



**HAL**  
open science

# Diagnostic robuste de pile à combustible PEM par modélisation physique et mesures d'impédance : prise en compte de conditions dynamiques et du vieillissement

Gauthier Jullian

## ► To cite this version:

Gauthier Jullian. Diagnostic robuste de pile à combustible PEM par modélisation physique et mesures d'impédance : prise en compte de conditions dynamiques et du vieillissement. Automatique / Robotique. Communauté Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : . tel-02190669v1

**HAL Id: tel-02190669**

**<https://theses.hal.science/tel-02190669v1>**

Submitted on 22 Jul 2019 (v1), last revised 23 Oct 2019 (v2)

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License



## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

Spécialité : AUTOMATIQUE - PRODUCTIQUE

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Gauthier JULLIAN**

Thèse dirigée par **Catherine CADET**, co-dirigée par **Christophe BERENGUER** et co-encadrée par **Sébastien ROSINI**, **Vincent HEIRIES** et **Mathias GERARD**

préparée au sein du **CEA/LITEN** et du **GISPA-LAB**  
dans l'**École Doctorale d'Electronique, d'Electrotechnique,  
d'Automatique, et du Traitement du Signal (EEATS)**

## **Diagnostic robuste de pile à combustible PEM par modélisation physique et mesures d'impédance : prise en compte de conditions dynamiques et du vieillessement**

Thèse soutenue publiquement le **15 mars 2019**,  
devant le jury composé de :

**Monsieur PIERRE BEAUSEROY**

PROFESSEUR, UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES,  
Président du jury

**Madame CATHERINE CADET**

MAITRE DE CONFERENCES, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES,  
Directrice de thèse

**Monsieur DANIEL HISSEL**

PROFESSEUR, UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE, Rapporteur

**Monsieur RACHID OUTBIB**

PROFESSEUR, UNIVERSITE AIX-MARSEILLE, Rapporteur

**Monsieur CHRISTOPHE BERENGUER**

PROFESSEUR, GRENOBLE INP, Co-directeur de thèse

**Monsieur SEBASTIEN ROSINI**

INGENIEUR DE RECHERCHE, CEA GRENOBLE,  
Encadrant de thèse et Examineur

**Monsieur MATHIAS GERARD**

INGENIEUR DE RECHERCHE, CEA GRENOBLE,  
Encadrant de thèse et Invité

**Monsieur VINCENT HEIRIES**

INGENIEUR DE RECHERCHE, CEA GRENOBLE,  
Encadrant de thèse et Invité

# Remerciements

Je souhaite remercier ici toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser ces travaux de thèse. Merci à Monsieur Daniel Hissel et à Monsieur Rachid Outbib d'avoir relu et rapporté les travaux présentés dans ce manuscrit. Leurs relectures et commentaires m'ont permis de perfectionner ce manuscrit et ont apporté un regard extérieur enrichissant et soulevant des perspectives intéressantes. Je remercie aussi Monsieur Pierre Beuseroy d'avoir présidé le jury et d'avoir apporté un regard technique sur le diagnostic.

Je tiens ensuite à mentionner l'ensemble de mes cinq encadrants Catherine Cadet, Christophe Bérenguer, Sébastien Rosini, Mathias Gérard et Vincent Heiries. Leur nombre a parfois rendu le suivi de ma thèse plus délicat mais ils ont chacun participé à la réalisation de ces travaux. Merci à Catherine pour l'énorme travail de relecture et réécriture du manuscrit au Gipsa-lab lors de mon séjour de quatre mois. Merci à Christophe pour son regard sur les approches de diagnostic et sur les choix des conférences qui ont été très enrichissantes. Merci à Sébastien d'avoir mis la main à la pâte sur les caractérisations expérimentales à Y9 (finissant à moitié dans l'eau lors du démontage de l'échangeur de chaleur). Merci à Mathias pour l'accueil au D2 dans le laboratoire de modélisation, et pour le temps passé avec moi à échanger sur le modèle MePHYSTO. Merci à Vincent pour ses connaissances sur les techniques d'apprentissage et de classification.

Je souhaite aussi remercier l'ensemble de l'équipe modélisation. En particulier, Guillaume Serre, Pascal Schott et Ramon Da Fonseca m'ont beaucoup aidé à prendre en main certaines particularités du modèle et merci à Mathilde Grandjacques de m'avoir apporté son regard de docteur dans la rédaction du manuscrit. Je remercie mes co-bureau de la 324 : Maxime Piffard, Nicolas Dufour et Bolahaga Randrianarizafy (j'ai rechecké pour l'orthographe). Vous m'avez fait grandir et je pense avoir beaucoup changé et mûri grâce à vous. Merci aux autres stagiaires et post-docs Youcef, Pierre, Miguel. . . Je remercie aussi les équipes d'Y9 pour leur aide lors de mes diverses incursions expérimentales.

Pour finir je remercie ma famille qui a fait de moi ce que je suis : ma mère, mon père, mes frères Arnaud et Martin et mes sœurs Alix et Ana. Merci enfin à Olivia pour m'avoir soutenu sur la fin de thèse quand la motivation n'était plus au rendez-vous et me redonner le courage d'avancer et de finir.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Pile à combustible, de la technologie à la nécessité d'un diagnostic</b>	<b>5</b>
1.1	Contexte général et principaux défis . . . . .	6
1.2	Description de la pile à combustible . . . . .	10
1.3	Description d'un système pile à combustible . . . . .	18
1.4	Conditions opératoires anormales et leurs effets sur le vieillissement des composants . . . . .	21
1.5	Problématique . . . . .	26
<b>2</b>	<b>Diagnostic de pile PEMFC, état de l'art</b>	<b>29</b>
2.1	Les différentes approches de diagnostic . . . . .	30
2.2	Mesures et tests sur les PEMFC pour le diagnostic . . . . .	38
2.3	État de l'art des méthodes de diagnostic de pile PEMFC . . . . .	43
2.4	Conclusion sur l'état de l'art et démarche suivie . . . . .	47
<b>3</b>	<b>Caractérisations expérimentales et modélisation en conditions opératoires anormales</b>	<b>49</b>
3.1	Expérimentation en conditions opératoires anormales . . . . .	50
3.2	Modèle MePHYSTO-FC . . . . .	60
3.3	Ajustement et validation du modèle . . . . .	67
3.4	Conclusion . . . . .	78
<b>4</b>	<b>Développement et validation d'un outil de diagnostic des conditions opératoires anormales</b>	<b>79</b>
4.1	Principe de la méthode de diagnostic . . . . .	80
4.2	Données expérimentales . . . . .	83
4.3	Génération des résidus et détectabilité des défauts . . . . .	84
4.4	Développement de la méthode de détection et évaluation des performances . . . . .	87
4.5	Isolation des défauts . . . . .	93
4.6	Diagnostic en conditions opératoires dynamiques . . . . .	99
4.7	Conclusion . . . . .	102

<b>5</b>	<b>Robustesse de l'outil de diagnostic au vieillissement de la pile</b>	<b>103</b>
5.1	Caractérisation du vieillissement de pile . . . . .	104
5.2	Prise en compte du vieillissement dans le modèle . . . . .	117
5.3	Prise en compte du vieillissement pour la détection des défauts . . . . .	127
5.4	Seuil de détection et performances . . . . .	129
5.5	Isolation . . . . .	134
5.6	Conclusion et perspectives . . . . .	141
	<b>Bibliographie</b>	<b>146</b>

# Table des figures

1.1	Émissions de $CO_2$ générées par combustion d'énergie fossile divisées par secteur (adaptée de [1]) . . . . .	6
1.2	Spécifications techniques souhaitées pour 2020 et état en 2015 de la technologie des piles à combustible PEMFC[2] . . . . .	9
1.3	Pile à combustible CEA de technologie PEMFC d'une puissance de 80 kW . . . . .	11
1.4	Schéma d'une monocellule . . . . .	11
1.5	Exemple de courbe de polarisation obtenue pour une pile PEMFC . . . . .	14
1.6	Exemple de spectre d'impédance d'une PEMFC dans des conditions nominales de fonctionnement dans les plans de Nyquist et de Bode . . . . .	16
1.7	Voltampérométrie à vitesses élevées d'une cellule à 200 $mV \cdot s^{-1}$ . . . . .	17
1.8	Système pile à combustible PEMFC (adaptée de [3]) . . . . .	19
1.9	Mécanismes liant les conditions opératoires anormales à une diminution de la surface active de l'électrode . . . . .	22
1.10	Mécanismes liant les conditions opératoires anormales à une augmentation de la perméation d'hydrogène à travers la membrane . . . . .	23
1.11	Problématique du diagnostic . . . . .	26
2.1	Stratégie de commande intelligente . . . . .	30
2.2	Principe du diagnostic à base de modèle de bon fonctionnement . . . . .	32
2.3	Stratégie pour obtenir un diagnostic . . . . .	38
3.1	Banc d'essai Pacific du CEA . . . . .	51
3.2	Courbe de polarisation (a) et courbe de puissance (b), en début de vie en conditions nominales . . . . .	54
3.3	Courbe de polarisation en début de vie par cellule (C1 à C20) . . . . .	54
3.4	Courbes de polarisations expérimentales en défauts . . . . .	55
3.5	Représentation en diagramme de Nyquist de la spectroscopie d'impédance de la pile dans les conditions nominales de fonctionnement (cf. Tableau 3.3) à différents courants . . . . .	57

3.6	Partie réelle du diagramme de Bode de l'impédance de la pile dans les conditions nominales de fonctionnement (cf. Tableau 3.3) et pour les courants de 0.25, 0.5, 0.65, 0.85 $A \cdot cm^{-2}$ . . . . .	57
3.7	Partie imaginaire du diagramme de Bode de l'impédance de la pile dans les conditions nominales de fonctionnement (cf. Tableau 3.3) et pour les courants de 0.25, 0.5, 0.65, 0.85 $A \cdot cm^{-2}$ . . . . .	57
3.8	Représentations de l'impédance de la pile pour différentes humidités relatives des gaz en entrée de pile 0,5 $A \cdot cm^{-2}$ . . . . .	58
3.9	Représentations de l'impédance de la pile pour les différentes températures à 0,5 $A \cdot cm^{-2}$ . . . . .	59
3.10	Représentations de l'impédance de la pile pour différentes pressions partielles à 0,5 $A \cdot cm^{-2}$ . . . . .	59
3.11	Vue générale de la plateforme de modélisation MUSES . . . . .	61
3.12	Représentation du modèle MePHYSTO-FC, approche RC équivalent et phénomènes physiques pris en compte . . . . .	63
3.13	Circuit équivalent électrique R-RC-RC . . . . .	67
3.14	Influence du nombre de mailles selon la direction $\vec{e}_x$ sur le courant estimé par le modèle pour une tension de 0,5V, (a) en conditions nominales, (b) pour différentes stœchiométries cathodiques . . . . .	68
3.15	Évolution spatiale de la pression partielle d'oxygène dans le canal, estimée par le modèle pour différents nombres de mailles à un courant fixe de 0,5 $A \cdot cm^{-2}$ . . . . .	69
3.16	Partie réelle de l'impédance dans le plan de Bode, en conditions nominales et pour un courant de 0,5 $A \cdot cm^{-2}$ , mesure expérimentale à gauche et sensibilité à la capacité de double couche calculée par le modèle à droite . . . . .	70
3.17	Algorithme itératif de calage des paramètres $\beta$ extrait de la thèse de Robin [3] . . . . .	71
3.18	Évolution des paramètres $\beta$ pendant l'algorithme de calage . . . . .	73
3.19	Évolution des erreurs moyenne et maximale pendant l'algorithme de calage . . . . .	73
3.20	Courbes de polarisation en conditions nominales, $F_4$ et $F_5$ , estimées par le modèle et obtenues sur banc d'essai . . . . .	74
3.21	Comparaison des diagrammes d'impédance expérimentaux et simulés, à 0,5 $A \cdot cm^{-2}$ et pour les conditions nominales, et les défauts $F_4$ et $F_5$ . . . . .	75
3.22	Résistance hautes fréquences expérimentale en fonction de la résistance hautes fréquences obtenue par le modèle pour les conditions de fonctionnement nominales et les conditions de défaut pour des courants de 0.25, 0.5 et 0.65 $A \cdot cm^{-2}$ . . . . .	76
3.23	Comparaison des différentes résistances . . . . .	77
4.1	Courbe de polarisation pour différents défauts . . . . .	81
4.2	Résistance hautes fréquences en fonction du courant pour différents défauts . . . . .	82

4.3	Schéma du diagnostic développée . . . . .	83
4.4	Plage de variation du résidu $r_1$ pour les défauts . . . . .	84
4.5	Plage de variation du résidu $r_2$ pour les défauts . . . . .	86
4.6	Évolution en fonction du courant des résistances hautes fréquences expérimentales et estimées et de la température estimée en conditions nominales au cœur de pile . . . . .	87
4.7	Performance de détection obtenue à partir du résidu $r_1$ pour l'ensemble des défauts . . . . .	88
4.8	Performance de détection obtenue à partir du résidu sur la tension pour chaque défaut . . . . .	89
4.9	Performance de détection obtenue à partir du résidu sur la résistance pour l'ensemble des défauts . . . . .	90
4.10	Performance de détection obtenue à partir du résidu sur la résistance pour chaque défaut . . . . .	91
4.11	Résidus placés dans l'espace résiduel et visualisation de l'algorithme de détection . . . . .	92
4.12	Espace résiduel et données d'apprentissage générées par le modèle uniquement	96
4.13	Validation expérimentale du classifieur k-PPV : représentation dans l'espace résiduel des résidus et des frontières du classifieur k-PPV . . . . .	97
4.14	Apprentissage du classifieur SVM à noyau linéaire . . . . .	98
4.15	Évolution des résidus normalisés $Rn_1$ et $Rn_2$ lors d'une variation dynamique d'humidité relative, d'un noyage $F_2$ (75%) à un assèchement $F_3$ (25%) pour un courant statique de $0,5A \cdot cm^{-2}$ . . . . .	100
4.16	Évolution des résidus normalisés $Rn_1$ et $Rn_2$ lors d'une variation dynamique de la température (du nominal vers $F_1$ ) pour un courant statique de $0,5A \cdot cm^{-2}$	101
4.17	Évolution des résidus normalisés $Rn_1$ et $Rn_2$ lors d'une variation dynamique de la pression de la pile (du nominal vers $F_5$ ) pour un courant statique de $0,5A \cdot cm^{-2}$ . . . . .	101
5.1	Cycle FC-DLC (Fuel cell dynamic load cycle) d'une pile PEMFC : courant (à gauche) et tension (à droite) en fonction du temps . . . . .	105
5.2	Évolution de la tension moyennée par cellule pendant le vieillissement de la pile	105
5.3	Évolution de la tension moyennée par cellule pendant la phase 1 de vieillissement	106
5.4	Courbe de polarisation pendant le vieillissement de la pile d'une tension à l'OCV à une tension de $0,5V$ . . . . .	108
5.5	Courbes de polarisation finales (1000h) des cellules et écart-type . . . . .	110



5.6	Représentation en diagramme de Nyquist de la spectroscopie d'impédance de la pile dans les conditions nominales de fonctionnement en début et fin de vie pour différents courants . . . . .	110
5.7	Voltampérométrie à faibles vitesses de balayage $1\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ de la cellule 15 à l'instant initial . . . . .	112
5.8	Évolution de la tension en conditions nominales pendant le vieillissement . .	115
5.9	Évolution de la résistance hautes fréquences en conditions nominales pendant le vieillissement . . . . .	115
5.10	Représentation des résidus obtenus pour deux états de vieillissement de la pile et représentation des frontières de détection et d'isolation du classifieur k-PPV, entraîné sur les résidus initiaux d'apprentissage . . . . .	116
5.11	Évolution du nombre de particules prédit par le modèle pour un courant constant de $0,5\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . . . . .	119
5.12	Influence des trois paramètres sur l'évolution de la tension en conditions nominales pour un courant fixé à $0,5\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ et une surface de platine initiale identique . . . . .	120
5.13	Évolution du taux de surface active en vieillissement . . . . .	122
5.14	Comparaison entre la mesure et l'estimation de la vitesse de chute de tension et de la puissance maximale . . . . .	122
5.15	Comparaison des allures de l'évolution de l'épaisseur de la membrane simulée par un modèle de dégradation de membrane et de la résistance hautes fréquences obtenue expérimentalement en conditions nominales . . . . .	123
5.16	Évolution de la résistance hautes fréquences en conditions nominales mesurée et estimée . . . . .	127
5.17	Représentation statistique des mesures de tension et résidu $r_1(t_v)$ pour les différents défauts tout vieillissement confondu . . . . .	128
5.18	Représentation statistique des mesures de résistance hautes fréquences et résidu $r_2(t_v)$ pour les différents défauts . . . . .	129
5.19	Performance de détection obtenue à partir du résidu $r_1(t_v)$ pour l'ensemble des défauts sur la pile vieillie . . . . .	130
5.20	Performance de détection obtenue à partir du résidu $r_1(t_v)$ pour chaque défaut sur la pile vieillie . . . . .	131
5.21	Performance de détection obtenue à partir du résidu $r_2(t_v)$ pour l'ensemble des défauts sur la pile vieillie . . . . .	131
5.22	Performance de détection obtenue à partir du résidu $r_2(t_v)$ pour chaque défaut sur la pile vieillie . . . . .	132
5.23	Espace résiduel, résidus obtenus à partir des données en conditions statiques à 300h, 600h, 800h et 1000h et représentation des seuils de détection . . . .	133

---

5.24	Utilisation du classifieur k-PPV et représentation des résidus $r_1(t_v)$ et $r_2(t_v)$ obtenus aux différents stades de vieillissement dans l'espace résiduel $(r_2, r_1)$	135
5.25	Résidu $r_1$ et $r_2$ obtenus par le modèle en condition de vieillissement et apprentissage du nouveau classifieur k-PPV	137
5.26	Espace résiduel en conditions statiques à $600h$ pour les différents défauts dont le défaut $F_0$ ainsi que les zones du classifieur	139
5.27	Représentation dans l'espace résiduel des résidus $(r_2, r_1)$ obtenus par le modèle pour les différents défauts dont le défaut $F_0$ pour des vieillissement de $300h$ , $600h$ , $800h$ et $1000h$	140
5.28	Espace résiduel et résidus obtenus lors de cycle de caractérisation FC-DLC à $600h$ pour les différents défauts ainsi que les zones du classifieur k-PPV	140
5.29	Résistances hautes fréquences en conditions nominales obtenues lors des conditions statiques à $370h$ $670h$ et $820h$ et $1050h$ et lors des conditions dynamiques à $370h$ $670h$ et $820h$	141

# Liste des tableaux

3.1	Caractéristiques de la pile . . . . .	50
3.2	Caractéristiques du banc d’essai . . . . .	51
3.3	Conditions nominales de la pile . . . . .	52
3.4	Conditions opératoires anormales : défauts . . . . .	52
3.5	Sensibilité des indicateurs du spectre d’impédance aux défauts . . . . .	60
3.6	Résultats du calage des coefficients $\beta$ . . . . .	72
3.7	Erreur moyenne et maximale en fonction des conditions opératoires . . . . .	73
4.1	Matrice de signatures de défauts obtenue sur la pile . . . . .	94
4.2	Variations des conditions opératoires lors de l’estimation par le modèle pour générer les données d’apprentissage . . . . .	95
4.3	Matrice de confusion du classifieur k-PPV (en %) . . . . .	97
4.4	Matrice de confusion du classifieur SVM . . . . .	99
5.1	Impact de la dégradation sur la tension à courant fixé obtenue sur banc d’essai pendant des cycles FC-DLC pour la période 100 – 180h . . . . .	107
5.2	Dégradation de la tension pendant les différentes phases du vieillissement pour un courant de $0,41 A \cdot cm^{-2}$ . . . . .	107
5.3	Tensions ( $V$ ) obtenues par courbe de polarisation à différents courants et différents stades de vieillissement . . . . .	108
5.4	Évolution de la tension obtenue par courbe de polarisation à un courant de $0,6 A \cdot cm^{-2}$ à différents stades de vieillissement en conditions nominales . . . . .	109
5.5	Conditions opératoires lors des voltampérométries . . . . .	111
5.6	Courant de perméation $I_{lim}$ obtenues par voltampérométries en début de vie et en fin de vie ( $1 mV \cdot s^{-1}$ ) pour différentes cellules . . . . .	112
5.7	Facteur de rugosité obtenu par voltampérométrie à vitesses élevées en début et fin de test ( $100 mV \cdot s^{-1}$ ) . . . . .	113
5.8	Résistance hautes fréquences en début et fin de vie pour les différentes conditions d’humidité relative (75, 50 et 25%) . . . . .	125

5.9	Résultat de détection avec le seuil n°1 sur l'ensemble des stades de vieillissement . . . . .	133
5.10	Résultat de détection avec le seuil n°2 sur l'ensemble des stades de vieillissement	134
5.11	Résultat de détection du scénario 1 sur les données obtenus à 1000h de vieillissement . . . . .	134
5.12	Matrice de confusion du classifieur k-PPV pour les résidus à tous les stades de vieillissement et détectés en défaut . . . . .	135
5.13	Variations des conditions opératoires lors de l'estimation par le modèle pour générer les données d'apprentissage . . . . .	136
5.14	Matrice de confusion sur l'ensemble des données à 300h, 600h, 800h et 1000h	138



# Introduction Générale

Dans le contexte global de réduction des émissions de gaz à effet de serre, des solutions doivent être trouvées pour limiter les pollutions des différents secteurs d'activité humaine. La pile à combustible est un convertisseur d'énergie (hydrogène en électricité) qui présente des avantages indéniables pour faire partie des solutions mises en œuvre pour assurer un mixte énergétique décarboné. Parmi les technologies existantes, les piles à Membranes Échangeuses de Proton (PEMFC) offrent une large gamme de puissance permettant d'avoir un grand nombre d'applications et leur utilisation dans un véhicule permettrait de répondre aux enjeux du secteur des transports.

Pour y répondre et rendre cette technologie rentable, une augmentation de la durée de vie de la pile est nécessaire. Pour fonctionner, une pile a besoin d'un ensemble d'auxiliaires comme un compresseur, humidificateur, système de refroidissement régulant les conditions opératoires (pression, température et activité des gaz). Afin d'optimiser et de maximiser la durée de vie d'une pile, il est nécessaire d'en comprendre le comportement et d'agir au mieux sur les auxiliaires pour ralentir les dégradations avant l'apparition d'une défaillance. En effet, les conditions de fonctionnement de la pile étant intimement liées aux cinétiques de dégradation des composants du générateur, il est donc nécessaire de les contrôler de manière précise tout au long de la vie du système. Pour ce faire, une des premières étapes est de pouvoir les surveiller de manière fiable tout au long de la vie de la pile en temps réel et sans engendrer de surcoût important au niveau du système.

L'objectif de ce travail de thèse est de diagnostiquer en temps réel les conditions locales du cœur d'une pile à combustible PEMFC (densité de courant, hygrométrie, température etc). Un des obstacles majeurs est lié à la complexité des phénomènes mis en jeu. En effet, la dégradation des performances du système au cours du temps est fortement liée aux conditions opératoires appliquées et les dommages subis peuvent être de différents types (chimiques, mécaniques, thermiques, électrochimiques). Pour obtenir un diagnostic des conditions opératoires, deux outils sont très utilisés dans la littérature. D'une part les mesures par spectroscopie d'impédance donnent des informations sur les conditions de fonctionnement au sein d'un PEMFC (globales ou locales), mais l'analyse temps réel est souvent faite par analogies électriques ou par modèles boites noires sans correspondances physiques, la prise en compte du vieillissement est alors difficile. D'autre part, les modèles physiques prennent en compte un

grand nombre de phénomènes (électrochimiques, fluidiques, thermiques,...) mais sont alors trop complexes pour être utilisés comme outil de diagnostic temps réel.

Les travaux de Christophe Robin [4] ont montré que le modèle multi-physique MEPHYSTO-FC, développé au CEA, est capable de prédire le comportement d'une pile en conditions dynamiques et pendant son vieillissement. Cependant la mesure de la tension de la pile ne permet pas de discriminer à elle seule l'origine des fluctuations de tension qu'elle soit liée à une dégradation irréversible, à un effet transitoire relatif au comportement dynamique ou à l'apparition d'un défaut. Il est proposé dans ce travail d'explorer l'utilisation conjointe de ce modèle avec la spectroscopie d'impédance.

Dans ce travail, on s'attachera à développer un algorithme embarqué en temps réel utilisant les mesures par spectroscopie d'impédance et le modèle multi-physique pour le diagnostic des conditions opératoires anormales des systèmes piles à combustible. Les étapes principales développées dans ce mémoire sont :

1. La construction d'un ou de plusieurs indicateurs de défaut des conditions opératoires,
2. Le développement d'une méthode de détection et d'isolation des défauts en conditions dynamiques,
3. L'extension de la méthode au vieillissement de la pile.

L'adaptation de l'outil pour une utilisation dans un système embarqué est évoquée dans les perspectives.

L'organisation du mémoire est décrite ci-dessous.

Le chapitre 1 introduit en premier le contexte général et principaux défis justifiant les travaux. Une description de la pile, des outils de caractérisation et du système pile est présentée. L'impact des défauts sur la durée de vie de la pile est détaillé. Ce chapitre se conclut par la problématique de la thèse.

Le chapitre 2 présente l'état de l'art du diagnostic des piles à combustible. Ce chapitre permet de proposer la démarche qui sera développée dans le mémoire.

Le chapitre 3 présente la mise en œuvre expérimentale : banc de test, campagnes de mesure et caractérisations de la pile en conditions normales et de défauts des conditions opératoires. Le chapitre présente également le modèle physique MePHYSTO-FC, développé au CEA et utilisé dans ces travaux. Tout d'abord, le calage du modèle avec les courbes de polarisation montre que l'utilisation de la tension comme indicateur de défaut est possible. D'autre part, une comparaison des mesures de spectroscopie d'impédance avec le modèle montre que seule la résistance à hautes fréquences est un indicateur exploitable pour le diagnostic.

Le chapitre 4 développe une méthode de diagnostic. L'étape de détection est basée sur l'utilisation conjointe des résidus en tension et en résistance hautes fréquences déterminés au chapitre 3. La méthode développée a l'avantage d'être robuste aux conditions dynamiques et par conséquent insensible aux variations de courant. Une approche d'isolation par clas-

sification supervisée est ensuite proposée. Elle utilise une base de données d'apprentissage obtenues par le modèle. L'ensemble de la méthode de diagnostic est validée sur les essais expérimentaux en condition de défauts et la robustesse de la méthode est discutée.

Pour finir, le chapitre 5 s'intéresse au vieillissement de la pile. Pour cela, les résultats d'une campagne de mesure faisant vieillir la pile durant mille heures sont présentés. A partir de ces courbes, et en se basant sur des résultats de la littérature, des équations physiques décrivant l'évolution de la perte de surface active et de l'amincissement de la membrane, sont proposées. La méthode de diagnostic développée au chapitre précédent est alors adaptée au vieillissement. Les performances obtenues sont discutées.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale résumant les points abordés dans cette thèse, mettant en avant les avantages et les inconvénients de la méthode proposée. Une discussion révèle les atouts, les points restant à approfondir et les limites de l'approche et donne des perspectives de travail pour des recherches futures.





# Chapitre 1

## Pile à combustible, de la technologie à la nécessité d'un diagnostic

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Contexte général et principaux défis . . . . .</b>	<b>6</b>
1.1.1	Enjeux majeurs du secteur des transports . . . . .	6
1.1.2	Solutions alternatives à la technologie actuelle des véhicules thermiques et leurs limitations . . . . .	7
1.1.3	Place des véhicules à hydrogène et principaux défis . . . . .	8
<b>1.2</b>	<b>Description de la pile à combustible . . . . .</b>	<b>10</b>
1.2.1	Composants d'une pile PEMFC . . . . .	11
1.2.2	Puissance générée par une PEMFC en fonctionnement . . . . .	13
1.2.3	Caractérisation des piles à combustible . . . . .	14
<b>1.3</b>	<b>Description d'un système pile à combustible . . . . .</b>	<b>18</b>
1.3.1	Gestion thermique . . . . .	18
1.3.2	Gestion de l'eau . . . . .	19
1.3.3	Gestion des gaz réactifs . . . . .	20
1.3.4	Gestion électrique . . . . .	21
<b>1.4</b>	<b>Conditions opératoires anormales et leurs effets sur le vieillissement des composants . . . . .</b>	<b>21</b>
1.4.1	Mécanismes généraux . . . . .	22
1.4.2	Influence de la température . . . . .	23
1.4.3	Influence de l'humidité . . . . .	24
1.4.4	Influence d'un appauvrissement en réactifs . . . . .	25
1.4.5	Influence de la tension . . . . .	25
<b>1.5</b>	<b>Problématique . . . . .</b>	<b>26</b>

---

## 1.1 Contexte général et principaux défis

### 1.1.1 Enjeux majeurs du secteur des transports

Les problèmes liés à l'écologie sont un des enjeux majeurs du 21e siècle. La figure 1.1, créée à partir des données de l'IEA (International Energy Agency) [1], montre les principaux secteurs émetteurs de  $CO_2$  par combustion d'énergies fossiles dans le monde. On voit que 24% des gaz à effet de serre sont émis par les transports, ce qui en fait le deuxième secteur après la production d'énergie électrique et de chaleur (42% des émissions).

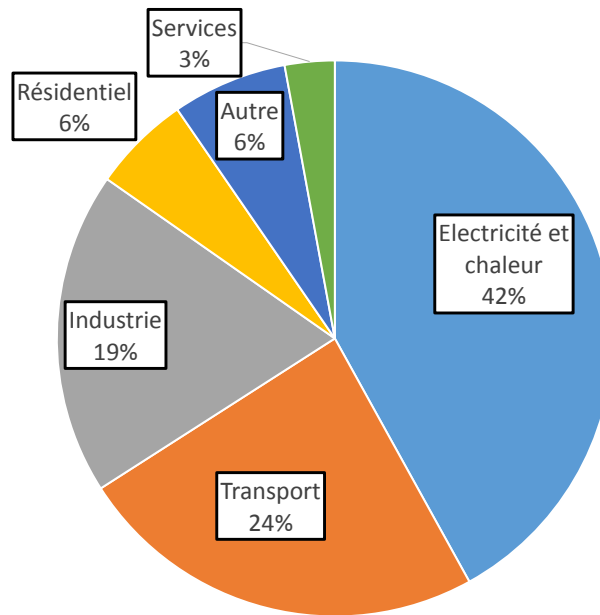


FIGURE 1.1 – Émissions de  $CO_2$  générées par combustion d'énergie fossile divisées par secteur (adaptée de [1])

L'augmentation du nombre d'habitants et du niveau de vie dans les pays en développement entraîne une croissance de la consommation d'énergie fossile couplée à une augmentation de l'émission de gaz à effet de serre. De même, le nombre de voitures risque de tripler à l'horizon 2050 pour atteindre 3 milliards de véhicules ce qui fait de ce secteur un levier d'action pour lutter contre les émissions de gaz à effet de serre.

En plus de ces émissions de gaz à effet de serre, les voitures actuelles à moteur à combustion interne présentent de nombreuses autres nuisances, notamment les pollutions locales : sonores, pollution de l'air ( $NO_x$ , suie, particules fines). La pollution de l'air a un impact important sur la santé des citoyens, l'état des bâtiments en ville (pluie acide, soufre) et les rendements agricoles en périphérie urbaine. Ainsi, le coût annuel de la pollution atmosphérique en France est estimé par le programme « Clean air for Europe » mis en œuvre par la

Commission européenne entre 70 et 100 milliards d'euros<sup>1</sup>, par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) et l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE) à 50 milliards d'euros<sup>2</sup> et par le commissariat général au développement durable entre 20 et 30 milliards d'euros<sup>3</sup>.

Une alternative à la technologie actuelle est alors nécessaire et les véhicules électriques, à gaz naturel et à hydrogène sont des alternatives possibles.

### 1.1.2 Solutions alternatives à la technologie actuelle des véhicules thermiques et leurs limitations

Afin de répondre à ces défis environnementaux, plusieurs voies sont possibles. Tout d'abord, cela peut passer par l'amélioration des technologies existantes. Les véhicules conventionnels actuels à essence et gazole sont ainsi soumis en Europe à des normes EURO ([5] et [6]) de plus en plus contraignantes. Par exemple, les émissions nocives d'hydrocarbures et oxydes d'azote des nouveaux véhicules fabriqués sont passées de 970  $mg/km$  en 1994 [5] à 170  $mg/km$  en 2014 [6]. Il est demandé aux véhicules d'émettre de moins en moins de  $CO_2$  avec comme objectif d'avoir une moyenne d'émission par véhicules vendu de 95  $g \cdot km^{-1}$  pour 2021 contre 118,5  $g \cdot km^{-1}$  en 2015 [7]. Les véhicules conventionnels actuels, essence et gazole sont étudiés afin de diminuer leurs pollutions et leurs consommations. Cela peut passer par de l'hybridation, l'amélioration de la combustion ou le post-traitement en chambre ([8, 9]).

Les véhicules au Gaz Naturel pour Véhicule (GNV) [10] sont une technologie déjà mature mais pouvant encore être améliorée. Le moteur des véhicules à gaz naturel est adapté du moteur des véhicules à essence ou moteur à allumage commandé (contrairement au moteur par compression ou moteur Diesel) [11]. Le cycle idéal du moteur est un cycle Beau de Rochas ou Otto. La spécificité d'un moteur de véhicule roulant au GNV est la combustion de gaz naturel au lieu de l'essence vaporisée. Le changement de combustible influe peu sur le fonctionnement du moteur mais il présente de nombreux avantages. Tout d'abord, le méthane présente un indice d'octane supérieur à l'essence (120 pour le GNV [12] contre 95-98 pour l'essence). Il est donc possible d'utiliser un rapport de compression plus élevée, et donc d'obtenir un meilleur rendement, sans craindre l'auto-allumage ou le cliquetis ([13]). La production de  $CO_2$  est réduite par rapport aux véhicules essence ou gazole, ainsi que la pollution aux oxydes d'azote (NOx) et aux particules fines [10]. Ils sont aussi moins bruyants que les moteurs conventionnels. Pour réduire encore plus la production de  $CO_2$  générée par ces véhicules, l'utilisation de biogaz est aussi possible. Le gaz naturel peut être utilisé dans les véhicules lourds ce qui augmente les débouchés possibles de la technologie. Les bus au

1. AEA Technology, CAFE Cost-Benefice-Analysis Baseline analysis 2000 to 2020, avril 2015.

2. Bureau régional de l'OMS pour l'Europe, OCDE, Economic cost of the health impact of air pollution in Europe : Clean air, health and wealth, avril 2015.

3. Évaluation réalisée à partir des études OMS-PREDIT-ADEME et CAFE CBA.

GNV existent en France depuis les années 80. Plus de 2500 bus sont présents dans tout le territoire dans la plupart des grandes agglomérations françaises au 1<sup>er</sup> janvier 2014 [14].

Les véhicules électriques à batterie sont aussi étudiés comme alternatives pour réduire les émissions. On peut distinguer les véhicules hybrides (rechargeables ou non), et les véhicules à batterie seule. Requía et al. [15] montrent que l'impact de ces véhicules sur la pollution de l'air est plus faible que celui des véhicules conventionnels. Ils notent cependant que le mode de production de l'électricité influe grandement sur la pollution générée par le véhicule. Les principales barrières à l'émergence de cette technologie sont les coûts, l'infrastructure de recharge, et l'autonomie [16].

Les véhicules à hydrogène font l'objet de la partie suivante.

### 1.1.3 Place des véhicules à hydrogène et principaux défis

Un véhicule fonctionnant à hydrogène diffère d'un véhicule thermique conventionnel par la présence d'un stockage d'hydrogène et un système convertissant l'hydrogène en électricité, appelé pile à combustible et d'un moteur électrique. Différentes technologies de pile existent et varient selon la nature de l'électrolyte, du combustible, du catalyseur et de la température de fonctionnement. La gamme de puissance varie de quelques Watts à plusieurs méga Watts et permet aux technologies des piles d'être potentiellement présentes dans de très nombreuses applications. Les piles à membrane échangeuse de protons, connues aussi sous le nom de pile à combustible à membrane électrolyte polymère (PEMFC pour proton exchange membrane fuel cells ou polymer electrolyte membrane fuel cells en anglais) sont les plus adaptés pour être utilisées dans un véhicule à hydrogène car leur température de fonctionnement est faible (environ 70 à 80°C). Les véhicules à hydrogène présentent le même avantage que les véhicules à batterie : ils ne rejettent aucune pollution. De plus, ils présentent une plus grande autonomie et un temps de recharge plus faible que les véhicules à batterie. La technologie des piles à combustible peut fonctionner de pair avec les batteries. L'hybridation hydrogène/batterie peut être de différentes natures suivant quelle technologie produit l'essentiel de la puissance : l'hydrogène peut être utilisé comme « range extender », c'est à dire dans le but d'augmenter l'autonomie du véhicule électrique, ou alors la pile PEMFC fournit l'essentiel de la puissance et la batterie sert de stockage tampon pour gérer les pics de puissance et récupérer l'énergie de freinage.

