du problème de minimisation . . . . .	115
4.1.2	Application à un cycle automobile . . . . .	116
4.1.2.1	Paramètres et scénario de référence . . . . .	116
4.1.2.2	Gain en performances . . . . .	118
4.1.2.3	Gain en durabilité . . . . .	127
4.1.3	Conclusion sur la loi de gestion . . . . .	135
4.2	Purge anodique . . . . .	136
4.2.1	Stratégies de purges existantes . . . . .	136
4.2.2	Purge sur un seuil de stratification d'azote . . . . .	138
4.2.3	Conclusion sur la purge anodique . . . . .	143
4.3	Conclusion . . . . .	143
	<b>Conclusion générale</b>	<b>145</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>153</b>



---

# LISTE DES SYMBOLES

## Abréviations

AME	Assemblage Membrane Electrode
APU	Auxiliary Power Unit
DOE	Department of Energy
EGR	Exhaust Gaz Recirculation
EKF	Extended Kalman Filter
FCMS	Fuel Cell Management System
GDL	Gaz Diffusion Layer
NEDC	New European Driving Cycle
NMPC	Nonlinear Model Predictive Control
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
UKF	Unscented Kalman Filter
WLTC	Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycle

## Lettres Grecques

$\alpha$	Coefficient de transfert de la dissolution du platine	[–]
$\alpha_{eq}$	Coefficient de transfert équivalent	[–]
$\alpha_{N_2}$	Facteur d'échelle de la perméation d'azote	[–]
$\beta$	Coefficient de transfert de la dissolution du platine	[–]



$\beta_i$	Coefficients expérimentaux de la réponse électrochimique	[—]
$\Delta H$	Enthalpie de réaction	[J · mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta P_{O_2}$	Différence de pression d'oxygène	[Pa]
$\Delta S$	Entropie de réaction	[J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta \chi$	Potentiel local	[V]
$\epsilon_i$	Surface de glissement	[—]
$\eta_\Sigma$	Rendement système	[—]
$\eta_{act}$	Surteintion d'activation	[V]
$\eta_{H_2}$	Rendement hydrogène	[—]
$\Gamma$	Densité de surface des sites de platine	[mol · m <sup>-2</sup> ]
$\gamma$	Indice adiabatique d'un gaz parfait diatomique	[—]
$\gamma_{Pt}$	Energie de surface du platine	[J · m <sup>-2</sup> ]
$\lambda_m$	Chargement en eau de la membrane	[—]
$\rho$	Rendement du compresseur	[—]
$\rho_{dry}$	Densité sèche de la membrane	[kg · m <sup>-3</sup> ]
$\rho_{Pt}$	Densité du platine	[kg · m <sup>-3</sup> ]
$\sigma_i$	Gain du sliding mode	[—]
$\tau_{deg,S}$	Taux de surface active perdue	[—]
$\theta_{OH}$	Taux de recouvrement en <i>OH</i> des grains de platine	[—]

### Lettres Romaines

$K_k$	Gain de Kalman	[—]
$Q_k$	Matrice de covariance du bruit de process	[—]
$R_k$	Matrice de covariance du bruit de mesure	[—]
$a_i$	Activité de l'espèce <i>i</i>	[—]
$C_{p,air}$	Capacité thermique massique de l'air	[J · kg <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]
$D$	Domaine d'optimisation	[—]
$E^0$	Différence de potentiel standard	[V]

$E_a$	Energie d'activation	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$e_m$	Epaisseur de la membrane	$[\text{m}]$
$E_{aux}$	Energie consommée par les auxiliaires	$[\text{J}]$
$E_{elec}$	Energie électrique générée par la pile	$[\text{J}]$
$E_{GT}$	Energie de Gibbs-Thompson	$[\text{J}]$
$e_M^0$	Epaisseur initiale de la membrane	$[\text{m}]$
$E_{N_2}$	Energie molaire de l'azote	$[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$E_{rev}$	Potentiel thermodynamique	$[\text{V}]$
$EW$	Masse équivalente de la membrane	$[\text{kg}]$
$F$	Constante de Faraday	$[\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$f_v$	Fraction volumique d'eau dans la membrane	$[-]$
$F_{cost}$	Fonction de cout	$[-]$
$F_{d,i}$	Flux de diffusion de l'eau, de la membrane vers le canal $i$	$[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$
$F_{eo}$	Flux d'électroosmose	$[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$
$F_{i,p}$	Flux de l'espèce $i$ pendant une purge	$[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$
$F_{in}$	Flux d'eau entrant à la cathode	$[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$
$F_{max}$	Débit maximal du compresseur	$[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$
$F_{out}$	Flux d'eau sortant à la cathode	$[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$
$HR_{c,in}$	Humidité relative en entrée cathode	$[-]$
$I$	Courant	$[\text{A}]$
$I_{stack}$	Courant stack	$[\text{A}]$
$K_{N_2}$	Perméation d'azote à travers la membrane	$[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}]$
$M_{air}$	Masse molaire de l'air	$[\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$M_{Pt}$	Masse molaire du platine	$[\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$N_i$	Facteur de normalisation du terme $i$	$[-]$
$n_{cell}$	Nombre de cellules	$[-]$
$n_e$	Nombre d'électrons échangés	$[-]$

$n_{H_2,a}$	Quantité d'hydrogène à l'anode	[mol]
$n_{H_2,cons}$	Quantité d'hydrogène consommé	[mol]
$n_{H_2,in}$	Quantité d'hydrogène entrant	[mol]
$n_{H_2,purge}$	Quantité d'hydrogène purgé	[mol]
$n_{H_2O,a}$	Quantité d'eau à l'anode	[mol]
$n_{H_2O,c}$	Quantité d'eau à la cathode	[mol]
$n_{N_2,a}$	Quantité d'azote à l'anode	[mol]
$n_{purge}$	Quantité de matière purgée	[mol]
$O$	Matrice d'observabilité	[—]
$P_0$	Pression de référence	[Pa]
$P_a$	Pression anodique	[Pa]
$P_c$	Pression cathodique	[Pa]
$P_i$	Pression partielle de l'espèce $i$	[Pa]
$P_{sat}$	Pression de saturation	[Pa]
$PCI_{H_2}$	Pouvoir calorifique inférieur de l'hydrogène	[J · mol <sup>-1</sup> ]
$Q_i$	Facteur de pondération du terme $i$	[—]
$Q_{ao}$	Commande booléenne de la vanne de purge	[—]
$Q_{pile}$	Chaleur instantanée générée par la pile	[W]
$R$	Constante des gaz parfait	[J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> ]
$R_e$	Résistance ohmique du reste des constitants de la cellule	[Ω]
$R_m$	Résistance ohmique de la membrane	[Ω]
$r_{Pt}$	Rayon des particules de platine	[m]
$S$	Surface active de la cellule	[m <sup>2</sup> ]
$S_{ini}$	Surface active initiale de la cellule	[m <sup>2</sup> ]
$S_{irrev}$	Surface encore active malgré les dégradations irréversibles	[m <sup>2</sup> ]
$s_{N_2,a}$	Saturation volumique d'azote à l'anode	[—]
$s_{ouv}$	Section d'ouverture de la vanne de purge	[m <sup>2</sup> ]

---

$St_{H_2}$	Stœchiométrie de l'hydrogène	[–]
$St_{O_2}$	Stœchiométrie de l'oxygène	[–]
$T$	Température	[K]
$t_x$	Taux de compression	[–]
$T_0$	Température de référence pour la réponse électrochimique	[K]
$T_{ref}$	Température de référence pour la perméation d'azote	[K]
$U$	Vecteur d'entrée	[–]
$U_{cell}$	Tension cellule	[V]
$U_{stack}$	Tension stack	[V]
$V_a$	Volume anodique	[–]
$V_w$	Volume molaire de l'eau	$[m^3 \cdot mol^{-1}]$
$v_{dep}$	Vitesse de redéposition des grains de platine	$[mol \cdot s^{-1}]$
$v_{diss}$	Vitesse de dissolution des grains de platine	$[mol \cdot s^{-1}]$
$v_{F^-}$	Vitesse de relargage des ions fluor	$[mol \cdot s^{-1}]$
$V_{mb}$	Volume de la membrane sèche	$[m^3]$
$W_{pile}$	Puissance pile	[W]
$X$	Vecteur d'état	[–]
$X_{N_2,air}$	Fraction volumique d'azote contenu dans l'air	[–]
$X_{O_2,atm}$	Fraction molaire d'oxygène contenu dans l'air ambiant	[–]
$X_{vap}$	Fraction molaire de vapeur d'eau	[–]
$Y$	Vecteur de sortie	[–]



---

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Si le XIX<sup>ème</sup> siècle a été le siècle de la révolution industrielle, alors le XXI<sup>ème</sup> siècle sera celui de la révolution énergétique, et ceci pour plusieurs raisons. La première est liée aux tensions politiques autour des pays producteurs de pétrole, qui restent peu nombreux face à une demande mondiale importante. L'actualité récente a montré à quel point le marché du pétrole peut être fluctuant par le simple jeu de l'offre et la demande. La distribution, et surtout l'accessibilité de la ressource est peu remise en question malgré la découverte de gisements, qui sont de plus en plus profonds et difficile à exploiter. L'émergence de nouvelles techniques de forage voient leur viabilité économique fortement dépendante des prix du marché. Il devient alors urgent de développer des alternatives pour les différents usages du pétrole et en particulier dans le domaine de l'énergie.

L'augmentation perpétuelle des consommations énergétiques est aussi un levier de la révolution énergétique qui doit s'opérer. Cette augmentation trouve sa source dans la croissance de la population et aussi dans le développement d'usages énergivores. Le monde de plus en plus connecté dans lequel nous évoluons consomme toujours plus d'énergie et impose donc de mettre en place de plus en plus de moyens de production d'énergie. L'évolution de certains objets, comme la voiture qui s'électrifie, impose aussi de transformer des ressources énergétiques, du pétrole vers l'électricité pour ce cas.

Enfin l'évolution du climat nous oblige à décarbonner non seulement l'usage des objets et aussi leur fabrication et recyclage. La problématique d'épuisement des ressources est aussi au cœur des développements des énergies de demain pour aller vers un monde plus durable.

Cette révolution énergétique a d'ores et déjà commencé, en témoigne l'essor des énergies à faible empreinte carbone que sont le nucléaire, l'hydraulique et les énergies in-

termittentes (solaire et éolien). Le nucléaire étant très controversé dans le débat public et l'hydraulique limité par les sites d'implantations, ce sont les énergies intermittentes qui voient leur développement bondir le plus ces dernières années grâce aux politiques engagées de différents gouvernements. Malheureusement, ces énergies sont intermittentes comme leur nom l'indique et cela pose donc des problèmes d'utilisation de leur production. L'équilibrage de l'électricité au sein du réseau européen est un problème complexe car bien souvent les conditions d'ensoleillement et de vent sont sensiblement les mêmes en Europe [27], que ce soit en sur ou en sous-production. Le stockage de cette énergie est donc primordial pour assurer sa viabilité.

Il est possible de stocker l'énergie de plusieurs manières différentes et notamment par stockage thermique, mécanique (volant d'inertie) et chimique (batterie électrochimique et hydrogène). Parmi toutes ces solutions, l'hydrogène comme vecteur de stockage de l'électricité revêt plusieurs avantages significatifs qui rendent cette solution versatile : très peu de pertes au cours du temps ce qui le rend idéal pour du stockage longue durée, distribution rapide vers un véhicule par exemple, transport sous forme gaz d'un site à l'autre. Un site de stockage d'hydrogène peut ainsi alimenter indépendamment des générateurs électriques d'un bâtiment et servir de station de recharge rapide pour des véhicules à hydrogène.

La conversion de l'hydrogène en électricité se fait par le biais d'une pile à combustible et génère en tant que sous-produits de la chaleur et de l'eau. Parmi les technologies de pile à combustible, celle à membrane échangeuse de protons (PEMFC pour « Proton Exchange Membrane Fuel Cell ») est celle qui présente les meilleures caractéristiques pour une application transport et fonctionne avec de l'air comme comburant. Pour fournir la puissance désirée, il est nécessaire d'alimenter le cœur de la pile avec les gaz réactifs correctement conditionnés en termes de pression, stœchiométrie, débit et humidité. De plus, il faut dissiper la chaleur générée (si elle n'est pas valorisée) pour contrôler la température de la pile. Cela conduit à utiliser un ensemble d'auxiliaires pour conditionner les gaz et assurer le fonctionnement de la pile dans les conditions opératoires voulues. Dans le cadre d'un système autonome, les auxiliaires sont alimentés par la pile elle-même. Le dimensionnement et l'utilisation des auxiliaires jouent donc des rôles fondamentaux dans l'efficacité énergétique globale du système.

Les conditions opératoires appliquées à la pile agissent sur les conditions locales qui influencent les réactions chimiques et électrochimiques au sein du cœur de pile. La puissance électrique délivrée par la pile est donc dépendante de ces conditions locales, à l'image de tous les mécanismes de dégradations qui peuvent avoir lieu. Ces conditions locales sont difficilement mesurables physiquement sur un système industriel et les hétérogénéités des

conditions locales sur la surface active d'une cellule de pile compliquent leurs prédictions à partir des conditions opératoires. Cependant, pour obtenir la meilleure durée de vie, et donc la viabilité économique du système, il est nécessaire de connaître ces conditions locales (c'est-à-dire l'« état » du système) car leur connaissance peut permettre de mieux contrôler les conditions opératoires pour limiter les mécanismes de dégradations tout en garantissant la puissance désirée.

L'optimisation des performances et de la durée de vie par les conditions opératoires représente un intérêt particulier pour le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) qui se positionne sur toute la chaîne de valeur de la technologie de pile à combustible. Les informations et tendances susceptibles de ressortir de ces travaux orientés systèmes peuvent être utilisés non seulement pour améliorer le dimensionnement et l'usage des systèmes futurs, et aussi afin d'orienter les recherches sur les composants du stack (matériaux ou design) dans des directions favorables.

Cette étude propose de pallier aux limitations matérielles de mesure en construisant un outil de mesure logiciel des conditions locales, appelé observateur d'état. Basé sur les modèles de fonctionnement connus du cœur de pile, son rôle est de reconstruire les états internes de la pile, nécessaires au contrôle du système, à partir de mesures faites sur le système. Cette connaissance sur l'état interne du stack à chaque instant peut ensuite être exploitée par une loi de gestion du système pour choisir les conditions opératoires optimales à appliquer à la pile. L'ensemble de ces travaux sera validé en simulation sur un modèle multi-physique de pile à combustible, qui sera lui-même comparé à des essais expérimentaux sur un système réel.

Le premier chapitre de ce mémoire présente plus précisément le vecteur hydrogène dans le contexte de la mobilité et les contraintes qui y sont associées en matière de conception. L'influence des différentes architectures système sur les performances et la durée de vie des systèmes est ensuite analysée afin de comprendre le choix d'architecture qui est fait dans ces travaux. Les enjeux et la problématique de ces travaux seront détaillés également dans ce premier chapitre à la lumière des contraintes liées à la technologie de pile à combustible et à l'application automobile.

Le chapitre deux est consacré à la présentation des mécanismes de dégradation connus dans le cœur de pile. En particulier, le lien avec les conditions opératoires et locales sera mis en avant, ainsi que les stratégies possibles pour éviter ces dégradations. Une solution technique à la problématique sera alors proposée qui prend en compte les spécificités des dégradations et les faiblesses de la littérature : un observateur sera développé pour estimer des états internes de la pile, permettant à une loi de gestion de proposer des conditions



opératoires adaptées aux exigences de performances et de dégradations voulues, sur la base des informations délivrées par l'observateur. La fin du chapitre est consacrée à la présentation du modèle de simulation utilisé pour la validation de ces travaux. La pertinence de ce modèle multi-physique est analysée par l'analyse des mesures faites sur un banc d'essai expérimental.

Le chapitre trois détaille la synthèse des deux observateurs d'état réalisés durant ces travaux. Ces deux observateurs s'appuient sur une structure commune et estiment les paramètres suivants : la quantité d'azote à l'anode, la quantité d'eau dans les canaux (anode et cathode), le chargement en eau de la membrane ainsi que la quantité d'hydrogène à l'anode. Le premier observateur est développé à partir d'une technique linéaire et largement présente sur les systèmes industriels : le filtre de Kalman. Un deuxième observateur est ensuite proposé, utilisant la technique du *sliding mode* (non linéaire). L'analyse de performance en simulation de ces deux observateurs permettra de cerner les limites de chacune des deux approches. L'originalité de ce travail réside dans l'utilisation d'un nombre restreint de capteurs ainsi que de ses performances lorsque les conditions opératoires sont variables, rendant cet algorithme adapté à une application industrielle.

Le chapitre quatre présentera la construction de la loi de gestion des conditions opératoires. Basée sur des modèles de performances généraux (compresseur d'air et refroidissement), ainsi que des modèles de dégradations connus (dissolution du platine et dégradation de la membrane), une fonction de coût pondérée mêlant ces deux aspects sera proposée. La minimisation de cette fonction sur un domaine de fonctionnement donné et sous contraintes (puissance à fournir et hydratation) permet d'aboutir à une cartographie statique des conditions opératoires « optimales » au sens du problème posé. Cette cartographie reste adaptée au vieillissement de la pile grâce à la prise en compte de l'état de santé de la surface active. Les performances et l'impact sur la durée de vie de cette cartographie seront étudiés en simulation, ainsi que l'influence de la pondération sur les résultats. La fin du chapitre est consacrée à une autre application des estimations fournies par l'observateur : la purge anodique. En effet, avec la connaissance précise de la saturation d'azote dans les canaux anodiques, il est possible de proposer une stratégie de purge à haut rendement d'une pile à combustible à architecture *dead-end*, y compris en fonctionnement dynamique.

La Figure 0.1 présente la structure générale des travaux de thèse. Les outils développés sont partie intégrante du *Fuel Cell Management System* (FCMS), qui est un ensemble d'outils permettant de contrôler les performances et la sécurité du système pile à combustible.

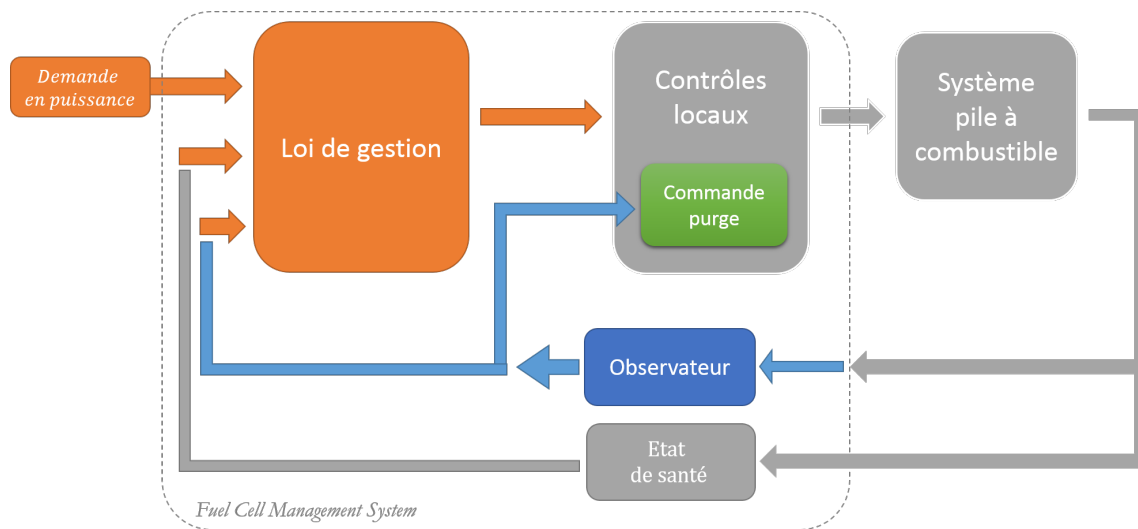


FIGURE 0.1 – Structure générale des travaux de thèse. En gris les éléments non traités.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont donné lieu à plusieurs publications :

#### Articles parus dans des revues internationales

- M. Piffard, M. Gerard, R. D. Fonseca, P. Massioni, E. Bideaux, Sliding mode observer for proton exchange membrane fuel cell : automotive application, *Journal of Power Sources*, soumis

#### Conférences nationales (oral)

- M. Piffard, M. Gerard, R. D. Fonseca, P. Massioni, E. Bideaux, Commande par observateur d'état de la purge anodique d'une pile à combustible PEM en mode Dead-End : application à un cycle automobile, *Groupe de Recherche Hydrogène et Système Pile à Combustible (GdR HYSPàC)*, Ajaccio (France), Octobre 2015
- M. Piffard, M. Gerard, R. D. Fonseca, P. Massioni, E. Bideaux, Commande par observateur d'état de la purge anodique d'une pile à combustible PEM en mode Dead-End : application à un cycle automobile, *Groupement Technique Automatique Automobile (GTAA)*, Lyon (France), Juin 2016

#### Conférences internationales avec actes (oral)

- M. Piffard, M. Gerard, E. Bideaux, R. D. Fonseca, P. Massioni, Control by state observer of pemfc anodic purges in dead-end operating mode, *Engine and Powertrain Control, Simulation and Modeling (IFAC - E-COSM)*, Columbus (Ohio, USA), Août 2015

### Conférences internationales (oral)

- M. Piffard, M. Gerard, R. D. Fonseca, P. Massioni, E. Bideaux, PEM Fuel cell management system : how to improve performance and durability?, *Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference (FDFC)*, Stuttgart (Allemagne), Janvier 2017

### Brevet

- M. Piffard, E. Bideaux, M. Gerard, R. Da Fonseca, P. Massioni, Procédé et dispositif d'observation d'un état d'un système électrochimique à pile à combustible, *FR 1750165*

---

---

# CHAPITRE 1

---

## L'HYDROGÈNE ET LA MOBILITÉ

### 1.1 État des lieux de la mobilité hydrogène

L'exploitation de l'hydrogène pour la mobilité vient d'un constat énergétique simple : la densité massique d'énergie de l'hydrogène comprimé à 700 bar peut atteindre  $1,40 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$  [4] tandis que pour un accumulateur lithium-ion elle est théoriquement inférieure à  $0,6 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$  en théorie, et inférieure à  $0,2 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$  en pratique [96]. Il faut bien sûr ajouter au réservoir d'hydrogène un système pile à combustible pour restituer l'énergie sous forme électrique, ce qui diminue d'autant la densité massique d'énergie du système complet. Cependant, cela peut être suffisant pour concurrencer les solutions lithium-ion pour certaines applications mobiles pour lesquelles la densité massique d'énergie joue un rôle prédominant dans le dimensionnement. De plus, le plein d'hydrogène est bien plus rapide à réaliser qu'un chargement de batterie, ce qui renforce son intérêt dans le cas des véhicules. En revanche, cela nécessite une station de recharge d'hydrogène, tout comme les stations de carburant actuelles, tandis que la batterie a l'avantage de pouvoir se recharger sur n'importe quelle prise (la vitesse de recharge dépendant bien évidemment de l'ampérage maximal de l'installation). La disponibilité des stations de recharge est un frein majeur au développement massif des voitures à hydrogène qui doivent d'abord atteindre une masse critique pour justifier l'investissement dans ces stations. Or les véhicules à hydrogène peinent à convaincre les consommateurs par le manque d'infrastructures de recharge. De nombreux pays mettent en place des politiques pour favoriser l'implantation de stations hydrogène [25]. En parallèle, d'autres applications se développent autour de points de recharge particuliers avec des flottes captives,

par exemple un dépôt de bus. Parmi les types de véhicules déjà équipés en motorisation hydrogène et en cours de tests réels dans le monde, on peut citer les bus, avions, trains et bien sûr les voitures.

### 1.1.1 Exemples d'expérimentations de la mobilité hydrogène

**Bus** Le bus est le véhicule idéal pour expérimenter dès à présent les solutions à hydrogène. En effet, ce sont des flottes captives donc un point de recharge peut suffire pour une agglomération. Les rotations régulières renforcent le besoin d'un plein rapide et la densité d'énergie nécessaire au déplacement finit de convaincre de la supériorité de l'hydrogène sur une solution batterie pour ces aspects. C'est pour cela que plusieurs grandes villes ont franchi le pas et font circuler des bus à hydrogène dans leurs rues dès 2001 : Reykjavík, Londres, Amsterdam, Porto, Madrid, Barcelone, Luxembourg, Stuttgart, Hambourg et Stockholm ont fait partie du premier projet de bus urbains à hydrogène (projet CUTE - de 2001 à 2006). Les expérimentations continuent encore en Europe et plus de 100 bus ont été ou seront déployés en Europe [36]. Ces projets ont pour principal objectif de réduire le coût d'usage global de ces bus afin de renforcer leur pertinence économique. Il est à noter que des lignes commerciales régulières sont en fonctionnement aux États-Unis, Canada, Japon, Allemagne, Angleterre et Brésil.

**Train** Le train, tout comme le bus, a des spécificités qui rendent l'hydrogène attractif pour cette application et en premier lieu la densité d'énergie de la solution. En effet, étant donné la puissance à fournir pour mouvoir un train et le temps de trajet, une solution batterie n'est pas envisageable pour les lignes dépourvues de caténaires. Le poids des batteries nécessaire au stockage de l'énergie utilisée lors du trajet a fait préférer aux constructeurs de train l'usage de moteurs diesel. Le problème de la solution diesel est bien évidemment la pollution associée à l'usage. Pour contrer cela, Alstom est actuellement en train de tester une rame à hydrogène en Allemagne, où presque la moitié des lignes régionales ne sont pas électrifiées. Ce train atteint d'ores et déjà la vitesse de 80 km/h et l'objectif de vitesse final est de 140 km/h puis viendra ensuite la certification et l'homologation de ce nouveau système de propulsion [6]. Comme pour les bus, il s'agira dans le même temps de rendre le coût d'usage d'une solution à hydrogène comparable à celui des moteurs diesel.

**Avion** L'avion fait aussi l'objet d'expérimentations pour les piles à combustible à hydrogène. Étant données les contraintes de fiabilité aéronautique et la redondance obligatoire des éléments de sécurité, la pile à combustible ne peut pas encore être utilisée comme



FIGURE 1.1 – Train à hydrogène réalisé par Alstom. (Source : alstom.com)

mode d'alimentation principal pour les avions conventionnels. Les ULM ainsi que les planeurs ont déjà fait l'objet de preuve de concept en vol grâce à leur législation particulière. On peut ainsi noter le premier vol d'un planeur motorisé par hydrogène en 2008 sous l'initiative de Boeing, ou plus récemment le vol de l'ULM HY4 développé par le laboratoire DLR en Allemagne à l'automne 2016 [24]. Même si elle ne peut pas (encore) propulser des appareils conventionnels, la pile à combustible peut déjà servir comme APU (Auxiliary Power Unit) pour alimenter les cuisines (projet Hycarus [41]), faire fonctionner des appareils électriques non essentiels à la sécurité ou propulser l'avion au sol (pour économiser du kérosène). L'électricité n'est pas le seul produit de la réaction à pouvoir être valorisé à bord, les sous-produits de la réaction le sont aussi : la chaleur peut directement être utilisée pour chauffer les plats, l'eau (non potable car pure) pour les commodités et même l'air appauvri en oxygène en sortie de pile peut servir à inertiser les réservoirs de kérosène à mesure qu'ils se vident. La commercialisation de ces solutions peut permettre à terme de faire évoluer les technologies et les législations afin d'alimenter les vols régionaux et peut être les longs-courriers à l'avenir.

**Vélo** Même le vélo a désormais une version à hydrogène. L'essor des vélos électriques, permettant de bénéficier des avantages d'un vélo sans la fatigue qui en découle, ouvre un marché en forte croissance et de l'innovation résultant du besoin de différenciation entre les constructeurs. Le premier vélo à hydrogène a ainsi vu le jour dans le sud-ouest de la

France grâce à la société Pragma Industries. L'intérêt de l'hydrogène est présenté par ses développeurs comme améliorant l'autonomie (100 km contre quelques dizaines pour une batterie) ainsi que le temps de recharge. Pour l'instant anecdotique à cause du manque de réseau de recharge, ce genre de solution peut être amené à se développer avec l'ensemble de l'écosystème hydrogène.

### 1.1.2 Focus sur les voitures à hydrogène

Intéressons nous maintenant plus en détail au véhicule particulier, qui est l'un des objets au cœur de la révolution énergétique à mener et aussi un des plus controversés : responsabilité plus ou moins prononcée dans la pollution des villes, nuisance sonore, seuils d'émissions réels supérieurs aux seuils règlementaires, etc. La voiture personnelle est accusée de beaucoup de maux et reste pourtant un objet indispensable, sinon facilitateur, de nombreuses activités. A défaut d'alternative, il est donc nécessaire de repenser sa motorisation. L'idéologie et les croyances se mêlant aux arguments scientifiques, il devient difficile d'obtenir des chiffres objectifs de la situation. Ce qui est sûr est que la voiture à hydrogène est une solution complémentaire à la voiture « électrique » (à batterie lithium-ion ou autre) car elle apporte plus d'autonomie et une flexibilité supplémentaire pour la recharge. Il n'est pas uniquement question de temps de recharge ici, le pic de consommation lié à des recharges massives de voitures électriques serait très difficile à absorber pour le réseau électrique sans gestion globalisée de la recharge [22], tandis que l'hydrogène peut être produit par électrolyse de l'eau en dehors des pics de consommation. L'ensemble de ces raisons ont poussé plusieurs grands constructeurs automobile (comme Daimler, Honda, Toyota, General Motors...) à réaliser de petites préséries de véhicules dès 2009 afin d'en analyser l'usage.

Depuis 2015, plusieurs véhicules sont commercialisés, le premier modèle étant la Toyota Mirai (Figure 1.2). Ces véhicules disposent de plus de 100 chevaux avec le maximum de couple à vitesse nulle, l'un des avantages des moteurs électriques sur les moteurs thermiques. De plus, leur autonomie dépasse les 500 km (800 km pour la Hyundai Kona annoncée en 2018), avec un plein qui s'effectue en quelques minutes. De quoi sérieusement concurrencer leurs homologues thermiques à l'usage et au plaisir de conduire. En revanche, rien n'est présenté par les constructeurs sur la durée de vie des piles, qui est d'après le rapport du *Department of Energy (DOE)* américain, encore en deçà des objectifs en 2016 pour concurrencer pleinement les moteurs thermiques. Ce rapport [58] montre que 4130 h de fonctionnement ont été relevées au maximum sur les véhicules des partenaires du département (General Motors, Mercedes-Benz, Hyundai, Nissan, Toyota



FIGURE 1.2 – Toyota Mirai, premier véhicule à pile à combustible commercialisé. (Source : toyota.fr)

et Honda) avec une moyenne de 2149 h, alors que l'objectif est de 5000 h de fonctionnement (ce qui correspond à environ 200.000 km pour un usage standard). Cette durée de vie insuffisante associée au coût du système qui reste encore élitiste sont les deux axes majeurs d'amélioration pour favoriser la transition vers les motorisations à hydrogène [93].

Pour pallier au coût du système, une solution à base de prolongateur d'autonomie a été développée par une start-up française, Symbio-FC. Le système pile à combustible et son réservoir d'hydrogène sont intégrés dans un Renault Kangoo Z.E. (véhicule électrique à batterie) afin de recharger la batterie lorsque cela est nécessaire. La puissance de la pile est déterminée en fonction du profil d'usage du Kangoo pour compenser la décharge moyenne de la batterie lors du cycle attendu. La puissance de ce système étant bien plus faible que les solutions *full-power* (où la pile seule alimente les moteurs électriques du véhicule), le coût en est réduit. Cette solution est très pertinente pour les flottes captives en agglomération, qui voient leur autonomie augmentée et leur temps de charge réduit, augmentant ainsi la productivité du véhicule. La Poste a fait partie des premiers clients de cette start-up car ce type de solution convient parfaitement aux profils des livraisons. Le projet Hyway [95], débuté en 2014, exploite cette technologie dans le cadre du déploiement d'une flotte captive entre Lyon et Grenoble pour analyser les usages. Même si aucune donnée n'est disponible sur la durée de vie de ces systèmes, leur fonctionnement à puissance fixe, contrairement aux solutions *full-power* dynamique, laisse espérer une meilleure durée de vie.

La technologie de la pile à combustible a même été mise en œuvre sur un prototype de



voiture de course pour une démonstration aux 24h du Mans en 2016. La Green GT-H2 [35] est en effet un laboratoire roulant pour développer les systèmes pile à combustible, comme le sont toutes les technologies mises en œuvre dans des compétitions. La diminution du poids et la maximisation de la puissance disponible ainsi que les temps de réponse du système sont autant d'objectifs qui imposent d'essayer des architectures radicalement nouvelles qui pourront à terme servir ou inspirer les véhicules « grand public ».

### 1.1.3 Contraintes automobiles

Si le coût des systèmes et leur durabilité ne sont pas satisfaisants pour les applications transport et plus particulièrement pour l'automobile, c'est bien parce que les contraintes d'implémentation sont plus fortes que pour des applications stationnaires pour lesquelles les systèmes pile à combustibles ont des performances nettement meilleures (8600 h relevées en moyenne par le *DOE* dans Kurtz et al. [57]).

Au premier rang des contraintes figure l'aspect dynamique de l'application. Hormis pour les prolongateurs d'autonomie, la pile à combustible doit fournir une puissance variable selon la demande et son couplage éventuel avec une batterie. Le nouveau cycle mondial d'homologation des véhicules, appelé WLTC (Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycle), est le reflet du profil de puissance d'un véhicule automobile, est illustré par la Figure 1.3 et décrit en détail dans le rapport Tutuianu et al. [97]. Il est évident que les conditions opératoires choisies pour les applications stationnaires ne sont pas forcément adaptées à de tels profils de mission. Des conditions opératoires stationnaires, même adaptées pour l'automobile, ne sauraient non plus être optimales à chaque instant du cycle. C'est pourtant de cette façon que sont testés les véhicules référencés dans le rapport du *DOE*. En effet, avoir des conditions opératoires les plus stables possible permet de dimensionner les auxiliaires du système autour de ce point d'équilibre et non sur une grande plage de fonctionnement. Cela permet donc de réduire les coûts de développement et de fabrication. Une autre conséquence du fonctionnement dynamique est qu'il faut pouvoir garantir un temps de réponse acceptable du point de vue de l'utilisateur. Le rapport annuel du *DOE* de 2014 [1] fait état d'un temps de réponse de 1 s pour passer de 10 % à 90 % de la puissance nominale. L'ancien cycle d'homologation européen NEDC (New European Driving Cycle) était trop éloigné de ces contraintes dynamiques à cause des montées en puissance trop lentes, responsable entre autres de l'écart entre les seuils de pollution réels et relevés au cours du cycle [23]. L'utilisation du cycle WLTC permet ainsi de mieux juger des capacités dynamiques du système proposé et de son contrôle associé.

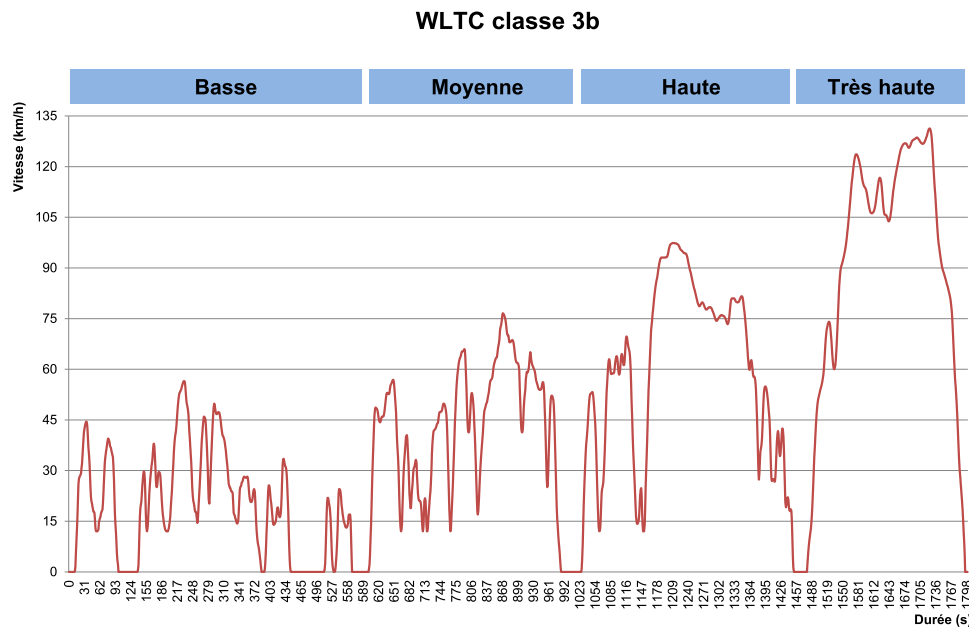


FIGURE 1.3 – Profil de vitesse du Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycle (WLTC) de classe 3 (Image Wikipédia basée sur les données de l’UNECE - United Nations Economic Commission for Europe).

Une deuxième contrainte est bien sûr l’encombrement. La place est comptée dans une automobile et certains composants ne peuvent être placés qu’à des endroits spécifiques, comme par exemple le radiateur qui doit prendre place en face avant du véhicule. Les constructeurs cherchent donc à développer des solutions avec la meilleure densité volumique de puissance (en W/l). Toujours selon le rapport Kurtz et al. [58], l’objectif annoncé est de 860 W/l alors que certains véhicules de l’étude atteignent seulement 619 W/l. Il est donc nécessaire d’utiliser une architecture système simple, peu encombrante et qui procure le plus de puissance possible. Dans certains cas de figures, une hybridation avec une batterie peut permettre de satisfaire le cahier des charges du constructeur.

Enfin l’usage du véhicule doit être facilité. Cela suppose donc une autonomie correcte, des temps de démarrage raisonnables et une maintenance réduite. Pour l’autonomie, cela passe par l’augmentation de l’efficacité globale du système, en limitant au maximum les pertes d’hydrogène qui pourraient avoir lieu, en générant le plus de puissance possible par mole d’hydrogène et en diminuant le plus possible la consommation des différents auxiliaires. Les démarrages sont une importante source de dégradations irréversibles sur le système [103], il convient donc de les optimiser au mieux. Pourtant le temps alloué à cette opération doit rester acceptable pour l’utilisateur. Le rapport de Ahluwalia [1] préconise 30 s de temps de démarrage par  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  et 5 s par  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Enfin la réduction

de la maintenance se fait par l'emploi de capteurs et d'auxiliaires robustes aux conditions environnementales et de fonctionnement de la pile.

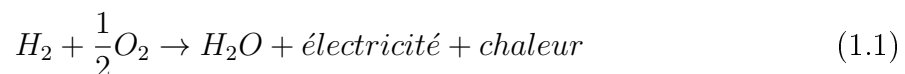
Ce sont l'ensemble de ces contraintes qui rendent la conception de voitures à hydrogène si complexe à adapter pour arriver à concurrencer les véhicules thermiques. Pour approfondir davantage la problématique de cette thèse, il convient en premier lieu de présenter plus en détail le fonctionnement d'une pile à combustible ainsi que toutes les possibilités en matière d'architecture.

## 1.2 Les systèmes pile à combustible PEM

Les piles à combustibles sont des convertisseurs électrochimiques constitués d'un cœur de pile où a lieu la réaction principale et d'un ensemble de sous-systèmes indépendants qui permettent de contrôler les conditions opératoires appliquées au cœur de pile. Parmi les technologies de pile à combustible, nous nous intéresserons plus particulièrement aux piles à combustibles à membrane échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC). Pour ces piles, on distingue classiquement quatre types de sous-systèmes liés à l'air, l'hydrogène, le refroidissement et l'interfaçage électrique.

### 1.2.1 Cœur d'une pile PEM et réponse électrochimique

La réaction électrochimique globale opérant au sein d'une pile PEM est la suivante :



Cette réaction se décompose en l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et la réduction de l'oxygène à la cathode :



La structure de la cellule ainsi que ses différentes couches sont conçues pour optimiser cette réaction. La membrane est l'élément central, perméable au passage des protons et pas des électrons. De part et d'autre de la membrane se trouvent les couches actives où ont lieu les demi-réactions (1.2) et (1.3). Ces couches actives sont constituées d'agglomérats de carbone sur lesquels sont fixés des grains de platine permettant de catalyser la réaction. Les gaz réactifs sont amenés au contact de ces couches actives par le biais de

plaques bipolaires possédant des canaux de distribution de gaz. Une couche de diffusion de gaz (Gaz Diffusion Layer - GDL) est insérée entre la plaque bipolaire et la couche active afin d'homogénéiser la distribution de gaz sur la surface de l'électrode et faciliter l'évacuation de l'eau produite par la réaction. On appelle l'ensemble de ces couches, hormis les plaques bipolaires, l'assemblage membrane électrode (AME). La Figure 1.4 représente les différents constituants d'une cellule de pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

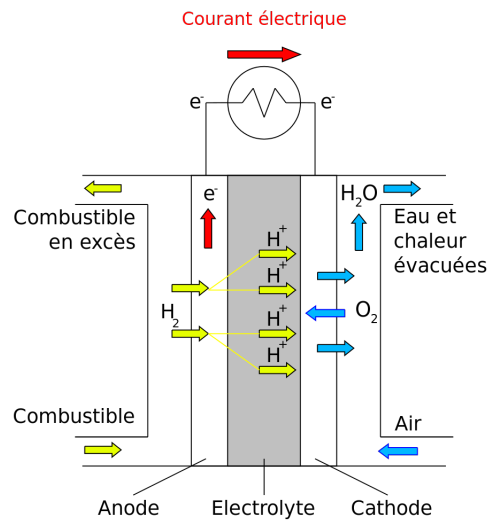


FIGURE 1.4 – Schéma de principe de fonctionnement d'une pile à combustible.

La tension idéale aux bornes d'une cellule est liée au potentiel thermodynamique des espèces présentes donné par la loi de Nernst selon l'équation :

$$E_{Nernst} = E^0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \left( \frac{a_{O_2}^{\frac{1}{2}} a_{H_2}}{a_{H_2O}} \right) \quad (1.4)$$

avec

$E^0$  la différence de potentiel standard des couples redox impliqués ( $V$ ),

$R$  la constante des gaz parfait ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ),

$T$  la température ( $K$ ),

$n_e$  le nombre d'électrons échangés,

$F$  la constante de Faraday ( $C \cdot mol^{-1}$ ),

$a_i$  l'activité de l'espèce  $i$ .

Cette tension idéale est affectée par trois mécanismes de perte qui contribuent à réduire la tension de la cellule.

- Les pertes de surtension d'activation liées à la cinétique électrochimique et à la barrière d'activation des réactions.
- Les pertes par diffusion des espèces, qui devient très limitant lorsque la consommation des gaz devient supérieure au débit maximal qui peut transiter par les GDL et les couches actives.
- Les pertes ohmiques liées à la résistance de la cellule qui contribuent également à diminuer la tension idéale.

Ces différents mécanismes sont responsable de l'allure de la courbe de polarisation présentée sur la Figure 1.5 où la tension est exprimée en fonction de la densité de courant imposée à la cellule. Un assemblage de cellules électriquement en série est appelé un *stack* et permet d'augmenter la tension globale. Pour les travaux présentés par la suite, la réponse électrochimique réelle d'une cellule PEM sera modélisée par l'équation :

$$U_{cell} = E_{rev} + \eta_{act} - (R_e + R_m) I \quad (1.5)$$

avec

$U_{cell}$  la tension de la cellule (V),

$E_{rev}$  le potentiel thermodynamique (V),

$\eta_{act}$  la surtension d'activation (V),

$I$  le courant délivré par la cellule (A),

$R_m$  la résistance ohmique de la membrane ( $\Omega$ ),

$R_e$  la résistance ohmique du reste des constituants de la cellule ( $\Omega$ ).

Les expressions de  $E_{rev}$  et  $\eta_{act}$  sont extraites des travaux de Robin [83] et s'écrivent :

$$E_{rev} = -\frac{\Delta H}{nF} + \frac{\Delta S}{nF} (T - T_0) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\sqrt{P_{O_2}} P_{H_2}}{P_{vap} \sqrt{P^0}} \right) \quad (1.6)$$

$$\eta_{act} = \beta_1 + \beta_2 T + \beta_3 T \ln \left( \frac{I}{S} \right) + \beta_4 T \ln (P_{O_2}) + \beta_5 T \ln (P_{vap}) + \beta_6 T \ln (P_{H_2}) \quad (1.7)$$

avec

$\Delta H$  l'enthalpie de réaction ( $J \cdot mol^{-1}$ ),

$\Delta S$  l'entropie de réaction ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ),

$\beta_i$  des coefficients expérimentaux à caler,

$P_i$  la pression partielle de l'espèce  $i$  (Pa),

$S$  la surface active de la cellule ( $m^2$ ),

$T_0$  la température de référence (298 K).

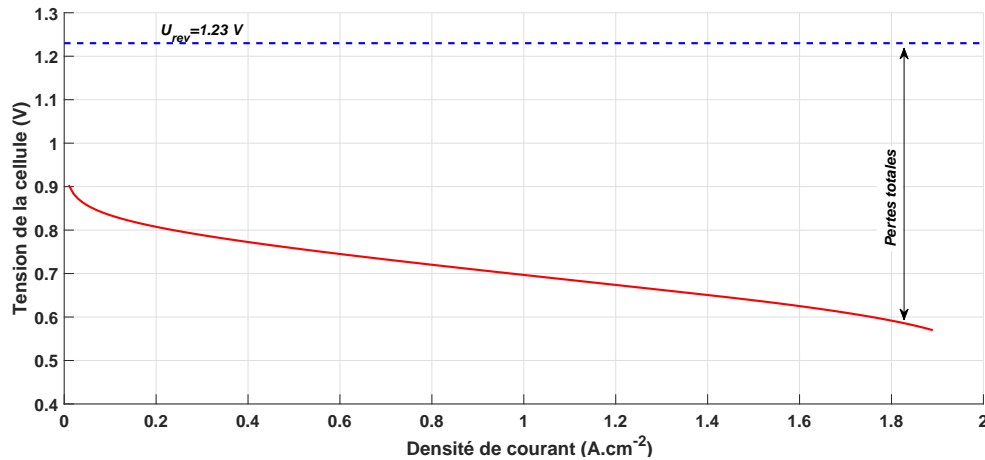


FIGURE 1.5 – Courbe de polarisation typique d’une cellule PEM.

Si la prise en compte des phénomènes de surtension d’activation et de pertes ohmiques est explicite dans ces équations, les pertes par diffusion sont liés à des phénomènes de transport, qui impactent les pressions partielles des gaz.

Les équations (1.6) et (1.7) mettent ainsi en avant le lien entre les conditions opératoires et la tension de la cellule. Les différentes pressions partielles des gaz et la température contribuent directement à la réponse en tension de la cellule ou du stack, au même titre que le courant délivré. La Figure 1.6 illustre ainsi la variabilité de la tension pour des pressions et stœchiométries différentes. On peut remarquer dans le cas d’une stœchiométrie variable que cela influence directement la densité de courant maximale, ce qui impacte la puissance maximale de la pile. La Figure 1.7 montre ainsi l’évolution de la densité de puissance de la pile en fonction de la densité de courant pour des pressions différentes. On remarque ainsi qu’une pression élevée permet d’augmenter la puissance fournie par la pile, au détriment cependant de la consommation des auxiliaires et du compresseur en particulier. L’existence de plusieurs jeux de conditions opératoires pour une même puissance peut aussi améliorer le temps de réponse du système, en exploitant les dynamiques de chacune des conditions opératoires. Le choix de l’architecture des différents sous-systèmes ainsi que de leurs auxiliaires joue donc un rôle essentiel pour les performances du système par leur influence sur le domaine de conditions opératoires accessibles ainsi que la dynamique des différentes conditions opératoires.

### 1.2.2 Sous système air

Le rôle du sous système air est de réguler le débit, la pression et de conditionner l’hygrométrie de l’air. En particulier, le débit d’air doit être régulé en fonction du courant

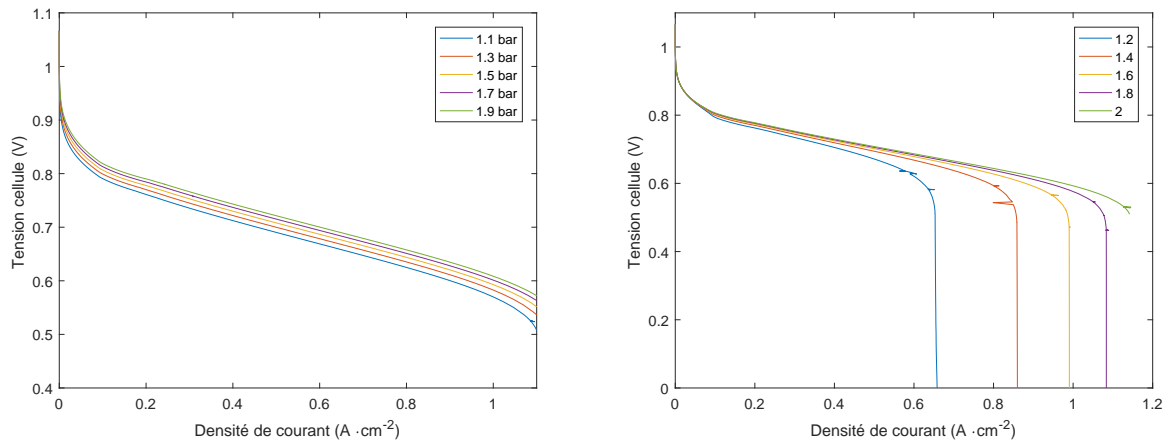


FIGURE 1.6 – Évolution de la courbe de polarisation en fonction de la pression (à gauche) et de la stœchiométrie oxygène (à droite).

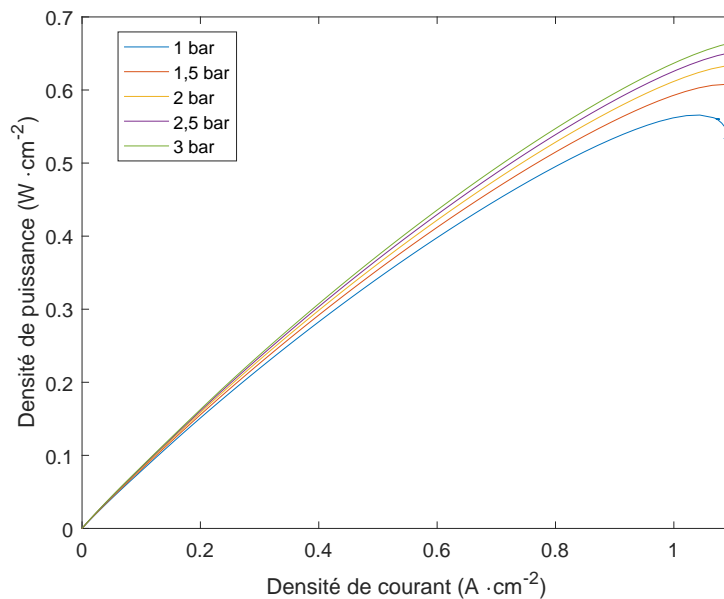


FIGURE 1.7 – Évolution de la densité de puissance de la pile en fonction de la densité de courant pour des pressions différentes.

délivré par la pile et de la stœchiométrie choisie selon l'équation :

$$\dot{n}_{air,in} = n_{cell} \frac{1}{X_{O_2,atm}} St_{O_2} \frac{I}{4F} \quad (1.8)$$

avec

$n_{cell}$  le nombre de cellules du stack,

$X_{O_2,atm}$  la fraction molaire d'oxygène contenu dans l'air ambiant,

$St_{O_2}$  la stœchiométrie de l'oxygène.

La stœchiométrie (oxygène ou hydrogène) correspond à la quantité de gaz injectée par rapport à la quantité de gaz consommée par la réaction. On peut l'écrire, par exemple pour l'oxygène :

$$St_{O_2} = \frac{n_{O_2,in}}{n_{O_2,cons}} \quad (1.9)$$

Pour une application automobile qui demande une puissance de l'ordre de la dizaine de  $kW$ , l'aspiration naturelle n'est pas suffisante pour assurer le débit nécessaire au fonctionnement à fort courant. Le recours à un compresseur est alors indispensable. Étant donné la complexité et le coût pour réaliser un compresseur qui soit capable de fonctionner à fort débit avec un taux de compression allant jusqu'à 3 : 1, une vanne de contre-pression en sortie de stack est normalement utilisée pour réguler la pression. Le compresseur est alors choisi pour son taux de compression au débit maximal envisagé. Les pertes de charge au sein de la ligne, les caractéristiques intrinsèques du compresseur et la vitesse de propagation de l'air qui induit un retard rendent complexe le pilotage de la pression et du débit. Une approche découplant ces deux variables est impérative pour atteindre les objectifs de temps de réponse évoqués précédemment [29].

L'humidification de l'air est nécessaire pour hydrater la membrane et ainsi augmenter les performances de la pile, la résistance ohmique de la membrane  $R_m$  se réduisant avec son hydratation par exemple (équation (1.5)). L'eau générée par la pile n'est pas suffisante pour hydrater la membrane, surtout en entrée de cathode si de l'air sec est injecté. L'utilisation d'un humidificateur est donc nécessaire, qu'il soit passif ou actif. Le système passif est un échangeur à membrane entre l'air sec entrant dans la pile et l'air humide en sortant. Cela permet d'homogénéiser l'hydratation de la cathode tout en maximisant l'utilisation de l'eau produite. Ce système a l'avantage de ne pas consommer d'électricité même si l'humidité de l'air entrant est difficilement contrôlable puisque ces humidificateurs passifs sont souvent dimensionnés pour un point de fonctionnement précis [16]. L'usage d'humidificateurs actifs permet de contrôler l'humidité de manière plus précise, au prix d'une consommation électrique et d'une complexification de l'auxiliaire [56].

Afin de découpler le débit d'air entrant de la stœchiométrie en oxygène et du courant, une boucle de recirculation de l'air sortant vers l'air entrant peut être mise en place. Cette solution s'appelle EGR pour Exhaust Gas Recirculation. L'air sortant, appauvri en oxygène et chargé en humidité, est mélangé à l'air entrant sec. Le taux de mélange,



ou taux de recirculation, permet alors de contrôler l'humidité sans avoir recours à un humidificateur, qui est en général volumineux [52]. De plus, la stœchiométrie en oxygène peut être ajustée indépendamment du débit d'air. Il est ainsi possible d'agir sur la tension cellule par le biais de la pression partielle d'oxygène [44]. Il est à noter que la recirculation nécessite une pompe pour élever la pression de sortie à la pression d'entrée de pile. Cette architecture est représenté en Figure 1.8.

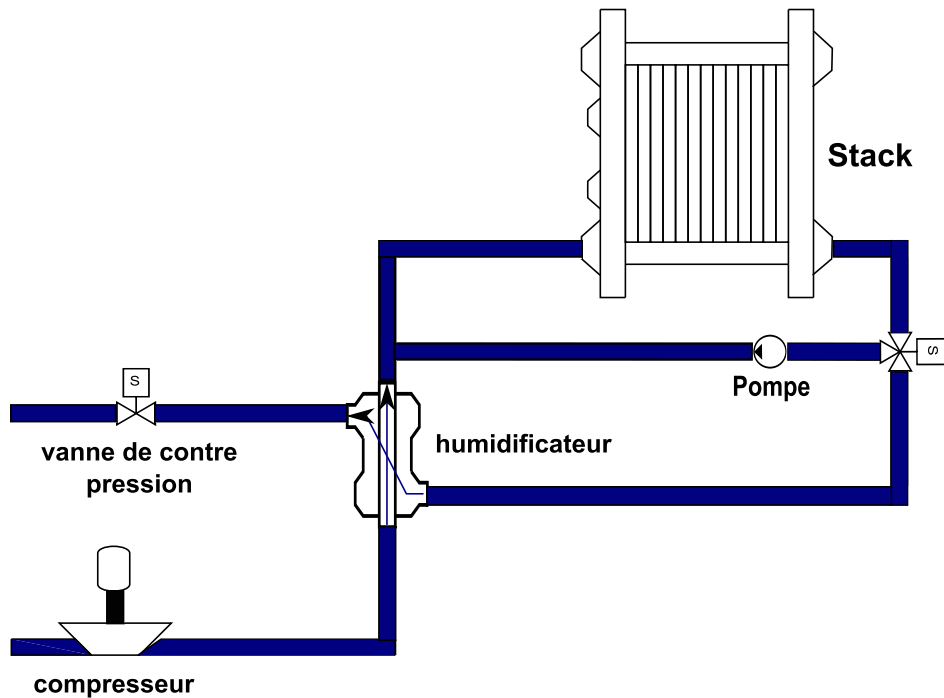


FIGURE 1.8 – Exemple d'architecture avec recirculation cathodique, aussi appelé EGR.

### 1.2.3 Sous système hydrogène

Le sous-système hydrogène a le même rôle que celui dédié pour l'air, à savoir contrôler le débit, la pression et l'hygrométrie de l'hydrogène. L'hydrogène a cependant des spécificités qui font que le design du circuit et les auxiliaires sont différents.

En premier lieu, l'hydrogène est stocké sous pression dans un réservoir, à 350 ou 700 bar selon le choix des constructeurs. L'usage d'un compresseur n'est donc pas utile. Il faut à la place recourir à un ou plusieurs détendeurs pour abaisser la pression à quelques bars. Ces détendeurs servent à maintenir la pression anodique à la pression de consigne et le débit d'hydrogène est donc égal à la consommation de l'hydrogène par la réaction (1.2).

Comme l'hydrogène injecté est pratiquement pur, il n'est a priori pas nécessaire d'avoir un flux constant de gaz dans les canaux, comme à la cathode où il faut évacuer l'azote contenu dans l'air. On pourrait donc en théorie ne pas avoir de sortie à l'anode. Cependant, la membrane n'est pas totalement imperméable aux gaz et en particulier à l'azote contenu dans l'air qui migre à travers la membrane et se retrouve piégé à l'anode en l'absence de sortie. De plus, l'eau produite à la cathode se diffuse aussi à travers la membrane et peut devenir liquide avec des conditions de pression et température défavorables. Une vanne de purge doit donc être installée en sortie d'anode pour évacuer ces espèces indésirables. Le contrôle de cette vanne joue un rôle essentiel pour maximiser l'efficacité énergétique puisqu'un contrôle inapproprié peut conduire à des pertes conséquentes d'hydrogène à chaque purge.

L'eau qui se diffuse à travers la membrane jusqu'à l'anode peut suffire pour humidifier le cœur de pile côté anode. Dans le cas contraire, l'usage d'un humidificateur actif ou passif peut être envisagé comme pour l'air. L'absence d'un flux constant à travers les canaux anodiques conduit à des hétérogénéités dans la distribution des gaz présents (hydrogène, azote et vapeur d'eau). Pour y remédier, une boucle de recirculation peut être mise en place afin d'homogénéiser le mélange de gaz. L'usage d'une pompe ou d'un éjecteur (passif) assure alors un flux constant dans les canaux et la boucle de recirculation. La Figure 1.9 présente un exemple de recirculation anodique avec pompe.

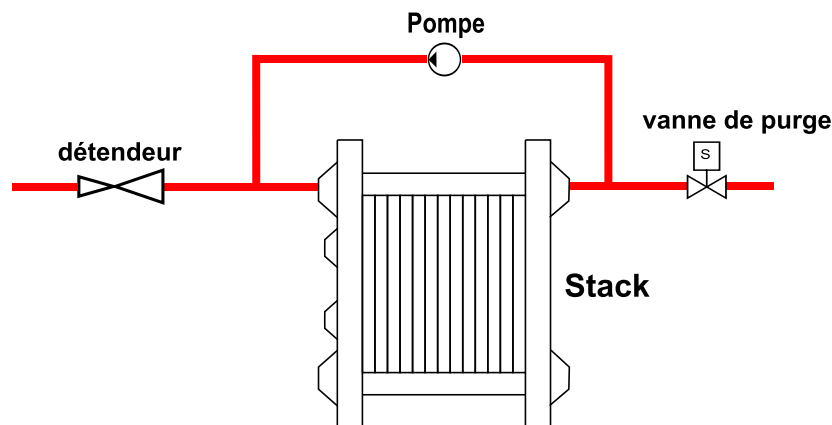


FIGURE 1.9 – Exemple d'architecture avec recirculation anodique.

#### 1.2.4 Sous système de refroidissement

Le sous-système de refroidissement est utilisé pour évacuer la chaleur générée par la réaction afin de contrôler la température du cœur de pile. Le fluide calo-porteur est mis en mouvement par une ou plusieurs pompes en cascade afin d'éviter la formation de points

chauds dans la pile. Ce fluide circule entre les plaques anodiques et cathodiques et doit donc être électriquement neutre pour éviter les courts-circuits. La chaleur emmagasinée par le fluide lors de son passage dans le cœur de pile est dissipée dans l'air ambiant à l'aide d'un radiateur pour maximiser la surface en contact des deux fluides. L'usage d'un ou plusieurs ventilateurs permet d'augmenter le coefficient de convection de l'air et donc le transfert thermique du fluide calo-porteur vers l'air. Une dérivation du circuit de refroidissement peut être réalisée pour limiter ou interrompre le passage du fluide dans le radiateur et ainsi permettre à la pile de monter plus vite en température. Cette architecture est représentée en Figure 1.10.

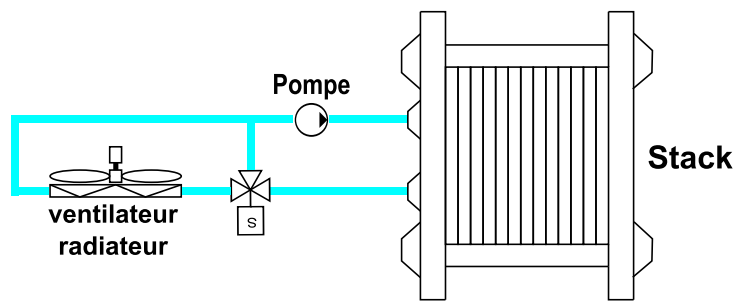


FIGURE 1.10 – Exemple d'architecture de refroidissement avec un by-pass possible du radiateur/ventilateur.

### 1.2.5 Sous système électrique

Si le courant de la pile est imposé par la charge électrique, la tension est variable en fonction des conditions opératoires et donc du courant. Or le bus sur lequel est connectée la pile a une tension fixée par les contraintes des autres appareils connectés (batterie, moteur(s), etc). Il est donc nécessaire de stabiliser la tension du système pile à la tension bus. La solution la plus utilisée pour répondre à ce besoin est un convertisseur DC/DC dont la topologie sera adaptée à la transformation de tension à réaliser (Buck, Boost, Buck-Boost). Ces convertisseurs étant à découpage, la conversion de tension peut générer des oscillations en courant du côté pile. Ces oscillations ne semblent pas avoir d'impact majeur sur la durée de vie du système d'après Gerard [32].

Dans le cas d'une tension contrôlée du système pile, par exemple avec un EGR à la cathode, il est possible de se passer en partie de convertisseur électrique. Le sous-système électrique doit néanmoins être équipé d'un dispositif permettant d'éviter les courants inverses qui seraient particulièrement néfastes à une pile à combustible.

### 1.2.6 Fuel Cell Management System

Une pile à combustible avec l'ensemble de ses sous-systèmes nécessite un système de gestion et de contrôle appelé *Fuel Cell Management System* (FCMS). Il contient un ensemble de fonctions permettant d'opérer le système de manière adéquate et sûre.

- Des méthodes d'acquisitions et de traitement des données issues des capteurs présents sur le système afin d'en déduire son état.
- Un algorithme de gestion ou de planification des conditions opératoires à appliquer pour fournir la puissance désirée en fonction de l'état du système.
- Des contrôles adaptés à chacun des auxiliaires ou sous-systèmes permettant d'appliquer les conditions opératoires choisies par l'algorithme de gestion/planification.
- Un ensemble de sécurités logicielles visant à assurer l'intégrité du matériel et des personnes.

Selon les choix retenus pour contrôler le système, les différents points évoqués peuvent être abordés simultanément ou séparément. Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent directement au sein du FCMS puisqu'ils s'intéressent à l'usage qui est fait du système. Le contenu exact du FCMS reste néanmoins fortement dépendant de l'architecture du système.

### 1.2.7 Architecture système de l'étude

Étant donné les nombreuses architectures possibles et leur influence sur le comportement du stack, il est nécessaire de fixer l'architecture qui sera étudiée au cours de ces travaux. Dans une optique de commercialisation, il convient d'avoir une architecture simple, peu coûteuse et fiable. Il est aussi nécessaire de connaître le fonctionnement de l'architecture et en particulier son influence sur les dégradations du système. Pour toutes ces raisons, l'architecture système retenue pour cette étude est la suivante (Figure 1.11) :

- ligne anodique en *dead-end* avec détendeur et vanne de purge<sup>1</sup> ;
- ligne cathodique avec un compresseur, un humidificateur passif et une vanne de contre pression ;
- refroidissement composé d'une pompe, d'un radiateur et d'un ventilateur ;
- pas de convertisseur de puissance : prise directe avec la charge.

---

1. La recirculation a été écartée pour des raisons de complexité et de coût. Nous verrons que la stratégie de purge proposée permet d'améliorer significativement les performances du mode *dead-end*.

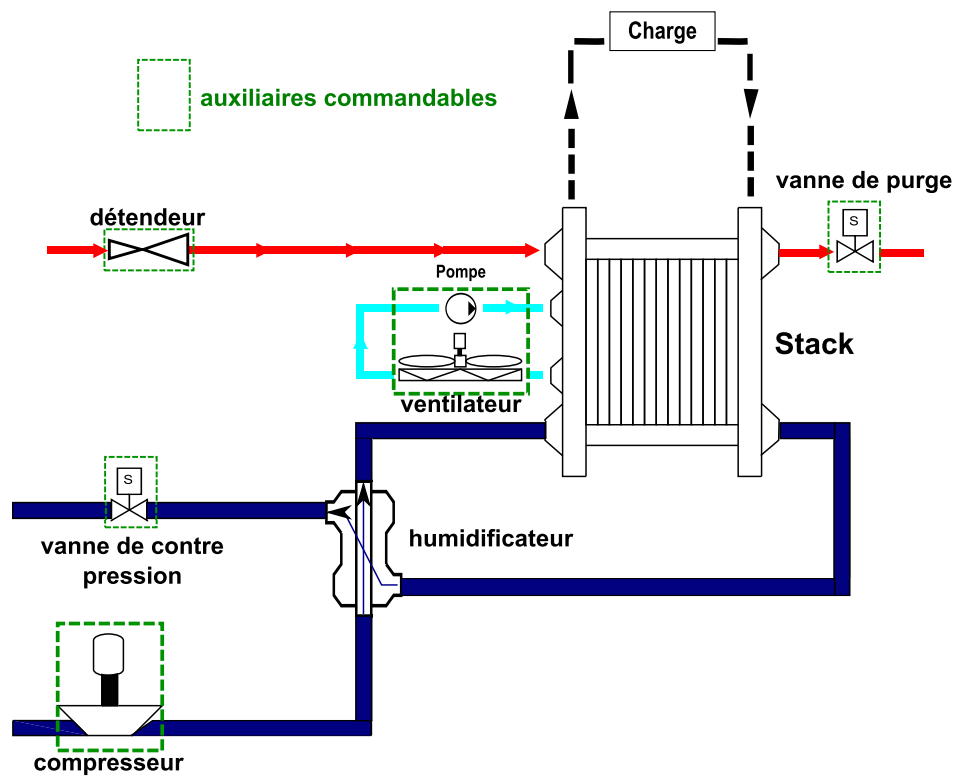


FIGURE 1.11 – Architecture système retenue pour ces travaux.

### 1.3 Définition de la fin de vie d'une pile

Les constituants du cœur de la pile à combustible sont susceptibles d'être dégradés au cours de la vie du système par un ensemble de mécanismes soit réversibles, soit irréversibles dépendant des conditions opératoires. Ils seront expliqués plus en détail dans le chapitre 2. La somme des contributions de ces différentes dégradations peut être réduite à une perte de surface active pour traduire la perte de performances. Ainsi, le terme de surface active tel que formulé dans l'équation (1.7) peut être réécrit sous la forme :

$$S = (1 - \tau_{deg,S}) S_{ini} \quad (1.10)$$

où

$\tau_{deg,S}$  est le taux de surface active perdue (entre 0 et 1),  
 $S_{ini}$  est la surface active initiale ( $m^2$ ).

Ce taux de surface encore actif peut être appelé dans la littérature le *SoH* pour *State-of-Health*. Le vieillissement de la pile par perte de surface active entraîne ainsi une perte de tension donc de performances. Dans le cas de dégradations purement irréversibles, cette perte de performances est permanente et peut conduire à la fin de vie du système

si celui-ci n'est plus capable de satisfaire au cahier des charges initial ou à une phase critique de celui-ci. Le rapport du *DOE* [58] utilise par exemple comme critère de fin de vie une chute irréversible de 10 % de la tension initiale. Si un tel critère est pertinent pour des applications stationnaires, il est particulièrement ambiguë pour des applications dynamiques car il ne précise pas pour quel point de fonctionnement : un jeu de conditions opératoires pourrait être en dessous de ce seuil et un autre au dessus. Un autre phénomène peut conduire à la fin de vie brutale d'une cellule : le percement ou la rupture de sa membrane. La cellule concernée est alors en court circuit, induisant une perte de tension sur le stack complet. Sans aller jusqu'au percement, Cleghorn et al. [20] ont montré qu'une dégradation de la membrane pouvait aboutir à des pertes de performances bien plus importantes que la perte de surface active, dues à des pertes de diffusion des espèces. Cette dégradation se remarque notamment par une perméation d'hydrogène plus élevée, ce qui signifie une consommation d'hydrogène en hausse. Une définition standardisée reste encore à établir et la publication de Jouin et al. [46] propose aussi plusieurs pistes dont l'énergie fournie cumulée par le stack est bien un seuil de rendement système minimal.

Les valeurs de durabilité annoncées doivent ainsi être mise en parallèle des critères de fin de vie retenus, en particulier pour comparer des solutions différentes. Afin de rester généraliste, ces travaux ne prendront donc pas de critère de fin de vie particulier et se concentreront plutôt sur la minimisation de leurs causes potentielles.

## 1.4 Problématique de la thèse

L'étude de la mobilité hydrogène a permis de mettre en avant la pertinence de cette solution et les améliorations à y apporter afin de la rendre concurrentielle. Le coût du système et sa durée de vie semblent ainsi être les deux freins majeurs au développement de cette technologie. Les solutions proposées pour réduire les coûts et augmenter la durée de vie doivent vérifier les contraintes spécifiques de l'automobile qui sont l'aspect dynamique, l'encombrement et la facilité d'usage. La modélisation du fonctionnement du cœur de pile a mis en évidence le lien entre les conditions opératoires et la réponse électrique de la pile, tandis que la description des sous-systèmes a montré l'importance relative des différents auxiliaires.

Face à ces constats, il semblerait que les conditions opératoires puissent jouer un rôle prédominant dans l'amélioration du système puisqu'elles sont liées à :

- la performance du système par la réponse électrochimique, la dynamique du système et son efficacité ;

- la durée de vie par leur influence sur les dégradations et la façon dont elles pourraient repousser la fin de vie (selon le critère retenu) ;
- l'encombrement et le coût du système par le dimensionnement qu'elles imposent aux différents auxiliaires en fonction du domaine de fonctionnement attendu.

Ces travaux de thèse se focaliseront en particulier sur le lien entre l'efficacité et les dégradations par rapport aux conditions opératoires, dont le couplage entre ces éléments est représenté en Figure 1.12. L'enjeu de cette étude est ainsi d'exploiter les connaissances du cœur de pile et des dégradations afin d'améliorer la commande du système. Afin de tirer parti des connaissances acquises au CEA sur le sujet, l'approche retenue sera orientée modèle, tant pour les dégradations que pour le développement d'un outil permettant de connaître les variables non mesurables du cœur de pile.

Pour pouvoir proposer une solution technique pertinente à ce problème, il est nécessaire de faire un état des lieux des mécanismes de dégradation qui ont lieu au sein d'une pile à combustible et en particulier des modèles associés afin de pouvoir les inclure dans l'étude. L'état de l'art permettra aussi d'orienter les travaux vers des solutions techniques novatrices et complémentaires de l'existant. L'ensemble de ces points fait l'objet du chapitre suivant.

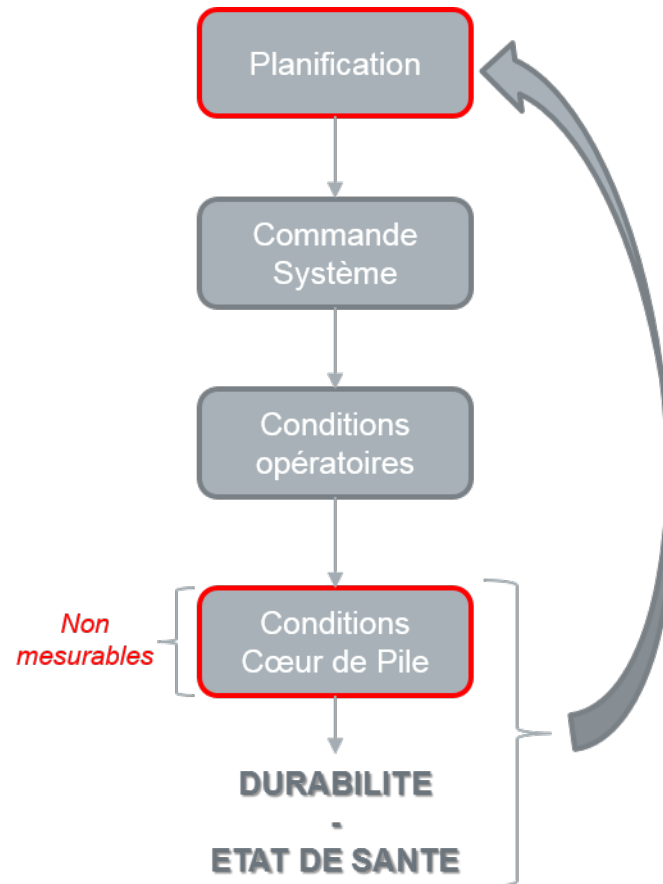


FIGURE 1.12 – Lien entre commande du système et durabilité. En rouge les éléments adressés plus particulièrement dans ce mémoire.





---

---

# CHAPITRE 2

---

## DÉGRADATIONS, ÉTAT DE L'ART ET OUTILS

Ce chapitre a pour objectif d'apporter les connaissances nécessaires pour comprendre la structure de la solution retenue face à la problématique de ces travaux. La première partie de ce chapitre concerne la description des mécanismes de dégradations principales, leur modélisation et leurs couplages éventuels. La deuxième partie est un état de l'art des solutions et outils présents dans la littérature qui traitent, même partiellement, de la problématique abordée. La description technique de la solution développée dans ces travaux est alors proposée. La fin du chapitre est consacrée à la description des outils de simulation et expérimentaux, suivi d'une discussion sur la validité du modèle au regard des mesures expérimentales effectuées.

### 2.1 Dégradations réversibles et irréversibles

Les piles à combustibles sont soumises durant leur utilisation à de nombreuses formes de dégradations qui peuvent être classées en deux types : réversibles et irréversibles. Les dégradations réversibles sont celles dont les effets peuvent être annulés en appliquant des conditions opératoires spécifiques à la pile. A l'inverse, les dégradations irréversibles sont permanentes quelles que soient les stratégies de gestion futures. Cette section présente un aperçu des principales dégradations connues, réversibles et irréversibles, afin de mieux comprendre leur lien avec les conditions opératoires.

### 2.1.1 Dégradations réversibles

Les mécanismes réversibles décrits dans cette section sont : la stratification de l'azote à l'anode, le noyage et l'assèchement, l'oxydation du platine ainsi que les polluants gazeux. Bien que ces mécanismes soient réversibles, ils peuvent parfois engendrer des dégradations irréversibles, qui diminuent la durée de vie de la pile. Il convient donc de les éviter ou du moins de les minimiser.

#### 2.1.1.1 Stratification d'azote

La stratification d'azote est un phénomène lié à la perméation d'azote à travers la membrane qui s'accumule à l'anode. Pour un système *dead-end*, l'azote se stratifie (s'accumule) en sortie d'anode grâce aux effets combinés de la pression d'entrée d'hydrogène et la consommation de l'hydrogène résiduel en sortie de pile. La présence d'un « bouchon » d'azote en sortie de pile a plusieurs conséquences.

La première est facilement observable en statique puisqu'il s'agit d'une chute de tension progressive lié à la difficulté pour l'hydrogène d'atteindre les sites actifs en sortie de pile à mesure que l'azote se stratifie [90]. Pour notre étude, ce phénomène est pris en compte dans la modélisation de la tension par une réduction de la surface active dans le terme  $\eta_{act}$  (équation (1.7) page 16), liée à la stratification d'azote par :

$$S = S_{irrev} (1 - s_{N_2,a}) \quad (2.1)$$

avec

$S$  la surface active ( $m^2$ ),

$S_{irrev}$  la surface totale encore active malgré les dégradations irréversibles ( $m^2$ ),

$s_{N_2,a}$  la saturation volumique d'azote à l'anode.

On néglige de la sorte la perte de surface active par la présence d'eau liquide, puisque la saturation d'azote semble être le mécanisme de dégradation principal d'après Manokaran et al. [67].

On peut en déduire la chute de tension associée, en supposant toutes les conditions opératoires constantes, par l'équation :

$$\Delta U_{cell} = U_{cell,N_2} - U_{cell} = \beta_3 T \ln \left( \frac{I}{S_{irrev} (1 - s_{N_2,a})} \right) - \beta_3 T \ln \left( \frac{I}{S_{irrev}} \right) \quad (2.2)$$

soit

$$\Delta U_{cell} = -\beta_3 T \ln (1 - s_{N_2,a}). \quad (2.3)$$

La deuxième conséquence de la stratification d'azote est de favoriser la corrosion du support carbone. En effet, de l'oxygène peut traverser également la membrane et ainsi se retrouver piégé à l'anode. En l'absence de stratification, l'oxygène réagit avec l'hydrogène présent selon la même réaction électrochimique que le fonctionnement de la pile. En revanche, en présence de stratification, il n'y a plus assez d'hydrogène présent pour réagir avec l'oxygène. La corrosion du support carbone (irréversible) est alors possible en présence d'oxygène à l'anode [68].

La stratification d'azote ne peut pas être évitée par un choix de conditions opératoires particulières car la perméation d'azote est liée aux propriétés de la membrane. Par contre, ses effets peuvent être atténués ou supprimés, notamment dans le cas d'une recirculation anodique, d'un débit de fuite permanent ou de toute autre stratégie de mélange azote/hydrogène. Une purge de l'anode permet également de retirer l'azote, de supprimer la chute de tension résultante et ainsi de retrouver des performances électrochimiques optimales. La stratégie de purge a cependant un impact majeur sur le rendement hydrogène  $\eta_{H_2}$ , comme on peut le constater grâce à l'équation de ce dernier :

$$\eta_{H_2} = \frac{E_{elec}}{n_{H_2,in} PCI_{H_2}} = \frac{E_{elec}}{(n_{H_2,cons} + n_{H_2,purge}) PCI_{H_2}} \quad (2.4)$$

avec

$E_{elec}$  l'énergie électrique générée par la pile ( $J$ ),

$n_{H_2,in}$  la quantité d'hydrogène injecté dans la pile ( $mol$ ),

$n_{H_2,cons}$  la quantité d'hydrogène consommé par la réaction électrochimique ( $mol$ ),

$n_{H_2,purge}$  la quantité d'hydrogène purgé ( $mol$ ),

$PCI_{H_2}$  le pouvoir calorifique inférieur de l'hydrogène ( $J \cdot mol^{-1}$ ).

Ainsi, tout hydrogène évacué par la purge contribue à diminuer le rendement hydrogène de la pile. Une stratégie de purge correctement paramétrée permet de ne perdre que quelques pourcents de l'hydrogène injecté dans la pile, tandis qu'un réglage erroné peut mener à des pertes de plus de 10 %. L'hydrogène étant a priori acheté par l'utilisateur du système, il convient d'augmenter le plus possible son utilisation et d'éviter de le gaspiller dans la mesure du possible.

### 2.1.1.2 Noyage et assèchement

L'humidité relative au sein de la pile joue un rôle important dans les performances électrochimiques, comme nous avons pu le voir avec la modélisation de la tension cellule. Rappelons que l'on a (équation (1.5) page 16) :

$$U_{cell} = E_{rev} + \eta_{act} - (R_e + R_m) I$$

où la résistance de la membrane s'écrit [76] :

$$R_m = \frac{e_m}{S} \frac{1}{33.75\lambda_m - 21.41} \exp\left(\frac{1268}{T}\right) \quad (2.5)$$

avec

$R_e$  la résistance électrique de la cellule (tous constituants hors membrane) ( $\Omega$ ),

$R_m$  la résistance de la membrane ( $\Omega$ ),

$e_m$  l'épaisseur de la membrane ( $m$ ),

$S$  la surface de la cellule ( $m^2$ ),

$T$  la température de la membrane ( $K$ ),

$\lambda_m$  le chargement en eau de la membrane, correspondant au nombre de molécules d'eau par site sulfoné.

On voit ainsi que l'hydratation a un rôle clé pour réduire la résistance  $R_m$  de la membrane et donc augmenter la tension cellule et le rendement. Or cette hydratation provient d'un équilibre de l'eau à partir des différents flux d'eau au sein de la pile : entrées/sorties des canaux, production d'eau par la réaction et échanges à travers la membrane. Elle dépend de plus du lien entre température et pression puisque l'humidité relative  $HR$  s'écrit :

$$HR = 100 \frac{P_{vap}}{P_{sat}(T)} \quad (2.6)$$

avec

$$P_{sat}(T) = \exp\left(23,1961 - \frac{3816,44 K}{T - 46,13 K}\right) \text{ bar.} \quad (2.7)$$

Les taux d'humidité des canaux et de la membrane sont donc fortement dépendant des conditions opératoires et du design des canaux de la pile. Une des conséquences de ces dépendances est que l'humidité est généralement hétérogène sur la surface de la cellule [71]. Sans gestion appropriée de la pile, l'humidité relative peut ainsi varier largement et conduire à des noyages ou des assèchements. Les assèchements sont responsables d'une perte de performances électriques de la pile en élevant la résistance électrique de la membrane. Un noyage a lui pour conséquence de bloquer l'accès des gaz aux sites actifs, en obstruant les pores des couches de diffusions et les canaux [60]. Ceci entraîne une chute de tension et donc une perte de performances comme le montre la Figure 2.1. Un noyage favorise aussi les mécanismes de corrosion au sein de la pile. Un cyclage en

humidité relative peut accélérer la formation de trous dans la membrane [55]. De plus amples détails sur les dégradations liés aux noyages et assèchements peuvent être trouvés dans Yousfi-Steiner et al. [102].

La gestion de l'eau, ou *water management* dans la littérature, vise à empêcher ces conditions extrêmes d'humidité. Largement présent dans la littérature, un aperçu des techniques possibles sera donné dans la partie 2.2.

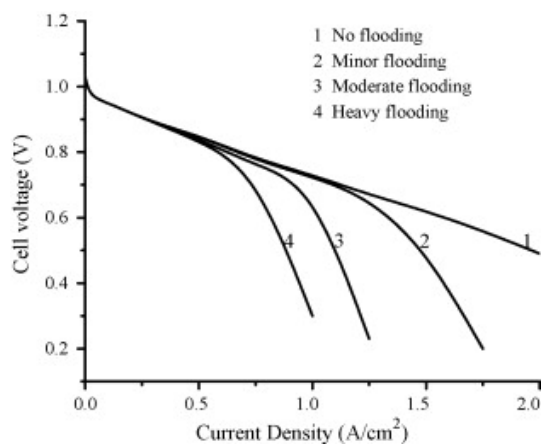
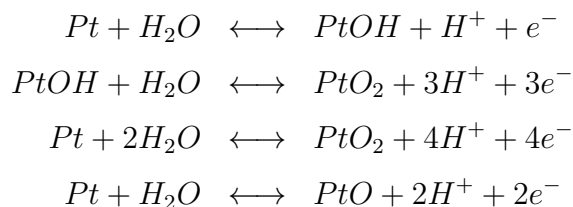


FIGURE 2.1 – Évolution d'une courbe de polarisation en fonction du noyage de la cellule [60].

### 2.1.1.3 Oxydation du platine

Le mécanisme d'oxydation du platine est complexe et peut aboutir à la formation de différents oxydes, comme par exemple [79, 2] :



Comme pour toute réaction d'oxydation, un haut potentiel favorise la formation des oxydes et donc la dégradation des grains de platine. Ahluwalia et al. [2] montre par exemple que la formation d'oxydes s'accélère à partir de 0.85 V. Une humidité relative importante de la pile favorise aussi l'oxydation du platine comme le montre Xu et al. [101]. Ce phénomène d'oxydation est principalement observé à la cathode, tout comme les autres mécanismes de dégradation du platine. Les réactions sont réversibles, avec des

cinétiques de réactions différentes. Il est donc possible en théorie de retrouver le platine initial. Cependant, l'oxydation du platine influe sur la dissolution du platine qui est lui un mécanisme irréversible. Ce couplage, qui pourrait être lié à la passivation du platine, n'est pas encore clairement établi comme le montre Jahnke et al. [42].

#### 2.1.1.4 Polluants gazeux

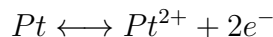
Plusieurs espèces indésirables gazeuses peuvent perturber les performances de la pile, contenus dans l'hydrogène ( $CO$ ,  $H_2S...$ ) ou dans l'air ( $NO_2$ ,  $SO_2...$ ). Ces espèces vont s'adsorber sur le platine et ainsi restreindre le nombre de sites actifs disponibles pour la réaction électrochimique principale. La thèse de Passot [74] présente notamment une analyse bibliographique des études sur les impuretés de l'hydrogène ainsi que des stratégies à mettre en œuvre pour désorber ces polluants. Des systèmes de dépollution (filtres) peuvent aussi être ajoutés au système pour limiter la contamination par ces polluants.

### 2.1.2 Dégradations irréversibles

Cette section présente les mécanismes connus pour provoquer des dégradations irréversibles sur la pile. Les deux premiers mécanismes concernent directement le catalyseur de la réaction, le platine, dégradé par dissolution ou maturation d'Ostwald. La corrosion du support carbone du platine est ensuite présentée, ainsi que la dégradation physicochimique de la membrane.

#### 2.1.2.1 Dissolution du platine

La dissolution du platine est décrite par l'équation :



Cette dissolution peut être décrite en trois étapes à l'échelle atomique [33] : l'extraction du platine de son cristal, la réaction électrochimique et la désorption de l'ion  $Pt^{2+}$  formé. Cette décomposition permet d'écrire la vitesse de dissolution du platine (en  $mol \cdot m \cdot s^{-1}$ ) en fonction de ces trois mécanismes distincts :

$$v_{diss} = k \exp \left( \frac{1}{RT} (2(1 - \alpha) F \Delta \chi + (1 - \beta) E_{GT} - (a\theta_{OH} + b)) \right) \quad (2.8)$$

avec

$k$  constante en ( $mol \cdot m \cdot s^{-1}$ ),

$\alpha$  et  $\beta$  des coefficients de transfert,

$\Delta\chi$  le potentiel local ( $V$ ),

$\theta_{OH}$  le taux de recouvrement en  $OH$  des grains de platine,

$a$  et  $b$  des coefficients liés au taux de recouvrement

et  $E_{GT}$  l'énergie de Gibbs Thompson ( $J$ ) donnée par :

$$E_{GT} = \frac{\gamma_{Pt} M_{Pt} / \rho_{Pt}}{2r_{Pt}} \quad (2.9)$$

où

$\gamma_{Pt}$  l'énergie de surface du platine ( $J \cdot m^{-2}$ ),

$M_{Pt}$  la masse molaire du platine ( $kg \cdot mol^{-1}$ ),

$\rho_{Pt}$  la densité du platine ( $kg \cdot m^{-3}$ ),

$r_{Pt}$  le rayon des particules ( $m$ ).

Le terme  $2(1 - \alpha)F\Delta\chi$  correspond à l'enthalpie libre d'oxydation du  $Pt$ ,  $(1 - \beta)E_{GT}$  modélise l'énergie de Gibbs Thompson pour désorber l'ion  $Pt^{2+}$  (avec  $0 < \beta < 1$ ) et  $(a\theta_{OH} + b)$  est une dépendance à l'hydratation. Étant donné l'expression de  $E_{GT}$ , les petites particules de platines sont touchées en priorité par ce mécanisme de dissolution [40].

La conséquence est une perte de la surface spécifique de platine, qui correspond à la surface développée des particules de platine, appelée dans la littérature ECSA (Electro-Chemical active Surface Area) [3]. Cette surface active est liée aux performances et à la durabilité de la pile [82]. Ce phénomène de dissolution est aggravé par des cyclages en potentiel et en température, ainsi que par des forts potentiels, comme par exemple lorsque la pile est à faible puissance [13]. Une pénurie d'oxygène (*oxygen starvation*), en particulier lors de cyclages en courant associés à un contrôle peu performant peut être une cause de cyclages en température localement [31].

### 2.1.2.2 Maturation d'Ostwald

La maturation d'Ostwald consiste en la dissolution des petites particules de platine et la redéposition du platine sur les plus grosses. Ce processus tend à diminuer l'énergie libre de surface de la population totale de particules. Il existe un rayon critique pour lequel toutes les particules de rayon inférieur vont disparaître au profit des plus grosses sur lesquelles le platine issu des petites particules va se déposer. Au dessus de ce rayon critique, la maturation d'Ostwald devient négligeable vis-à-vis des autres mécanismes mis en jeu. Ce phénomène apparaît principalement en début de vie de pile du fait de l'hétérogénéité des rayons des particules suite à la fabrication de la couche catalytique. Ce mécanisme de dégradation devient négligeable après quelques dizaines d'heures de fonctionnement puis



la dissolution *classique* du platine devient le mécanisme de dégradation prépondérant [3]. Plusieurs modèles de maturation d'Ostwald sont comparés dans Baldan [8]. Il n'existe pas de stratégie d'utilisation de la pile à combustible qui puisse empêcher cette dégradation. Il est cependant possible de travailler sur le processus de fabrication de la couche active pour limiter ce phénomène.

### 2.1.2.3 Corrosion du support carbone

La corrosion du support carbone est un mécanisme principalement actif lors d'un appauvrissement en hydrogène (*fuel starvation*) [50], notamment à cause de la stratification d'azote, ou durant des arrêts/démarrages [87]. En effet, c'est lors de ces phases que l'on peut observer des fronts  $H_2/O_2$  à l'anode. Dans la partie où l'hydrogène est présent, la réaction électrochimique *classique* de la pile a lieu. En revanche, du côté oxygène, c'est la réaction opposée qui a lieu (électrolyse de l'eau). Ce mécanisme est appelé mécanisme de courant inverse [80]. Cela a pour effet d'élever les potentiels locaux qui favorisent les réactions de corrosion du support carbone [70]. Le platine étant un catalyseur de ces réactions de corrosion, c'est principalement l'environnement proche des grains de platine qui va être affecté par ces dégradations [61]. Cela peut mener au relargage des grains de platine, diminuant ainsi l'ECSA, puisque les grains de platine sont fixés sur le carbone. Ce couplage n'est cependant pas encore clairement identifié.

### 2.1.2.4 Dégradation physicochimique de la membrane

La dégradation chimique de la membrane est la conséquence d'une succession de phénomènes bien distincts. Tout d'abord, la perméation de  $H_2$  et  $O_2$  à travers la membrane conduit à la formation de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , principalement à l'anode par réduction de  $O_2$  [63]. Ce dernier va ensuite réagir avec les ions métalliques présents (en particulier  $Fe^{2+}$ ) pour former des radicaux hautement réactifs  $HO^\bullet$  et  $HOO^\bullet$ . Ce sont alors ces radicaux qui vont attaquer le ionomer de la membrane et contribuer à réduire son épaisseur localement, voir la percer. Une modélisation de cette diminution de l'épaisseur de la membrane  $e_M$  est proposée par Chandesris et al. [15] en utilisant le taux de relargage des ions fluor issus de la dégradation du ionomer pour quantifier la réduction d'épaisseur :

$$\frac{de_M}{dt} = A_2 v_{F^-} V_{Nafion} \quad (2.10)$$

avec  $V_{Nafion} = \frac{1}{\omega \rho_N}$  le volume de Nafion correspondant à 1 g de fluorine,  $A_2$  une constante et  $v_{F^-}$  la vitesse de relargage des ions fluor qui s'exprime :

$$v_{F^-} = A_1 \frac{\Delta P_{O_2}}{P_0} \frac{e_M^0}{e_M} \exp\left(\frac{\alpha_{eq} F}{RT} U_{cell}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (2.11)$$

avec

$A_1$  une constante,

$\Delta P_{O_2}$  la différence de pression d'oxygène en entrée de cellule  $\Delta P_{O_2} = P_{O_2}^c - P_{O_2}^a$  (Pa),

$P_0 = 1,013 \cdot 10^5$  Pa la pression de référence,

$e_M^0$  l'épaisseur de la membrane à l'état initial (m),

$\alpha_{eq}$  un coefficient de transfert équivalent,

$U_{cell}$  la tension cellule (V),

$E_a$  l'énergie d'activation ( $J \cdot mol^{-1}$ ),

$T_0$  la température de référence prise ici à  $T_0 = 368$  K.

Cette modélisation à partir des conditions opératoires permet de déduire des modes dégradants. On remarque ainsi qu'un haut potentiel augmente le taux de relargage et donc la perte d'épaisseur. De plus, ce mécanisme est à auto-emballement de part la structure même de l'équation dynamique, puisqu'une réduction de l'épaisseur membrane entraîne une augmentation du taux de relargage des ions fluor et donc le taux de dégradation de l'épaisseur.

### 2.1.3 Conclusions sur les dégradations

Il existe de multiples causes de dégradations pour une pile à combustible, qu'elles soient réversibles ou irréversibles. Même si le contenu évoqué ici n'est pas complètement exhaustif, on peut néanmoins remarquer qu'il existe des couplages forts avec les conditions opératoires et entre les mécanismes. En particulier, les dégradations réversibles évoquées ont bien souvent une influence sur un mécanisme irréversible. Cela montre bien l'importance d'éviter ces phénomènes qui, même s'ils sont réversibles, peuvent engendrer des dégradations irréversibles. Il faut aussi souligner l'importance du platine qui est un catalyseur essentiel à la réaction électrochimique principale et qui peut être dégradé par 5 mécanismes différents : oxydation, pollution, dissolution, maturation d'Ostwald et corrosion du support carbone. Le Tableau 2.1 résume les dégradations présentées avec les actions possibles (non exhaustives) pour les réduire.

Ces dégradations ne sont pas encore pleinement connues. Cependant, même pour celles dont des modèles ont été présentés (la dégradation physicochimique de la membrane notamment), d'autres modélisations de ces phénomènes existent et, de manière générale, si le principe peut faire consensus, les détails des mécanismes ne sont pas forcément communs à toutes les études. De plus, un effort supplémentaire est nécessaire pour lier

ces mécanismes aux conditions opératoires afin de permettre de trouver des stratégies d'atténuation.

### 2.2 État de l'art des méthodes d'atténuation et de contrôle

Face à ces mécanismes de dégradations variés, deux approches sont possibles pour augmenter la durée de vie des systèmes. La première consiste à travailler sur la structure de la pile et de ses constituants internes, comme par exemple le design des plaques bipolaires, un changement de matériaux ou la structuration des composants. La deuxième consiste à agir sur l'usage qui est fait de la pile. En effet nous avons pu voir à la section précédente l'importance de conditions opératoires variables sur les dégradations.

Pour pouvoir agir avec précision sur les conditions opératoires en boucle fermée, il est nécessaire de pouvoir les connaître. En plus des capteurs présents sur le système, il peut être intéressant de développer des outils pour avoir accès aux conditions opératoires internes de la pile. Des méthodes de diagnostic peuvent permettre de détecter des modes de dégradation pour la pile ou renseigner sur l'état de santé de la pile. Si on souhaite obtenir une évaluation continue des états, il est nécessaire de se tourner vers des estimateurs (boucle ouverte) ou des observateurs (boucle fermée). Cela peut éviter d'utiliser des capteurs intrusifs dans le cœur de pile, ou bien de s'affranchir de capteurs peu fiables, pas assez rapides ou onéreux. Ces différents outils de mesure logiciels seront traités dans la première sous-partie de cette section.

A partir de ces données supplémentaires, il est possible de construire des commandes appropriées pour minimiser les dégradations, tout en maintenant le niveau des performances (temps de réponse, efficacité système) atteint à l'état de l'art. Il s'agira alors d'adapter les contrôles locaux des différents sous-systèmes afin d'éviter des modes opératoires dégradants. C'est l'objet de la deuxième sous-partie de cette section. Cependant, avec les couplages des différents mécanismes de dégradation, si les gestions des sous-systèmes ne sont pas coordonnées, la solution globale est sous-optimale dans le meilleur cas, voire peut mener à des dégradations plus importantes dans le pire des cas. L'intérêt d'une loi de gestion permettant de coordonner les conditions opératoires est alors essentiel pour réduire davantage les mécanismes de dégradation. Ce point fait l'objet de la troisième et dernière sous-partie de cette section.

Dégradation	Type	Agit sur	Conditions réduisant la dégradation
Stratification d'azote	Réversible	surface active	purge anodique
Noyage	Réversible	accès aux sites réactifs	pression ou température adaptée, augmentation du débit de gaz entrant
Assèchement	Réversible	résistance de la membrane	pression ou température adaptée, diminution du débit de gaz entrant
Oxydation du platine	Réversible	platine	bas potentiel, faible humidité relative
Polluants gazeux	Réversible	platine	stratégies spécifiques
Dissolution du platine	Irréversible	platine	bas potentiel, potentiel et température stables
Maturation d'Ostwald	Irréversible	platine	-
Corrosion du support carbone	Irréversible	support carbone (et platine)	purge, alimentation $H_2$ suffisante
Dégradation de la membrane	Irréversible	membrane	bas potentiel, basse température

Tableau 2.1 – Résumé des mécanismes de dégradation, leur influence et les actions possibles pour les réduire.

### 2.2.1 Diagnostic, estimation et observation

Le diagnostic, technique de détection et d'identification de défauts, est traité de manière importante dans la littérature des piles à combustibles comme le montrent les publications de Petrone et al. [75], Zheng et al. [105], Wu et al. [98, 99]. La diversité des solutions proposées entraîne une recherche de benchmark pour pouvoir comparer les algorithmes [14]. Les défauts détectés et liés aux dégradations sont l'assèchement de la membrane et son noyage, comme par exemple dans les travaux de Steiner et al. [94], Merida et al. [69]. La détection de modes dégradants, comme par exemple une alimentation en air inappropriée [86], est une autre façon de traiter le problème. Des études plus originales peuvent porter sur les défauts des capteurs eux-mêmes [85], des auxiliaires du système [81] ou la détection de fuite dans une cellule d'un stack (perçement de membrane ou perte d'étanchéité) [51].

Ce sont de puissants outils par leur rapidité d'identification d'un mode de dégradation. Cependant, le principe même du diagnostic est qu'on ne connaît le défaut qu'une fois qu'il advient. Pour l'éviter, il faut connaître la façon dont le défaut apparaît, c'est le rôle du pronostic qui se développe dans le domaine des piles à combustible [45]. Il est à noter que le diagnostic peut être développé selon des approches basées modèle [75] ou bien sur des bases de données expérimentales importantes [105]. La première nécessite des efforts de modélisation importants tandis que la seconde nécessite de nouvelles données en cas de changement de configuration système ou de matériau. La pertinence de l'approche dépend de l'environnement de développement et de l'application.

Une autre thématique de recherche concerne l'état de santé de la pile - *state-of-health (SOH)*. Le but de ces travaux est d'estimer au cours de l'usage de la pile l'évolution de la réponse électrochimique, comme par exemple Kim et al. [53], Bethoux et al. [9]. Cela permet de quantifier l'influence globale des dégradations qui ont eu lieu depuis le début de vie du système et d'estimer notamment la puissance maximale encore atteignable. Le terme « état de santé » est aussi utilisé dans la littérature pour la détection de modes dégradants et reste donc un terme générique dont la définition ne fait pas consensus. Des études similaires essaient de prédire à l'inverse le temps de vie restant - *remaining useful life (RUL)*, ce qui est particulièrement intéressant dans le cas de la maintenance préventive, comme par exemple les travaux de Onanena et al. [73]. Le temps de vie restant reste cependant fortement corrélé à la définition de la fin de vie du système évoqué au chapitre précédent.

Pour connaître avec plus de précision et de fiabilité les états internes de la pile, l'usage d'un observateur d'état permet de corriger une estimation par l'usage de mesures faites

sur le système. Cela requiert un modèle du phénomène concerné et une connaissance des différents paramètres géométriques, électriques, fluidiques et thermiques. Ainsi, il est aussi plus facile de prendre en compte une nouvelle géométrie, un nouveau matériau ou de rajouter un nouveau phénomène, à condition de les modéliser. Le type d'algorithme choisi peut même permettre de rendre l'observateur robuste à certaines variations paramétriques. Il est cependant nécessaire de vérifier que la modification apportée n'invalide pas la condition d'observabilité, par exemple grâce à la méthode proposée par Hedrick and Girard [38]. Même si la majorité des études proposent des méthodes d'observation non linéaires, certains travaux se basent sur des méthodes linéaires, comme par exemple Mangold et al. [66]. Les thématiques d'estimation couvrent : le chargement en eau de la membrane [26, 66], le ratio d'excès d'oxygène [78, 12], les pressions partielles des gaz ou les répartitions d'espèces [104, 7, 64]. On constate ainsi que les solutions proposées peuvent servir à éviter ou corriger des modes dégradants au même titre que les méthodes de diagnostic présentées précédemment. La différence réside ici dans l'estimation continue de ces paramètres, sans alerter sur l'apparition d'un mode dégradant. Il faut rajouter un post-traitement pour générer une telle alerte. Les approches par observateur sont généralement centrées sur la membrane ou les canaux ou un seul des canaux, ce qui oblige à utiliser des capteurs supplémentaires pour compenser l'information qui n'est pas prise en compte dans le modèle de l'observateur. En particulier plusieurs études s'appuient sur des capteurs d'humidité [26, 64, 66] qui sont très utiles sur un banc d'essai, même si leur durée de vie et fiabilité actuelle ne permet pas d'envisager de les intégrer à un système industriel. Ainsi plus l'observateur est complet et moins il y a besoin de capteurs sur le système. En revanche une telle approche amène une complexité calculatoire, et renforce la dépendance de l'observateur au modèle.

### 2.2.2 Contrôles locaux

Les différents auxiliaires nécessitent un contrôle approprié, parfois couplé, pour fonctionner. Il existe dans la littérature de nombreuses études sur le contrôle des différents sous-systèmes selon l'architecture étudiée. Avec l'intérêt grandissant pour l'augmentation de la durée de vie, certaines études essaient aussi d'intégrer ces considérations dans les contrôles locaux.

Concernant la ligne air, le couplage débit/pression impose de construire une loi de contrôle commune au compresseur et à la vanne de contre-pression en sortie si on souhaite des performances optimales et éviter un manque d'oxygène (*oxygen starvation*). La simple prise en compte de ce couplage aboutit à un contrôle précis du débit et de la pression

avec des temps de réponse acceptables sur un système réel [28]. D'autres études formulent explicitement le problème de manque d'oxygène, comme Bin et al. [10].

La stratification d'azote est un phénomène dégradant qui peut être géré par une stratégie de purge appropriée. En l'absence de mesure de la quantité d'azote dans les canaux, seules des études de sensibilité pour des points de fonctionnement donnés permettent de trouver des caractéristiques de purge optimales selon le critère choisi. Les travaux de Chen et al. [2013, 2014] ou Jang et al. [43] en sont un exemple. Pour aller vers un contrôle en conditions dynamiques, il faudrait pouvoir disposer d'une mesure d'azote dans les canaux, par un capteur physique ou un observateur d'état.

Les noyages et assèchements sont aussi une source de dégradation des performances qui peut être évitée avec un contrôle adapté. Les travaux de Song et al. [91] utilisent par exemple le contrôle de la température de refroidissement pour éviter les assèchements et les noyages, en complément d'une gestion de la pression hydrogène pour supprimer un noyage anodique. L'humidité semble correctement régulée, même si les variations de température pourraient avoir des effets indésirables comme par exemple une baisse de performances avec la température. Les travaux de Farcas and Dobra [26] concernent le pilotage de deux humidificateurs actifs (anode et cathode) par des PID pour stabiliser la conductivité de la membrane. L'utilisation des humidificateurs actifs permet de ne pas agir sur les autres conditions opératoires, même si cette technologie peut être coûteuse sur un système industriel/commercial.

Au vu des travaux réalisés et des exemples cités ici, on pourrait penser que les contrôles locaux suffisent à contrer les dégradations d'une pile à combustible. Cependant, c'est lorsque survient une combinaison de situations dégradantes que les limites sont atteintes. Par exemple, comment résoudre un manque d'oxygène couplé à un assèchement ? Pour réduire la pénurie d'oxygène, le contrôle de la ligne air va augmenter le débit du compresseur, ce qui aura pour effet d'aggraver l'assèchement. Pour gérer au mieux les couplages entre les dégradations, il faut donc recourir à des lois de gestion globales des conditions opératoires.

### 2.2.3 Lois de gestion

Le choix des conditions opératoires à appliquer en fonction de la puissance tirée sur la pile fait déjà l'objet d'études, notamment pour déterminer les conditions opératoires optimales pour un système stationnaire. On peut citer par exemple les travaux de Kanani et al. [48], Grasser and Rufer [34]. Les études qui cherchent à minimiser les dégradations (ou une partie), tout en garantissant les performances, sont quant à elles peu nombreuses.

Hasikos et al. [37] propose une minimisation de la consommation d'hydrogène (en minimisant le courant demandé) afin d'augmenter le rendement de la pile. En agissant uniquement sur le courant du stack et sur la tension du compresseur (et donc sa vitesse), ils garantissent une puissance nette système et un ratio d'excès d'oxygène « optimaux » selon une optimisation hors ligne. De ce fait le problème de manque d'oxygène est indirectement adressé.

Plusieurs études prennent en compte explicitement le ratio d'excès d'oxygène dans la commande des conditions opératoires, en critère combiné avec la puissance [19], la tension et le rendement [12] ou la tension et la gestion de l'eau [59]. Malheureusement, même si le manque d'oxygène est évité avec ces travaux, les autres mécanismes ou modes de dégradations ne sont pas explicitement pris en compte et minimisés.

Mangold et al. [66] propose une gestion couplée des flux de gaz entrant (hydrogène, oxygène, eau côté cathode), de la température de refroidissement et de la tension pile en fonction de la puissance pile demandée. L'algorithme permet de passer d'un point de fonctionnement à un autre en prenant en compte les différentes dynamiques des auxiliaires. Ceci permet d'éviter les appauvrissements en gaz, les noyages et assèchements et de stabiliser plus rapidement la tension. Ce travail adresse donc indirectement les dégradations réversibles évoquées précédemment, ainsi que la dissolution du platine par la stabilisation de la tension et l'absence de pénurie d'oxygène. Les performances sont améliorées par la diminution du temps de réponse de la pile.

Luna et al. [65] présente une stratégie visant à éviter les appauvrissements en gaz ainsi que le contrôle de l'humidité dans les canaux pour éviter noyages et assèchements. Basée sur les données de l'observateur d'état présenté dans Luna et al. [64], la minimisation d'une fonction de coût est opérée par un algorithme NMPC (Nonlinear Model Predictive Control), tout en garantissant de fournir la puissance pile demandée. Cette fonction de coût est composée de l'inverse du rendement système  $\frac{1}{\eta}$  et des vitesses de variations  $\dot{v}$  des consignes des auxiliaires. Les contraintes de la minimisation portent sur les concentrations minimales et maximales en hydrogène, oxygène et eau, en plus des contraintes systèmes usuelles. Les variables contrôlées sur le système sont : le courant compresseur (donnant le débit et la pression d'air par couplage avec la vanne de contre pression), l'humidité d'entrée (avec un humidificateur actif), la température de refroidissement et le débit d'entrée d'hydrogène. Ce travail est à ce jour ce qui semble le plus abouti en terme de loi de gestion de pile à combustible. Les critiques qui pourraient être faites à ce travail porteraient sur le choix de l'architecture système (humidificateur actif et capteurs d'humidité nécessaire à l'observateur), ainsi qu'à l'absence de prise en compte des mécanismes de dégradations irréversibles.



### 2.2.4 Conclusion sur l'état de l'art

Comme il a été vu dans l'état de l'art, les solutions proposées ne sont pas pleinement satisfaisantes. Dans le cas d'une approche globale du problème, et au vu des différents travaux d'observation et de diagnostic, les états internes de la pile qu'il est nécessaire de connaître pour traiter des dégradations réversibles et irréversibles semblent être :

- les humidités dans les canaux ;
- l'hydratation de la membrane ;
- la saturation d'azote à l'anode ;
- le ratio d'excès d'oxygène à la cathode.

De plus, des informations sur les hétérogénéités (répartition d'espèces, température, densité de courant) sont aussi des données susceptibles d'être exploitées pour le contrôle. Pour le support d'une loi de gestion continue, les observateurs d'état semblent plus indiqués que le diagnostic de par leur approche continue. A contrario, les algorithmes d'observation les plus avancés sur l'estimation de ces états utilisent encore des capteurs d'humidité qui sont onéreux et peu fiables pour une application commerciale.

Les contrôles locaux prenant en compte les dégradations ne sont pas pertinents à cause des couplages évoqués dans la partie précédente. Il s'agira alors d'améliorer les contrôles axés performances en termes de temps de réponses, dépassement et stabilité, en particulier concernant les nouvelles architectures systèmes.

Les lois de gestion existantes sont déjà très performantes pour éviter les dégradations réversibles et en particulier les noyages et les assèchements. Elles utilisent l'ensemble des degrés de liberté offerts par l'architecture du système et prennent en compte les couplages. Cependant, les dégradations irréversibles ne sont jamais adressées directement. Par exemple la stabilisation de la tension de Mangold et al. [66] influe sur la dissolution du platine sans pour autant que cette influence soit quantifiable du point de vue de la loi de commande. Afin d'aller plus loin dans la durabilité des piles à combustibles, il semble intéressant de quantifier ces dégradations, en prenant en compte explicitement les modèles physiques et en s'intéressant à la compréhension de ces mécanismes.

## 2.3 Approche retenue

Il apparaît maintenant que l'état de l'art ne permet pas de répondre de manière satisfaisante au problème de déterminer des conditions opératoires permettant d'améliorer l'efficacité du système tout en minimisant les dégradations réversibles et irréversibles qui

ont lieu durant son utilisation. Pour essayer d’y répondre, le travail présenté se décompose en trois contributions.

- Un observateur d’état dont le rôle est d’estimer les quantités d’eau dans les canaux, la quantité d’azote à l’anode et le chargement en eau de la membrane. Il est alors possible, à partir de la reconstruction ces états, d’estimer les humidités relatives dans les canaux et le taux de saturation d’azote à l’anode. Pour satisfaire les contraintes de coût et de maintenance, il est nécessaire que cet observateur puisse estimer l’ensemble de ces états en utilisant uniquement des mesures simples et fiables (pression, température, courant, tension...). L’originalité de cet observateur réside dans le fait qu’il s’affranchit des capteurs d’humidité.
- Une loi de gestion dont le but est de donner les conditions opératoires permettant de minimiser un critère composé de termes liés aux performances et d’autres à la durabilité. L’ensemble des conditions opératoires sera optimisé afin de tirer parti des couplages existants : pressions dans les canaux, température du circuit de refroidissement, courant délivré par la pile ainsi que les stœchiométries en oxygène et en hydrogène. L’approche généralisée du problème, appuyée par des modèles de dégradations et de performances, rend la loi de gestion plus complète et différenciante de la littérature.
- Une application plus locale de l’observateur est aussi proposée concernant la purge anodique. Grâce à la mesure de la stratification d’azote par l’observateur, il est possible de définir une stratégie de purge à haut rendement basée sur cette nouvelle mesure, qui dépasse les rendements actuels.

La Figure 2.2 reprend la structure générale des travaux, où les éléments représentés en gris ne sont pas traités dans ces travaux. Il est à noter qu’aucune des publications trouvées ne propose de validation expérimentale et de nombreuses publications utilisent le même modèle que l’observateur pour le valider. Un des apports de ces travaux sera donc de valider les algorithmes proposés sur un modèle de simulation plus complet et détaillé : MePHYSTO-FC.

**Dégradations prises en compte** Parmi toutes les dégradations évoquées dans la section 2.1, seules certaines seront prises en compte dans cette étude :

- la stratification de l’azote,
- le noyage et l’assèchement,
- la dissolution du platine (sans mécanisme de redéposition) - modèle Robin et al. [82],
- la dégradation physicochimique de la membrane - modèle Chandesris et al. [15].

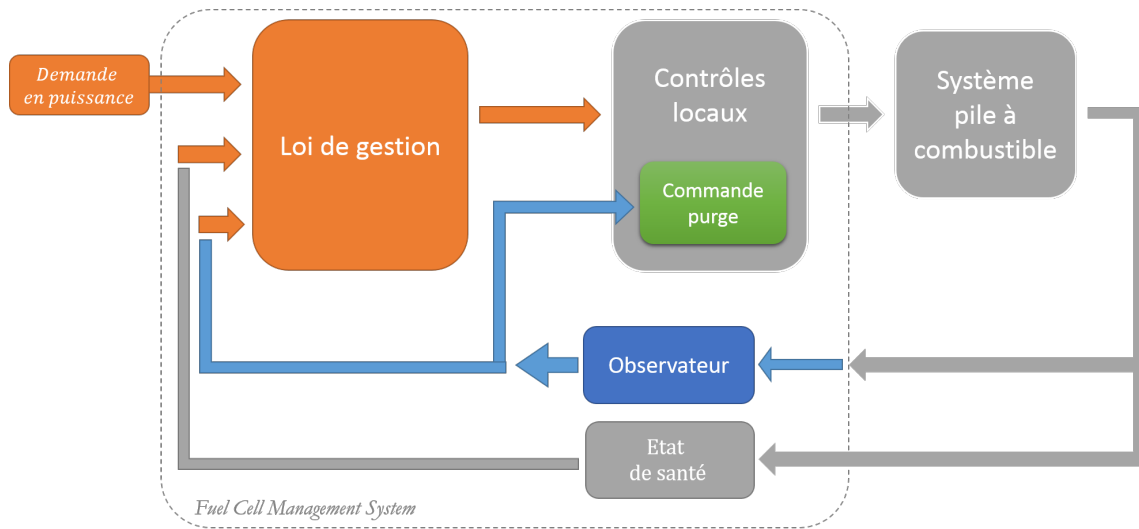


FIGURE 2.2 – Structure générale des travaux de thèse au sein du *Fuel Cell Management System*.