Certains obstacles au développement de la technologie, représentés sur la figure 1.2, doivent cependant encore être franchis. Le « Department of Energy » américain a fixé les cinq objectifs pour 2020 de la technologie des piles PEMFC par rapport à l'état de l'art en 2015[2]. Le temps de démarrage et la densité de puissance ont déjà atteints leurs objectifs (30 s à -20°C et 650W/L) et le rendement en est proche (60% au lieu de 65%). Les deux principales spécifications manquantes sont le coût (calculé à 53\$/kW aujourd'hui, l'objectif

de coût pour 2020 est de 40 \$/kW et l'objectif long terme est de 30 \$/kW) et la durée de vie (évaluée à 3 900 h aujourd'hui, l'objectif de durée de vie est de 5 000 h en 2020 et l'objectif long terme est de 8 000 h). Ces défis sont développés ci-dessous.

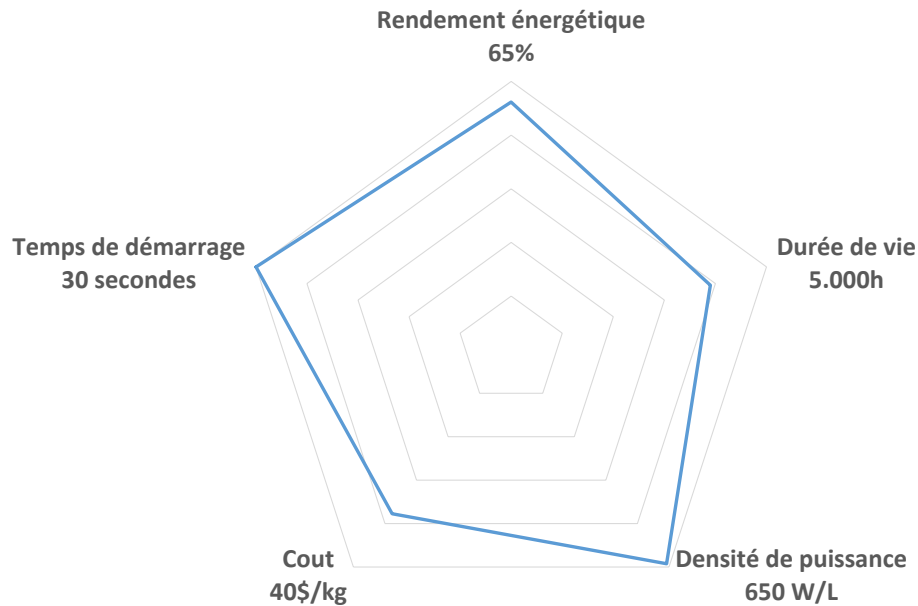


FIGURE 1.2 – Spécifications techniques souhaitées pour 2020 et état en 2015 de la technologie des piles à combustible PEMFC[2]

### 1.1.3.1 Diminution du coût

Les premiers modèles de véhicules électriques à pile à combustible ont commencé à apparaître sur le marché ces dernières années et sont disponibles à la vente. Les principaux modèles sont la Hyundai Tucson Fuel Cell SUV, Toyota Mirai et Honda Clarity. Les véhicules ont un coût d'achat supérieur à 50 000€ avec par exemple un prix d'achat à partir de 79 900€ pour le modèle Mirai (en Septembre 2018 sur le site constructeur<sup>4</sup>). Les chiffres des ventes de ces trois véhicules restent très bas avec environ 6 500 véhicules en circulation (fin 2017), dont 75% de Toyota Mirai ([17]).

Le coût de revient est un des principaux freins à l'émergence de la technologie et spécifiquement le coût d'achat de la PEMFC. Le coût de production de la PEMFC est évalué par le DoE[2] (Département de l'Énergie américain). Un coût de 30 \$/kW est nécessaire pour rendre la technologie compétitive avec les autres formes de génération de puissance (essence, batterie, ..). Au vue de la technologie actuelle, le coût prévisionnel est d'environ 53 \$/kW pour un volume de production de 500 000 PEMFC par an et 60 \$/kW pour un volume de 100 000 unités par an. Le coût actuel estimé, correspondant à une production de 20 000 unités

4. <https://fr.toyota.be/modeles/mirai/>

par an, serait plus proche de 280 \$/kW. Avec une puissance de pile à combustible de 80 kW, le coût de la PEMFC devient prépondérant dans le coût total du véhicule.

### 1.1.3.2 Augmentation de la durée de vie

L'augmentation de la durée de vie de la pile est actuellement un des points clefs de recherche. Au vu du prix élevé de la PEMFC, il est primordial d'assurer le bon fonctionnement de la pile et de garantir une durée de vie importante. Une durée de vie de 5 000 h est équivalente à la durée de vie des moteurs à combustion interne. Elle correspond à la durée de vie de l'ensemble des autres pièces d'usure du véhicule. La fin de vie est définie [2] à partir d'une diminution de 10% ou plus de la puissance délivrée pour un courant donné. Cette fin de vie peut arriver brusquement, notamment par un évènement ponctuel comme le percement de la membrane. Elle peut aussi avoir lieu de manière progressive, avec une dégradation lente au cours du temps du catalyseur par exemple.

### 1.1.3.3 Production et stockage embarqué d'hydrogène

La plupart des voitures à hydrogène peuvent emmagasiner assez d'hydrogène pour rouler environ 500 km, autant que des véhicules thermiques. Bien que plus économes en énergie que des véhicules à combustion interne, la densité volumique énergétique de l'hydrogène (à 700 bar) est environ 22% de celle de l'essence<sup>5</sup>. Cela rend le système de stockage toujours trop volumineux, lourd et cher.

L'hydrogène doit pouvoir être produit avec un impact faible sur l'environnement tout en minimisant le coût de fabrication et de transport. Son impact carbone global dépend de son moyen de production. Il peut être produit par électrolyse (électrolyseur alcalin ou à membrane) à partir de sources d'électricité (solaire, biomasse, éolien, nucléaire...), par reformage de certains hydrocarbures (gaz naturel) ([18]) ou à partir de cycle thermochimique [19].

## 1.2 Description de la pile à combustible

La pile à combustible est un convertisseur électrochimique qui convertit l'énergie chimique de l'hydrogène en électricité et en chaleur. Une photo d'une pile d'une puissance de 80 kW est montrée dans la figure 1.3. La réaction chimique qui a lieu dans la pile convertit l'hydrogène et l'oxygène en eau, elle peut être écrite selon l'équation 1.1.



---

5. <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Les-cles-pour-comprendre/Les-sources-d-energie/L-hydrogene>

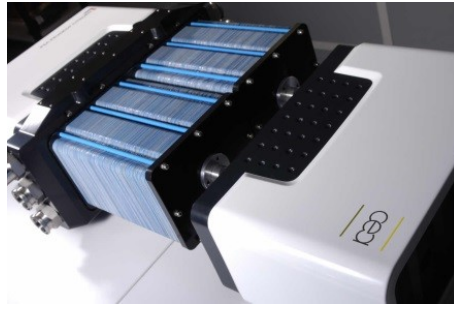


FIGURE 1.3 – Pile à combustible CEA de technologie PEMFC d'une puissance de 80 kW

Dans cette partie, les principaux composants d'une pile PEMFC sont listés, puis la génération de la puissance au sein d'une pile en fonctionnement est décrite. Pour finir, les caractérisations classiques de PEMFC sont étudiées.

### 1.2.1 Composants d'une pile PEMFC

La PEMFC est un assemblage (stack en anglais) de cellules séparées par des plaques bipolaires. La figure 1.4 montre une cellule et ses composants principaux : plaques bipolaires formant des canaux, couches de diffusion des gaz (GDL), électrodes (anode et cathode) et électrolyte ou membrane. L'assemblage membrane et électrodes (AME) est aussi appelé cœur de pile.

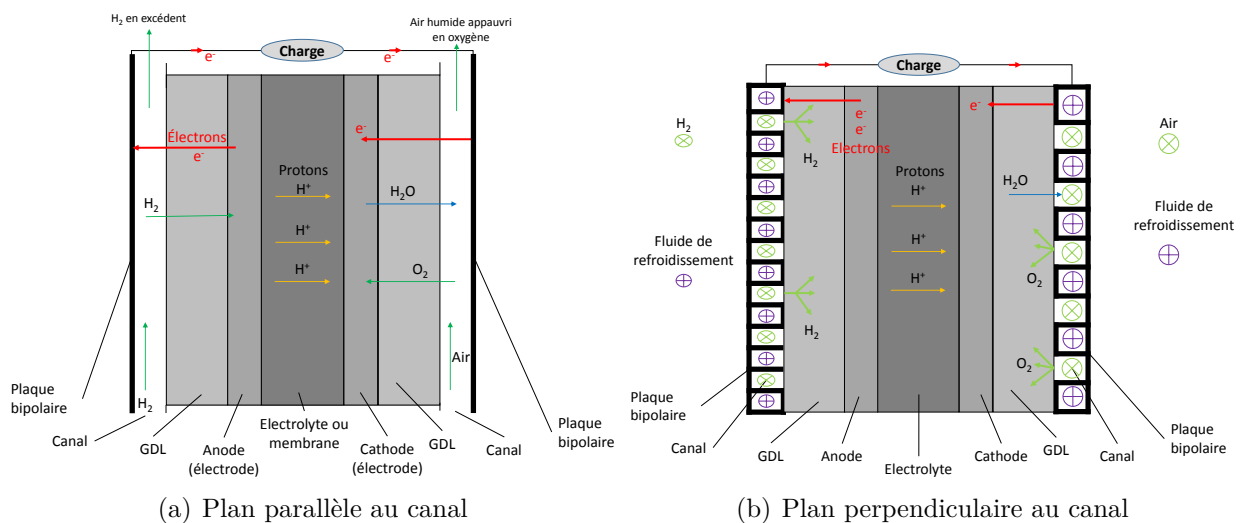


FIGURE 1.4 – Schéma d'une monocellule

**Plaques bipolaires** Le rôle des plaques bipolaires est de séparer les deux réactifs de deux cellules adjacentes, de permettre leur distribution sur la surface de la cellule et le passage de l'eau de refroidissement. Les plaques terminales sont mono-polaires. Ces plaques bipolaires doivent être imperméables aux gaz, aux liquides et aux ions, et conduire les électrons (faible



résistance électronique demandée), tout en étant les plus légères possible. Elles ajoutent ainsi de la rigidité mécanique à l'assemblage permettant une résistance aux sollicitations mécaniques (vibrations, choc...). Elles doivent conduire la chaleur pour permettre le refroidissement. Elles doivent aussi être résistantes aux sollicitations chimiques.

Elles sont fabriquées à partir de deux plaques métalliques qui ont été gravées de canaux pour la distribution des gaz et plaquées l'une contre l'autre. Dans la plupart des PEMFC, le pH est compris entre 2 et 3 et les températures entre 60 et 80°C. Ces conditions environnementales découragent l'utilisation d'aluminium, acier, titane ou nickel. La corrosion produit en effet des ions métalliques qui diffusent à travers la membrane et affectent sa conductivité ionique. Pour cette raison, les plaques bipolaires sont recouvertes de matériaux conducteurs non métalliques comme le graphite, des polymères conducteurs ou des métaux nobles.

**Couche de diffusion des gaz (GDL Gas Diffusion Layer)** Le rôle des GDL est de diffuser et d'homogénéiser la répartition des gaz ( $H_2$ ,  $O_2$  et  $H_2O$ ) afin de compenser la structure dent/canal (voir figure 1.4(b)) des plaques bipolaires. La GDL doit aussi être hydrophobe pour permettre l'évacuation de l'eau produite à la cathode. La GDL agit aussi comme un conducteur thermique et électrique. La résistance électrique de contact est souvent dominante sur sa résistance volumique. La GDL apporte aussi un support physique à la membrane pour empêcher ses déformations.

**Électrodes** Les électrodes (anode et cathode) sont le siège de deux demi-réactions (équations 1.2 et 1.3) qui ont lieu de part et d'autre de la membrane.



Ces réactions sont facilitées par la présence d'un catalyseur. Le catalyseur est déposé sur un support carbone (platine ou platinoïde). Les gaz  $H_2$  et  $O_2$ , les électrons  $e^-$  et les protons  $H^+$  réagissent à la surface de l'électrode. Pour faciliter la réaction, il est nécessaire d'avoir une surface effective de contact entre les réactifs et le catalyseur la plus grande possible. Le platine et ses dérivés étant coûteux, la taille des particules de catalyseur est la plus petite possible afin de maximiser la surface de contact à volume équivalent. A ces débuts, la technologie PEMFC utilisait des quantités importantes de platine (plus de 28 mg/cm<sup>2</sup>), aujourd'hui la quantité de platine peut atteindre des chargement aussi faibles que 0,1 mg.cm<sup>-2</sup> avec des particules de 1 nm [20] à l'état de recherche.

**Membrane** Le rôle de la membrane ou électrolyte est de laisser traverser les protons  $H^+$  produits à l'anode qui réagiront à la cathode avec l'oxygène de l'air pour former de l'eau. L'électrolyte doit donc conduire les protons mais être un isolant électronique. Il doit aussi empêcher le passage des gaz (gas crossover) et doit résister aux sollicitations chimiques dues à un environnement réducteur à l'anode et oxydant à la cathode. Dans le cas de la PEMFC, l'électrolyte est une membrane polymère (souvent du Nafion®). Les paramètres les plus importants de la membrane sont la conductivité protonique, les propriétés de transport de l'eau, la perméabilité au gaz et la résistance mécanique. Toutes ces propriétés dépendent de sa teneur en eau, bilan entre sa production et son transport. L'eau est générée à la cathode par la réaction chimique et trois phénomènes conduisent à son transport :

- l'électro-osmose, des molécules d'eau sont entraînées par le déplacement des protons,
- la diffusion par gradient de concentration,
- la perméabilité liée à une différence de pression.

### 1.2.2 Puissance générée par une PEMFC en fonctionnement

La puissance fournie par une pile va dépendre du courant et de la tension aux bornes des électrodes (figure 1.5). La tension et le courant sont liés à la puissance : plus la puissance augmente, plus le courant est important, et plus la tension sera faible. Le tracé de la tension en fonction du courant est appelé courbe de polarisation (ou CdP). Les phénomènes régissant la tension en fonction du courant sont décrit ci-dessous.

L'équation de Nernst (équation 1.4) donne le potentiel réversible à l'équilibre électrochimique de la cellule  $E_{rev}$ .

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

Avec :

$E^0$  vaut 1,18 V pour une production d'eau sous forme de vapeur.

$a_{H_2}$ ,  $a_{O_2}$ ,  $a_{H_2O}$  les activités chimiques d'hydrogène, d'oxygène et d'eau

$R$  la constante des gaz parfaits

$T$  la température

$F$  la constante de Faraday

Mais en réalité le potentiel au borne de la pile est plus faible que le potentiel réversible à l'équilibre électrochimique  $E_{rev}$  (1,18 + 0,05 = 1,23 V en fonctionnement classique). Trois phénomènes, visibles sur la figure 1.5, le diminuent :

- les pertes d'activation,
- les pertes ohmiques (linéaires),
- les pertes par diffusion.

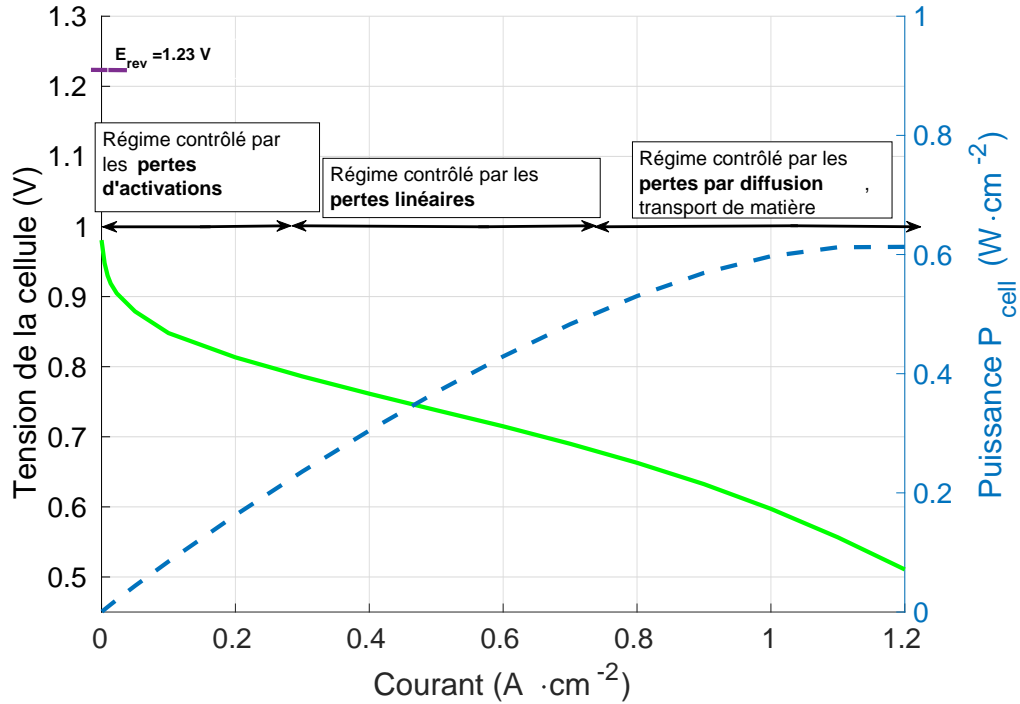


FIGURE 1.5 – Exemple de courbe de polarisation obtenue pour une pile PEMFC

Les pertes d'activations sont les pertes prédominantes à de faibles valeurs de courant. Elles sont associées à l'énergie d'activation : l'énergie nécessaire pour forcer la réaction électrochimique à avoir lieu. Elles sont dépendantes des conditions opératoires ainsi que des matériaux utilisés dans l'assemblage membrane électrode (AME). L'augmentation de la surface effective de catalyseur (platine) diminue les pertes d'activations. La tension à courant nul est appelée tension à l'OCV.

Les pertes linéaires dépendent linéairement du courant. Elles sont dues à la résistance interne électrique des différents composants (GDL, plaque bipolaire) et à la résistance protonique de la membrane. La résistance de la membrane dépend fortement de sa teneur en eau, et un contrôle adéquat de l'humidité est donc nécessaire pour garantir un niveau faible de pertes.

Les pertes par diffusion ont lieu à courants élevés. La consommation importante de réactifs entraîne une baisse des pressions partielles au niveau de la couche active et la diffusion dans la GDL n'est plus assez rapide pour garantir une pression élevée des réactifs au niveau de la couche active. C'est pourquoi la tension chute rapidement au-delà d'un certain courant.

### 1.2.3 Caractérisation des piles à combustible

La courbe de polarisation est une caractérisation usuelle de pile PEMFC. Deux autres caractérisations sont décrites ci-dessous : la spectroscopie d'impédance et la voltampéromé-

trie. Elles permettent de caractériser l'état interne de générateurs électrochimiques et en particulier des piles PEMFC.

### 1.2.3.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance (ou SIE en anglais) est un outil qui permet d'évaluer et mesurer les phénomènes dynamiques agissant sur une pile [21, 22]. La SIE consiste à mesurer la réponse en tension d'une excitation en courant (le plus souvent sinusoïdale) variant des hautes fréquences (typiquement  $10\text{ kHz}$ ) aux basses fréquences (typiquement  $10\text{ mHz}$ ). Il est aussi possible de mesurer la réponse en courant d'une excitation en tension, ces deux modes de calcul de l'impédance ne présentant pas de différence [23]. Cependant une petite variation de tension peut créer une grande variation du courant et des problèmes d'appauvrissement en réactifs peuvent avoir lieu [23], l'excitation en courant est alors préférée.

L'impédance complexe  $\underline{Z}$  de la réponse peut s'écrire (équation 1.5) sous la forme :

$$\underline{Z} = \frac{E_0 e^{j(\omega t - \phi)}}{I_0 e^{j\omega t}} \quad (1.5)$$

avec  $\phi$  le déphasage entre la consigne en courant et la réponse en tension,  $\omega$  la pulsation de la sinusoïde,  $E_0$  et  $I_0$  sont les amplitudes des signaux de tension et de courant pendant la caractérisation.

L'impédance permet de mettre en évidence les comportements résistifs, capacitifs et inductifs suivant la fréquence et donc la dynamique du système étudié. La caractérisation SIE d'une PEMFC dans des conditions nominales (figure 1.6) permet d'analyser certaines caractéristiques de la pile suivant la fréquence :

- la résistance de la membrane (fréquence élevée  $1\text{ kHz}$  environ)
- la réponse électrochimique et résistance de transfert électronique (moyennes fréquences)
- la diffusion des espèces dans la double couche (basses fréquences)
- l'adsorption des espèces intermédiaires et des molécules d'eau sur la surface du platine (très basses fréquences)

Les effets très basses fréquences sont difficilement mesurables (problèmes de mesure du signal) et les effets très hautes fréquences sont perturbés par l'effet inductif des fils de mesure. La plage de fréquences de mesures de l'impédance est donc souvent compris entre  $10\text{ kHz}$  et  $10\text{ mHz}$ .

Les représentations usuelles de l'impédance sont le plan de Nyquist (partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance, voir figure 1.6(a)) et le plan de Bode (partie réelle ou imaginaire en fonction de la fréquence prise en échelle logarithmique, voir figure 1.6(b)). Ces deux représentations font apparaître de manière différentes et complémentaires les phénomènes mentionnés ci-dessus.

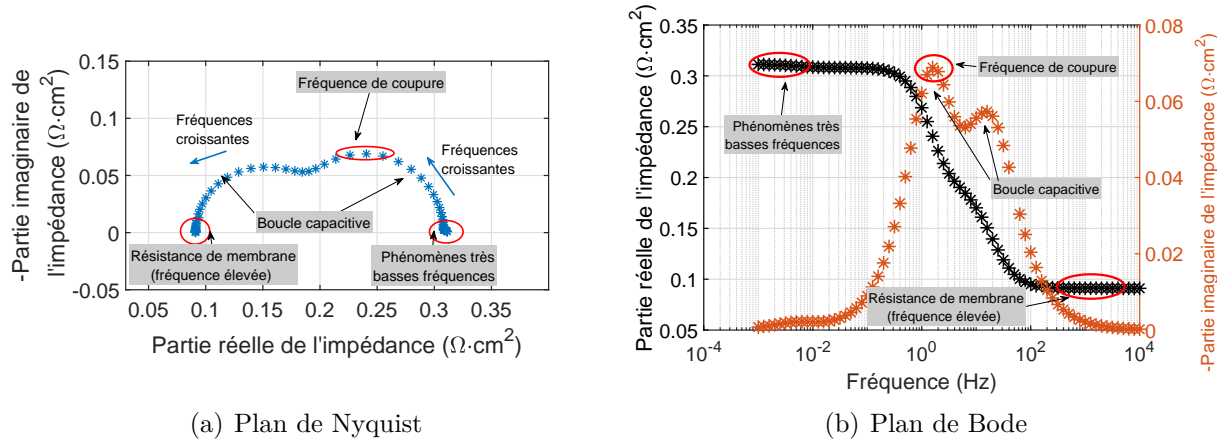


FIGURE 1.6 – Exemple de spectre d'impédance d'une PEMFC dans des conditions nominales de fonctionnement dans les plans de Nyquist et de Bode

### 1.2.3.2 Voltampérométries

La voltampérométrie est une technique de caractérisation classique en électrochimie [21, 24]. Les voltampérométries permettent d'obtenir la perméation d'hydrogène (flux d'hydrogène gazeux à travers la membrane) et la surface active de catalyseur du cœur de pile. Cependant elles nécessitent pour la pile de ne pas délivrer de puissance [25] et de fonctionner en partie sous azote, rendant leurs utilisations uniquement possibles sur banc d'essai. Leurs principes de fonctionnement est expliqué ci-dessous.

**Principe** L'évolution du courant fourni par une électrode est obtenue en imposant une rampe de potentiel. Les voltampérométries sont effectuées à partir du potentiel d'abandon (potentiel proche de 0 en l'absence de tension imposée) qui est mesuré au début du protocole (typiquement entre 0,05 V et 0,1 V) jusqu'à  $E_{max} = 0,7 V$ . Des phénomènes différents sont observés en fonction de la vitesse de balayage ( $v_b = \frac{dE}{dt}$  ( $mV \cdot s^{-1}$ )) [26]. La voltampérométrie à des vitesses faibles (environ  $1 mV \cdot s^{-1}$ ) permet d'obtenir le comportement stationnaire du système électrochimique tandis que pour des vitesses plus élevées (50 à  $200 mV \cdot s^{-1}$ ), les phénomènes transitoires seront exacerbés.

**Analyse de la voltampérométrie à vitesses faibles** La voltampérométrie à faibles vitesses est généralement utilisée pour mesurer le courant de perméation de la membrane. Il correspond au passage de gaz  $H_2$ . La mesure du courant de perméation de l'hydrogène à travers la membrane  $I_{lim}$  permet d'obtenir des informations sur le flux d'hydrogène gazeux traversant la membrane. Ce flux gazeux est lié à une éventuelle dégradation de la membrane et plus particulièrement de ses propriétés d'isolation au gaz, à son épaisseur et à sa perforation.

La pile étant alimentée en hydrogène à l'anode mais en azote à la cathode, la réaction

d'oxydation de l'hydrogène traversant la membrane par perméation est forcée par l'application du potentiel. L'hydrogène traversant la membrane va être oxydé en ions  $H^+$  sur l'interface du catalyseur à la cathode. Suite à l'augmentation du potentiel, le courant mesuré augmente jusqu'à une valeur limite  $I_{lim}$  (A) correspondant à l'oxydation complète du flux d'hydrogène  $\Phi_{H_2}$  ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ) selon l'équation 1.6.

$$I_{lim} = 2\Phi_{H_2}FS \quad (1.6)$$

avec  $S$  la surface de l'électrode ( $m^2$ ) et  $F$  la constante de Faraday ( $A \cdot s \cdot mol^{-1}$ ). Ce palier de courant se mesure aux alentours de  $0,5 V$ .

**Analyse de la voltampérométrie à vitesses élevées** La voltampérométrie à vitesses élevées ( $50$  à  $200 mV \cdot s^{-1}$ ) est utilisée pour déterminer la surface active de platine à la cathode. La mesure est basée sur l'adsorption et la désorption de l'hydrogène sur des sites de platine libre dans la zone de potentiel comprise entre  $0,04 V$  et  $0,4 V$ . Lors du balayage en tension, deux pics sont observés (lors de la réduction et de l'oxydation) qui correspondent à l'adsorption ou désorption des  $H_s$  sur le platine (figure 1.7). La coulométrie d'adsorption et de désorption de  $H_2$  est d'environ  $2,10 C \cdot m^{-2}$  de  $Pt$ .

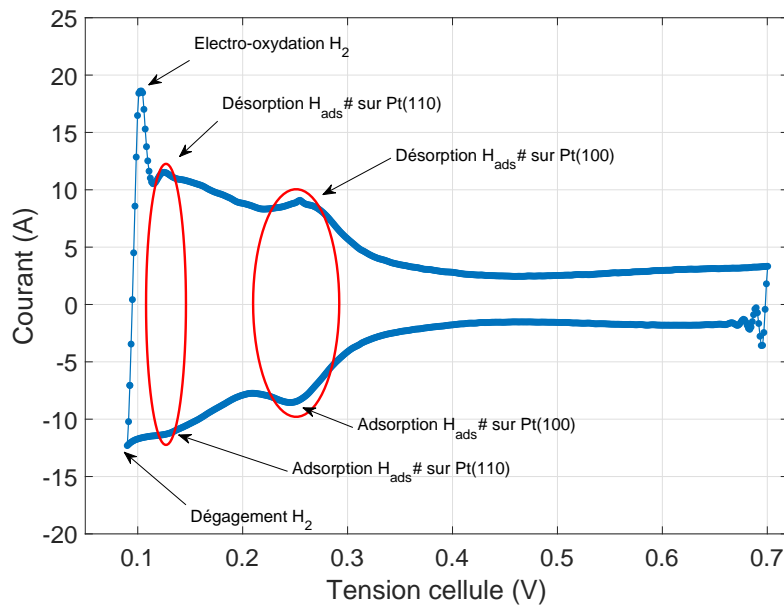


FIGURE 1.7 – Voltampérométrie à vitesses élevées d'une cellule à  $200 mV \cdot s^{-1}$

Le calcul de l'intégrale du courant correspondant à la coulométrie de désorption (ou d'adsorption) n'est pas immédiat. En effet, le courant  $I$  mesuré est la somme du courant de double couche<sup>6</sup> ( $I_{DC}$ ) du courant de perméation ( $I_{H_2}$ ) et du courant d'adsorption (ou

6. Le courant de double couche correspond à la migration des espèces chargées au niveau du bulk et

désorption) ( $I_{H_{des}}$ ) (1.7) :

$$I_{H_{des}} = I - I_{DC} - I_{H_2} \quad (1.7)$$

Ainsi il est possible de calculer la valeur de la charge ( $Q_{H_{des}}$ ) pour par exemple la désorption (figure 1.7) selon l'équation 1.8 dans laquelle  $E$  est le potentiel appliqué et  $v_b$  la vitesse de balayage.

$$Q_{H_{des}} = \frac{\int I_{H_{des}} dE}{v_b} \quad (1.8)$$

et en déduire le facteur de rugosité de la cathode en ( $m^2$  Pt /  $m^2$  électrode) (1.9) :

$$rug = \frac{Q_{H_{des}}}{2,1 \cdot S} \quad (1.9)$$

avec  $S$  la surface géométrique de la cellule ( $m^2$ ).

## 1.3 Description d'un système pile à combustible

Pour fonctionner, la pile à combustible a besoin d'un ensemble de composants qui forment le système pile. L'ensemble de ces éléments est représenté sur la figure 1.8. Le système est complexe et nécessite une gestion à plusieurs niveaux pour permettre un fonctionnement optimum.

Quatre types de gestion coexistent dans un système pile :

- la gestion de la température,
- la gestion de l'eau,
- la gestion de l'approvisionnement en gaz réactifs de la pile,
- la gestion électrique.

### 1.3.1 Gestion thermique

La réaction qui a lieu dans la pile est une réaction exothermique : environ 60% de l'énergie de l'hydrogène est transformée en électricité, le reste est dissipé sous forme de chaleur. Or la température optimale de fonctionnement est évaluée entre 60°C et 80°C [27]. La pile doit donc être refroidie pour maintenir une température idéale. La pile est refroidie de manière passive sur ses côtés par convection naturelle mais ce refroidissement est loin d'être suffisant pour maintenir une température compatible avec son bon fonctionnement. Il est donc nécessaire de refroidir de manière active la pile.

---

dépend de la valeur de la capacité double couche.

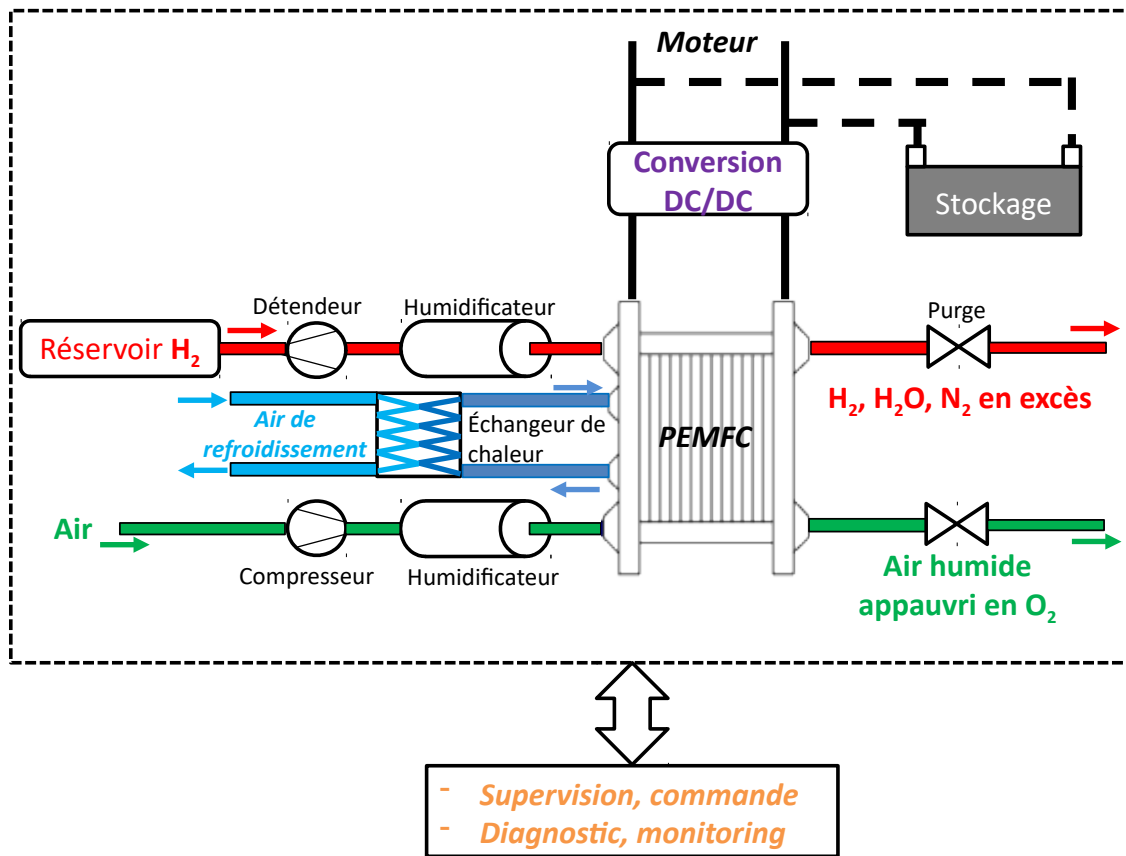


FIGURE 1.8 – Système pile à combustible PEMFC (adaptée de [3])

De l'eau de refroidissement circule donc à l'intérieur des plaques bipolaires pour homogénéiser et contrôler la température afin d'obtenir la température optimale de fonctionnement. L'eau, propulsée par une pompe, circule dans le circuit de refroidissement et est refroidie dans un radiateur similaire à ceux des voitures à moteur à combustion interne. Il est cependant environ deux fois plus volumineux, la température de fonctionnement d'une pile étant plus basse que celle d'un moteur thermique.

### 1.3.2 Gestion de l'eau

Une hydratation adéquate de la membrane est nécessaire pour assurer les bonnes performances de la pile et garantir une bonne conductivité ionique. La production d'eau à la cathode ne permet pas forcément de produire suffisamment d'eau pour humidifier la membrane et un humidificateur est ainsi souvent installé pour humidifier les gaz en entrée de la pile. Différentes possibilités existent pour humidifier les gaz réactifs. La première possibilité est d'utiliser des ballons d'humidification qui seront traversés par les gaz réactifs. C'est une humidification active qui nécessite de chauffer les ballons. Une autre possibilité, passive, est d'humidifier les gaz en entrée grâce aux gaz en sortie, plus humides. Une membrane qui laisse passer la vapeur d'eau sépare alors deux chambres contenant les gaz en sortie et en entrée.



Cependant ce dernier design ne permet pas de régulation fine de la teneur en eau. Pour finir il est aussi possible d'injecter directement de la vapeur d'eau par une pompe. Une source additionnelle de vapeur est alors nécessaire.

### 1.3.3 Gestion des gaz réactifs

#### 1.3.3.1 Gestion de l'air

Dans les PEMFC, l'air peut être introduit par un ventilateur, un compresseur ou au travers d'un stockage comprimé, ce dernier étant généralement réservé à l'utilisation en laboratoire. Les ventilateurs sont utilisés dans les design à cathode ouverte et fonctionnant à pression ambiante. Les compresseurs permettent d'améliorer la flexibilité par le contrôle précis de la pression. Deux valeurs importantes permettent de réguler l'alimentation en air. Premièrement, la surstœchiométrie  $S$  (équation 1.10) est le rapport du débit molaire entrant  $\dot{n}_{entrant}$  par le débit molaire consommé par la réaction  $\dot{n}_{consommé}$ .

$$S = \frac{\dot{n}_{entrant}}{\dot{n}_{consommé}} \quad (1.10)$$

La surstœchiométrie permet d'assurer la présence d'oxygène sur toute la surface de la couche active. Une trop faible valeur de stœchiométrie implique des dégradations irréversibles de la pile à combustible [28]. Une trop forte valeur implique de mouvoir une quantité importante d'air (et de le comprimer) ce qui augmente la consommation électrique du compresseur.

La deuxième valeur importante à contrôler est la pression de l'air en entrée de la PEMFC. Les piles à combustibles sont souvent pressurisées de 1 à 2,5 *bar*. Plus la pression est élevée plus la pile à combustible produit de l'énergie. L'augmentation de la pression augmente le potentiel de la pile, et donc le rendement. Cependant l'augmentation de la pression par le compresseur implique une consommation électrique. Un compromis entre l'augmentation du rendement de la PEMFC et la consommation du compresseur doit être trouvé.

#### 1.3.3.2 Gestion de l'hydrogène $H_2$

Cette gestion consiste à réguler la pression et le débit d'hydrogène. L'hydrogène peut être stocké sous forme d'hydrure métallique, sous forme de liquide cryogénique ou sous forme de gaz comprimé. Ce dernier cas est le plus présent dans les systèmes piles avec l'utilisation d'un réservoir sous pression (350 à 700 *bar*). Un détendeur en amont de la pile et une valve en aval permet alors de contrôler le flux d'hydrogène : son débit et sa pression. Deux modes de fonctionnement existent. Le premier, appelé mode dead-end, consiste à alimenter la PEMFC en hydrogène avec une stœchiométrie de 1. Une purge est effectuée régulièrement pour enlever l'azote et l'eau qui peuvent s'accumuler à la sortie de l'anode. Le second mode est ouvert sur

l'extérieur et la stœchiométrie dépasse 1. Le côté anodique est ainsi constamment purgé mais une partie importante d'hydrogène peut être relâchée dans l'atmosphère. Une recirculation de l'hydrogène en sortie vers l'entrée par une pompe ou un éjecteur est possible. La sortie étant composée d'un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau, cela permet d'augmenter la teneur en eau de l'entrée.

### **1.3.4 Gestion électrique**

L'objectif de la gestion électrique est de fournir la puissance demandée par l'utilisateur. La PEMFC est vue par la charge comme un générateur de tension non idéal. La tension en sortie de pile est continue et est dépendante du courant demandé mais aussi de la température, des pressions partielles des gaz réactifs, de l'hygrométrie, des stœchiométries et de l'état de vieillissement de la pile. Un convertisseur statique DC/DC (continu-continu) en sortie de la pile permet de garantir une tension stable sur le bus continu de sortie ([29]). Les convertisseurs sont généralement des élévateurs de tension (convertisseur Boost) pour convenir à des applications de fortes puissances ([30]). Suivant l'architecture du système et de la stratégie opératoire, la pile peut être combinée avec un système de stockage d'énergie, par exemple une batterie.

## **1.4 Conditions opératoires anormales et leurs effets sur le vieillissement des composants**

On considère habituellement qu'il existe un point de fonctionnement nominal qui, si la pile fonctionne en permanence à ce point, maximise la durée de vie. Par exemple pour la pile étudiée, Robin et al. [27] obtiennent que les conditions optimales de fonctionnement sont d'environ  $70^{\circ}C$ ,  $1,75bar$ , des stœchiométries d'environ 1,2 à l'anode et 1,8 à la cathode et une humidité relative proche de 100%. Cependant la gestion par le système pile n'est pas toujours idéale et des conditions opératoires anormales peuvent apparaître, favorisant la dégradation de la pile. On peut trouver dans la littérature des listes décrivant les phénomènes qui peuvent dégrader les piles, soit composant par composant ([31]), soit en fonction des conditions d'utilisation ([32] et [33]).

La littérature ([34] et [3]) a montré que deux composants sont majoritairement responsables de la fin de vie de la pile par la réduction de la surface active de catalyseur et le percement de la membrane. Les mécanismes responsables de ces phénomènes sont décrits ci-dessous.

### 1.4.1 Mécanismes généraux

Les figures 1.9 et 1.10 donnent un aperçu des liens qui existent entre les conditions opératoires et leurs impacts sur les dégradations des performances de la pile et donc sur la durée de vie (adaptés de [35]). Les dégradations des performances ont été séparées en deux, suivant qu'elles soient créées par une perte de surface active au niveau de l'électrode ou une augmentation de la perméation de  $H_2$  au niveau de la membrane. Dans les deux cas, cela se traduit par une perte de puissance maximale et une perte de rendement.

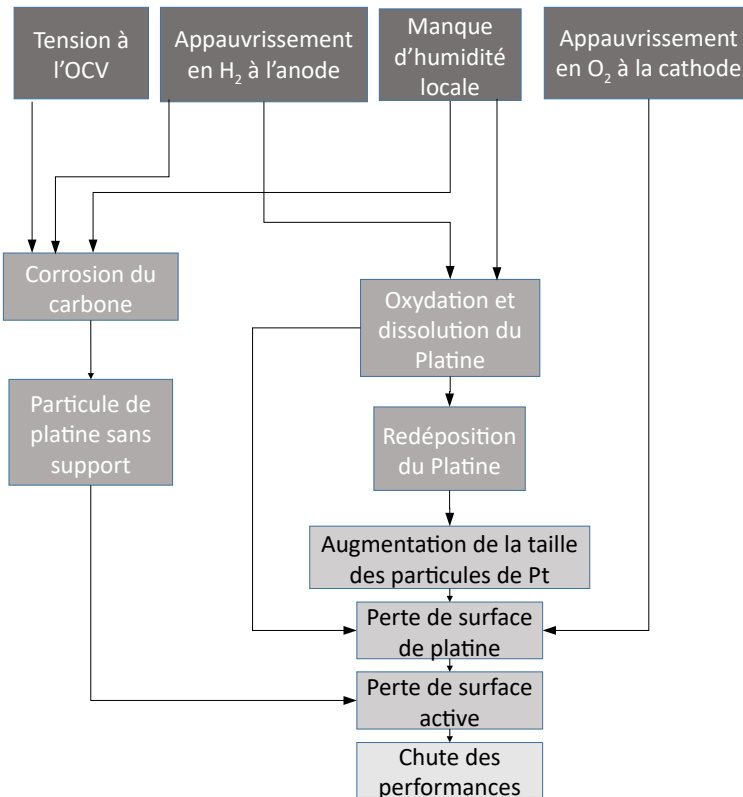


FIGURE 1.9 – Mécanismes liant les conditions opératoires anormales à une diminution de la surface active de l'électrode

**Perte de surface active** La figure 1.9 met en évidence les mécanismes liant les conditions opératoires anormales à une diminution de la surface active de l'électrode. Ils sont influencés et peuvent être accélérés en fonction des conditions opératoires (humidité, activité des gaz et tension).

Les mécanismes en jeu sont :

1. la perte du support des particules de platine par corrosion du carbone,
2. la perte de surface de platine par oxydation et dissolution du platine et par l'augmentation de la taille des particules par redéposition du platine.

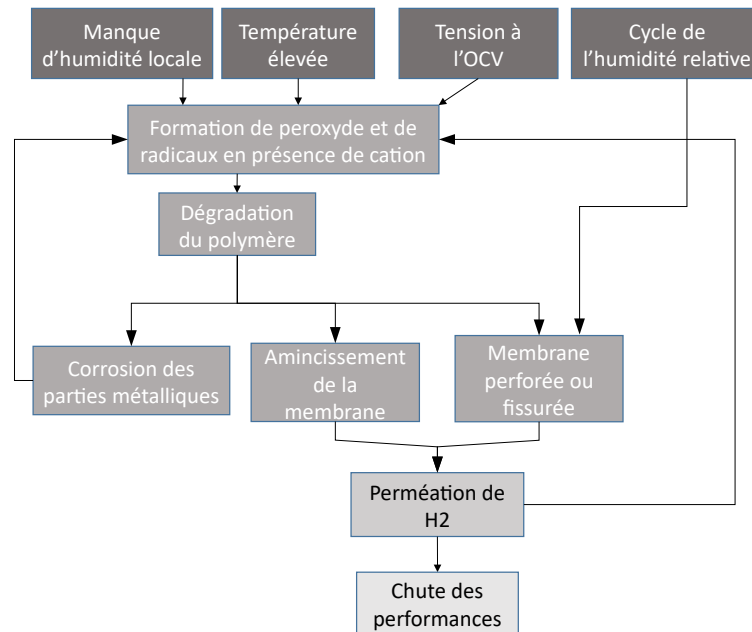


FIGURE 1.10 – Mécanismes liant les conditions opératoires anormales à une augmentation de la perméation d’hydrogène à travers la membrane

**Perméation** La figure 1.10 montre que les conditions opératoires (humidité, température et tension) influencent le vieillissement de la membrane et peuvent conduire à l’augmentation de la perméation d’hydrogène à travers la membrane. Les conditions opératoires vont en effet accélérer la formation de peroxyde et de radicaux qui vont dégrader la membrane polymère et entraîner son amincissement ou sa perforation. La dégradation de la membrane va créer du fluorure d’hydrogène très corrosif pour les parties métalliques.

Il apparaît ainsi que l’augmentation de la durée de vie peut être obtenue en empêchant l’apparition à l’intérieur de la pile de conditions opératoires dégradantes. Les effets de l’humidité, la température, les pressions partielles des gaz et la tension sont détaillés ci-dessous.

## 1.4.2 Influence de la température

La plage de fonctionnement classique d’une pile PEMFC se situe entre  $60^{\circ}C$  et  $80^{\circ}C$  [27]. Une température trop faible ou trop forte diminue la durée de vie et est considérée comme un défaut.

### 1.4.2.1 Température trop faible

La pile peut fonctionner à des températures inférieures au point de fonctionnement classiques, cela favorisera alors le noyage de la pile et les dégradations associées. Le noyage apparaît quand une quantité trop importante d’eau est présente sous forme liquide, la diffusion des gaz est alors rendu plus difficile et des phénomènes de manque local de réactifs

apparaissent.

#### 1.4.2.2 Température trop forte

Une température élevée (proche de 100°C) entraîne un assèchement de la membrane et augmente ainsi les processus entraînant sa dégradation. De plus, cela favorise l'accélération de réactions parasites créant des produits chimiques responsables d'attaques chimiques de la membrane [36].

#### 1.4.3 Influence de l'humidité

L'humidité relative de la membrane joue un rôle important sur la durée de vie de la pile. Nandjou et al. [37] montrent qu'un cyclage de l'humidité relative au sein de la pile accélère ses dégradations.

##### 1.4.3.1 Humidité trop importante : noyage

Le noyage de la pile a lieu plus fréquemment côté cathode car l'eau est à la fois amenée par électro-osmose et créée par la réaction chimique. Le noyage peut avoir lieu dans les canaux, la GDL ou la couche catalytique. Il se traduit par la présence d'eau sous forme liquide et il empêche les réactifs d'atteindre le catalyseur créant ainsi un appauvrissement en réactif et une diminution de la tension de la cellule.

Kim et al. [38] étudient l'impact du noyage de l'anode sur les dégradations du cœur de pile. Ils montrent au travers d'analyse électrochimique et d'analyse post-mortem que le noyage diminue les performances de la pile par une perte du support carbone et son oxydation. Le diamètre des particules de platine est cependant peu impacté par ce noyage.

##### 1.4.3.2 Humidité trop faible : assèchement

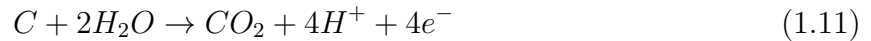
L'assèchement de la membrane résulte d'une humidification trop faible de la membrane. Elle a lieu la plupart du temps côté anode puisque l'eau est créée du côté cathodique. Non seulement cela augmente la résistance protonique de la membrane, diminuant ainsi les performances de la pile mais cela gêne l'accès des protons à la couche active, augmentant ainsi les pertes d'activation. Cela facilite aussi les attaques chimiques de la membrane et la rend plus vulnérable au stress mécanique [39]. La dégradation des propriétés isolantes au gaz de la membrane entraîne la perforation de la membrane (pinhole) qui va créer des points chauds locaux accélérant le processus de dégradation de la membrane. La perméation de la membrane augmente, diminuant ainsi les performances de la pile. Knights et al. [40] montrent que la durée de vie d'une pile peut passer de plus de 3000h dans des conditions suffisamment humides (humidité relative de 100% à l'anode et 70% à la cathode) à moins de 300 h en

condition sèche (0%). La fin de vie est due à une augmentation de la perméation jusqu'au seuil de  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

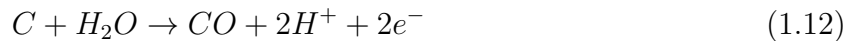
#### 1.4.4 Influence d'un appauvrissement en réactifs

##### 1.4.4.1 Appauvrissement en hydrogène

L'appauvrissement en hydrogène va être responsable de la corrosion du support carbone et donc de la perte de surface active. En effet, les réactions parasites de corrosion du carbone vont être favorisées (équation 1.11 et 1.12).



ou



Tanigushi et al. [41] étudient l'influence d'un appauvrissement en hydrogène à l'anode sur la dégradation du catalyseur. Ils observent par microscopie électronique en transmission comment la taille moyenne des particules de catalyseur augmentent de  $2,64 \text{ nm}$  en début de test à  $4,95 \text{ nm}$  en fin d'un test de 10 minutes.

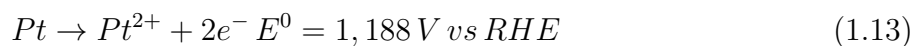
Kang et al. [42] détectent aussi une corrosion du carbone par la détection de  $CO$  et l'augmentation de la taille des particules de platine par agglomération grâce à des analyses par rayon X et par microscopie électronique en transmission.

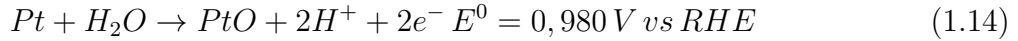
##### 1.4.4.2 Appauvrissement en air

Taniguchi et al. [28] ont observé l'influence d'un appauvrissement en air sur une pile à combustible. La dégradation des performances est observée. Une diminution de la surface active cathodique est mesurée par voltampérométrie cyclique et explique la chute des performances. Elle est associée à une augmentation de la taille moyenne des particules de platine évaluée par microscopie électronique en transmission (TEM). La corrosion du carbone est évaluée par la mesure du  $CO$  et du  $CO_2$  dans la sortie coté cathode.

#### 1.4.5 Influence de la tension

Une tension de cellule à l'OCV accélère la corrosion du support carbone et les attaques chimiques de la membrane [43]. Une tension trop élevée entraîne aussi la disparition du platine en favorisant les réactions de dissolution 1.13 et d'oxydation du platine 1.14.





La tension de la pile n'est cependant pas librement choisie, elle est liée à la puissance demandée à la pile (voir section 1.2.2). Lors d'une utilisation dans un système embarqué, la puissance demandée au système peut être faible conduisant à un courant faible et une tension à l'OCV. C'est le cas au démarrage ou en phase de freinage dans une application transport. Il n'est alors pas possible d'empêcher ce mode de fonctionnement de survenir pendant l'utilisation de la pile.

## 1.5 Problématique

Ce chapitre a montré que la durée de vie de la pile PEMFC est un des verrous technologiques qui freine son déploiement. Une liste des conditions de fonctionnement influençant le vieillissement de la pile a été présentée. Parmi ceux-ci, température, humidité et gestion des gaz sont des conditions opératoires qui peuvent être choisies et contrôlées. La tension et le courant, conséquences de la demande en puissance, sont au contraire imposés par l'utilisation de la pile.

Les dégradations de la membrane et du catalyseur sont liées aux conditions de fonctionnement de la pile. Il est donc nécessaire de les contrôler de manière la plus fine possible. Pour ce faire, une des premières étapes est de pouvoir les surveiller de manière fiable tout au long de la vie de la pile, en temps réel et sans engendrer de surcoûts importants. On appellera alors « défauts » des conditions opératoires (température, humidité et gestion des gaz) anormales, c'est à dire s'écartant du point de fonctionnement nominal, et pouvant entraîner un vieillissement prématuré de la pile.

L'objectif de ce travail est de diagnostiquer ces défauts.

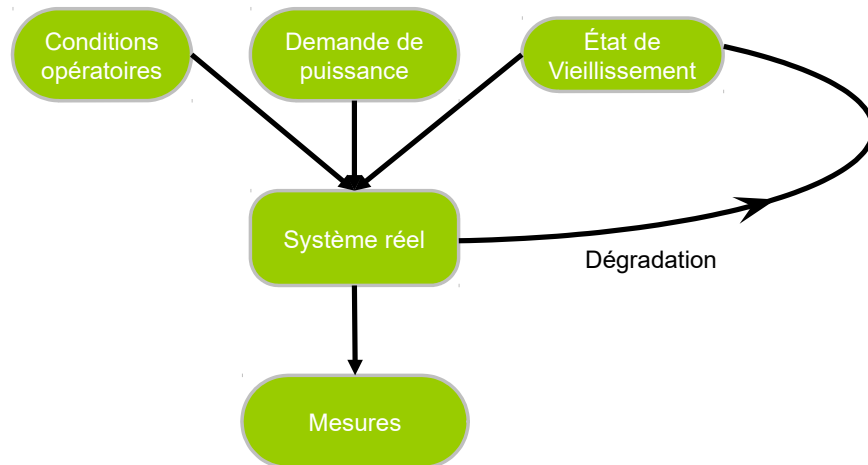


FIGURE 1.11 – Problématique du diagnostic

On peut formaliser la problématique selon le schéma représenté sur la figure 1.11. Sur cette figure, on a séparé les trois facteurs influençant le comportement de la pile :

- les conditions opératoires, sur lesquelles une action est possible, et parmi lesquelles on cherche à diagnostiquer celles qui sont anormales,
- la demande en puissance, qui est imposée par l'utilisation de la pile, et définit le courant fourni par la pile,
- l'état de vieillissement, qui va influencer le comportement mesuré.

Cependant, il est impossible d'avoir accès aux conditions internes de la pile par des mesures directes sans engendrer de surcoûts importants. Il est donc nécessaire de développer des outils de diagnostic à base des capteurs à disposition.

Pour arriver à remonter à un défaut de conditions opératoires à partir des mesures, nous avons développé une méthode séparée en trois étapes :

- la recherche d'outils et de mesures permettant de remonter aux conditions opératoires fera l'objet des chapitres 2 et 3.
- le développement d'une méthode permettant de détecter un défaut de conditions opératoires prenant en compte les différents courants possibles fera l'objet du chapitre 4.
- Cette méthode sera adaptée au chapitre 5 pour tenir compte du vieillissement. Des modules de dégradations seront établis pour estimer la perte de surface active de catalyseur et l'amincissement de la membrane.





# Chapitre 2

## Diagnostic de pile PEMFC, état de l'art

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Les différentes approches de diagnostic . . . . .</b>	<b>30</b>
2.1.1	Généralités et concepts . . . . .	30
2.1.2	Réalisation d'un diagnostic . . . . .	31
2.1.3	Conclusion . . . . .	37
<b>2.2</b>	<b>Mesures et tests sur les PEMFC pour le diagnostic . . . . .</b>	<b>38</b>
2.2.1	Caractérisation in-situ non operando . . . . .	39
2.2.2	Caractérisations operando . . . . .	39
2.2.3	Conclusion . . . . .	42
<b>2.3</b>	<b>État de l'art des méthodes de diagnostic de pile PEMFC . . . . .</b>	<b>43</b>
2.3.1	Diagnostic sans utilisation de modèle de pile (méthode externe) . . . . .	43
2.3.2	Diagnostic basé sur un modèle de pile (méthode interne) . . . . .	45
<b>2.4</b>	<b>Conclusion sur l'état de l'art et démarche suivie . . . . .</b>	<b>47</b>

---

Dans ce chapitre, les différentes approches de diagnostic sont présentées. Leur rôle est de transformer l'information à disposition en une information sur la présence potentielle de défauts. L'état de l'art et son positionnement vis à vis des contraintes spécifiques aux piles est ensuite étudié sous deux aspects, les mesures possibles sur pile et les méthodes de diagnostic utilisables. Cela permet d'aboutir au positionnement de cette étude.

## 2.1 Les différentes approches de diagnostic

Le diagnostic s'inscrit dans une démarche de contrôle intelligent représenté dans la figure 2.1. Sur cette figure, le besoin utilisateur (demande en puissance), l'état actuel du système (diagnostic) et son état de vieillissement futur (pronostic) sont analysés pour proposer les actions à entreprendre sur le système et informer si besoin de la nécessité d'effectuer des actions de maintenance. La modification de la loi de commande prenant en compte le diagnostic se nomme la commande tolérante aux défauts (FTC pour Fault Tolerant Control).

Dans ce travail, on s'intéresse uniquement à la partie diagnostic.

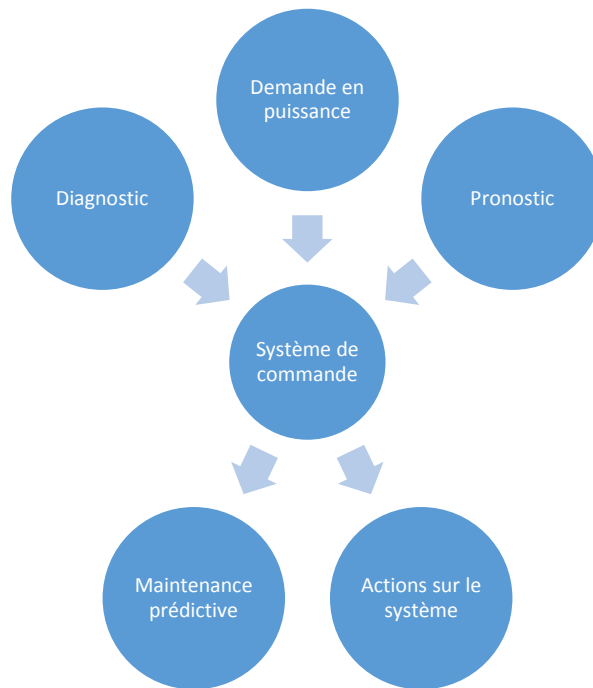


FIGURE 2.1 – Stratégie de commande intelligente

### 2.1.1 Généralités et concepts

Le diagnostic d'un système permet d'identifier son mode de fonctionnement. Celui-ci sera dit « en défaut » quand il ne correspond pas au mode de fonctionnement voulu et sera appelé « nominal » en l'absence de défaut.

Un défaut est un écart anormal entre le mode de fonctionnement réel et celui de référence. Les défauts sont réversibles, l'objectif est de les détecter pour revenir dans un fonctionnement plus proche de celui de référence. Rester trop longtemps en situation de défaut conduit à la diminution de la durée de vie du système. On distingue le défaut de la dégradation, qui est une modification irréversible d'une des caractéristiques physiques d'un composant. Elle se traduit aussi par une modification du comportement. Pour donner un exemple de ces notions, on peut utiliser le diagnostic clinique médical. Un individu « en défaut » est un individu malade, l'objectif est alors de le soigner pour retrouver une bonne santé. Les maladies peuvent être mortelles, ce qui correspond à une diminution de la durée de vie. Elles peuvent aussi être bénignes et affecter uniquement le bien-être de l'individu, cela correspond à une perte de rendement d'un système industriel. Les « dégradations » de l'individu correspondent à son vieillissement naturel, des personnes en bonne santé, âgées et jeunes n'auront pas les mêmes signes cliniques (pouls, température etc).

Après avoir détecté un mode en défaut, le système de diagnostic doit identifier les causes possibles de ce défaut, et fournir les informations sur son instant d'apparition et son amplitude. Le diagnostic a deux tâches essentielles :

- Observer les symptômes du défaut. Quand l'outil considère que ces symptômes correspondent à un défaut, on parle de détection.
- Identifier la cause du défaut à l'aide d'un raisonnement logique qui considère les observations et peut utiliser les connaissances sur le système. On parle d'isolation quand l'outil est capable de trouver l'origine du défaut.

On dit qu'un défaut est diagnostiqué quand il est détecté puis isolé.

## **2.1.2 Réalisation d'un diagnostic**

Pour réaliser un diagnostic, il est nécessaire d'instrumenter le système et d'avoir accès à des informations sur son comportement réel. Des méthodes de diagnostic, outils numériques permettant d'obtenir les informations sur la présence d'un défaut et son origine, sont nécessaires. Ces méthodes peuvent utiliser un modèle comportemental explicite, elles seront appelées méthodes internes. Dans le cas contraire on parlera de méthodes externes. Isermann [44] décrit les principales méthodes de diagnostic.

### **2.1.2.1 Méthodes internes ou à base de modèle**

Les méthodes internes sont des approches basées sur des modèles mathématiques du système. Ces modèles peuvent être construits en se basant sur les relations de la physique, on parle alors de modèles de connaissances ou boîtes blanches. Ils peuvent également être construits en se basant sur des techniques d'identification à partir d'essais expérimentaux, le terme modèle de représentation est alors employé. Ceux-ci permettent de décrire les relations

entre les entrées et les sorties d'un système pour représenter son comportement global sans connaissances physiques. Les phénomènes sont donc décrits par des formulations mathématiques, comportementales (type boîte noire) ou semi-empiriques issues d'une simplification d'un modèle physique.

Il est possible d'utiliser une approche basée sur la génération de résidus (voir figure 2.2) qui consiste à comparer l'écart entre les sorties réelles du système et les sorties estimées par le modèle de bon fonctionnement (voir [45]). Il s'agit de comparer un certain nombre de valeurs issues du modèle avec celles mesurées sur le système réel. Tout écart entre les observations et les valeurs prédites par le modèle est interprété comme la présence d'un ou de plusieurs défauts.

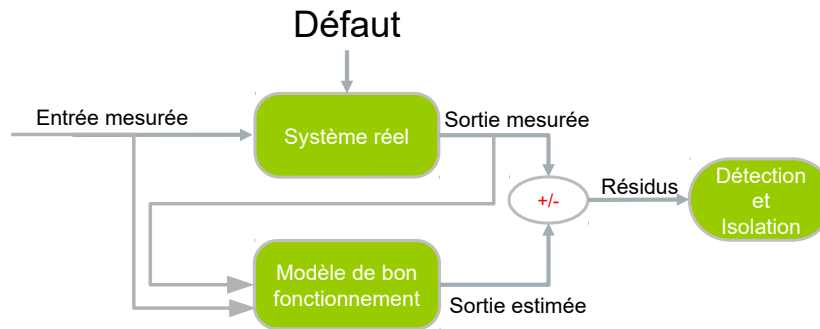


FIGURE 2.2 – Principe du diagnostic à base de modèle de bon fonctionnement

Le diagnostic est réalisé en deux étapes. La première est la génération de résidus. C'est un indicateur de défaut qui exprime l'incohérence entre les informations disponibles et les informations théoriques fournies par le modèle. C'est sur la base de sa valeur que la décision de détection est prise. Un fonctionnement normal doit fournir un résidu nul. En pratique, le résidu est conçu afin d'avoir une moyenne nulle dans un cas de bon fonctionnement, ses dispersions autour de zéro sont liées aux bruits. En revanche, lorsque le résidu s'éloigne de cette valeur moyenne nulle, il indique la présence d'un défaut (détection de défaut). Pour évaluer ces résidus, une solution simple consiste à comparer le résidu par rapport à un seuil prédéfini qui prend en compte le niveau de bruit au niveau des capteurs.

La deuxième étape consiste à isoler le défaut. Cette étape a lieu dès qu'un défaut a été détecté. Elle comprend les phases de localisation et d'identification. Une logique de décision souvent utilisée est basée sur une table de signature de défauts [46, 47]. Cette méthode fait correspondre un défaut et son impact mise sous forme de signatures. Les défauts modifient les résidus et certains vont dépasser leur seuil de détection. Une connaissance théorique ou empirique associe alors le dépassement de certains seuils à la présence d'un défaut spécifique. Un défaut est isolé en fonction des résidus qui ont dépassé le seuil. Il est aussi possible de structurer les résidus, c'est à dire d'obtenir des résidus qui ne dépendent plus que d'un seul défaut, l'isolation est donc liée à la détection du défaut.

Dans les paragraphes suivant, les méthodes internes suivantes (observateurs, estimation paramétrique, redondance analytique, espace de parité) sont développées, elles mettent en œuvre différentes techniques pour obtenir des résidus à partir d'un modèle de référence.

**Observateurs** Lorsque l'état d'un système n'est pas mesurable, on peut concevoir un observateur qui permet de reconstruire l'état à partir d'un modèle entrées/sorties et des mesures de ces grandeurs. Plusieurs méthodes de reconstruction d'état pour le diagnostic ont été développées dans la littérature ([48], [49] etc.). Ces méthodes peuvent être considérées comme des capteurs virtuels, il est alors possible d'accéder à des grandeurs non mesurables et qui caractérisent les défauts.

**Estimation paramétrique** Le diagnostic à base de modèles peut aussi être réalisé par l'utilisation des techniques d'identification et d'estimation paramétrique (Isermann [44] et [50]). Ces méthodes utilisent un modèle équivalent de pile à combustible dont les paramètres sont identifiés sur l'expérience. Il est nécessaire de connaître des plages de valeurs de paramètres en bon fonctionnement afin de pouvoir détecter l'apparition d'un défaut. Elles présentent de bonnes capacités de localisation et d'estimation des défauts, ce qui peut se révéler utile pour la compensation de leur influence.

**Redondance analytique et espace de parité** Afin de détecter et d'isoler les défauts d'un système, une certaine redondance de l'information obtenue par les capteurs est utile. On possède un ensemble d'équation analytique reliant les mesures entre elles, avec plus d'équations que de variables. De la combinaison des équations du modèle, un résidu peut être extrait (Gertler et Singer [51]). Il ne dépend que des mesures effectués sur le système. La génération de résidus robustes est sans doute la principale difficulté de cette approche. Les méthodes de diagnostic par espace de parité font partie des méthodes envisageables pour l'obtention de résidus à partir de modèles analytiques.

### 2.1.2.2 Méthodes externes

Les méthodes de diagnostic externes ne supposent pas l'existence d'un modèle pour décrire les relations entrées/sorties. Elles n'utilisent pas l'entrée du système pour établir le diagnostic. Elles utilisent uniquement la présence d'observations des différents modes de fonctionnement regroupées dans une base de données. Ces méthodes reposent sur l'analyse des mesures prélevées par l'instrumentation placée sur le système. Ces mesures sont souvent regroupées et désignées comme étant une « signature externe ». Ces méthodes utilisent un module de reconnaissance qui permet de trouver des relations de cause à effet entre les défauts et les classes. Elles offrent d'intéressantes perspectives pour le diagnostic des systèmes complexes,

car elles ne nécessitent pas de modèle. Dans cette catégorie, on trouve les méthodes basées sur la reconnaissance des formes et le traitement du signal qui sont développées ci-dessous.

**Reconnaissance des formes** Le diagnostic par reconnaissance des formes (Dubuisson [52]) attribue une classe correspondant à un mode de fonctionnement, pour une observation du système fournie par des capteurs. La reconnaissance de formes consiste à définir des algorithmes permettant de classer des objets ou des formes en les comparant à des formes types. Le diagnostic par reconnaissance de formes passe par quatre étapes :

1) Espace de représentation

Extraction du vecteur « formes » ou « caractéristiques » ou « paramètres » ou « objets » à partir des grandeurs mesurées (signature externe), ce qui permet de définir l'espace de représentation. Il n'existe pas de méthode systématique pour extraire les paramètres constituant le vecteur forme. Une certaine connaissance experte est ici utile afin de choisir les paramètres les plus pertinents des observations vis-à-vis des modes de fonctionnement mais cette connaissance peut être remplacée par des approches heuristiques de paramétrisation basées essentiellement sur l'observation et l'expertise des signaux en absence de toute théorie. La définition des classes risque d'être complexe à réaliser si le nombre de paramètres retenus est trop important. Une réduction de dimension de l'espace de représentation tout en conservant les informations utiles est souhaitable pour simplifier la structure du classifieur et réduire le calcul. Pour optimiser l'espace de représentation, deux approches peuvent être employées :

- Soit en prenant un sous-ensemble de paramètres parmi ceux existants. Les paramètres choisis doivent rendre les classes plus compactes et plus éloignées les unes des autres. Parmi ces critères, on trouve le critère de Fisher (Kittler [53]).
- Les paramètres de départ peuvent aussi être combinés entre eux en maximisant les informations pertinentes, ce qui donne un nouvel espace de représentation. L'analyse en composantes principales (Saporta [54]) fait partie de ces approches, elle permet de projeter les données initiales, sans prendre en considération leur classe d'appartenance, dans un espace de faible dimension. Cette méthode est théoriquement optimale, cependant les nouveaux paramètres, obtenus en combinant les paramètres initiaux qui avaient un sens physique, peuvent le perdre et sont donc difficiles à interpréter.

2) Réalisation d'une base d'apprentissage

L'étape suivante consiste à construire à partir de l'ensemble des observations, un ensemble de données défini dans l'espace de représentation choisi. Cette ensemble de données contenant les paramètres est appelé base d'apprentissage. Les données de cette base d'apprentissage peuvent être de deux natures suivant le contexte du diagnostic :

- données étiquetées : on connaît à l'avance les différentes classes (classe1, classe2, ..., classeN) dans lesquelles les observations doivent être classées.

- données non étiquetées : on ne connaît pas à l'avance les différentes classes dans lesquelles les observations doivent être classées. La façon de déterminer les classes est alors différente.

On parle d'apprentissage supervisé dans le cas de données étiquetées et d'apprentissage non supervisé dans le cas de données non étiquetées.

### 3) Détermination des classes ou des modes de fonctionnement

La définition des différentes classes revient à identifier les régions de l'espace de représentation correspondant à chaque classe. Les techniques de classification permettent d'y parvenir à partir de la base d'apprentissage. La définition des classes revient à déterminer une règle de décision, qui sera ensuite utilisée pour classer de nouvelles observations dans la phase d'exploitation. Cette règle de décision (fonction discriminante) permet de partitionner l'espace de représentation en autant de régions que de classes en définissant les frontières entre chacune d'elles. Pour cela, certaines frontières sont fondées sur la notion de proximité et nécessitent de calculer une distance ou une probabilité de ressemblance avec les classes prédéfinies. Parmi les techniques de classification qu'on trouve dans la littérature, nous citons les classificateurs statistiques (le classificateur bayésien, les  $K$  plus proches voisins) (Mechraoui [55]), les réseaux de neurones (Venkatasubramanian et al. [56]) et les Machines à Vecteurs Supports (SVM) (Widodo et al [57]).

La méthode des  $k$ -plus-proches-voisins ( $k$ -PPV) est une méthode d'apprentissage supervisé. Dans ce cadre, on dispose d'une base de données d'apprentissage constituée de  $N$  couples « entrée-sortie ». La méthode consiste à calculer les distances entre l'entrée  $x$  et les  $N$  entrées de la base d'apprentissage et à sélectionner les  $k$  échantillons dont la distance est la plus faible. On retiendra alors la classe la plus représentée parmi les  $k$  sorties associées aux  $k$  entrées les plus proches de la nouvelle entrée  $x$ . Le classifieur  $k$ -PPV présente l'avantage d'avoir un seul paramètre à estimer - le paramètre  $k$  - et de ne rien considérer sur la forme des classes, leur dispersion etc. Le principal désavantage du  $k$ -PPV se trouve dans le temps de calcul puisqu'il est nécessaire de calculer  $N$  distances à chaque nouvelle entrée à classifier.

Les machines à vecteurs de supports (SVM pour Support Vector Machine) sont un ensemble de techniques d'apprentissage supervisé destinées à résoudre des problèmes de classification. Premièrement, l'explication du fonctionnement des SVM nécessite de définir la marge : c'est la distance entre la frontière de séparation et les échantillons les plus proches. Ces derniers sont appelés vecteurs supports. Dans les SVM, la frontière de séparation est choisie comme celle qui maximise la marge. Un des avantages du SVM est qu'il utilise un sous-ensemble de points d'entraînement dans la fonction de décision (les vecteurs de support), ce qui en fait un outil demandant peu de mémoire. Deuxièmement, le SVM utilise une « fonction noyau ». Elle permet de traiter les cas dans lesquels les données ne sont pas linéairement séparables. Elle permet de transformer l'espace de représentation des données d'entrées en un espace de plus grande dimension, dans lequel il est probable qu'il existe une



séparation linéaire.

Les réseaux de neurones sont à l'origine schématiquement inspirés du fonctionnement des neurones biologiques. La classification est une des possibilités d'utilisation des réseaux de neurone.

#### 4) Exploitation de la méthode

Une fois les frontières de décision définies, toute nouvelle observation peut être classée. Cependant, un problème peut survenir si une observation ne peut être affectée à aucune classe. Deux cas se présentent :

- soit la nouvelle observation n'appartient à aucune classe, ce qui est le cas si cette observation correspond à un mode de fonctionnement (classe) qui ne figurait pas dans la base d'apprentissage. On procède alors à un rejet en distance.
- soit la nouvelle observation est proche d'une frontière entre deux classes, entraînant une ambiguïté qui risque de déboucher sur une erreur de classification. Dans ce cas, on a un rejet en ambiguïté. Ces rejets peuvent être pris en compte dans l'évaluation des performances de la classification.