Les autres dégradations n'ont pas été retenues du fait de leurs couplages avec un autre mécanisme, d'un effet du second ordre ou de modes opératoires non étudiés dans ces travaux (arrêts/démarrages, démarrage à froid).

## 2.4 Simulation : MePHYSTO-FC

L'environnement de simulation de cette thèse se nomme MePHYSTO-FC pour MultiPHYsical Simulation TOol - Fuel Cell [84]. C'est une plateforme de développement multiphysique d'un modèle de pile en 2D+0D basé sur une approche bond graph. Elle est intégrée à un environnement plus global appelé MUSES (MULTi-scale Simulation of Electrochemical Systems), présenté en Figure 2.3, qui comprend des modèles à différentes échelles d'un générateur électrochimique (pile à combustible ou batterie).

Le modèle est diphasique et prend en compte la diffusion des gaz, les transferts de chaleur et l'électrochimie dans le plan de l'électrode, d'où son appellation « 2D ». Les plaques bipolaires sont aussi modélisées en surface et la géométrie des canaux, par exemple en serpentins, peut être prise en compte. Les transports d'espèces à travers l'AME ne prend pas en compte le transport dans le plan des GDL et de la couche active, ce qui justifie l'emploi du terme « 0D » et de l'appellation globale « 2D+0D » et non « 3D ». L'objectif de ce modèle est de calculer les conditions locales et la distribution de courant sur la surface de la cellule en fonction des conditions opératoires dynamiques appliquées. En particulier, la réponse électrochimique de la pile est donnée par une loi semi-empirique

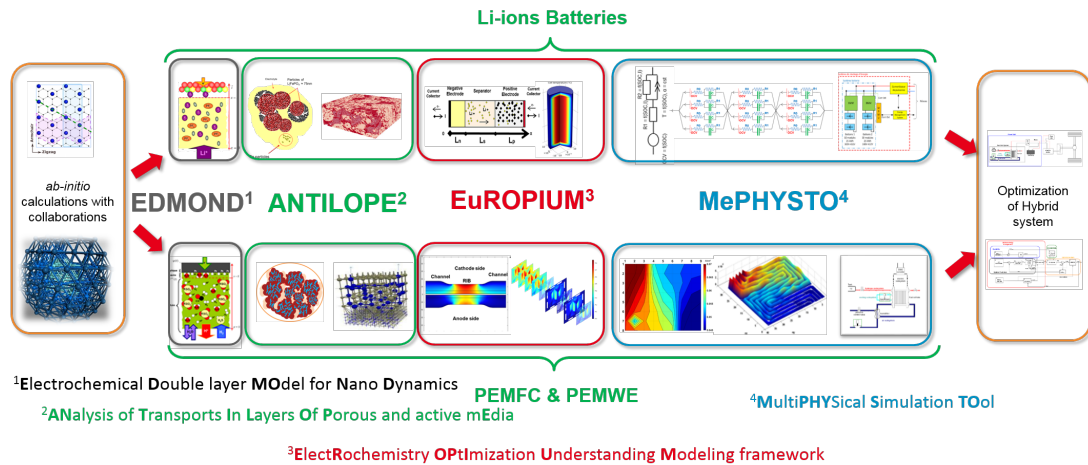


FIGURE 2.3 – Environnement de simulation MUSES.

prenant en compte le vieillissement, extraite des travaux de Robin [83]. Les mécanismes de dégradation sont en partie intégrés au modèle. Les mécanismes pris en compte sont les suivants :

- le phénomène de stratification d'azote : l'accumulation en sortie d'anode de l'azote ainsi que la perte de surface active correspondante. Il n'y a pas de couplage avec la corrosion du support carbone.
- les noyages et les assèchements, en termes de perte de performances. Pas de prise en compte directe des effets irréversibles associés.
- la dissolution du platine, qui est modélisé avec la maturation d'Ostwald où les mécanismes de dissolution et redéposition s'opposent. La modélisation de la dissolution est telle que présentée en début de chapitre.<sup>1</sup>
- la dégradation chimique de la membrane telle que présentée précédemment.

Un schéma de principe du modèle de simulation est présenté en Figure 2.4. La représentation s'inspire du formalisme bond graph avec une succession de blocs de transport (R) et de blocs de bilan (C). Etant donné les hétérogénéités simulées par le modèle, il convient de choisir des points de référence en termes de pression et de température. Ainsi, dans toute cette étude, la pression anodique de référence sera celle d'entrée d'anode, la pression cathodique de référence étant celle de sortie pile. La température de refroidissement référence sera quant à elle la température de sortie pile du circuit de refroidissement.

En complément de ce modèle de pile, il est possible de rajouter des modèles d'auxiliaires pour simuler un système complet : vannes, détendeurs, compresseurs, ventilateurs,

1. La maturation d'Ostwald a été modélisée en interne et doit faire l'objet d'une publication prochainement.

échangeurs, etc. La modularité de l'outil permet ainsi d'envisager de construire de nombreuses architectures. Différents modèles de technologies peuvent être disponible selon les auxiliaires. Les connections entre les blocs des auxiliaires sont faites avec les briques élémentaires R et C du modèle de pile. On peut ainsi prendre en compte des pertes de charges des tuyaux du système réel, d'éventuelles pertes thermiques et faire des bilans de matière pour respecter la causalité des modèles d'auxiliaires.

Le modèle de validation utilisé dans le cadre du développement des observateurs d'état est MePHYSTO-FC en 1D+0D : la modélisation sur la surface de l'électrode est simplifiée au profit d'une modélisation le long du canal. Outre des gains substantiels en temps de calcul, la perte d'informations induite par la réduction du modèle n'est pas préjudiciable à l'étude. La réduction à un modèle 0D n'est cependant pas possible car on ne pourrait pas prendre en compte la stratification dans les canaux anodique. Afin d'étudier plus précisément la purge anodique, le sous-système hydrogène est modélisé avec un détendeur, un volume de tuyau en sortie de pile et une vanne de purge. La ligne air est considérée parfaite, avec une humidité relative d'entrée et un débit d'air entrant qui peuvent être imposés, sans dynamique de compresseur ou d'humidificateur. Le système de refroidissement quant à lui, est modélisé par un flux de fluide caloporteur à température fixe en entrée, et dont le débit varie afin de stabiliser la température du fluide en sortie de pile selon la consigne imposée. L'ensemble des caractéristiques de ces composants, ainsi que les caractéristiques de la pile ont été identifiés ou inspirés du banc d'essai Prospac 2. Une mise à l'échelle du système est opérée afin de passer à une étude d'une cellule équivalente.

### 2.5 Banc expérimental : Prospac 2

Le banc d'essai PROSPAC 2 (PROtotype Système Pile A Combustible) est un banc système dont l'objectif est de soutenir le développement de piles à combustible PEM plus performantes que l'état de l'art dans le domaine des applications stationnaires de petites puissances. En particulier, l'analyse et l'optimisation d'architectures et stratégies de gestion innovantes sont le cœur d'usage de ce banc. Le but est d'améliorer le rendement, la durée de vie, les performances dynamiques du système et de le simplifier (composants ou spécifications). Ce projet a reçu un financement Carnot<sup>2</sup> en 2013 et est pleinement opérationnel depuis la fin de l'été 2016.

---

2. Les instituts Carnot, pilotés par le ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, ont pour rôle de soutenir l'innovation et la compétitivité par le biais de programmes de financement. L'objectif est de soutenir des recherches collaboratives entre entreprises et laboratoires publics pour accélérer le transfert de technologie et accélérer leur commercialisation.

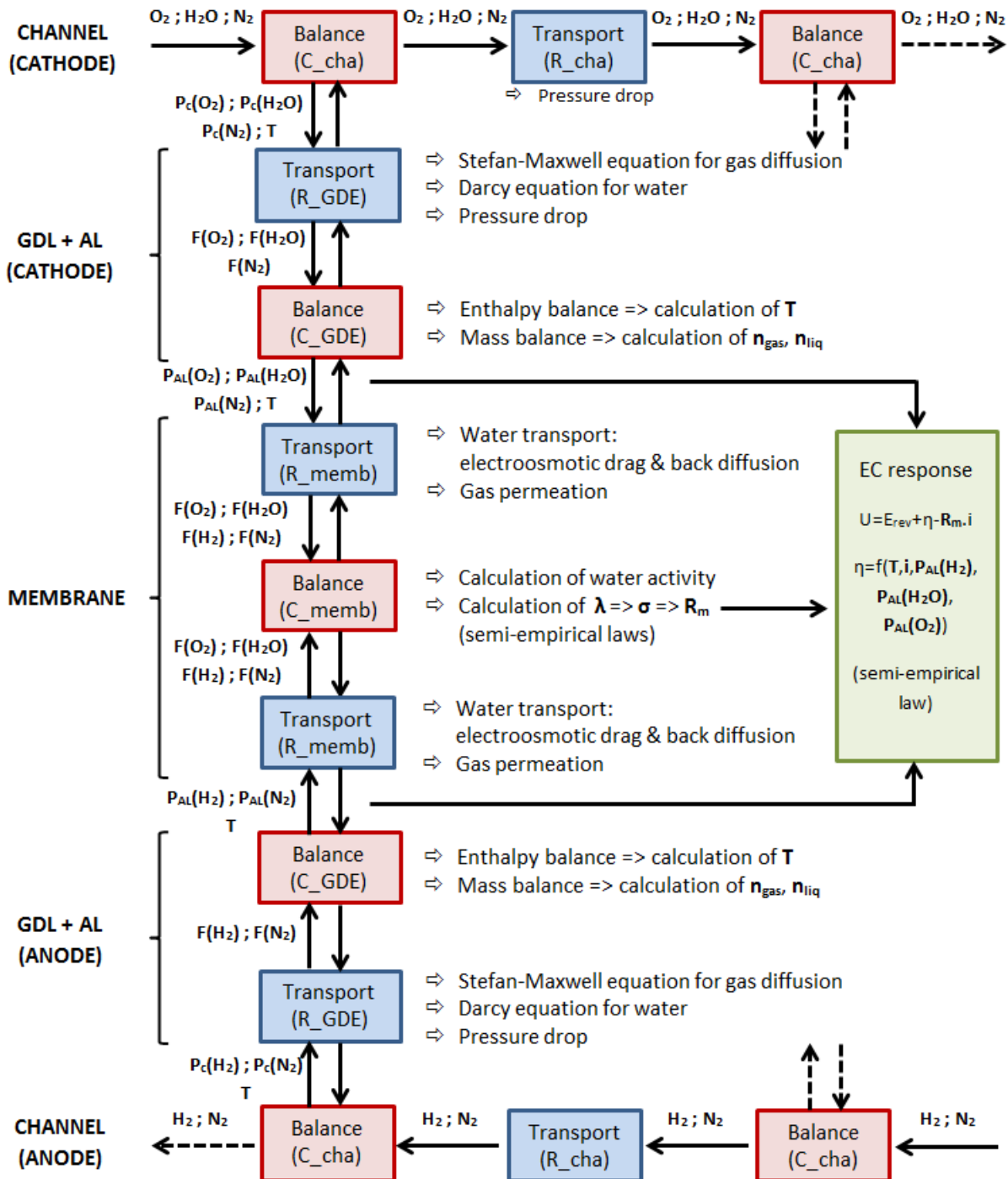


FIGURE 2.4 – Schéma de principe du modèle MePHYSTO-FC (issu de Robin et al. [84]).

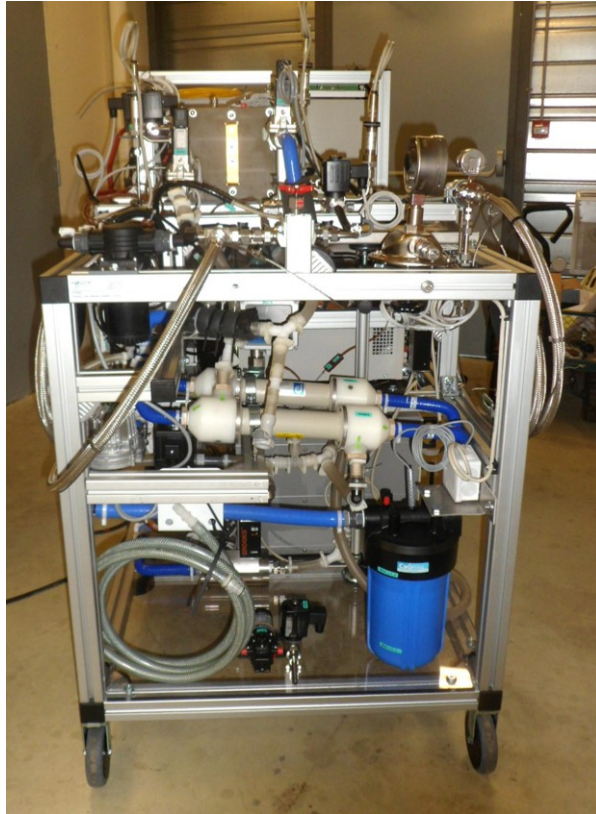


FIGURE 2.5 – Banc d'essai Prospac 2.

Le stack est composé de 70 cellules de  $220\text{ cm}^2$  délivrant une puissance nominale de  $6\text{ kW}$ . Une spécificité du système est la présence d'une boucle de recirculation cathodique, où une partie de l'air sortant peut être réinjectée en entrée pile. L'objectif de cette recirculation est en particulier d'essayer de se passer d'humidificateur et de décorrélérer la stoechiométrie de l'oxygène du débit de gaz entrant (puisque l'air recirculé est appauvri en oxygène du fait de la réaction électrochimique) [52]. Un projet doctoral est en cours sur cette spécificité du banc afin de cerner l'apport de la recirculation cathodique tant en termes de performances qu'en termes de dégradations. Au vu de l'architecture retenue pour les travaux de ce mémoire, la boucle de recirculation ne sera pas utilisée lors des essais. Cela reste cependant une piste intéressante pour étendre ces travaux par la suite.

Les différents sous-systèmes sont constitués de composants classiques, comme illustré en Figure 2.6. La ligne air est dotée d'un compresseur d'air et de deux humidificateurs à membrane (passifs). En sortie de pile, l'air traverse à nouveau les humidificateurs et est évacué au travers d'une vanne de contre-pression. L'usage de deux humidificateurs permet, entre autres, de pouvoir analyser le comportement de la pile sous différentes hygrométries d'entrée. Le système de recirculation n'est pas représenté sur le schéma car

il n'est pas étudié ici. La ligne hydrogène est composée d'un détendeur manuel, d'un réchauffeur  $H_2$  (connecté au circuit de refroidissement), d'une chambre de mesure en sortie de pile et de la vanne de purge. Le circuit de refroidissement est composé de deux pompes en série (une pompe équivalente est représentée), du réchauffeur  $H_2$  et d'un radiateur sur lequel sont connectés 4 ventilateurs. Enfin le circuit électrique est réduit à une charge pilotée qui délivre le courant imposé, sans l'intervention d'un convertisseur de puissance.

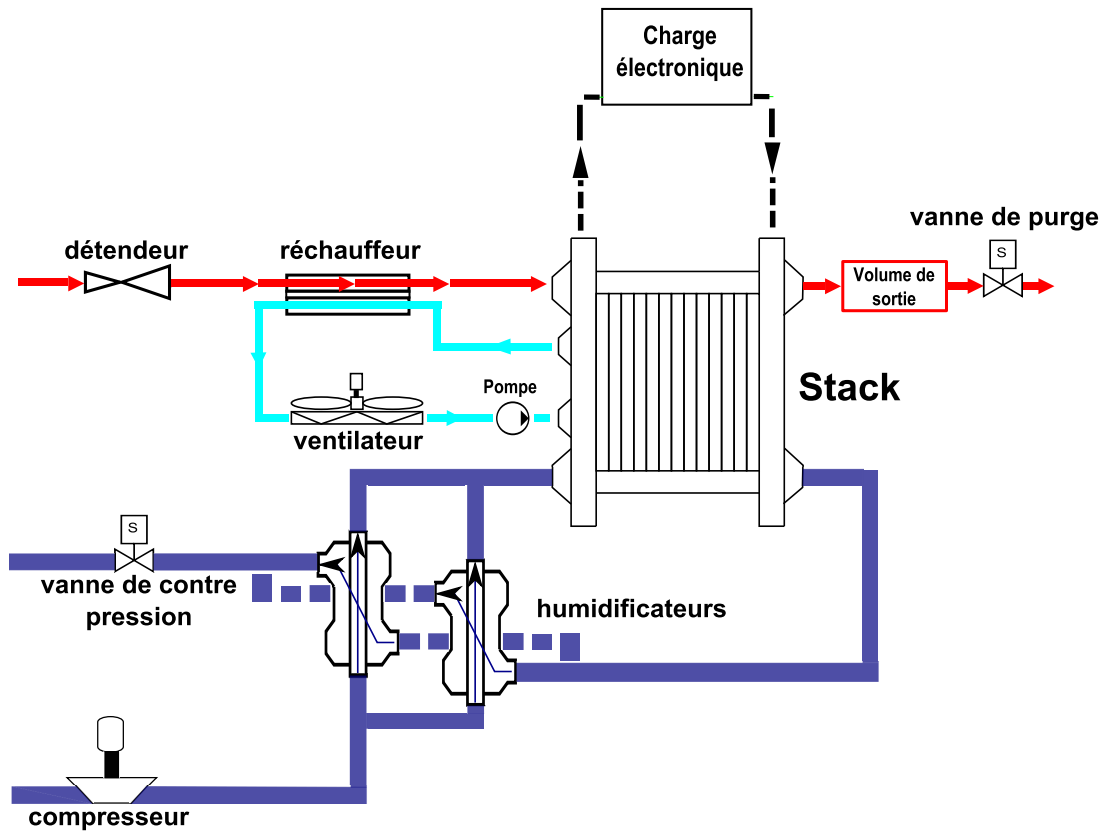


FIGURE 2.6 – Schéma simplifié du banc d'essai Prospac 2.

Le dimensionnement et le choix des technologies de composants conduit à certaines restrictions d'utilisation.

- Le détendeur de pression  $H_2$  est manuel et empêche ainsi tout contrôle à distance de la pression anodique.
- Les ventilateurs sont appairés 2 à 2 et ne sont pas pilotables en vitesse. Les possibilités de contrôle se résument donc à 0, 2 ou 4 ventilateurs allumés, ce qui réduit fortement les commandes utilisables. De plus, le dimensionnement du radiateur et des ventilateurs ne permet de refroidir la pile efficacement qu'entre 70 et 80 °C.



Au vu des restrictions matérielles, et en particulier des limites de fonctionnement et de dynamique en pression et en température, la conception de lois de gestion de conditions opératoires spécifiques à ce banc est fortement restreinte. C'est pourquoi la loi de gestion proposée dans cette thèse ne sera pas appliquée de manière expérimentale. Cependant, l'instrumentation du banc et son architecture sont propices à des essais expérimentaux pour des conditions de pression et température stabilisées avec un profil de courant, permettant de discuter de la validité du modèle de simulation MePHYSTO-FC.

### 2.6 Comparaison entre le modèle MePHYSTO-FC et le banc Prospac 2

L'usage du banc d'essai Prospac 2 aurait dû permettre la validation expérimentale « directe » de l'observateur par la mesure de la teneur en azote des purges anodiques ainsi que la comparaison entre les humidités relatives mesurées sur le système et celles estimées par l'observateur. La mesure de la teneur en azote s'est montrée plus complexe que prévu et les résultats obtenus, présentés dans la suite de cette section, différents d'un ordre de grandeur de ce qui était estimé par le modèle. De plus, les écarts d'humidités relatives en entrée et sortie de pile sont trop importants pour permettre une validation de la précision de l'observateur.

La démarche retenue pour l'exploitation des essais sur Prospac 2 est de les comparer au modèle MePHYSTO-FC afin de mettre en avant la pertinence de la simulation tant en termes d'évolutions qualitatives des variables, témoin d'une dynamique correctement modélisée, que des évolutions quantitatives, garantes d'un réglage adéquat des paramètres du modèle. L'objectif est donc de montrer la fidélité du modèle avec la réalité pour renforcer les résultats obtenus avec l'observateur en simulation. Pour cette comparaison, les données mesurées sur le système seront les données d'entrée du cœur de pile modélisé et plusieurs points liés à l'étude de l'observateur seront analysés entre Prospac 2 et MePHYSTO-FC.

Le premier point concerne l'estimation des humidités relatives dans le cœur de pile. Les humidités d'entrée et de sortie des canaux seront comparées aux données des capteurs d'humidités présents sur le système. La précision de la mesure de la résistance membrane sera aussi discutée en lien avec le chargement en eau estimé par le modèle.

Le deuxième point concerne la perméation de l'azote où seront présentées les limites de la mesure de la teneur d'azote. Le recours à l'évolution de la tension durant les purges permettra de faire le lien avec la saturation d'azote une fois maîtrisé l'ensemble des autres

paramètres influant sur la tension. Le calage des coefficients de la réponse électrochimique du modèle est alors nécessaire et sera détaillé.

### 2.6.1 Humidité relative

L'humidité dans les canaux est dépendante de la distribution de pression le long du canal, de la distribution de température sur la surface de la cellule puisqu'elle s'écrit :

$$HR = 100 \frac{P_{vap}}{P_{sat}(T)} = 100 \frac{X_{vap}P}{P_{sat}(T)}. \quad (2.12)$$

La fraction de vapeur d'eau dans les canaux évolue dynamiquement en fonction du courant, puisque la réaction génère de l'eau, ainsi que des flux d'eau entrant et sortant des canaux. Pour juger de la pertinence de la modélisation, le modèle aura comme données les données d'entrées expérimentales et devra reconstituer les données de sorties qui seront comparées à celles mesurées sur le banc. L'hydrogène injecté à l'anode est sec et l'humidité de l'air entrant à la cathode est mesurée par un capteur. Plusieurs jeux de conditions opératoires sont utilisés pour la validation et sont présentés dans le Tableau 2.2. La stoechiométrie hydrogène est fixée à 1 avec le choix de l'architecture *dead-end* et la stoechiométrie oxygène est prise égale à 2.5 pour avoir moins de risques de formation d'eau liquide quelque soit l'essai. Le profil de courant est commun à tous les essais et consiste en des paliers de courant comme le montre la Figure 2.8. La ligne anodique est équipée d'un seul capteur (HRH1) entre la sortie du stack et la vanne de purge. La ligne cathodique est équipée de deux capteurs, un situé entre l'humidificateur et l'entrée du stack (HRA1) et un autre situé en sortie de stack (HRA3). La Figure 2.7 illustre le positionnement des capteurs sur le banc d'essai.

Essai N°	1	2	3	4
Température	70 °C	70 °C	80 °C	80 °C
Pression	1.3 bar	1.5 bar	1.3 bar	1.5 bar

Tableau 2.2 – Descriptif des conditions de pression et température pour les différents essais.

Afin de pouvoir comparer correctement les humidités relatives, il est nécessaire de caler au préalable la distribution de la pression et de la température au sein du stack. Le calage des pertes de charge a été effectué de manière à avoir la même différence de pression entrée/sortie que celle mesurée sur le stack quel que soit le courant, donc le débit de gaz. De plus, pour s'affranchir du calage précis des différentes inerties thermiques des

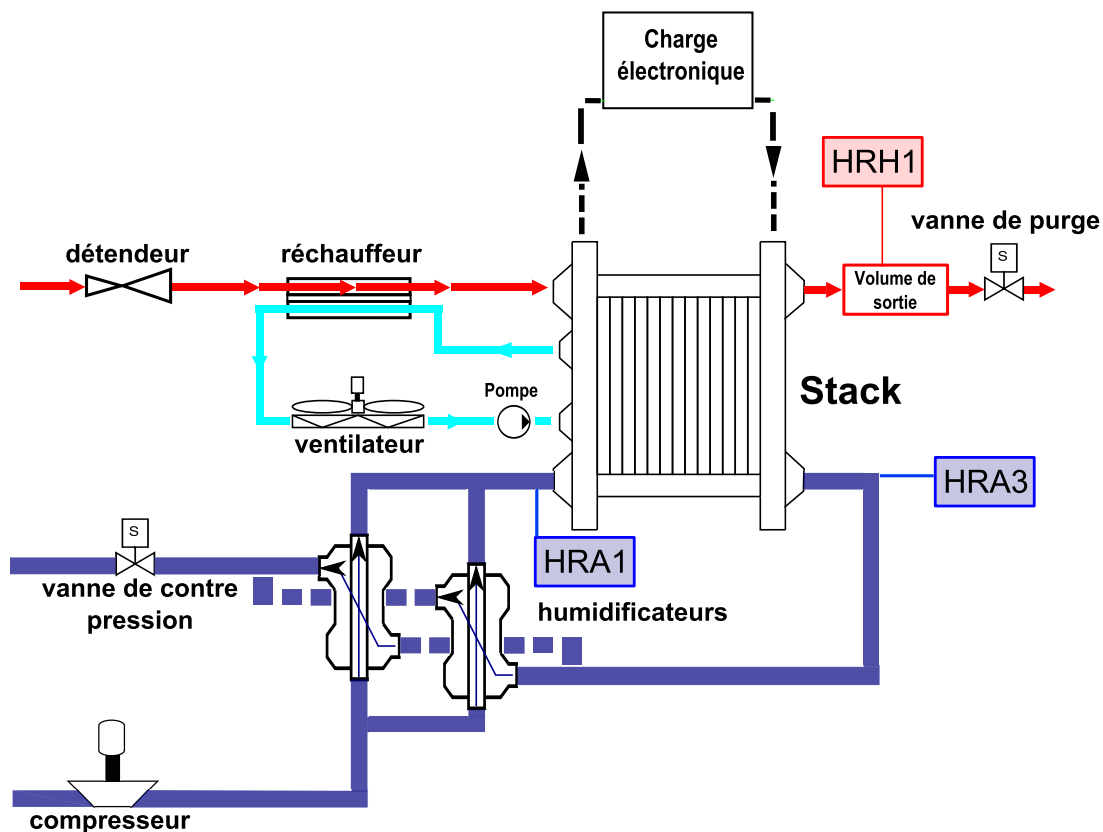


FIGURE 2.7 – Schéma du banc d'essai avec positionnement des capteurs.

constituants du stack, le débit de refroidissement est volontairement choisi très grand afin de s'approcher d'un fonctionnement isotherme, ce qui simplifie la démarche de validation.

La Figure 2.9 montre la comparaison entre les humidités relatives mesurées sur le système et les humidités relatives en entrée et en sortie de stack modélisées par MePHYSTO-FC. On peut remarquer que la position du capteur d'humidité anodique HRH1 ne permet pas d'avoir d'information pertinente sur l'humidification anodique. Concernant l'humidité cathodique, les profils semblent respectés bien qu'il existe des écarts significatifs. Sachant que les humidités relatives mesurées sur le système le sont à des températures différentes du cœur de pile, cela peut avoir une influence sur l'humidité résultante. Les fractions molaires de vapeur  $X_{vap}$  sont donc calculées à partir des mesures d'humidités relatives et des températures et pressions mesurées aux mêmes endroits. Ces fractions molaires de vapeur sont ensuite comparées avec celles calculées dans le modèle. Puisque les humidités anodiques ne peuvent pas être analysées à cause du capteur mal positionné, seule l'humidité relative cathodique sera étudiée. La Figure 2.10 présente ainsi la comparaison entre les fractions molaires de vapeur à la cathode, à gauche avec les valeurs brutes des capteurs, et à droite avec une correction de 2 K sur la température au point

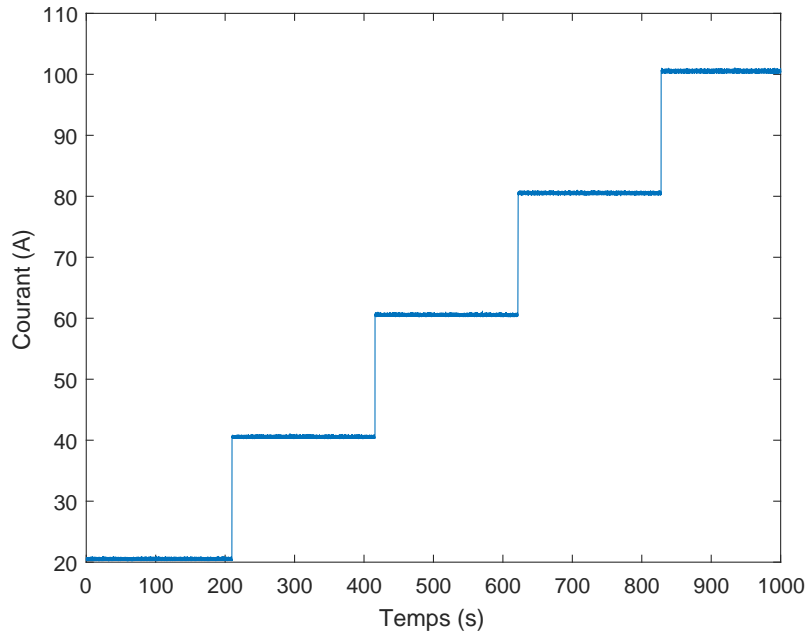


FIGURE 2.8 – Paliers de courant réalisés lors des essais.

de mesure des humidités pour l'essai 4. Cette correction en température permet d'avoir une fraction de vapeur entrant dans le modèle égale à celle mesurée en entrée, ce qui apporte de la cohérence à la simulation. Cet écart de température peut se justifier par un positionnement en dehors du flux de gaz du capteur d'humidité ainsi que d'une imprécision de mesure. Avec cette correction, on a bien une fraction molaire de vapeur de sortie du modèle en adéquation avec celle mesurée en sortie de stack. Ainsi, malgré les variations d'humidités, de débit d'air et de courant durant l'essai, le modèle est capable de suivre la dynamique de la vapeur d'eau, même si la comparaison des résultats avec l'expérimental reste particulièrement sensible à la température. Cette cohérence du modèle avec l'expérience a pu aussi être validée sur les autres essais mentionnés dans le Tableau 2.2. En revanche, lorsqu'il y a formation d'eau liquide, les fractions de vapeur d'eau sont imprécises. Ce point est illustré par la Figure 2.11 (Essai 2) où la fin du test (80 A et 100 A) est mal estimée à cause des conditions favorisant la formation d'eau liquide. Il reste possible que les mesures soient faussées par la condensation de l'eau à la surface du capteur.

### 2.6.2 Réponse électrochimique

La réponse électrochimique telle que modélisée par le modèle MePHYSTO-FC a été décrite dans le Chapitre 1 et est rappelée ici (équation (1.5) page 16) :

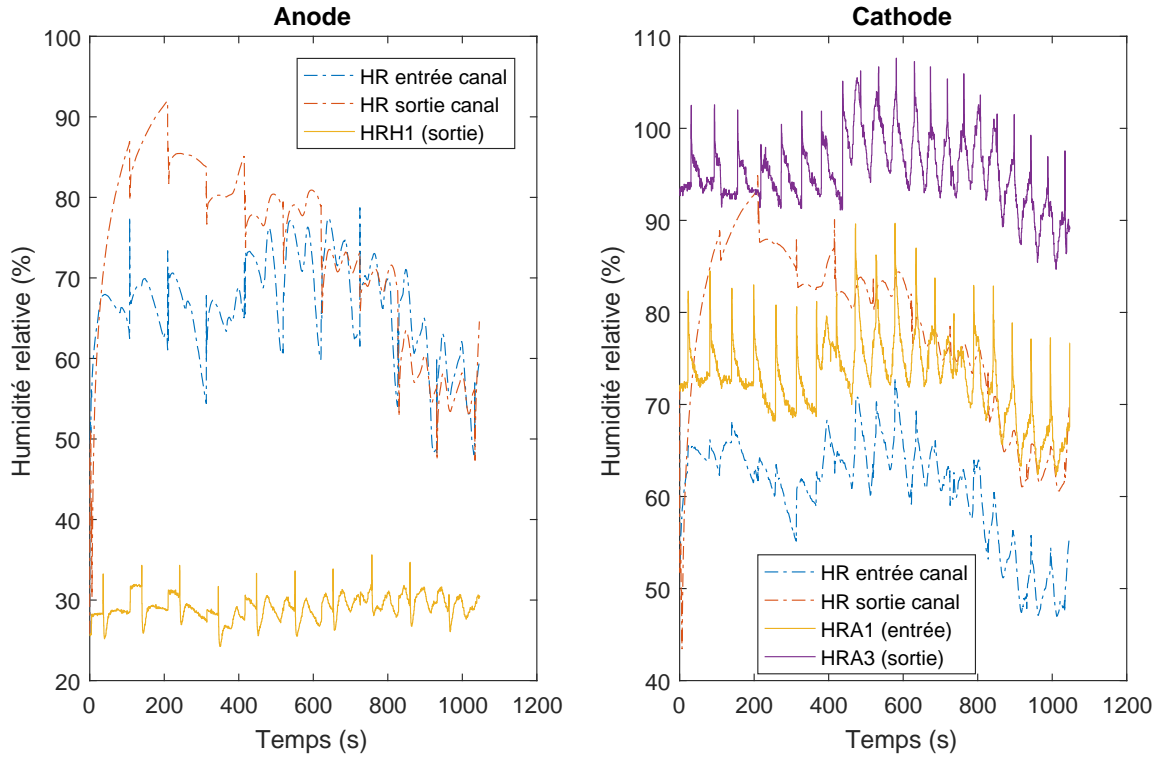


FIGURE 2.9 – Comparaison des humidités relatives mesurées et simulées en entrée et sortie de stack.

$$U_{cell} = E_{rev} + \eta_{act} - (R_e + R_m) I$$

avec

$$E_{rev} = -\frac{\Delta H}{nF} + \frac{\Delta S}{nF} (T - T_0) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\sqrt{P_{O_2}} P_{H_2}}{P_{vap} \sqrt{P^0}} \right)$$

$$\eta_{act} = \beta_1 + \beta_2 T + \beta_3 T \ln \left( \frac{I}{S} \right) + \beta_4 T \ln (P_{O_2}) + \beta_5 T \ln (P_{H_2O}) + \beta_6 T \ln (P_{H_2})$$

Les coefficients  $\beta_i$  doivent être calés sur l'expérimental pour avoir une réponse électrochimique plus précise. La procédure de calage est décrite en détail dans les travaux de Robin [83] et le principe de l'algorithme est représenté en Figure 2.12. Le succès du calage est directement dépendant des données expérimentales utilisées pour l'alimenter. En particulier, afin de pouvoir identifier tous les  $\beta_i$ , il est nécessaire de pouvoir solliciter suffisamment les termes indépendamment des autres pour obtenir des variations significatives de chaque terme associé à un  $\beta_i$ . Les données utilisées dans ces travaux ne permettent

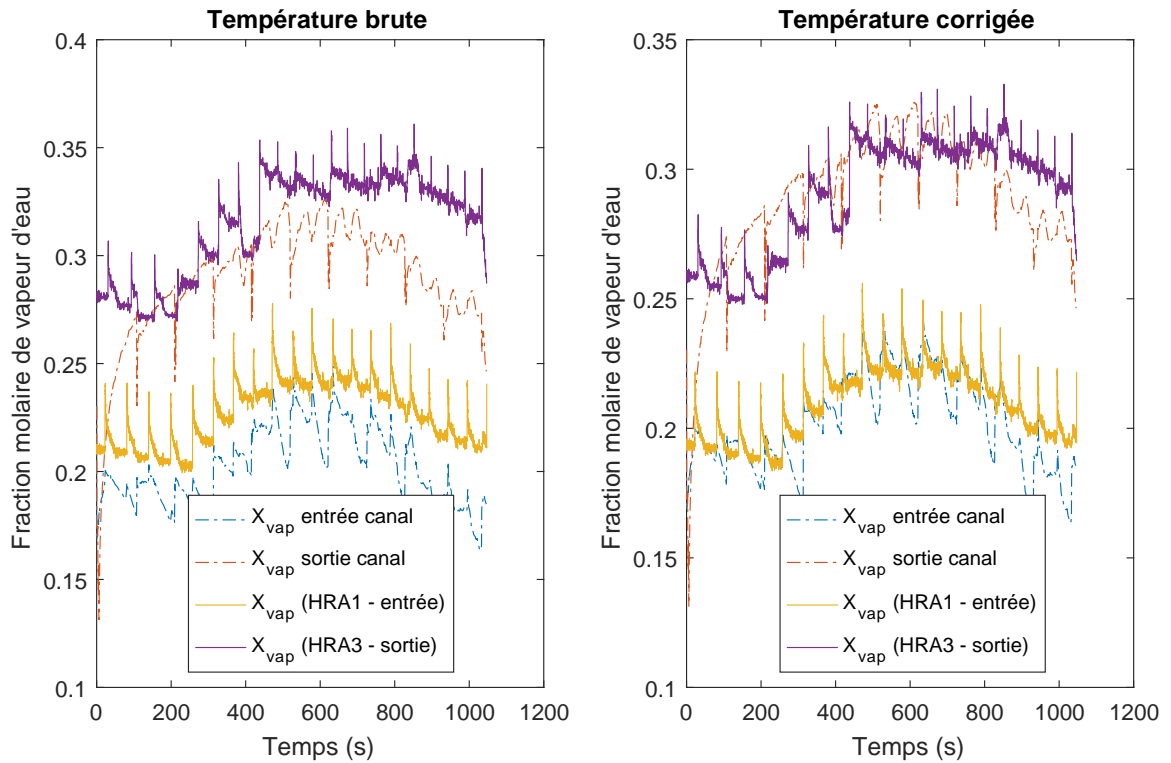


FIGURE 2.10 – Comparaison des fractions molaires de vapeur d'eau simulées par MePHYSTO-FC et mesurées sur le banc Prospac 2 - Essai 4.

de caler finement que les cinq premiers  $\beta_i$  grâce aux variations de température, courant, stœchiométrie oxygène et les conditions d'humidités résultantes. L'usage du mode *dead-end* qui impose la stœchiométrie hydrogène, ainsi que la pression fixe choisie pour les mesures (1, 2 bar), font qu'il n'y a pas de variations significatives de la pression partielle d'hydrogène pour espérer pouvoir identifier correctement  $\beta_6$ . Ce terme est donc issu d'un précédent calage, plus complet, sur la même technologie de cellule. Le jeu de  $\beta_i$  ainsi obtenu est présenté dans le Tableau 2.3.

Paramètre	Valeur
$\beta_1$	0,53486
$\beta_2$	$-5,2978.10^{-3}$
$\beta_3$	$-1,5353.10^{-4}$
$\beta_4$	$5,1407.10^{-5}$
$\beta_5$	$3,2157.10^{-4}$
$\beta_6$	$5,1055.10^{-7}$

Tableau 2.3 – Jeu de  $\beta_i$  obtenu après calage expérimental.

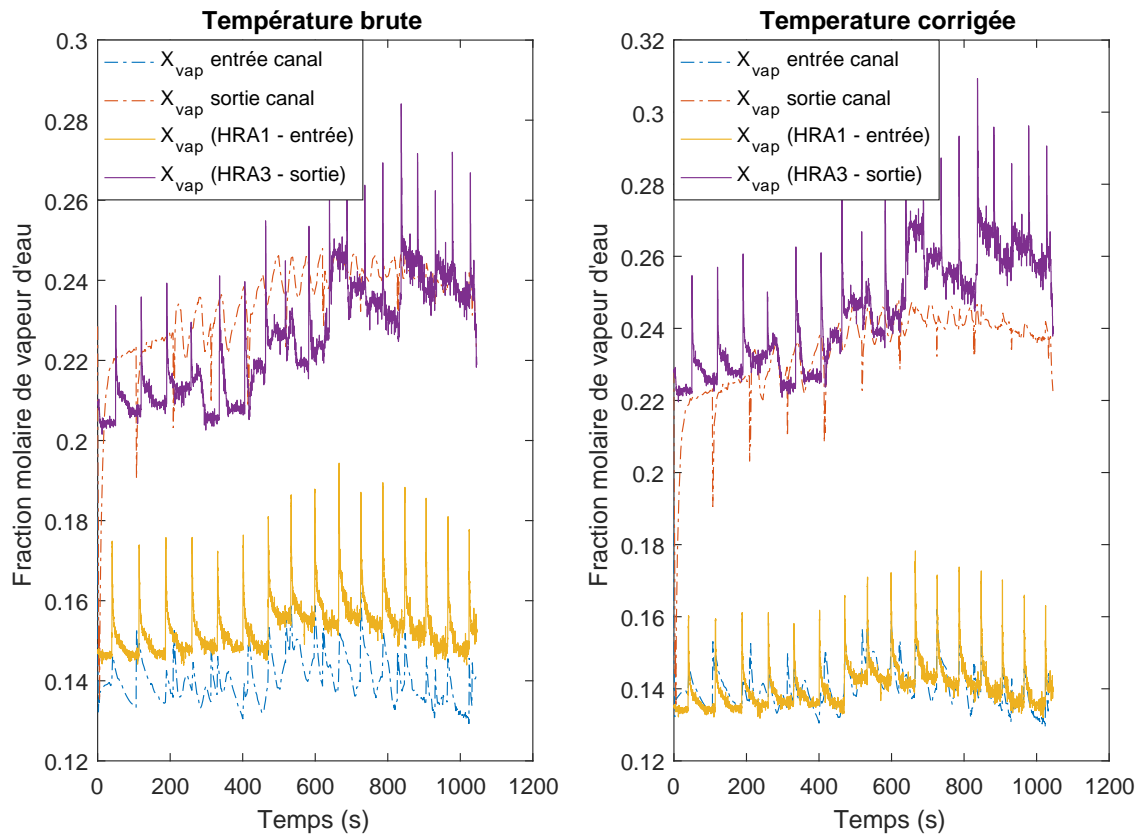
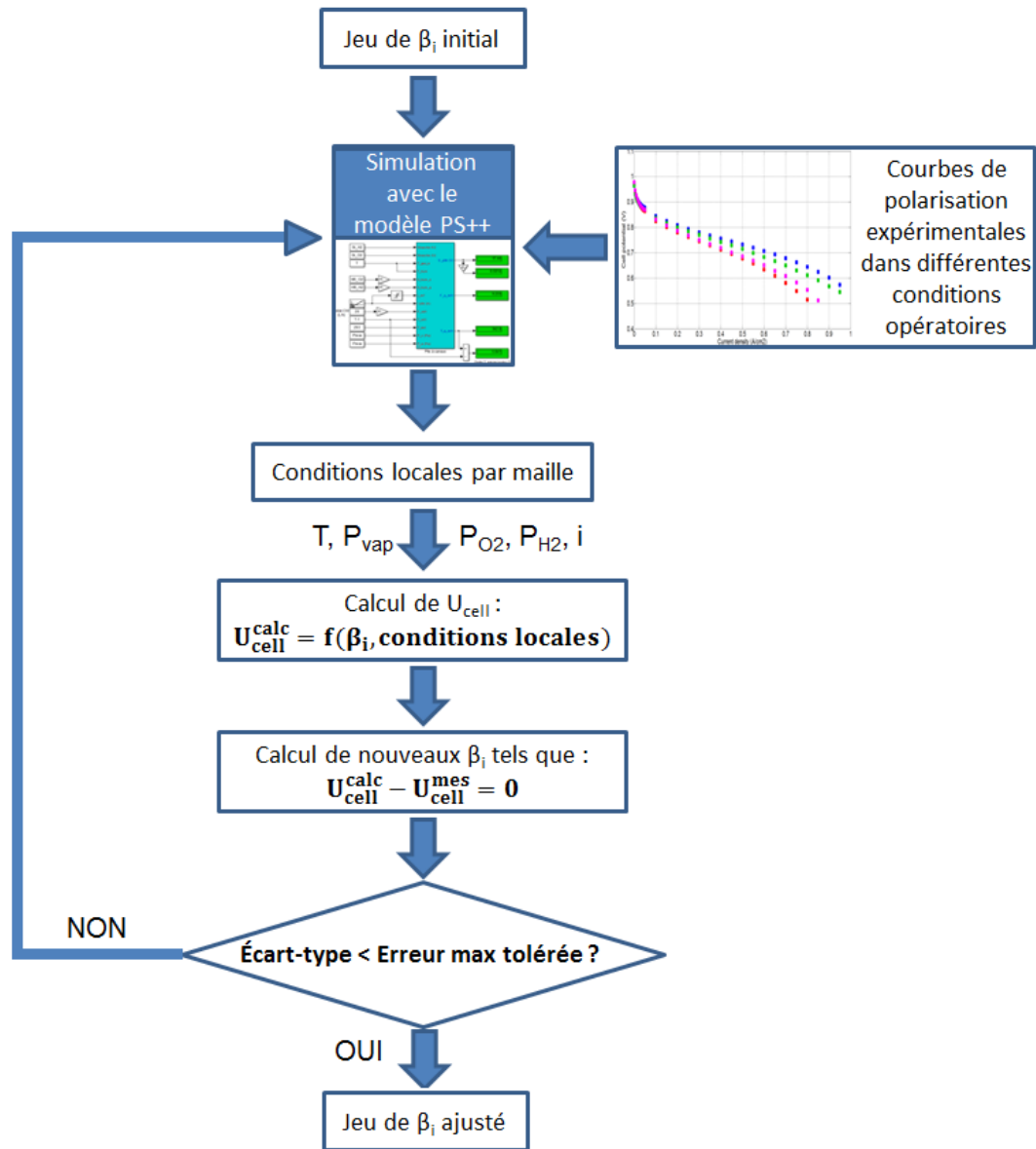


FIGURE 2.11 – Comparaison des fractions molaires de vapeur d'eau simulées par MePHYSTO-FC et mesurées sur le banc Prospac 2 - Essai 2.

Le résultat de ce calage a pu être vérifié sur les quatre essais mentionnés. Lors de ces essais, la purge anodique du banc Prospac 2 a été réglée pour s'ouvrir toutes les 50 s pendant 2 s, permettant de retirer complètement l'azote de l'anode de manière périodique pour retrouver la tension maximale. La Figure 2.13 montre par exemple la comparaison entre la tension modélisée et la tension mesurée pour l'essai 1. On peut remarquer que la modélisation est cohérente pour les courants intermédiaires, même si des erreurs persistent à faible et fort courant. Ces erreurs peuvent avoir plusieurs origines. Cela peut être lié tout d'abord à un manque de données expérimentales dans ces plages de courant pour le calage des  $\beta_i$ , ce qui pourrait donc être un effet de bord. Cela peut aussi être lié à une mauvaise estimation du chargement en eau de la membrane pour les forts courants (100 A), qui pourrait être plus sèche dans la réalité, menant à une résistance de membrane plus élevée et donc une perte de tension plus importante. Cette erreur d'estimation du chargement en eau pourrait aussi expliquer la différence de perte de tension à faible courant, par son influence sur la perméation d'azote. Une erreur de

FIGURE 2.12 – Algorithme de calage des  $\beta_i$  extrait de la thèse de Robin [83].

modélisation du chargement en eau à faible et fort courant pourrait aussi expliquer les différences observées sur la fraction molaire de vapeur d'eau pour ces mêmes courants (Figure 2.10).

Une étude a été menée pour appuyer ces analyses d'erreurs. En premier lieu le chargement en eau de la membrane a été artificiellement abaissé de 8 en valeur moyenne à 5 sur la partie de la simulation correspondant à 100 A. Il en résulte une augmentation de la résistance membrane qui explique à elle seule l'écart relevé entre la tension simulée et la tension mesurée comme l'illustre la Figure 2.14. Cela confirme le fait que le chargement



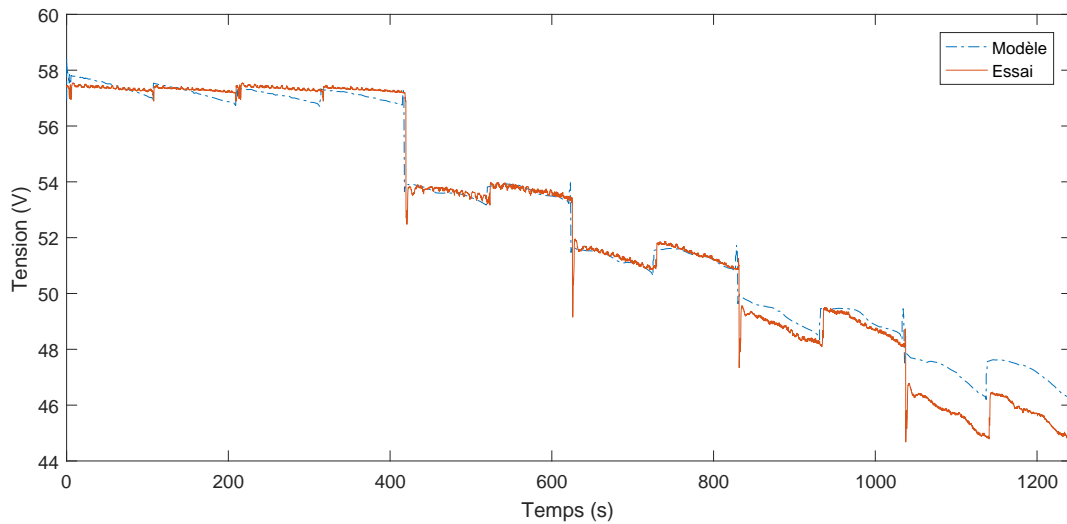


FIGURE 2.13 – Comparaison entre la tension modélisée par MePHYSTO-FC et celle mesurée sur le banc - Essai 1.

en eau pourrait être sur estimé par le modèle MePHYSTO-FC pour les forts courants. Cela peut s'expliquer par fait que le modèle MePHYSTO-FC ne prend pas en compte la géométrie des dents et canaux de la plaque bipolaire, qui provoque des phénomènes de capillarité et d'hétérogénéités pouvant expliquer ce résultat. De plus, le modèle est utilisé en 1D et non en 2D, ce qui peut mener à une perte d'informations supplémentaire concernant les hétérogénéités de surface puisque les points chauds ne sont pas pris en compte [83, 71].

Concernant l'erreur à faible courant, l'humidité relative d'entrée cathode a été augmentée de 75 % en moyenne à 100 %. Dans ce cas, seul l'impact de la résistance de la membrane a pu être observé, engendrant un décalage sur la tension, sans conséquence majeure sur la perméation d'azote et donc sur la décroissance de la tension entre deux purges (Figure 2.15).

L'analyse des erreurs diffère cependant avec les essais. La Figure 2.16 illustre la comparaison de la tension modélisée et celle mesurée durant l'essai 4. On retrouve le même phénomène à faible courant que l'essai 1, en revanche les courants intermédiaires, même s'ils reflètent correctement la tendance mesurée sur le banc, ne sont pas aussi précis que lors de l'essai 1. En revanche les forts courants sont mieux estimés et ne semble pas souffrir d'un décalage dans l'estimation du chargement en eau de la membrane. Il est à noter que les essais 1 et 4 diffèrent à la fois sur la pression et la température appliquées au système.

Une analyse plus poussée, notamment pas l'usage de modèles plus fins, semble néces-

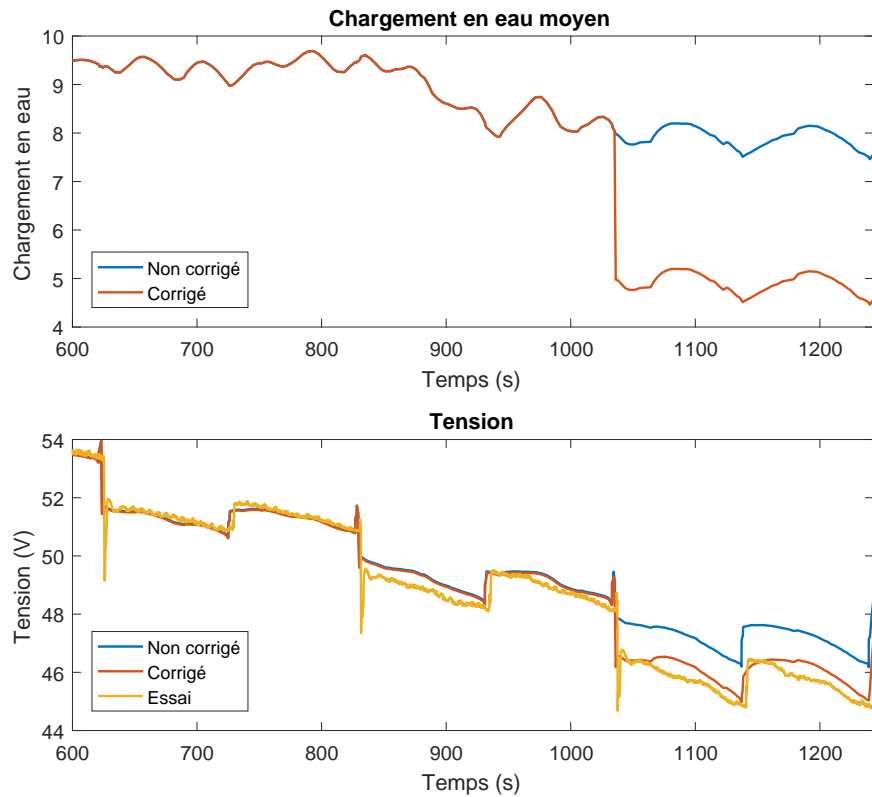


FIGURE 2.14 – Évolution du chargement en eau moyen et de la tension pour les conditions de l’essai n°1. Le chargement en eau est abaissé de 3 pour le dernier palier (100 A).

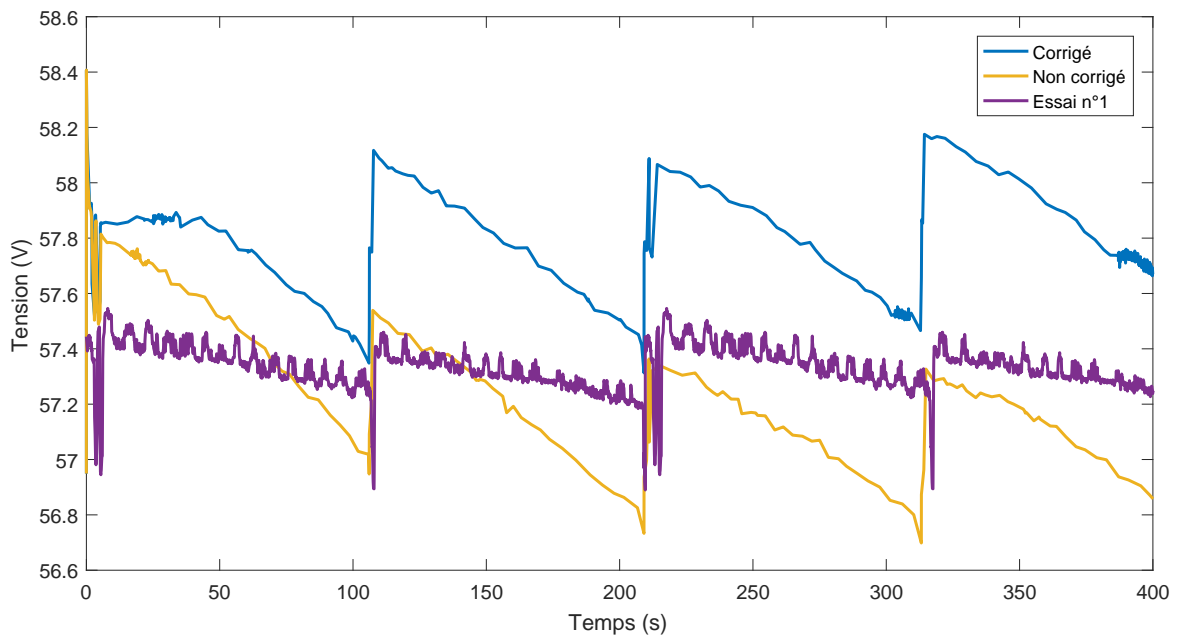


FIGURE 2.15 – Évolution de la tension à faible courant. La tension corrigée est obtenue avec une humidité relative d’entrée cathode à 100 %.