**Traitement du signal** Dans ces méthodes, le diagnostic est basé sur l'analyse des signaux issus des capteurs mis en place sur le système. Ces méthodes consistent à transformer le signal issu des capteurs afin de le rendre sensible à l'apparition d'un défaut. Une approche empirique vient alors définir des plages dans lesquels le fonctionnement est nominal ou en défaut. Ces méthodes peuvent être divisées en trois familles suivant le type de transformation. Les méthodes statistiques, fréquentielles et temps-fréquence sont listées ci-après.

Analyse statistique : ces méthodes, historiquement les plus anciennes, consistent à analyser des caractéristiques temporelles du signal enregistré. Une synthèse de l'application de ces techniques peut être trouvée dans (Chiang et al. [58]). On y retrouve la moyenne, la variance, l'asymétrie (Skewness), l'aplatissement (Kurtosis) et la valeur efficace (RMS root mean square). L'idée est que toute apparition d'un défaut entraînera une modification des caractéristiques statistiques du signal. Ces indicateurs statistiques temporels présentent l'avantage d'être simple, facile à interpréter et ils peuvent être comparés à des seuils dont le dépassement déclenche une alarme en situation anormale. Cependant, ces descripteurs génèrent souvent des « fausses alarmes » lorsque les signaux ne sont pas gaussiens. Les fausses alarmes sont des erreurs de détection : la détection d'un défaut lors de conditions normales de fonctionnement.

Analyse fréquentielle : l'analyse fréquentielle (Randall [59]) consiste à extraire les composantes spectrales des signaux analysés. Dans cette approche, l'outil mathématique le plus souvent utilisé est la transformée de Fourier qui consiste à décomposer l'énergie du signal analysé par bandes de fréquence. Cela offre la possibilité de dissocier dans le domaine fréquentiel des phénomènes indépendants caractérisés par des contenus fréquentiels différents.

L'analyse dans le domaine fréquentiel est souvent complémentaire à l'analyse dans le domaine temporel du signal ; des phénomènes difficilement discernables dans l'un des domaines apparaissent clairement dans l'autre. L'analyse de Fourier permet la surveillance et le diagnostic par le suivi des changements du spectre fréquentiel. L'analyse de Fourier est particulièrement bien adaptée à la surveillance et au diagnostic des machines tournantes dont l'énergie des signaux est répartie sur des harmoniques bien localisés en fréquence. L'amplitude et la position de ces harmoniques constituent une signature de l'état de la machine. La transformée de Fourier discrète (TFD) est un outil mathématique de traitement du signal numérique, qui est l'équivalent discret de la transformation de Fourier continue utilisée pour le traitement du signal analogique.

Sa définition pour un signal  $s$  de  $N$  échantillons est décrite par l'équation 2.1.

$$S(k) = \sum_{n=0}^{N-1} s(n)e^{-2i\pi k \frac{n}{N}} \quad 0 \leq k < N \quad (2.1)$$

La TFD permet seulement d'évaluer une représentation spectrale discrète (spectre échantillonné) d'un signal discret (signal échantillonné) sur une fenêtre de temps finie (échantillonnage borné dans le temps).

Analyse temps-fréquence : le diagnostic peut aussi se faire dans le plan temps-fréquence. Il s'agit de caractériser dans le domaine fréquentiel des signaux non stationnaires, par exemple ceux dont les caractéristiques varient dans le temps. La transformée en ondelettes (Yousfi Steiner et al. [60]) est un outil plus récent adapté à la localisation autant temporelle que fréquentielle de changements dans le signal analysé. La transformée en ondelettes discrète (DWT) est une transformée en ondelettes pour laquelle les ondelettes sont échantillonnées de manière discrète. Comme pour les autres transformations en ondelettes, la résolution temporelle constitue un avantage essentiel par rapport aux transformations de Fourier : elle capture les informations de fréquence et de localisation (localisation dans le temps). La transformée de Fourier peut être vue comme un cas spécial de transformée en ondelette avec comme ondelette  $\psi(t) = e^{-2\pi it}$ .

### 2.1.3 Conclusion

La figure 2.3 décrit les différentes étapes du diagnostic. On peut voir notamment que le diagnostic se compose de deux étapes essentielles :

- l'acquisition de données et leur traitement ont pour objectif de fournir les informations sur le comportement du procédé. Elle consiste à collecter toutes les données issues des capteurs, ou bien des paramètres réels de ses composants. Les connaissances du système PEMFC permettent d'évaluer les mesures pertinentes sur lesquelles se basent le diagnostic.

- L'analyse des données doit ensuite permettre la détection et l'isolation des défauts. La détection des défauts consiste dans l'obtention d'un état : l'état normal et l'état en défaut. L'isolation des défauts permet de séparer les défauts entre eux. L'analyse du défaut permet d'obtenir les causes du défaut, son ampleur et les moyens pour revenir à un état de fonctionnement normal.

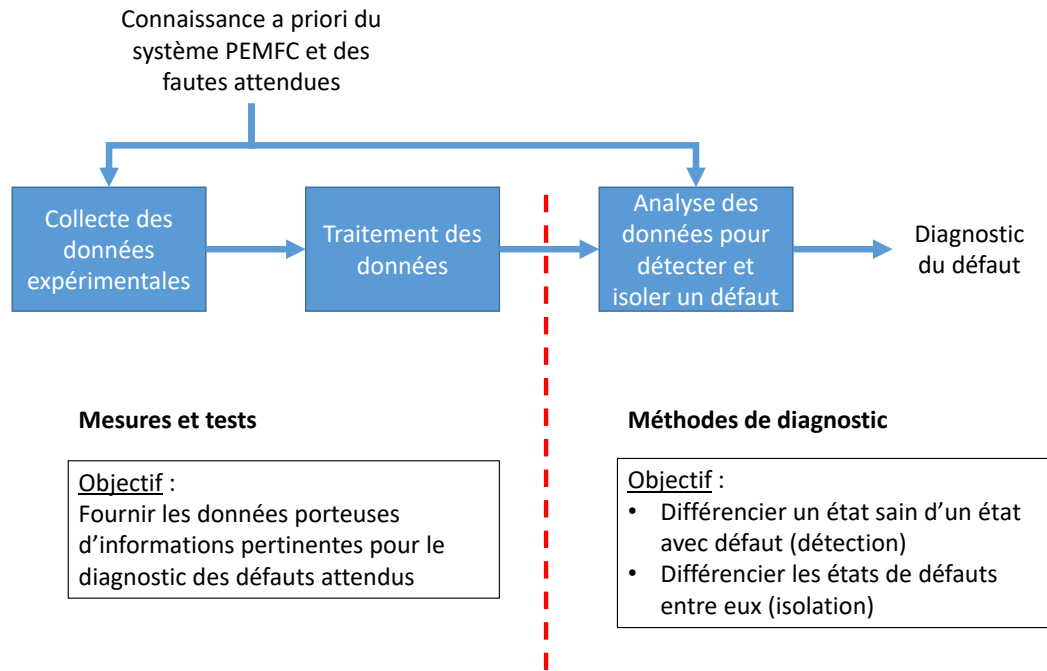


FIGURE 2.3 – Stratégie pour obtenir un diagnostic

## 2.2 Mesures et tests sur les PEMFC pour le diagnostic

De nombreux travaux prenant l'intitulé diagnostic sont en fait des travaux préliminaires et s'intéressent uniquement aux mesures et à la création d'informations qui sont sensibles à l'apparition d'un défaut et qui ne dépendent pas du courant et du stades de vieillissement.

Hinds et Jouin et al. établissent dans [61] et [62] des états de l'art détaillés des différentes techniques d'acquisition de données utiles pour le diagnostic de pile à combustible. On séparera par la suite les outils de mesures en trois grandes catégories. On appellera caractérisation ex-situ une caractérisation faite en dehors d'une pile assemblée, par exemple l'analyse des différents composants d'une pile au microscope. On appellera in-situ les caractérisations faites sur un système monté et parmi elles operando celles qui peuvent avoir lieu pendant le fonctionnement de la pile.

Les caractérisations ex-situ ne nous intéresseront pas car elles ne peuvent être utilisées

pour le diagnostic. On étudiera donc les caractérisations in-situ, puis celles operando.

### 2.2.1 Caractérisation in-situ non operando

Certaines techniques in-situ nécessitent pour la pile d'être dans un régime de fonctionnement spécifique. Wu et al. [63] donnent une description détaillée des différentes techniques électrochimiques permettant de caractériser une PEMFC. La principale est la courbe de polarisation - courbe de la tension en fonction du courant (ou densité de courant) à conditions opératoires (humidité, température, pression) fixées. Elle donne les informations des différentes pertes de performance dans la cellule. Les deux principales techniques pour générer une courbe de polarisation sont le balayage linéaire en courant et le balayage par palier de courant. La courbe de polarisation permet d'observer l'importance des différentes pertes (ohmique, d'activation et de diffusion). Cependant la courbe de polarisation ne permet pas d'identifier précisément à quels composants sont dues ces pertes : GDL, membrane, électrodes. De plus, elle ne peut pas être réalisée durant le fonctionnement normal de la pile et un certain temps (plus d'une dizaine de minutes) est nécessaire pour la réaliser.

Le voltampérométrie présentée au chapitre 1 fait aussi partie des caractérisations non-operando.

Les techniques non-operando, dont la courbe de polarisation fait partie, nécessitent pour la pile d'être dans un régime spécifique et de ne pas fournir la puissance demandée par l'utilisateur. Les caractérisations in-situ de pile qui ne sont pas operando s'adaptent donc difficilement pour un usage embarqué. Elles donnent beaucoup d'informations et sont utiles à des fins de recherche et de compréhension des phénomènes physiques mais elles ne permettent pas d'être implémenté sur un système réel.

### 2.2.2 Caractérisations operando

De nombreuses techniques dédiées à l'acquisition de données en système embarqué ont été développées. Très souvent, des bancs d'essais expérimentaux ont été construits et correspondent à des besoins spécifiques. Les capteurs de pression, débit, température, tension et courant sont bien souvent retrouvés. Mais, certaines techniques nécessitent d'avoir une pile à combustible particulière ou des capteurs très complexes qu'il n'est pas possible d'avoir dans un système embarqué compact et peu coûteux. On citera par exemple l'utilisation de caméra infrarouge [64], de cellules transparentes pour voir l'apparition d'eau liquide [65], d'imagerie à résonance magnétique [66, 67], de capteurs acoustiques [68], ou d'imagerie neutronique [69]. Toutes ces techniques ont un intérêt dans les phases de recherche et caractérisations de nouvelles technologies mais ne présentent pas les atouts nécessaires pour être embarquées : non intrusifs, peu chers, peu encombrants et facilement implémentables.

Deux principales mesures operando qui ne nécessitent pas l'utilisation de capteurs coûteux sont présentées ci-dessous : la mesure de la perte de charge et les mesures électriques de courant et tension.

### 2.2.2.1 Diagnostic avec perte de charge

La perte de charge est la différence de pression entre la sortie et l'entrée de la pile. Elle est mesurée par des manomètres présents en amont et en aval des canaux anodiques et cathodiques. Les gouttelettes qui obstruent les canaux de distribution diminuent leur diamètre hydraulique ce qui provoque une augmentation de la chute de pression. La mesure de la perte de charge est donc un bon indicateur de la présence d'eau dans les canaux de distribution.

Pei et al. [70] établissent un état de l'art des différents diagnostics utilisant la perte de charge. La perte de charge est utilisée dans la littérature essentiellement pour le diagnostic d'un défaut lié à la teneur en eau. La perte de charge est cependant aussi affectée par la vitesse du débit des gaz.

La perte de charge peut être utilisée directement pour évaluer qualitativement la tendance en humidité, ou en tant qu'écart avec une perte de charge en conditions nominales pour évaluer de manière quantitative le noyage, l'assèchement ou l'état normal. Barbir et al. [71] cherchent à diagnostiquer l'état hydrique de la pile. Pour cela, ils observent l'évolution de la perte de charge et de la résistance de la cellule sur deux expériences, l'une de noyage et l'autre d'assèchement. Ils observent une diminution progressive de la perte de charge et une augmentation de la résistance de la cellule lors d'un assèchement de la pile. Le retour à un état hydrique normal augmente la perte de charge et diminue la résistance de la cellule. Lors d'un noyage, la résistance de la membrane varie peu mais la perte de charge augmente.

La perte de charge peut aussi être utilisée par une extraction de ses composantes fréquentielles. Chen et al. [72] montrent comment la fréquence principale de la perte de charge est liée à la teneur en eau et plus précisément au noyage de la cathode.

### 2.2.2.2 Mesure des grandeurs électriques

Les mesures des grandeurs électriques courant et tension de la pile sont obligatoires dans un système pour pouvoir contrôler la puissance de la pile. Leur utilisation pour le diagnostic n'impose donc aucun capteur supplémentaire.

**Utilisation unique de la tension** O'Rourke et al. [73] proposent un protocole permettant d'obtenir l'état de noyage uniquement avec des capteurs de tension. Toutes les cellules du stack de huit cellules sont surveillées et l'utilisation d'un pic de courant pour une durée faible (ordre de la milliseconde) permet d'obtenir une information de noyage. Le pic est précédé

d'une augmentation du débit d'air pour éviter une trop faible quantité de réactif à la cathode. Les cellules dont la tension dévie trop de la médiane sont considérées comme en défaut de noyage. L'étude montre que dans le cas d'un noyage, la déviation de la cellule noyée passe de  $21\text{ mV}$  à  $112\text{ mV}$  pendant un pic de courant. Cela prouve l'intérêt de la méthode pour identifier une cellule noyée.

Rubio et al. [74] utilisent aussi le bruit de mesure électrochimique (bruit sur la tension). Par l'utilisation de la transformée en ondelette, ils réussissent à obtenir la déviation standard des coefficients de l'ondelette qui sont des paramètres sensibles à la fois au noyage, à l'assèchement et à une baisse de stœchiométrie cathodique.

Li et al. [75] utilisent uniquement les capteurs de tension d'un stack de 64 cellules et observent que le comportement de chaque tension (moyenne et variance) varie, cette différence peut être reliée à quatre défauts présents dans la pile : défauts de faibles et fortes pressions, défaut d'assèchement et défaut de faible stœchiométrie cathodique.

**Spectroscopie d'impédance** Les spectroscopies d'impédances électrochimiques sont aussi très utilisées [76]. En effet, la réponse de la pile pendant une spectroscopie dépend fortement des conditions opératoires, notamment de l'humidité relative, des empoisonnements, du débit cathodique et de la température.

Merida et al. [77] montrent comment la teneur en eau affectent la SIE, avec un noyage impactant les fréquences comprises entre  $0,5$  et  $100\text{ Hz}$  et un assèchement impactant celle supérieures à  $100\text{ Hz}$ . Brunetto et al. [78] étudient l'impact de l'humidité relative et des débits sur la SIE. Il montre notamment comment la fréquence associée aux phénomènes d'activation (fréquence du maximum local de la partie imaginaire de l'impédance) dépend peu de l'humidité relative alors que celle associée aux phénomènes de diffusion (fréquence du maximum de la partie imaginaire de l'impédance) en est très dépendante. O'Rourke et al. [79] présentent une méthode qui permet d'estimer le débit cathodique à partir de la SIE, et plus précisément à partir de l'impédance à  $0,1\text{ Hz}$  à des courants supérieurs à  $0,1\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Yuan et al. [80, 81, 23] utilisent la SIE pour évaluer l'impact de variations de température, de débit, d'humidité et d'empoisonnement au monoxyde de carbone.

Le Canut et al. [82] observent l'influence de l'assèchement et du noyage de la membrane et l'influence d'un empoisonnement  $CO$  à l'anode. Le noyage entraîne une augmentation de l'amplitude de l'impédance et une diminution de la phase à basses fréquences (inférieur à  $100\text{ Hz}$ ). Cependant, à hautes fréquences, ni la phase ni l'amplitude ne sont modifiées par le noyage. L'assèchement de la membrane entraîne une augmentation de la phase et de l'amplitude sur toute la gamme de fréquence. L'empoisonnement au monoxyde de carbone entraîne lui aussi une augmentation de l'amplitude à basses fréquences mais la phase est augmentée sur une bande de fréquence plus large ( $10$  à  $1000\text{ Hz}$ ). Chaque défaut a donc des caractéristiques propres qui doivent permettre de détecter et d'isoler le défaut quand il se

produit.

Miege et al. [83] utilisent la résistance hautes fréquences et la pente de la tangente aux hautes fréquences du diagramme de Nyquist pour caractériser le niveau d'hydratation de la pile. Une valeur faible d'impédance hautes fréquences ou une forte pente du diagramme indique une hydratation de la pile élevée.

Différents éléments du spectre d'impédance sont cités dans la littérature comme dépendant fortement des conditions opératoires, on citera notamment :

- la résistance basses fréquences,
- la résistance hautes fréquences,
- la fréquence de coupure (fréquence correspondant à la partie imaginaire de valeur absolue maximale),
- la pente de la tangente aux hautes fréquences du diagramme de Nyquist.

**Accès à l'impédance dans un système embarqué** La mesure de la spectroscopie nécessite un outillage coûteux et un temps d'acquisition long, spécialement aux faibles fréquences, ce qui augmente l'imprécision de la mesure [84].

Cooper et al. [85] et Miege et al. [83] présentent différentes méthodes pour mesurer en temps réel, la résistance hautes fréquences de l'impédance. L'utilisation d'une pulsation en courant tout en mesurant la tension et le courant avec une haute fréquence d'échantillonnage permet à Miege et al. d'obtenir des valeurs d'impédance à hautes fréquences.

Becherif et al. [86] montrent comment il est possible d'approcher (avec une erreur d'environ 10%) l'impédance aux basses fréquences à partir de mesures des hautes fréquences. La fréquence associée à l'impédance calculée ne peut cependant pas être obtenue.

### 2.2.3 Conclusion

Il apparaît que pour pouvoir répondre aux objectifs d'un diagnostic en temps réel, il est nécessaire d'utiliser des mesures in-situ operando. Ces mesures doivent de plus être obtenues par des capteurs les plus légers et les moins chers possible, les capteurs de tension, courant et perte de charge répondent le mieux à ses critères. Les capteurs de courant et tension sont nécessaires au bon fonctionnement du système car ils permettent d'obtenir la puissance demandée par l'utilisateur (1.2.2), ils sont donc toujours présents dans un système. La spectroscopie d'impédance d'une pile dépend fortement des conditions opératoires et présente donc un potentiel intéressant pour une utilisation dans un outil de diagnostic.

## **2.3 État de l'art des méthodes de diagnostic de pile PEMFC**

Les principales techniques de diagnostic, introduites en début de chapitre, ont été appliquées à la pile et sont développées dans la littérature. Jouin et al. [62] listent les principales publications sur le diagnostic. Hissel et al. [87] établissent aussi un état de l'art du diagnostic de pile à combustible. Elles peuvent être séparées en deux : les méthodes de diagnostic qui n'utilisent pas de modèle de pile et les méthodes basées sur un modèle.

### **2.3.1 Diagnostic sans utilisation de modèle de pile (méthode externe)**

Zheng et al. [88] établissent une liste des méthodes de diagnostic n'utilisant pas de modèle. Elles peuvent être séparées en deux grandes méthodes : celles qui se basent sur un apprentissage obtenu à partir d'un ensemble de données, et les autres, qui transforment les signaux pour obtenir des éléments sensibles aux défauts.

#### **2.3.1.1 Méthode de classification par apprentissage basée sur des données (reconnaissance de forme)**

Li et al. [89, 90, 75] utilisent une approche basée sur la mesure des tensions individuelles. Une méthode statistique est utilisée pour extraire de ces mesures des indicateurs pertinents de défaut. Quatre défauts sont diagnostiqués en temps réel : une valeur trop élevée ou trop faible de la pression de fonctionnement, une stœchiométrie en air faible et un assèchement. Pour diagnostiquer ces quatre défauts, un classifieur multiclasse SVM (défini en section 2.1.2.2) est utilisé. La probabilité de bonne isolation dépasse 90% avec moins de 2% de fausses alarmes. Dans des travaux suivants, Li et al. [91, 92] montrent comment le vieillissement du système vient diminuer les performances de l'algorithme. Le taux de fausse alarme augmente à 35% au 20<sup>e</sup> jour d'essai et atteint 100% à partir du 80<sup>e</sup>. Ils développent alors une méthode d'apprentissage incrémental qui leur permet d'obtenir des taux de fausses alarmes inférieurs à 0,3% pendant un vieillissement de 170 jours.

Singh et al. [93] utilisent de la logique floue. Les données de quatre piles de 5 W sont utilisées, deux pour l'entraînement et deux pour la vérification. Les données issues des courbes de polarisation et des spectroscopies sont utilisées. Un taux de 87% d'identification de défauts est obtenu pour la détection de défaut d'humidité, les défauts d'humidité sont classifiés à différents niveaux d'assèchement et de noyage. Dix niveaux permettent d'établir l'importance du défaut.

Hua et al. [94] utilisent une analyse statistique pour classifier différentes fautes. Ils uti-



lisent l'analyse en composantes principales pour obtenir des éléments sensibles aux défauts recherchés. Ils observent cependant la dérive au cours du temps lié au vieillissement de la pile et observent la perte de précision de leur méthode avec le vieillissement.

### 2.3.1.2 Traitement du signal

Dans la littérature, deux transformations sont très utilisées pour établir un diagnostic de pile. Ce sont les transformations de Fourier et en ondelettes.

Chen et al. [72] étudient la perte de charge à l'anode et à la cathode lors d'un noyage : une transformée de Fourier rapide est appliquée au signal du capteur de perte de charge. Ils ont observé une corrélation entre le noyage de la pile et la fréquence dominante de la perte de charge, cette dernière précédant toujours un noyage de la pile. Ils ont donc pu trouver un nouveau paramètre qui précède un noyage et peut servir d'outil de diagnostic.

Rubio et al. [74] utilisent la transformée en ondelette du bruit de mesure électrochimique, ils réussissent à obtenir un paramètre sensible à la fois au noyage, à l'assèchement et à une baisse de stœchiométrie cathodique.

Ibrahim et al. [95] utilisent la transformée en ondelettes par la transformée en ondelettes discrète DWT et continue CWT et montrent que la DWT permet d'obtenir de meilleures performances. La détection des défauts se fait alors à partir d'un seuil sur les coefficients de la transformée en ondelettes. Seuls les défauts d'humidité sont considérés.

Pahon et al. [96] utilisent l'énergie contenue dans la transformée en ondelettes pour détecter un défaut de stœchiométrie en air trop élevée. Leur outil utilise les tensions des cellules et la perte de charge du circuit air.

### 2.3.1.3 Conclusion

Ces méthodes qui n'utilisent pas de modèle peuvent donc être utilisées dans les cas où aucune connaissance du système n'est disponible. L'utilisation de données ou de traitement sur les signaux permet d'extraire des éléments sensibles aux défauts. Il est donc possible d'obtenir un outil de diagnostic de pile.

Cependant un inconvénient de ces méthodes est qu'elles ne peuvent pas prédire le comportement de la pile en dehors des expériences réalisées pour générer la base d'apprentissage. L'algorithme est dépendant de la technologie de la pile et son dimensionnement. Toute modification devra donc être accompagnée du redéveloppement d'un outil de diagnostic. De plus, la pile va changer de comportement pendant son vieillissement. L'algorithme ne sera alors plus capable d'isoler un comportement en défaut.

L'utilisation d'un modèle, s'il permet de tenir compte de cette évolution peut alors permettre de s'affranchir de cette difficulté.

## **2.3.2 Diagnostic basé sur un modèle de pile (méthode interne)**

Petrone et al. [97] listent les différentes approches utilisant un modèle. Elles peuvent être séparées en trois types. Les modèles de type boîtes noires n'utilisent pas de connaissances physiques de la pile, ils se basent sur un apprentissage sur des données. Au contraire les modèles boîtes blanches sont basés sur des connaissances et des lois physiques. Les modèles hybrides sont des modèles qui sont développés à partir de connaissance physique mais présentant aussi une part d'apprentissage sur des essais expérimentaux.

### **2.3.2.1 Modèle boîte noire (modèle de représentation)**

Steiner et al. [98] mesurent la tension, la perte de charge, le débit d'air, le courant, la température du stack et de saturation d'une pile en conditions de fonctionnement nominal et dans des conditions représentatives de défauts d'humidité relative. Un réseau de neurone apprend le comportement de la pile afin d'estimer la tension et la perte de charge en fonction des mesures de débit d'air, d'intensité, de température de stack et de saturation. La méthode de diagnostic utilise deux résidus, calculés comme la différence entre l'estimation et la mesure de la perte de charge ou de la tension, pour diagnostiquer un noyage ou un assèchement. Si le résidu en tension dépasse un seuil, un défaut est détecté. Le résidu obtenu à partir de la perte de charge permet d'isoler le défaut de noyage ou d'assèchement. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite aucun moyen coûteux pour être installée sur un système. Cependant seuls les problèmes d'humidité sont détectés, et aucun test en vieillissement n'est effectué.

Fouquet [99] utilise un modèle boîte noire : un circuit équivalent de Randle est ajusté sur une SIE expérimental puis une classification est effectuée sur les trois paramètres du circuit équivalent de Randle. Cependant la validation n'est réalisée que dans des conditions bien particulières : courant fixe, pression anodique et cathodique constantes et atmosphériques.

Shao et al. [100] utilisent des réseaux de neurones qui sont combinés par la méthode des multiplicateurs de Lagrange pour augmenter la précision du diagnostic. Les défauts recherchés sont : un défaut dans le refroidissement de la pile, une augmentation de la perméation de la membrane, et un défaut dans l'alimentation en air ou en hydrogène.

L'avantage de ces méthodes est qu'il n'est pas nécessaire d'avoir de connaissances sur le système pour pouvoir obtenir un modèle décrivant le système. Les problèmes majeurs rencontrés lors de ce type d'approche sont d'une part la nécessité d'avoir une base expérimentale importante et d'autre part la faible efficacité de ces méthodes lorsque l'on se trouve en dehors de leur domaine d'apprentissage, plus particulièrement lors du vieillissement de la pile.

### 2.3.2.2 Modèle analytique ou boîtes blanches (modèle de connaissance)

De Lira [101, 102] utilise un observateur d'état LPV (linear parameter-varying). Un modèle de pile non linéaire est utilisé puis est linéarisé par une matrice jacobienne. Quatre résidus sont générés pour diagnostiquer cinq défauts différents (fuites d'hydrogène en entrée pile, fuite d'hydrogène à cause d'un défaut du joint, fuite d'air en entrée pile, un problème mécanique dans le compresseur et une contamination du catalyseur entraînant une baisse de surface active). Les quatre résidus sont générés par la pression d'alimentation, la vitesse angulaire du compresseur, la surstœchiométrie en oxygène et la tension de l'empilement. Les résidus sont comparés à un seuil de tolérance adaptatif pour un diagnostic du défaut.

Hissel et al. [103] choisissent d'utiliser seulement la mesure de la tension et du courant pour établir un diagnostic de la pile. La pile fonctionne en mode dead-end et le but du diagnostic basé modèle est de détecter l'assèchement, un noyage ou un bouchon d'azote. Un algorithme génétique est utilisé pour régler les paramètres du modèle de pile utilisé. Ce modèle permet de générer des résidus sur la tension et détecter l'apparition d'un défaut. En fonction de la valeur du résidu et de sa dérivée, une isolation entre un assèchement, un noyage ou un bouchon d'azote peut être obtenue.

Yang et al. [46] utilisent l'approche de l'espace de parité pour diagnostiquer et isoler les défauts de noyage assèchement et de surtension du compresseur. Huit équations d'états modélisent la pile à combustible et sont linéarisées. Deux des 22 résidus générés par l'approche sont choisis et une matrice de signature de défaut permet d'isoler les défauts lorsqu'un résidu dépasse le seuil de tolérance. L'intégration en embarqué du système reste difficile, et les seuils doivent être rendus adaptatifs. La sensibilité des résidus par rapport aux défauts doit être étudiée.

Rotondo et al. [47] utilisent des observateurs d'état. Un modèle de pile linéarisé est utilisé. A chaque instant, les observateurs estiment un intervalle dans lequel les mesures doivent être, en l'absence de défaut. La détection de défaut est donc la vérification que toutes les mesures sont bien comprises dans l'intervalle estimé. L'isolation est effectuée en regardant les mesures qui dépassent les limites de l'intervalle et avec une matrice de signature des défauts. A chaque défaut est associé un vecteur booléen indiquant la présence de la mesure dans l'intervalle.

Lebreton et al. [104] utilisent une approche utilisant la redondance analytique basée sur deux résidus (tension et perte de charge) afin de détecter et isoler deux défauts (noyage et assèchement) dans le but de faire du contrôle tolérant aux défauts. L'estimation de la tension et de la perte de charge pour le calcul du résidu est effectuée à partir de deux réseaux de neurones entraînés sur une base de données.

### 2.3.2.3 Modèle hybride ou boîte grise

Riascos et al. [105, 106, 107] développent un réseau bayésien pour diagnostiquer les défauts suivants : un défaut au compresseur air, un défaut du système de refroidissement, une augmentation du crossover et un défaut de pression de l'hydrogène. L'approche de Riascos est basée donnée cependant les données sont générées par un modèle physique, cela permet la construction d'une base de données importantes à faible coût, d'avoir accès à des données non mesurables générées par le modèle (la teneur en eau de la membrane par exemple).

Ciureanu et al. [108] étudient l'influence de la tension, de la température et de la stoechiométrie sur la spectroscopie. Un modèle circuit équivalent est aussi créé afin de prédire la valeur de la tension et de la spectroscopie. Ils montrent comment la SIE est capable de séparer les contributions, de résistance ohmique, d'impédance de la couche catalytique cathodique et de l'impédance liée à la diffusion. Cette dernière est notamment fortement impactée par le noyage de la pile et cela peut donc servir pour détecter un défaut. Ils montrent de plus comment l'impédance permet de séparer les contributions des conditions opératoires. L'augmentation du flux d'air permet de diminuer l'impédance de diffusion mais a peu d'effet sur l'impédance de la couche catalytique. Au contraire, l'amélioration de l'humidification réduit l'impédance de la couche catalytique par une meilleure conduction du Nafion.

Fouquet et al. [99] étudient l'influence d'un noyage et d'un assèchement sur la SIE dans le but de développer un outil de diagnostic des défauts liés à l'humidité à l'intérieur de la pile. Les auteurs utilisent un circuit électrique équivalent, le circuit de Randle basé sur des équations physiques mais simplifiées par des paramètres empiriques. Puis ils font une identification des trois paramètres du circuit de Randle. Ils se servent d'essais expérimentaux pour générer des points dans les 3 cas, points de noyage, d'assèchement et de fonctionnement normal. Ils observent que dans un repère 3D, les points correspondant aux trois phénomènes sont séparés. Un algorithme de classification pourrait alors être utilisé pour diagnostiquer l'état hydrique de la pile. Cependant les conditions d'utilisation de la pile sont à une température fixe de  $60^{\circ}C$ , à des taux d'humidité fixés et à une pression fixe atmosphérique. De plus le vieillissement de la pile n'est pas non plus pris en compte dans le modèle.

## 2.4 Conclusion sur l'état de l'art et démarche suivie

Dans ce chapitre, le diagnostic appliqué aux piles PEMFC a été présenté. Les mesures et caractéristiques de pile permettant d'obtenir des informations pertinentes à des fins de diagnostic ont été présentées. De nombreuses techniques ont été développées et utilisent des informations différentes de la pile : tension, courant, impédance, perte de charge, mesure magnétique etc. Différentes méthodes sont utilisées pour extraire de ces signaux l'information d'un défaut.

Cependant, la plupart des méthodes ne prennent pas en compte le vieillissement du système qui va affecter les performances du diagnostic. D'autres utilisent des campagnes expérimentales coûteuses pour permettre le diagnostic d'une pile ce qui limite les perspectives industrielles de ces méthodes. Comme décrit par Hinds [61], l'impédance est montrée comme étant une mesure prometteuse pour répondre aux enjeux du diagnostic mais des modèles fondamentaux de SIE qui permettent de relier les paramètres physiques et électrochimiques avec le spectre d'impédance doivent être construits.

L'approche que nous allons développer utilisera les capteurs de tension et de courant. L'impédance électrochimique donnant des informations sur les conditions de fonctionnement au sein d'une PEMFC (globales ou locales) sera également exploitée. Enfin, on choisira aussi d'utiliser un modèle de connaissance pour simuler la réponse de la pile en tension et en impédance pour différentes demandes en puissance - ou en courant - et pour différentes conditions opératoires. En effet, un modèle de connaissance permet de prendre en compte le vieillissement de la pile. On peut alors espérer obtenir un algorithme qui puisse s'adapter aux modifications du comportement de la pile à cause de son vieillissement.

# Chapitre 3

## Caractérisations expérimentales et modélisation en conditions opératoires anormales

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Expérimentation en conditions opératoires anormales . . . . .</b>	<b>50</b>
3.1.1	Caractéristiques de la pile . . . . .	50
3.1.2	Description du banc d'essai . . . . .	50
3.1.3	Définition des conditions nominales et en défauts . . . . .	52
3.1.4	Mesures expérimentales . . . . .	53
3.1.5	Conclusion . . . . .	60
<b>3.2</b>	<b>Modèle MePHYSTO-FC . . . . .</b>	<b>60</b>
3.2.1	Généralité du modèle . . . . .	60
3.2.2	Description du modèle MePHYSTO-FC . . . . .	61
3.2.3	Conclusion . . . . .	67
<b>3.3</b>	<b>Ajustement et validation du modèle . . . . .</b>	<b>67</b>
3.3.1	Ajustement du nombre de mailles . . . . .	67
3.3.2	Ajustement de la capacité de double couche . . . . .	69
3.3.3	Identification des paramètres $\beta$ du modèle . . . . .	70
3.3.4	Validation du modèle . . . . .	74
3.3.5	Discussion sur le calage . . . . .	76
<b>3.4</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>78</b>

---

Dans ce chapitre, les essais expérimentaux permettant de caractériser la pile pour différentes conditions de défauts sont présentés. Ensuite le modèle physique sera décrit et pour finir la comparaison entre le modèle et l'expérimental est effectuée.

## 3.1 Expérimentation en conditions opératoires anormales

Le chapitre précédent nous a permis de sélectionner dans la littérature un ensemble d'indicateurs d'intérêt sensibles à des défauts. On cherche ici à vérifier la pertinence de ces indicateurs. Pour cela, une pile est caractérisée sur un banc d'essai en conditions nominales et en conditions de défaut.

### 3.1.1 Caractéristiques de la pile

La pile utilisée pour les tests expérimentaux est décrite dans le tableau 3.1. Elle est basée sur le design F du CEA [109]. Elle est constituée de 20 cellules de  $220\text{ cm}^2$  de surface pour une puissance nominale de  $1,6\text{ kW}$ . Les AME (assemblage membrane électrodes) sont des AME commerciaux avec un chargement total de catalyseur (platine) de  $0,5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Tableau 3.1 – Caractéristiques de la pile

Caractéristiques	
Nombre de cellules	20
Surface géométrique de l'électrode	$220\text{ cm}^2$
Débit minimum d'alimentation en gaz en mode stœchiométrie	Équivalent à un courant de $22\text{ A}$ ( $0,1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
Puissance maximale ( $1,2\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $0,5\text{ V}$ )	$2600\text{ W}$

Les plaques bipolaires sont réalisées par emboutissage de plaques métalliques. La plaque anodique est parcourue par 12 canaux en parallèle qui serpentent suivant 5 passes. La plaque cathodique est quant-à-elle parcourue par 20 canaux en parallèle qui serpentent suivant 3 passes.

### 3.1.2 Description du banc d'essai

Le banc de test de stack, nommé Pacific (voir Figure 3.1), a été conçu afin de caractériser le fonctionnement des piles à combustible PEMFC d'une puissance maximale de  $4\text{ kW}$  électrique avec des débits de gaz équivalents à une stœchiométrie de 2 en air et de 1,5 en dihydrogène. Il permet de tester des piles avec différents comburants ( $O_2$ , air). Les pressions



FIGURE 3.1 – Banc d’essai Pacific du CEA

de fonctionnement peuvent varier de 1 à 5 bars absolus. La charge électronique ne peut pas dépasser 100 V, 1000 A, et 10 kW. Un automate programmable Rockwell (type control logic) connecté au logiciel de supervision RSview, assure le contrôle/acquisition des données des capteurs du banc (débit, pression, humidification, tension et courant de la pile). Il permet également de contrôler les régulations du banc et de fixer des seuils ; il contrôle également la sécurité du banc et de la pile. Quelques caractéristiques du banc sont décrites dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 – Caractéristiques du banc d’essai

Conditions d’utilisation du banc	
Débit liquide caloporteur : eau	$9,8 L \cdot \text{min}^{-1}$
Différentiel maximal de pression anode-cathode	$30 kPa$
Pression circuit refroidissement recommandée	$1,5 bar$
Courant classique	$110 A$
Densité de courant classique	$0,5 A \cdot \text{cm}^{-2}$
Tension de cellule moyenne initiale	environ $0,74 V$ à $0,5 A \cdot \text{cm}^{-2}$
Puissance nominale	$1600 W$

La précision des capteurs est de  $1mV$  pour la tension, 1% pour l’humidité,  $0,05bar$  pour la pression  $0,1^{\circ}C$  pour la température. Cependant les actionneurs conduisent à des variations de l’ordre de  $2^{\circ}C$  pour la température et 5% pour l’humidité.



### 3.1.3 Définition des conditions nominales et en défauts

Tableau 3.3 – Conditions nominales de la pile

Température (en sortie du circuit de refroidissement)	$T = 80^{\circ}C$
Humidité relative anode	$HR_a = 50\%$
Humidité relative cathode	$HR_c = 50\%$
Stœchiométrie $H_2$	$St_a = 1,5$
Stœchiométrie Air	$St_c = 2$
Pression absolue $H_2$ en entrée pile	$P_a = 1,5 \text{ bar}$
Pression absolue Air en entrée pile	$P_c = 1,5 \text{ bar}$

Une fois décrit la pile et le banc d'essai, il est nécessaire de caractériser la pile. Les caractérisations de pile vont servir à établir un état de référence de la pile en début de vie et vont servir pour l'identification de certains paramètres du modèle. Elle est caractérisée en conditions nominales décrites dans le tableau 3.3.

Une fois la pile montée sur le banc d'essai, un test d'étanchéité est réalisé. La pile est pressurisée sous  $N_2$  à sa pression de fonctionnement puis l'arrivée des gaz est coupée. La perte de la pression est mesurée. La diminution de pression en 10 minutes doit être inférieure à  $8 \text{ mbar}$  côté anodique et de  $1 \text{ mbar}$  côté cathodique pour garantir une étanchéité suffisante.

La pile est ensuite conditionnée pendant  $20 \text{ h}$  sous les conditions nominales décrites dans le tableau 3.1 avec cependant une humidité relative en entrée de  $80\%$  au lieu de  $50\%$ .

Les conditions opératoires des défauts sont définies dans le tableau 3.4. Les trois sources de défauts possibles sont :

1. la température de fonctionnement de la pile,
2. l'humidité relative des gaz en entrée pile,
3. la pression partielle des gaz réactifs.

Tableau 3.4 – Conditions opératoires anormales : défauts

Défaut considéré	Condition opératoire modifiée
$F_0$ Augmentation de la température	$T = 85^{\circ}C$
$F_1$ Diminution de la température	$T = 60^{\circ}C$
$F_2$ Humidité relative : noyage	$HR = 75\%$
$F_3$ Humidité relative : assèchement	$HR = 25\%$
$F_4$ Diminution des pressions partielles	$P = 1,2 \text{ bar}, St_a = 1,2 \text{ ou } St_c = 1,5$
$F_5$ Augmentation des pressions partielles	$P = 2,5 \text{ bar}, St_a = 2 \text{ ou } St_c = 2,5$

On fait donc varier l'ensemble des conditions opératoires autour du point nominal. La température nominale est de  $80^{\circ}C$  et les températures en défauts  $F_0$  et  $F_1$  sont de  $60^{\circ}C$  et  $85^{\circ}C$ .

En effet, par des limitations du banc, il devient difficile de maintenir une humidité relative des gaz stable à des températures en dessous de  $60^{\circ}C$ . L'humidité relative est de 50% en conditions nominales, elle est définie à 75% et 25% en conditions de défauts  $F_2$  et  $F_3$ . Les deux défauts constituent ainsi la moitié de l'intervalle de fonctionnement possible 0 – 100%. Les conditions opératoires correspondant au défaut  $F_4$  sont une pression de 1,2 bar (contre 1,5 en conditions nominales), et soit une baisse de stœchiométrie anodique à 1,2, soit une baisse de stœchiométrie cathodique à 1,5. Il y a donc deux conditions opératoires qui correspondent au défaut  $F_4$ . De même pour le défaut  $F_5$ , la pression est augmentée à 2,5 bar et les stœchiométries sont soit de 2 à l'anode soit de 2,5 à la cathode.

### 3.1.4 Mesures expérimentales

#### 3.1.4.1 Courbe de polarisation

La Figure 3.2(a) présente la courbe de polarisation obtenue en début de vie dans les conditions nominales de température, humidité et pression de la pile. Les performances de la pile sont légèrement meilleures que celles attendues pour cette technologie. En effet, en conditions nominales ( $0,5 A \cdot cm^{-2}$ ), la tension moyenne est de  $0,74 V$ , proche de la tension attendue sur cette technologie de pile ( $0,72 V$ ). La tension à l'OCV<sup>1</sup>(tension à courant nul, open circuit voltage) est de  $0,98 V$ . La tension chute rapidement du fait des phénomènes d'activation jusqu'à atteindre  $0,85 V$  par cellule à  $0,1 A \cdot cm^{-2}$ . Durant la phase linéaire, la tension diminue proportionnellement au courant et atteint  $0,66 V$  à  $0,8 A \cdot cm^{-2}$ . La tension diminue ensuite de manière plus importante du fait des phénomènes de transport de matière et atteint les  $0,5 V$  par cellule à  $1,2 A \cdot cm^{-2}$ .

La figure 3.2(b) représente la puissance délivrée par la pile en fonction du courant fourni en watt à droite et en watt par  $cm^2$  de cellule à gauche. La puissance atteint  $0,6 W \cdot cm^{-2}/cellule$  à  $1,1 A \cdot cm^{-2}$ .

Ce travail a été réalisé sur chaque cellule du stack. Le résultat est présentées sur la figure 3.3. A  $110 A$ , les tensions des cellules, comprises entre  $0,735$  et  $0,741 V$ , sont relativement homogènes. Il apparaît aussi que les différences entre les tensions de cellule s'accroissent à des courants plus élevés. En effet, la déviation standard entre les cellules est de  $1 mV$  à  $0,1 A \cdot cm^{-2}$  alors qu'elle dépasse les  $10 mV$  à  $1,2 A \cdot cm^{-2}$ . Cela signifie que l'écart le plus significatif entre les cellules se trouvent à hauts courants, donc au niveau des pertes de diffusion.

Une fois la courbe de polarisation obtenue en conditions nominales, la pile est caractérisée lors de conditions de défauts.

Il a été choisi de ne pas caractériser la pile pendant la faute  $F_0$  en début de vie. En effet, l'augmentation de la température peut avoir des répercussions importantes sur la dégradation

1. OCV : Tension obtenue lorsque la pile ne délivre aucune puissance

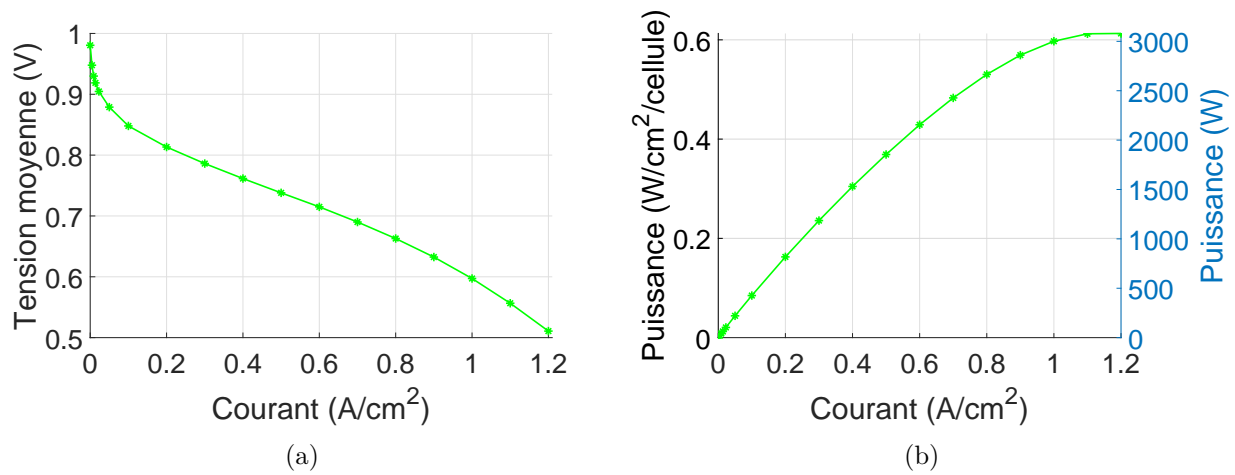


FIGURE 3.2 – Courbe de polarisation (a) et courbe de puissance (b), en début de vie en conditions nominales

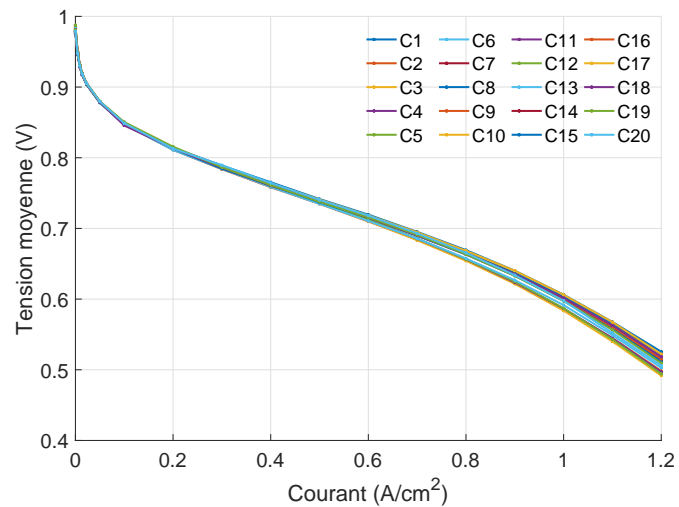


FIGURE 3.3 – Courbe de polarisation en début de vie par cellule (C1 à C20)

de la membrane. Une température de  $80^{\circ}\text{C}$  de consigne signifie que les plaques bipolaires se trouvent à  $80^{\circ}\text{C}$  mais implique que la température du cœur de pile peut être supérieure de plusieurs degrés (gradient de température transverse). Nandjou et al. [37] montrent aussi que pour une pile de même design avec des canaux serpentins, la température due à un débit hétérogène dans les canaux serpentins des plaques bipolaires peut entraîner des points chauds dont la température dépasse de  $10^{\circ}\text{C}$  la température moyenne (gradient de température longitudinal). Une température de consigne plus élevée entraînerait donc des températures du cœur de pile pouvant dépasser les  $100^{\circ}\text{C}$  au niveau des points chauds liés à l'hétérogénéité du refroidissement. Cela pourrait entraîner une destruction rapide de la membrane qui serait néfaste pour la suite de l'étude. Les caractérisations de la pile pendant la faute  $F_0$  seront donc présentées au chapitre 5.

La figure 3.4 montre les courbes de polarisation obtenues pour chaque condition du tableau 3.4. Le courant varie de 0 à  $0,85 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour garantir une tension au dessus de  $0,5 \text{ V}$ . Ces courbes de polarisation vont servir de référence pour le modèle et l'ajustement de ses paramètres.

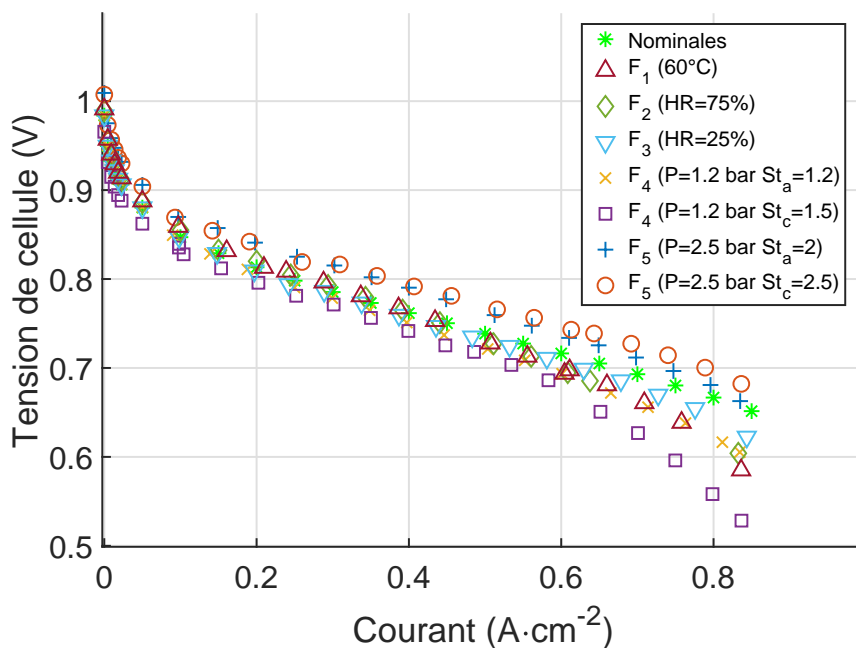


FIGURE 3.4 – Courbes de polarisations expérimentales en défauts

### 3.1.4.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est ensuite utilisée pour caractériser la pile (voir section 2.2.2.2). De la littérature, on obtient les indicateurs de défauts suivants :

- la résistance hautes fréquences,

- la résistance basses fréquences,
- la pente de la tangente aux hautes fréquences du diagramme de Nyquist.

On cherchera ci-dessous à vérifier la pertinence de ces indicateurs aux conditions de fonctionnement.

Afin de s'affranchir des limitations en courant de l'appareillage d'électrochimie disponible au laboratoire, le potentiostat Autolab 302N de Ecochemie est couplé à la charge électronique de manière à pouvoir piloter celle-ci. A partir de ce dispositif, la charge a la possibilité de surimposer une sinusoïde en courant à un point de fonctionnement donné. La lecture du courant de consigne est réalisée sur la charge tandis que la tension des éléments étudiés est enregistrée directement sur ceux-ci. Le potentiostat est contrôlé par le logiciel NOVA 1.11. Les diagrammes obtenus sont réalisés dans une gamme de fréquence de  $1\text{ kHz}$ – $0,02\text{ Hz}$ . L'amplitude sinusoïdale appliquée est de 10% de la valeur du point de mesure ( $11\text{ A}$  pour un point de fonctionnement de  $110\text{ A}$ , par exemple).

La Figure 3.5 présente les diagrammes d'impédance obtenus dans les conditions nominales de fonctionnement de la pile à différents courants ( $0,25$ ,  $0,5$ ,  $0,65$ , et  $0,85\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). La résistance hautes fréquences à gauche vaut  $0,095\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  en conditions nominales et la pente de la tangente sur le diagramme de Nyquist est de  $62^\circ$ . La résistance basses fréquences dépend du courant, elle vaut environ  $0,5\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  pour un courant de  $0,25$  ou  $0,5\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , vaut  $0,55\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  pour un courant de  $0,65\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  et  $0,75\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  pour un courant de  $0,85\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Des tests à courants plus faibles ( $22\text{ A}$  soit  $0,1\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), non présentés ici, ont été réalisés mais la mesure de l'impédance est moins précise. En effet, la pile fonctionne alors dans une zone courant/tension où les pertes d'activations sont les plus présentes et l'hypothèse de linéarité n'est vrai que sur une petite plage d'amplitude de courant. L'amplitude sinusoïdale appliquée vaut  $0,01\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  et est peut-être trop faible pour obtenir un bon rapport signal sur bruit de mesure.

Les parties réelle et imaginaire de l'impédance peuvent être aussi tracées en fonction de la fréquence dans un diagramme semi-logarithmique de Bode. Cela permet de voir les fréquences caractéristiques de la pile. La figure 3.6 représente la partie réelle de l'impédance de la pile en fonction de la fréquence. L'allure de la courbe est similaire à une arctangente, décroissante avec comme asymptote verticale à basses et hautes fréquences les résistances basses et hautes fréquences. La résistance hautes fréquences est identique pour tous les courants considérés mais la résistance basses fréquences varie et augmente avec le courant.

La figure 3.7 montre la partie imaginaire de l'impédance du stack en fonction de la fréquence. Elle permet l'identification des fréquences caractéristiques, la fréquence générant le point d'impédance maximale (fréquence de coupure) est de  $3\text{ Hz}$  et la fréquence correspondant à un maximal local est d'environ  $20\text{ Hz}$ .

Sur les figures 3.8(a), 3.8(b) et 3.8(c) sont tracés les diagrammes de Bode et de Nyquist de

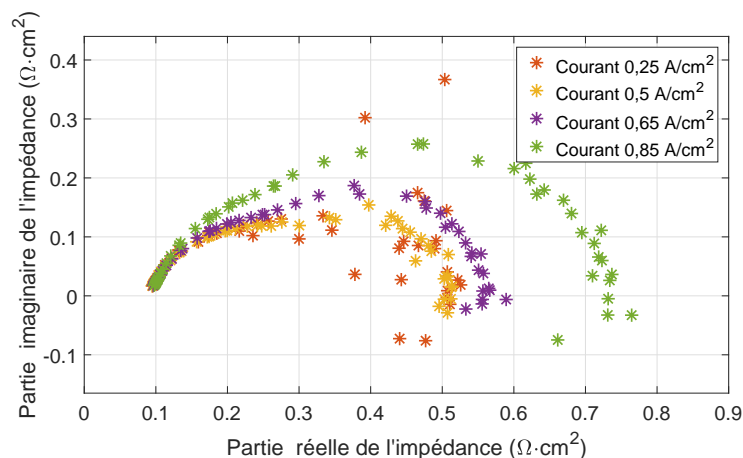


FIGURE 3.5 – Représentation en diagramme de Nyquist de la spectroscopie d'impédance de la pile dans les conditions nominales de fonctionnement (cf. Tableau 3.3) à différents courants

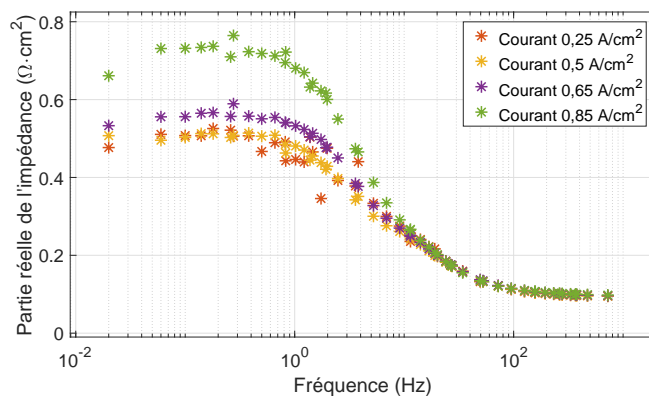


FIGURE 3.6 – Partie réelle du diagramme de Bode de l'impédance de la pile dans les conditions nominales de fonctionnement (cf. Tableau 3.3) et pour les courants de 0.25, 0.5, 0.65, 0.85  $A \cdot cm^{-2}$

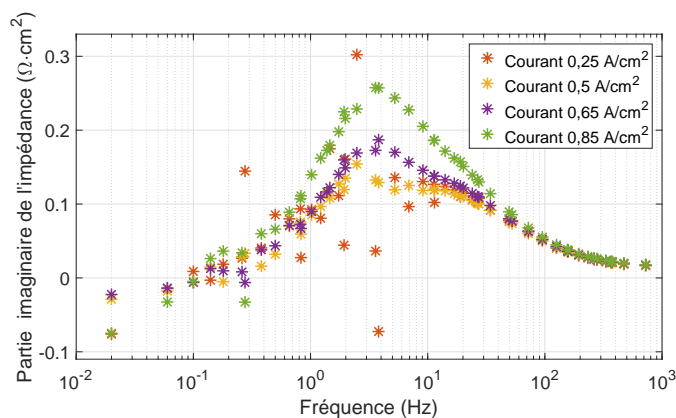
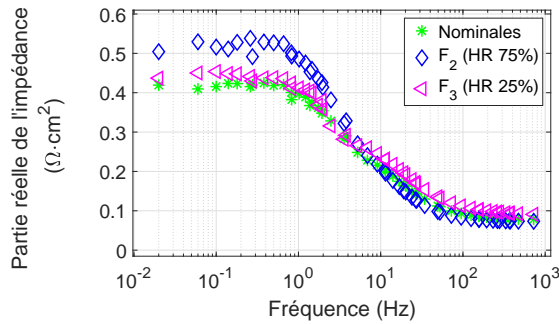
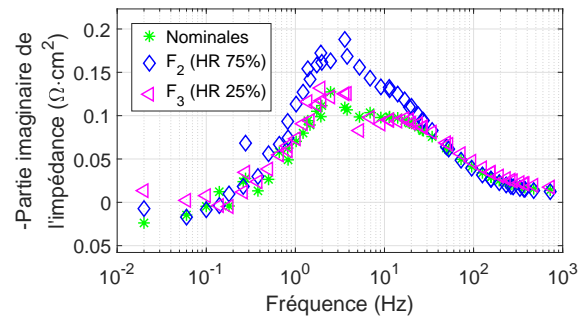


FIGURE 3.7 – Partie imaginaire du diagramme de Bode de l'impédance de la pile dans les conditions nominales de fonctionnement (cf. Tableau 3.3) et pour les courants de 0.25, 0.5, 0.65, 0.85  $A \cdot cm^{-2}$

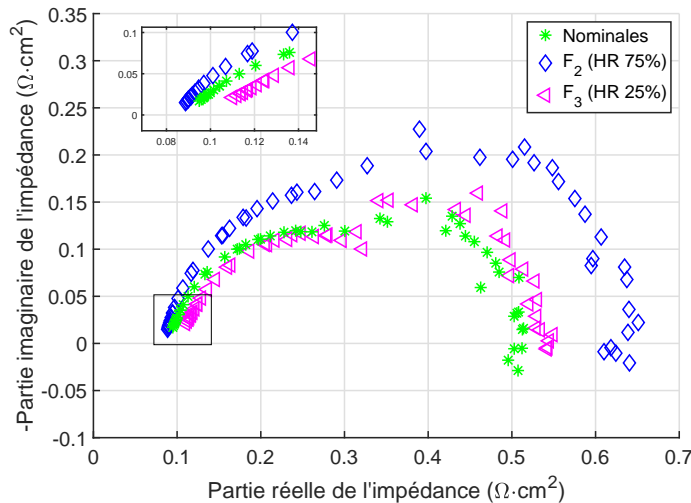
l'impédance pour différentes conditions d'humidité relative en entrée pile. La partie hautes fréquences encadrée sur le diagramme de Nyquist est zoomée dans l'encadré en haut à gauche de la figure 3.8(c). La résistance basses fréquences de l'impédance est minimale lors des conditions nominales et est maximale lors des essais à fortes humidités. En effet, les conditions noyantes augmentent de manière importante la résistance de diffusion du cœur de pile, ce qui se traduit par une résistance basses fréquences plus élevée. Les conditions asséchantes vont quant à elle augmenter la résistance de la membrane donc la résistance hautes fréquences mais ne vont pas modifier la résistance de diffusion. La résistance basses fréquences résultant de la somme de ces contributions s'en trouvera donc elle aussi augmentée. La pente aux hautes fréquences sur le diagramme de Nyquist dépend de l'humidité relative en entrée. Un défaut  $F_2$  ( $HR = 75\%$ ) conduit à une pente de  $70^\circ$  alors que cette pente vaut  $55^\circ$  en défaut  $F_3$  ( $HR = 25\%$ ).



(a) Diagramme de Bode de la partie réelle



(b) Diagramme de Bode de la partie imaginaire



(c) Diagramme de Nyquist

FIGURE 3.8 – Représentations de l'impédance de la pile pour différentes humidités relatives des gaz en entrée de pile  $0,5A \cdot \text{cm}^{-2}$

Sur les figures 3.9(a) et 3.9(b) sont tracés les diagrammes de Bode et de Nyquist de l'impédance pour les conditions nominales et le défaut  $F_1$ . On peut voir que l'impédance en défaut  $F_1$  est très proche de celle en conditions nominales pour des fréquences supérieures à  $5\text{Hz}$ . La pente de la tangente aux hautes fréquences sur le diagramme de Nyquist est cependant plus élevée en conditions  $F_1$  ( $T = 60^\circ\text{C}$ ) qu'en conditions nominales ( $67^\circ$  contre  $60^\circ$ ). La partie réelle de l'impédance à des fréquences plus basses est plus élevée en condition  $F_1$  ( $0,5\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) qu'en conditions nominales ( $0,4\Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

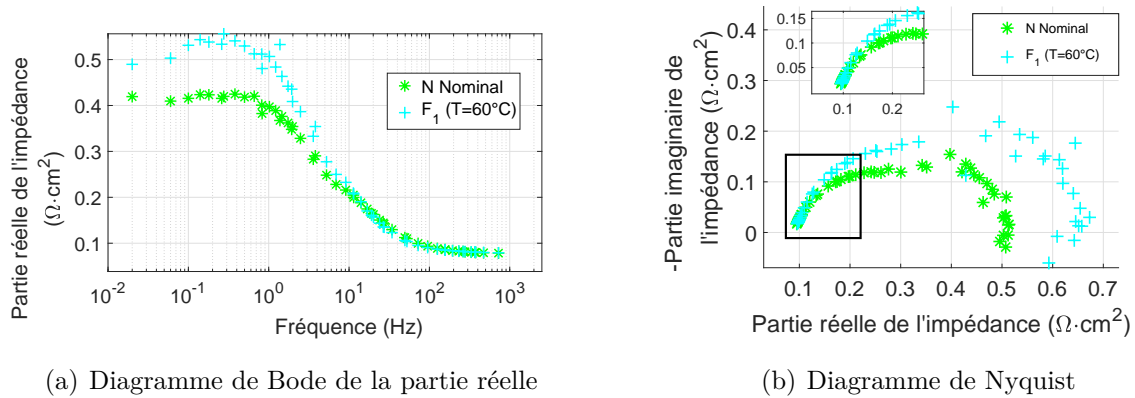


FIGURE 3.9 – Représentations de l'impédance de la pile pour les différentes températures à  $0,5\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

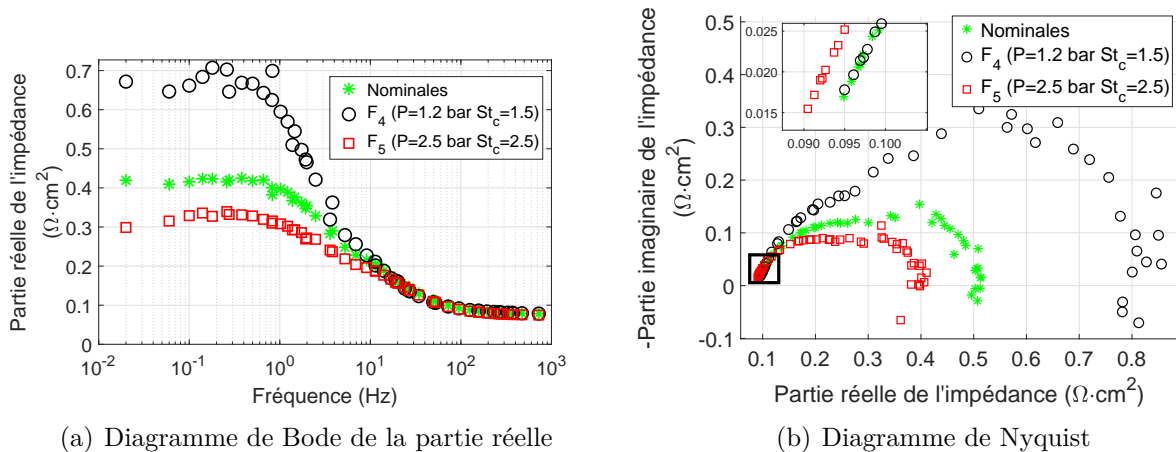


FIGURE 3.10 – Représentations de l'impédance de la pile pour différentes pressions partielles à  $0,5\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

Sur les figures 3.10(a) et 3.10(b) sont tracés les diagrammes de Nyquist et Bode de l'impédance pour les différentes conditions de pressions partielles. La modification des pressions



partielles a un impact très important sur les basses fréquences mais négligeables sur les hautes fréquences (supérieures à  $10Hz$ ), notamment sur la pente de la tangente aux fréquences du diagramme de Nyquist. Elle vaut  $65^\circ$  en condition  $F_4$  et  $62^\circ$  en condition  $F_5$  contre  $62^\circ$  en conditions nominales. Une augmentation des pressions partielles se traduit par une diminution de la résistance basses fréquences à  $0,3\Omega \cdot cm^2$  et une diminution des pressions partielles augmentent cette résistance à  $0,65\Omega \cdot cm^2$ .

### 3.1.5 Conclusion

La campagne expérimentale a permis de caractériser une pile à la fois dans ses conditions de fonctionnement nominal et dans des conditions représentatives de défauts. Ces mesures ont permis de mettre en évidence l'influence des conditions opératoires sur la réponse en tension de la pile ainsi que sur différents éléments de l'impédance, résumé dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 – Sensibilité des indicateurs du spectre d'impédance aux défauts

	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$F_5$
Résistance hautes fréquences	-	-	+	0	-
Résistance basses fréquences	++	++	+	+++	-
Pente hautes fréquences	+	+	-	0	0

On a caractérisé la pile en tension et en impédance pour différentes conditions opératoires. Notre démarche consiste maintenant à développer un modèle capable de simuler la réponse en tension et en impédance de la PEMFC pour différents courants et différentes conditions de fonctionnement.

## 3.2 Modèle MePHYSTO-FC

### 3.2.1 Généralité du modèle

Le CEA a développé depuis de nombreuses années une plateforme permettant de simuler la réponse de systèmes électrochimiques. Cette plateforme, appelée MUSES (Multi-scale Simulation of Electrochemical Systems) est présentée dans la figure 3.11. Elle comprend des modèles de générateurs électrochimiques (pile à combustible, électrolyseur et batterie) à différentes échelles (échelles de la double couche électrochimique, échelle agglomérat, échelle électrode, échelle cellule, échelle stack/pack, échelle système). Le modèle MePHYSTO-FC est utilisé dans cette étude puisqu'il permet d'estimer la tension et l'impédance de la pile pour différentes conditions opératoires.

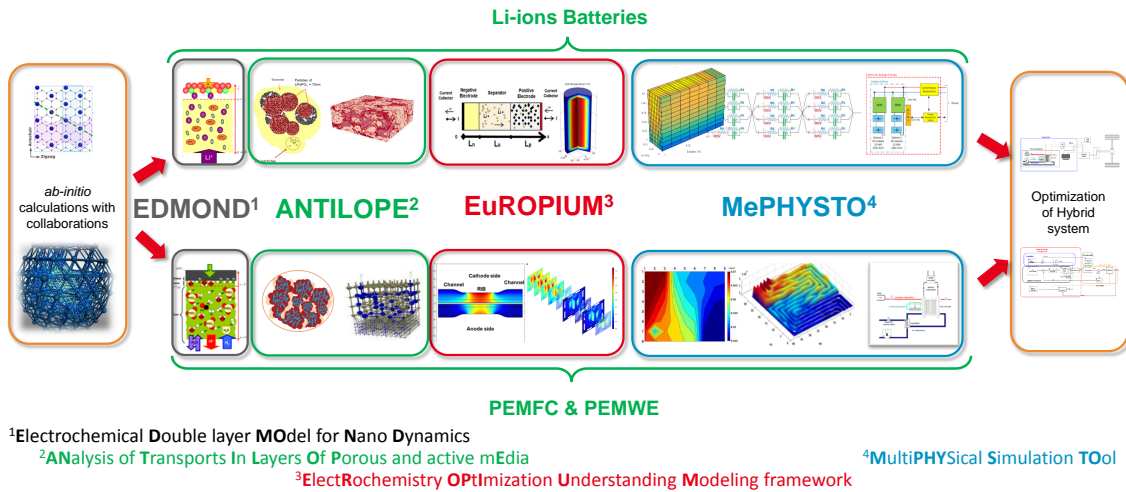


FIGURE 3.11 – Vue générale de la plateforme de modélisation MUSES

Le modèle exprime la tension  $U^e$  comme une fonction du courant  $I$ , de la température du circuit de refroidissement  $T$ , de l'humidité relative en entrée anode et cathode  $HR_a$  et  $HR_c$ , des pressions en entrée anode et cathode  $P_a$  et  $P_c$ , et des stœchiométries en entrée anode et cathode  $St_a$  et  $St_c$  (équation 3.1).

$$U^e = f(I, T, HR_a, P_a, St_a, HR_c, P_c, St_c) \quad (3.1)$$

### 3.2.2 Description du modèle MePHYSTO-FC

Décrit dans [110], le modèle MePHYSTO-FC (pour MultiPHYsical Simulation TOol - Fuel Cell) est un modèle multi-physique basé sur les lois physiques de transport des réactifs et des produits, de transfert de matière et de chaleur, et sur les lois électrochimiques. La pile est modélisée par une seule cellule équivalente de même composition que les cellules composants le stack. Le profil de température dû aux effets de bords est notamment négligé, toutes les cellules se comportent de manière identique, c'est à dire indépendamment de leur place dans le stack. Le flux dans le plan des plaques bipolaires est modélisé en deux dimensions, la surface est subdivisée en plusieurs mailles où les conditions locales sont calculées. Le flux perpendiculaire à ce plan est modélisé en 0D (pas de transport dans le plan dans la couche de diffusion et la couche active). Dans cette direction, aucun maillage n'est effectué, chaque élément (canal, couche de diffusion (GDL), membrane) est pris en compte par une seule maille dans cette direction transverse. Ainsi le modèle est considéré comme 2D+0D. Il peut être représenté sous forme d'un graphique dans la figure 3.12. Deux types de blocs y sont présents : les blocs R de transport (Résistance multiphysique) et les blocs C de bilan (Capacité multiphysique). Ils correspondent respectivement aux phénomènes de transfert (de chaleur, de matière) et aux phénomènes de bilan (d'énergie, de masse, d'enthalpie). Au niveau de la

membrane, la perméation des gaz  $N_2$  et  $H_2$  est considérée en parallèle des mécanismes de transport d'eau et de sorptions à l'interface.

Les modélisations de la réponse électrochimique et de la résistance de la membrane sont présentées plus en détail ci-dessous. En effet, elles vont être importantes pour la suite des travaux pour expliquer l'influence des conditions opératoires, du vieillissement et du courant sur les mesures d'impédance et de tension.

### 3.2.2.1 Réponse électrochimique

Le modèle MePHYSTO-FC ne prend en compte ni le transport, ni le bilan dans la couche active qui est considérée comme une interface. Les conditions limites entre la GDL et la membrane dans chaque électrode sont les conditions locales utilisées dans chaque maille pour le calcul de la réponse électrochimique. Cette réponse est basée sur une relation semi-empirique décrite dans les équations 3.2 et 3.7, issue d'une simplification de l'équation de Butler Volmer [4] et [111].

$$\begin{cases} I = \sum i \cdot s_m \\ U_{cell} = E_{rev} + \eta_{act} - R_{ohm} \cdot i \end{cases} \quad \text{dans chaque maille} \quad (3.2)$$

avec  $E_{rev}$  (V) le potentiel thermodynamique réversible (3.3),  $\eta_{act}$  (V) la surtension d'activation (3.7),  $R_{ohm}$  ( $\Omega \cdot m^2$ ) la résistance ohmique (somme de la résistance de la membrane défini en 3.2.2.2 et des résistances de contact),  $s_m$  la surface d'une maille et  $i$  ( $A \cdot m^{-2}$ ) la densité de courant local. Le modèle calcule les densités de courant local de façon à ce que la somme des courants locaux soient le courant global et de façon à respecter l'hypothèse d'une tension uniforme sur la cellule.