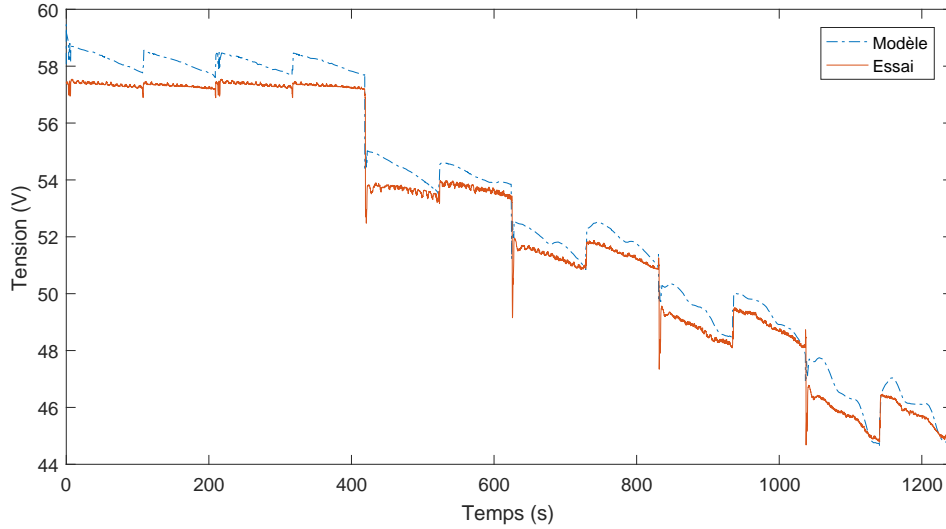


FIGURE 2.16 – Comparaison entre la tension modélisée par MePHYSTO-FC et celle mesurée sur le banc - Essai 4.

saire afin d'améliorer la précision du modèle. Ces études sortent du cadre de ces travaux et ne seront pas approfondies davantage. Une campagne de mesures plus importante pourrait être utilisée afin de rendre plus robuste le calage des  $\beta_i$  aux changements de conditions opératoires et isoler cette source d'erreurs potentielles de la modélisation de la pile. Cependant, les écarts de tension pendant une purge semblent globalement respectés, hormis à faible courant, ce qui sera utile pour la suite de la comparaison modèle/banc.

### 2.6.3 Perméation d'azote

La modélisation de la perméation d'azote proposée par Ahluwalia and Wang [5] et reformulée par Matsuura et al. [68] s'écrit :

$$K_{N_2}(\lambda_m, T) = \alpha_{N_2} (0.0295 + 1.21f_v - 1.93f_v^2) \cdot 10^{-14} \exp \left[ \frac{E_{N_2}}{R} \left( \frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2.13)$$

avec

$K_{N_2}$  la perméation d'azote ( $mol \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ ),

$\alpha_{N_2}$  un facteur d'échelle,

$E_{N_2}$  l'énergie molaire de l'azote ( $E_{N_2} = 24 kJ \cdot mol^{-1}$ ),

$T_{ref} = 303 K$

et  $f_v$  la fraction volumique d'eau dans la membrane, donnée par :

$$f_v = \frac{\lambda_m V_w}{V_{mb} + \lambda_m V_w} \quad (2.14)$$

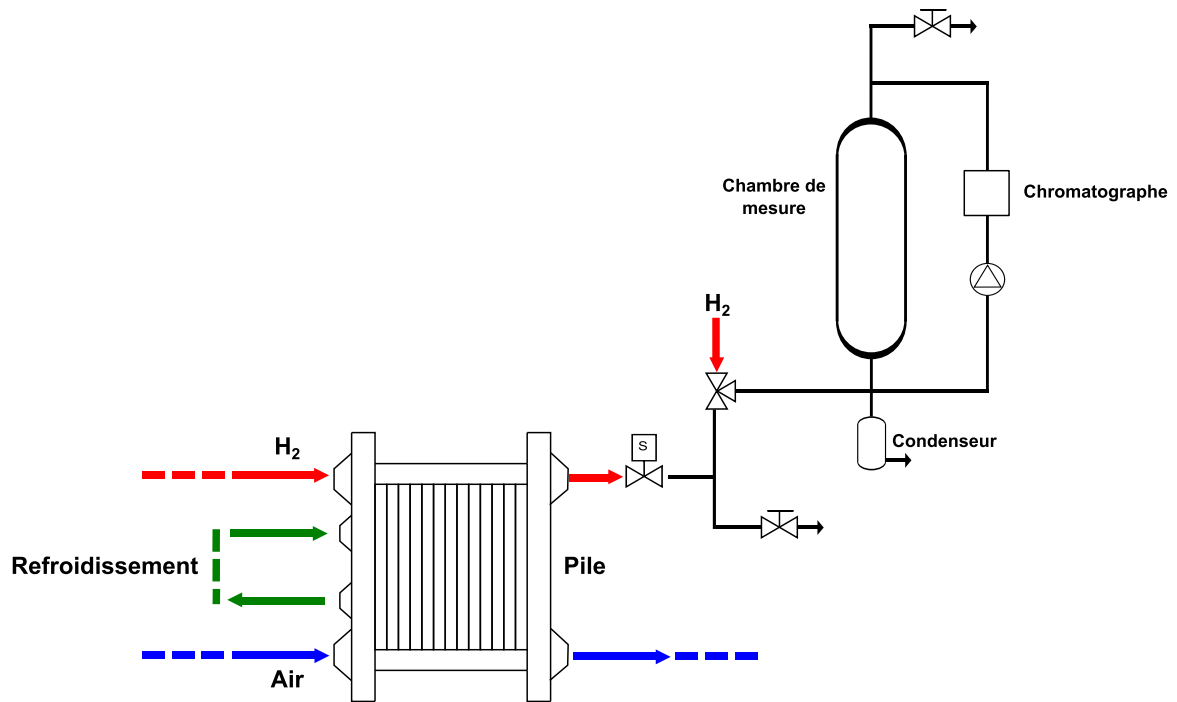


FIGURE 2.17 – Schéma du dispositif de mesure de la teneur en azote des purges.

avec  $V_w$  le volume molaire de l'eau et  $V_{mb} = \frac{EW}{\rho_{dry}}$  le volume de la membrane sèche,  $EW$  la masse équivalente de la membrane et  $\rho_{dry}$  sa densité sèche.

La perméation de l'azote est donc dépendante de l'hydratation de la membrane et de la température de celle-ci et le calage de cette loi se fait par le facteur d'échelle  $\alpha_{N_2}$ .

### 2.6.3.1 Mesure de la teneur en azote des purges

Devant l'absence de banc spécifiquement équipé pour caler ce facteur d'échelle sur la membrane utilisée dans le banc d'essai Prospac 2, une solution envisagée consiste à mesurer la teneur en azote dans les purges pour ainsi remonter à la quantité d'azote dans les canaux et donc la perméation à travers la membrane. L'utilisation de différents points de température et de chargement en eau peut ainsi permettre de déduire le facteur d'échelle de la loi si on est capable de mesurer le chargement en eau, par exemple par le biais d'une mesure de résistance membrane correctement mise en œuvre.

Le dispositif imaginé pour analyser les purges est présenté en Figure 2.17. Il s'agit de connecter la sortie de la vanne de purge à une chambre de mesure à laquelle est connecté un chromatographe. La purge est réalisée dans la chambre de mesure de manière à monter à la pression pile. Ensuite l'analyse du chromatographe est lancée et sa pompe interne va prélever du gaz dans la chambre de mesure pour analyse. La partie du mélange gazeux à

analyser est alors mélangée à un gaz vecteur (ici l'hélium) puis passe dans une colonne de rétention qui sépare les différents gaz (ici azote et hydrogène) selon leur affinité avec le gaz vecteur. Un détecteur placé en sortie de colonne détecte les signatures électriques des gaz à identifier. Cette détection est basée sur la variation de conductivité thermique d'un filament provoqué par le passage du gaz vecteur chargé de l'échantillon à mesurer, comparativement au gaz vecteur seul. Cette variation de conductivité thermique entraîne une variation de résistance électrique qui sert de base à l'analyse. Ces signatures électriques sont comparées à des signatures références pour identifier précisément la composition du mélange. Une fois l'analyse terminée, la chambre de mesure est rincée à l'hydrogène pour évacuer l'azote de la purge. Plusieurs analyses sont nécessaires pour avoir une mesure fiable, ce qui rend le temps d'analyse supérieur au temps entre deux purges. Il n'est donc pas possible d'analyser toutes les purges par cette méthode et les mesures sur un cycle dynamique ne pourraient être que partielles.

Le volume retenu pour la chambre de mesure est de l'ordre de grandeur de celui de l'ensemble des canaux anodiques. C'est un bon compromis entre un grand volume qui permet une meilleure détente du gaz (et donc l'évacuation de l'azote des canaux) et un encombrement réduit. Cela permet de plus de disposer d'une correspondance directe entre la saturation relevée par le chromatographe et celle dans les canaux avant la purge.

Des étalons de mélange azote/hydrogène sont nécessaires pour disposer de signatures références. Les taux de mélange doivent être choisis de manière à encadrer le taux attendu pour plus de précision. Une estimation du taux de saturation d'azote doit donc être réalisée en amont. Le modèle MePHYSTO-FC a été utilisé pour simuler la même chute de tension qu'expérimentalement aux mêmes conditions opératoires. On peut alors supposer que la chute de tension est uniquement liée à la saturation d'azote qui impacte la surface active, ce qui donne une première idée de la saturation d'azote. Il a ainsi été déterminé que 30 s d'attente entre deux purges permettent d'obtenir environ 10 % de saturation d'azote.

Malheureusement, comme il a été annoncé en introduction de cette section, les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants puisque les mesures donnent une teneur en azote d'environ 0.35 % pour 30 s entre purges. Les signatures d'une mesure et des signatures références sont présentées en Figure 2.18. Le premier pic « négatif » correspond à l'hydrogène tandis que les pics positifs concernent l'azote. On voit ainsi que la signature de la mesure est bien plus faible qu'attendu, c'est à dire entre les deux pics étalons. Deux raisons principales peuvent expliquer cette différence sans que l'on puisse en déterminer l'origine précise. La qualité de la détente peut être mise en cause : l'azote n'est peut être pas suffisamment brassé ou évacué par l'hydrogène dans la chambre de mesure lors

de la montée en pression, conduisant à une distribution hétérogène du mélange dans la chambre. Enfin, une erreur de modèle reste bien sûr possible, en particulier sur le modèle de flux à travers la vanne de purge.

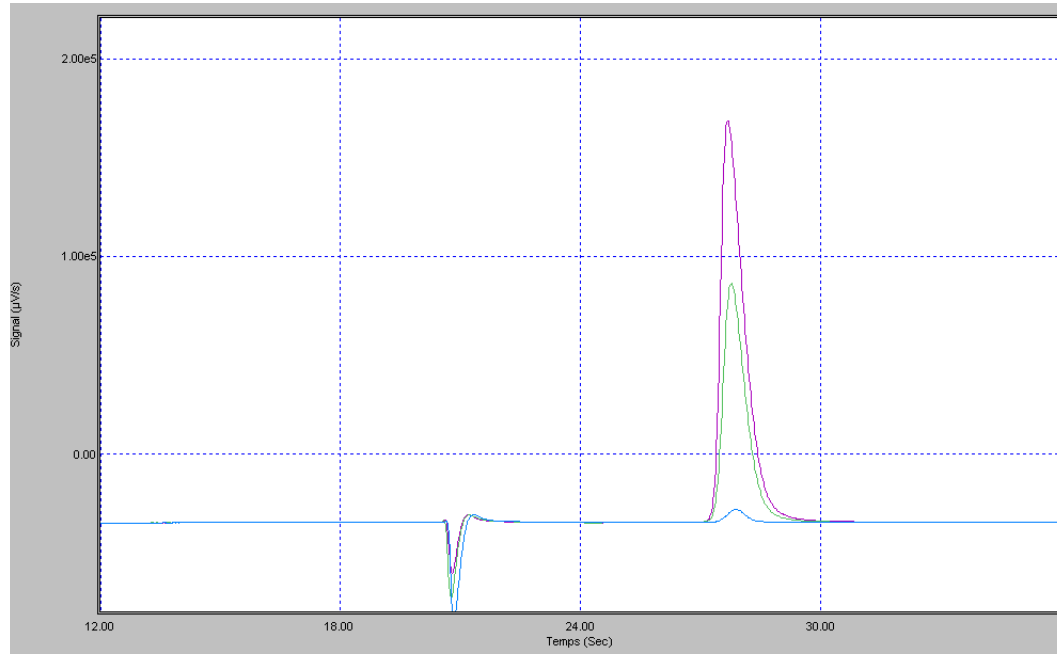


FIGURE 2.18 – Signatures électriques de la mesure d'une purge (bleu ciel), de l'étalon à 8 % d'azote (vert) et de l'étalon à 15 % d'azote (en violet).

### 2.6.3.2 Mesure de la teneur en azote par la tension

Une nouvelle méthode a été mise au point pour analyser la stratification modélisée par des éléments directement mesurables sur le banc. En particulier, l'impact de la stratification sur la tension est facilement quantifiable une fois les autres paramètres influant sur la tension maîtrisés ou connus. L'équation de la tension rappelée à la Section 2.6.2 montre que si les conditions locales sont correctement estimées (courant, pressions partielles d'hydrogène, d'oxygène et de vapeur et température) alors le gain en tension est directement attribuable à une augmentation de la surface active liée au terme  $\beta_3 T \ln\left(\frac{I}{S}\right)$  comme le montre l'équation (2.3) page 30. Comme les dégradations irréversibles sont négligeables à l'échelle de temps d'une purge, ce gain de surface active ne peut être attribué qu'à une purge d'azote et/ou d'eau liquide. Les conditions opératoires utilisées pour les essais minimisent l'absence d'eau liquide dans les canaux et rappelons que les travaux de Manokaran et al. [67] montrent par ailleurs la prédominance de l'azote dans la réduction de la surface active anodique par rapport à l'eau liquide. Ainsi, les gains

en tension mesurés lors des purges correspondent uniquement à la purge de l'azote. La section précédente sur l'humidité relative a démontré la pertinence du modèle concernant l'estimation des pressions (calage des pertes de charges) ainsi que de la fraction molaire de vapeur. Le courant mesuré est imposé en entrée du modèle et la température mesurée est appliquée de manière isotherme grâce à un fort débit de refroidissement simulé. Les gains de tension observés sur le modèle doivent donc aussi correspondre uniquement à la purge de l'azote. On cherche alors à montrer que les gains en tension entre modèle et expérience sont similaires pour prouver que la stratification d'azote est correctement estimée sur le modèle.

Le calcul de la saturation d'azote à partir de l'équation (2.3) aboutit pour les essais à des saturations allant de 15 % pour 40 A à 35 % à 100 A, tandis que le modèle donne des saturations de l'ordre de 20 à 25 %. Si l'ordre de grandeur de la saturation volumique est respecté, il semblerait donc que l'estimation ne soit pas suffisamment précise. Pour autant, les gains en tension observés sur le modèle par rapport aux mesures sur le banc sont semblables. Le profil de saturation pourrait en être responsable. En effet, écrire l'équation (2.3) revient à considérer le profil de stratification uniforme dans l'épaisseur du canal (bouchon d'azote), ce qui n'est pas nécessairement le cas. Ainsi pour une même saturation volumique d'azote, l'effet sur la surface active n'est pas forcément le même selon que l'azote est concentré sur la surface active ou au contraire sur la plaque bipolaire.

Si on obtient une saturation de l'ordre de 15 – 30 % en attendant 100 s avant de purger, alors on peut espérer une saturation d'azote de l'ordre de 5 – 10 % en attendant 30 s à conditions similaires, comme pour la mesure d'azote par chromatographie. Ceci laisse donc à penser que le mode opératoire de la mesure par chromatographie doit être revu.

### 2.6.4 Conclusion sur la comparaison modèle/banc

L'utilisation du banc d'essai Prospac 2 a permis de montrer la pertinence du modèle sur les points essentiels liés à l'observateur.

Les humidités relatives sont complexes à comparer entre le système et le modèle du fait des conditions de pression et température différentes à l'intérieur et à l'extérieur. La comparaison des fractions molaires de vapeur montre une bonne correspondance entrée/sortie du modèle avec les mesures, même si la qualité des mesures est fortement dépendante des mesures de températures faites à proximité des capteurs d'humidités. Des réserves sont cependant à formuler sur la modélisation du chargement en eau de la membrane, en particulier à fort courant, par le modèle MePHYSTO-FC lié à la non prise en compte de la géométrie dent/canal et l'utilisation du modèle en 1D et non en 2D.

La stratification d'azote n'a pas pu être validée directement par la mesure de la teneur en azote des purges, le protocole de mesure n'étant pas suffisamment abouti. Le recours à la comparaison des gains de tension a permis de valider l'ordre de grandeur du modèle de perméation d'azote, une fois la réponse électrochimique du modèle calé avec des données expérimentales. Le profil de stratification et son lien avec la perte de surface active doit être affiné pour espérer gagner en précision sur le calcul de la saturation d'azote résultant d'une baisse de tension.

La fidélité du modèle permet de renforcer les résultats obtenus en simulation, dans l'attente d'une validation expérimentale directe sur un banc dédié mieux instrumenté.

## 2.7 Conclusion

La description des mécanismes de dégradation réversibles et irréversibles a non seulement permis de faire le lien entre les conditions opératoires ou locales et ces dégradations, et a aussi renforcé le besoin de connaître certains états internes de la pile. L'état de l'art des méthodes de diagnostic, d'estimation, d'observation et de contrôle (local ou global) ont montré que la littérature ne répond que partiellement à la problématique évoquée au chapitre précédent. Sur cette base, une solution technique a été proposée qui consiste en un observateur pour estimer les états internes de la pile (quantité d'azote à l'anode, quantités d'eau dans les canaux, chargement en eau de la membrane), dont les données sont ensuite utilisées dans une loi de gestion pour générer des conditions opératoires adaptées pour minimiser les mécanismes de dégradations pris en compte. L'ensemble de ces travaux sera validé sur un modèle de simulation multi-physique dont la pertinence a pu être démontrée par comparaison avec des essais expérimentaux.





---

---

## CHAPITRE 3

---

# OBSERVATEURS D'ÉTAT : APPROCHE PAR LINÉARISATION ET APPROCHE NON-LINÉAIRE

Afin de pouvoir proposer une stratégie de gestion du système pile à combustible qui permette de minimiser les dégradations, nous avons vu au chapitre précédent l'intérêt de connaître les états internes suivants : humidité dans les canaux, hydratation de la membrane et saturation d'azote à l'anode. Ces états étant (très) difficilement mesurables directement au sein de la pile, la construction d'un observateur d'état prend tout son sens. Pour qu'un tel observateur soit embarqué sur un système industriel, il est nécessaire qu'il soit fiable et qu'il utilise des capteurs « usuels » (pression, température, courant, tension).

L'objectif de ce chapitre est donc de proposer un observateur qui satisfasse à ces contraintes. Pour cela, une structure d'observateur la plus simple possible sera proposée. L'observateur doit fournir des estimations suffisamment précises des états internes, quelles que soient les conditions opératoires et l'état de santé de la pile. Pour cela, deux approches sont proposées : tout d'abord une approche par linéarisation du système basée sur la théorie de Kalman, puis une approche non linéaire basée sur le *sliding mode*. Ces deux observateurs seront analysés en simulation grâce au modèle de simulation MePHYSTO-FC afin de cerner leurs limites respectives.

## 3.1 Structure de l'observateur et observabilité

L'objectif de cette section est d'expliquer la logique de conception de la structure d'observateur qui servira de base aux deux approches. Le choix du vecteur d'état et des vecteurs d'entrée et de sortie sera discuté pour garantir l'observabilité du système. Le modèle de conception ainsi obtenu sera ensuite analysé du point de vue de sa stabilité. Enfin, la faisabilité technique d'une des mesures utilisée dans la structure de l'observateur sera détaillée.

### 3.1.1 Observabilité locale d'un système non linéaire

L'observabilité du modèle est essentielle pour les performances d'un observateur d'état, puisque cela garantit la faisabilité de l'observation. C'est une notion structurelle, qui n'est donc pas liée à l'algorithme d'observation utilisé. L'observabilité locale d'un système non linéaire peut être vérifiée à partir du calcul des dérivées de Lie [38].

On considère un système non linéaire sous la forme :

$$\begin{cases} \dot{x} &= f(x, u) \\ y &= h(x) = [h_1(x) \dots h_m(x)]^T \end{cases}$$

avec  $x \in \mathbb{R}^n$ ,  $u \in \mathbb{R}^l$ ,  $y \in \mathbb{R}^m$ .

La dérivée de Lie de  $h$  par rapport à  $f$  est définie récursivement par la formule :

$$L_f^{(k)}(h) = \frac{\partial}{\partial x} \left[ L_f^{(k-1)}(h) \right] f \quad (3.1)$$

pour  $k \geq 1$  et avec

$$L_f^0(h) = h. \quad (3.2)$$

On définit alors la matrice d'observabilité basée sur les dérivées de Lie de la façon suivante :

$$O(x) = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} [L_f^0(h_1)](x) & \dots & \frac{\partial}{\partial x_n} [L_f^0(h_1)](x) \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial}{\partial x_1} [L_f^0(h_m)](x) & \dots & \frac{\partial}{\partial x_n} [L_f^0(h_m)](x) \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial}{\partial x_1} [L_f^{n-1}(h_1)](x) & \dots & \frac{\partial}{\partial x_n} [L_f^{n-1}(h_1)](x) \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial}{\partial x_1} [L_f^{n-1}(h_m)](x) & \dots & \frac{\partial}{\partial x_n} [L_f^{n-1}(h_m)](x) \end{bmatrix}. \quad (3.3)$$

Le système est dit *localement observable* en un point  $x$  si  $O(x)$  est de rang plein. Si  $O(x)$  est de rang plein pour tout  $x$  du domaine, alors il est localement observable partout. Kou et al. [54] propose une méthode, non mise en œuvre dans ces travaux, pour prouver l'observabilité *globale* de manière directe, au prix de développements mathématiques plus complexes.

### 3.1.2 Choix des variables d'état et modèle de conception de l'observateur

La structure de l'observateur doit permettre d'estimer les états d'intérêts (dans notre cas humidité dans les canaux, hydratation de la membrane et saturation d'azote à l'anode) tout en garantissant les performances de l'estimation, par la vérification de l'observabilité de la structure d'une part, et des critères de vitesse de convergence, de précision ou encore de robustesse.

Pour cela, on se donne le vecteur d'état suivant :

$$X = \begin{bmatrix} n_{N_2,a} \\ n_{H_2O,a} \\ n_{H_2O,c} \\ \lambda_m \\ n_{H_2,a} \end{bmatrix}. \quad (3.4)$$

Il contient les quatre états d'intérêt : la quantité d'azote à l'anode  $n_{N_2,a}$ , les quantités d'eau dans les canaux  $n_{H_2O,a}$  et  $n_{H_2O,c}$  (desquelles on peut déduire les humidités relatives), ainsi que le chargement en eau de la membrane  $\lambda_m$ . Un cinquième état, la quantité d'hydrogène à l'anode  $n_{H_2,a}$  est ajouté pour satisfaire l'observabilité par le biais des mesures utilisées qui seront détaillées par la suite. Le modèle dynamique de ces variables d'état s'obtient par bilan de matière.

En effet la dynamique de l'azote s'obtient en faisant un bilan de matière sur le canal anodique :

$$\dot{n}_{N_2,a}(t) = K_{N_2}(\lambda_m(t), T) \left( X_{N_2,air} P_c - \frac{n_{N_2,a}(t) RT}{V_a} \right) - F_{N_2,p} Q_{ao} \quad (3.5)$$

avec

$X_{N_2,air}$  la fraction volumique d'azote dans l'air entrant,

$V_a$  le volume des canaux anodiques ( $m^3$ ),

$F_{N_2,p}$  le flux d'azote qui est évacué lors d'une purge ( $mol \cdot s^{-1}$ ),

$Q_{ao}$  la commande booléenne de la vanne de purge

et  $K_{N_2}$  la perméation de l'azote à travers la membrane décrite par l'équation (2.13) page 62 que l'on rappelle ici :

$$K_{N_2}(\lambda_m, T) = \alpha_{N_2} (0.0295 + 1.21f_v - 1.93f_v^2) \cdot 10^{-14} \exp \left[ \frac{E_{N_2}}{R} \left( \frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

avec

$$f_v = \frac{\lambda_m V_w}{V_{mb} + \lambda_m V_w}.$$

On voit ainsi que la dynamique de l'azote à l'anode s'exprime en fonction d'un seul état interne non mesurable : le chargement en eau de la membrane  $\lambda_m$ .

De même, les dynamiques des quantités d'eau dans les canaux et du chargement en eau de la membrane s'obtiennent par bilan de matière sur les canaux concernés :

$$\dot{n}_{H_2O,a}(t) = F_{d,a}(\lambda_m(t), n_{H_2O,a}(t), T) - F_{eo}(\lambda_m(t), I) - F_{H_2O,p} Q_{ao} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \dot{n}_{H_2O,c}(t) &= F_{d,c}(\lambda_m(t), n_{H_2O,c}(t), T) + F_{eo}(\lambda_m(t), I) + \frac{I}{2F} \\ &+ F_{in}(Hr_{c,in}, St_{O_2}, I, T, P_c) - F_{out}(n_{H_2O,c}(t), St_{O_2}, I, T, P_c) \end{aligned} \quad (3.7)$$

et

$$\dot{\lambda}_m(t) = \frac{EW}{\rho_{dry} e_m S} [-F_{d,a}(\lambda_m(t), n_{H_2O,a}(t), T) - F_{d,c}(\lambda_m(t), n_{H_2O,c}(t), T)] \quad (3.8)$$

avec

$F_{H_2O,p}$  la quantité d'eau qui est évacuée lors d'une purge ( $mol \cdot s^{-1}$ ),

$F_{d,a}$  et  $F_{d,c}$  les flux de diffusion de l'eau de la membrane vers l'anode et la cathode respectivement ( $mol \cdot s^{-1}$ )<sup>1</sup>,

$F_{eo}$  le flux d'electro-osmose ( $mol \cdot s^{-1}$ ),

$F_{in}$  et  $F_{out}$  les débits d'entrée et de sortie d'eau à la cathode sous l'effet de l'entrée et de la sortie de l'air humide ( $mol \cdot s^{-1}$ ),

$St_{O_2}$  la stœchiométrie de l'oxygène,

$Hr_{c,in}$  l'humidité relative en entrée cathode (%).

---

1. Les équations des flux de diffusion et d'electro-osmose sont détaillées en annexe de Robin et al. [84].

On aboutit alors au système dynamique suivant :

$$\begin{cases}
 \dot{n}_{N_2,a}(t) &= K_{N_2}(\lambda_m(t), T) \left( X_{N_2,air} P_c - \frac{n_{N_2,a}(t)RT}{V_a} \right) - F_{N_2,p} Q_{ao} \\
 \dot{n}_{H_2O,a}(t) &= F_{d,a}(\lambda_m(t), n_{H_2O,a}(t), T) - F_{eo}(\lambda_m(t), I) - F_{H_2O,p} Q_{ao} \\
 \dot{n}_{H_2O,c}(t) &= F_{d,c}(\lambda_m(t), n_{H_2O,c}(t), T) + F_{eo}(\lambda_m(t), I) + \frac{I}{2F} \\
 &\quad + F_{in}(Hr_{c,in}, St_{O_2}, I, T, P_c) - F_{out}(n_{H_2O,c}(t), St_{O_2}, I, T, P_c) \\
 \dot{\lambda}_m(t) &= \frac{EW}{\rho_{dry} \cdot e_m \cdot S} [-F_{d,a}(\lambda_m(t), n_{H_2O,a}(t), T) - F_{d,c}(\lambda_m(t), n_{H_2O,c}(t), T)] \\
 \dot{n}_{H_2,a}(t) &= F_{in,H_2}(n_{H_2,a}(t), n_{N_2,a}(t), n_{H_2O,a}(t), T) - \frac{I}{2F} - F_{H_2,p} Q_{ao}.
 \end{cases} \tag{3.9}$$

Le vecteur d'entrée  $U$  de l'observateur est composé d'une partie commande, avec la commande booléenne de la purge  $Q_{ao}$ , et d'une partie perturbation avec le courant du stack  $I$ , la température de la pile  $T$  et la pression cathodique  $P_c$ . L'ensemble de ces entrées intervient dans les équations du modèle précédent, et les valeurs de ces grandeurs sont susceptibles de varier au cours du temps. En revanche, on considère constantes l'humidité relative à l'entrée cathode et la stœchiométrie de l'oxygène. Nous verrons plus loin lors des tests de robustesse de l'observateur que cette hypothèse n'est pas pénalisante. Le vecteur d'entrées s'écrit alors sous la forme :

$$U = \begin{bmatrix} Q_{ao} \\ I \\ T \\ P_c \end{bmatrix}. \tag{3.10}$$

Le vecteur de mesures  $Y$  est choisi le plus simple possible afin de pouvoir utiliser l'observateur sur des piles à combustible peu coûteuses. C'est pourquoi l'usage de capteurs d'humidités n'a pas été retenu. Il faut alors chercher parmi les mesures usuelles disponibles sur un système pile à combustible celles qui ne sont pas déjà utilisées dans  $U$  et qui pourraient donc être utilisées dans  $Y$ . Il reste ainsi la tension, la pression anodique et les mesures de débits. La mesure directe de la tension ne permet pas de remonter aux vecteurs d'états simplement, car son expression dépend de nombreux paramètres de la pile, dont l'estimation compliquerait excessivement l'observateur envisagé ici. En revanche il est possible de déduire des mesures de tension et de courant la résistance de la membrane, qui est liée au chargement en eau par l'équation (2.5) page 32 :

$$R_m = \frac{e_m}{S\sigma} = \frac{e_m}{S(33,75\lambda_m - 21,41)} \exp\left(\frac{1268}{T}\right).$$

La méthode de mesure de la résistance membrane est détaillée dans la Section 3.1.3. Cette mesure n'est cependant pas suffisante pour garantir l'observabilité locale du système au sens des dérivées de Lie telle que présentée dans la Section 3.1.1. Il faut donc rajouter la pression anodique qui est la plus facilement exploitable. La pression anodique est liée aux quantités de matière à l'anode par la relation des gaz parfaits :

$$P_a = \frac{RT}{V_a} (n_{H_2,a} + n_{H_2O,a} + n_{N_2,a}). \quad (3.11)$$

C'est l'utilisation de cette pression à l'anode qui a conduit à ajouter un cinquième état à ce modèle d'observateur : la quantité d'hydrogène à l'anode. On aboutit alors au vecteur de mesure suivant :

$$Y = \begin{bmatrix} R_m \\ P_a \end{bmatrix}. \quad (3.12)$$

Quelques précisions sur les hypothèses sont nécessaires. Tout d'abord, le volume considéré ici pour les calculs des quantités de matière est le volume complet des canaux et de l'AME. On suppose ainsi que les espèces sont réparties de manière homogène dans ce volume. Cette hypothèse est simplificatrice puisque la physique et la géométrie engendrent des hétérogénéités. En particulier, la quantité d'eau liquide sera très mal estimée car c'est un phénomène hétérogène entre l'entrée et la sortie des canaux. Cependant, l'approche avec un volume unique permet d'obtenir avec une précision acceptable les variables qui nous intéressent avec un temps de calcul réduit. L'autre hypothèse utilisée est l'homogénéité de la température dans le cœur de pile qui est aussi simplificatrice pour la même raison que précédemment.

De plus, l'ensemble de ces équations n'est valable que pour une seule cellule. Il est possible de rajouter le nombre de cellules en paramètre pour simuler un *stack* complet. Comme on ne tient pas compte des effets de bord du *stack* dans le modèle, et que l'on s'intéresse à des saturations volumiques, il est tout à fait possible d'appliquer l'algorithme mono-cellule à un *stack* complet en faisant une simple mise à l'échelle.

L'ensemble des vecteurs d'état estimés et d'entrée/sortie de l'observateur est repris dans la Figure 3.1. A partir de cette structure d'observation, il est possible de montrer que l'on vérifie la condition d'observabilité algébriquement, ce qui nous amène à conclure que cette structure est *localement observable* en tout point.

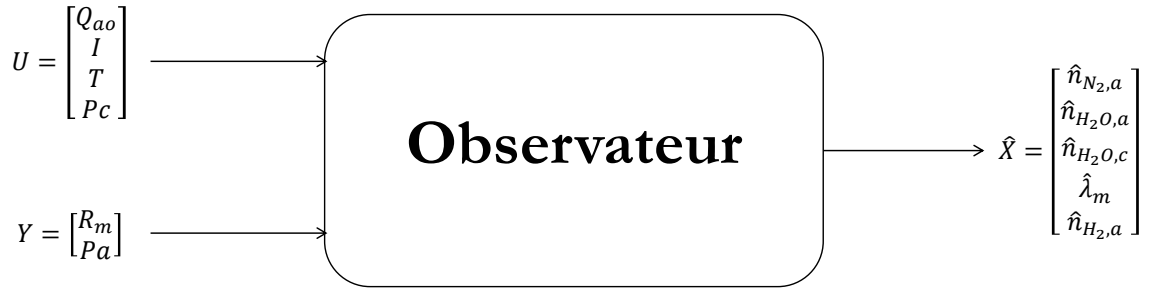


FIGURE 3.1 – Structure entrée/sortie de l'observateur.

### 3.1.3 Mesure de la résistance ohmique de la membrane

La mesure de la résistance de la membrane n'est pas une mesure directe et n'est en général pas utilisée dans les algorithmes d'observations. Cette section a pour but d'expliquer le principe de la mesure ainsi que la précision attendue.

La résistance ohmique de la membrane  $R_m$  (résistance protonique) est liée au courant et à la tension par l'équation (1.5) page 16 que l'on rappelle ici :

$$U_{cell} = E_{rev} + \eta_{act} - (R_m + R_e) I.$$

La résistance de la couche active est a priori uniquement liée à sa géométrie et les matériaux la constituant, elle est donc supposée connue. On suppose qu'il n'y a pas de modification de la résistance de contact liée à la corrosion des plaques bipolaires. L'idée de la mesure est d'utiliser le fait que le courant va varier bien plus rapidement suite à une sollicitation que les espèces présentes au sein de la pile, qui déterminent en grande partie la valeur des termes  $E_{rev}$  et  $\eta_{act}$ . En générant des oscillations de courant à fréquence suffisamment élevée pour que le potentiel électrochimique  $E_{rev}$  et la surtension d'activation  $\eta_{act}$  soient constants, alors les oscillations induites sur la tension sont directement proportionnelles à la résistance totale. Formellement on a, pour  $t_2 - t_1$  suffisamment petit :

$$U(t_2) - U(t_1) \simeq (R_e + R_m) (I(t_1) - I(t_2)). \quad (3.13)$$

Ainsi la résistance totale se déduit linéairement des mesures de courant et de tension. Il faut alors connaître la résistance électrique  $R_e$  du reste de la cellule (constante) pour en déduire la résistance ohmique de la membrane  $R_m$ .



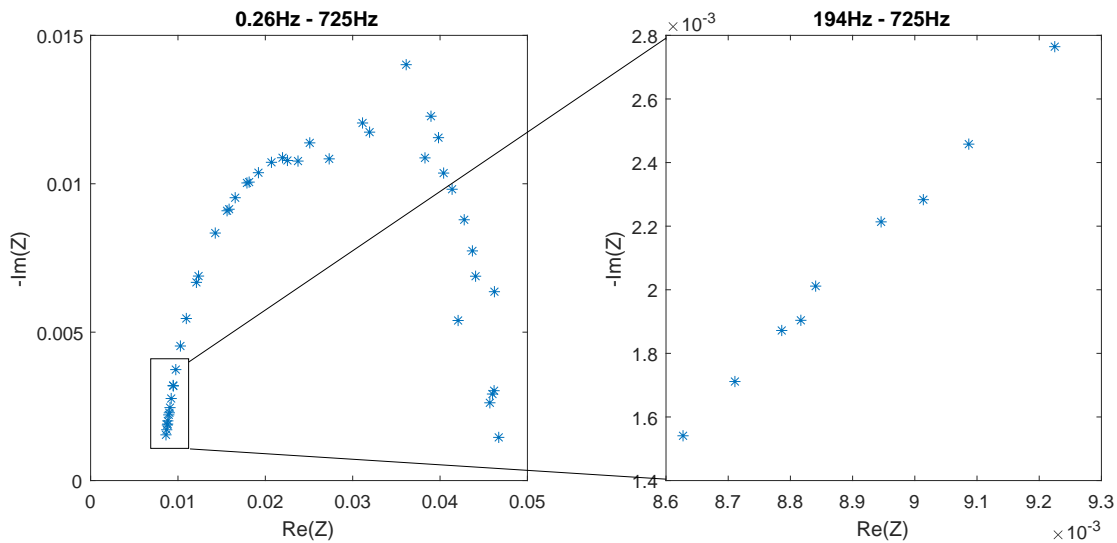


FIGURE 3.2 – Exemple de spectre d'impédance électrochimique expérimental.

Le choix de la fréquence d'oscillation doit se faire en fonction du spectre d'impédance électrochimique de la pile considérée. Idéalement une fréquence de l'ordre du kHz donnera de bons résultats, même si quelques centaines de Hz peuvent suffire comme première approximation, comme on peut le voir sur la Figure 3.2. Celle-ci représente en effet l'impédance complexe de la pile dans un diagramme de Nyquist. Un balayage en fréquence sur le courant est réalisé pour permettre d'isoler des caractéristiques électriques de la pile. En particulier la résistance électrique globale est obtenue lorsque  $Im(Z) = 0$  et dans cette région du spectre, la précision de la fréquence choisie pour la mesure influe peu sur la mesure de résistance.

En pratique, les oscillations de courant d'un convertisseur DC/DC dues au hachage peuvent être utilisées, comme dans les travaux de Hinaje et al. [39]. D'autres méthodes sont proposées dans Cooper and Smith [21], elles atteignent toutes au moins 3,5 % de précision. L'obtention de cette mesure est admise pour les travaux présentés ici. Cette donnée est déjà calculée dans le modèle MePHYSTO-FC.

### 3.1.4 Analyse du modèle en fonction des conditions opératoires

Une étude de stabilité du modèle sans les termes de purge a été réalisée pour analyser le modèle de l'observateur pour l'ensemble des jeux de conditions opératoires, et en particulier pour les combinaisons extrêmes des paramètres. L'ensemble des conditions opératoires est balayé selon la Table 3.1. Pour l'ensemble du domaine de fonctionnement, le point d'équilibre du modèle de l'observateur a été calculé numériquement sur le modèle

Paramètre	Min	Max	Pas
Température (K)	323	368	5
Densité de courant (A/cm <sup>2</sup> )	0	1	0.1
Stœchiométrie O <sub>2</sub>	1	3	0.1
Humidité relative cathode (%)	10	90	5
Pression pile (bars)	1	2.5	0.5

Tableau 3.1 – Domaine de fonctionnement du système pile à combustible pour l'étude de stabilité du modèle de l'observateur.

Variable d'état	Ordre de grandeur de l'équilibre
$n_{N_2,a}$ (mol)	$10^{-4}$
$n_{H_2O,a}$ (mol)	$10^{-4}$
$n_{H_2O,c}$ (mol)	$10^{-4}$
$\lambda_m$	1
$n_{H_2,a}$ (mol)	$10^{-4}$

Tableau 3.2 – Ordre de grandeur des points d'équilibre du modèle de l'observateur.

(3.9) à chaque pas, ainsi que la matrice jacobienne à ce point afin de pouvoir analyser la stabilité de l'équilibre.

### 3.1.4.1 Points d'équilibre

L'ordre de grandeur des points d'équilibre de chaque état est donné dans la Table 3.2. On peut noter que l'ordre de grandeur du point d'équilibre de l'ensemble des gaz est commun et correspond à l'ordre de grandeur de la quantité de matière nécessaire pour remplir complètement de gaz les canaux pour les pressions et températures considérées. Il faut donc affiner l'analyse et en particulier la distribution des points d'équilibre pour différentes valeurs de température. Une partie des résultats est présentée dans la Figure 3.3 pour trois températures différentes (323 K, 343 K et 368 K). On remarque ainsi que la quantité d'eau à l'équilibre est directement liée à la température de la pile, ce qui peut être un levier supplémentaire pour agir sur les noyages et les assèchements. Cette observation a pu être validée sur le modèle MePHYSTO-FC en faisant varier uniquement la température comme le montre la Figure 3.4. L'analyse de l'influence des autres conditions opératoires sur l'équilibre n'a pas permis d'aboutir à des effets aussi significatifs. On peut cependant noter que le chargement en eau de la membrane semble principalement s'équilibrer entre 12 et 14, ce qui correspond à une membrane saturée en vapeur d'eau. Une étude plus spécifique, locale, par des mesures et en simulation, permettrait de mieux comprendre ce phénomène.

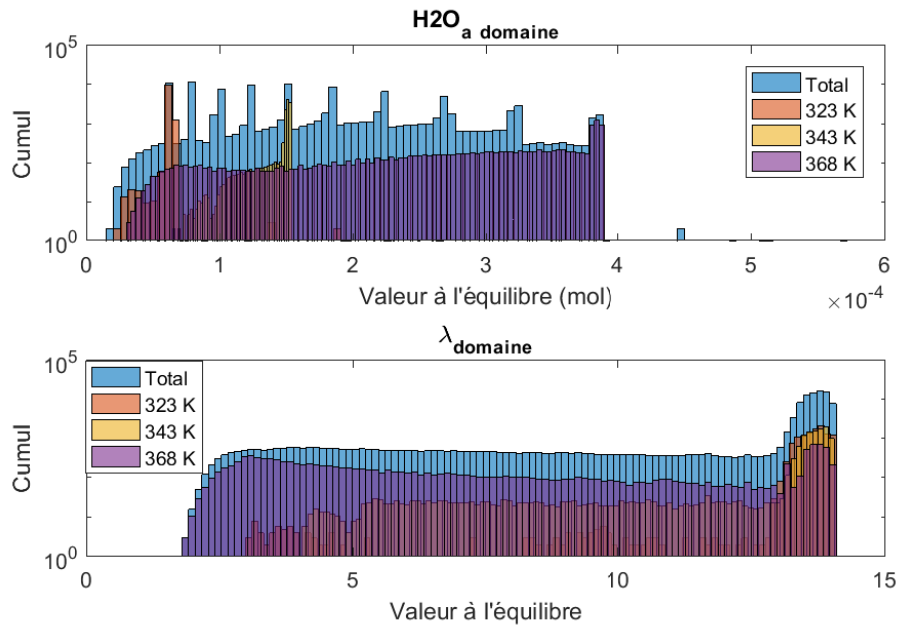


FIGURE 3.3 – Histogramme des valeurs à l'équilibre de la quantité d'eau à l'anode et du chargement en eau de la membrane pour différentes températures de pile.

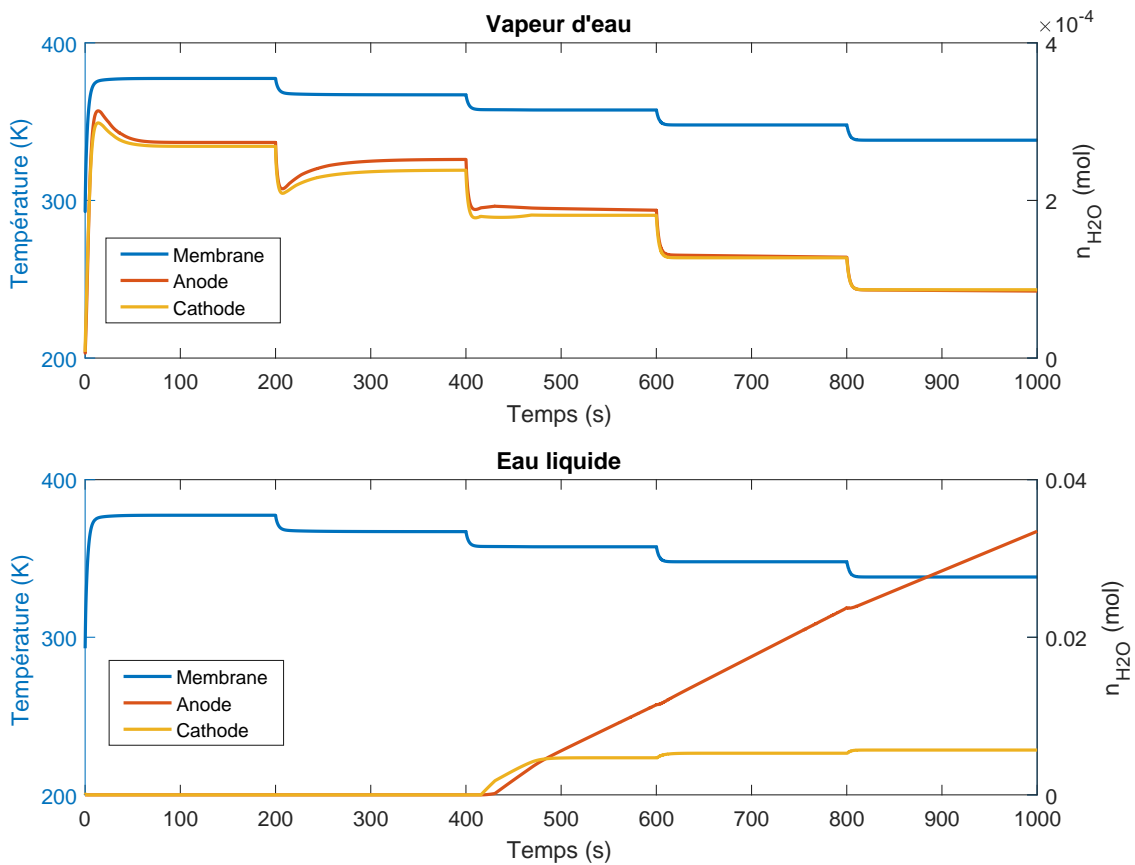


FIGURE 3.4 – Évolution de la quantité de matière d'eau dans les canaux en fonction de la température de pile. Résultats obtenus avec le modèle MePHYSTO-FC.

### 3.1.4.2 Valeurs propres et stabilité

La résolution numérique de l'équilibre nous donne aussi la matrice jacobienne à chaque point. Il est alors possible d'analyser la stabilité de ces points d'équilibre en étudiant les valeurs propres et vecteurs propres des matrices jacobiennes.

Parmi l'ensemble des valeurs propres strictement négatives, quatre des valeurs propres ont en valeur absolue un ordre de grandeur de 100 à 1000 et une seule se situe autour de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  comme le montre la Figure 3.5. L'analyse des vecteurs propres associés montre que c'est la seule valeur propre pour laquelle le vecteur propre s'exprime de manière significative en fonction de la quantité d'azote à l'anode. On peut donc en conclure que cet état se stabilise beaucoup moins vite que les quatre autres du fait des 4 à 6 ordres de grandeur de différence.

L'étude a aussi mis en évidence la présence de points instables, pour lesquels l'une au moins des valeurs propres est positive. Ces points instables représentent 22 % du total des points d'équilibre calculés et leur analyse est particulièrement complexe. En effet, l'expression des vecteurs propres est différente pour chaque point d'équilibre et il n'apparaît pas forcément de tendance marquée. De plus, pour un système non linéaire, il peut exister plusieurs points d'équilibre pour un même jeu de conditions opératoires. Il n'est donc pas possible de conclure sur la stabilité du modèle par cette étude.

Néanmoins, la variabilité d'un facteur 10 entre les valeurs propres stables laisse à penser que la dynamique des états associés peut aussi varier d'un facteur 10. Le couplage entre les états et les vecteurs propres ne permet pas une analyse directe avec les valeurs propres. Le modèle MePHYSTO-FC a donc été utilisé pour vérifier cette hypothèse. Des simulations ont été menées en utilisant le principe mis en évidence dans la section précédente qui est qu'une modification de la température induit une modification de l'équilibre de l'eau. Des conditions opératoires différentes vont donc être appliquées pour un même échelon de température afin de voir la dynamique de l'eau pendant ce changement d'équilibre. Les deux premières simulations sont réalisées à 10 % et 90 % d'humidité relative (Figure 3.6) et les deux secondes à 1.5 bar et 2.5 bar (Figure 3.7), toutes les autres conditions opératoires non évoquées restant constantes. On voit ainsi qu'à humidité et pression élevée, le temps de réponse de l'eau est bien plus court qu'à humidité et pression faible respectivement. Cette observation est particulièrement utile pour la suite des travaux et le réglage des observateurs car cela signifie donc que les temps de réponse des états et la dynamique du modèle peut varier d'un facteur 10 dans le domaine de fonctionnement envisagé.

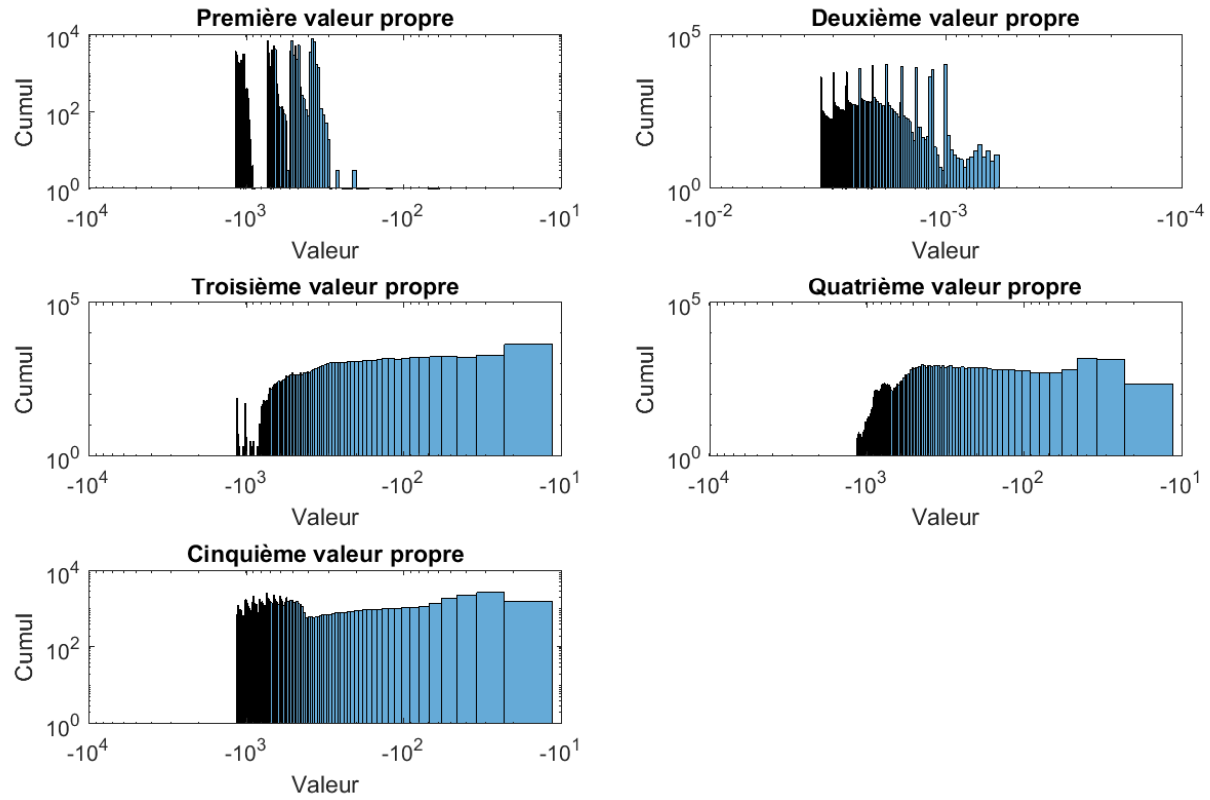


FIGURE 3.5 – Distribution des valeurs propres strictement négatives.

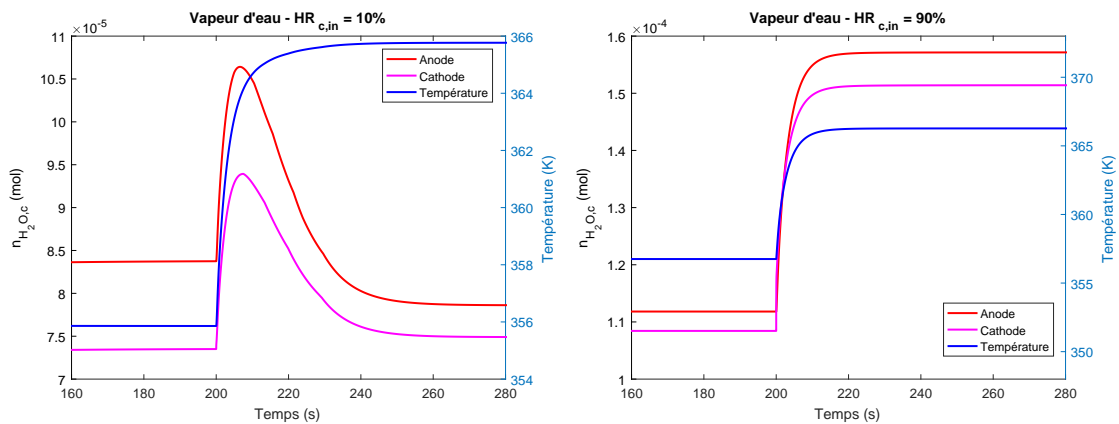


FIGURE 3.6 – Étude de la dynamique de l'eau pour deux conditions d'humidité différentes : 10 % à gauche et 90 % à droite.

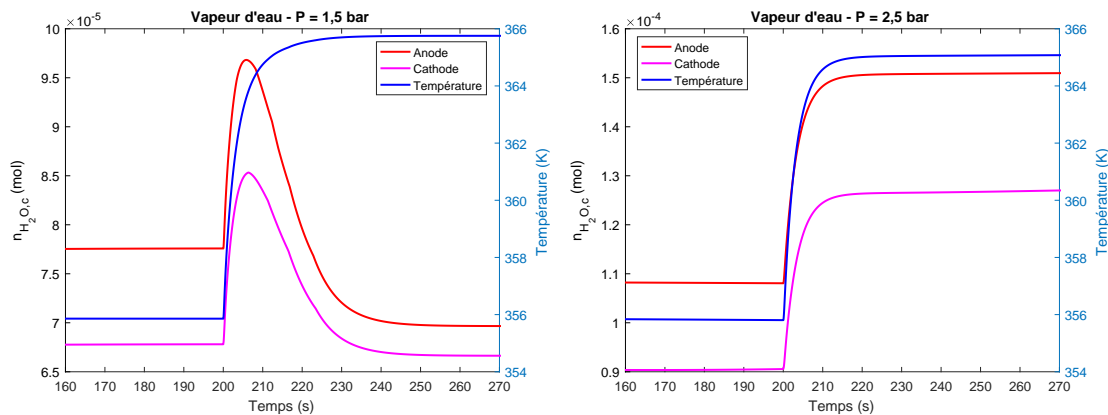


FIGURE 3.7 – Étude de la dynamique de l'eau pour deux conditions de pression différentes : 1.5 bars à gauche et 2.5 bars à droite.

### 3.1.5 Conclusion sur le modèle d'observateur

Une structure d'observateur a pu être proposée pour estimer les paramètres d'intérêts évoqués dans le Chapitre 2 suite à l'analyse des dégradations et de l'état de l'art. Cette structure vérifie la condition d'observabilité locale présentée en début de section. La faisabilité et la précision de la mesure de la résistance membrane ont été montrées pour justifier l'intérêt de son utilisation. L'analyse de l'équilibre du modèle a permis de mettre en évidence le lien entre la quantité d'eau à l'équilibre et la température de la pile. Même si la stabilité du modèle n'a pas pu être prouvée, il a été montré que la dynamique de l'eau pouvait varier d'un facteur 10 selon les conditions opératoires appliquées à la pile.

Deux observateurs vont maintenant être présentés sur la base de cette structure observable : l'un basé sur une approche linéaire avec la théorie de Kalman, l'autre sur une approche non linéaire basée sur le *sliding mode*. Pour chacun d'eux, le principe de l'algorithme est rappelé puis le réglage adopté pour ces travaux est décrit. L'observateur est alors testé avec le modèle de simulation MePHYSTO-FC pour en étudier ses performances et ses limites.

## 3.2 Approche par linéarisation : Unscented Kalman Filter

### 3.2.1 Algorithme

Un premier observateur a été développé à partir de la théorie de Kalman. Cette méthode a été retenue pour représenter une référence largement utilisée dans le monde de

l'industrie, facilement implémentable et linéaire. Le filtre de Kalman originel est linéaire et est composé de deux phases : prédiction et mise à jour. Lors de la phase de prédiction, le nouveau vecteur d'état est calculé à partir du vecteur d'état précédent et du modèle du système. Lors de la mise à jour, cette prédiction est corrigée en fonction des mesures (bruitées) faites sur le système à l'aide du gain de Kalman, qui minimise l'erreur quadratique moyenne d'estimation. Le réglage de cet algorithme se fait au niveau de la pondération entre modèle et mesure. On peut ainsi favoriser la mesure ou le modèle selon ce qui est le plus précis/le moins bruité.