**Calcul de  $E_{rev}$**  Au repos, dans le cas où le système est en équilibre thermique, mécanique et chimique, la pile possède alors une tension égale à la tension réversible  $E_{rev}$ , définie dans l'équation 3.3 :

$$E_{rev} = \frac{\Delta G_{rev}}{nF} \quad (3.3)$$

avec  $n$  le nombre d'électrons échangés ( $n=2$ ),  $F$  la constante de Faraday (96 500C) et  $\Delta G$  l'énergie libre de la réaction

L'énergie libre  $G$  peut se calculer à partir de l'enthalpie  $H$ , de la température  $T$  et de l'entropie  $S$  selon l'équation 3.4 :

$$G = H - TS \quad (3.4)$$

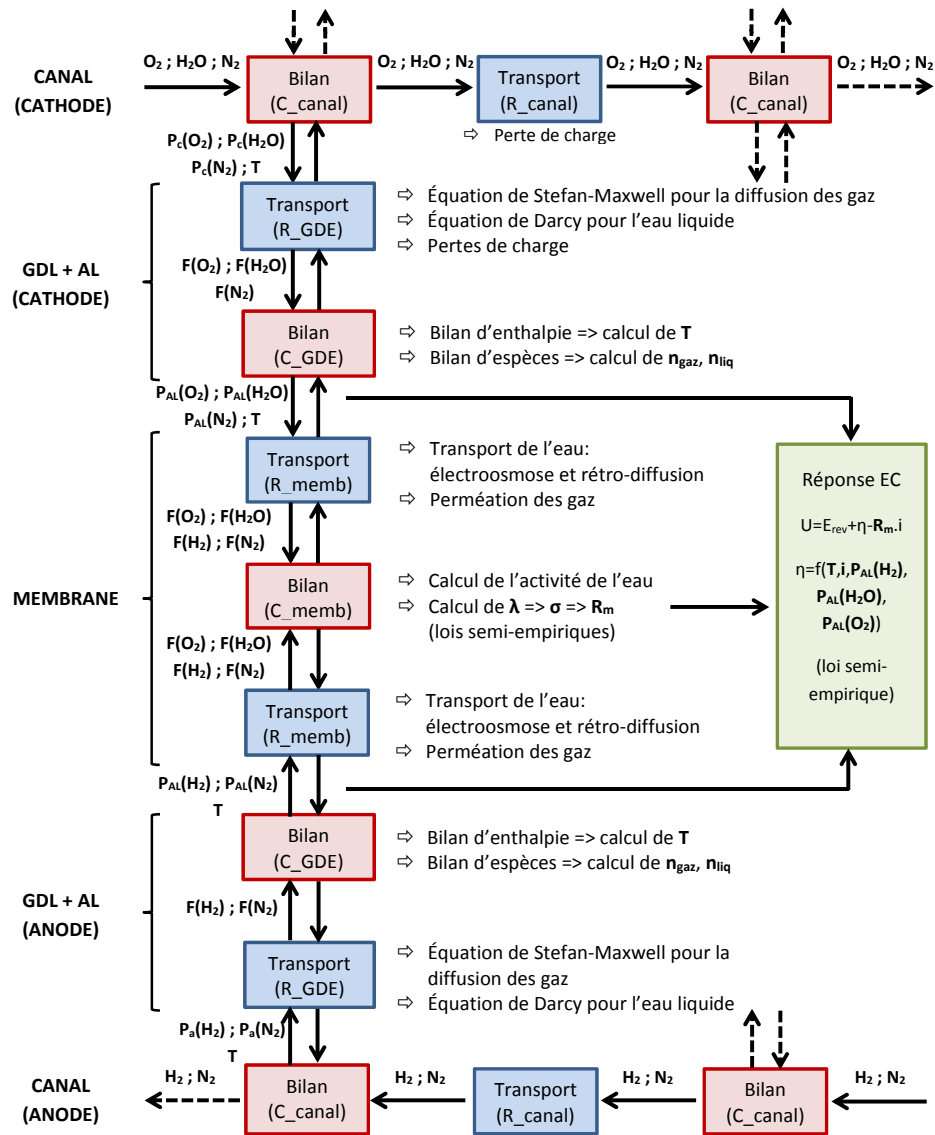


FIGURE 3.12 – Représentation du modèle MePHYSTO-FC, approche RC équivalent et phénomènes physiques pris en compte

L'enthalpie de réaction  $\Delta H$  dépend très peu de la température et de la pression, et l'entropie des espèces réactives  $\Delta S$  varie en fonction de la pression selon l'équation 3.5 :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right) = R \cdot \ln(P) \quad (3.5)$$

avec  $R$  la constante des gaz ( $8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

Le potentiel réversible peut alors être calculé par l'équation 3.6 :

$$E_{rev} = E_{rev}^0 + \frac{\Delta S_0}{nF} (T - T_0) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{P_{H_2}}{P_0} \left( \frac{P_{O_2}}{P_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (3.6)$$

avec :

$E_{rev}^0$  : le potentiel réversible dans l'état standard à  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  et  $P_0 = 1\text{atm}$ .

$\Delta S_0$  : l'entropie dans l'état standard

$T$  : la température (K)

$\frac{P_{H_2}}{P_0}$  : la pression partielle d'hydrogène côté anode / pression de référence

$\frac{P_{O_2}}{P_0}$  : la pression partielle d'oxygène côté anode / pression de référence

**Calcul de  $\eta_{act}$**  La surtension d'activation  $\eta_{act}$  (V) peut être calculé selon l'équation 3.7 :

$$\eta_{act} = \beta_1 + \beta_2 \cdot T + \beta_3 \cdot T \cdot \ln(i) + \beta_4 \cdot T \cdot \ln \left( \frac{P_{O_2}^*}{P^0} \right) + \beta_5 \cdot T \cdot \ln \left( \frac{P_{H_2}^*}{P^0} \right) + \beta_6 \cdot T \cdot \ln \left( \frac{P_{H_2O}^*}{P^0} \right) + \beta_7 \cdot \left( \frac{i}{\sigma} \right) \quad (3.7)$$

$P_k^*$  est la pression partielle de l'espèce  $k$  au niveau de la couche active (Pa),  $P^0$  est la pression standard (Pa),  $i$  est la densité de courant locale ( $A \cdot m^{-2}$ ),  $\sigma$  est la conductivité protonique de la couche active au niveau de l'électrode ( $S \cdot m^{-1}$ ) et  $\beta_k$  sont des coefficients semi-empiriques. Les coefficients  $\beta$  sont les coefficients qui décrivent la réponse électrochimique de l'électrode. Ils décrivent plus particulièrement le comportement du cœur de pile en fonction des différentes conditions locales (pressions partielles des gaz réactifs, vapeur d'eau, température...). Ils sont donc essentiels pour avoir un modèle qui puisse prédire le comportement en défaut d'une PEMFC. Étant semi-empiriques, ils doivent par conséquent être identifiés sur des mesures.

**Calcul de  $R_{ohm}$**  Le calcul de la résistance ohmique fait intervenir deux résistances :

$$R_{ohm} = R_m + R_e \quad (3.8)$$

avec  $R_e$  les résistances électroniques et  $R_m$  la résistance (protonique) de la membrane.

Les résistances électroniques sont calculées selon l'équation 3.9 :

$$R_e = Rc_a + Rc_c + \frac{ep_a(GDL)}{S \cdot \sigma_a(GDL)} + \frac{ep_c(GDL)}{S \cdot \sigma_c(GDL)} \quad (3.9)$$

où  $Rc_i$  sont les résistances de contact entre la GDL et l'électrode et  $ep_i(GDL)$  l'épaisseur des GDL (m) et  $\sigma_i(GDL)$  les conductivités électroniques des GDL ( $S \cdot m^{-1}$ ) et  $S$  la surface de la cellule ( $m^2$ ).

Le calcul de la résistance de la membrane est détaillé dans la partie ci-dessous.

### 3.2.2.2 Résistance de la membrane $R_m$

La membrane est constituée d'un bloc R-C-R dans l'épaisseur de la cellule avec une maille C pour le bilan de matière à l'intérieur de la membrane et deux mailles R pour le transport de matière vers l'anode et vers la cathode. La résistance de la membrane  $R_m$  ( $\Omega$ ) pour chaque maille est donnée par l'équation 3.10 :

$$R_m = \frac{e_m}{S \cdot \sigma(\lambda, T_m)} \quad (3.10)$$

avec  $e_m$  l'épaisseur de la membrane (m),  $S$  la surface de la maille ( $m^2$ ) et  $\sigma(\lambda, T)$  la conductivité protonique de la membrane  $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ . Cette dernière est une fonction de la température  $T_m$  de la membrane et du chargement en eau de la membrane  $\lambda$  calculé selon l'équation semi-empirique 3.11 (voir [111]) :

$$\sigma(\lambda, T) = (33,75 \cdot \lambda - 21,41) \cdot e^{-\frac{1268}{T}} \quad (3.11)$$

Le chargement en eau de la membrane est calculé par un bilan de masse sur l'eau selon l'équation 3.12 :

$$\lambda = \int \left( \frac{EW}{\rho_{sec}} \cdot \frac{1}{e_m \cdot S} \cdot (F_i^{diff} + F_{eo}) \right) dt \quad (3.12)$$

avec  $S$  la surface de la maille,  $\rho_{sec}$  la masse volumique de la membrane sèche,  $EW$  la masse équivalente de la membrane,  $e_m$  l'épaisseur de la membrane,  $F_i^{diff}$  le flux de diffusion vers l'anode ou la cathode et  $F_{eo}$  le flux d'électro-osmose entrant et sortant. Le flux d'eau est le résultat de la compétition entre la diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration et l'électro-osmose, dépendante du courant protonique traversant la membrane.

L'équation 3.13 permet de calculer le flux de diffusion pour la cathode ou pour l'anode  $F_i^{diff}$  :

$$\frac{F_i^{diff}}{S} = \frac{\rho_{sec}}{EW} \cdot D_\lambda(\lambda, T_m) \cdot \frac{(\lambda - \lambda_i)}{e_m} \quad (3.13)$$

avec  $\lambda_i$  la teneur en eau à l'interface membrane GDL et  $D_\lambda$  est le coefficient de diffusion

de l'eau dans la membrane donnée par l'équation semi-empirique 3.14 :

$$D_\lambda(T) = (6,707 \cdot 10^{-8}\lambda + 6,387 \cdot 10^{-7}) * e^{-\frac{2416}{T}} \quad (3.14)$$

Le flux d'électro-osmose  $F_{eo}$  est calculé à partir du courant 3.15 :

$$F_{eo} = \frac{a_{eo} \cdot I}{2F} \quad (3.15)$$

avec  $I$  le courant,  $F$  la constante de Faraday et  $a_{eo}$  le coefficient d'électro-osmose donné par l'équation 3.16 pour un chargement en eau plus grand que deux. Une correction linéaire est utilisée pour les chargements en eau inférieur jusqu'à s'annuler pour un chargement de 1.

$$a_{eo}(\lambda) = 1 + 0,028 \cdot \lambda + 0,0026 \cdot \lambda^2 \quad (3.16)$$

### 3.2.2.3 Spectroscopie d'impédance

Afin d'obtenir la spectroscopie d'impédance à partir du modèle, la capacité de double couche doit être prise en compte. Elle correspond à la capacité de la surface de l'AME. En effet, le courant traversant chaque électrode  $i(t)$  est la somme de deux courants calculé dans l'équation 3.17 :

$$i(t) = i_f(t) + C_{dc} \cdot \frac{dE(t)}{dt} \quad (3.17)$$

où  $E(t)$  est le potentiel de l'électrode concernée,  $C_{dc}$  est la capacité de double couche et  $i_f$  est le courant faradique concernant la demi-réaction.

La figure 3.13 montre un circuit électrique R-RC-RC, simplification des phénomènes mis en jeu dans le calcul de l'impédance d'une pile. Le modèle est capable de calculer la résistance  $R_{ohm}$  qui correspond à la résistance  $R_1$  sur le schéma. De même, il calcule les phénomènes de transport de matière et la résistance au transfert de charge responsable de  $R_2$ ,  $R_3$  et  $C_3$ . Il n'est cependant pas capable de calculer la capacité  $C_2$  correspondant à la capacité de double couche. La capacité de double couche est considérée constante et vient introduire un délai entre la dynamique du courant local et celle de la tension. Ne pouvant être déterminée de manière théorique, sa valeur sera ajusté avec les mesures.

Le modèle permet alors d'obtenir la SIE, en utilisant le courant  $I(t)$  comme une sinusoïde de fréquence  $f$  et de moyenne  $I$ . On obtient donc une tension  $U$  sinusoïdale de même fréquence. On simule pendant un nombre de sinusoïdes  $n$  avec un pas de temps permettant d'obtenir un nombre de points par sinusoïde  $m$ . Il est alors possible d'extraire des signaux  $U(t)$  et  $I(t)$  les vecteurs  $U_j, j = 0 : nm - 1$  et  $I_j, j = 0 : nm - 1$ . L'algorithme de transformation de Fourier rapide permet alors d'obtenir la transformée de Fourier discrète  $K_j$  et  $L_j$  respectivement des signaux  $U_j$  et  $I_j$ .

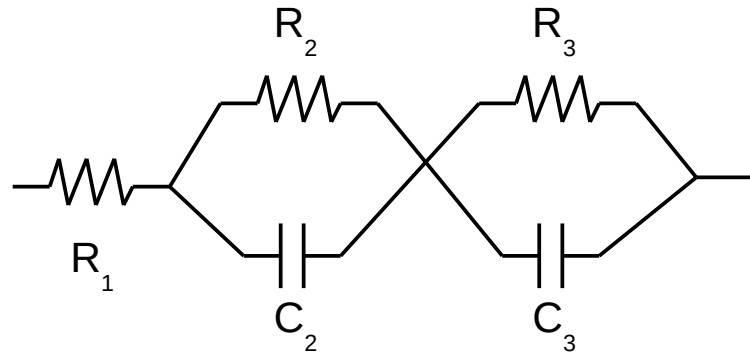


FIGURE 3.13 – Circuit équivalent électrique R-RC-RC

L'impédance s'obtient alors en prenant le  $m$ -ième élément de la transformée de Fourier discrète selon l'équation 3.18 :

$$\underline{Z} = \frac{K_m}{L_m} \quad (3.18)$$

On peut ainsi écrire l'équation 3.19 suivante qui permet par l'utilisation du modèle d'obtenir l'impédance estimée en fonction de la fréquence  $f$ , du courant  $I$  et des conditions opératoires.

$$\underline{Z}(f) = g(f, I, T, HR_a, P_a, St_a, HR_c, P_c, St_a) \quad (3.19)$$

### 3.2.3 Conclusion

Le modèle utilisé dans cette étude est un modèle de connaissance permettant de déterminer la tension et l'impédance à partir des conditions opératoires. Le nombre de mailles, la capacité de double couche et les paramètres  $\beta$  ont besoin d'être estimés par des essais expérimentaux. Tous ces aspects sont abordés dans les paragraphes ci-dessous.

## 3.3 Ajustement et validation du modèle

### 3.3.1 Ajustement du nombre de mailles

Pour simuler le modèle avec une bonne précision, il est nécessaire d'ajuster le nombre de mailles utilisées dans le modèle. C'est un compromis entre le temps de calcul et la précision des résultats. Le modèle est maillé dans deux directions :

- celle des canaux d'approvisionnement en gaz, appelé  $\vec{e}_x$ ,
- celle du circuit de refroidissement, appelé  $\vec{e}_y$ .

Les canaux sont considérés comme droits et non comme des canaux serpentins, il y a donc des dépendances découplées au niveau de maillage. Dans une direction, il y a un gradient de



pression partielle des gaz et dans l'autre, un gradient de température créé par le refroidissement perpendiculaire au niveau des plaques. L'augmentation du nombre de mailles augmente la complexité du calcul et son temps d'exécution. Il est donc nécessaire de trouver le nombre adéquat de mailles pour décrire précisément le comportement de la pile sans augmenter le temps de calcul. Pour simplifier, on ne considèrera qu'une seule maille dans la direction du refroidissement ce qui implique de considérer une température uniforme dans le canal de refroidissement. L'utilisation du modèle est macroscopique et ne nécessite pas de calculer les hétérogénéités locales à l'intérieur du cœur de pile, ce qui justifie cette simplification.

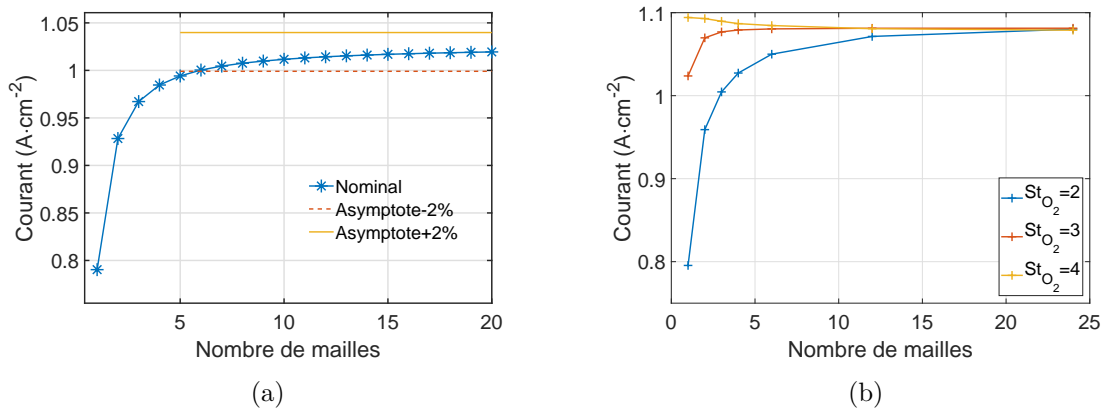


FIGURE 3.14 – Influence du nombre de mailles selon la direction  $\vec{e}_x$  sur le courant estimé par le modèle pour une tension de 0,5V, (a) en conditions nominales, (b) pour différentes stœchiométries cathodiques

La figure 3.14(a) montre l'influence du nombre de mailles sur le courant associé à une tension de 0,5V en conditions nominales. Le courant estimé est croissant et converge vers une valeur limite après environ 10 mailles. Pour comprendre ce phénomène, on trace sur la figure 3.14(b), une évolution du courant prédit par le modèle en fonction du nombre de mailles pour les stœchiométries 2, 3 et 4 (pour des tensions de 0,6; 0,620 et 0,623V). Le nombre de mailles nécessaire pour obtenir une bonne précision est plus faible en augmentant la stœchiométrie, 5 mailles suffisent pour une stœchiométrie cathodique de 4. Le gradient de pression partielle à l'intérieur de la cellule est mieux décrit en augmentant le nombre de mailles. Plus la stœchiométrie est faible, plus le gradient est important et plus il est nécessaire d'avoir de mailles pour obtenir une réponse adéquate.

La figure 3.15 montrent les pressions partielles en O<sub>2</sub> estimées par le modèle en fonction de la position dans le canal en conditions nominales (stœchiométrie de 1,5) et un courant fixe de 0,5A · cm<sup>-2</sup> calculées pour différents nombres de mailles. L'abscisse 0 correspond à l'entrée et l'abscisse 1 correspond à la sortie du canal. On observe que la pression partielle en sortie de pile (abscisse de 1) est toujours de 0,08bar. Ceci s'explique car le nombre de mailles n'influence pas la quantité d'oxygène consommée ou d'eau produite puisque le courant est

fixé et indépendant du nombre de mailles.

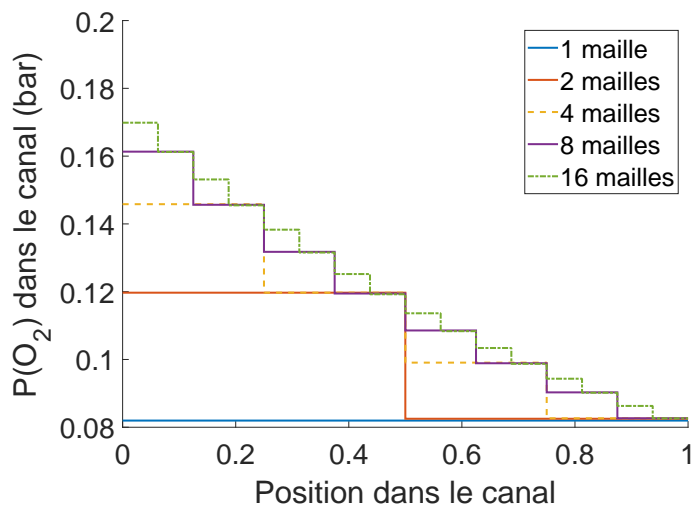


FIGURE 3.15 – Évolution spatiale de la pression partielle d’oxygène dans le canal, estimée par le modèle pour différents nombres de mailles à un courant fixe de  $0,5A \cdot cm^{-2}$

Ne considérer qu’une seule maille dans le modèle revient ainsi à considérer une pression partielle dans l’ensemble de la cellule égale à la pression partielle en sortie (0,08 bar). Plus le maillage augmente, plus la pression partielle estimée augmente en début de canal passant de 0,08 bar en ne considérant qu’une maille à 0,17 bar en calculant sur 16 mailles. Augmenter le nombre de maille permet de mieux décrire la forme réelle de la baisse de pression partielle, améliorant les précisions des sorties du modèle. Cela explique la forme croissante des courbes 3.14(a) et 3.14(b). La forme décroissante de la courbe de la figure 3.14(b) pour une stœchiométrie de 4 peut alors s’expliquer ainsi : la forte stœchiométrie implique une pression partielle dans le canal, donc dans le cœur de pile, presque constante et l’évolution du courant en fonction du nombre de mailles fait intervenir des éléments du second ordre tel que l’assèchement de la membrane par le débit d’air. On retrouve quand même une convergence dans un nombre de mailles inférieur à 5.

Au vu de l’étude de sensibilité présentée ici, on choisira un nombre de mailles de 8, compromis choisi entre l’augmentation de la complexité de calcul et la précision de la réponse du modèle.

### 3.3.2 Ajustement de la capacité de double couche

La capacité double couche est une constante du modèle qu’il convient d’ajuster. Il est possible d’observer sur la figure 3.16 l’influence de la valeur de la capacité double couche sur l’impédance calculée par le modèle pour des capacités de double couche de 1; 100; 300; 1000 et 3000  $F \cdot m^{-2}$ . On observe que la partie réelle de l’impédance est d’environ  $0,25\Omega \cdot cm^2$  pour une fréquence comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^0$  Hz. Elle diminue ensuite pour atteindre  $0,185\Omega \cdot cm^2$

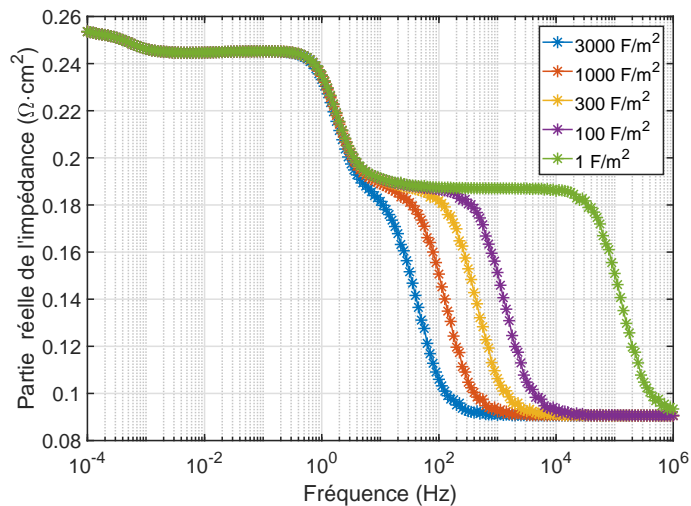


FIGURE 3.16 – Partie réelle de l’impédance dans le plan de Bode, en conditions nominales et pour un courant de  $0,5A \cdot cm^{-2}$ , mesure expérimentale à gauche et sensibilité à la capacité de double couche calculée par le modèle à droite

à 3 Hz. La partie réelle de l’impédance reste ensuite constante sur une plage de fréquence qui dépend de la capacité de double couche. Cette plage de fréquence est par exemple de  $[3; 20000]$  Hz pour  $1F \cdot m^2$  mais uniquement de  $[3; 20]$  Hz pour  $1000F \cdot m^2$ . La partie réelle de l’impédance diminue ensuite jusqu’à  $0,09\Omega \cdot cm^2$ . Pour obtenir la chute de la résistance de  $0,185\Omega \cdot cm^2$  à  $0,09\Omega \cdot cm^2$  à la fréquence correspondant aux données expérimentales (figure 3.6), il convient d’avoir une capacité de double couche proche des  $3000F \cdot m^{-2}$ . Cette valeur de capacité est à comparer à la littérature. Liu et al. [112] obtiennent ainsi une capacité double couche beaucoup plus faible (ordre de grandeur de  $1F \cdot m^{-2}$ . Ils différencient cependant la capacité de double couche avec la pseudo-capacitance qui est celle observée sur les diagrammes d’impédance. La pseudo-capacitance qu’ils estiment est proche de  $1300F \cdot m^{-2}$ .

### 3.3.3 Identification des paramètres $\beta$ du modèle

Bien qu’il soit principalement basé sur des équations physiques, le modèle MePhysto-FC a des paramètres qui doivent être identifiés sur des résultats expérimentaux. En particulier, les paramètres de la réponse électrochimique  $\beta$  de la couche active, présents dans l’équation 3.7, sont des paramètres semi-empiriques qui doivent être calés sur chaque nouvelle composition de couche active (type de catalyseur, propriétés du milieu poreux, taux de chargement du ionomère,...).

Pour identifier ces coefficients, on se base sur les courbes de polarisation présentées précédemment dans la figure 3.4 et utilise une régression linéaire itérative représentée en figure 3.17.

Un jeu de paramètre  $\beta$  initial et les données des conditions opératoires globales (courant,

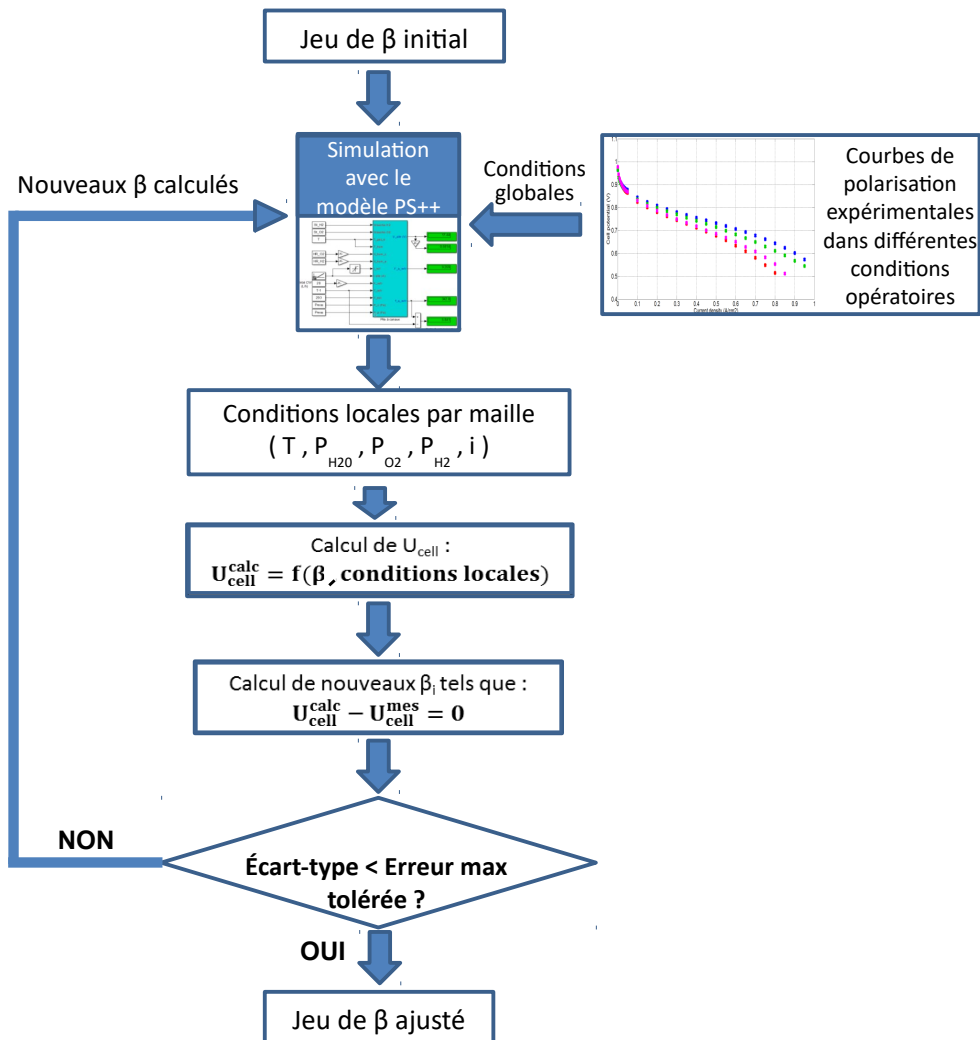


FIGURE 3.17 – Algorithme itératif de calage des paramètres  $\beta$  extrait de la thèse de Robin [3]

température, pression, etc.) permettent de simuler dans chaque maille les conditions locales de températures, pressions partielles et densité de courant. Il est ainsi possible de calculer les variables locales  $(T, T \cdot \ln(i), T \cdot \ln(\frac{P_{O_2}}{P^0}), T \cdot \ln(\frac{P_{H_2}}{P^0}), T \cdot \ln(\frac{P_{H_2O}}{P^0}), \frac{i}{\sigma})$  qui apparaissent dans l'équation 3.7 pour calculer  $\eta_{act}$  et donc la tension  $U_{cell}^{calc}$ . La tension  $U$  estimé est une combinaison pseudo-linéaire des paramètres  $\beta$  et des variables locales mentionnées ci-dessus. Il est alors possible de calculer un nouveau jeu de paramètres  $\beta$  qui minimise l'écart entre la tension estimée et la tension obtenue expérimentalement. Plusieurs itérations peuvent être nécessaires pour améliorer la précision du résultat puisque les variables locales dépendent elles-aussi des coefficients  $\beta$ , l'équation 3.7 étant pseudo-linéaire. De plus, des bornes sont fixées afin de respecter le sens physique de chaque coefficient  $\beta$  [110].

Pour identifier ces coefficients, il est nécessaire d'utiliser les différentes courbes de polarisation à différentes conditions opératoires. Le résultat de l'ajustement des coefficients  $\beta_i$  par rapport à l'essai réalisé est résumé dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6 – Résultats du calage des coefficients  $\beta$

Coefficient	Bornes	Valeur ajustée
$\beta_1$	$[-10; 0]$	-1,2252
$\beta_2$	$[0; 1e^{-2}]$	0,0032
$\beta_3$	$[-1e^{-2}; 0]$	-0,1349
$\beta_4$	$[0; 1e^{-2}]$	0,0642
$\beta_5$	$[0; 1e^{-2}]$	0
$\beta_6$	$[-1e^{-2}; 0]$	-0,0315
$\beta_7$	$[-1e^{-2}; 0]$	-0,0072

Sur les figures 3.18 et 3.19 sont tracées respectivement l'évolution des paramètres  $\beta$  et de l'erreur quadratique moyenne pendant les différentes itérations de l'algorithme. La technique utilisée permet de garantir que les coefficients  $\beta$  obtenus sont dans un minimum local mais ne permet pas de garantir un maximum global. Trois jeux de  $\beta$  initiaux sont utilisés, ils correspondent à un calage précédent sur trois piles de technologie similaire. Les jeux de paramètres  $\beta$  obtenus convergent vers le même jeu de  $\beta$  final, indépendamment du jeu de  $\beta$  initial.

L'erreur quadratique moyenne converge vers  $8mV$  par cellule environ avec une erreur maximale sur les essais expérimentaux de  $30mV$ . Cette erreur est similaire à celles obtenues lors de travaux antérieurs.

La différence entre l'erreur moyenne d'environ  $8mV$  et l'erreur maximale de  $30mV$  montre que le modèle présente une erreur très forte dans certaines conditions de fonctionnement. Pour déterminer ces conditions, il est possible de calculer les erreurs moyenne et maximale obtenues pour chaque condition opératoire, les résultats sont donnés en tableau 3.7.

On peut notamment voir que l'erreur maximale vient de la condition de défaut  $F_1$  (tem-

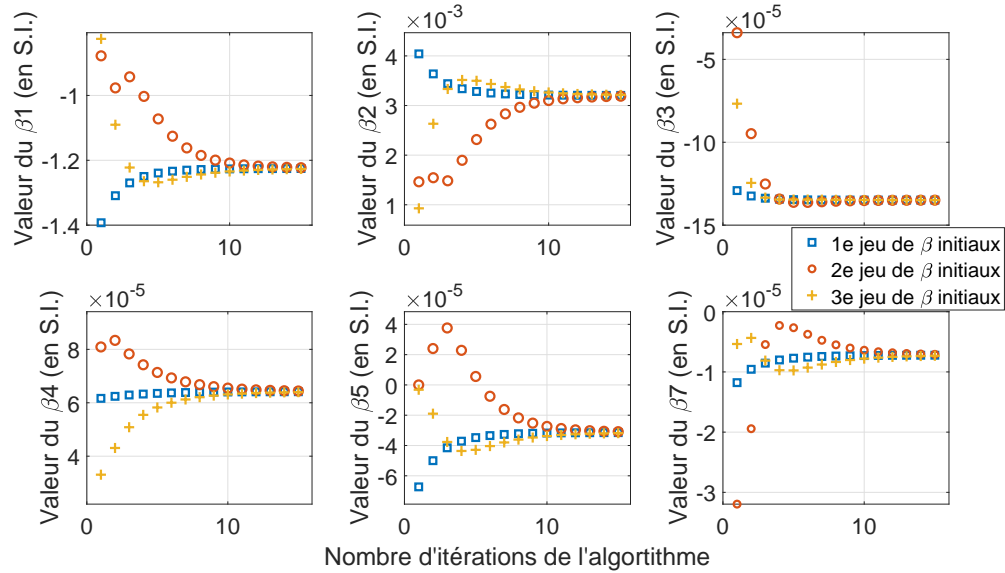
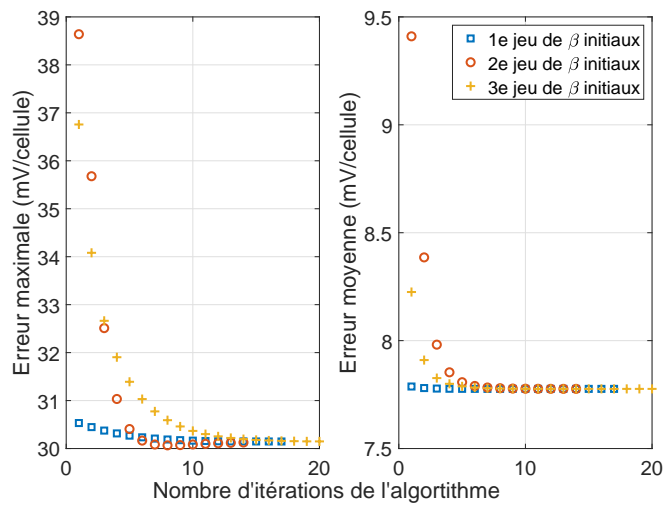
FIGURE 3.18 – Évolution des paramètres  $\beta$  pendant l'algorithme de calage

FIGURE 3.19 – Évolution des erreurs moyenne et maximale pendant l'algorithme de calage

Tableau 3.7 – Erreur moyenne et maximale en fonction des conditions opératoires

Condition	Erreur absolue moyenne par cellule (mV)	Erreur absolue maximale (mV)
Nominal	9,3	15,4
$F_1$	19,4	30
$F_2$	7,3	11,4
$F_3$	4,8	8,7
$F_4$	5,5	9,1
$F_5$	6,9	11,1

pérature de  $60^{\circ}C$ ). Le défaut  $F_1$  mis à part, l'erreur maximale du modèle est de  $15,4 mV$  soit environ la moitié de celle du défaut  $F_1$ .

### 3.3.4 Validation du modèle

#### 3.3.4.1 Courbe de polarisation

Une fois les paramètres  $\beta$  estimés, on peut tracer les courbes de polarisation dans les différentes conditions de défauts. Sur la figure 3.20 sont tracées les courbes de polarisation correspondant aux conditions nominales,  $F_4$  et  $F_5$ . Les courbes de polarisations expérimentales et calculées sont proches. Cependant aux hautes densité de courant, le modèle perd en précision. Les hypothèses prises dans le modèle (pas de diffusion dans la couche active) sont responsables de cet écart.

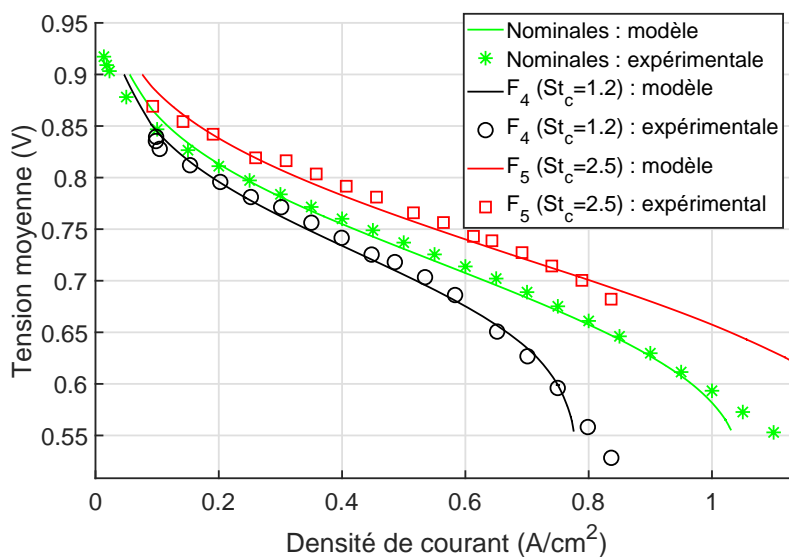


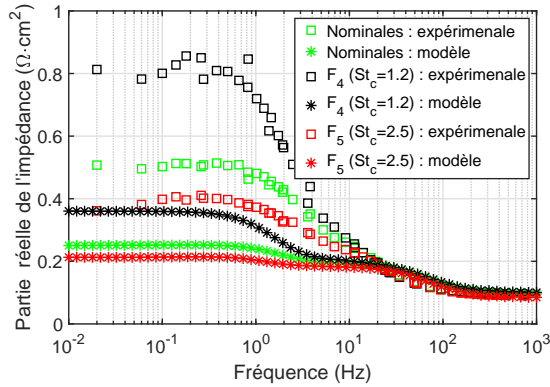
FIGURE 3.20 – Courbes de polarisation en conditions nominales,  $F_4$  et  $F_5$ , estimées par le modèle et obtenues sur banc d'essai

#### 3.3.4.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

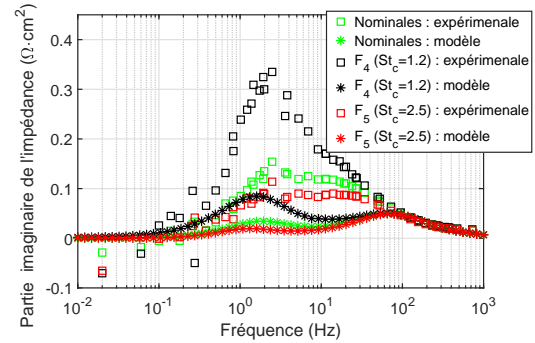
Une étude est maintenant réalisée pour étudier la réponse du modèle en spectroscopie et la comparer aux mesures.