Il est possible d'utiliser la version *étendue* du filtre de Kalman pour un système non linéaire qui s'écrit sous la forme :

$$\mathbf{x}_k = f(\mathbf{x}_{k-1}, \mathbf{u}_k) + \mathbf{w}_k \quad (3.14)$$

$$\mathbf{z}_k = h(\mathbf{x}_k) + \mathbf{v}_k \quad (3.15)$$

Les deux phases de l'algorithme du filtre de Kalman étendu (EKF pour Extended Kalman Filter) sont définies de la manière suivante :

### Prédiction

$$\hat{\mathbf{x}}_{k|k-1} = f(\hat{\mathbf{x}}_{k|k-1}, \mathbf{u}_k) \quad (3.16)$$

$$\mathbf{P}_{k|k-1} = \mathbf{F}_k \mathbf{P}_{k|k-1} \mathbf{F}_k^T + \mathbf{Q}_k \quad (3.17)$$

### Mise à jour

$$\tilde{\mathbf{y}}_k = \mathbf{z}_k - h(\hat{\mathbf{x}}_{k|k-1}) \quad (3.18)$$

$$\mathbf{S}_k = \mathbf{R}_k + \mathbf{H}_k \mathbf{P}_{k|k-1} \mathbf{H}_k^T \quad (3.19)$$

$$\mathbf{K}_k = \mathbf{P}_{k|k-1} \mathbf{H}_k^T \mathbf{S}_k^{-1} \quad (3.20)$$

$$\hat{\mathbf{x}}_{k|k} = \hat{\mathbf{x}}_{k|k-1} + \mathbf{K}_k \tilde{\mathbf{y}}_k \quad (3.21)$$

$$\mathbf{P}_{k|k} = (\mathbf{I} - \mathbf{K}_k \mathbf{H}_k) \mathbf{P}_{k|k-1} \quad (3.22)$$

avec à l'instant  $k$

$\hat{\mathbf{x}}_{k|k-1}$  le vecteur d'état prédit et  $\hat{\mathbf{x}}_{k|k}$  le vecteur d'état mis à jour,

$\mathbf{P}_{k|k-1}$  et  $\mathbf{P}_{k|k}$  les matrices de covariance respectives de  $\hat{\mathbf{x}}_{k|k-1}$  et  $\hat{\mathbf{x}}_{k|k}$ ,

$\mathbf{F}_k$  et  $\mathbf{H}_k$  les matrices jacobiniennes respectives des fonctions  $f$  et  $h$ ,

$\mathbf{Q}_k$  et  $\mathbf{R}_k$  les matrices de covariance respectives du bruit de process  $w$  et du bruit de mesure  $v$ ,

$\mathbf{K}_k$  le gain de Kalman.

L'équation (3.16) est le calcul du vecteur d'état prédit par le modèle, tandis que (3.17) calcule la matrice de covariance de l'estimation en prenant en compte la matrice de covariance du bruit de modèle fixée par l'utilisateur ( $\mathbf{Q}_k$ ). Ce paramètre est la pondération du modèle. On calcule ensuite lors de la phase de mise à jour l'erreur entre la sortie mesurée et la sortie prédite par le modèle (3.18) puis le gain de Kalman ((3.19) et (3.20)) où intervient la matrice de covariance du bruit de mesure  $\mathbf{R}_k$  (pondération de la mesure). On corrige ensuite le vecteur d'état et la matrice de covariance de l'estimation prédits à la phase précédente en fonction du gain de Kalman et de l'erreur de mesure ((3.21) et (3.22)).

Cette version du filtre de Kalman, EKF (Extended Kalman Filter), s'appuie sur une linéarisation du modèle autour du point courant et peut donc se révéler insuffisante si les non linéarités du modèle sont trop fortes, comme c'est le cas pour la fonction  $f$  correspondant au modèle (3.9) de l'observateur utilisé, ou bien si l'état initial  $\hat{x}_{ini}$  est mal connu. Il faut alors se tourner vers un filtre de Kalman *unscented* (UKF).

Le filtre de Kalman *unscented* utilise la transformée *unscented* présentée en détails dans Julier and Uhlmann [47] et dont nous rappelons ici les principes. L'idée de cette transformée est de créer un nuage de points avec une répartition statistique basée sur l'état courant  $\hat{\mathbf{x}}_{k-1|k-1}$  et sa covariance  $\mathbf{P}_{k-1|k-1}$ , de calculer l'image de ces points par la fonction  $f$  et de reconstruire l'état prédit  $\hat{\mathbf{x}}_{k|k-1}$  et sa covariance  $\mathbf{P}_{k|k-1}$  à partir du nuage de points image. On a alors une approximation de la distribution statistique des points avec la véritable fonction non-linéaire plutôt qu'une approximation de la fonction non-linéaire par les jacobiennes. Le principe de cette transformée est illustré par la Figure 3.8.

Pour la structure de l'observateur développé, il apparait que la phase de prédiction doit être réalisée avec la méthode UKF à cause des non linéarités présentes dans le modèle et de la complexité des jacobiennes résultantes. Dans la phase de mise à jour, les non linéarités sont moins marquées et la matrice jacobienne  $\mathbf{H}_k$  approxime de manière correcte le comportement du système autour du point d'équilibre, on peut donc faire le calcul à l'aide de la méthode EKF. On retiendra donc l'algorithme suivant pour le premier observateur, dont la phase de prédiction est basée sur la méthode UKF et la phase de mise à jour sur la méthode EKF. La phase de prédiction (UKF), présentée ici de manière continue, sera cependant discrétisée au premier ordre lors de l'implémentation de l'algorithme.



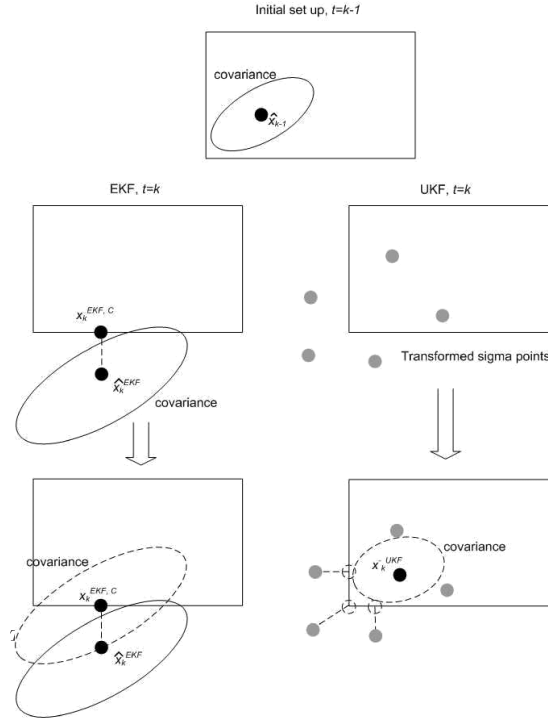


FIGURE 3.8 – Illustration de la transformation *unscented* [49].

### Prédiction (UKF)

$$\boldsymbol{\sigma}_{k-1} = \left[ \hat{\mathbf{x}}_{k-1|k-1} \quad \hat{\mathbf{x}}_{k-1|k-1} + \gamma \sqrt{\mathbf{P}_{k-1|k-1}} \quad \hat{\mathbf{x}}_{k-1|k-1} - \gamma \sqrt{\mathbf{P}_{k-1|k-1}} \right] \quad (3.23)$$

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{k-1} = f(\boldsymbol{\sigma}_{k-1}, \mathbf{u}_k) \quad (3.24)$$

$$\hat{\mathbf{x}}_{k|k-1} = \sum_{i=0}^{2L} W_i^{(m)} \hat{\boldsymbol{\sigma}}_{i|k-1} \quad (3.25)$$

$$\mathbf{P}_{k|k-1} = \sum_{i=0}^{2L} W_i^{(c)} (\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{i|k-1} - \hat{\mathbf{x}}_{k|k-1}) (\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{i|k-1} - \hat{\mathbf{x}}_{k|k-1})^T + \mathbf{Q}_k \quad (3.26)$$

### Mise à jour (EKF)

$$\tilde{\mathbf{y}}_k = \mathbf{z}_k - h(\hat{\mathbf{x}}_{k|k-1}) \quad (3.27)$$

$$\mathbf{S}_k = \mathbf{H}_k \mathbf{P}_{k|k-1} \mathbf{H}_k^T + \mathbf{R}_k \quad (3.28)$$

$$\mathbf{K}_k = \mathbf{P}_{k|k-1} \mathbf{H}_k^T \mathbf{S}_k^{-1} \quad (3.29)$$

$$\hat{\mathbf{x}}_{k|k} = \hat{\mathbf{x}}_{k|k-1} + \mathbf{K}_k \tilde{\mathbf{y}}_k \quad (3.30)$$

$$\mathbf{P}_{k|k} = (\mathbf{I} - \mathbf{K}_k \mathbf{H}_k) \mathbf{P}_{k|k-1} \quad (3.31)$$

où  $\gamma$ ,  $W_i^{(m)}$  et  $W_i^{(c)}$  sont les paramètres de réglage de la distribution des points sigma donnés par :

$$W_0^{(m)} = \frac{\kappa}{n + \kappa} \quad (3.32)$$

$$W_0^{(c)} = \frac{\kappa}{n + \kappa} + (1 - \alpha^2 + \beta) \quad (3.33)$$

$$W_i^{(m)} = W_i^{(c)} = \frac{1}{2(n + \kappa)} \quad i = 1, 2, \dots, 2n \quad (3.34)$$

avec  $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $\beta$  des paramètres de réglage de la distribution de points.

En plus de ces trois paramètres ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\kappa$ ), le réglage de l'observateur se fait via le choix des deux matrices  $\mathbf{Q}_k$  et  $\mathbf{R}_k$ .  $\mathbf{R}_k$  est choisie classiquement selon le bruit de mesure attendu fonction des caractéristiques des capteurs. La matrice  $\mathbf{Q}_k$  est alors ajustée en fonction de  $\mathbf{R}_k$  pour obtenir la convergence de l'algorithme. La vitesse de convergence n'entre pas dans les critères de réglages initiaux dans la mesure où l'objectif premier est d'obtenir une estimation correcte des états avant de s'intéresser à la vitesse de convergence de l'algorithme. Ce point sera discuté dans la suite.

Il est à noter que l'algorithme ainsi formulé s'éloigne de la formulation linéaire du filtre de Kalman originel. Cependant, la méthode est intrinsèquement linéaire et le calcul du gain de Kalman se base toujours sur la linéarisation de la fonction  $h$ . Par abus de langage, l'algorithme sera appelé UKF, malgré la phase de mise à jour qui est opérée selon la méthode du filtre de Kalman étendu (EKF).

### 3.2.2 Performances

Les performances de ce premier observateur sont évaluées en simulation grâce à l'outil MePHYSTO-FC. Le cycle WLTC décrit au Chapitre 1 fournit la consigne en courant au stack. Une première validation est faite pour des conditions opératoires constantes, et en particulier le couple pression/température. Les conditions opératoires retenues sont précisées dans le Tableau 3.3. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3.9. Une transformation a été réalisée pour les états 1 à 3 ( $n_{N_2,a}$ ,  $n_{H_2O,a}$  et  $n_{H_2O,c}$ ) et sont donc présentés la saturation d'azote à l'anode et les humidités relatives dans les canaux plutôt que les quantités de matières associées. La saturation d'azote à l'anode est obtenue par l'équation suivante :

$$s_{N_2,a} = \frac{n_{N_2,a}}{n_{N_2,a} + n_{H_2,a}} \quad (3.35)$$

et les humidités relatives par l'équation :

$$HR_i = 100 \frac{X_{vap,i} P_i}{P_{sat}(T)} = 100 \frac{n_{H_2O,i} RT}{V_i P_{sat}(T)}. \quad (3.36)$$

Condition opératoire	Valeur
Pression anodique	1.5 bars
Pression cathodique	1.5 bars
Température de refroidissement	353 K
Humidité relative d'entrée anode	0 %
Humidité relative d'entrée cathode	50 %
Stœchiométrie $H_2$	1
Stœchiométrie $O_2$	1.8

Tableau 3.3 – Conditions opératoires pour les essais statiques.

Le fonctionnement de la purge est basé sur la donnée de saturation d'azote fournie par l'observateur : lorsque la saturation estimée atteint 12 % (valeur arbitraire), la purge est déclenchée. Cette stratégie de purge sera détaillée au chapitre suivant.

La pression et la température sont supposées constantes dans un premier temps afin d'éviter des variations de dynamique de l'eau comme évoqué à la Section 3.1.4.2.

Le réglage des matrices  $\mathbf{Q}_k$  et  $\mathbf{R}_k$  est le point critique de la mise en œuvre des filtres de Kalman, comme il a été évoqué précédemment. Pour la mise en œuvre de l'observateur, la matrice  $\mathbf{R}_k$  a été choisie diagonale, chaque terme correspondant à la variance de la mesure attendue sur un système réel. On aboutit ainsi à, pour tout  $k \in \mathbb{N}$  :

$$\mathbf{R}_k = \mathbf{R}_0 = \begin{bmatrix} 10^{-10} & 0 \\ 0 & 10^8 \end{bmatrix}.$$

Par souci de simplicité la matrice  $\mathbf{Q}_k$  est choisie diagonale également. Les termes sont les carrés des ordres de grandeur de chaque état initial. Cela facilite les premières itérations puisque un tel réglage traduit une grande variabilité de l'état initial. On a ainsi pour tout  $k \in \mathbb{N}$  :

$$\mathbf{Q}_k = \mathbf{Q}_0 = \begin{bmatrix} 10^{-15} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 10^{-10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 10^{-10} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 10^{-8} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 10^{-10} \end{bmatrix}.$$

Le conditionnement des matrices  $\mathbf{Q}_k$  et surtout  $\mathbf{R}_k$  peut aboutir à des erreurs numériques en raison de la grande différence entre les ordres de grandeurs des termes diagonaux. De même, le chargement en eau a une dynamique plus faible de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux autres variables d'état. Une normalisation des états et des matrices associées a donc été réalisée pour limiter les erreurs numériques.

L'initialisation du vecteur d'état  $\hat{x}_{0|0}$  et de sa matrice de covariance associée  $P_{0|0}$  est aussi critique pour la convergence de l'observateur sur les premiers pas de temps. Pour faciliter cette phase, le vecteur d'état est choisi égal aux conditions initiales du modèle et la matrice de covariance associée est choisie diagonale avec des termes correspondant à l'ordre de grandeur de la dynamique initiale attendue des états. On a ainsi :

$$P_{0|0} = \begin{bmatrix} 10^{-20} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 10^{-10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 10^{-10} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 10^{-4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 10^{-8} \end{bmatrix}.$$

La comparaison entre l'estimation par l'observateur des humidités relatives et du chargement en eau de la membrane et les valeurs simulées par le modèle MePHYSTO-FC montre un écart relativement important qui peut s'expliquer par l'hypothèse d'homogénéité formulée à la construction de l'observateur. En effet, la répartition de l'eau dans la pile est un phénomène hétérogène et en particulier, l'eau sortant de la pile est liée à l'humidité relative en sortie de pile et non à l'humidité relative moyenne. Il est possible d'améliorer ces estimations en favorisant la mesure plutôt que le modèle (réglage du rapport entre  $Q_k$  et  $R_k$ ). Cependant l'erreur est inférieure aux hétérogénéités d'humidité relative que l'on a au sein des canaux. En particulier, la précision obtenue est à comparer à l'utilisation de capteurs d'humidité sur un système qui ne renseignent que sur l'entrée et la sortie. Dans le cas où l'observateur est utilisé pour remplacer ces capteurs, la précision de l'estimation semble suffisante.

L'augmentation croissante de l'humidité relative vient du profil de courant utilisé (WLTC), pour lequel la demande en puissance augmente globalement au cours du cycle. On peut remarquer que l'influence de la purge sur l'humidité relative n'est pas correctement estimé par l'observateur, même si ce phénomène peut sembler négligeable.

La saturation d'azote est très bien estimée et cela malgré les discontinuités générées par les purges successives (forme en dents de scie). Les conditions opératoires statiques rendent la perméation d'azote faiblement variable au cours du cycle (dépendant « uniquement » de l'évolution du chargement en eau de la membrane), ce qui favorise la qualité de l'estimation de la quantité d'azote. L'estimation de la quantité d'hydrogène est liée aux quantités d'azote et d'eau à l'anode par la relation (3.11) (pression anodique). On peut noter le transitoire en début de cycle qui correspond à l'humidification de la pile.

En abaissant la température de refroidissement de 10 K, il y a formation d'eau liquide dans la pile. Le comportement de l'observateur pour ce cas est présenté en Figure 3.10. On

### 3. OBSERVATEURS D'ÉTAT : APPROCHE PAR LINÉARISATION ET APPROCHE NON-LINÉAIRE

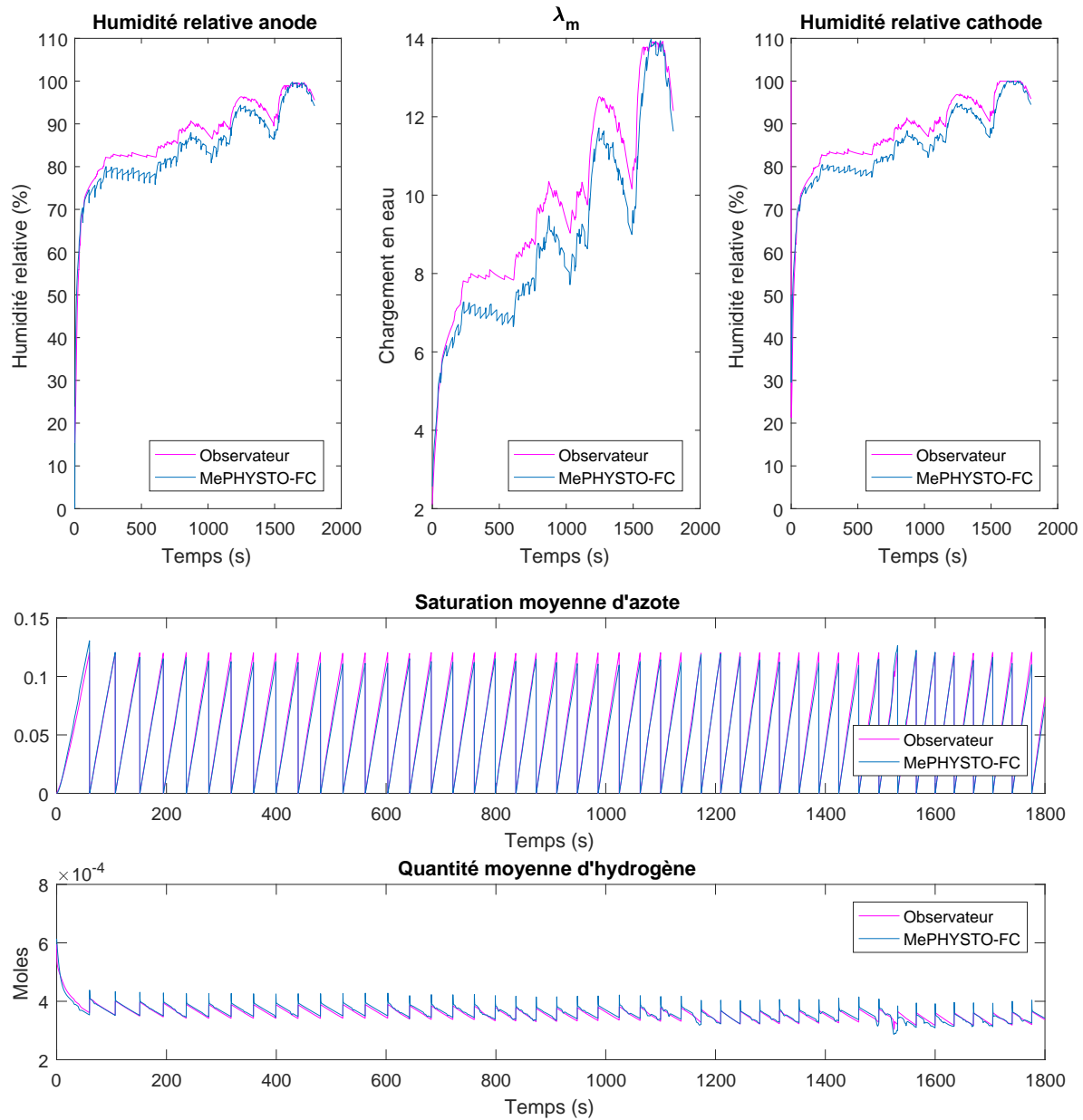


FIGURE 3.9 – Comparaison entre l'observateur UKF et le modèle MePHYSTO-FC.

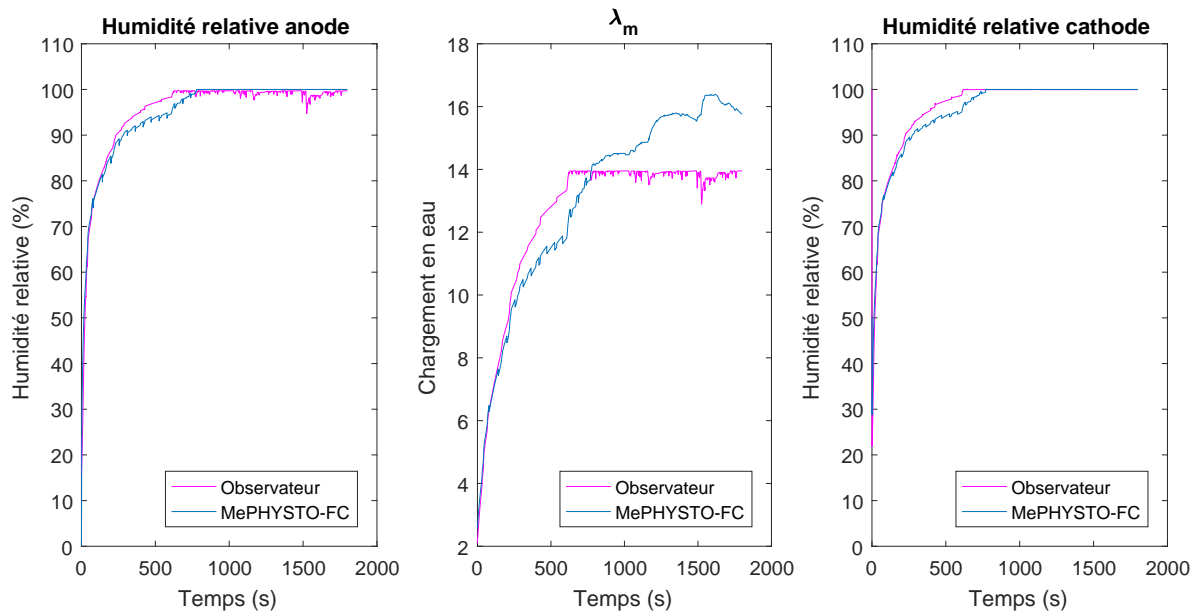


FIGURE 3.10 – Comparaison entre l’observateur UKF et le modèle MePHYSTO-FC pour une température de refroidissement abaissée à 343 K.

remarque que le chargement en eau estimé par l’observateur plafonne car l’eau liquide n’est pas modélisée dans les équations de l’observateur. Il n’est donc pas possible de dépasser la quantité d’eau correspondante à 100 % d’humidité relative. Cette contrainte ne peut pas être relâchée car elle est nécessaire pour la précision du calcul lors de la phase de prédiction de l’UKF. En effet, au voisinage de 100 % d’humidité relative, il est nécessaire de borner les sigma-points  $\sigma_{k-1}$  utilisés dans la transformation *unscented*, ainsi que leurs images par le modèle  $\hat{\sigma}_{k-1}$ , pour garder un sens physique à la matrice de covariance de l’erreur d’estimation. De plus, la formation d’eau liquide est un phénomène très hétérogène puisqu’on peut avoir atteint localement 100 % d’humidité relative et avoir apparition d’eau liquide, tandis que l’humidité relative moyenne est strictement inférieure à 100 %. Ainsi, ce problème d’estimation d’eau liquide est un problème structurel de l’observateur et non un problème d’algorithme.

Les performances présentées ici ont été obtenues sans réglage poussé des matrices  $\mathbf{Q}_k$  et  $\mathbf{R}_k$  car il existe une limitation majeure à cet algorithme qui est détaillée dans la section suivante.

### 3.2.3 Limites de l’UKF

La première limitation de l’algorithme UKF provient de l’absence de preuve de convergence. Pour une application en tant qu’observateur non linéaire, Xiong et al. [100] a

montré qu'il était possible d'obtenir les meilleures performances lorsque  $\hat{\mathbf{Q}}_k$  (la matrice de covariance réglée) tend vers  $\mathbf{Q}_k$  (la *vraie* matrice de covariance du bruit de process) puisque dans ce cas la variance de l'estimateur atteint la borne de Cramer-Rao, limite basse de la variance pour un estimateur non biaisé. L'erreur quadratique moyenne est alors minimale. Si la matrice  $\mathbf{R}_k$  est facilement réglable assez proche de la réalité (puisque'elle dépend des précisions des capteurs et de la chaîne d'acquisition), il en est autrement pour  $\mathbf{Q}_k$  car il est très difficile de connaître la valeur exacte que cette matrice doit prendre. C'est d'ailleurs là que réside toute la difficulté du réglage d'un filtre de Kalman. Il n'y a donc aucune garantie que la convergence obtenue lors des essais en simulation soit reproductible pour une autre technologie de pile à combustible.

De plus, les estimations précédemment obtenues sont valables pour des couples de pression/température constants au cours du cycle. Il est possible d'obtenir les mêmes performances avec d'autres couples de pression/température en ajustant éventuellement la matrice  $\mathbf{Q}_k$  et l'état initial. En revanche, il n'est pas possible d'obtenir un réglage unique pour des conditions opératoires dynamiques, et en particulier pour des pressions et températures variant au cours du cycle WLTC. En effet, les variations de température et de pression ont une influence sur la dynamique du modèle, et en particulier sur celle de l'eau, comme cela a été montré à la Section 3.1.4.2. Ainsi, la matrice  $\mathbf{Q}_k$  qui représente la covariance du bruit de mesure doit en permanence être adaptée au couple  $(P, T)$  appliqué à la pile, afin d'adapter la vitesse de convergence de l'algorithme à la dynamique des états observés. Le problème de convergence se transforme en un problème d'identification, à savoir comment choisir  $\hat{\mathbf{Q}}_k$  pour qu'elle soit égale, sinon très proche de  $\mathbf{Q}_k$  afin d'avoir une erreur d'estimation minimale. Parmi les méthodes proposées dans la littérature, la solution présentée par Shi et al. [88] est une des plus simple à mettre en œuvre. Il s'agit de baser le calcul de  $\hat{\mathbf{Q}}_k$  sur l'erreur de mesure tel que :

$$\hat{\mathbf{Q}}_k = (1 - d_{k-1}) \hat{\mathbf{Q}}_{k-1} + d_{k-1} [\mathbf{K}_k \mathbf{V}_k \mathbf{V}_k^T \mathbf{K}_k^T + \mathbf{P}_{k|k} - \mathbf{F}_{k-1} \mathbf{P}_{k-1|k-1} \mathbf{F}_{k-1}^T] \quad (3.37)$$

avec

$$\mathbf{V}_k = \mathbf{z}_k - \mathbf{H}_k \hat{\mathbf{x}}_{k|k-1} \quad (3.38)$$

et

$$d_{k-1} = \frac{1 - b}{1 - b^k} \quad (3.39)$$

où  $b$  est un facteur d'oubli tel que  $0.95 < b < 0.995$ . On a alors  $d_k \xrightarrow[k \rightarrow \infty]{} 0$  et donc le deuxième terme de droite de l'équation (3.37) est de plus en plus petit. On garantit de cette façon la stabilisation progressive de  $\hat{\mathbf{Q}}_k$  vers une valeur qu'on suppose être  $\mathbf{Q}_k$ .

L'application de ce calcul adaptatif à l'observateur reste cependant complexe. La formulation à partir de la matrice jacobienne du modèle  $\mathbf{F}_{k-1}$  est peu pertinente au vu des non-linéarités de celui-ci. Le calcul de  $\mathbf{Q}_k$  appliqué à l'équation (3.26) pour le calcul de  $\mathbf{P}_{k|k-1}$  peut aboutir à une matrice  $\mathbf{P}_{k|k-1}$  qui n'est pas définie positive. La matrice  $\mathbf{S}_k$  n'est alors plus inversible et le calcul  $\mathbf{K}_k$  ne peut être mené. Au vu des tests qui ont été menés, il apparaît que la perte d'inversibilité de la matrice  $\mathbf{S}_k$  est très sensible aux conditions opératoires, à l'état initial (aussi bien pour  $\hat{\mathbf{x}}_{0|0}$  que pour  $\mathbf{P}_{0|0}$ ) et reste imprévisible. D'autres méthodes de calculs plus complexes existent comme par exemple un filtre de Kalman « esclave » du filtre principal, dont le but est d'estimer en temps réel la matrice  $\mathbf{Q}_k$  [92]. Devant la complexité supplémentaire requise pour mettre en œuvre un deuxième filtre de Kalman, avec la même problématique de réglage, cette méthode n'a pas été mise en œuvre.

La difficulté de réglage de cette approche pour des conditions opératoires dynamiques fait qu'elle n'est pas adaptée à un usage dynamique, et en particulier automobile. Cependant, les résultats obtenus en conditions opératoires statiques sont encourageants et peuvent justifier l'usage de cet algorithme pour certaines applications, notamment stationnaires. Une deuxième approche, non linéaire, est proposée pour essayer d'obtenir un observateur fonctionnant en conditions opératoires dynamiques.

## 3.3 Approche non linéaire : observateur par modes glissants

### 3.3.1 Algorithme et réglage

Le deuxième observateur développé est basé sur la méthode non linéaire du *sliding mode* [89]. Cette technique est très présente dans la littérature pour résoudre les problèmes d'observation en particulier pour les piles à combustible (par exemple Liu et al. [62], Rakhtala et al. [78]). Elle semble adaptée à la prise en compte des non linéarités propres aux phénomènes intervenant dans ces systèmes.

Le principe du *sliding mode* est de créer une action discontinue qui force les états à converger puis à glisser sur une surface prédéterminée. Le réglage se fait par le choix de la surface de convergence et des gains du contrôle discontinu.



### 3.3.1.1 Définition des surfaces de glissement

La surface de glissement proposée ici est l'erreur d'estimation, c'est à dire la différence entre les sorties réelles et les sorties estimées :

$$\epsilon_1 = y_1 - \hat{y}_1 \rightarrow 0 \quad (3.40)$$

$$\epsilon_2 = y_2 - \hat{y}_2 \rightarrow 0 \quad (3.41)$$

avec  $y_1$  et  $y_2$  les composantes du vecteur de mesure  $Y$  décrit dans l'équation (3.12). Le choix de cette surface de glissement ne garantit qu'une convergence des sorties de l'observateur.

L'observateur complet avec un *sliding mode* du premier ordre s'écrit alors :

$$\begin{cases} \dot{\hat{x}}_1 = f_1(\hat{\mathbf{x}}, u) - \sigma_1 \text{sign}(\epsilon_2) \\ \dot{\hat{x}}_2 = f_2(\hat{\mathbf{x}}, u) - \sigma_2 \text{sign}(\epsilon_2) \\ \dot{\hat{x}}_3 = f_3(\hat{\mathbf{x}}, u) \\ \dot{\hat{x}}_4 = f_4(\hat{\mathbf{x}}, u) - \sigma_4 \text{sign}(\epsilon_1) \\ \dot{\hat{x}}_5 = f_5(\hat{\mathbf{x}}, u) - \sigma_5 \text{sign}(\epsilon_2) \end{cases} \quad (3.42)$$

avec  $\sigma_i$  le gain du *sliding mode* associé à l'état  $x_i$ .

L'attribution des surfaces de glissement aux différents états est liée à la dépendance des surfaces avec ceux-ci. Par exemple,  $y_1$ , qui est la résistance de membrane  $R_m$ , est uniquement lié à l'état  $x_4$  par l'équation (2.5). Ainsi  $\hat{x}_4$  est corrigé selon la surface  $\epsilon_1$ . Il en est de même pour les états 1, 2 et 5 qui sont liés à la pression anodique  $P_a$  qui est la deuxième sortie de l'observateur. On peut remarquer que l'estimation du troisième état, qui est la quantité d'eau à la cathode  $n_{H_2O,c}$ , n'est pas corrigée directement.

### 3.3.1.2 Réglage des gains

Le réglage des gains est réalisé en même temps que la preuve de convergence à l'aide de la théorie de Lyapunov. On cherche des fonctions de Lyapunov de la forme :

$$2V_1 = (\epsilon_1)^2 \quad (3.43)$$

et

$$2V_2 = (\epsilon_2)^2. \quad (3.44)$$

Ces fonctions sont strictement positives et s'annulent en zéro. En dérivant analytiquement ces expressions, on obtient

$$\dot{V}_1 = \epsilon_1 \left( \dot{y}_1 - \frac{dh_1(\hat{x})}{d\hat{x}_4} f_4(\hat{x}, u) + \frac{dh_1(\hat{x})}{d\hat{x}_4} \sigma_4 \text{sign}(\epsilon_1) \right) \quad (3.45)$$

et

$$\dot{V}_2 = \epsilon_2 \left( \dot{y}_2 - \frac{RT}{V_a} \sum_{1,2,5} f_i(\hat{x}, u) + \frac{RT}{V_a} \sum_{1,2,5} \sigma_i \text{sign}(\epsilon_2) \right) \quad (3.46)$$

avec la fonction signe définie par :

$$\text{sign}(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x > 0 \\ 0 & \text{si } x = 0 \\ -1 & \text{si } x < 0 \end{cases} \quad (3.47)$$

On cherche alors les conditions sur les gains  $\sigma_i$  qui permettront d'avoir  $\dot{V}_1 < 0$  et  $\dot{V}_2 < 0$  pour  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  différents de zéro. Ainsi les fonctions  $V_1$  et  $V_2$  seront des fonctions stables au sens de Lyapunov et on aura  $\epsilon_1 \rightarrow 0$  et  $\epsilon_2 \rightarrow 0$ , ce qui garantit la convergence de l'observateur sur les sorties. Le développement des calculs pour le modèle (3.9) de l'observateur aboutit aux inégalités suivantes :

$$\sigma_4 > \max \left| \frac{\dot{y}_1}{\frac{dh_1(\hat{x})}{d\hat{x}_4}} - f_4(\hat{x}, u) \right| \quad (3.48)$$

et

$$\sum_{1,2,5} \sigma_i > \max \left| \frac{\dot{y}_2}{\frac{RT}{V_a}} - \sum_{1,2,5} f_k(\hat{x}, u) \right|, \quad (3.49)$$

qui permettent de faire un choix des gains  $\sigma_i$ .

On peut remarquer que la deuxième inégalité concerne une somme de gains, pour laquelle il n'y a pas de contrainte supplémentaire permettant de donner une relation des différents gains entre eux.

### 3.3.1.3 Taux de décroissance exponentielle et robustesse

Il est possible de modifier les calculs précédents pour assurer un taux de décroissance de l'observateur en utilisant la condition  $\dot{V}_i < -\mu_i V_i$  ( $\mu_i > 0$ ) plutôt que  $\dot{V}_i < 0$ . On peut aussi assurer une insensibilité aux erreurs de modèle en ajoutant un terme incertain  $\xi_i$  au système (3.42) pour obtenir :

$$\begin{cases} \dot{\hat{x}}_1 &= f_1(\hat{x}, u) + \xi_1 - \sigma_1 \text{sign}(\epsilon_2) \\ \dot{\hat{x}}_2 &= f_2(\hat{x}, u) + \xi_2 - \sigma_2 \text{sign}(\epsilon_2) \\ \dot{\hat{x}}_3 &= f_3(\hat{x}, u) + \xi_3 \\ \dot{\hat{x}}_4 &= f_4(\hat{x}, u) + \xi_4 - \sigma_4 \text{sign}(\epsilon_1) \\ \dot{\hat{x}}_5 &= f_5(\hat{x}, u) + \xi_5 - \sigma_5 \text{sign}(\epsilon_2) \end{cases} \quad (3.50)$$

Les inégalités (3.48) et (3.49) deviennent alors :

$$\sigma_4 > \max \left| \frac{\dot{y}_1}{\frac{dh_1(\hat{x})}{d\hat{x}_4}} - f_4(\hat{x}, u) - \xi_4 - \frac{\epsilon_1 \mu_1}{2 \frac{dh_1(\hat{x})}{d\hat{x}_4}} \right| \quad (3.51)$$

$$\sum_{1,2,5} \sigma_i > \max \left| \frac{\dot{y}_2}{\frac{RT}{V_a}} - \sum_{1,2,5} (f_k(\hat{x}, u) + \xi_k) - \frac{\epsilon_2 \mu_2}{2 \frac{RT}{V_a}} \right| \quad (3.52)$$

En choisissant des  $\sigma_i$  suffisamment grands, il est donc possible de garantir un taux de décroissance, en fonction de la valeur des  $\mu_i$  et de l'insensibilité aux erreurs de modèle.

Le réglage des gains est effectué par une routine qui calcule les valeurs minimales des  $\sigma_i$  garantissant la convergence. Pour cela, on fixe un domaine de conditions opératoires (Tableau 3.4) et une estimation des dérivées maximales (non bruitées) attendues intervenant dans le calcul (Tableau 3.5) puis on calcule les valeurs minimales en respectant la contrainte de pression anodique (pour que la quantité de matière de l'anode soit cohérente avec la pression anodique et la température choisie). Le Tableau 3.6 présente le réglage minimal et le réglage empirique sur la base de ces valeurs minimales. Ce réglage empirique vise à obtenir le meilleur taux de décroissance possible sans provoquer de phénomène de *chattering* propre au *sliding mode* (oscillations permanentes autour de la surface de glissement provoquées par des gains trop importants). Pour faciliter le choix des gains,  $\sigma_2$  est pris égal à zéro et  $\sigma_1 = \sigma_5$ . On peut remarquer qu'avec le choix  $\sigma_2 = 0$ , aucun des états liés à la quantité d'eau dans les canaux n'est directement corrigé ( $x_2 = n_{H_2O,a}$  et  $x_3 = n_{H_2O,c}$ ). Nous verrons dans la section suivante que cela n'affecte pas les performances d'estimation de l'observateur.

### 3.3.2 Performances

Comme pour le premier algorithme UKF, les performances de l'observateur *sliding mode* sont évaluées sur un cycle WLTC. Le déclenchement des purges est toujours basé sur un critère de saturation d'azote qui est choisi ici à 5 %.

Condition opératoire	Domaine
Pression anodique (Pa)	[1.2.10 <sup>5</sup> 3.10e5]
Pression cathodique (Pa)	[1.2.10 <sup>5</sup> 3.10e5]
Courant (A)	[1 220]
Température (K)	[273 373]
Stœchiométrie O <sub>2</sub>	[1 6]
Humidité relative entrée cathode (%)	[0 100]

Tableau 3.4 – Domaine de conditions opératoires pour lequel les réglages de l’observateur sont valables.

Variable	Dérivée maximale	Variable	Dérivée maximale
Pression anodique	10 <sup>4</sup> Pa · s <sup>-1</sup>	Température	7 K · s <sup>-1</sup>
Pression cathodique	10 <sup>4</sup> Pa · s <sup>-1</sup>	Tension	10 <sup>-2</sup> V · s <sup>-1</sup>
Courant	5.10 <sup>-2</sup> A · s <sup>-1</sup>	Résistance membrane	0.2 Ω · s <sup>-1</sup>

Tableau 3.5 – Dérivées maximales pour lesquelles les réglages de l’observateur sont valables.

Sigma	Minimal	Retenu
$\sigma_1$	–	0.06
$\sigma_2$	–	0
$\sigma_3$	-	-
$\sigma_4$	103.5	110
$\sigma_5$	–	0.06
$\sum_{1,2,5} \sigma_i$	0.023	–

Tableau 3.6 – Réglage des  $\sigma_i$ .

### 3.3.2.1 (P,T) variable

Les pressions et températures calculées par le modèle de simulation sont choisies variables et de manière aléatoire selon une loi normale gaussienne. Les caractéristiques sont référencées dans le Tableau 3.7.

Condition opératoire	Moyenne	Écart-type	Dérivée maximale	Échantillonnage
Pression	2.10 <sup>5</sup> Pa	4.10 <sup>4</sup> Pa	10 <sup>4</sup> Pa · s <sup>-1</sup>	1 s
Température	353 K	10 K	7 K · s <sup>-1</sup>	10 s

Tableau 3.7 – Propriétés des conditions opératoires utilisées pour la validation.

Les résultats sont présentés à la Figure 3.11. Par rapport à l’algorithme UKF, on remarque que la précision de l’estimation reste bonne malgré des pressions et des températures variables. Cependant plusieurs phénomènes sont à noter.

### 3. OBSERVATEURS D'ÉTAT : APPROCHE PAR LINÉARISATION ET APPROCHE NON-LINÉAIRE

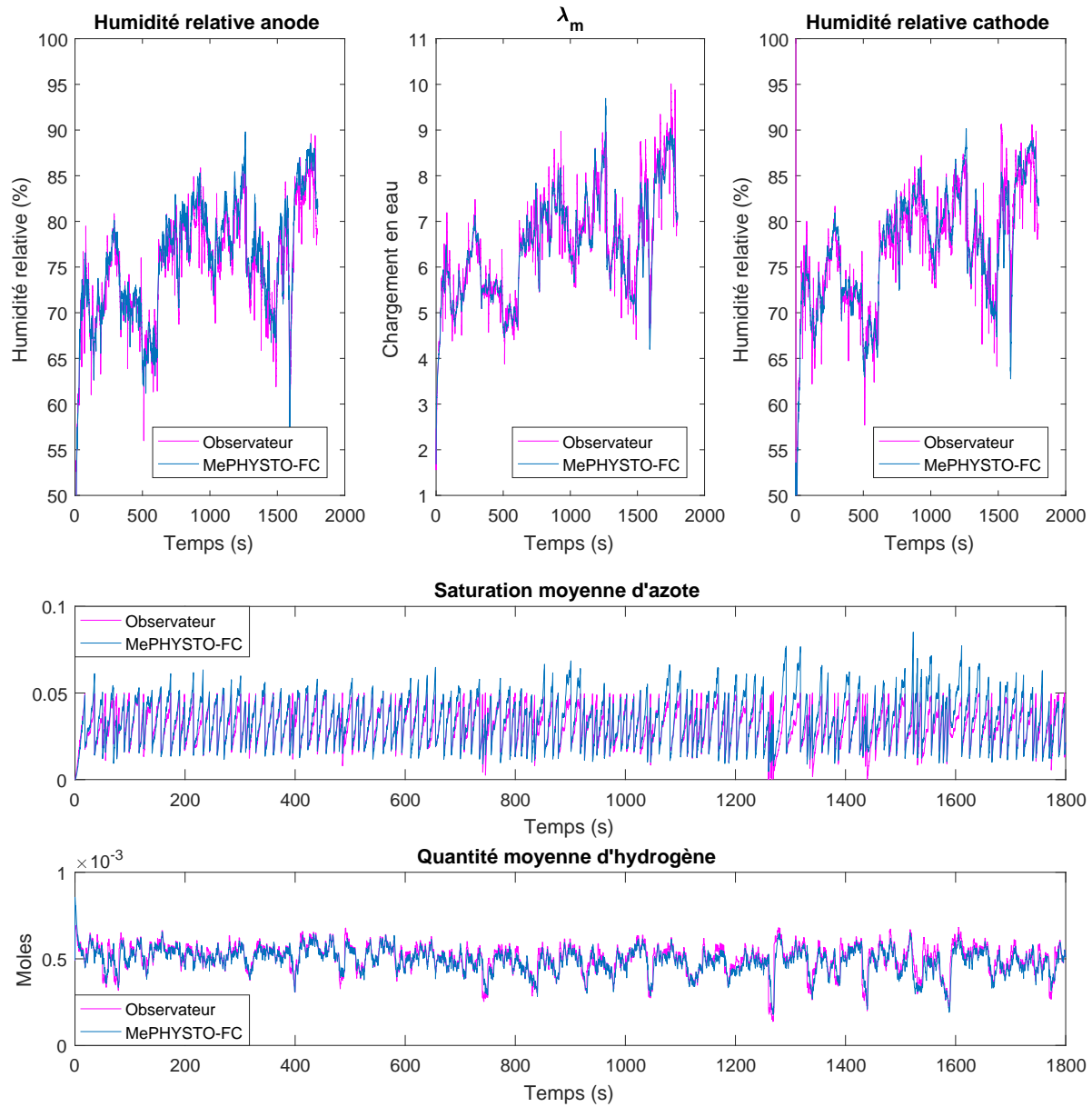


FIGURE 3.11 – Comparaison entre l'observateur *sliding mode* et le modèle MePHYSTO-FC avec les conditions opératoires données dans le Tableau 3.7.

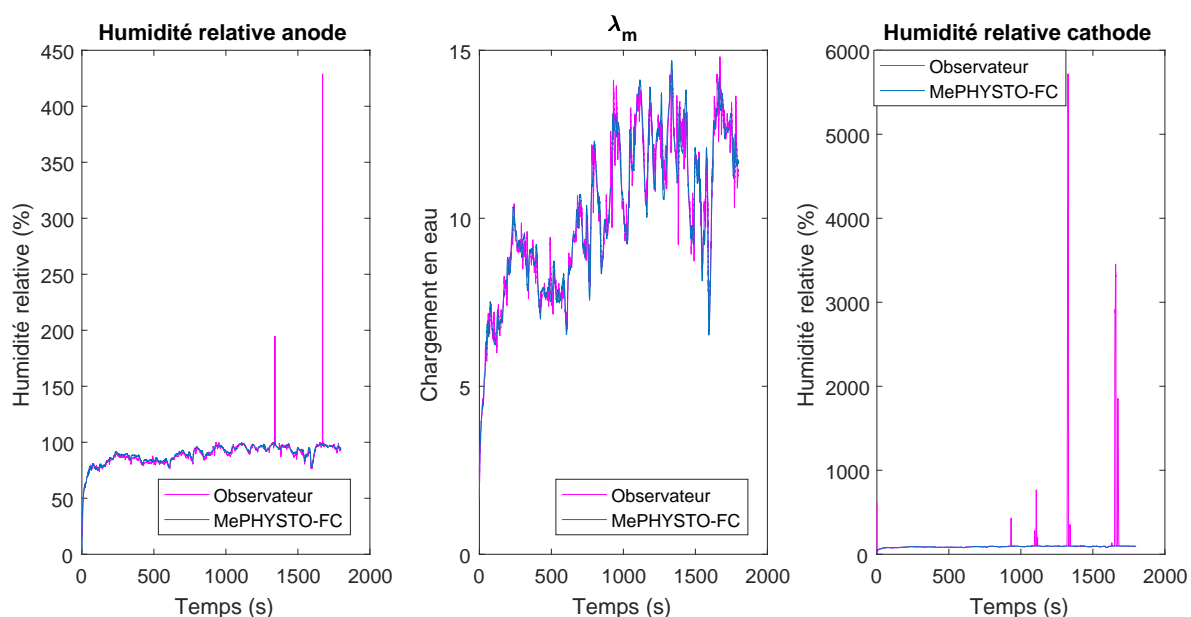


FIGURE 3.12 – Exemple d’estimation de l’humidité relative par l’observateur lorsque l’humidité relative atteint 100 % et qu’il y a formation d’eau liquide.

- L’oscillation des états estimés, qui provient du caractère discontinu du *sliding mode*. Étant donné les variations de pression et de température, la surface de glissement est en évolution perpétuelle, ce qui a pour effet d’avoir en permanence une compensation du terme de *sliding mode*. Il est possible d’augmenter la vitesse de convergence vers la surface de glissement en augmentant le gain, au détriment de l’amplitude des oscillations.
- La mauvaise estimation de l’eau liquide relevée à l’analyse des performances de l’UKF. Contrairement à l’UKF, il n’est pas impératif ici de borner les états pour le bon fonctionnement de l’algorithme. On remarque qu’une fois que l’humidité relative atteint 100 %, lorsqu’il y a formation d’eau liquide, l’humidité relative prend des valeurs très élevées, comme le montre la Figure 3.12. Cela vient du fait que la totalité des moles d’eau est considérée sous phase vapeur et entre donc dans le calcul de l’humidité relative. Le volume molaire de la vapeur d’eau étant bien plus élevé que celui de l’eau liquide, cela explique ces valeurs très élevées. Lorsqu’on retrouve un fonctionnement avec de l’eau vapeur uniquement, l’algorithme fournit à nouveau des humidités relatives cohérentes, ce qui montre que ces « dépassements » d’humidité relative sont uniquement dus à la conversion et à la mauvaise dissociation des phases de l’eau, et non à un problème de convergence/divergence de l’algorithme. Il est bien évidemment possible de borner la valeur d’humidité

relative en sortie d'observateur pour éviter ce phénomène. Il est aussi possible d'utiliser cette élévation brutale d'humidité relative pour diagnostiquer un début de noyage des canaux.

Le Tableau 3.8 présente les erreurs relatives moyennes faites sur les estimations des différents états au cours du cycle WLTC. Les erreurs ainsi obtenues sur les humidités relatives sont inférieures aux écarts que l'on pourrait observer dû à l'hétérogénéité de l'humidité au sein de la cellule. Elles sont donc satisfaisantes. L'erreur faite sur la quantité d'azote est plus importante car l'erreur relative devient très importante aux voisinages des purges. En effet, lors de la purge les quantités de matière estimées et simulées sont très faibles et une erreur statique faible peut devenir non négligeable. Nous verrons dans la suite que cette erreur n'empêche pas la mise en place de stratégies de purges spécifiques.

Etat	Erreur relative (%)
$n_{N_2,a}$	11,5
$n_{H_2O,a}$	1,7
$n_{H_2O,c}$	2
$\lambda_m$	6,5
$n_{H_2,a}$	3,8

Tableau 3.8 – Erreurs relatives moyennes de l'observateur *sliding mode* au cours du cycle WLTC.

Étant donné les bonnes performances de l'observateur en conditions opératoires dynamiques, une analyse plus poussée de ses performances est proposée, et notamment sa sensibilité à différents paramètres : conditions initiales, bruits de mesure et certaines incertitudes paramétriques, vieillissement de la cellule. Ces points font l'objet des sous-sections suivantes. Pour toute la suite des essais, les mêmes conditions variables de pression et de température seront conservées.

### 3.3.2.2 Sensibilité aux conditions initiales

Une étude empirique de sensibilité aux conditions initiales a été menée pour analyser la pertinence de l'estimation malgré des erreurs de conditions initiales. Pour cela, dix simulations ont été réalisées sur les 600 premières secondes du cycles WLTC avec des variations aléatoires sur les conditions initiales selon l'équation suivante :

$$x_{random,i} = (1 + 3r_i) x_{ini,i}$$

avec  $r_i$  un nombre aléatoire compris entre 0 et 1 et  $x_{ini,i}$  la composante  $i$  du vecteur d'état initial  $X_{ini}$ . Cette formulation permet ainsi de générer une erreur jusqu'à +300 % sur les

État	Min	Max
$n_{N_2,a}$	+ 40 %	+ 278 %
$n_{H_2O,a}$	+ 89 %	+ 282 %
$n_{H_2O,c}$	+ 72 %	+ 286 %
$\lambda_m$	+ 4 %	+ 245 %
$n_{H_2,a}$	+ 12 %	+ 238 %

Tableau 3.9 – Intervalles de variations des conditions initiales.

conditions initiales réelles (pas de conditions initiales inférieures à la valeur réelle). La dispersion des conditions initiales générées pour les dix simulations est représentée par la Figure 3.13 et les intervalles sont résumés dans le Tableau 3.9. Les erreurs relatives d'estimation par rapport au modèle MePHYSTO-FC sont ensuite calculées sur toute la durée des simulations et comparées à l'erreur relative obtenue avec les conditions initiales exactes. Ces erreurs sont présentées dans la Figure 3.14.

On peut remarquer que les états 2, 3 et 4 (respectivement  $n_{H_2O,a}$ ,  $n_{H_2O,c}$  et  $\lambda_m$ ) sont peu affectés par l'imprécision des conditions initiales. En revanche, les états 1 et 5 (respectivement  $n_{N_2,a}$  et  $n_{H_2,a}$ ) voient leur précision « augmentée », ce qui peut provenir d'approximations numériques successives au vu de l'échelle.

On conclut que malgré des conditions initiales mal connues, il est possible de garder un niveau de performances similaire à celui obtenu avec des conditions initiales exactes.

### 3.3.2.3 Sensibilité aux incertitudes sur $HR_{c,in}$ et $St_{O_2}$ et aux bruits sur $R_m$ et $P_a$

Les données d'humidité relative en entrée côté cathode, ainsi que la stœchiométrie de l'oxygène sont des conditions opératoires fixes dans le modèle de l'observateur. Or, il est possible que les valeurs réelles de ces paramètres diffèrent, soit parce que le contrôle n'est pas possible (par exemple un humidificateur passif) soit parce qu'il n'est pas parfait (temps de réponse du compresseur d'air). Il est donc nécessaire que l'observateur soit le moins sensible possible à ces incertitudes paramétriques. De plus, les mesures utilisées pour corriger le système ( $R_m$  et  $P_a$ ) seront bruitées sur un système réel et il est important de vérifier que ces bruits de mesure n'impacteront pas la précision de l'estimation ni la convergence de l'observateur.

Pour étudier cela, les quatre variables évoquées ( $HR_{c,in}$ ,  $St_{O_2}$ ,  $R_m$  et  $P_a$ ) sont multipliées par un bruit blanc gaussien de moyenne 1 et d'écart-type précisé dans le Tableau 3.10. Les écarts-type sont choisis selon l'incertitude attendue sur le contrôle ou la mesure



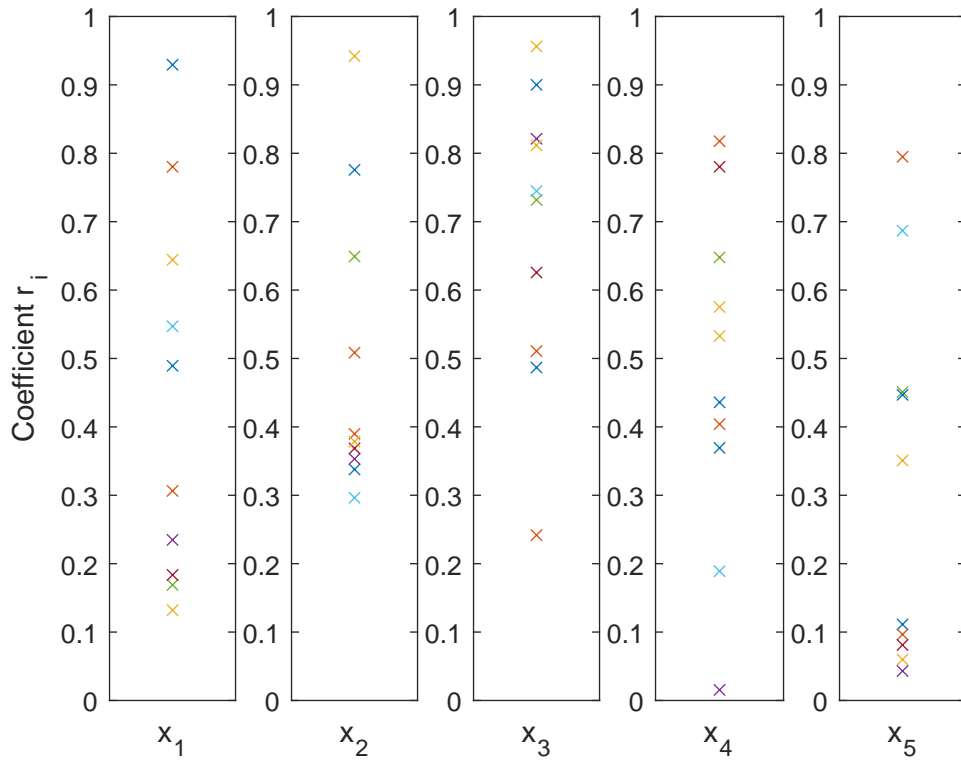


FIGURE 3.13 – Distribution des coefficients  $r_i$  pour chaque état.

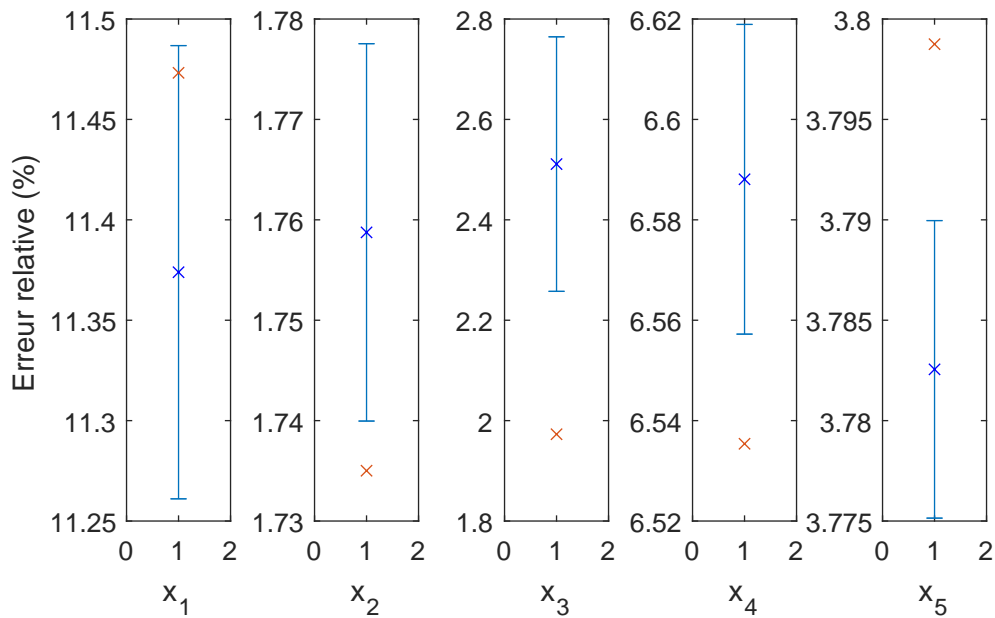


FIGURE 3.14 – Erreurs relatives sur les différents états. La croix bleue représente la moyenne de toutes les simulations et la barre bleue l'écart-type. La croix rouge représente la valeur obtenue avec les conditions initiales exactes.