Les diagrammes de Bode des figures 3.21(a) et 3.21(b) et le diagramme de Nyquist de la figure 3.21(c) sont obtenus. Ils comparent l'impédance obtenue par le modèle et celle obtenue sur banc d'essai, pour un courant de  $0,5 A \cdot cm^{-2}$  et pour les conditions nominales, et les défauts opératoires  $F_4$  et  $F_5$ . Les tendances du modèle et de l'expérience sont identiques. Les phénomènes conduisent bien à l'apparition de deux boucles capacitives avec un phénomène ayant lieu proche de  $1 Hz$  et l'autre proche de  $100 Hz$  (figure 3.21(b)). Cependant un réel

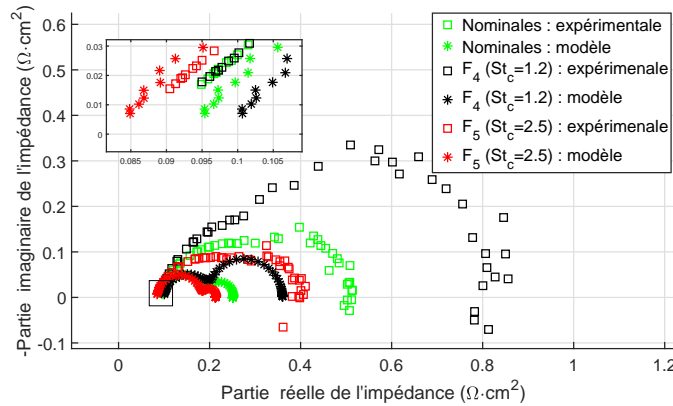
décalage existe entre les valeurs estimées et mesurées. La partie réelle de l'impédance à  $0,1\text{Hz}$  en condition  $F_4$  est mesurée  $0,8\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  mais est estimée à  $0,4\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  par le modèle. De même, la partie imaginaire de l'impédance atteint  $-0,35\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  expérimentalement quand elle est de  $-0,1\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  d'après le modèle.



(a) Diagramme de Bode de la partie réelle



(b) Diagramme de Bode de la partie imaginaire



(c) Diagramme de Nyquist

FIGURE 3.21 – Comparaison des diagrammes d'impédance expérimentaux et simulés, à  $0,5\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  et pour les conditions nominales, et les défauts  $F_4$  et  $F_5$

Les valeurs hautes fréquences expérimentales et estimées sont cependant proches. On trace sur la figure 3.22 la résistance hautes fréquences obtenue sur le banc d'essai en fonction de celle obtenue par le modèle pour des courants de  $0.25$ ,  $0.5$  et  $0.65\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  et pour l'ensemble des conditions de fonctionnement (nominales et défauts). On trace les résistances estimées et mesurées dans des couleurs différentes pour chaque condition. On peut voir que la correspondance entre le modèle et l'expérimental est correcte ; la résistance réelle étant comprise dans une plage de 15% de la résistance estimée. De plus, les points nominaux sont éloignés des points de défauts donc la valeur de la résistance hautes fréquences peut servir pour le diagnostic.



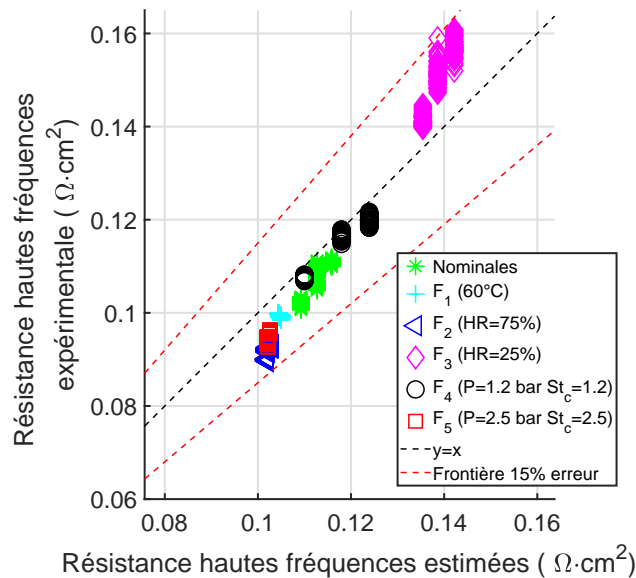


FIGURE 3.22 – Résistance hautes fréquences expérimentale en fonction de la résistance hautes fréquences obtenue par le modèle pour les conditions de fonctionnement nominales et les conditions de défaut pour des courants de 0.25, 0.5 et 0.65  $A \cdot cm^{-2}$

### 3.3.5 Discussion sur le calage

Pour pouvoir interpréter la différence entre les spectroscopies d'impédances du modèle et expérimentales, on s'intéresse à l'écart entre les résistances basses fréquences<sup>2</sup> calculées par le modèle et obtenues expérimentalement. Pour avoir une valeur de référence, on va utiliser la résistance de polarisation<sup>3</sup> puisque ces deux résistances peuvent être corrélées (Chandesris et al. [113]).

L'évolution des différentes résistances en fonction de la densité de courant est tracée dans la figure 3.23. Les courbes de polarisation peuvent être effectuées dans deux modes de fonctionnement différent : à débit et à stœchiométrie fixe. Une courbe de polarisation à stœchiométrie fixe consiste en la variation du débit des gaz des réactifs afin d'avoir une proportionnalité constante entre le débit des gaz et le courant. Dans le cas d'un débit fixe la stœchiométrie change donc en fonction du courant.

Les courbes de résistance de polarisation du modèle et expérimentale à stœchiométrie fixe sont proches. De plus, les trois zones correspondant aux résistances d'activation (courant inférieur à 0,2  $A \cdot cm^{-2}$ ), linéaire (courant compris entre 0,2 et 1  $A \cdot cm^{-2}$ ), et de diffusion (courant supérieur à 1  $A \cdot cm^{-2}$ ) peuvent être observées. La résistance de polarisation est presque constante sur l'ensemble de la zone linéaire.

Des courbes de polarisation à débit constant sont ensuite estimées par le modèle. La

2. Résistance basses fréquences : partie réelle de l'impédance aux basses fréquences (environ 0,01 Hz correspondant à l'intersection avec l'axe des abscisses)

3. Résistance de polarisation : pente de la courbe de polarisation

méthode pour les réaliser est la suivante : des densités de courant allant de  $0,1 A \cdot cm^{-2}$  (correspond au débit de gaz minimal) à  $1,1 A \cdot cm^2$  sont considérées. Pour chaque densité de courant et débit fixe associé, des courbes de polarisation partielles dans un intervalle de plus ou moins 10% sont effectuées. La résistance de polarisation à débit fixe est ensuite calculée sur cet intervalle. La comparaison des deux courbes estimées par le modèle fait bien apparaître une résistance plus importante à débit constant.

Sur ce même graphique sont présents les résistances basses fréquences ( $0,1 Hz$  correspondant à l'intersection avec l'axe des abscisses voir figure 3.6) de la SIE du modèle et expérimentale. La résistance basses fréquences du modèle correspond bien aux résistances de polarisation du modèle et expérimentale. Seule la résistance basses fréquences expérimentale est différente des autres résistances.

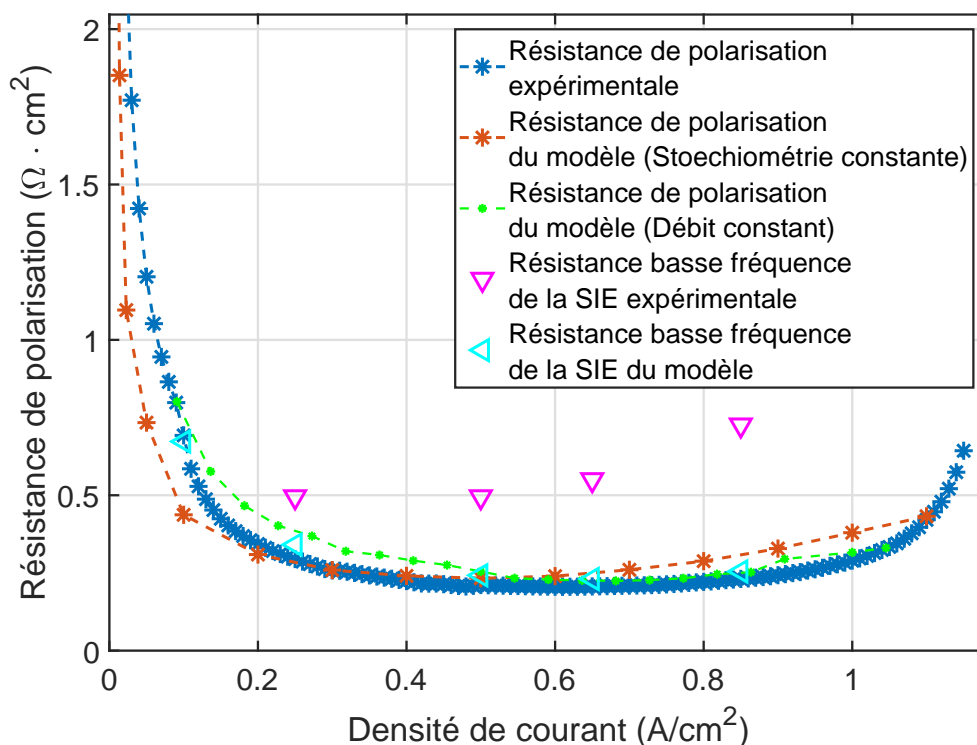


FIGURE 3.23 – Comparaison des différentes résistances

Chandesris et al. [113] expliquent l'écart entre les valeurs de résistance de polarisation et de résistance basses fréquences. Lors de la SIE, le débit est maintenu comme constant alors que pendant une courbe de polarisation, la stoechiométrie est maintenue constante. Cet écart devrait être nul si les courbes de polarisation sont effectuées à débit constant. Lors du test modèle, on observe en effet ce phénomène. Lors du test expérimental à stoechiométrie fixe, la résistance de polarisation est environ la même que la résistance modèle à débit fixe. On a montré que le modèle était bon pour estimer la courbe de polarisation on peut donc considérer

que la résistance expérimentale à débit fixe devrait être au même niveau. On observe que la résistance basses fréquences est très supérieure. Il y a donc un phénomène qui n'est pas pris en compte ou il y a un problème dans l'expérimental.

L'écart entre la spectroscopie d'impédance expérimentale et celle du modèle dans les basses fréquences peut aussi s'expliquer par la présence d'une boucle inductive aux basses fréquences. La SIE expérimentale ne pouvant descendre que difficilement en dessous de  $0,01\text{ Hz}$  (correspondant à un temps d'acquisition de l'ordre de 15 minutes), la boucle inductive n'est donc pas entièrement visible sur les données expérimentales. La résistance basses fréquences est ainsi plus basse que la résistance correspondant à l'intersection avec l'axe des abscisses. Antoine et al. [114] ainsi que Bultel et al. [115] expliquent cette boucle inductive par un mécanisme réactionnel de réduction de l'oxygène en plusieurs étapes, avec création d'intermédiaires réactionnels :  $O_2H_{ads}$  et  $OH_{ads}$ . Roy et al. [116] ont aussi étudié cette hypothèse ainsi qu'une seconde basée sur un mécanisme d'oxydation du platine (formation de  $PtO$ ). Les deux modèles obtenus sont capables de reproduire la boucle inductive basses fréquences.

### 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, une campagne expérimentale permettant de caractériser la pile à la fois dans ses conditions de fonctionnement nominal et dans des conditions représentatives de défauts de fonctionnement a été présentée. Ces mesures ont permis de mettre en évidence l'influence des conditions opératoires sur la réponse en tension de la pile ainsi que sur son impédance.

Dans un second temps, le modèle MePHYSTO-FC développé au CEA a été présenté puis confronté avec les mesures expérimentales. Une détermination des paramètres constants du modèle a été effectuée et il a été montré que le modèle estime correctement la tension avec une erreur moyenne de  $8mV$ . Le modèle est de plus capable d'estimer l'impédance aux hautes fréquences en fonction des conditions opératoires.

Cependant, le modèle présente une erreur plus importante (jusqu'à  $30mV$ ) dans le cas où la température de fonctionnement varie des conditions nominales. Il conviendrait de comprendre les phénomènes physiques responsable de cet écart et de les intégrer au modèle pour améliorer la précision de l'estimation de la tension. De plus, le modèle présente des difficultés pour estimer l'impédance de la pile à des fréquences autres que les hautes fréquences. Une meilleure prise en compte des phénomènes liés à la dynamique de la pile devrait permettre de pouvoir estimer l'impédance sur une plus grande plage de fréquences.

Cela confirme qu'il est possible d'utiliser ce modèle dans un objectif de diagnostic. L'approche de diagnostic utilisant le modèle et les mesures de tension et de résistance hautes fréquences fait l'objet du chapitre suivant.

# Chapitre 4

## Développement et validation d'un outil de diagnostic des conditions opératoires anormales

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Principe de la méthode de diagnostic</b>	<b>80</b>
4.1.1	Sensibilité de la tension et de la résistance hautes fréquences par rapport à des variations de courant	80
4.1.2	Principe de développement de l'outil de diagnostic	82
<b>4.2</b>	<b>Données expérimentales</b>	<b>83</b>
<b>4.3</b>	<b>Génération des résidus et détectabilité des défauts</b>	<b>84</b>
4.3.1	Génération du résidu à partir de la tension	84
4.3.2	Génération du résidu à partir de la résistance hautes fréquences	85
<b>4.4</b>	<b>Développement de la méthode de détection et évaluation des performances</b>	<b>87</b>
4.4.1	Performances de détection obtenues par le résidu basé sur la tension	87
4.4.2	Performances de détection obtenues par le résidu basé sur la résistance hautes fréquences	90
4.4.3	Choix des seuils	91
4.4.4	Détection par l'utilisation conjointe des deux résidus	91
<b>4.5</b>	<b>Isolation des défauts</b>	<b>93</b>
4.5.1	Détermination de l'approche d'isolation	93
4.5.2	Données d'apprentissage	94
4.5.3	Résultat, validation expérimentale	96
4.5.4	Conclusion	99
<b>4.6</b>	<b>Diagnostic en conditions opératoires dynamiques</b>	<b>99</b>
<b>4.7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>102</b>

---

Le chapitre précédent a permis de définir les conditions opératoires en défauts ( $T$ ,  $HR$ ,  $P$  et  $St$ ).

Deux variables observables et affectées par ces défauts ont été sélectionnées : la tension et la partie réelle de l'impédance hautes fréquences appelée résistance hautes fréquences. Un modèle de bon fonctionnement qui permet d'estimer ces variables a aussi été validé. En s'appuyant sur ces résultats, on peut maintenant développer une approche de diagnostic qui permet de détecter et d'isoler ces défauts. L'objectif de ce chapitre est de présenter cette approche ainsi que les résultats obtenus en laboratoire.

On abordera d'abord la méthode puis les mesures expérimentales utilisées seront présentées. On montrera comment sont formés les résidus qui donnent la différence entre les sorties du modèle et les mesures obtenues sur la pile. Ensuite les seuils de détection à appliquer sur les résidus et la performance de la détection seront présentés. Pour finir, l'isolation des défauts sera obtenue.

## 4.1 Principe de la méthode de diagnostic

### 4.1.1 Sensibilité de la tension et de la résistance hautes fréquences par rapport à des variations de courant

Dans une application automobile, le courant fourni par la pile est imposé par la demande en puissance de l'utilisateur et évolue de manière dynamique. Il agit comme une perturbation sur les variables tension et résistance hautes fréquences. On étudie la sensibilité de ces variables pour des variations de courant et celle par rapport aux défauts.

#### 4.1.1.1 Évolution de la tension avec les conditions de fonctionnement et avec le courant

Pour vérifier que la tension est grandement modifiée à la fois par le courant et par les conditions opératoires, on trace les courbes de polarisation (figure 4.1). Le courant est compris entre  $0,1$  et  $0,85 A \cdot cm^{-2}$  avec un pas de  $0,05 A \cdot cm^{-2}$  pour chaque condition de défaut définies dans le tableau 3.4. En conditions nominales, la tension évolue de  $0,85 V$  à  $0,65 V$  pour un courant de  $0,1$ , à  $0,85 A \cdot cm^{-2}$  respectivement, soit une variation de  $200 mV$ .

L'impact des défauts  $F_1$ ,  $F_2$  et  $F_3$  par rapport aux conditions nominales est faible dans l'intervalle  $[0,1; 0,5] A \cdot cm^{-2}$  : l'écart quadratique moyen est de  $5 mV$ . Celui-ci augmente ensuite aux courants plus élevés pour atteindre respectivement  $28 mV$  ( $F_3$ ),  $52 mV$  ( $F_2$ ), et  $70 mV$  ( $F_1$ ) à  $0,85 A \cdot cm^{-2}$ .

L'impact des défauts  $F_4$  et  $F_5$  est plus important. Dans l'intervalle  $[0,1; 0,5] A \cdot cm^{-2}$ , l'écart quadratique moyen est de  $28 mV$  ( $F_5$ ) et de  $18 mV$  ( $F_4$ ). Il augmente ensuite aux

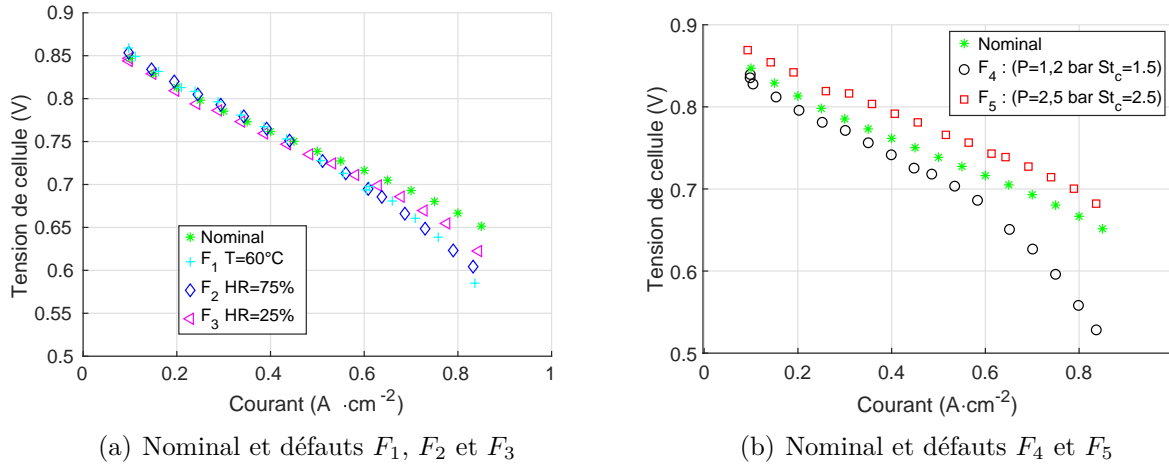


FIGURE 4.1 – Courbe de polarisation pour différents défauts

courants plus élevés pour le défaut  $F_4$  jusqu'à atteindre  $125 mV$ .

La tension varie de  $250 mV$  ( $0,85V$  à  $0,6V$ ) alors qu'elle varie seulement de  $100 mV$  suite à l'apparition d'un défaut. La connaissance de la valeur du courant fourni est donc nécessaire.

Il apparait aussi que les défauts liés aux pressions partielles ( $F_4$  et  $F_5$ ) impactent plus la courbe de polarisation que ceux liés à la température et à l'humidité relative ( $F_1$ ,  $F_2$  et  $F_3$ ).

De plus, les courbes de polarisation permettent de voir que la tension est plus sensible aux défauts lorsque le courant est élevé. Un défaut sera donc plus facilement visible aux courants élevés qu'aux faibles courants.

#### 4.1.1.2 Évolution de la résistance hautes fréquences avec les conditions de fonctionnement et avec le courant

Le même démarche est maintenant utilisée pour étudier la sensibilité de la résistance hautes fréquences au courant. Pour cela, on utilise les résistances hautes fréquences obtenues par 30 mesures d'impédance réalisées pour cinq valeurs de courant ( $0,1$ ;  $0,25$ ;  $0,5$ ;  $0,65$  et  $0,85 A \cdot cm^{-2}$ ) et pour les conditions opératoires nominales et en défaut. On rappelle que l'impédance hautes fréquences est obtenue à une fréquence  $360 Hz$ . L'ensemble des valeurs est visible dans la figure 4.2.

On voit que le courant a un impact sur la résistance hautes fréquences. Dans le cas nominal, cela se traduit par une courbe en cloche. Plus précisément, le courant fait varier la résistance hautes fréquences nominale sur une plage allant de  $0,105 \Omega \cdot cm^2$  à un courant de  $0,5 A \cdot cm^{-2}$  à  $0,110 \Omega \cdot cm^2$  à courant élevé ( $0,85 A \cdot cm^{-2}$ ). La présence d'un défaut de conditions opératoires modifie la résistance hautes fréquences soit faiblement ( $0,001 \Omega \cdot cm^2$ ) dans le cas d'un défaut  $F_4$  soit très fortement ( $0,030 \Omega \cdot cm^2$ ) pour  $F_3$ . La résistance hautes

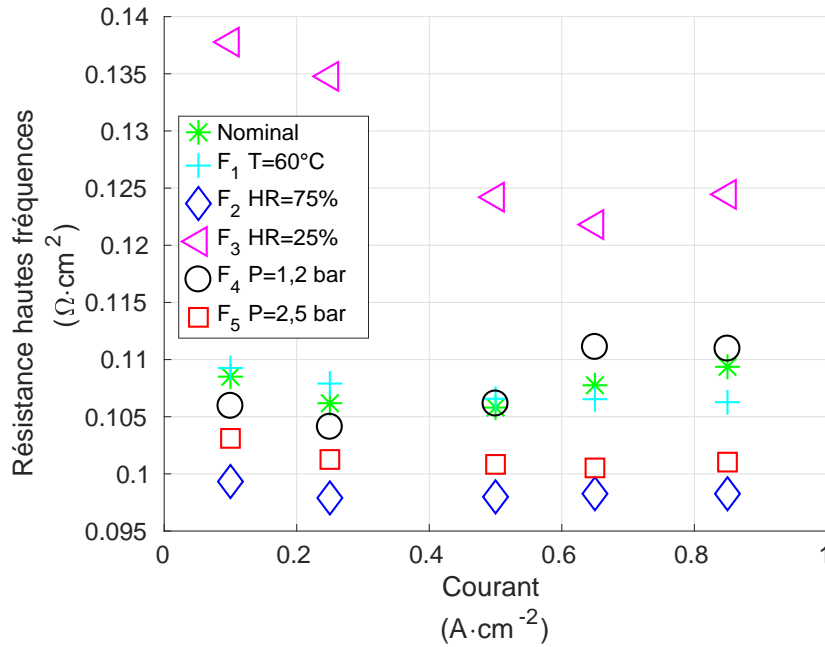


FIGURE 4.2 – Résistance hautes fréquences en fonction du courant pour différents défauts

fréquences est bien sensible au courant mais elle est plus sensible à un défaut qu'à une modification de courant. Ceci s'explique physiquement car la résistance hautes fréquences varie principalement avec la teneur en eau de la membrane qui ne dépend que peu du courant. Cela montre que même avec une référence de résistance unique, indépendante du courant dans le modèle, il est possible de détecter certains défauts. Par exemple, la décision : « une résistance supérieure à  $0,130 \Omega \cdot cm^2$  est une situation de défaut » permet de détecter le défaut  $F_3$  sans prendre en compte le courant. Néanmoins aucune mesure n'a été réalisée en dehors de ces cinq valeurs de courant et il faudrait une analyse de la résistance hautes fréquences sur l'ensemble des valeurs possibles du courant pour pouvoir généraliser ces conclusions.

En conclusion, la prise en compte du courant dans le modèle de bon fonctionnement n'est pas nécessaire pour le diagnostic de certains défauts ( $F_2$  et  $F_3$  par exemple) mais est nécessaire pour ceux qui impactent faiblement la résistance ( $F_1$  et  $F_4$  par exemple).

#### 4.1.2 Principe de développement de l'outil de diagnostic

On développe maintenant un outil de diagnostic basé sur la génération de résidu. Comme présenté au chapitre 2, la méthode se décompose en plusieurs étapes représentées dans la figure 4.3. Ces étapes sont :

1. on mesure sur le système physique des variables « représentatives », affectées par la présence d'un défaut (tension  $U^m$  et partie réelle de l'impédance hautes fréquences  $Rh.f^m$ ),

2. en parallèle, on estime ces variables par le modèle de bon fonctionnement (MePHYSTO-FC), ( $U^{ref}$  et  $Rhf^{ref}$ ) en tenant compte du courant,
3. on génère des résidus, écart entre les variables réelles et estimées. Le résidu est, dans un cas idéal, nul en l'absence de défaut. Cependant il y a toujours de légères différences entre l'estimation et la mesure, du fait soit du bruit expérimental soit des imprécisions du modèle.
4. on détermine un seuil unique pour chaque résidu à partir duquel le système sera considéré comme étant en défaut. Du réglage du seuil vont dépendre les probabilité de fausse alarme et de non-détection. Un compromis doit être trouver entre une faible probabilité de fausse alarmes et une faible probabilité de non-détection.
5. on isole les défauts. Une méthode classique d'isolation à partir de résidu basée sur une matrice de signature de défaut [46, 47] sera utilisée.

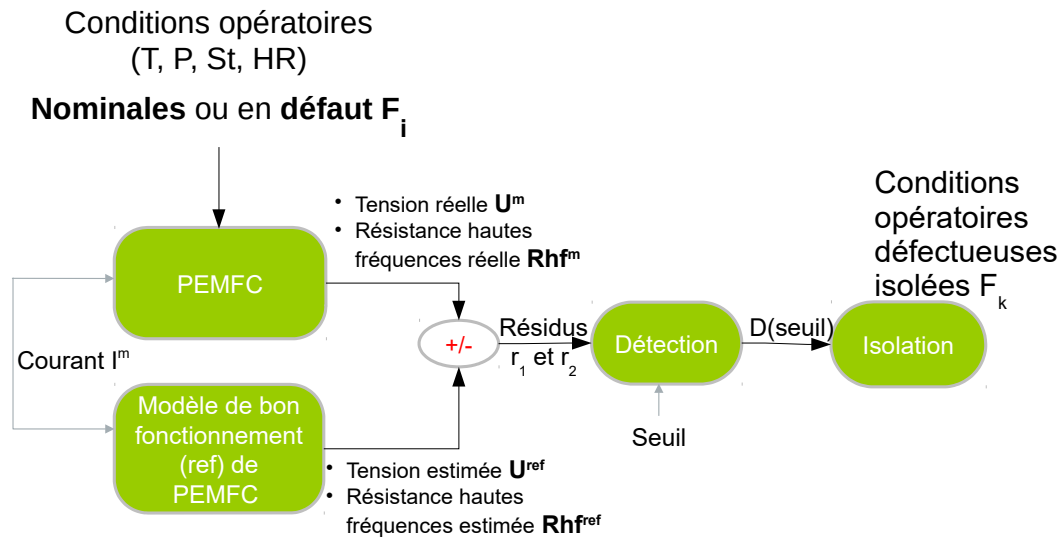


FIGURE 4.3 – Schéma du diagnostic développée

## 4.2 Données expérimentales

Pour développer et valider l'outil de diagnostic, on mesure la résistance  $Rhf^m$  et la tension  $U^m$  de la pile lorsqu'elle est sollicitée de façon statique. En d'autres termes, le courant de consigne est maintenu constant pendant 15 minutes. L'expérience est réalisée pour trois courants 0,25; 0,5 et 0,65  $A \cdot cm^{-2}$  ce qui correspond à 25%, 50% et 65% de la plage de fonctionnement. La partie de la courbe de polarisation à faibles courants (inférieurs à 25%) et courants élevés (supérieurs à 65%) n'est pas mesurée pour réduire la durée des tests.

Enfin, ces mesures sont effectuées pour les conditions opératoires nominales et en défauts (tableaux 3.3 et 3.4). Il y a donc 3 conditions de courant et 8 conditions opératoires, soit au



total 24 expériences.

## 4.3 Génération des résidus et détectabilité des défauts

Cette section est l'objet de la génération des deux résidus définis comme étant la différence entre les mesures expérimentales de la tension et de la résistance hautes fréquences et leur estimation par le modèle. On a montré que la tension  $U^m$  et la résistance hautes fréquences  $Rhf^m$  étaient sensibles aux défauts mais aussi au courant demandé. L'objectif est d'avoir un résidu sensible aux conditions de défauts mais insensible au courant.

### 4.3.1 Génération du résidu à partir de la tension

La tension de bon fonctionnement estimée  $U^{ref}$  est calculée par le modèle de pile selon l'équation 3.1 et est rappelée ici :

$$U^{ref} = f(I^m, T^n, HR_a^n, P_a^n, St_a^n, HR_c^n, P_c^n, St_c^n)$$

dans laquelle  $f$  représente le modèle MePHYSTO-FC,  $I^m$  le courant mesuré,  $T^n$ ,  $HR_a^n$ ,  $HR_c^n$ ,  $P_a^n$ ,  $P_c^n$ ,  $St_a^n$  et  $St_c^n$  les conditions opératoires nominales définies dans le tableau 3.3. Les conditions opératoires sont fixées à leur valeur nominale et la tension  $U^{ref}$  ne dépend alors que du courant  $I^m$ .

Le résidu  $r_1$  est calculé par l'équation 4.1 avec  $U^m$  la tension mesurée :

$$r_1 = (U^m - U^{ref}) \quad (4.1)$$

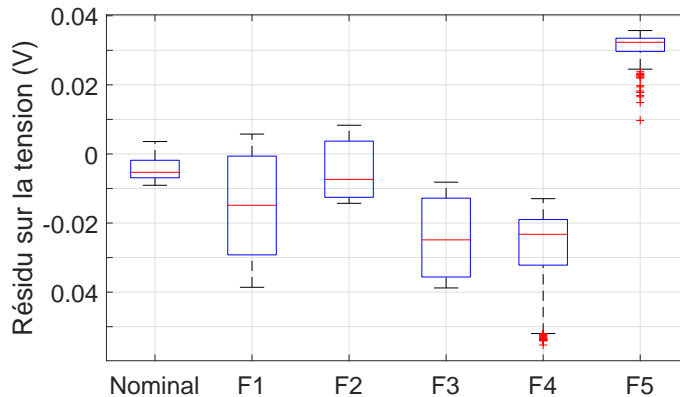


FIGURE 4.4 – Plage de variation du résidu  $r_1$  pour les défauts

La valeur du résidu obtenue pour chaque condition opératoire est tracée sur la figure 4.4 sous forme de boîtes avec comme valeurs supérieures et inférieures les 3<sup>ème</sup> et 1<sup>er</sup> quartile

(50% des données sont dans cet intervalle), le trait rouge représentant la médiane de l'échantillon. Les premiers et derniers quartiles sont représentés par des extensions de la boîte et les éléments considérés comme aberrants sont représentés par des points rouges.

On peut voir sur cette figure que l'utilisation d'un modèle de bon fonctionnement permet de concentrer les résidus en conditions nominales autour de 0. Cependant, le résidu n'est pas nul. La médiane représentée vaut  $-0,006V$ , il y a donc un biais entre le modèle et la mesure. Il correspond à l'erreur du modèle (voir chapitre 3). De plus, l'échantillon de résidu est dispersé, la moitié sont dans l'intervalle  $[-0,007V; -0,002V]$ .

Pour les résidus en conditions de défauts, la médiane et la variance diffèrent de celles nominales. L'objectif de la détection est de déterminer si une valeur de résidu correspond aux conditions nominales (de médiane et variance faible) ou de défauts. La détection d'un défaut est facilitée si la valeur de la médiane des résidus est élevée et la variance faible. Elle est donc plus facile pour les conditions  $F_3$ ,  $F_4$  et  $F_5$  que pour  $F_1$  et  $F_2$ . Une explication physique de ce phénomène est l'impact plus grand sur la tension de modifications des pressions partielles ou d'assèchement par rapport à une hausse d'humidité ou une baisse de température à l'intérieur de la pile.

L'utilisation du modèle pour générer le résidu sur la tension permet d'obtenir un résidu qui est proche de zéro lors de conditions nominales, et cela indépendamment du courant. Il est cependant non nul lors de l'apparition de certains défauts ce qui permet de les détecter. La valeur du résidu pendant les défauts  $F_1$  et  $F_2$  est peu différente de celle pendant des conditions nominales. Il est alors nécessaire d'utiliser un deuxième résidu, utilisant l'impédance.

### 4.3.2 Génération du résidu à partir de la résistance hautes fréquences

Le modèle est ensuite utilisé pour obtenir la résistance hautes fréquences, calculée par l'équation 4.2 en prenant une fréquence  $f$  de  $360\text{ Hz}$  avec  $\underline{Z}^{ref}$  l'impédance estimée par le modèle, obtenue par l'équation 3.18 en chapitre précédent.

$$Rhf^{ref} = \text{Re}(\underline{Z}^{ref}(f)) \quad (4.2)$$

On peut calculer le résidu  $r_2$  selon l'équation 4.3 avec  $Rhf^{ref}$  la résistance hautes fréquences de bon fonctionnement (estimée en condition nominale) et  $Rhf^m$  la résistance mesurée.

$$r_2 = (Rhf^m - Rhf^{ref}) \quad (4.3)$$

On peut voir sur la figure 4.5 les résidus obtenus en fonction des conditions opératoires. La médiane des résidus  $r_2$  obtenus en conditions nominales est de  $-0,004\Omega \cdot \text{cm}^2$  et traduit

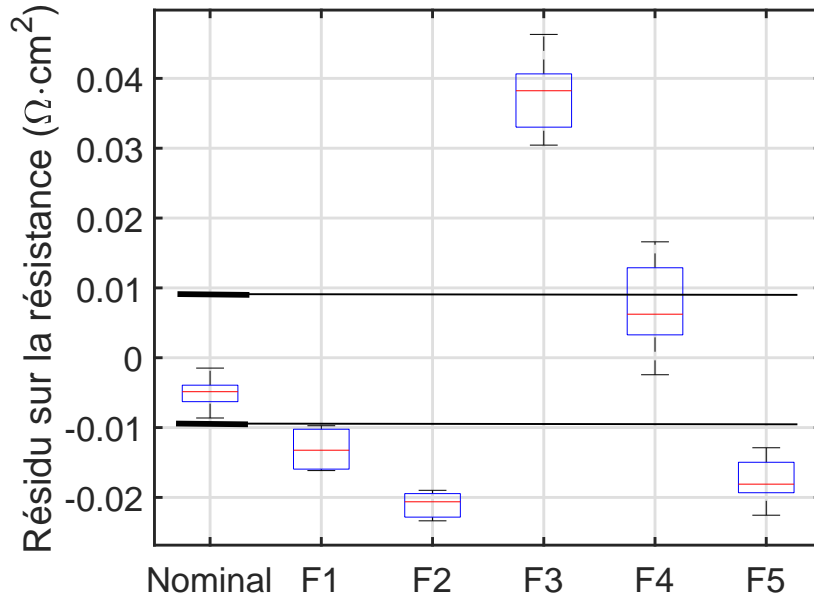


FIGURE 4.5 – Plage de variation du résidu  $r_2$  pour les défauts

donc le biais entre l'estimation et la mesure. La variance est faible et l'ensemble des résidus se trouve dans l'intervalle  $[-0,008; -0,001] \Omega \cdot cm^2$  d'une largeur de  $7 m\Omega \cdot cm^2$ .

Pour les résidus lors de défauts, la médiane lors des conditions  $F_2$ ,  $F_3$  et  $F_5$  est loin de 0, d'une valeur absolue supérieure à  $0,02 \Omega \cdot cm^2$ . Elle est plus faible pour les défauts  $F_1$  et  $F_4$  (inférieur à  $0,01 \Omega \cdot cm^2$ ). La condition  $F_4$  a en partie des résidus dont la valeur est nulle. Il sera donc impossible de les détecter.