Variable	Écart-type
$HR_{c,in}$	0.5
$St_{O_2}$	0.5
$R_m$	0.1
$P_a$	0.05

Tableau 3.10 – Écart-type des bruits blancs gaussiens.

de la variable considérée. En particulier, un écart-type de 0.5 a été choisi pour les deux premiers paramètres, ce qui traduit une incertitude de +/- 50 % sur leurs valeurs.

Ces incertitudes ont été simulées séparément puis toutes ensemble. Dans un souci de lisibilité, seul le résultat final avec l'ensemble des incertitudes et bruits simulés est présenté en Figure 3.15. On remarque que la précision de l'estimation n'est pas significativement impactée. En revanche, la présence du bruit de mesure sur  $R_m$  induit un bruit sur l'estimation du chargement en eau de la membrane  $\lambda_m$ , et aussi sur les humidités relatives dans les canaux. La présence de ce bruit ne remet pas en cause l'estimation moyenne qui reste proche de la valeur simulée. L'usage d'un filtre passe-bas approprié peut permettre de lisser le signal sans perte d'information si ce bruit perturbe la chaîne de contrôle aval.

On en conclut donc que l'observateur proposé est peu sensible aux principales erreurs sur les conditions opératoires, ainsi qu'aux bruits de mesure.

#### 3.3.2.4 Sensibilité au vieillissement de la cellule

L'observateur d'état doit pouvoir fonctionner durant toute la durée de vie du système. Cela suppose donc qu'il peut fonctionner avec des variations de paramètres du modèle dues aux dégradations irréversibles qui auront lieu. En particulier, les paramètres les plus impactés par le vieillissement du système sont la surface active de catalyseur et l'épaisseur de la membrane. Or la surface de cellule utilisée dans le modèle de l'observateur est la surface géométrique qui ne sera pas dégradée. Le seul paramètre qui est susceptible d'évoluer est donc l'épaisseur de la membrane. Le vieillissement de la membrane, et en particulier sa variation d'épaisseur, est très hétérogène. Par souci de simplification, nous testerons l'observateur avec le modèle MePHYSTO-FC en considérant une épaisseur de membrane constante sur la surface de la cellule bien que 10 % plus faible que celle paramétrée dans l'observateur. Les résultats sont présentés dans la Figure 3.16.

On peut remarquer que le chargement en eau est sur-estimé car l'épaisseur de la membrane du modèle MePHYSTO-FC étant plus faible, le stockage en eau y est restreint.

### 3. OBSERVATEURS D'ÉTAT : APPROCHE PAR LINÉARISATION ET APPROCHE NON-LINÉAIRE

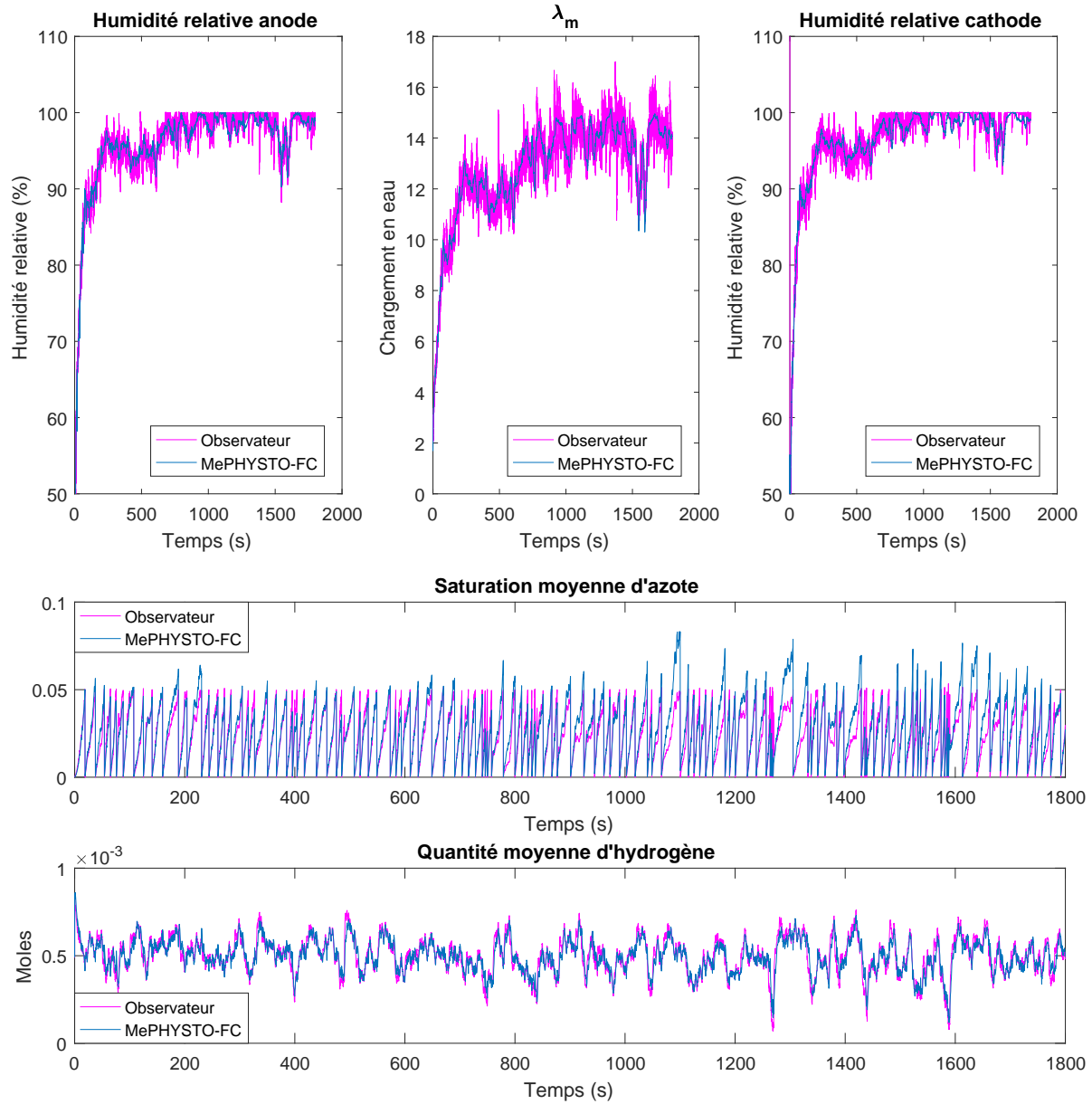


FIGURE 3.15 – Comparaison entre l’observateur *sliding mode* et le modèle MePHYSTO-FC avec des incertitudes sur  $HR_{c,in}$  et  $St_{O_2}$  et des bruits sur  $R_m$  et  $P_a$ .

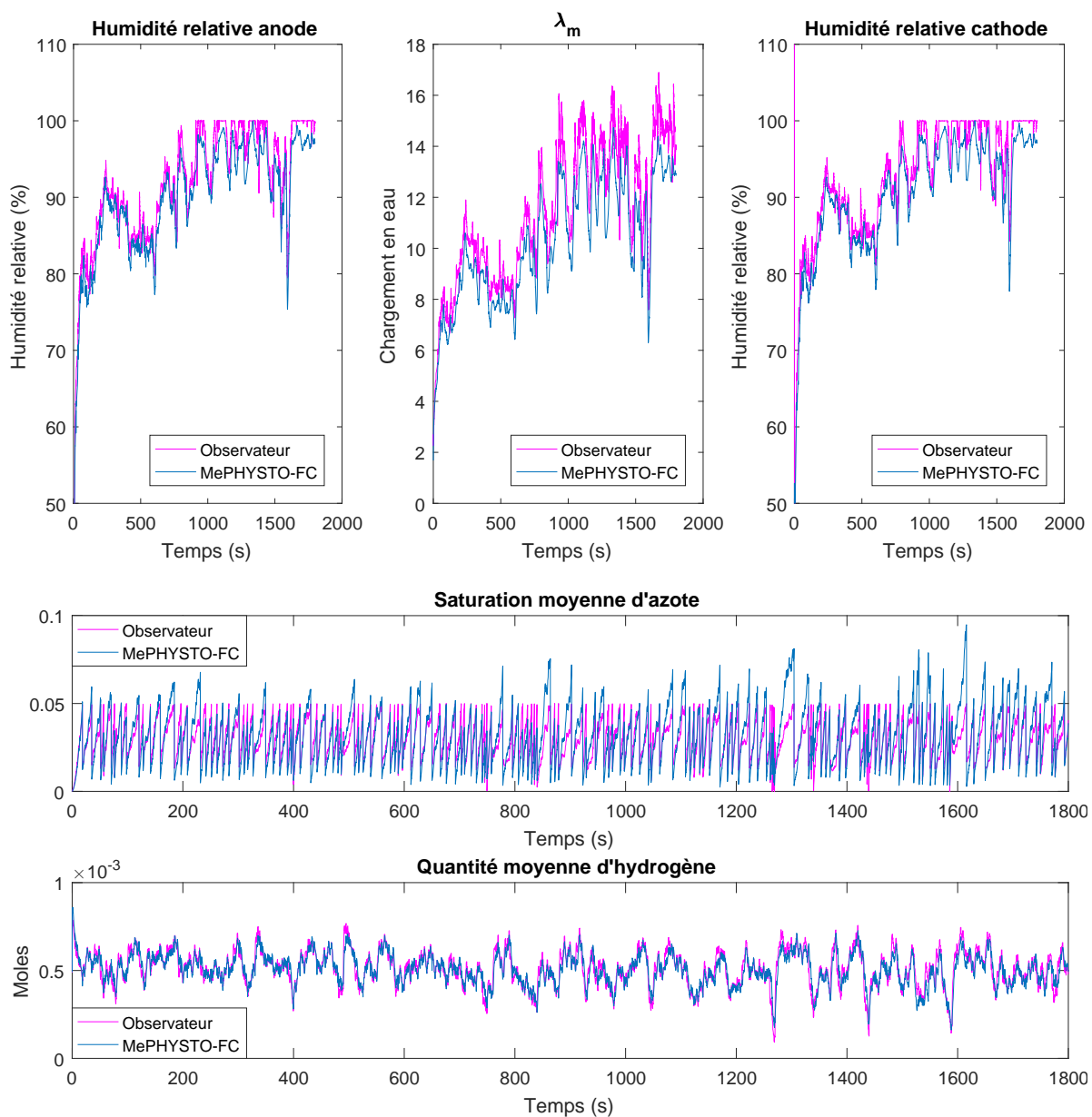


FIGURE 3.16 – Comparaison entre l’observateur *sliding mode* et le modèle MePHYSTO-FC avec une épaisseur de membrane diminuée de 10 % sur le modèle uniquement.

La précision de l’estimation de cet état est donc impacté comme le montre la Figure 3.17 : l’erreur varie au cours du cycle et adopte une moyenne proche de 10 %, puisque la méthode ne garantit pas la convergence des états et donc du chargement en eau  $\lambda_m$ . Cependant, l’erreur faite sur l’estimation du chargement en eau semble peu impacter le calcul des humidités relatives, ainsi que la saturation d’azote à l’anode.

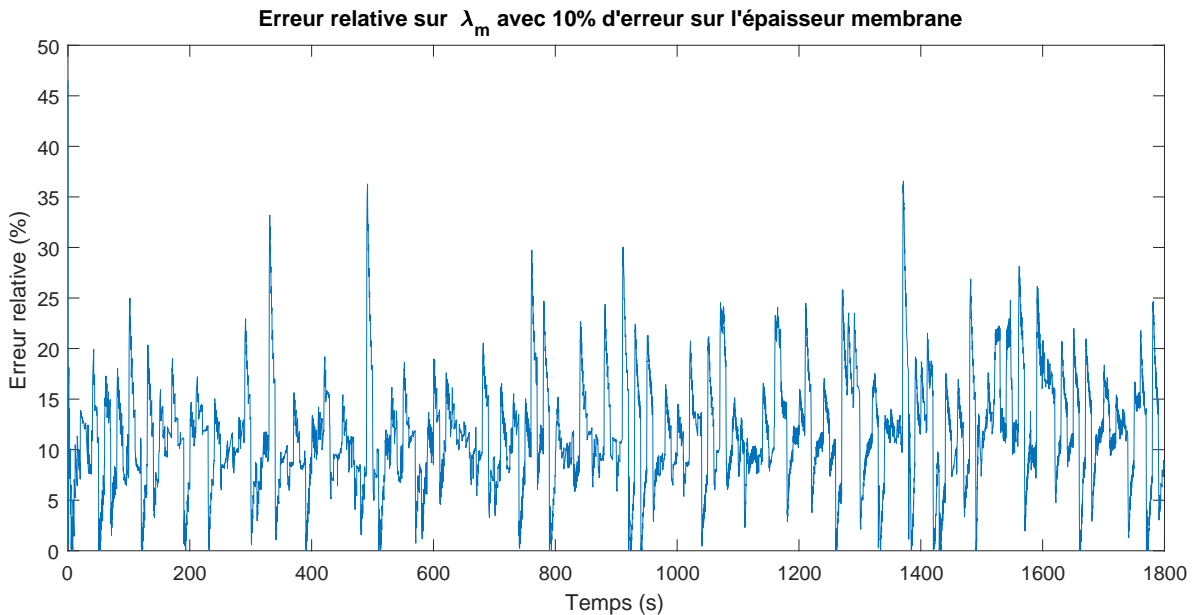


FIGURE 3.17 – Évolution de l'erreur relative moyenne sur  $\lambda_m$  au cours du cycle WLTC.

### 3.3.3 Limites de l'observateur *sliding mode*

L'analyse des performances montre que l'observateur *sliding mode* développé peut fonctionner malgré des incertitudes sur le système observé (conditions initiales, paramètres de fonctionnement, vieillissement). Cependant deux limitations de l'algorithme sont à noter.

La première limitation concerne la connaissance du volume des canaux. Il est nécessaire d'avoir une connaissance précise du volume des canaux car ce paramètre influence de nombreux calculs : volume molaire des gaz, fractions de vapeur d'eau, pressions partielles et les calculs de flux dépendant de ces paramètres. L'écriture de la saturation d'azote à l'anode selon l'équation (3.35) permet de s'affranchir du volume des canaux. Une formulation de la saturation d'azote telle que  $s_{N_2,a} = \frac{n_{N_2,a}RT}{P_a V_a}$ , qui est le rapport du volume occupé par l'azote sur le volume total du canal, peut induire une mauvaise estimation de la saturation d'azote si le volume des canaux est mal connu, et ce même si l'estimation de la quantité d'azote à l'anode est correcte. En pratique, il est possible de mesurer précisément le volume des canaux d'une pile à combustible. L'incertitude résidera plutôt dans la prise en compte ou non des volumes du système jusqu'aux premiers auxiliaires en entrée et en sortie de la pile. Par exemple, la présence d'un volume mort entre la sortie des canaux anodiques et la vanne de purge du système influence le calcul de la pression partielle d'azote si ce volume est pris en compte dans l'observateur. Il est donc nécessaire de porter une attention particulière au volume considéré dans l'observateur afin d'éviter

toute incohérence.

La deuxième limitation de l'algorithme est d'ordre théorique puisqu'il n'a pas pu être prouvé de manière théorique que les états convergent, même si les simulations montrent que c'est le cas. Seule la convergence des sorties a pu être garantie par le choix des surfaces de glissement (équations (3.40) et (3.41)). D'autres formulations du problème ont été testés pour essayer d'aboutir à une convergence théorique sur les états (transformation d'état, surfaces de glissement) mais sans succès. De même, il n'a pas pu être établi de lien mathématique entre la convergence des sorties, celle des états et l'observabilité du système, malgré les nombreux efforts pour aboutir à une preuve formelle.

### 3.4 Conclusion

Une structure simple et observable a pu être proposée comme base pour la synthèse de deux algorithmes d'observation : l'un basé sur une approche par linéarisation, l'*Unscented Kalman Filter* (UKF), et l'autre sur une approche non linéaire, le *sliding mode*.

Dans le cas de l'UKF, nous avons pu voir l'intérêt de la transformée *unscented* pour des systèmes non-linéaires. La convergence de l'algorithme n'est pas garantie même si le calcul adaptatif de la matrice de covariance du bruit de modèle permet d'obtenir des performances correctes pour des conditions opératoires fixes. De plus, l'algorithme ainsi proposé est peu sensible aux variations de conditions initiales. En revanche, nous avons pu voir que le réglage adapté pour des conditions opératoires fixes ne l'est pas pour des conditions opératoires dynamiques, notamment à cause du changement de dynamique du modèle. Cet algorithme semble donc indiqué plutôt pour des applications stationnaires.

Pour pallier ce défaut et pour les applications dynamiques, un observateur non linéaire *sliding mode* a été synthétisé. Dans ce cas, les performances restent similaires malgré des conditions opératoires variables, les bruits de mesure, des incertitudes paramétriques et l'état de santé de la pile. Il est donc particulièrement adapté pour des applications dynamiques, comme par exemple pour l'automobile. En revanche, bien que les états soient correctement estimés pour tous les cas simulés, la preuve théorique de convergence ne concerne que les sorties de l'observateur de part la définition des surfaces de glissement, mais pas celle des états. Ce deuxième observateur a fait l'objet d'un dépôt de brevet (FR 1750165).

Maintenant qu'un observateur performant a été construit et validé, il est possible de construire une loi de gestion qui se base sur ces estimations afin de piloter les conditions opératoires à appliquer à la pile pour en améliorer les performances et la durabilité.



---

---

# CHAPITRE 4

---

## AMÉLIORATION DES PERFORMANCES ET DE LA DURABILITÉ PAR LE CONTRÔLE DE LA PILE

Ce chapitre suppose que les états estimés par les observateurs du chapitre précédent sont disponibles. A partir de ces données, deux solutions sont proposées pour améliorer les performances et la durabilité du système. La première solution est une loi de gestion des conditions opératoires qui aborde le problème de la manière la plus large possible. La deuxième solution est spécifique à l'architecture *dead-end* et permet d'optimiser la purge de l'azote à l'anode tout en minimisant la perte d'hydrogène, et ceci sur des cycles dynamiques.

### 4.1 Loi de gestion des conditions opératoires

Le contrôle approprié des conditions opératoires est crucial pour améliorer les performances et la durabilité comme nous avons pu le voir précédemment. Maintenant qu'un observateur des états internes a été développé, il est possible de connaître en particulier l'hydratation des canaux et le chargement en eau de la membrane. Il devient possible de prévoir la tension de sortie du stack à partir du modèle et des conditions opératoires appliquées. En particulier nous avons pu voir au Chapitre 1 que des conditions opératoires différentes peuvent aboutir à la même puissance de sortie. Le choix des conditions opératoires parmi celles permettant d'obtenir la puissance voulue peut donc se faire à



partir de critères de performances variés (rendement hydrogène, consommation réduite du compresseur ou efficacité système par exemple) ou bien en minimisant des dégradations réversibles (noyages/assèchements), comme nous l'avons vu dans l'état de l'art au Chapitre 2. Malheureusement, la minimisation des dégradations irréversibles à partir des conditions opératoires n'est pas encore exploitée sur les piles existantes alors même qu'il semble possible de le faire sans compromettre les performances du système.

Le travail proposé cherche ainsi à établir une approche couplée entre performances et durabilité, en abordant à la fois les problématiques de consommation des auxiliaires (compresseur et refroidissement), ainsi que les dégradations irréversibles connues. Pour ces dernières, en particulier pour la dissolution du platine et la dégradation physicochimique de la membrane, des lois macroscopiques ont été établies à partir des conditions opératoires. Afin de gagner un degré de liberté supplémentaire, la ligne anodique n'est pas en *dead-end* pour cette partie des travaux, ce qui permet de considérer une stœchiométrie hydrogène supérieure à 1. Les humidificateurs restent cependant passifs et les humidités relatives ne sont donc pas contrôlables. Ce choix est dicté par le surcout engendré par des humidificateurs actifs sur un système réel. Les conditions opératoires que l'on cherche à adapter au mieux aux objectifs de performances et de durabilité sont donc : les pressions anodiques et cathodiques, la température du stack, les stœchiométries de gaz (oxygène et hydrogène) et le courant. Il est à noter que ces travaux ne cherchent qu'à définir les consignes des conditions opératoires à appliquer au système, le contrôle des différents auxiliaires pour satisfaire le suivi de ces consignes n'est pas traité ici.

La loi de gestion des conditions opératoires, partie intégrante du Fuel Cell Management System (FCMS), développée ici est un ensemble de conditions qui minimise un critère qui sera détaillé dans la section 4.1.1.1. Cette minimisation est faite en fonction des paramètres d'entrée suivants : la fraction de vapeur d'eau dans les canaux, le chargement en eau de la membrane, l'état de santé de la surface du catalyseur et la puissance désirée. Le critère considéré est minimisé hors-ligne pour un maillage de paramètres d'entrée, aboutissant au final à une table *statique* donnant les conditions opératoires optimales en fonction des paramètres actuels du système. Les entrées/sorties de la loi de gestion sont reprises dans la Figure 4.1.

### 4.1.1 Formulation du problème d'optimisation

#### 4.1.1.1 Fonction de coût

La loi de gestion des conditions opératoires est déduite de la minimisation d'une fonction de coût quadratique combinant des notions de performance et de durabilité.

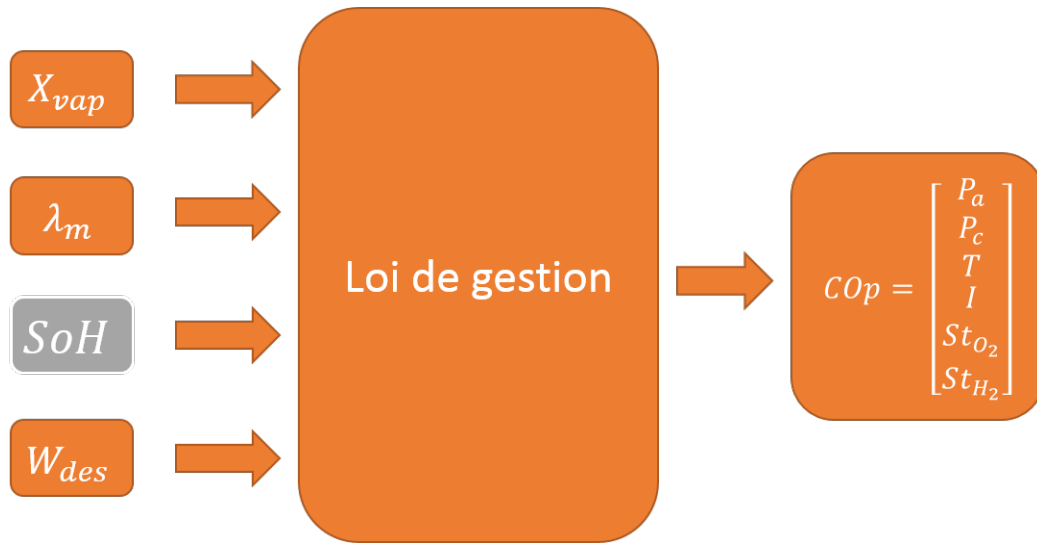


FIGURE 4.1 – Schéma des entrées/sorties de la loi de gestion.

Cette fonction comporte cinq termes : trois concernant la durabilité (dissolution du platine, dégradation physicochimique de la membrane et quantité d'eau) et deux concernant les performances (consommation du compresseur et du circuit de refroidissement). Elle s'écrira donc sous la forme  $J = \sum_{i=1}^5 C_i^2$ . Ces termes vont d'abord être présentés séparément avant d'aborder la structure de la fonction de coût dans sa globalité et sa minimisation sous contraintes.

**Dissolution du platine** La dissolution du platine étant l'un des mécanismes les plus dégradants pour la surface du catalyseur [3], il semble primordial de l'inclure dans cette étude. Ce mécanisme a déjà été présenté au Chapitre 2. Cependant il est nécessaire de rappeler que la dissolution du platine est liée à d'autres mécanismes de dégradation et de redéposition, comme la maturation d'Ostwald. Puisque l'on cherche à limiter uniquement la dégradation, seul le mécanisme de dissolution sera pris en compte afin de limiter le plus possible la perte de catalyseur. En se basant sur la modélisation de ce mécanisme proposée au Chapitre 2, le terme de dissolution apparaîtra dans la fonction coût sous la forme (équation (2.8) page 34) :

$$v_{diss} = k \exp \left( \frac{1}{RT} (2(1 - \alpha) F \Delta \chi + (1 - \beta) E_{GT} - (a\theta_{OH} + b)) \right).$$

$E_{GT}$  est pris constant, en faisant l'hypothèse que le rayon des particules est constant et égal à l'initial. De plus, les termes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\theta_{OH}$  sont constants, la valeur de  $\theta_{OH}$  étant déterminée à l'aide d'un modèle plus fin que MePHYSTO-FC. Le calcul de cette loi à par-

tir des conditions opératoires nécessite cependant quelques ajustements puisque le terme  $\Delta\chi$  correspond au potentiel local dans la loi originelle. Celui-ci est susceptible d'évoluer fortement au cours de l'utilisation du système. Pour notre étude orientée système, on considère que le potentiel global est aussi le potentiel local. Cette approche a déjà pu être mise en application dans les travaux de Robin [83]. Même si l'hypothèse est forte pour analyser finement les mécanismes de dégradation, cela permet néanmoins d'avoir une première approximation au niveau de la cellule de la vitesse de dissolution du platine. On prendra donc pour le calcul de l'équation (2.8) :

$$\Delta\chi = U_{cell}(P_a, P_c, T, I, St_{O_2}, St_{H_2}, HR_a, HR_c). \quad (4.1)$$

**Dégradation physicochimique de la membrane** La dégradation de l'épaisseur de la membrane n'est pas un mécanisme qui impacte directement les performances de la pile. En revanche, c'est un mécanisme qui peut mener à une fin de vie du stack par percement de la membrane d'une ou plusieurs cellules. Ce mécanisme étant à auto-emballement, il convient de le limiter le plus possible pour diminuer son impact sur le stack. L'équation modélisant la vitesse de diminution de l'épaisseur de la membrane a été présentée au Chapitre 2 et est rappelée ici (équations (2.10) et (2.11) page 37) :

$$\frac{de_M}{dt} = A_2 v_{F^-} V_{Nafion}$$

avec

$$v_{F^-} = A_1 \frac{\Delta P_{O_2}}{P_0} \frac{e_M^0}{e_M} \exp\left(\frac{\alpha_{eq} F}{RT} U_{cell}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right).$$

Le terme  $V_{Nafion}$  étant constant, il suffit d'utiliser la vitesse de relargage des ions fluor  $v_{F^-}$  dans le critère de minimisation. Cette loi étant déjà écrite en fonction des conditions opératoires, son application est plus immédiate que pour la dissolution du platine. Pour s'affranchir du calcul dynamique de l'épaisseur membrane, l'épaisseur de la membrane  $e_M$  sera pris constant et égal à l'initial dans le calcul de la vitesse de relargage des ions fluor  $v_{F^-}$ . On néglige de la sorte le mécanisme d'auto-emballement de cette dégradation qui ne se produira qu'en cas de dégradation déjà importante.

**Quantité d'eau** La dynamique de la quantité d'eau n'est pas un terme initialement envisagé pour la fonction de coût et ne semble pas a priori avoir de lien direct avec la performance et la durabilité. Il a été rendu nécessaire après les premiers essais sur les algorithmes proposés dans ces travaux. En effet, la définition des conditions opératoires optimales est une solution statique « idéale ». Son élaboration repose en partie sur des

contraintes d'humidité statiques (détaillées dans la suite). Or le caractère dynamique de la fraction de vapeur ne permet pas de satisfaire ces contraintes à chaque instant. La modélisation de la dynamique de l'eau a donc été ajoutée à la fonction de coût dans le but d'avoir la plus faible variation d'eau possible dans la pile, rendant ainsi les transitoires plus rapides.

Cette modélisation reprend les équations du modèle de l'observateur d'état :

$$\begin{aligned} \dot{n}_{H_2O,c} = & F_{d,c}(\lambda_m, n_{H_2O,c}, T) + F_{eo}(\lambda_m, I) + \frac{I}{2F} \\ & + F_{in}(Hr_{c,in}, St_{O_2}, I, T, P_c) - F_{out}(n_{H_2O,c}, St_{O_2}, I, T, P_c). \end{aligned} \quad (4.2)$$

La quantité d'eau  $n_{H_2O,c}$  est déduite de la fraction de vapeur, de la pression et de la température à l'aide de la loi des gaz parfaits. L'humidité relative d'entrée à la cathode,  $HR_{c,in}$ , n'est a priori pas mesurée puisque ces travaux n'utilisent pas de capteurs d'humidité. Le recours à un modèle d'humidificateur pourrait permettre de gagner en précision sur l'estimation. Cependant, pour des raisons de simplicité de mise en œuvre, on considèrera que l'humidité d'entrée correspond à l'humidité des canaux en termes de fraction de vapeur :  $X_{vap,in} = X_{vap,c}$ . Cela permet de s'affranchir de la technologie de l'humidificateur et reste cohérent si la dynamique de production d'eau est stabilisée et l'humidificateur correctement dimensionné.

**Consommation du compresseur** Le compresseur est l'auxiliaire le plus énergivore d'un système pile à combustible. La consommation électrique sera d'autant plus importante que la pression et le débit de sortie du compresseur seront importants, le profil précis de consommation dépendant de la technologie de compresseur utilisé. Pour cette étude, un modèle théorique de compresseur isentropique sera utilisé, pour lequel la consommation électrique s'écrit :

$$W_{comp} = \left( t_x^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \frac{M_{air} C_{p,air} F_{max} T_e}{\rho(t_x, q_{air,in})} \quad (4.3)$$

avec

$t_x$  le taux de compression,

$\gamma$  l'indice adiabatique d'un gaz parfait diatomique (1,4),

$M_{air}$  la masse molaire de l'air ( $kg \cdot mol^{-1}$ ),

$C_{p,air}$  la capacité thermique massique de l'air ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ),

$F_{max}$  le débit maximal du compresseur ( $mol \cdot s^{-1}$ ),

$T_e$  la température de l'air entrant dans le compresseur ( $K$ ),

$\rho(t_x, q_{air,in})$  le rendement du compresseur en fonction du taux de compression et du débit d'air entrant.

Le réglage des paramètres du compresseur ( $t_x$  et  $F_{max}$ ) est fait de façon à pouvoir fonctionner à la pression maximale et au débit maximal (lié au courant et à la stœchiométrie maximale) envisagés pour cette étude. Le rendement  $\rho(t_x, q_{air,in})$  provient d'une cartographie issue de travaux confidentiels qui se base sur les objectifs 2017 du *DOE* pour les compresseurs appliqués à l'automobile. La consommation du compresseur telle qu'utilisée ne correspond donc pas à un modèle existant.

**Coût du refroidissement** Il est apparu lors des premiers essais de la loi de gestion qu'une température basse semblait optimale vis à vis de la dissolution du platine et de la dégradation de l'épaisseur de la membrane. Ces résultats sont cohérents avec ce qui est observé sur des systèmes réels où une température basse est moins dégradante [71]. Cependant, mettre en œuvre un refroidissement performant nécessite une consommation électrique importante de la part des ventilateurs et/ou une grande surface d'échange avec l'air ambiant, problématique pour une application transport. Le maintien d'une température basse se fait donc principalement en contrepartie d'une consommation électrique plus importante, diminuant l'efficacité du système pile. Pour tenir compte de ce critère, le rapport du *DOE* [1] préconise une contrainte sur la chaleur à dissiper par rapport à la température pile :

$$\frac{Q_{pile}}{\Delta T} < 1.45 \text{ kW}/^\circ\text{C} \quad (4.4)$$

avec  $\Delta T$  la différence entre la température pile et l'air ambiant (prise à 40 °C dans le rapport) et  $Q_{pile}$  la chaleur instantanée générée par la pile :

$$Q_{pile} = n_{cell} I (1.2517 - U_{cell}) . \quad (4.5)$$

On néglige ici les termes de chaleur liés aux changements de phase de l'eau, ce qui reste cohérent avec le fait que l'on va chercher à éviter les noyages, donc la formation d'eau liquide dans la pile.

Le but de ce critère sur le refroidissement est de limiter l'effort de refroidissement en fonction des contraintes de dissipation d'un véhicule, notamment la restriction de surface en face avant. On remarque ainsi que lorsque la chaleur de réaction est élevée, à forte puissance, il est nécessaire d'élever la température pile pour satisfaire la contrainte. Cette formulation générale permet de s'affranchir du design spécifique du circuit de refroidissement. La limite de 1.45 kW/°C concerne un système de 80 kW et doit donc être

adaptée à la puissance du système étudié. Pour cette étude, le terme  $\frac{Q_{pile}}{\Delta T}$  sera intégré à la fonction de coût dans le but de minimiser l'effort de refroidissement à fournir sans pour autant contraindre l'optimisation par une limite maximale à ne pas dépasser (comme proposé par le *DOE*). Cela permet de pouvoir discuter de cette limite en fonction des gains possibles en durée de vie.

**Synthèse de la fonction coût** L'ensemble de ces cinq termes est donc intégré à une fonction de coût globale qui couple ainsi des aspects de performance et de durabilité. Cette fonction est de forme quadratique pour faciliter la résolution du problème de minimisation. Elle s'écrit :

$$F_{cost} = \frac{v_{diss}^2}{N_1} Q_1 + \frac{v_{F^-}^2}{N_2} Q_2 + \frac{\dot{n}_{H_2O,c}^2}{N_3} Q_3 + \frac{W_{comp}^2}{N_4} Q_4 + \frac{\left(\frac{Q_{pile}}{\Delta T}\right)^2}{N_5} Q_5. \quad (4.6)$$

Chaque terme quadratique est ramené à un ordre de grandeur unitaire sur le domaine d'optimisation attendu avec un coefficient de normalisation  $N_i$ . Ensuite, les termes sont pondérés par  $Q_i$  pour favoriser un terme ou un ensemble de termes dans la minimisation. En particulier, ceci peut servir à orienter la loi de gestion vers l'amélioration des performances ou bien la durabilité. L'ensemble des hypothèses liées aux composantes de la fonction coût se résume à :

- la distribution homogène des gaz (qui amène à la correspondance potentiel local - potentiel global) ;
- la fraction de vapeur d'eau entrant à la cathode correspond à la fraction de vapeur d'eau à l'intérieur des canaux ;
- le compresseur est idéal avec un comportement isentropique.

#### 4.1.1.2 Contraintes d'optimisation

L'optimisation de la fonction de coût se fait en respectant trois contraintes qui sont détaillées ici.

La première contrainte concerne la puissance délivrée par la pile au point de fonctionnement choisi. Cette puissance doit être égale à la puissance désirée selon l'équation :

$$W_{des} - W_{pile} = W_{des} - n_{cell} U_{cell} I = 0. \quad (4.7)$$

Cette contrainte est calculée avec le modèle de tension et des coefficients  $\beta_i$  déjà évoqués par ailleurs (équations (1.5), (1.6) et (1.7) page 16). Le modèle de tension fait

intervenir l'état de santé de la surface active, ce qui permet de rendre la contrainte de puissance robuste au vieillissement de la pile. L'application de cette contrainte nécessite deux hypothèses.

La première est que le courant de perméation est choisi constant pour s'affranchir de sa mesure en temps réel qui apporterait peu de précision supplémentaire. Une mise à jour de ce paramètre (et donc de la loi de gestion) pourrait être envisagée en cas de dérive importante de la réponse en puissance au cours de la vie du système puisque le courant de perméation augmente à mesure que la membrane se dégrade.

La deuxième hypothèse est de considérer la fraction d'oxygène constante, ce qui se justifie avec les mêmes raisons que le courant de perméation. La perte de précision est peu perceptible malgré cette approximation.

La deuxième contrainte d'optimisation est une contrainte sur les humidités relatives au sein des canaux. Pour une même fraction de vapeur d'eau, il est possible de faire varier l'humidité relative à travers des variations de pression et de température puisque :

$$HR = 100 \frac{X_{vap}P}{P_{sat}(T)}. \quad (4.8)$$

Partant de ce constat, deux inégalités liant la pression et la température aux bornes d'humidités relatives admissibles et à la fraction de vapeur d'eau sont construites :

$$HR_{min} - 100 \frac{X_{vap}P}{P_{sat}(T)} < 0 \quad (4.9)$$

et

$$100 \frac{X_{vap}P}{P_{sat}(T)} - HR_{max} < 0. \quad (4.10)$$

Les bornes d'humidité relatives retenues pour ces travaux sont 50 % et 90 % car cela permet de garantir une humidité relative importante, gage de performances plus élevées. Cela évite aussi les noyages, localement, ceux-ci pouvant survenir lorsque l'humidité relative moyenne est comprise entre 90 % et 100 %.

La dernière contrainte d'optimisation concerne le domaine de fonctionnement  $D$  du système. Chaque condition opératoire est bornée afin de garantir que la valeur générée sera effectivement atteinte avec les auxiliaires du système considéré. Pour cette étude, le domaine de fonctionnement est choisi volontairement large afin de voir s'il se dégage des tendances particulières. Cependant, les valeurs de pressions et stœchiométrie  $O_2$  ont été choisies pour assurer une diffusion suffisante des gaz à travers l'AME ainsi que pour éviter la pénurie d'oxygène ou *oxygen starvation*. De plus, la valeur maximale du courant est liée à la technologie d'AME modélisée. Enfin, la température minimale correspond à

la température de l'air ambiant considérée dans la contrainte de refroidissement (pire cas possible). Le Tableau 4.1 récapitule les bornes de l'étude.

Paramètre	Min	Max
Pression anode	1, 2 <i>bar</i>	3 <i>bar</i>
Pression cathode	1, 2 <i>bar</i>	3 <i>bar</i>
Densité de courant	0,05 $A \cdot cm^{-2}$	0,9 $A \cdot cm^{-2}$
Stœchiométrie $O_2$	1,5	6
Stœchiométrie $H_2$	1	3
Température	313 <i>K</i>	373 <i>K</i>

Tableau 4.1 – Domaine de fonctionnement considéré.

#### 4.1.1.3 Résolution du problème de minimisation

La détermination de l'ensemble des conditions opératoires optimales est donc la solution du problème de minimisation suivant paramétré par la fraction de vapeur d'eau dans les canaux, le chargement en eau de la membrane, l'état de santé de la surface du catalyseur et la puissance désirée :

$$\min F_{cost}(x) \text{ tel que } \begin{cases} W_{des} - W_{pile} & = 0 \\ HR_{min} - 100 \frac{X_{vap}P}{P_{sat}(T)} & < 0 \\ 100 \frac{X_{vap}P}{P_{sat}(T)} - HR_{max} & < 0 \\ x \in D & \end{cases} \quad (4.11)$$

La convergence de la solution vers un minimum global et non local est au cœur des problématiques de minimisation de fonctions non linéaires. En effet, il n'est a priori pas garanti de converger vers un minimum global. Pour chacun des termes de la fonction coût  $F_{cost}$ , il a pu être montré que l'évolution de nombreux termes est monotone selon chaque condition opératoire pour le domaine de fonctionnement considéré. De plus, la formulation de la fonction de coût sous forme quadratique permet de faciliter la convergence vers un minimum global. Cette analyse est renforcée par le fait que plusieurs optimisations ont abouti à des résultats identiques malgré des initialisations différentes (borne minimale du domaine  $D$ , borne maximale et milieu du domaine). On suppose donc que les conditions opératoires obtenues correspondent au minimum global de la fonction de coût.

Le problème de minimisation est résolu à l'aide de la fonction *fmincon* de Matlab<sup>©</sup>. Plusieurs algorithmes ont été testés et celui qui présente les meilleures performances pour notre problème (vitesse de résolution, précision, pertinence) semble être l'algorithme



*interior-point*. Le maillage des paramètres d'entrée, présenté dans le Tableau 4.2, a été choisi de telle sorte à garantir un temps de calcul raisonnable ( $\sim 4$  h) de la loi de gestion.

Paramètre	Min	Pas	Max
$X_{vap}$	$X_{vap,min}$	0,02	$X_{vap,max}$
$S_{active}$ ( $m^2$ )	$0,1S_{ini}$	$0,1S_{ini}$	$S_{ini}$
$W_{FC}$ ( $W$ )	100	100	6000
$\lambda_m$	1	1 entre 1 et 15 puis 2 de 16 à 22	22

Tableau 4.2 – Maillage des paramètres d'entrée de la loi de gestion. Les bornes de  $X_{vap}$  sont calculées en fonction des contraintes d'humidité relative et les bornes de pression et de température.

### 4.1.2 Application à un cycle automobile

La loi de gestion proposée a été testée en simulation sur le modèle MePHYSTO-FC afin de cerner son intérêt pour l'amélioration des performances et de la durabilité du système. Elle est comparée à un scénario de référence en termes de conditions opératoires afin de quantifier les gains possibles sur les performances et la durabilité du système. La normalisation de la fonction de coût est faite selon les valeurs données dans le Tableau 4.3. Par défaut, les résultats présentés concernent une loi de gestion « équilibrée », c'est à dire pour laquelle les pondérations  $Q_i$  sont égales à 1. Deux réglages extrêmes sont aussi présentés pour compléter l'analyse. Le premier ne tient compte que des termes de performances (compresseur et refroidissement) à l'inverse du deuxième qui ne tient compte que des termes de durabilité (dissolution du platine, dégradation de la membrane et dynamique de l'eau). Ces réglages sont obtenus en choisissant des pondérations  $Q_i$  égales à 0 pour les termes à retirer. Les termes restants gardent leur pondération à 1. Les pondérations de ces trois lois sont résumées dans le Tableau 4.4. Enfin, devant l'importance de la température dans la fonction de coût et vis-à-vis de la réponse électrochimique, une restriction en température pourra être proposée pour enrichir l'analyse. En effet, le domaine de température considéré est large et peut être discutable, contrairement aux domaines des autres conditions opératoires qui restent cohérents avec des choix d'auxiliaires adéquats.

#### 4.1.2.1 Paramètres et scénario de référence

L'analyse en simulation est basée sur l'utilisation d'un modèle stack, c'est à dire qu'un assemblage de cellules est simulé avec des auxiliaires « idéaux ». Cela permet de s'affranchir de la modélisation des différents composants, de leur contrôle et de leurs spécificités

Paramètre	Valeur
$N_1$	$10^{27}$
$N_2$	$10^{27}$
$N_3$	$10^{-4}$
$N_4$	$10^{-5}$
$N_5$	1

Tableau 4.3 – Paramètres de normalisation de la fonction de coût.

Pondération	Équilibré	Dégradations pures	Performances pures
$Q_1$	1	1	0
$Q_2$	1	1	0
$Q_3$	1	0	1
$Q_4$	1	0	1
$Q_5$	1	1	0

Tableau 4.4 – Pondérations des trois réglages étudiés.

qui pourraient altérer l'interprétation des résultats de la loi de gestion. A la place, chaque boucle de commande des auxiliaires est modélisée par une fonction de transfert du premier ordre qui permet de prendre en compte la dynamique globale d'établissement des conditions opératoires. Le temps de réponse de chaque ligne est basé sur le temps de réponse de l'actionneur le plus lent. Par exemple, pour la ligne air, la dynamique du compresseur est de l'ordre de la seconde avec un contrôle performant, tandis que la vanne de contre pression peut agir en quelques *ms* : le temps de réponse de la ligne air sera donc calé sur celui du compresseur. Les temps de réponses utilisés pour les simulations sont présentés dans le Tableau 4.5. L'humidification des gaz ne fait pas partie des conditions opératoires générées par la loi de gestion de part leur non-contrôlabilité dans le cas d'humidificateurs passifs. Il reste cependant nécessaire de fixer les humidités relatives des gaz entrants à l'anode et à la cathode. Pour cette étude, l'hydrogène entrant est sec ( $HR_{in,a} = 0\%$ ) et l'air entrant est supposé humidifié constamment à 50 % ( $HR_{in,c} = 50\%$ ). Ce point sera discuté lors de l'étude de l'humidité relative.

Le modèle du stack est basé sur le stack du banc d'essai Prospac 2 : il contient 70 cellules de  $220\text{ cm}^2$  pour une puissance maximale de 6 *kW*. Le profil de puissance issu du cycle WLTC est mis à l'échelle pour convenir à un système de 6 *kW*. Les paramètres d'entrée de la loi de gestion, qui sont en partie issus de l'observateur sur un système réel ( $X_{vapc}$  et  $\lambda_m$ ), sont directement fournis par le modèle du stack pour éviter une erreur d'interprétation liée à l'observateur.

L'ensemble des conditions opératoires optimales données par la loi de gestion est

Ligne	Conditions opératoires concernées	Temps de réponse
Anodique	Pression anodique	0.5 s
	Stœchiométrie $H_2$	
Cathodique	Pression cathodique	2 s
	Stœchiométrie $O_2$	
Refroidissement	Température de refroidissement	5 s
Électrique	Courant	1 ms

Tableau 4.5 – Temps de réponse des différentes lignes système.

comparé à un scénario référence en termes de conditions opératoires de type automobile, couramment utilisées dans les études, dont les valeurs sont présentées dans le Tableau 4.6. Ces conditions sont statiques, hormis pour le courant qui est calculé à partir de la puissance désirée et la tension stack selon l'équation :

$$I_{stack} = \frac{W_{des}}{U_{stack}}. \quad (4.12)$$

La Figure 4.2 récapitule la structure du modèle de simulation pour la loi de gestion et pour ce scénario de référence.

Conditions opératoire	Valeur
Pressions	1, 5 bars
Stœchiométrie $O_2$	2
Stœchiométrie $H_2$	1, 5
Température	343 K

Tableau 4.6 – Conditions opératoires du scénario de référence statique.

#### 4.1.2.2 Gain en performances

La première partie de l'analyse de la loi de gestion porte sur le gain en performances. Plusieurs indicateurs de performances sont analysés successivement comme la puissance de la pile en dynamique, la consommation du compresseur, le coût du refroidissement et enfin l'efficacité énergétique par le rendement système.

**Puissance fournie** Même si la puissance à fournir par la pile fait partie des contraintes d'optimisation évoquées, les hypothèses de travail ainsi que le caractère statique de l'optimisation appliquée ensuite en dynamique pourrait remettre en question la vérification de cette contrainte.

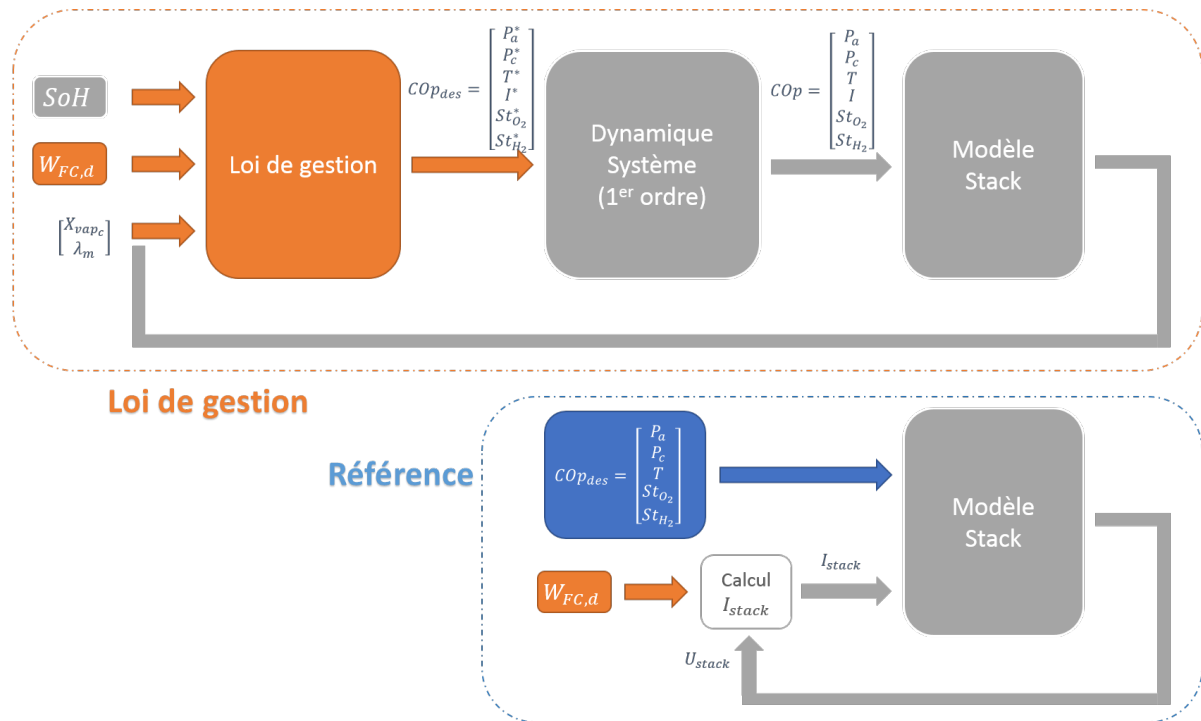


FIGURE 4.2 – Structure des modèles de simulation de ces travaux par rapport à la référence.

La Figure 4.3 présente l'évolution de la puissance fournie par la pile au cours du cycle WLTC, ainsi que l'erreur relative faite sur la puissance entre la loi de gestion et le scénario référence. On remarque ainsi que l'erreur relative pour le scénario de référence est très faible grâce à la génération du courant à partir d'un bouclage en tension (voir Figure 4.2). La loi de gestion, qui fonctionne en boucle ouverte, conduit à une erreur du même ordre de grandeur sauf pour quelques points, par exemple en fin de cycle (1500 s) où l'erreur atteint 5 % lors d'un pic de puissance en fin de cycle.

L'imprécision moyenne au cours du cycle s'explique principalement par l'hypothèse d'homogénéité dans la distribution des gaz faite lors de la conception de la loi. Cette erreur pourrait être annulée par un bouclage en puissance comme pour le scénario référence, au niveau du courant de consigne proposé par la loi de gestion. Cependant, la pile à combustible est très souvent utilisée couplée avec une batterie (ou des supercondensateurs) qui devrait absorber les pics de puissance. Il est donc envisageable dans le cadre de la conception d'une loi de couplage pile/batterie, de compenser cette imprécision sur la puissance pile grâce à la batterie. Pour cette raison, il n'a pas été proposé de solution pour améliorer la précision en puissance de loi de gestion qui est déjà relativement bonne.

Les erreurs relatives sur la puissance demandée dans les deux scénarii n'évoluent pas de manière notable avec la baisse de surface active : les profils d'erreur restent similaires

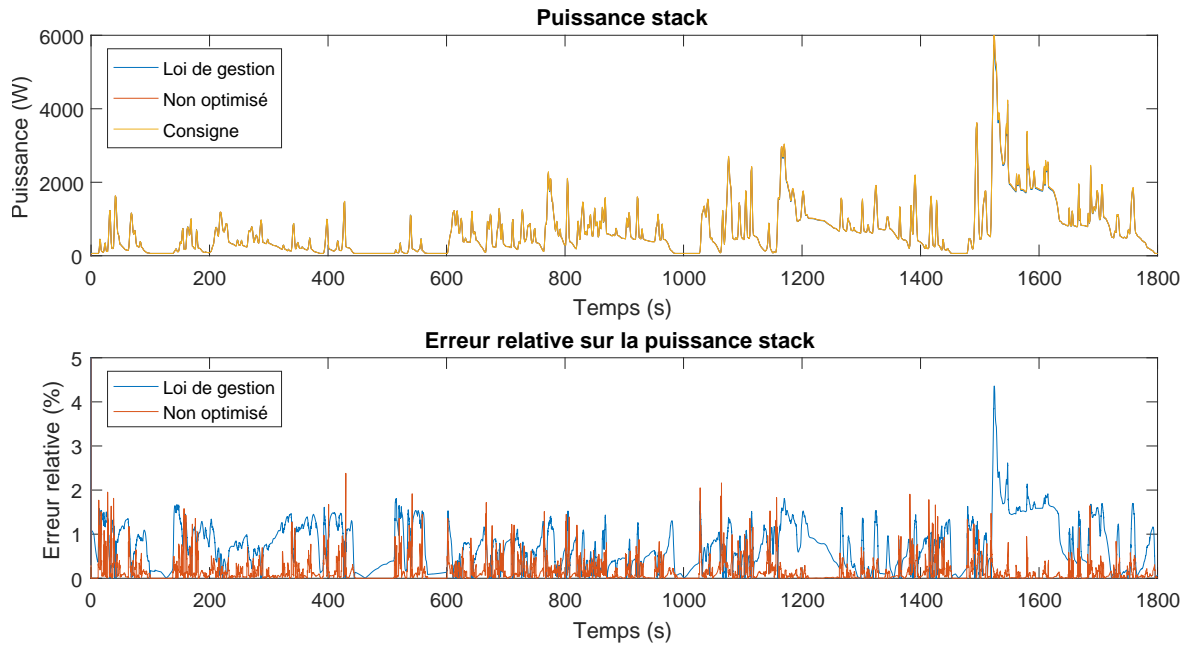


FIGURE 4.3 – Évolution de la puissance fournie par rapport à la puissance désirée. La figure du bas présente les erreurs relatives des deux scénarii.

entre 100 % et 10 % de *SOH*. Cette observation reste valable pour les réglages extrêmes. Cela relance la discussion du Chapitre 1 sur le critère de durée de vie pour les applications dynamiques où une perte de tension irréversible n'est pas nécessairement pénalisante pour l'usage du système. En effet, même avec le scénario de référence, on peut fournir la puissance pile malgré une perte de 90 % de surface active. L'évolution de la courbe de puissance des points atteints au cours du cycle WTLC est présentée dans la Figure 4.4. On peut voir que la perte de surface active, et donc de tension, est compensée par des courants plus forts, aboutissant à une consommation électrique plus élevée du compresseur. La discussion autour de ce critère de fin de vie sera approfondie dans la section suivante, après l'analyse complète des résultats liés à l'application de la loi de gestion.

**Consommation du compresseur** Si la puissance maximale de la pile peut toujours être atteinte même avec 10 % de *SOH*, c'est à travers une consommation du compresseur plus importante. Cette augmentation de consommation peut alors mener à une perte de rendement système et il semble important de pouvoir stabiliser/limiter cette consommation au cours de la vie du système. La Figure 4.5 montre l'évolution des consommations du compresseur durant le cycle WLTC pour les deux scénarii. Les probabilités d'être dans une certaine plage de valeurs de puissance consommée sont représentées afin de

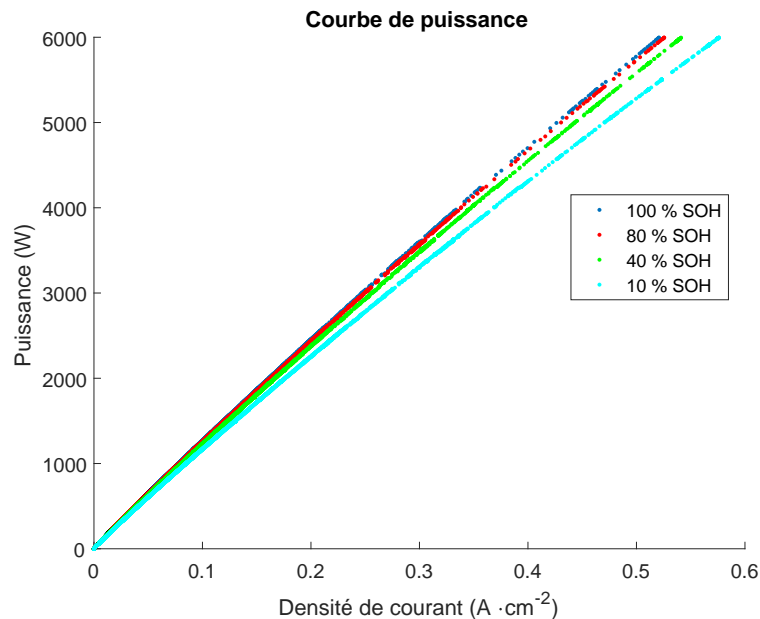


FIGURE 4.4 – Évolution de la courbe de puissance du scénario référence durant le cycle WLTC, pour différentes valeurs de SOH.

mieux rendre compte de la distribution de la puissance consommée. On peut remarquer que les profils de consommation restent similaires malgré la variation de surface active. Cependant, si on s'intéresse à la consommation moyenne du compresseur, présenté en Figure 4.6, on peut remarquer une augmentation progressive de cette dernière pour les deux scénarii : 9,1 % d'augmentation pour le scénario référence et 10,9 % pour la loi de gestion, pour une variation de 100 % à 20 % de surface active. Cette observation peut se justifier par le fait que la surface active diminuant, le courant doit être augmenté pour satisfaire la puissance désirée. Les autres conditions opératoires, influant moins significativement sur la puissance de sortie, sont par ailleurs déjà optimisées en fonction des autres termes de la fonction de coût. Malgré cette augmentation de consommation en fin de vie, la loi de gestion permet de diviser par 3 la consommation par rapport au scénario référence sur toute la vie de la pile.

Ce gain en consommation se retrouve sur les trois réglages étudiés (équilibré, « dégradations pures » et « performances pures ») et peut s'expliquer par le fait que la consommation du compresseur est minimisée par les mêmes ensembles de conditions opératoires que ceux qui limitent les dégradations prises en compte. Cette hypothèse sera discutée par la suite.

La différence de puissance consommée entre les deux scénarii ne s'explique pas par le recours à des courants plus faibles comme le montre l'ensemble des points ( $U, I$ ) en

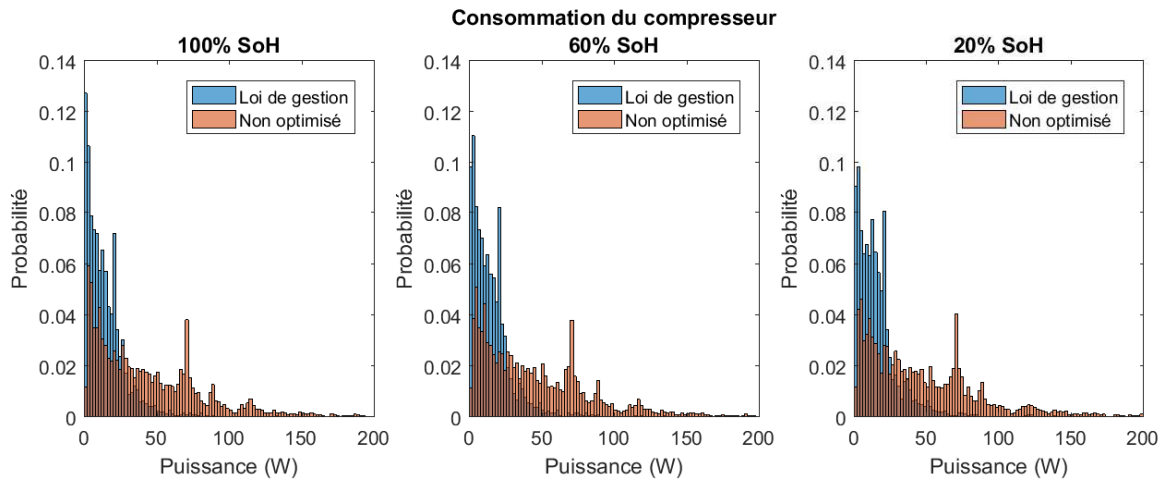


FIGURE 4.5 – Comparaison de la consommation du compresseur entre la loi de gestion et le scénario de référence pour différentes valeurs de  $SOH$ .

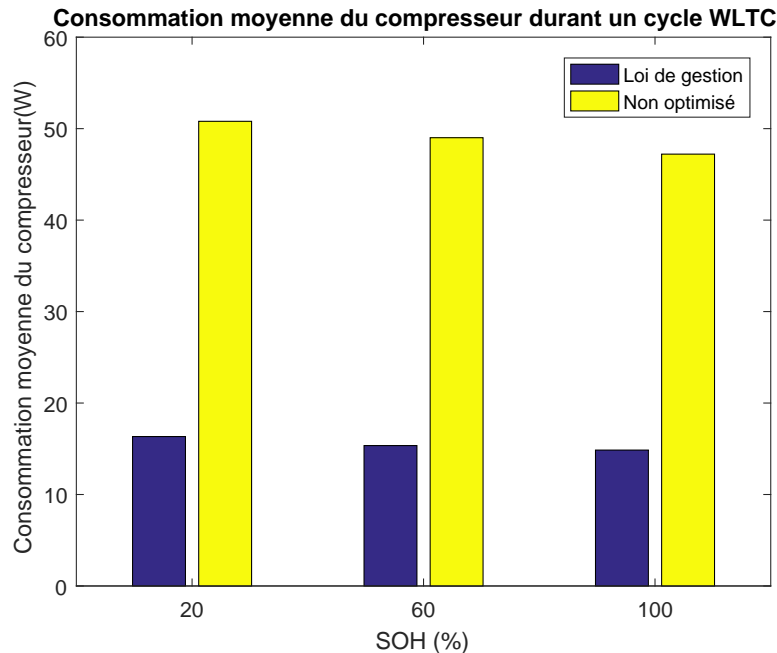


FIGURE 4.6 – Évolution des puissances moyennes issues de l'application de la loi de gestion et du scénario de référence pour différentes valeurs de  $SOH$ .

Figure 4.7 où il n'existe pas de différence notable sur les densités de courant utilisées. En revanche, la pression et la stœchiométrie sont minimales par rapport au domaine de fonctionnement pour les trois réglages proposés de la loi de gestion (équilibré, « dégradations pures » et « performances pures »). La température, dont le profil d'évolution au cours du cycle est présenté en Figure 4.8, semble expliquer une grande partie de l'optimisation

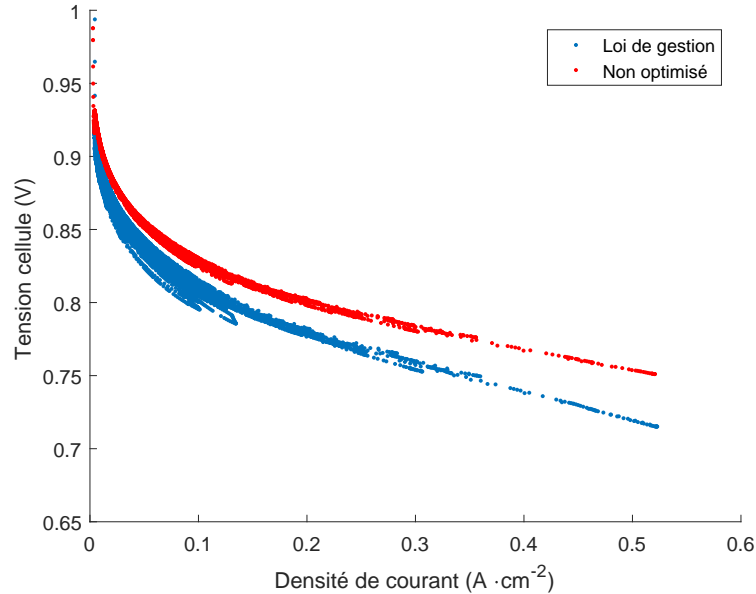


FIGURE 4.7 – Ensemble des couples  $(U, I)$  atteints au cours du cycle WLTC pour la loi de gestion et le scénario de référence.

obtenue par l'application de la loi de gestion. Si on restreint la plage de température admissible entre  $353\text{ K}$  et  $363\text{ K}$ , alors la pression et la stœchiométrie varient pour satisfaire aux contraintes du problème (humidité relative, puissance de sortie) et pallier aux limitations en température, comme le montre la Figure 4.9. Cependant, le gain en consommation du compresseur évolue peu malgré la restriction en température puisque la pression et la stœchiométrie restent inférieures au scénario référence. Les valeurs de pression et stœchiométrie du scénario référence pourraient alors être remises en question pour diminuer la consommation du compresseur. Cependant, si on s'intéresse au pic de puissance qui a lieu vers  $1500\text{ s}$  dans le cycle WLTC, on remarque que la pression générée par la loi de gestion atteint pratiquement  $1,5\text{ bar}$  soit la pression du scénario de référence, et que la stœchiométrie  $O_2$  est elle aussi augmentée pour ce pic de puissance. Cela illustre bien le fait que les conditions opératoires du scénario de référence sont prévues pour la puissance maximale de la pile, et que ces conditions ne sont pas forcément justifiées pour l'ensemble du cycle. L'intérêt d'adopter une loi de gestion en est ainsi renforcé.

Il est à noter que les limites de pompage et de vitesse ne sont pas prises en compte dans la modélisation de la consommation du compresseur, ce dernier étant considéré idéal. Dans le cas où les contraintes du compresseur utilisé seraient pénalisantes, il est tout à fait possible d'intégrer ses limites de fonctionnement aux contraintes d'optimisation.



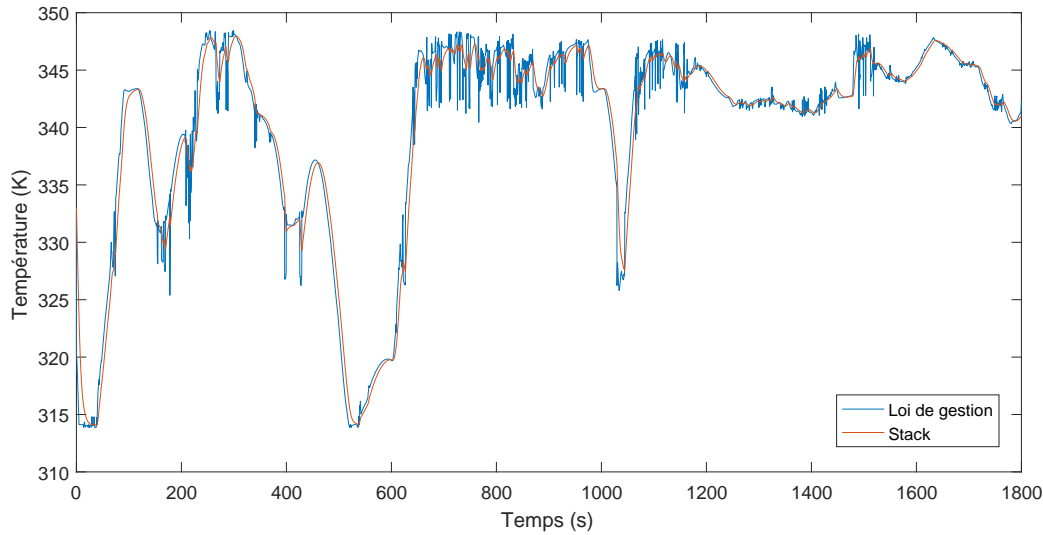


FIGURE 4.8 – Évolution de la température au cours du cycle WLTC - scénario équilibré.

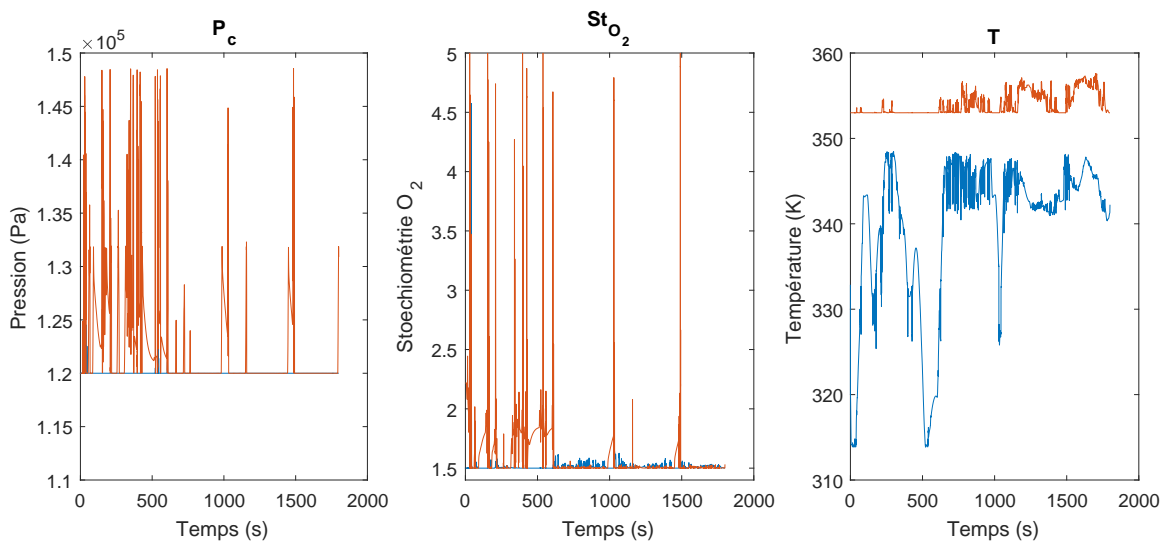


FIGURE 4.9 – Évolution des conditions opératoires (pression cathodique, stœchiométrie  $O_2$  et température) au cours du cycle WLTC selon le domaine de température admissible. En bleu le domaine original de l'étude et en rouge la restriction à l'intervalle  $[353 K ; 363 K]$ .

**Coût du refroidissement** Inclure le coût du refroidissement dans la loi de gestion a pour objectif de minimiser les dégradations en gardant une chaleur à dissiper du même ordre de grandeur que le scénario référence, et si possible sous le seuil du *DOE*. La mise à l'échelle de celui-ci ( $1.45 kW/^\circ C$  pour  $80 kW$  de puissance pile maximum) donne un seuil de  $108 W/^\circ C$  pour le système de  $6 kW$  simulé ici.

La Figure 4.10 présente l'évolution du critère de refroidissement maximal pour les trois réglages et le scénario de référence, pour différentes valeurs de *SOH*. La valeur seuil donnée par le *DOE* est précisée. Plusieurs analyses découlent de cette figure.

- L'ensemble des scénarii voit le coût de refroidissement maximal augmenter à mesure que la pile vieillit. Cela s'explique par la compensation de la perte de surface active par une augmentation du courant et donc une élévation de la chaleur de réaction générée. Il convient donc lors du dimensionnement du système de refroidissement de prendre en compte cette augmentation de la chaleur de réaction avec le vieillissement de la pile.
- L'influence de la pondération de la fonction de coût est importante sur ce critère. On remarque en effet qu'entre les réglages extrêmes la valeur maximale du coût de refroidissement varie du simple au double. En revanche, même le scénario « Performances pures » ne permet pas d'égaliser le scénario référence qui reste le plus économe en termes de refroidissement. Il est à noter cependant que le réglage de la loi de gestion doit aussi satisfaire la contrainte d'humidité, en plus d'être couplé à la minimisation de la consommation du compresseur. Ainsi, selon les lois de consommations réelles des auxiliaires (compresseur et refroidissement), la loi de gestion, et en particulier le réglage « Performances pures », pourrait être plus performant que le scénario de référence, puisque il a déjà été montré qu'il divise par 3 la consommation du compresseur idéal étudié.
- Aucun des scénarii ne satisfait aux exigences du *DOE*, pas même le scénario de référence. Ce dernier en est cependant très proche en début de vie de la pile ( $110.7 \text{ W}/^\circ\text{C}$ ). Ce critère semble ainsi très restrictif pour pouvoir optimiser la durée de vie puisqu'il contraint à utiliser une température élevée.

Pour aller plus loin dans l'analyse du coût de refroidissement, il est nécessaire de prendre en compte l'architecture et le dimensionnement du système. L'application de la loi de gestion, qui implique des variations importantes de température, nécessite de repenser la conception des circuits de refroidissement. En effet, la température du circuit de refroidissement joue un rôle essentiel dans le dimensionnement du débit du fluide caloporteur, des échangeurs passifs et des ventilateurs. La difficulté réside dans la plage de température pour laquelle est prévue le fonctionnement du système, contrairement à de nombreux systèmes qui sont dimensionnés pour fonctionner à une température référence. Le développement et le dimensionnement de telles architectures sort du cadre de ces travaux et ne sera donc pas traité. L'intérêt de mener cette étude est renforcé par les gains attendus en terme de durabilité, qui seront abordés par la suite.

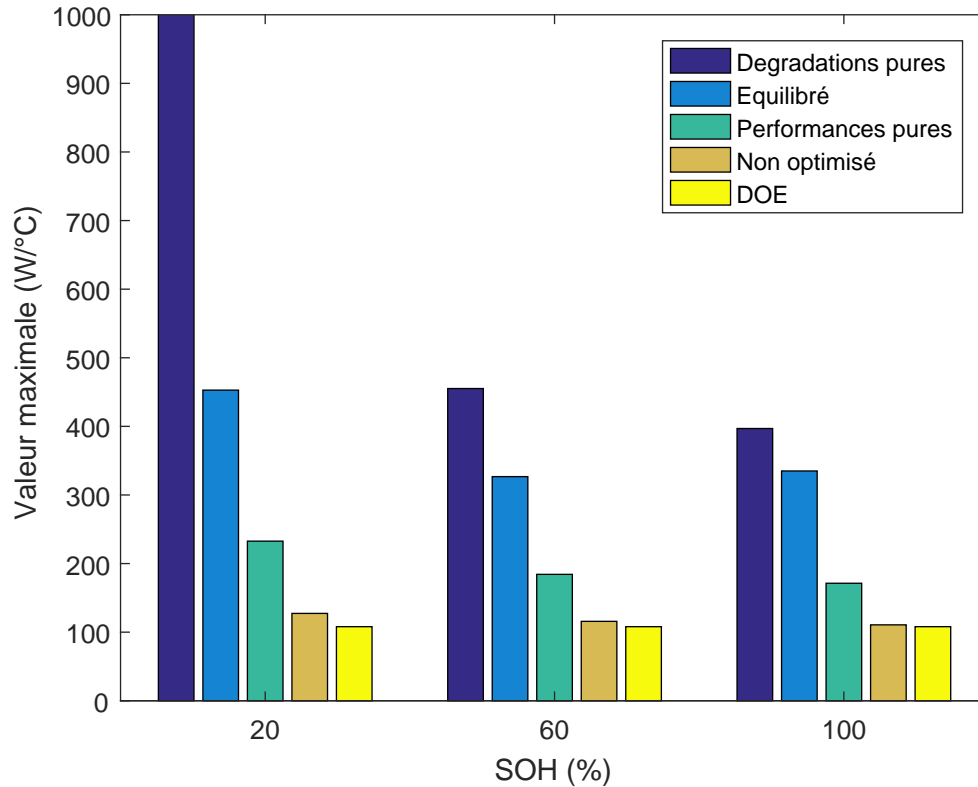


FIGURE 4.10 – Comparaison des valeurs maximales du coût de refroidissement. La valeur maximale correspondant au scénario « Dégradations pures » a été tronquée par souci de visibilité.

**Efficacité énergétique et rendement** Comme il a été évoqué dans l’analyse du coût de refroidissement, il peut être intéressant de comparer les performances globales du système pour chacun des scénarii. Pour cela, l’efficacité énergétique du système peut être évaluée sous deux aspects : rendement  $H_2$  ou rendement système.

Rappelons que le rendement  $H_2$  peut s’écrire (équation (2.4) page 31) :

$$\eta_{H_2} = \frac{E_{elec}}{n_{H_2,in} PCI_{H_2}} = \frac{E_{elec}}{(n_{H_2,cons} + n_{H_2,purge}) PCI_{H_2}}$$

Sous cette forme, il apparaît que l’influence des conditions opératoires sur ce rendement reste faible : seul le courant influence  $n_{H_2,cons}$  et nous avons vu précédemment que le courant est peu impacté par la loi de gestion. A énergie fournie équivalente, c’est donc la stratégie de purge qui va jouer un rôle majeur dans l’amélioration du rendement  $H_2$ . La stratégie de purge dans le cas d’une architecture *dead-end* est discutée dans la deuxième

partie de ce chapitre. L'utilisation du rendement système semble plus appropriée pour l'étude des performances de la loi de gestion, puisqu'il se définit par :

$$\eta_{\Sigma} = \frac{E_{elec}}{E_{elec} + E_{aux}} \quad (4.13)$$

où  $E_{elec}$  est l'énergie nette fournie par la pile et  $E_{aux}$  est l'énergie consommée par les auxiliaires du système. Les plus énergivores de ces derniers sont le compresseur et le système de refroidissement. A cela s'ajoute les consommations constantes des vannes, pompes et de l'instrumentation. Le modèle de consommation du compresseur utilisé dans cette étude est idéal donc sa consommation est faible par rapport à la puissance délivrée par la pile. En revanche, l'architecture du système de refroidissement n'est pas modélisée dans la fonction de coût afin de rester généraliste. Cependant, afin de pouvoir comparer le rendement global dans le cas de l'utilisation de la loi de gestion par rapport au scénario de référence, il convient de quantifier la consommation électrique du circuit de refroidissement. Cette dernière est fortement dépendante du radiateur qui évacue de manière passive la chaleur et de son dimensionnement. Comme il a déjà été précisé précédemment, ce dimensionnement sort du cadre de l'étude. Aucun chiffre ni comparaison de rendement système ne sera donc proposé puisque ceux-ci restent fortement dépendants de l'architecture système choisie ainsi que de son dimensionnement.

### 4.1.2.3 Gain en durabilité

La section précédente a pu mettre en avant les gains possibles de la loi de gestion concernant les performances. Comme il s'agit d'un critère combiné avec la durabilité, cette section va analyser plus en détails l'influence de la loi sur les dégradations. La dissolution du platine ainsi que la dégradation de la membrane seront étudiées, puis l'évolution de l'humidité relative sera analysée au cours du cycle. Enfin, une quantification du gain en durée de vie sera proposée.

**Dissolution du platine** La dégradation de la surface active est prise en compte dans le modèle MePHYSTO-FC par le biais des mécanismes de dissolution et de redéposition des grains de platine comme évoqué au Chapitre 2. Pour simplifier la résolution du problème d'optimisation, seule la dissolution du platine intervient dans le critère de la loi de gestion. Cependant, c'est le taux de dégradation de la surface active, prenant en compte les deux mécanismes qui sera étudié dans cette section. Les valeurs indiquées seront ainsi plus représentatives que la vitesse de dissolution du platine. Le lien entre ces deux grandeurs est donné par l'équation :

$$\tau_{deg,S} = \frac{v_{dep} - v_{diss}}{\Gamma} \quad (4.14)$$

avec  $v_{dep}$  la vitesse de déposition des grains de platine (en  $mol \cdot s^{-1}$ ),  $v_{diss}$  la vitesse de dissolution des grains de platine (en  $mol \cdot s^{-1}$ ) et  $\Gamma$  la densité de surface des sites de platine (en  $mol \cdot m^{-2}$ ).

La Figure 4.11 montre la répartition des taux de dégradation de surface active au cours du cycle WLTC pour les deux scénarii. A l'instar de la consommation du compresseur, les probabilités d'être dans une certaine plage de taux de dégradation sont représentées afin de mieux rendre compte de la distribution des valeurs. L'échelle en abscisse du graphique de droite est plus petite par souci de lisibilité. Il est intéressant de noter que les taux de dégradations diminuent avec le vieillissement de la pile pour les deux scénarii. Cela est dû au fait que la tension cellule diminue avec le vieillissement, et donc la vitesse de dissolution aussi. Ce phénomène est difficilement observable expérimentalement du fait de son couplage avec les autres mécanismes. On peut aussi remarquer que les distributions pour la loi de gestion ont des valeurs plus faibles que pour le scénario de référence, et ce tout au long de la durée de vie de la pile.

Pour analyser plus quantitativement les gains apportés par la loi de gestion, la Figure 4.12 présente les taux de dégradations moyens au cours du cycle pour les trois réglages de la loi et pour le scénario de référence. On observe que les trois réglages aboutissent sensiblement à la même valeur moyenne, ce qui appuie l'analyse débutée avec la consommation du compresseur : les jeux de conditions opératoires qui minimisent la consommation du compresseur et la dissolution du platine sont semblables.

La restriction du domaine de température (entre  $353 K$  et  $363 K$ ), comme appliqué pour l'analyse de la consommation du compresseur, amène peu de variations dans les taux de dégradation. Cela démontre la faible dépendance de l'optimisation de la dissolution du platine au domaine de température.

Enfin, on peut conclure que quelque soit le réglage adopté, la loi de gestion permet de diviser par environ 2 le taux de dégradation de la surface active par rapport au scénario de référence, ce qui est très bénéfique pour la durée de vie du système.

**Dégradation de la membrane** Comme pour la dissolution du platine, le terme utilisé pour le critère d'optimisation n'est pas explicite pour l'analyse de la durabilité. La vitesse de relargage des ions fluor est donc convertie en taux de dégradation de l'épaisseur de la membrane par un facteur multiplicatif de corrélation, issu de l'étude du phénomène [15].

La Figure 4.13 présente la répartition des taux de dégradation de l'épaisseur de la membrane au cours du cycle WLTC pour les deux scénarii, toujours sous la forme d'une

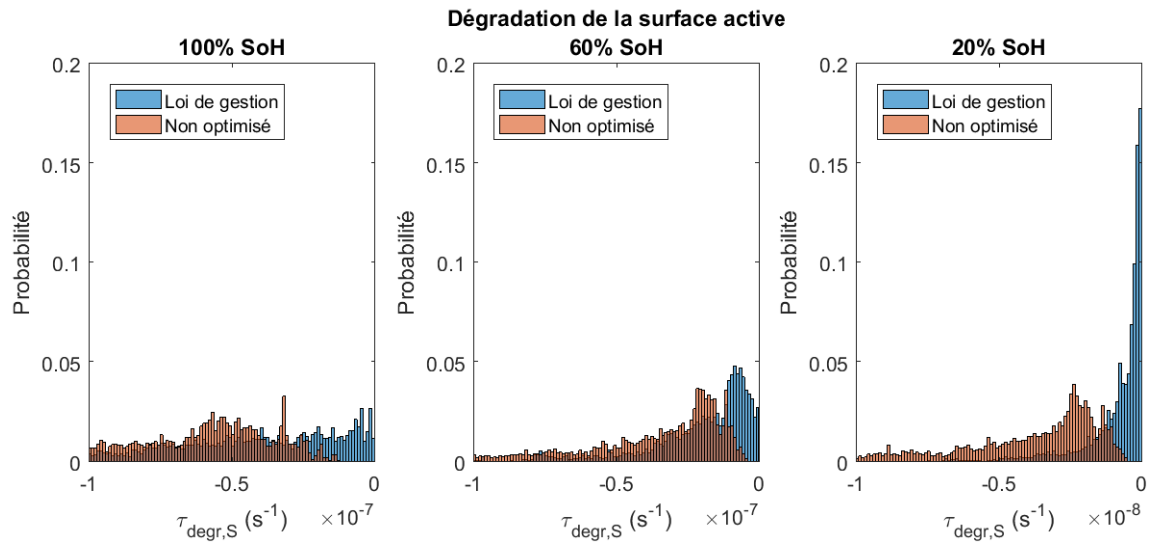


FIGURE 4.11 – Répartition des taux de dégradation de surface active au cours d'un cycle WLTC en fonction de l'état de santé de la pile.

probabilité d'obtenir une plage de valeur donnée. Comme pour les autres termes de la fonction de coût analysés, on peut noter un gain qualitatif sur le taux de dégradation de l'épaisseur de la membrane par rapport au scénario de référence. La Figure 4.14 présente les valeurs moyennes au cours du cycle pour les trois réglages de la loi de gestion et le scénario de référence. L'analyse de cette figure est similaire à celle de la dissolution du platine : les réglages ont des effets similaires, ce qui confirme le lien entre le compresseur, la dissolution du platine et la dégradation de la membrane concernant les conditions opératoires. De même, la restriction sur la plage de température amène peu de variations dans les résultats.

Quantitativement, le gain de loi de gestion se traduit par une réduction de 40 % du taux de dégradation par rapport au scénario de référence. Néanmoins, la dégradation de l'épaisseur de la membrane étant un mécanisme à auto-emballement, les gains en termes de durée de vie sont supérieurs à 40 %.

**Humidité relative** L'humidité relative n'a pas d'impact direct sur la durée de vie du système. Cependant, comme il a été présenté au Chapitre 2, les noyages et assèchements peuvent aboutir à des dégradations irréversibles et à des pertes de performance. La plage de fonctionnement dans laquelle on souhaite stabiliser l'humidité relative est [50 % ; 90 %] comme mentionné à la section 4.1.1.2. Rappelons que la formulation de cette plage sous forme de contrainte pour l'optimisation ne tient pas compte de la dynamique et fait que l'humidité relative de la pile sera effectivement dans cet intervalle une fois à l'équilibre.

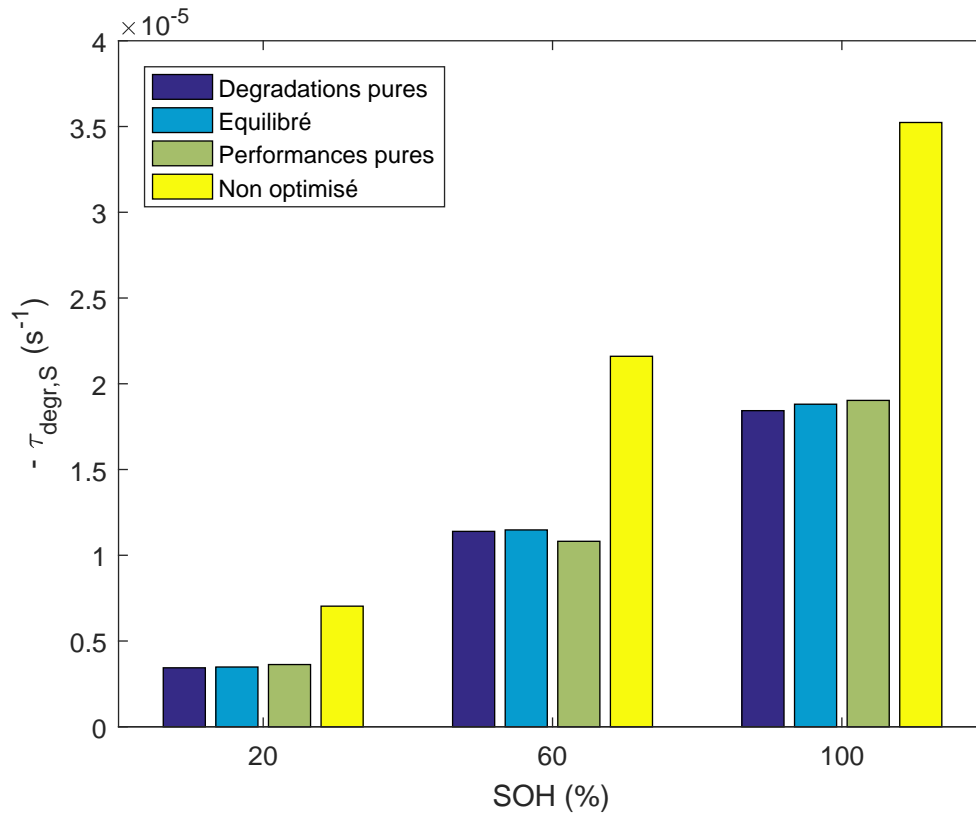


FIGURE 4.12 – Valeurs moyennes des taux de dégradation de surface active au cours du cycle WLTC selon les différents scénarii.

Avec les conditions opératoires dynamiques générées par la loi de gestion, l'équilibre est rarement atteint. C'est pour cela que la dynamique de variation de la quantité d'eau dans les canaux a été incluse dans la fonction de coût.

La Figure 4.15 présente l'évolution de l'humidité relative à la cathode pour la loi de gestion avec prise en compte de la dynamique de l'eau, sans prise en compte, ainsi que le scénario de référence. On peut noter en premier lieu que l'apport de la contrainte en humidité relative est peu marqué par rapport au scénario de référence dont l'humidité relative est déjà dans l'intervalle [50 % ; 90 %] pour une grande partie du cycle. Hormis la phase d'humidification en début de cycle (liée à l'initialisation du modèle), le gain de la contrainte en humidité se retrouve principalement en fin de cycle, où les puissances demandées sont les plus élevées. L'application de la loi de gestion permet ainsi d'éviter un noyage dans cette gamme de puissance. L'intérêt d'ajouter un effet dynamique sur la gestion de la quantité d'eau dans la fonction de coût n'est pas très marqué non plus : sans prise en compte de la dynamique, la loi de gestion stabilise déjà correctement l'humidité relative. En revanche, la prise en compte de cette dynamique permet d'atteindre des

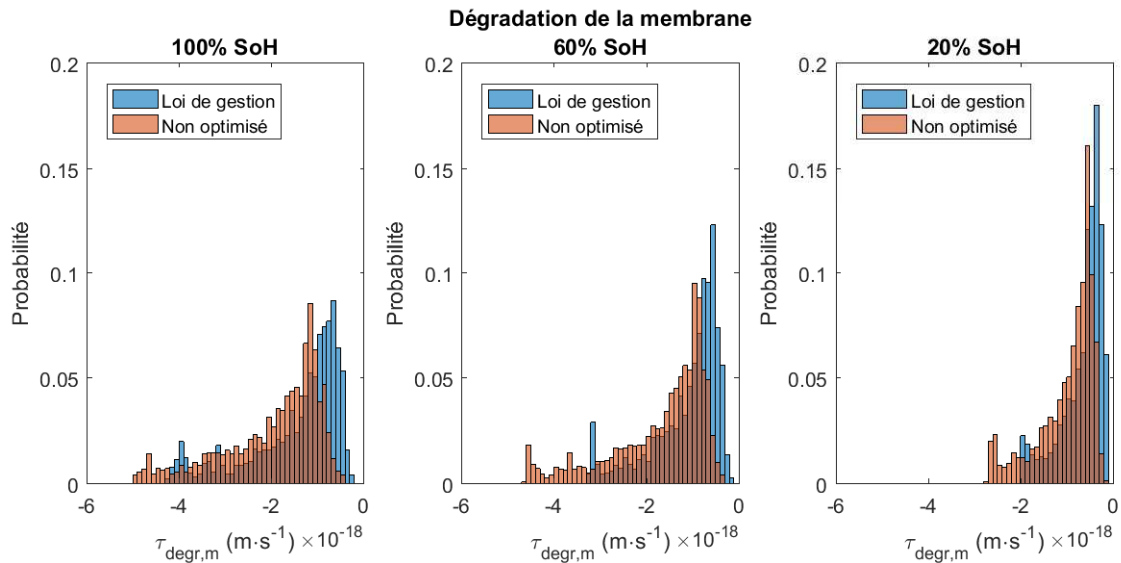


FIGURE 4.13 – Répartition des taux de dégradation d'épaisseur membrane au cours d'un cycle WLTC en fonction de l'état de santé de la pile.

humidité relatives plus élevées en fin de cycle, ce qui permet d'améliorer les performances de la pile (diminution de la résistance de la membrane).

Une étude a été menée en restreignant davantage l'humidité relative, à l'intervalle [70 % ; 90 %]. L'évolution de l'humidité relative cathodique avec ce nouvel intervalle est présenté en Figure 4.16. L'analyse de cette courbe peut se décomposer en deux parties : avant et après 700 s.

Après 700 s, la loi de gestion stabilise correctement l'humidité relative dans l'intervalle considéré, tout comme le scénario de référence. Comme pour l'étude d'une contrainte d'humidité dans l'intervalle [50 % ; 90 %], l'apport de la loi se fait principalement en fin de cycle pour éviter le noyage. De plus, la prise en compte de la quantité d'eau permet une meilleure hydratation de la pile.

Avant 700 s, la loi de gestion permet une augmentation de l'humidité relative à la cathode par rapport au scénario de référence, sans pour autant satisfaire la contrainte d'humidité relative minimum à 70%. Cela est dû au fait qu'il est physiquement impossible d'obtenir une humidité relative plus élevée à partir de la fraction molaire de vapeur donnée puisque la température et la pression atteignent alors les valeurs minimales du domaine de fonctionnement. Pour obtenir une humidité relative plus élevée, il est nécessaire de revoir l'humidité relative d'entrée qui est fixée à 50 % dans les simulations réalisées. En effet, dans le cas d'une humidité relative stabilisée entre 70 % et 90 % au sein de la pile, il est possible par le dimensionnement adéquat de l'humidificateur d'obtenir 70 % d'humidité relative en entrée. Dans ce cas de figure, l'évolution des humidités relative est



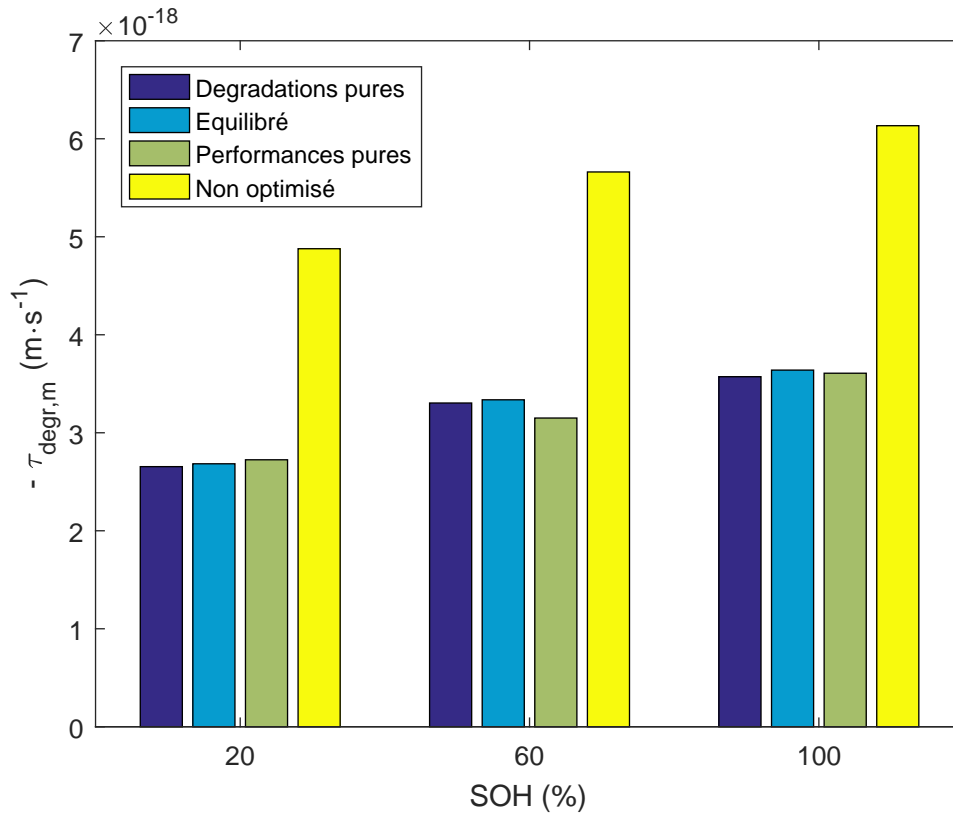


FIGURE 4.14 – Valeurs moyennes des taux de dégradation de l’épaisseur membrane au cours du cycle WLTC selon les différents scénarii.

présentée en Figure 4.17. On remarque ainsi que la stabilisation de l’humidité relative par la loi de gestion avec dynamique de l’eau devient pertinente vis-à-vis des autres solutions. Ce résultat est cependant à affiner avec des caractéristiques précises de l’humidificateur.

Même si l’intérêt de restreindre l’humidité relative à l’intervalle [70 % ; 90 %] a désormais un sens, il est à noter que le coût du refroidissement lié à ce choix augmente très significativement du fait du recours à des températures basses pour augmenter l’humidité relative en début de cycle. Aussi, une restriction en température, comme nous avons pu l’appliquer précédemment, ne permet pas de garantir que l’intervalle d’humidité relative soit respecté. De manière plus générale, les contraintes imposées sur la pression et la température à cause de cet intervalle restreint d’humidité relative limitent fortement les gains de la loi de gestion par rapport au scénario de référence. Pour aller plus loin, il est nécessaire de connaître le domaine de température, en fonction du dimensionnement du circuit de refroidissement, ainsi que les caractéristiques de l’humidificateur pour affiner l’intervalle d’humidité relative désiré.

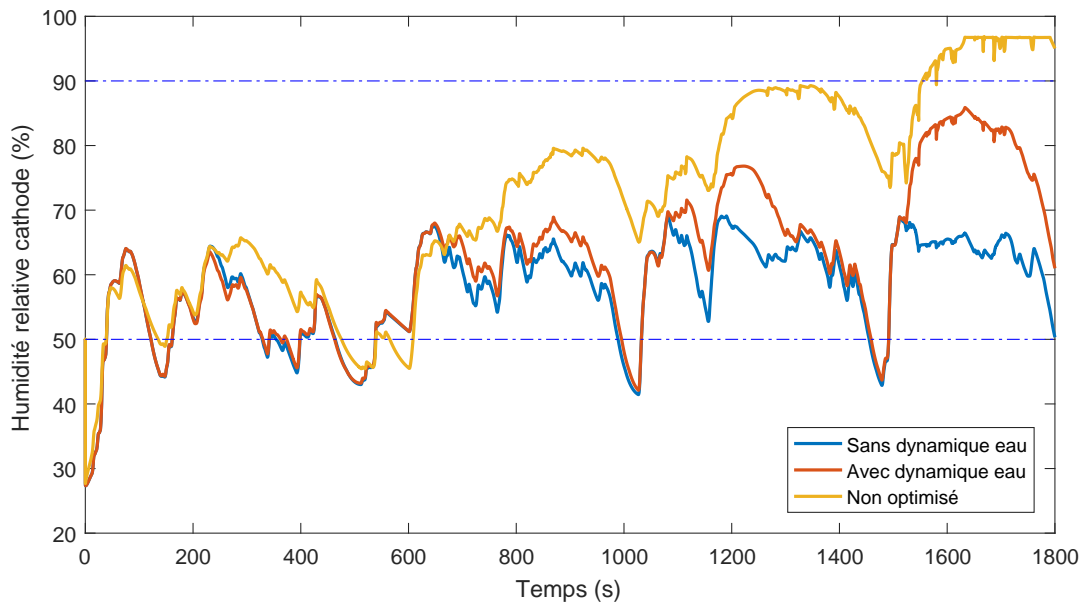


FIGURE 4.15 – Évolution de l'humidité relative cathodique au cours d'un cycle WLTC avec contrainte d'humidité [50 % ; 90 %].

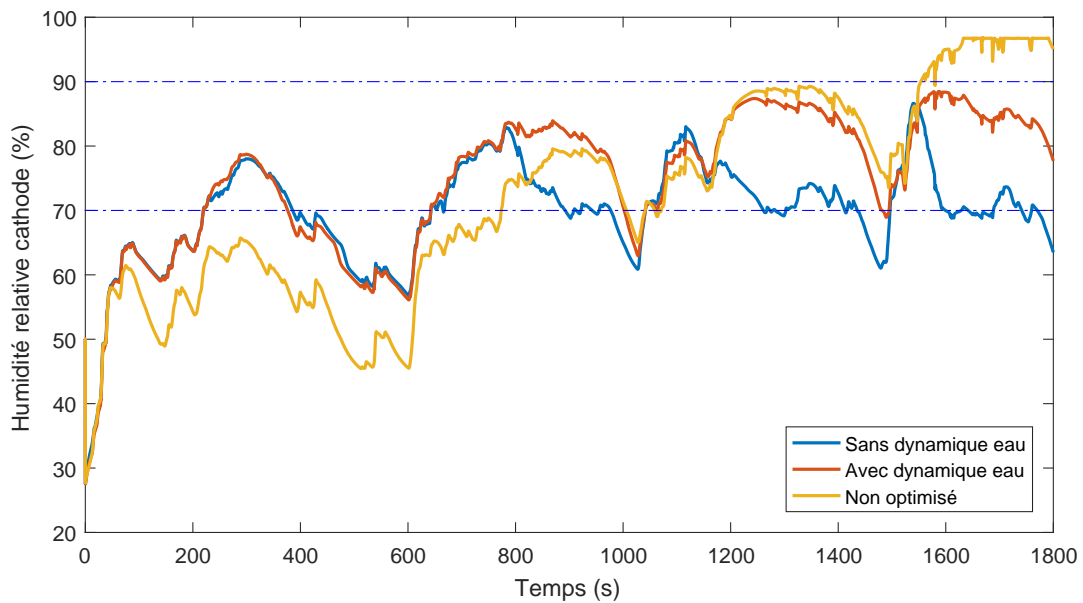


FIGURE 4.16 – Évolution de l'humidité relative cathodique au cours d'un cycle WLTC avec contrainte d'humidité [70 % ; 90 %].

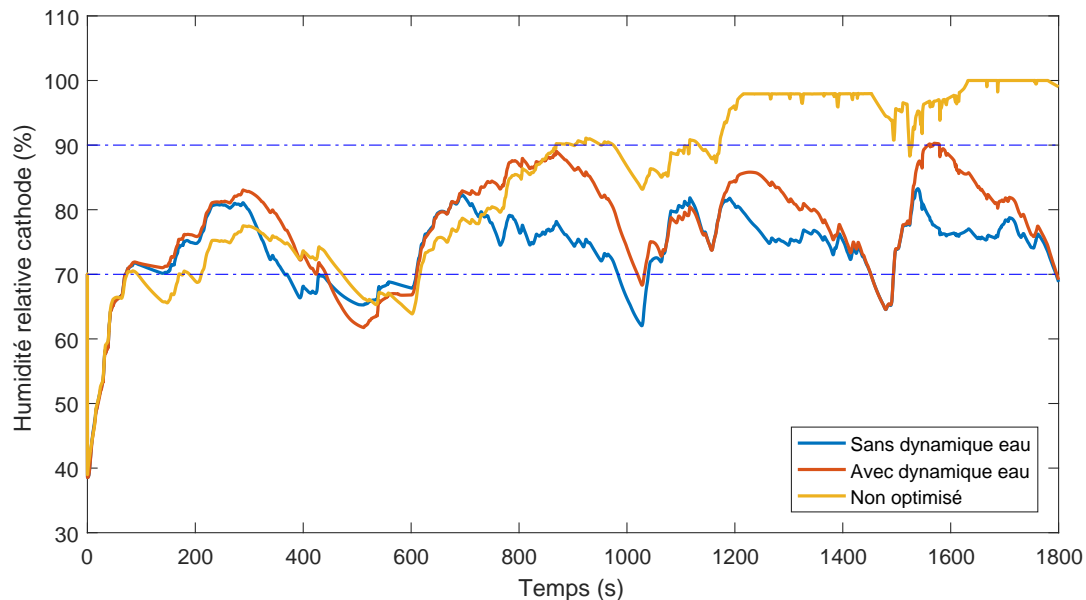


FIGURE 4.17 – Évolution de l'humidité relative cathodique au cours d'un cycle WLTC avec contrainte d'humidité [70 % ; 90 %] et humidité relative d'entrée pile de 70 %.

**Quantification du gain en durée de vie** Les sections précédentes ont mis en évidence le gain possible en durée de vie par la réduction des taux de dégradation de surface active et d'épaisseur membrane. Rappelons que l'application de la loi de gestion permet de diviser par 2 le taux de dégradation de la surface active tout au long de la vie de la pile. De plus, le taux de dégradation de l'épaisseur de la membrane est réduit de 40 %, ce qui entraîne un gain encore plus important en durée de vie (qui reste à quantifier).

Nous avons pu voir au Chapitre 1 que la définition d'un critère de fin de vie est une question ouverte. A la lumière de ces travaux, il apparait qu'un critère de fin de vie pertinent pourrait être construit en fonction du cahier des charges, en particulier la puissance maximale, et la viabilité économique du système. En effet, une perte de surface active entraîne une surconsommation du compresseur, due à une augmentation du courant, plutôt qu'une perte de puissance maximale comme nous avons pu le voir. Le cahier des charges de l'application n'est donc pas nécessairement remis en question avec une perte de surface active, en revanche, sa pertinence économique peut être discutée en cas de surconsommation des auxiliaires. D'un autre point de vue, le cahier des charges peut être remis en question en cas de percement d'un nombre suffisant de membrane de cellules, aboutissant à une baisse de la puissance maximale qui ne pourrait être compensée par une adaptation des conditions opératoires.

Ainsi, quel que soit le critère de fin de vie retenu, celui-ci reste dépendant de la perte de

surface active et de la dégradation de la membrane. Ceci permet d'estimer un gain global en durée de vie obtenu avec la loi de gestion d'environ +100 % sur le fonctionnement « continu », c'est à dire en ne tenant pas compte des arrêts démarrages ou de modes dégradants spécifiques tels que les démarrages à froid. Ce résultat reste cependant à confirmer expérimentalement en analysant l'influence de la loi de gestion sur l'évolution de la surface active et de la membrane au cours de la vie de la pile.

### 4.1.3 Conclusion sur la loi de gestion

Par l'analyse du réglage équilibré de la loi de gestion et de ses réglages extrêmes orientés « dégradations pures » et « performances pures », nous avons pu souligner l'intérêt de cette approche.

Du point de vue des performances, il a pu être montré que la consommation du compresseur pouvait être divisée par 3 par rapport au scénario de référence pour le modèle idéal de compresseur considéré. Concernant le coût du refroidissement, l'analyse montre non seulement une variabilité importante des résultats selon le réglage, et aussi une augmentation de ce coût par rapport au scénario statique. En l'absence de données précises sur l'architecture du refroidissement, il a été impossible de conclure sur un possible gain de la loi de gestion, la diminution de la consommation du compresseur devant être comparée à l'augmentation de la consommation du circuit de refroidissement. Enfin, le dimensionnement de ce dernier pourrait être plus complexe étant donné le domaine de température considéré dans l'étude.

Du point de vue de la durabilité, les gains proposés par la loi de gestion sont très nets et laissent présager un doublement de la durée de fonctionnement en « continu ». Ceci doit être confirmé expérimentalement.

Les faibles différences entre les réglages renforcent la démarche de concilier les performances et la durabilité du système puisque les deux peuvent être améliorés par les mêmes jeux de conditions opératoires. Seul le coût de refroidissement varie sensiblement selon le réglage et ferait préférer une approche « performances pures », qui est aussi efficace en terme de durabilité que l'approche « dégradations pures ». Ce résultat est directement lié à la modélisation du compresseur dont l'optimum de consommation semble correspondre à l'optimum des dégradations considérées. Dans le cas d'un modèle de consommation différent, il convient d'effectuer à nouveau l'analyse de sensibilité aux pondérations. Il apparait donc nécessaire de conserver les termes de dégradations dans la fonction de coût malgré tout.

L'analyse développée ici se veut généraliste dans la mesure où l'architecture et le dimensionnement du système restent inconnus. Il convient d'en affiner les conclusions à

la lumière des auxiliaires retenus. Cependant, il apparaît très clairement le rôle central de la température dans l'optimisation du système. Le seul inconvénient de la loi de gestion réside bien dans le coût du refroidissement par rapport au scénario de référence. Il semble donc pertinent de développer des circuits de refroidissement qui permettent de fonctionner à plus basse température avec une consommation réduite.

La loi de gestion est un moyen d'agir sur le rendement du système par la consommation des auxiliaires. Si l'on souhaite agir sur le rendement  $H_2$  tel que défini à l'équation (2.4) page 31, il faut plutôt s'intéresser à la stratégie de purge anodique.

## 4.2 Purge anodique

La ligne anodique d'un système pile à combustible peut être structurée de différentes manières comme nous l'avons vu au Chapitre 1. En particulier, la solution en anode « bouchée » (*dead-end*) permet d'utiliser la totalité de l'hydrogène injecté dans la pile pour la réaction électrochimique. En théorie il n'y a pas de pertes de combustible. Cependant la perméation d'azote et d'eau à travers la membrane et l'absence d'évacuation à l'anode entraîne une accumulation de ces espèces, préjudiciable au bon fonctionnement et à la durée de vie du système. Le contrôle approprié de la purge anodique d'une pile en mode *dead-end* est donc nécessaire pour garantir à la fois ses performances et sa durabilité.

Le contrôle de la purge en dynamique doit se faire en fonction de l'accumulation d'azote et d'eau, liquide ou vapeur, dans les canaux anodiques. Il faut donc recourir à des capteurs de gaz (hydrogène ou azote) et d'humidité qui devront être installés en sortie de stack (anode). Étant donné le phénomène de stratification d'azote, ils captureront plutôt une présence qu'une accumulation. Il faudrait alors pouvoir les insérer au sein du stack, ce qui pose des problèmes d'intégration évidents. Une solution à ce problème est donc d'utiliser l'observateur d'état développé pour estimer les quantités d'azote et d'eau à l'anode.

### 4.2.1 Stratégies de purges existantes

Parmi les solutions existantes au problème du contrôle des purges anodiques, trois familles de stratégie se distinguent :

- la purge constante ;
- la fuite permanente ;
- l'intégration du courant.

La purge constante est une purge dont la durée et la fréquence entre deux purges est fixe. Plusieurs travaux ont été menés sur l’optimisation des temps associés Chen et al. [17], Fukuhara et al. [30], Nikiforow et al. [72]. Ce type d’optimisation est très performant pour un point de fonctionnement stationnaire, en termes de conditions opératoires et de courant délivré, car la perméation des gaz est alors constante.

La fuite permanente utilise le même constat, à savoir que la perméation des gaz est constante en régime stationnaire. L’objectif est alors de compenser l’apport des espèces non désirées par un débit de fuite correspondant à leur débit d’entrée. Il n’y a donc pas d’accumulation d’azote ni d’eau liquide car la sortie de l’anode est partiellement ouverte. On évite ainsi les dégradations liées à la présence de ces espèces. En revanche cette méthode n’exploite pas la stratification de l’azote et on gaspille en permanence de l’hydrogène qui est mélangé à l’azote et à la vapeur d’eau. Les fuites permanentes sont principalement utilisées dans les boucles de recirculation puisque la stratification n’a pas lieu dans ces systèmes [77].

Les deux méthodes précédentes sont performantes pour un fonctionnement stationnaire. En fonctionnement dynamique (à conditions opératoires fixes), le chargement en eau de la membrane va augmenter avec le courant délivré, et inversement. Il en résulte que les perméations d’azote et d’eau vont évoluer de façon similaire puisque toutes deux dépendent du chargement en eau. Ainsi, Chen et al. [18] propose un critère de purge basé sur l’intégrale du courant :

$$T_r = \int I_{stack}(t) dt \quad (4.15)$$

avec  $I_{stack}$  le courant délivré par la pile ( $A$ ).

La purge est déclenchée lorsque  $T_r$  atteint une valeur seuil définie par les spécifications du système et les conditions opératoires appliquées. C’est une méthode simple pour tenir compte de la dynamique électrique de la pile. Cependant elle n’est pas robuste vis-à-vis des changements de profils de courant ou même de conditions opératoires. Le seuil est spécifique à une situation donnée. La saturation maximale d’azote dans les canaux n’est pas garantie comme le montre la Figure 4.18, où un seuil à 300  $As$  est appliqué durant le cycle WLTC.

Les travaux de Chen et al. [18] propose aussi une stratégie de purge basée sur la saturation d’azote à l’anode. Devant l’impossibilité de mesurer cette quantité, leur analyse reste centré sur l’impact de la saturation d’azote sur la tension et n’est pas considéré comme une stratégie applicable.

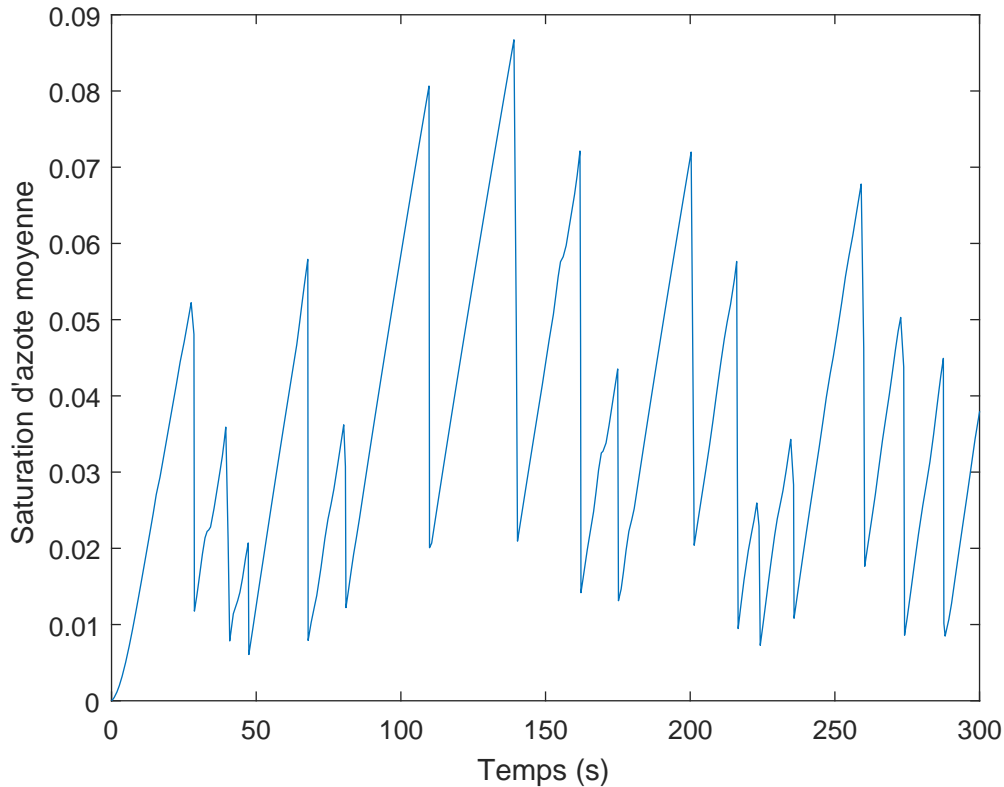


FIGURE 4.18 – Évolution de la saturation d’azote moyenne dans les canaux anodique avec une stratégie de purge par intégration courant.

### 4.2.2 Purge sur un seuil de stratification d’azote

Face aux nouvelles possibilités offertes par l’observateur, il convient de reconsidérer une stratégie de purge basée sur un seuil de saturation d’azote. Il sera possible de concevoir un critère combiné avec la présence d’eau liquide pour améliorer les performances de la purge. Cependant, la saturation d’azote semble être le mécanisme de dégradation prépondérant à l’anode, comme le montre Manokaran et al. [67], et sa bonne gestion peut être suffisant dans le cas d’un système où l’humidité est correctement régulée.

L’analyse qui découle de l’optimisation de la purge dans les travaux de Chen et al. [17] montre qu’un temps d’attente « court » entre deux purges est préférable pour la durée de vie du système. Or la vanne de purge a une dynamique d’ouverture et de fermeture propre qui correspond à un temps minimal où elle est partiellement ouverte. Connaissant les pressions d’entrée et de sortie de la vanne et la composition du gaz qui va être évacué, il est alors possible de calculer la quantité minimale de matière purgée pour le temps d’ouverture minimal de la vanne à l’aide d’un modèle de détente de gaz. On peut alors

proposer un seuil d'azote qui correspond à la quantité minimale purgée par la vanne. De cette façon, on limite la quantité d'hydrogène perdue lors des purges puisqu'idéalement seul l'azote aura le temps d'être évacué lors de la manœuvre minimale de la vanne.

Ce principe est appliqué sur un modèle inspiré de la configuration de Prospac 2, pour lequel la vanne de purge a un temps de réponse de 25 ms en ouverture et 50 ms en fermeture (temps de montée à 95 %). On considère alors pour la suite un temps d'ouverture minimal de la vanne de  $t_{ouv} = 80 \text{ ms}$ . Le flux du mélange de gaz à travers la vanne est modélisé par l'équation issue de Bird et al. [11] :

$$F_{gaz} = s_{ouv} \sqrt{\left(\frac{2P_e^2}{M_{gaz}RT_e}\right) \frac{\gamma}{\gamma-1} \left[\left(\frac{P_s}{P_e}\right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left(\frac{P_s}{P_e}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma}}\right]} \quad (4.16)$$

avec

$s_{ouv}$  la section d'ouverture de la vanne ( $m^2$ ),

$M_{gaz}$  la masse molaire du mélange de gaz ( $kg \cdot mol^{-1}$ ),

$R$  la constante des gaz parfaits ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ),

$\gamma$  l'indice adiabatique d'un gaz parfait diatomique (1,4),

$P_e$  et  $P_s$  les pressions respectivement d'entrée et de sortie (Pa),

$T_e$  la température d'entrée (K).

On déduit alors la quantité de matière purgée en intégrant le flux de gaz durant la purge :

$$n_{purgé} = \int_0^{t_{ouv}} F_{gaz}(t) dt. \quad (4.17)$$

En faisant l'hypothèse que les pressions, température et composition du gaz ne changent pas durant la purge, on peut simplifier en :

$$n_{purgé} = \sqrt{\left(\frac{2P_e^2}{M_{gaz}RT_e}\right) \frac{\gamma}{\gamma-1} \left[\left(\frac{P_s}{P_e}\right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left(\frac{P_s}{P_e}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma}}\right]} \int_0^{t_{ouv}} s_{ouv}(t) dt. \quad (4.18)$$

On peut ensuite modéliser l'ouverture et la fermeture de la vanne par deux premiers ordres, de constantes de temps correspondant aux spécifications de la vanne. De la sorte, et en considérant que l'on ne purge que de l'azote, on obtient pour une pression anodique de 1.5 bars, une température de 353 K et la pression atmosphérique à la sortie :



$$n_{\text{purge}} \approx 0.1n_{\text{tot,anode}} \quad (4.19)$$

où  $n_{\text{tot,anode}}$  est la quantité de matière de gaz présente à l'anode (*mol*).

On en conclut donc qu'une purge anodique basée sur un critère de saturation d'azote de 10 % est une bonne approximation du critère optimal puisque cela correspond à la quantité de matière évacuée pendant une purge. Il est à noter que ce critère de purge est optimal au vu des caractéristiques de la vanne de purge et des conditions opératoires considérées, et ne saurait être une valeur générale.

Au delà des hypothèses du calcul précédent, l'influence du volume de sortie, situé entre la sortie du stack et la vanne de purge, n'est pas négligeable. En effet, l'hydrogène et l'azote n'ont aucune raison de se stratifier aussi dans ce volume. Le contenu de la purge sera donc en réalité un mélange  $H_2/N_2$ . Cette situation est schématisée Figure 4.19.

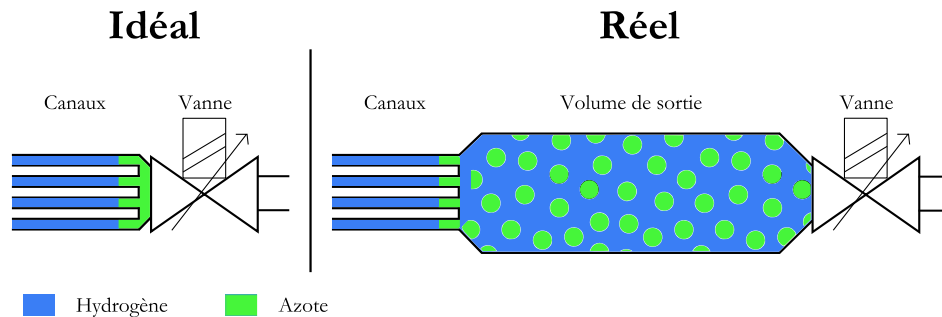


FIGURE 4.19 – Schéma de répartition des gaz avec et sans volume de sortie.

De plus, lors de la purge, l'hydrogène plus léger que l'azote devrait avoir tendance à s'évacuer plus facilement. La compréhension de ce mécanisme de mélange de gaz durant la purge nécessite une modélisation fluïdique qui n'a pas été menée dans ces travaux. Enfin, il n'y a pas d'étude à ce jour sur la vitesse de stratification de l'azote dans les canaux et il est ainsi impossible de garantir que le 10 % d'azote que l'on souhaite évacuer sera correctement stratifié en sortie. Cette méconnaissance des mécanismes en jeu nous conduit à faire des hypothèses fortes pour tester en simulation cette stratégie de purge :

- Il existe une stratification de l'azote dans les canaux.
- Lors de la purge, l'azote s'écoule en priorité des canaux vers le volume de sortie par rapport à l'hydrogène.
- Le mélange  $H_2/N_2$  est homogène dans le volume de sortie.
- Lors de la purge, le mélange homogène présent dans le volume de sortie s'évacue comme un seul gaz, sans priorité d'un gaz par rapport à l'autre.

Avec ces hypothèses, la stratégie de purge est testée en simulation sur un cycle WLTC avec comme critère de purge 10 % de saturation d'azote et comme temps d'ouverture 80 *ms*. Le modèle utilisé est un modèle de banc avec la ligne anodique (détendeur, volume de sortie et vanne de purge). La stratégie de purge par seuil d'azote est comparée aux stratégies de purge constante et d'intégration courant. L'ensemble des stratégies sont opérées avec le même temps d'ouverture de 80 *ms*.

Le réglage de la purge constante est choisi en rapport avec le temps entre les deux purges à plus fort courant obtenu avec la purge par seuil d'azote. On garantit ainsi que la purge constante sera aussi capable d'évacuer les quantités d'azote qui s'accumulent a priori moins vite à plus faible courant. Le réglage par intégration courant est fixé pour garantir que la saturation d'azote ne dépasse pas les 10 % d'azote sur un palier de courant faible, qui correspond à la quantité maximale que l'on peut évacuer en une seule purge.

La Figure 4.20 montre l'évolution de la quantité de matière totale purgée pendant le cycle pour une stratégie de purge constante (30 *s*), d'intégration courant (300 *As*) et de seuil d'azote (10 %). On observe pour la stratégie par seuil un plafonnement de la quantité d'hydrogène purgée qui correspond à l'hydrogène initialement présent dans le volume de sortie. Lors de la purge, seul de l'azote rentre dans le volume de sortie côté pile puisque le seuil de purge est dimensionné sur la quantité de matière purgée. On observe alors un transitoire au début du cycle WLTC où le volume de sortie se remplit progressivement d'azote et donc les purges contiennent de plus en plus d'azote (et de moins en moins d'hydrogène). On arrive alors à un stade où le volume de sortie ne contient que de l'azote et alors on ne purge plus d'hydrogène. Ce phénomène ne se retrouve pas sur les autres stratégies puisque de l'hydrogène passe des canaux au volume de sortie à chaque purge.

Avec les hypothèses précédentes, il apparaît que l'hydrogène perdu avec cette stratégie correspond à l'hydrogène initialement contenu dans le volume. Le temps d'initialisation de la stratégie dépend directement du volume de sortie. Dans le cas d'arrêts/démarrages fréquents, un volume de sortie important pourrait rendre la stratégie inutile. A l'inverse, une utilisation prolongée sans arrêts/démarrages favorise le rendement  $H_2$  (équation (2.4) page 31) puisque la quantité d'hydrogène perdue reste constante tandis que l'énergie électrique générée ne cesse de croître. La stratégie de purge permet donc de plafonner la quantité d'hydrogène purgée ( $n_{H_2, \text{purge}}$ ) et donc de maximiser le rendement  $H_2$  de la pile.

Le Tableau 4.7 présente les rendements et pourcentage d'hydrogène perdu au cours d'un cycle WLTC pour les stratégies de purge présentées en Figure 4.20. On remarque ainsi que les différences de rendement tel qu'il a été défini au Chapitre 2 ne mettent pas en avant de manière claire les différences entre les différentes stratégies. Le calcul du pourcentage d'hydrogène perdu (par rapport à l'hydrogène consommé par la réaction)

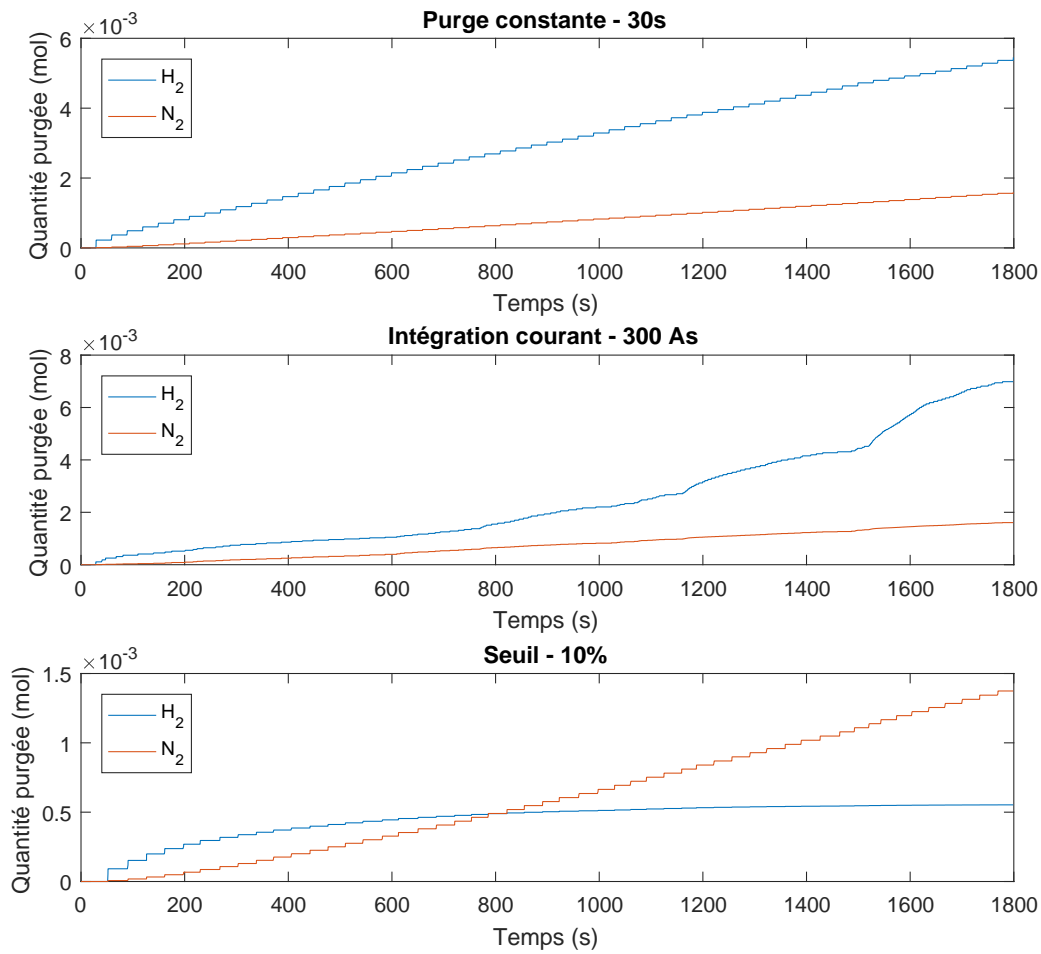


FIGURE 4.20 – Évolution de la quantité de matière purgée au cours d’un cycle WLTC pour différentes stratégies de purge.

Stratégie	Rendement $H_2$	Pourcentage d’hydrogène perdu
Purge constante (30 s)	60,9 %	1.88 %
Intégration courant (300 As)	60,7 %	2.4 %
Seuil azote (10 %)	62 %	0.19 %

Tableau 4.7 – Comparaison des rendements et pourcentage d’hydrogène perdu des différentes stratégies de purge au cours d’un cycle WLTC.

permet de montrer l’intérêt de la purge par seuil d’azote par rapport aux autres stratégies. Cet intérêt est renforcé par plusieurs considérations.

Tout d’abord les calculs donnés ici concernent un seul cycle WLTC. Si on effectuait plusieurs cycles à la suite, l’efficacité de la stratégie par seuil d’azote augmenterait du fait de l’initialisation effectuée au cours du premier cycle (remplissage du volume de sortie par de l’azote). De plus, les réglages des autres stratégies ont dû être effectués selon le profil du

cycle WLTC. L'application d'un profil avec notamment une valeur moyenne de puissance plus élevée peut impliquer de régler à nouveau la purge constante et l'intégration du courant.

Les résultats présentés ici sont réalisés pour des conditions opératoires fixes. Dans le cas de conditions opératoires dynamiques, la stratégie de purge par seuil d'azote pourrait être adaptée grâce à l'équation (4.18), soit en modifiant le seuil de purge, soit en modifiant le temps d'ouverture de la vanne. Ceci peut être fait en temps réel, en lien avec l'estimation de la quantité d'azote à l'anode par l'observateur. En revanche, pour les autres stratégies, il faudra prendre en compte le pire cas possible d'accumulation d'azote et calibrer la stratégie sur ce cas. Pour des variations significatives de perméation d'azote, l'efficacité de ces stratégies chuterait. Ce dernier point est d'ailleurs à rapprocher des essais réalisés sur la teneur en azote des purges au Chapitre 2, où la perméation d'azote variait plus significativement sur un système réel que sur le modèle. On peut donc s'attendre à des écarts plus significatifs entre les différentes stratégies sur un système réel, une fois la loi de perméation correctement modélisée et implémentée dans l'observateur.

### 4.2.3 Conclusion sur la purge anodique

L'observateur d'état développé dans ces travaux fournit une donnée essentielle à la construction d'une stratégie de purge anodique basée sur la saturation d'azote à l'anode. Nous avons pu montrer que la connaissance de cette donnée permet de paramétrer les instants d'ouverture et les temps de purge pour n'évacuer que l'azote présent, une fois la phase d'initialisation terminée. Le pourcentage d'hydrogène perdu lors des purges est alors minimisé, et ceci indépendamment du cycle. La rapidité de mise en œuvre de cette stratégie dépend de l'initialisation du système et donc du volume de sortie avant la vanne de purge. La comparaison avec les stratégies existantes montre la pertinence de l'approche pour des conditions dynamiques, ainsi que pour des longues phases d'utilisation. Cette étude se base cependant sur une hypothèse majeure de stratification des gaz au sein des canaux et au sein du volume de sortie. Une étude plus poussée du comportement des gaz dans ces volumes devrait permettre d'affiner la stratégie par rapport au comportement des gaz observé sur un système réel.

## 4.3 Conclusion

Deux solutions ont été proposées pour améliorer à la fois les performances et la durabilité des systèmes piles à combustible.

La loi de gestion telle que proposée est un moyen de générer des conditions opératoires qui minimisent les dégradations tout en maintenant le niveau de performances, et en délivrant la puissance demandée. Il est de plus capable de s'adapter au vieillissement de la surface active et au taux d'humidité au sein de la pile. Il a pu être montré, avec un domaine de fonctionnement large et sans considération particulière d'architecture, qu'il était a priori possible de doubler la durée de vie en fonctionnement « continu » de la pile. De part sa nature, la loi de gestion adresse aussi l'optimisation du rendement système par la réduction de la consommation des auxiliaires. Ce point n'a pas pu être quantifié devant l'absence de données sur le dimensionnement du système, et en particulier du système de refroidissement.

Enfin, pour optimiser le rendement pile, une stratégie de purge a pu être mise en œuvre. Grâce à notre observateur, ma connaissance de la quantité d'azote à l'anode en temps réel permet de déclencher au plus juste les instants d'ouverture et de fermeture de la vanne de purge. De la sorte, il a pu être montré, avec une hypothèse sur la répartition des gaz en sortie, qu'il est possible de réduire les pertes d'hydrogène dues à la purge à la seule quantité d'hydrogène présente en sortie de pile au démarrage.

---

# CONCLUSION GÉNÉRALE

Face aux défis énergétiques de demain, l'hydrogène est une solution prometteuse si elle est combinée à l'essor des énergies renouvelables. En effet, l'hydrogène permet de stocker l'énergie produite par des sources intermittentes pour de longues périodes. La diversité de ses applications fait que l'hydrogène ainsi produit peut être utilisé à la fois pour des véhicules et pour des bâtiments, ce qui rend ce vecteur d'énergie particulièrement versatile. Cependant, la durabilité des piles à combustible doit être améliorée afin de pouvoir concurrencer les solutions déjà existantes, tout en conservant le niveau de performances déjà atteint. Cet enjeu est d'autant plus important pour les applications embarquées de type transport où l'aspect dynamique rend l'amélioration de la durée de vie plus complexe.

La durabilité des piles à combustible peut être abordée par le choix et la conception des éléments constituant le cœur de pile, ou bien par l'usage qui est fait du système, notamment par le choix des conditions opératoires. C'est ce dernier point qui a été retenu dans ces travaux. Pour choisir de manière adéquate les conditions opératoires, il est nécessaire de connaître les conditions du cœur de pile. En l'absence de capteurs industriels, le développement d'un observateur d'état constitue donc une approche pertinente.

## Principaux résultats obtenus

### Observateur d'état

Un observateur d'état, agissant comme capteur logiciel, a été conçu pour permettre de connaître en temps réel les conditions du cœur de pile qui ne sont pas mesurables par ailleurs. En particulier, l'étude s'est focalisée sur l'observation des quantités d'eau dans les canaux, du chargement en eau de la membrane, de la quantité d'azote à l'anode ainsi

que de la quantité d'hydrogène à l'anode. Afin de satisfaire aux exigences industrielles de fiabilité et de coût, seules deux mesures ont été utilisées pour corriger l'estimation : la résistance ohmique de la membrane, déduite de la tension et du courant, et la pression anodique. Cette structure a servi de base pour deux algorithmes d'observation différents : le premier basé sur des concepts linéaires, l'*Unscented* Kalman Filter (UKF) et le deuxième s'appuyant sur une approche non linéaire, le Sliding Mode (SM). Les résultats obtenus pour chacun de ces observateurs sont les suivants.

- L'observateur UKF a permis de montrer l'intérêt de la transformée *unscented* pour l'observation des systèmes non linéaires. A pression et température fixées, la précision de l'observation des états considérés semble suffisante pour la gestion de la pile. En particulier, l'estimation de l'humidité relative a permis de remplacer avantageusement des capteurs d'humidité relative à l'entrée et la sortie du système, et ce même si elle ne reflète pas parfaitement l'humidité relative moyenne des canaux. L'observation de la saturation d'azote fournit une donnée difficilement mesurable sur un système *dead-end*, et permet de mettre en place une stratégie de purge adaptée. Le principal écueil de cette solution réside dans la difficulté de réglage et en particulier pour des conditions de pression et de température variables. Cet algorithme semble donc plutôt indiqué pour des applications stationnaires uniquement.
- L'observateur Sliding Mode est basé sur une approche non linéaire et permet de pallier aux limitations de l'observateur UKF : la qualité de l'estimation obtenue persiste malgré des conditions variables de pression et température. Il a été montré que l'estimation reste correcte avec des bruits de mesure, des incertitudes paramétriques et l'état de santé de la pile. L'ensemble de ces performances rend l'observateur Sliding Mode robuste et particulièrement bien adapté à des applications dynamiques comme le transport. Par contre la sensibilité de l'observateur au volume des canaux conditionne fortement le calcul de la saturation d'azote à partir de la quantité de matière présente à l'anode. Il est donc nécessaire de mesurer avec précision le volume des canaux pour améliorer la précision de l'observateur sur un système réel.
- Les deux observateurs présentés n'ont pas de preuve de convergence théorique sur les états. Dans le cas de l'observateur UKF, il n'existe pas de preuve de convergence de l'algorithme. L'observateur SM, quant à lui, ne dispose que d'une preuve de convergence sur les sorties. Malgré les efforts déployés, il n'a pas pu être prouvé de lien entre la convergence des sorties, celle des états et l'observabilité du système.

L'originalité des observateurs conçus au cours de ces travaux réside dans l'emploi d'un faible nombre de capteurs, en particulier l'absence de capteurs d'humidité, pour corriger l'estimation ainsi que de l'usage d'un modèle de validation plus complet que le modèle de conception.

### Loi de gestion des conditions opératoires

Grâce aux données fournies par l'observateur, il est possible de construire une loi de gestion du système pile à combustible, partie intégrante du FCMS. Celle-ci a pour but de générer, à chaque instant, de bonnes conditions opératoires (selon un certain critère) à appliquer à la pile pour fournir la puissance désirée en fonction de son état. Comme il est possible d'obtenir la même puissance pour la pile avec des jeux de conditions opératoires différents, ceux-ci sont choisis de sorte à minimiser un critère incluant des aspects de performances et de durabilité. L'étude se veut la plus possible générale afin de montrer les potentialités de l'approche sans se restreindre par les technologies actuelles. En particulier le domaine de fonctionnement considéré est volontairement large.

Les critères de performance visent à évaluer le rendement système à travers la consommation du compresseur et le coût du refroidissement tandis que les critères de dégradation pris en compte concernent la dissolution du platine ainsi que la dégradation physicochimique de la membrane. Au niveau des contraintes, les domaines admissibles pour les variables physiques sont pris en compte. Enfin, des bornes d'humidité relative sont aussi incluses comme contraintes d'optimisation afin de limiter les noyages et assèchements. L'application d'une telle loi de gestion à un cycle automobile et sa comparaison à un jeu de conditions opératoires statiques a permis d'observer les résultats suivants.

- La consommation du compresseur peut être divisée par 3 par rapport au scénario référence, grâce au recours à une stœchiométrie  $O_2$  et une pression faibles. Ce résultat est cependant conditionné par le modèle utilisé pour le rendement du compresseur.
- Le coût du refroidissement est augmenté par la loi de gestion par rapport à des conditions opératoires statiques. Ce résultat est à nuancer cependant dans la mesure où il n'existe pas à notre connaissance de système de refroidissement permettant de fonctionner à température variable de manière efficace.
- Les taux de dégradation de la surface active (par dissolution du platine uniquement), ainsi que de l'épaisseur membrane sont divisés par 2 au cours du cycle par rapport au scénario référence. Cela laisse donc présager un gain similaire sur



la durée de vie du système si l'on exclut les modes dégradants ponctuels (arrêts/démarrages, démarrages à froid).

- Les contraintes sur l'humidité relative sont globalement respectées lorsque la valeur est physiquement accessible compte tenu de la fraction molaire de vapeur d'eau actuelle et des pressions et températures admissibles. Il apparaît qu'un intervalle d'humidité relative restreint ne permet pas de minimiser de manière satisfaisante le critère choisi. La minimisation du terme de quantité d'eau dans la fonction de coût permet d'améliorer le respect des contraintes d'humidité, qui ne sont valables qu'une fois l'équilibre atteint.
- La température semble jouer un rôle clé dans l'optimisation du système. Ainsi, une température faible permet de fournir de faibles puissances tout en minimisant les dégradations. En revanche, il semble nécessaire d'élever la température pour fournir des puissances plus fortes. Le gain potentiel en durée de vie est à comparer au surcoût du circuit de refroidissement (auxiliaires et consommation électrique en fonctionnement) pour opérer la pile à des températures basses.
- L'analyse des réglages spécifiques favorisant uniquement les dégradations ou les performances montre que les résultats restent sensiblement identiques, hormis concernant le coût du refroidissement qui augmente plus on privilégie la minimisation des dégradations. Cela illustre bien qu'un jeu de conditions opératoires peut permettre de minimiser à la fois la consommation du compresseur, la dissolution du platine et la dégradation de la membrane. Ceci renforce l'intérêt de considérer l'ensemble de ces aspects de manière couplée.

La loi de gestion proposée se différencie de la littérature par la prise en compte des modèles physiques de dégradations irréversibles pour améliorer la durée de vie. De plus, l'approche proposée est globale pour exploiter les synergies possibles entre les différentes conditions opératoires.

### Stratégie de purge

Toujours sur la base des données fournies par l'observateur, une stratégie de purge évoquée dans la littérature a pu être mise en œuvre dans le cas d'une architecture *dead-end*. La connaissance précise de la quantité d'azote à l'anode permet de commander plus précisément le déclenchement de la purge ainsi que les instants d'ouverture et de fermeture de la vanne. Il a pu être montré que cette stratégie de purge permet, une fois la phase de mise en route de la pile passée, de ne quasiment plus gaspiller d'hydrogène

lors des purges. On s'approche ainsi d'un rendement optimal de l'hydrogène injecté dans la pile. Ce résultat reste cependant conditionné par l'hypothèse de stratification des gaz au sein des canaux et au sein du volume de sortie.

## Perspectives

L'ensemble des travaux menés au cours de ce travail de thèse suggère de nombreuses perspectives en termes d'études théoriques et pratiques. Plusieurs propositions sont faites pour les différentes parties de ces travaux.

### Observateur d'état

- L'étude de la preuve de la convergence des états pour l'observateur sliding mode devrait être approfondie. Cela renforcerait la confiance à accorder aux valeurs estimées par l'observateur de ces états pour un système réel.
- L'observateur peut être déployé sur un système industriel et les estimations en humidité relative pourraient être comparées en première approximation à des données capteurs. La saturation d'azote pourrait être validée par essais/erreurs sur le réglage de la purge anodique pour un système *dead-end*.
- Pour garantir la précision de l'observateur sur un système industriel, la validation expérimentale constitue une étape essentielle. Cette validation doit s'appuyer sur des mesures *operando* du cœur de pile. En particulier, la mesure de l'humidité relative ne peut être réalisée avec précision à partir des capteurs présents en entrée et sortie de pile : une instrumentation spécifique est nécessaire. Vérifier que l'observateur peut être intégré dans un système en temps réel est également une étape importante, même si l'algorithme utilisé semble peu demandeur en temps de calcul.
- Le ratio d'excès d'oxygène pourrait être inclus à l'observateur si le système utilisé est susceptible de provoquer des appauvrissements en oxygène, notamment en raison d'un retard entre le débit du compresseur et le courant délivré par la pile.
- L'observateur proposé est valable pour un système *dead-end*. Il semble possible de l'étendre à un système à recirculation en modifiant simplement le volume de l'anode et en tenant compte de la boucle de recirculation dans les équations du système.

### Loi de gestion des conditions opératoires

- L'application à un système réel de l'approche proposée pour l'optimisation des conditions opératoires permettrait de valider en pratique les gains possibles.
- La loi de gestion peut être aussi utilisée à des fins de dimensionnement. Elle peut en effet permettre de choisir un auxiliaire en fonction de son domaine de fonctionnement et de l'influence de ce domaine sur les performances et la durabilité. Le coût économique du système peut aussi être analysé en fonction du cahier des charges en matière de durée de vie et de rendement.
- Le rôle clé de la température et l'intérêt de fonctionner sur une large plage de température devrait inciter à rechercher des architectures de refroidissement qui puissent fonctionner dans un large domaine. Le dimensionnement d'un tel système doit prendre en compte, pour être optimal, que la température de fonctionnement générée par la loi de gestion augmente globalement avec la puissance désirée. Il n'est donc pas nécessaire de sur-dimensionner le circuit pour qu'il dissipe la puissance maximale à la température minimale.
- L'approche proposée a été testée en simulation pour des demandes de puissance dynamique sans montrer de pertes de performances. Cependant, pour certains systèmes, il peut être important d'inclure des limitations dynamiques afin de conserver la pertinence des résultats.

### Stratégie de purge

- La modélisation fine du mélange de gaz dans les canaux et le volume de sortie pendant une purge ou entre deux purges semble essentielle pour confirmer l'intérêt de la stratégie de purge proposée puisqu'elle s'appuie sur une hypothèse de stratification. Une meilleure connaissance permettrait d'adapter la loi de commande à la distribution réelle des gaz afin de réduire l'hydrogène perdu lors des purges d'un système *dead-end*.
- Une validation expérimentale de la stratégie permettrait également de confirmer sa pertinence. Cette étude peut se mener en parallèle de la validation expérimentale de l'observateur.
- L'extension de la stratégie à des conditions opératoires variables permettrait de rendre cette stratégie complémentaire de la loi de gestion proposée.

- La purge d'un système à recirculation anodique pourrait s'inspirer de la démarche proposée, et en particulier de l'utilisation de l'estimation de la quantité d'azote à l'anode. Le débit d'une fuite permanente pourrait par exemple être adapté en temps réel à la perméation d'azote à travers la membrane.

Enfin, concernant la globalité de notre approche, l'observateur ainsi que la loi de gestion des conditions opératoires pourraient être rendus prédictifs si la demande en puissance peut être prédite. Cette opportunité pourrait être conduite grâce aux études sur la modélisation du comportement du conducteur couplé à l'analyse de la route, ou bien par le développement de véhicules autonomes. L'apport de la prévision se situerait alors principalement dans la stabilisation de l'humidité relative puisque les dynamiques des autres états ne semblent pas être problématiques car les temps de réponse sont assez rapides.

Les travaux exposés dans ce mémoire montrent qu'il est possible d'améliorer de manière significative la durée de vie des systèmes piles à combustibles embarqués. Les gains espérés laissent ainsi présager de futurs véhicules à hydrogène réellement concurrentiels par rapport à leurs homologues thermiques et électriques à batterie. Évidemment, la pénétration de ces véhicules à pile à combustible sur le marché dépend non seulement des avancées techniques et technologiques et aussi des politiques incitatives comme c'est le cas pour les véhicules électriques à batterie.



---

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] Rajesh K. Ahluwalia. Performance of advanced automotive fuel cell systems with heat rejection constraints. Technical report, Department of Energy, 2014. 12, 13, 112
- [2] Rajesh K. Ahluwalia, Srikanth Arisetty, Xiaoping Wang, Xiaohua Wang, Ram Subbaraman, Sarah C. Ball, Stacy DeCrane, and Deborah J. Myers. Thermodynamics and kinetics of platinum dissolution from carbon-supported electrocatalysts in aqueous media under potentiostatic and potentiodynamic conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(4) :F447–F455, 2013. 33
- [3] Rajesh K. Ahluwalia, Srikanth Arisetty, Jui-Kun Peng, Ram Subbaraman, Xiaoping Wang, Nancy Kariuki, Deborah J. Myers, Rangachary Mukundan, Rodney Borup, and Olga Plevaya. Dynamics of particle growth and electrochemical surface area loss due to platinum dissolution. *J. Electrochem. Soc.*, 161(3) :F291–F304, 2014. 35, 36, 109
- [4] Rajesh K. Ahluwalia, T.Q. Hua, J-K Peng, and Hee Seok Roh. Doe annual report - iv.a.1 system analysis of physical and materials-based hydrogen storage. Technical report, DOE - Department of Energy, 2016. 7
- [5] R.K. Ahluwalia and X. Wang. Buildup of nitrogen in direct hydrogen polymer-electrolyte fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, 171 :63–71, 2007. 62
- [6] Alstom. Train à hydrogène. URL <http://www.alstom.com/fr/press-centre-francais/2017/03/>. 8

- [7] M. Arcak, H. Gorgun, L.M. Pedersen, and S. Varigonda. A nonlinear observer design for fuel cell hydrogen estimation. *IEEE Transaction on Control Systems Technology*, 12 :101–110, 2004. 41
- [8] A. Baldan. Progress in ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys. *Journal of materials science*, 37 :2171–2202, 2002. 36
- [9] O. Bethoux, M. Hilairet, and T. 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, 2009. 40
- [10] Yang Bin, K. Rajashekara, and Yaoyu Li. Nonlinear tracking control of output power for pemfc systems. In *2016 American Control Conference (ACC)*, pages 6809–6814, July 2016. 42
- [11] R.B. Bird, W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot. *Transport Phenomena*, volume Second Edition. Wiley International Edition, 1960. 139
- [12] C. Bordons, A. Arce, and A.J. del Real. Constrained predictive control strategies for pem fuel cells. In *American Control Conference, 2006*, June 2006. 41, 43
- [13] R.L. Borup, J.R. Davey, F.H. Garzon, D.L. Wood, and M.A. Inbody. Pem fuel cell electrocatalyst durability measurements. *Journal of Power Sources*, 163 :76–81, 2006. 35
- [14] C. Cadet, S. Jemei, F. Druart, and D. Hissel. Diagnostic tools for pemfcs : from conception to implementation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(20) : 10613–10626, 2014. ISSN 0360-3199. 40
- [15] M. Chandesris, R. Vincent, L. Guetaz, J.-S. Roch, D. Thoby, and M. Quinaud. Membrane degradation in pem fuel cells : From experimental results to semi-empirical degradation laws. *International Journal of Hydrogen Energy*, mar 2017. 36, 45, 128
- [16] Dongmei Chen, Wei Li, and Huei Peng. An experimental study and model validation of a membrane humidifier for pem fuel cell humidification control. *Journal of Power Sources*, 180(1) :461 – 467, 2008. 19
- [17] J. Chen, J.B. Siegel, A.G. Stefanopoulou, and J.R. Waldecker. Optimization of purge cycle for dead-ended anode fuel cell operation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(12) :5092–5105, 2013. 42, 137, 138

- [18] Y-S. Chen, C-W. Yang, and J-Y. Lee. Implementation and evaluation for anode purging of a fuel cell based on nitrogen concentration. *Applied Energy*, 113 :1519–1524, 2014. 42, 137
- [19] Ziogou Chrisovalantou, Simira Papadopoulou, Panos Seferlis, and Spyros Voutetakis. An efficient multi-objective model predictive control framework of a pem fuel cell. *IFAC Proceedings Volumes*, 42(11) :869–874, 2009. 7th IFAC Symposium on Advanced Control of Chemical Processes. 43
- [20] S.J.C. Cleghorn, D.K. Mayfield, D.A. Moore, J.C. Moore, G. Rusch, T.W. Sherman, N.T. Sisofo, and U. Beuscher. A polymer electrolyte fuel cell life test : 3 years of continuous operation. *Journal of Power Sources*, 158 :446–454, 2006. 25
- [21] K.R. Cooper and M. Smith. Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement. *Journal of Power Sources*, 160 :1088–1095, 2006. 76
- [22] CRE. Les véhicules électriques - impact sur les réseaux électriques. URL <http://www.smartgrids-cre.fr/index.php?p=vehicules-electriques-impact-reseaux>. 10
- [23] Bart Degraeuwe and Martin Weiss. Does the new european driving cycle (nedc) really fail to capture the nox emissions of diesel cars in europe? *Environmental Pollution*, 222(Supplement C) :234 – 241, 2017. 12
- [24] DLR. Zero-emission air transport - first flight of four-seat passenger aircraft hy4. URL <http://www.dlr.de/dlr/en/>. 9
- [25] DOE. Fuel cell technologies market report, 2015. URL [https://energy.gov/sites/prod/files/2016/10/f33/fcto\\_2015\\_market\\_report.pdf](https://energy.gov/sites/prod/files/2016/10/f33/fcto_2015_market_report.pdf). 7
- [26] A.C. Farcas and P. Dobra. Adaptative control of membrane conductivity of pem fuel cell. *Procedia Technology*, 12 :42–49, 2014. 41, 42
- [27] Hubert Flocard, Jean-Pierre Pervès, and Jean-Paul Hulot. Électricité : intermitence et foisonnement des énergies renouvelables. *Techniques de l'ingénieur*, 2014. 2
- [28] R. Fonseca, E. Bideaux, M. Gerard, B. Jeanneret, M. Desbois-Renaudin, and A. Sari. Control of pemfc system air group using differential flatness approach : Validation by a dynamic fuel cell system model. *Applied Energy*, 113 :219–229, 2014. 42



- [29] Ramon Fonseca. *Optimization of the Sizing and Energy Management Strategy for a Hybrid Fuel Cell Vehicle Including Fuel Cell Dynamics and Durability Constraints*. PhD thesis, INSA Lyon, 2013. 19
- [30] S. Fukuhara, Y. Ait-Amirat, and M. Becherif. Efficiency optimization and anode water management using anode purging. In *Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), 2015 IEEE*, Oct 2015. 137
- [31] M. Gerard, J-P. Poirot-Crouvezier, D. Hissel, and M-C. Pera. Oxygen starvation analysis during air feeding faults in pemfc. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 :12295–12307, 2010. 35
- [32] Mathias Gerard. *Etude des interactions pile/système en vue de l'optimisation d'un générateur pile à combustible : Interactions coeur de pile/ compresseur - Interactions coeur de pile/ convertisseur*. PhD thesis, Université de Franche-Comté, 2010. 22
- [33] Mathias Gerard, Christophe Robin, Marion Chandesris, and Pascal Schott. (invited) polymer electrolyte fuel cells lifetime prediction by a full multi-scale modeling approach. *Electrochemical Society Transactions*, 75(14) :35–43, 2016. 34
- [34] Felix Grasser and Alfred C. Rufer. Pemfc system efficiency optimisation through model based control strategies. *IEEE*, 2006. 42
- [35] GreenGT. URL <http://greengt.com/nos-projets/h2/>. 12
- [36] H2Bus-France. URL <https://www.h2bus-france.fr/les-projets/>. 8
- [37] J. Hasikos, H. Sarimveis, P.L. Zervas, and N.C. Markatos. Operational optimization and real-time control of fuel-cell systems. *Journal of Power Sources*, 193(1) :258–268, 2009. Scientific Advances in Fuel Cell Systems. 43
- [38] J.K. Hedrick and A. Girard. *Control of Nonlinear Dynamic Systems : Theory and Applications*. 2005. 41, 70
- [39] M. Hinaje, I. Sadli, J.-P. Martin, P. Thounthong, S. Rael, and B. Davat. Online humidification diagnosis of a pemfc using a static dc–dc converter. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 :2718–2723, 2009. 76
- [40] E. F. Holby, W. Sheng, Y. Shao-Horn, and D. Morgan. Pt nanoparticle stability in pem fuel cells : influence of particle size distribution and crossover oxygen. *Energy Environ. Sci.*, 2 :865–871, 2009. 35

- 
- [41] Hycarus. URL <http://hycarus.eu/>. 9
- [42] T. Jahnke, G. Futter, A. Latz, T. Malkow, G. Papakonstantinou, G. Tsotridis, P. Schott, M. Gérard, M. Quinaud, M. Quiroga, A.A. Franco, K. Malek, F. Calle-Vallejo, R. Ferreira de Morais, T. Kerber, P. Sautet, D. Loffreda, S. Strahl, M. Serra, P. Polverino, C. Pianese, M. Mayur, W.G. Bessler, and C. Kompis. Performance and degradation of proton exchange membrane fuel cells : State of the art in modeling from atomistic to system scale. *Journal of Power Sources*, 304 :207–233, 2016. 34
- [43] Jer-Huan Jang, Wei-Mon Yan, Han-Chieh Chiu, and Jun-Yi Lui. Dynamic cell performance of kw-grade proton exchange membrane fuel cell stack with dead-ended anode. *Applied Energy*, 142 :108–114, 2015. 42
- [44] Hongliang Jiang, Liangfei Xu, Chuan Fang, Xingwang Zhao, Zunyan Hu, Jianqiu Li, and Minggao Ouyang. Experimental study on dual recirculation of polymer electrolyte membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. 20
- [45] Marine Jouin, Rafael Gouriveau, Daniel Hissel, Marie-Cecile Pera, and Nouredine Zerhouni. Prognostics and health management of pemfc : State of the art and remaining challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(35) :15307–15317, 2013. 40
- [46] Marine Jouin, Mathieu Bressel, Simon Morando, Rafael Gouriveau, Daniel Hissel, Marie-Cecile Pera, Nouredine Zerhouni, Samir Jemei, Mickael Hilairet, and Belkacem Ould Bouamama. Estimating the end-of-life of pem fuel cells : Guidelines and metrics. *Applied Energy*, 177 :87 – 97, 2016. 25
- [47] Simon J. Julier and Jeffrey K. Uhlmann. A new extension of the kalman filter to non-linear systems. 1997. URL [https://www.cs.unc.edu/~welch/kalman/media/pdf/Julier1997\\_SPIE\\_KF.pdf](https://www.cs.unc.edu/~welch/kalman/media/pdf/Julier1997_SPIE_KF.pdf). 83
- [48] Homayoon Kanani, Mehrzad Shams, Mohammadreza Hasheminasab, and Ali Bozorgnezhad. Model development and optimization of operating conditions to maximize pemfc performance by response surface methodology. *Energy Conversion and Management*, 93 :9–22, 2015. 42
- [49] R. Kandepu, L. Imsland, and B.A. Foss. Constrained state estimation using unscented kalman filter. 2008. 84
- [50] Jungtak Kang, Dong Won Jung, Soon Park, Jong-Hyun Lee, Jaejoon Ko, and Junbom Kim. Accelerated test analysis of reversal potential caused by fuel starvation

- during pemfcs operation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 :3727–3735, 2010. 36
- [51] M.R. Ashraf Khorasani, S. Asghari, A. Mokmeli, M.H. Shahsamandi, and B. Faghieh Imani. A diagnosis method for identification of the defected cell(s) in the pem fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(17) :9269–9275, 2010. 40
- [52] Beom Jun Kim and Min Soo Kim. Studies on the cathode humidification by exhaust gas recirculation for pem fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(5) :4290 – 4299, 2012. Portable Fuel Cells à Fundamental and Applications (ISPF2010). 20, 50
- [53] Jonghoon Kim, Inhae Lee, Yongsug Tak, and B.H. Cho. State-of-health diagnosis based on hamming neural network using output voltage pattern recognition for a pem fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(5) :4280–4289, 2012. Portable Fuel Cells Fundamental and Applications (ISPF2010). 40
- [54] Shauying R. Kou, David L. Elliott, and Tzyh Jong Tarn. Observability of nonlinear systems. *Information and Control*, 22(1) :89 – 99, 1973. 71
- [55] Stefan Kreitmeier, Matteo Michiardi, Alexander Wokaun, and Felix N. Buchi. Factors determining the gas crossover through pinholes in polymer electrolyte fuel cell membranes. *Electrochim. Acta*, 80 :240 – 247, 2012. 33
- [56] R. Kuhn, Ph. Kruger, S. Kleinau, M. Dawson, J. Geyer, M. Roscher, I. Manke, and Ch. Hartnig. Dynamic fuel cell gas humidification system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(9) :7702 – 7709, 2012. 7th Petite Workshop on the Defect Chemical Nature of Energy Materials, 14-17 March 2011, Storaas, Kongsberg, Norway. 19
- [57] Jennifer Kurtz, Huyen Dinh, and Genevieve Saur. Doe annual report - v.f.4 fuel cell technology status : Degradation, 2016. 12
- [58] Jennifer Kurtz, Sam Sprik, Chris Ainscough, and Genevieve Saur. Doe annual report - vii.a.1 fuel cell electric vehicle evaluation, 2016. 10, 13, 25
- [59] Carole Lebreton, Michel Benne, Cedric Damour, Nadia Yousfi-Steiner, Brigitte Grondin-Perez, Daniel Hissel, and Jean-Pierre Chabriat. Fault tolerant control strategy applied to pemfc water management. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(33) :10636–10646, 2015. 43

- [60] Hui Li, Yanghua Tang, Zhenwei Wang, Zheng Shi, Shaohong Wu, Datong Song, Jianlu Zhang, Khalid Fatih, Jiujun Zhang, Haijiang Wang, Zhongsheng Liu, Rami Abouatallah, and Antonio Mazza. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 178(1) :103–117, March 2008. 32, 33
- [61] Nicolas Linse, Lorenz Gubler, Gunther G. Scherer, and Alexander Wokaun. The effect of platinum on carbon corrosion behavior in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 56(22) :7541 – 7549, 2011. 36
- [62] Jianxing Liu, Weiyang Lin, Fuad Alsaadi, and Tasawar Hayat. Nonlinear observer design for pem fuel cell power systems via second order sliding mode technique. *Neurocomputing*, 168 :145–151, 2015. 91
- [63] Wen Liu and David Zuckerbrod. In situ detection of hydrogen peroxyde in PEM fuel cells. *J. Electrochem. Soc*, 152(6) :A1165–A1170, 2005. 36
- [64] Julio Luna, Carlos Ocampo-Martinez, and Maria Serra. Nonlinear predictive control for the concentrations profile regulation under unknown reaction disturbances in a fuel cell anode gas channel. *Journal of Power Sources*, 282(0) :129–139, 2015. 41, 43
- [65] Julio Luna, Samir Jemei, Nadia Yousfi-Steiner, Attila Husar, Maria Serra, and Daniel Hissel. Nonlinear predictive control for durability enhancement and efficiency improvement in a fuel cell power system. *Journal of Power Sources*, 328 :250 – 261, 2016. 43
- [66] Michael Mangold, Andreas Buck, and Richard Hanke-Rauschenbach. Passivity based control of a distributed pem fuel cell model. *Journal of Process Control*, 20(3) :292–313, 2010. 41, 43, 44
- [67] A. Manokaran, S. Pushpavanam, P. Sridhar, and S. Pitchumani. Experimental analysis of spatio-temporal behavior of anodic dead-end mode operated polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, 196(23) :9931 – 9938, 2011. 30, 65, 138
- [68] T. Matsuura, J. Chen, J.B. Siegel, and A.G. Stefanopoulou. Degradation phenomena in pem fuel cell with dead-ended anode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(26) :11346–11356, 2013. 31, 62

- [69] W. Merida, D.A. Harrington, J.M. Le Canut, and G. McLean. Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (pemfc) failures via electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 161 :264–274, 2006. 40
- [70] Jeremy P. Meyers and Robert M. Darling. Model of carbon corrosion in PEM fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 153(8) :A1432–A1442, 2006. 36
- [71] Fredy Nandjou. *étude locale de la thermique dans les piles à combustible pour application automobile. Corrélation à la durée de vie*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2015. 32, 60, 112
- [72] K. Nikiforow, H. Karimaki, T.M. Keranen, and J. Ihonon. Optimization study of purge cycle in proton exchange membrane fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 238 :336–344, 2013. 137
- [73] R. Onanena, L. Oukhellou, D. Candusso, A. Same, D. Hissel, and P. Aknin. Estimation of fuel cell operating time for predictive maintenance strategies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(15) :8022–8029, 2010. The 10th Chinese Hydrogen Energy Conference. 40
- [74] S. Passot. *Etude expérimentale et par modélisation de l'impact d'impuretés de l'hydrogène sur le fonctionnement des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2012. 34
- [75] R. Petrone, Z. Zheng, D. Hissel, M.C. Pera, C. Pianese, M. Sorrentino, M. Becherif, and N. Yousfi-Steiner. A review on model-based diagnosis methodologies for pemfcs. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 38 :7077–7091, 2013. 40
- [76] Jean-Philippe Poirot-Crouvezier. *Modélisation dynamique des phénomènes hydrauliques, thermiques et électriques dans un groupe électrogène à pile à combustible destiné à l'application automobile*. PhD thesis, INPG, 2000. 32
- [77] Abid Rabbani and Masoud Rokni. Effect of nitrogen crossover on purging strategy in pem fuel cell systems. *Applied Energy*, 111(Supplement C) :1061 – 1070, 2013. 137
- [78] Seyed Mehdi Rakhtala, Abolfazl Ranjbar Noei, Reza Ghaderi, and Elio Usai. Design of finite-time high-order sliding mode state observer : A practical insight to pem fuel cell system. *Journal of Process Control*, 24(1) :203–224, 2014. 41, 91

- [79] Erin L. Redmond, Brian P. Setzler, Faisal M. Alamgir, and Thomas F. Fuller. Elucidating the oxide growth mechanism on platinum at the cathode in pem fuel cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 :5301–5311, 2014. 33
- [80] Carl A. Reiser, Lawrence Bregoli, Timothy W. Patterson, Jung S. Yi, J. Deliang Yang, Mike L. Perry, and Thomas D. Jarvi. A reverse-current decay mechanism for fuel cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(6) :A273–A276, 2005. 36
- [81] Luis Alberto M. Riascos, Marcelo G. Simoes, and Paulo E. Miyagi. On-line fault diagnostic system for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 175(1) :419–429, 2008. 40
- [82] C. Robin, M. Gerard, M. Quinaud, J. d’Arbigny, and Y. Bultel. Proton exchange membrane fuel cell model for aging predictions : Simulated equivalent active surface area loss and comparisons with durability tests. *Journal of Power Sources*, 326 : 417–427, 2016. 35, 45
- [83] Christophe Robin. *Développement d’un modèle prédictif de durée de vie d’une pile PEMFC pour une application aéronautique : étude des interactions entre le coeur de pile et les conditions d’opération du système*. PhD thesis, INPG, 2015. 16, 47, 56, 59, 60, 110
- [84] Christophe Robin, Mathias Gerard, Julien d’Arbigny, Pascal Schott, Lara Jabbour, and Yann Bultel. Development and experimental validation of a PEM fuel cell 2d-model to study heterogeneities effects along large-area cell surface. *Int. J. Hydrogen Energy*, 40(32) :10211–10230, 2015. 46, 49, 72
- [85] Damiano Rotondo, Rosa M. Fernandez-Canti, Sebastian Tornil-Sin, Joaquim Blesa, and Vicenc Puig. Robust fault diagnosis of proton exchange membrane fuel cells using a takagi-sugeno interval observer approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(4) :2875–2886, 2016. 40
- [86] Meng Shao, Xin-Jian Zhu, Hong-Fei Cao, and Hai-Feng Shen. An artificial neural network ensemble method for fault diagnosis of proton exchange membrane fuel cell system. *Energy*, 67 :268–275, 2014. 40
- [87] Qiang Shen, Ming Hou, Dong Liang, Zhimin Zhou, Xiaojin Li, Zhigang Shao, and Baolian Yi. Study on the processes of start-up and shutdown in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 189(2) :1114–1119, 2009. 36

- [88] Yong Shi, Chongzhao Han, and Yongqi Liang. Adaptive ukf for target tracking with unknown process noise statistics. In *Information Fusion, 2009. FUSION '09. 12th International Conference on*, pages 1815–1820, July 2009. 90
- [89] Y. Shtessel, C. Edwards, L. Fridman, and A. Levant. *Sliding mode control and observation*. 2014. doi : 10.1007/978-0-8176-4893-0. cited By 307. 91
- [90] Jason B. Siegel, Stanislav V. Bohac, Anna G. Stefanopoulou, and Serhat Yesilyurt. Nitrogen front evolution in purged polymer electrolyte membrane fuel cell with dead-ended anode. *Journal of The Electrochemical Society*, 157 :1081–1093, 2010. 30
- [91] Mancun Song, Pucheng Pei, Hongshan Zha, and Huachi Xu. Water management of proton exchange membrane fuel cell based on control of hydrogen pressure drop. *Journal of Power Sources*, 267(0) :655–663, 2014. 42
- [92] Qi Song and Yuqing He. Adaptive unscented kalman filter for estimation of modelling errors for helicopter. In *Robotics and Biomimetics (ROBIO), 2009 IEEE International Conference on*, pages 2463–2467, Dec 2009. 91
- [93] Stefania Specchia. Fuel processing activities at european level : A panoramic overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(31) :17953–17968, 2014. 11
- [94] N. Yousfi Steiner, D. Hissel, Ph. Mocoteguy, and D. Candusso. Diagnosis of polymer electrolyte fuel cells failure modes (flooding and drying out) by neural networks modeling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(4) :3067–3075, 2011. 40
- [95] Tenerrdis. Projet hyway. URL <http://www.tenerrdis.fr/Hydrogene/hyway-kangoo.html>. 11
- [96] Michael M. Thackeray, Christopher Wolverton, and Eric D. Isaacs. Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 5 :7854–7863, 2012. 7
- [97] Monica Tutuianu, Alessandro Marotta, Heinz Steven, Eva Ericsson, Takahiro Haniu, Noriyuki Ichikawa, and Hajime Ishii. Development of a world-wide worldwide harmonized light duty driving test cycle (wltc). Technical report, UNECE, 2013. 12
- [98] Jinfeng Wu, Xiao Zi Yuan, Haijiang Wang, Mauricio Blanco, Jonathan J. Martin, and JiuJun Zhang. Diagnostic tools in pem fuel cell research : Part i electrochemical techniques. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(6) :1735–1746, 2008. 40

- 
- [99] Jinfeng Wu, Xiao Zi Yuan, Haijiang Wang, Mauricio Blanco, Jonathan J. Martin, and Jiujun Zhang. Diagnostic tools in pem fuel cell research : Part ii : Physical/chemical methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(6) :1747–1757, 2008. 40
- [100] K. Xiong, H.Y. Zhang, and C.W. Chan. Performance evaluation of ukf-based non-linear filtering. *Automatica*, 42(2) :261–270, 2006. 89
- [101] Hui Xu, Russell Kunz, and James M. Fenton. Investigation of platinum oxidation in pem fuel cells at various relative humidities. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10(1) :B1–B5, 2007. 33
- [102] N. Yousfi-Steiner, Ph. Mocoteguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, and A. Aslanides. A review on pem voltage degradation associated with water management : Impacts, influent factors and characterization. *Journal of Power Sources*, 183 :260–274, 2008. 33
- [103] Yi Yu, Hui Li, Haijiang Wang, Xiao-Zi Yuan, Guangjin Wang, and Mu Pan. A review on performance degradation of proton exchange membrane fuel cells during startup and shutdown processes : Causes, consequences, and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, 205(Supplement C) :10 – 23, 2012. 13
- [104] Ren Yuan, Zhong Zhidan, Zhao Shiyang, Wang Huiliang, and Li Hua. Disturbance observer based control for pemfc generation system. In *Information Engineering and Computer Science, 2009. ICIECS 2009. International Conference on*, pages 1–4, Dec 2009. 41
- [105] Z. Zheng, R. Petrone, M.C. Pera, D. Hissel, M. Becherif, C. Pianese, N. Yousfi Steiner, and M. Sorrentino. A review on non-model based diagnosis methodologies for {PEM} fuel cell stacks and systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(21) :8914–8926, 2013. 40









## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : PIFFARD

DATE de SOUTENANCE : 01/12/2017

Prénoms : Maxime

TITRE :

**Conception d'observateurs pour la commande d'un système pile à combustible embarqué en vue d'optimiser performances et durabilité**

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2017LYSE121

Ecole doctorale : EEA de Lyon

Spécialité : Automatique

RESUME :

Les piles à combustibles sont considérées comme une énergie d'avenir, notamment grâce à leur caractère non polluant à l'usage. Cependant, le déploiement de ces solutions à grande échelle est encore conditionné par l'amélioration de leurs performances et surtout de leur durabilité afin de garantir une industrialisation à faible coût. L'application de la pile à combustible au domaine des transports impose en plus un fonctionnement à puissance variable, ce qui complique l'amélioration des performances et de la durabilité.

L'approche retenue pour ces travaux consiste en la conception d'une loi de gestion du système qui génère les conditions opératoires optimales à appliquer au stack (pressions, température, courant, stœchiométries) en fonction de la demande en puissance, de l'état de santé de la pile (perte de surface active) et du taux d'humidité actuel. L'optimalité est entendue au sens de l'augmentation du rendement système et de la diminution des dégradations du platine et de la membrane. Cette loi se base sur des modèles de dégradations et de performances d'un système pile à combustible.

Cette loi de gestion requiert pour fonctionner les données de l'état de santé de la pile et du taux d'humidité. L'évaluation de l'état de santé de la pile fait déjà l'objet de nombreux travaux de diagnostic. En revanche, le taux d'humidité doit être estimé par un observateur d'état car les capteurs d'humidité ne sont pas fiables pour une application transport. Pour cela, un observateur d'état a été développé pour estimer les humidités relatives dans les canaux du stack et aussi le chargement en eau de la membrane, la quantité d'hydrogène à l'anode ainsi que la saturation d'azote à l'anode. Cette dernière donnée permet de proposer une stratégie de purge pour une architecture dead-end basée sur la saturation d'azote, qui limite les pertes en hydrogène et réduit les dégradations liées à cette architecture.

MOTS-CLÉS : Pile à combustible, observateur d'état, optimisation

Laboratoires de recherche : CEA Grenoble, Laboratoire Ampère – INSA Lyon

Directeur de thèse: Eric BIDEAUX

Président de jury : Marie-Cécile PERA

Composition du jury : Marie-Cécile PERA, Rachid OUTBIB, Catherine CADET, Christophe TURPIN, Ramon DA FONSECA, Paolo MASSIONI, Mathias GERARD