Le biais entre le modèle et la mesure en conditions nominales peut s'expliquer comme suit : ce biais est représenté dans la partie supérieure de la figure 4.6 qui montre l'évolution en fonction du courant de la résistance hautes fréquences obtenue par le modèle et celle mesurée. Le modèle prédit une courbe en cloche avec un minimum de résistance à environ  $0,3 A \cdot cm^{-2}$ . Au dessus et en dessous de ce courant, la résistance hautes fréquences augmente du fait de l'augmentation de la résistance de la membrane. Le modèle estime la température de la membrane, visible dans la partie inférieure de la figure 4.6, qui explique la diminution de la teneur en eau de la membrane et donc l'augmentation de sa résistance. A faibles courants, la diminution de la production d'eau par la réaction électrochimique explique la diminution de la teneur en eau et l'augmentation de la résistance. Le biais entre la mesure et l'estimation dépend peu du courant et est d'environ  $6 m\Omega \cdot cm^2$  ce qui correspond bien au milieu de l'intervalle  $[-0,008; -0,001] \Omega \cdot cm^2$  obtenu précédemment. Les valeurs expérimentales s'arrêtent cependant à  $0,25 A \cdot cm^{-2}$ , donc il n'est pas possible d'observer la remontée à bas courant.

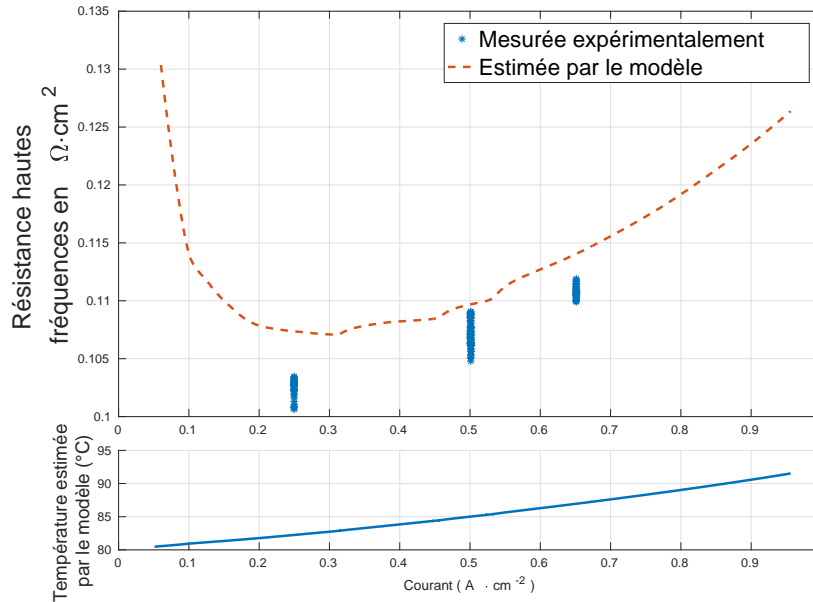


FIGURE 4.6 – Évolution en fonction du courant des résistances hautes fréquences expérimentales et estimées et de la température estimée en conditions nominales au cœur de pile

## 4.4 Développement de la méthode de détection et évaluation des performances

Une fois les résidus obtenus, on crée un algorithme les utilisant pour obtenir la détection. Cet algorithme doit utiliser des seuils : un défaut est détecté si la valeur absolue du résidu dépasse le seuil. La détection consiste à tester deux hypothèses : le résidu est-il nul (conditions nominales) contre le résidu est-il non nul (conditions de défauts). Il est donc nécessaire de choisir un seuil qui garantisse les performances de ce test en présence de bruits de mesure et d'erreurs de modèle. Une analyse statistique des résidus serait pertinente pour choisir ces seuils. Cependant ne connaissant pas de statistique théorique des résidus et ne pouvant pas calculer la distribution théorique des résidus en conditions nominales, on utilisera plutôt une approche basé sur l'analyse statistique des mesures.

### 4.4.1 Performances de détection obtenues par le résidu basé sur la tension

Un algorithme de détection peut générer deux types d'erreurs :

- la fausse alarme, elle correspond à la détection d'un défaut (résidu supérieur au seuil) lors de conditions nominales. La probabilité de fausse alarme ( $PFA$ ) permet de quantifier la probabilité de cette erreur,

- la détection manquée, correspond à l'absence de détection d'un défaut (résidu inférieur au seuil) alors qu'il est présent. La probabilité de détection manquée ( $PDM$ ) permet de quantifier la probabilité de cette erreur.

A seuil fixé, les performances de l'algorithme de détection peuvent donc être résumées par le couple ( $PFA; PDM$ ) ou ( $PFA; PD$ ) avec  $PD = 1 - PDM$  la probabilité de détection. Les équations 4.4 et 4.5 permettent de calculer ce couple.  $N$  représente l'ensemble des données nominales,  $F$  l'ensemble des données obtenues lors de conditions en défauts et  $D(seuil)$  représente l'ensemble des données dont le résidu est supérieur au seuil en valeur absolue. On précise que  $\cap$  représente l'intersection d'ensemble et  $card$  le cardinal d'un ensemble (nombre d'éléments).

$$PFA(seuil) = \frac{card(N \cap D(seuil))}{card(N)} \quad (4.4)$$

$$PD(seuil) = 1 - PDM(seuil) = \frac{card(F \cap D(seuil))}{card(F)} \quad (4.5)$$

Il est alors possible de tracer les performances de l'algorithme pour l'ensemble des seuils possibles : la courbe opérationnelle du récepteur (COR). Sur la figure 4.7, la courbe traçant la probabilité de détection en fonction de la probabilité de fausses alarmes  $PD = f(PFA)$  de l'algorithme de détection basé sur le résidu  $r_1$  est tracée pour l'ensemble des valeurs de seuil réelles positives. La meilleure détection aura alors une représentation passant par les points (1; 1) puis (0; 1) puis (0; 0). Une détection se basant sur un choix aléatoire sera représentée par le segment en pointillé sur la figure 4.7.

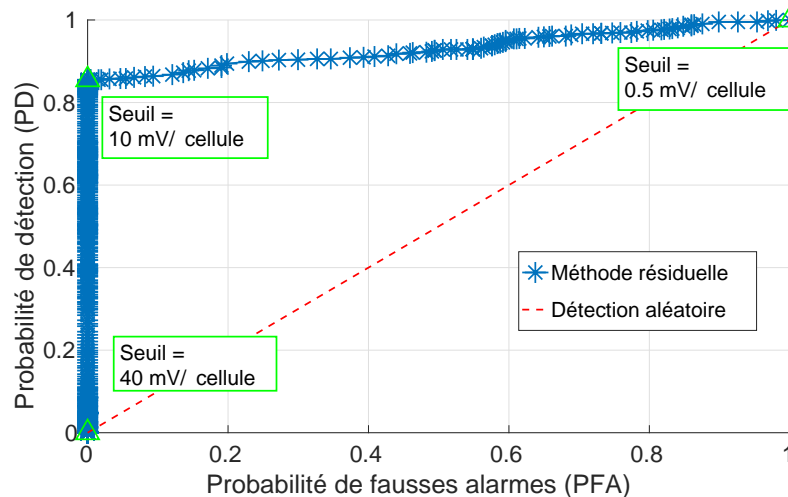


FIGURE 4.7 – Performance de détection obtenue à partir du résidu  $r_1$  pour l'ensemble des défauts

L'aire sous la courbe (l'intégrale) permet alors de quantifier l'efficacité de l'algorithme. Une aire de 1 correspond à un algorithme parfait et une aire de 0,5 à un mauvais algorithme

(équivalent à un algorithme aléatoire). L'aire sous la courbe COR de la figure 4.7 vaut 0,93, donc l'algorithme est efficace. Trois seuils y sont représentés :

- un seuil de  $0,5\text{ mV}$  : un algorithme se basant sur ce seuil détecterait toujours une alarme (qu'elle soit fausse ou vraie),
- un seuil de  $10\text{ mV}$  : il permet d'obtenir une PD de (85,5%) avec une PFA nulle (0),
- un seuil de  $40\text{ mV}$  : un algorithme se basant sur ce seuil ne détecterait jamais de défaut.

Pour préciser les performances de détection de l'algorithme, la courbe COR est tracée pour chaque défaut sur la figure 4.8. L'objectif est ici de regarder les performances de l'algorithme pour détecter chacun des cinq défauts. On trace les cinq courbes COR ( $PFA(seuil); PD_k(seuil)$ ).  $PFA(seuil)$  a été décrite en équation 4.4 et  $PD_k(seuil)$  est calculé selon l'équation 4.6.  $PD_k(seuil)$  est la probabilité de détecter un défaut  $F_k$  (k prend les valeurs de 1 à 5).  $F_k$  est donc l'ensemble des données générées en défaut  $F_k$  et  $D(seuil)$  l'ensemble des données considérées comme en défaut (résidu supérieur au seuil).

$$PD_k(seuil) = \frac{\text{card}(F_k \cap D(seuil))}{\text{card}(F_k)} \quad (4.6)$$

Il peut être observé sur la figure 4.8 que trois défauts sont parfaitement détectés : les variations de pressions partielles ( $F_4$  et  $F_5$ ) et l'assèchement ( $F_3$ ). Les autres défauts (augmentation de l'humidité en entrée  $F_2$  et diminution de température  $F_1$ ) sont cependant difficilement détectés : leur aire sous la courbe est proche de 0,75.

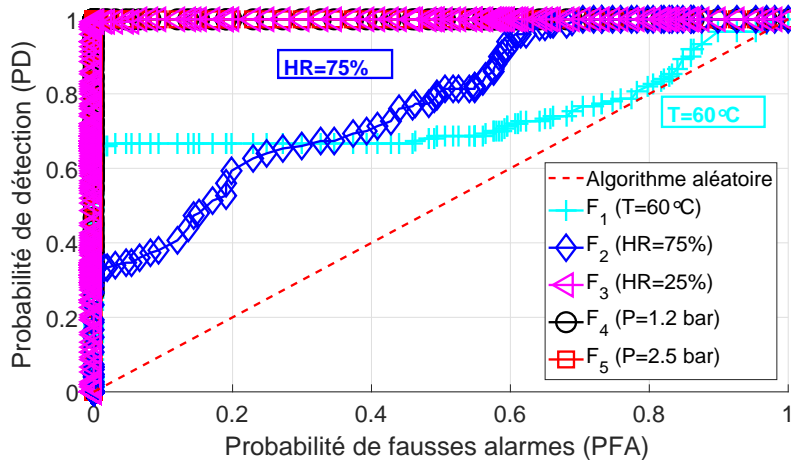


FIGURE 4.8 – Performance de détection obtenue à partir du résidu sur la tension pour chaque défaut

Pour expliquer ces différences de performance de détection, on rappelle que l'imprécision du modèle étant d'environ  $8\text{ mV}$  (voir section 3.3.3), il est alors difficile de détecter un défaut si l'impact de conditions opératoires sur la tension produit une variation de tension du même ordre de grandeur, ce qui est le cas à des courants faibles pour les défauts  $F_1$  et  $F_2$ .

#### 4.4.2 Performances de détection obtenues par le résidu basé sur la résistance hautes fréquences

On utilise la même approche avec le résidu obtenu à partir de la résistance hautes fréquences. La courbe COR de la détection de défauts en utilisant ce résidu est tracée sur la figure 4.9. Ce second résidu permet d'obtenir une aire sous la courbe de 0,88.

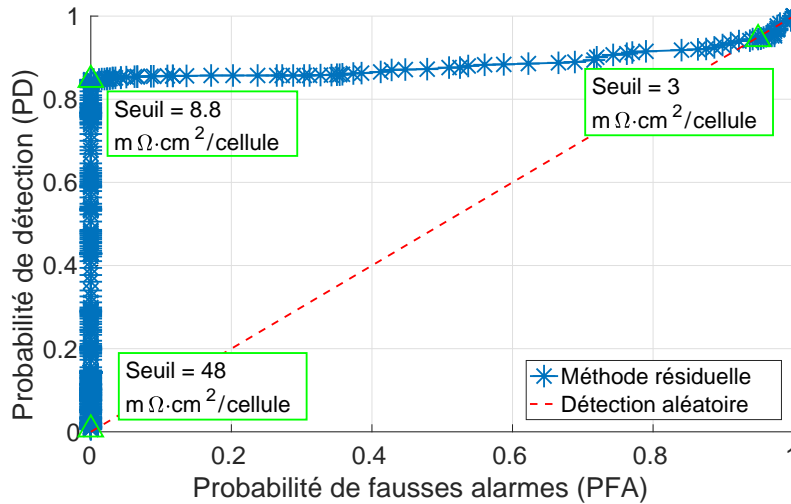


FIGURE 4.9 – Performance de détection obtenue à partir du résidu sur la résistance pour l'ensemble des défauts

Trois seuils caractéristiques sont aussi représentés sur cette figure :

- un seuil de  $3\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  : un algorithme se basant sur ce seuil détecterait presque toujours une alarme (qu'elle soit fausse ou vraie),
- un seuil de  $8,8\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  : il permet d'obtenir une PD de (85%) avec une PFA nulle (0),
- un seuil de  $48\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  : un algorithme se basant sur ce seuil ne détecterait jamais de défaut.

Sur la figure 4.10 sont représentées les courbes COR obtenues pour les cinq défauts considérés dans l'étude. Les courbes COR de détection des défauts  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$  et  $F_5$  présentent les caractéristiques d'une détection parfaite : aire sous la courbe de 1 pour un seuil de  $8,8\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  et permet une probabilité de détection de 1 et une probabilité de fausse alarme de 0. Cependant pour le défaut  $F_4$ , la détection est moins bonne avec une performance pouvant même être inférieure à celle d'un algorithme aléatoire. Ce phénomène est lié au biais entre le modèle et la mesure en conditions nominales, le modèle ayant tendance à surestimer légèrement la résistance hautes fréquences. Le défaut  $F_4$  ayant un impact faible sur la résistance hautes fréquences et provoquant une légère hausse de celle-ci, le résidu en condition  $F_4$  est plus proche de 0 que le résidu en conditions nominales. L'outil de détection se basant sur un seuil sur le résidu n'est donc pas capable de diagnostiquer un défaut  $F_4$ .

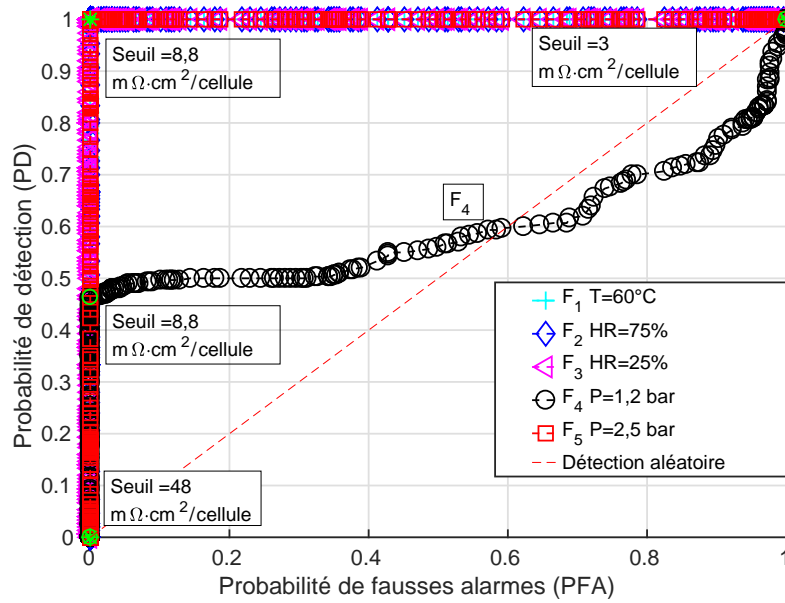


FIGURE 4.10 – Performance de détection obtenue à partir du résidu sur la résistance pour chaque défaut

### 4.4.3 Choix des seuils

Une fois les courbes COR tracées, il est possible de choisir une valeur de seuil associée à un couple ( $PFA; PD$ ). Le choix d'un seuil sur le résidu permet de faire un compromis entre les deux erreurs. L'objectif est de minimiser les fausses alarmes provoquées par le bruit de mesure et les imprécisions du modèle, tout en détectant correctement les défauts de conditions opératoires.

Dans le cas présent, le choix est fait d'avoir un taux de fausses alarmes le plus faible possible même si le taux de détection en est réduit. Pour augmenter la probabilité de détection, on choisira donc de ne pas diminuer le seuil, ce qui augmenterait les fausses alarmes, mais de combiner les informations des deux résidus.

Les seuils de détection choisis sont donc les seuils qui permettent d'obtenir une probabilité de détection maximale avec une probabilité de fausse alarme la plus faible possible. Les seuils choisis résultant de ce compromis sont :  $seuil_1 = 10 \text{ mV}$  pour  $r_1$  (tension) et  $seuil_2 = 8,8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  pour  $r_2$  (résistance).

### 4.4.4 Détection par l'utilisation conjointe des deux résidus

On doit maintenant déterminer un algorithme utilisant les deux résidus de manière conjointe. Un défaut expérimental peut modifier le résidu  $r_1$  sans modifier le résidu  $r_2$  (et vice versa), l'algorithme détecte donc un défaut quand l'un des deux résidus dépasse son seuil (opérateur  $OR$ ) et non uniquement quand les deux résidus dépassent simultanément le seuil



(opérateur *AND*).

La condition de détection peut alors s'écrire selon l'équation 4.7 dans laquelle  $r_i$  représente le résidu.

$$(r_1 > seuil_1) OR (r_2 > seuil_2) \quad (4.7)$$

Pour analyser les performances de cet algorithme, on se place dans l'espace résiduel où chaque axe de l'espace est un résidu. Sur la figure 4.11, les résidus sont représentés adimensionnalisés et normalisés. Les résidus normalisés sont calculés par l'équation 4.8.

$$Rn_i = \frac{r_i}{seuil_i}, i = [1, 2] \quad (4.8)$$

$Rn_i$  est le résidu normalisé,  $r_i$  le résidu précédemment calculé, et  $seuil_i$  les seuils de détection pour les résidus 1 et 2.

Les deux lignes horizontales ( $Rn_1 = -1$  et  $Rn_1 = 1$ ) délimitent les seuils de détection de défaut basé sur le seul résidu  $r_1$ . Cet algorithme ne détecte pas certains défauts  $F_1$  et  $F_2$  car le résidu  $Rn_1$  est situé à l'intérieur des lignes. De même, les lignes verticales ( $Rn_2 = -1$  et  $Rn_2 = 1$ ) représentent l'algorithme se basant sur  $r_2$ . Cet algorithme détecte mal le défaut  $F_4$ . La frontière de détection de l'algorithme se basant sur les deux résidus est représentée par le rectangle bleu  $[-1; 1]$  dans la figure 4.11.

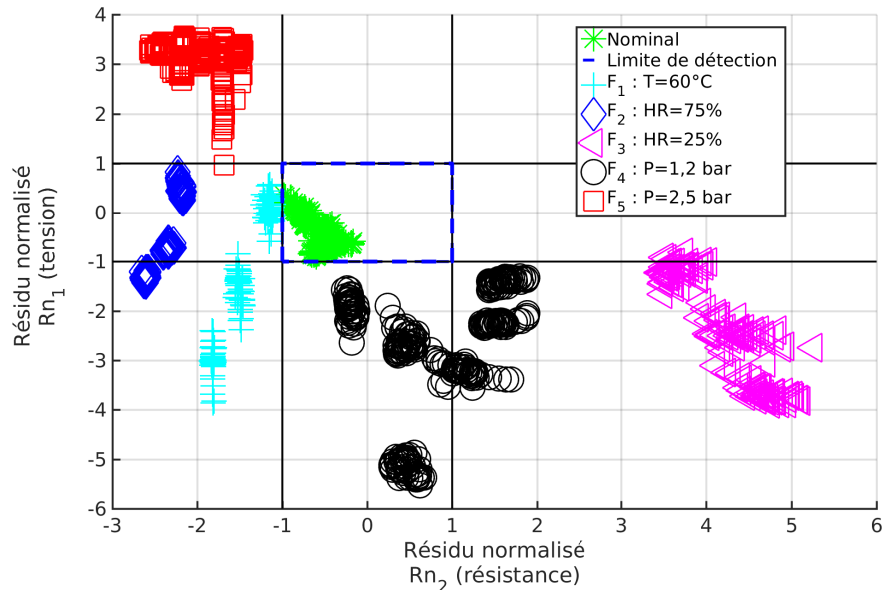


FIGURE 4.11 – Résidus placés dans l'espace résiduel et visualisation de l'algorithme de détection

On voit que l'algorithme détecte alors bien l'ensemble de défaut et sans fausses alarmes. Les performances peuvent alors être résumées par une probabilité de détection de 100% et une probabilité de fausses alarmes nulle. Cependant ces bons résultats de détection doivent

être nuancés, les données expérimentales avec lesquelles on observe ces résultats sont les mêmes que celles qui ont permis d'obtenir les seuils optimaux. Pour obtenir une évaluation plus complète des performances, il serait nécessaire d'utiliser le même outil de diagnostic (avec les mêmes seuils de détection) sur un ensemble de piles. Cependant l'objectif n'est pas ici de caractériser les performances théoriques de l'outil de détection mais de vérifier d'abord sa faisabilité pour détecter et isoler l'apparition d'un défaut.

La place des résidus dans le plan peut s'expliquer physiquement, avec par exemple le défaut  $F_3$  qui augmente le résidu  $r_2$  (augmentation de la résistance hautes fréquences) et diminue le résidu  $r_1$  (baisse de tension).

Le défaut  $F_1$  est bien détecté mais présente des défauts dont la signature dans l'espace résiduel est très proche d'une signature nominale. De plus, les courants choisis sont élevés et la performance élevée de la détection ne rend pas compte de la difficulté de détecter un défaut à courant faible : on rappelle que la tension est peu modifiée par l'apparition d'un défaut à faible courant (cf figure 4.1).

Cet outil permet de détecter l'apparition d'un défaut, cependant, il ne permet pas de l'isoler, c'est à dire déterminer le défaut responsable des mesures observées.

## 4.5 Isolation des défauts

La section précédente a permis de décrire et valider la méthode de détection développée dans ce travail. Cette section est dédiée à la possibilité d'isoler les défauts.

### 4.5.1 Détermination de l'approche d'isolation

#### 4.5.1.1 Approche par matrice de signature

Une méthode souvent utilisée pour isoler les défauts à partir de plusieurs résidus est basée sur l'établissement d'une matrice de signature de défauts [46, 47]. Cette méthode regarde la correspondance entre un défaut et son impact sur la pile mise sous forme de signatures. Un défaut est isolé en fonction des résidus qui ont dépassé le seuil. Cependant, il n'est pas possible de nuancer de manière quantitative le dépassement d'un seuil.

Ici, on choisit d'avoir une signature qui peut être positive ou négative. Chaque signature a trois possibilités :

- «  $-$  » correspond à un résidu négatif et supérieur au seuil en valeur absolue,
- «  $0$  » correspond à un résidu plus faible que le seuil en valeur absolue,
- «  $+$  » correspond à un résidu positif et supérieur au seuil en valeur absolue.

Il est alors possible de montrer la matrice de signature obtenue sur les essais expérimentaux dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 – Matrice de signatures de défauts obtenue sur la pile

Défaut	Signature sur le résidu $r_1$	Signature sur le résidu $r_2$
$F_1$	0 ou –	–
$F_2$	0 ou –	–
$F_3$	–	+
$F_4$	–	0 ou +
$F_5$	+	–

Cette méthode permet d'isoler certains défauts : par exemple, seul le défaut  $F_5$  présente un couple de signature (+; –). Cependant elle ne permet pas totalement l'isolation. En effet :

- un défaut (–; –) peut être un défaut  $F_1$  ou  $F_2$ ,
- un défaut (–; +) peut être un défaut  $F_3$  ou  $F_4$ .

L'interprétation de la matrice des signatures est visible sur la figure 4.11, elle correspond à utiliser les 9 divisions séparées par les lignes  $Rn_2 = -1$ ,  $Rn_2 = 1$ ,  $Rn_1 = -1$  et  $Rn_1 = 1$ . La figure 4.11 montre que les défauts sont bien regroupés dans des zones bien précises, et ces zones ne correspondent pas aux 9 zones définies par la matrice de signature.

En conclusion, l'utilisation de la matrice de signature de résidu ne permet pas de séparer les défauts.

#### 4.5.1.2 Approche par classification

Une approche par classification va être utilisée. Le modèle physique est utilisé pour créer une base de données d'apprentissage en générant les résidus  $r_1$  (tension) et  $r_2$  (résistance hautes fréquences) caractéristiques des défauts à isoler. On compare alors :

- les résidus obtenus à partir du modèle en défaut et du modèle de bon fonctionnement. Ils formeront notre base de données d'apprentissage,
- les résidus obtenus à partir des mesures et du modèle de bon fonctionnement, ils formeront notre base de données de validation.

La difficulté dans la classification de défauts provient alors de l'écart entre le comportement estimé par le modèle et le comportement mesuré. L'objectif n'est alors pas d'obtenir le meilleur classifieur, qui sache le mieux séparer les données d'apprentissage à disposition (données obtenues par le modèle), mais plutôt de vérifier que l'estimation des résidus en défaut permet d'estimer les résidus obtenus à partir des expériences.

#### 4.5.2 Données d'apprentissage

Pour le problème de classification considéré, les données d'apprentissage sont générées par le modèle physique MePHYSTO-FC dans les mêmes conditions que lors des essais expérimentaux : elles sont labellisées selon les 5 différents défauts considérés dans cette étude. Afin

de pouvoir isoler un défaut indépendamment de son amplitude, le modèle estime les sorties (tension, résistance) dans les conditions opératoires décrites dans le tableau 4.2. Pour chaque défaut considéré, la condition opératoire varie des conditions nominales à des conditions de défauts forts. Par exemple, un défaut  $F_1$  est considéré dans le cas de température plus faible que  $80^\circ C$  en prenant 10 valeurs de température de l'intervalle  $[80^\circ C; 60^\circ C]$  soit une température toutes les  $2^\circ C$ . L'ensemble constitue donc 46 conditions opératoires différentes regroupées en cinq défauts. Pour chaque défaut, les courants choisis sont de 0, 25; 0, 5 et 0, 65  $A \cdot cm^{-2}$ .

Tableau 4.2 – Variations des conditions opératoires lors de l'estimation par le modèle pour générer les données d'apprentissage

Défaut (Label)	Conditions expérimentales	Intervalle des conditions opératoires pour la génération des données d'apprentissage	Subdivision de l'intervalle
$F_1$	$T = 60^\circ C$	$T = [80^\circ C; 60^\circ C]$	$2^\circ C$ (10 valeurs)
$F_2$	$HR = 75\%$	$HR = [50\%; 80\%]$	5% (6 valeurs)
$F_3$	$HR = 25\%$	$HR = [50\%; 20\%]$	5% (6 valeurs)
$F_4$	$P = 1, 2 \text{ bar},$ $St_a = 1, 2, St_c = 1, 5$	$P = 1, 2 \text{ bar}, St_a = [1, 5; 1, 2]$ et $St_c = [2; 1, 5]$	0, 05 (12 valeurs)
$F_5$	$P = 2, 5 \text{ bar}, St_a = 2,$ $St_c = 2, 5$	$P = 2, 5 \text{ bar}, St_a = [1, 5; 2]$ et $St_c = [2; 2, 5]$	0, 05 (12 valeurs)

Les équations 3.1 et 3.19 rappelées ci-dessous sont ensuite utilisées afin d'obtenir les tensions ( $U^{F_i}$ ) et résistances hautes fréquences ( $Rhf^{F_i}$ ) estimées par le modèle lors des conditions de défaut  $F_i$  décrites dans le tableau 4.2.

$$U^{F_i} = f(I, T^{F_i}, HR_a^{F_i}, P_a^{F_i}, St_a^{F_i}, HR_c^{F_i}, P_c^{F_i}, St_c^{F_i})$$

$$Rhf^{F_i} = Re \left( g \left( \text{frequence}, I, T^{F_i}, HR_a^{F_i}, P_a^{F_i}, St_a^{F_i}, HR_c^{F_i}, P_c^{F_i}, St_c^{F_i} \right) \right)$$

On estime alors les résidus normalisés d'apprentissage estimés par le modèle selon les équations 4.9 et 4.10.

$$Rn_1^{app} = \frac{U^{F_i} - U^{ref}}{seuil_1} \quad (4.9)$$

$$Rn_2^{app} = \frac{Rhf^{F_i} - Rhf^{ref}}{seuil_2} \quad (4.10)$$

Ils composent la base d'apprentissage. On peut ainsi tracer sur la figure 4.12 les données utilisées pour l'apprentissage du classifieur. Ces données sont représentées dans l'espace résiduel, elles constituent un ensemble de 138 (46 conditions \* 3 courants) triplets ( $Rn_2^{app}, Rn_1^{app}, F$ ), les deux résidus et le label du défaut associé  $F_i$ .

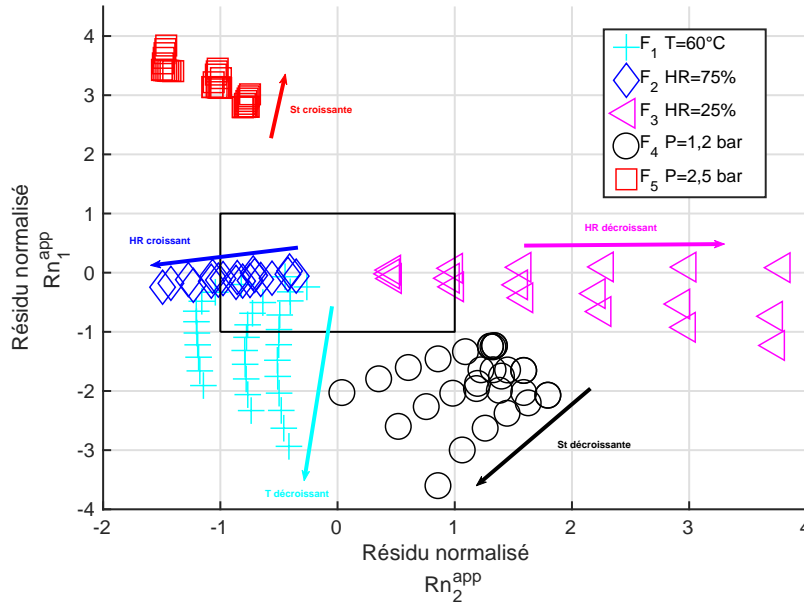


FIGURE 4.12 – Espace résiduel et données d'apprentissage générées par le modèle uniquement

Les résidus sont calculés pour les 3 courants 0, 25, 0,5 et 0,65  $A \cdot cm^{-2}$ . Les trois groupes, visibles sur presque tous les défauts, leur correspondent.

### 4.5.3 Résultat, validation expérimentale

Pour apprendre la base de données d'apprentissage et obtenir le défaut associé à un couple de résidu, on choisit d'utiliser deux classifieurs supervisés puisque toutes les données qui composent la base d'apprentissage sont labellisées. On utilise le classifieur k-PPV (k-plus proches voisins) et le classifieur SVM (machine à vecteurs de support).

#### 4.5.3.1 Classifieur k-plus proches voisins

Parmi les classifieurs les plus utilisés, le classifieur k-PPV (k-plus proches voisins introduit en section 2.3.1.1) est facile à mettre en œuvre car il dépend uniquement d'un paramètre ( $k$ ) à ajuster. Dans notre cas, celui-ci a été ajusté à 3 après plusieurs essais pour obtenir les meilleures performances d'isolation. Ce paramètre  $k$  est lié à la base d'apprentissage en particulier à la quantité de données et à leur qualité (possibilité d'avoir des données mal placées). Il permet de moyennner le comportement des données d'apprentissage.

Un des principaux désavantages du classifieur k-PPV est son temps de classification car il est nécessaire de calculer les distances avec tous les points de la base d'apprentissage pour classifier un nouveau point. Cependant dans notre cas, la base d'apprentissage est composée de 138 éléments. Le calcul des distances est donc rapide.

Le classifieur  $k$  plus proches voisin (k-PPV), entraîné sur la base générée pour l'apprentissage, est ensuite utilisé pour estimer la classe des données expérimentales. La matrice de confusion dans le tableau 4.3 présente les résultats de l'algorithme appliqué aux données de validation. Elle présente en fonction du défaut expérimental (ligne), la probabilité (en %) d'être classifié par l'algorithme comme un défaut (colonne). Une détection parfaite est alors représentée par une matrice diagonale avec uniquement des 100. On aperçoit deux principales erreurs de détection (en rouge dans la matrice), des défauts  $F_1$  classifiés comme étant  $F_2$  (32%) et des défauts  $F_4$  classifiés comme étant  $F_1$  (17%).

Tableau 4.3 – Matrice de confusion du classifieur k-PPV (en %)

Réel \ Estimé	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$F_5$
$F_1$	68	32	0	0	0
$F_2$	0,7	99,3	0	0	0
$F_3$	0	0	100	0	0
$F_4$	17	0	0	83	0
$F_5$	0	0,7	0	0	99,3

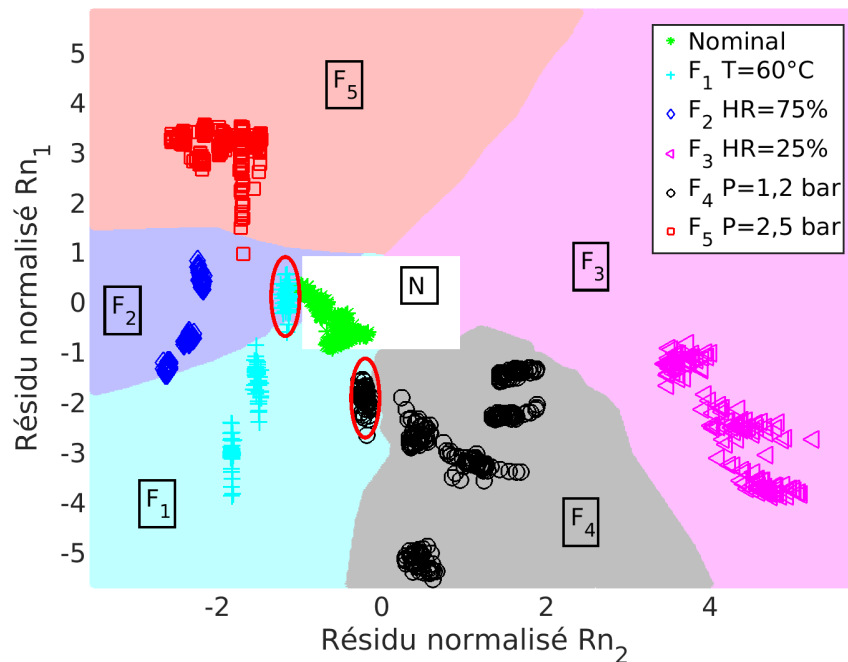


FIGURE 4.13 – Validation expérimentale du classifieur k-PPV : représentation dans l'espace résiduel des résidus et des frontières du classifieur k-PPV

Pour comprendre ces confusions, les résultats sont aussi représentés sur la figure 4.13. On aperçoit alors plus précisément les deux zones de confusion de l'algorithme d'isolation (entouré en rouge). Les confusions entre les défauts ont lieu proche des frontières entre ceux-ci. Dans le cas des résidus en défaut  $F_1$ , ils sont classifiés comme étant un défaut  $F_2$  et

sont proches de la zone nominale et de celle de défaut  $F_1$ . Une explication physique de cette confusion provient du fait qu'une diminution de la température provoque une condensation de l'eau produite par la pile et donc un noyage partiel des électrodes. Une des solutions pour évacuer l'eau produite par la pile étant d'augmenter la température de consigne, la confusion entre les deux défauts n'est pas rédhibitoire pour l'outil de diagnostic.

Un score global de 91% (calculé comme étant le ratio entre le nombre de défauts correctement identifiés sur le nombre de mesures réalisées) est obtenu, ce qui montre que l'outil est capable de correctement identifier la plupart des défauts de fonctionnement considérés dans l'étude.

#### 4.5.3.2 Classifieur SVM : machine à vecteurs de support

Le classifieur k-PPV étant coûteux en temps de calcul, le classifieur SVM [75] (machine à vecteurs de support, voir 2.3.1.1) a ensuite été utilisé pour comparer ses performances avec celles du k-PPV. Le classifieur SVM utilise uniquement les données les plus proches de la frontière et utilise une méthode de séparation linéaire. Pour obtenir des frontières de séparation de classes selon d'autres formes, une fonction noyau est utilisée. Cependant il est nécessaire d'ajuster cette fonction. Après avoir essayé deux des noyaux classiques (linéaire et gaussien), le noyau linéaire a montré de meilleurs performances et est donc présenté ici. Les résultats du classifieur à noyau linéaire sont visibles dans la figure 4.14, il sépare les classes en traçant une ligne droite.

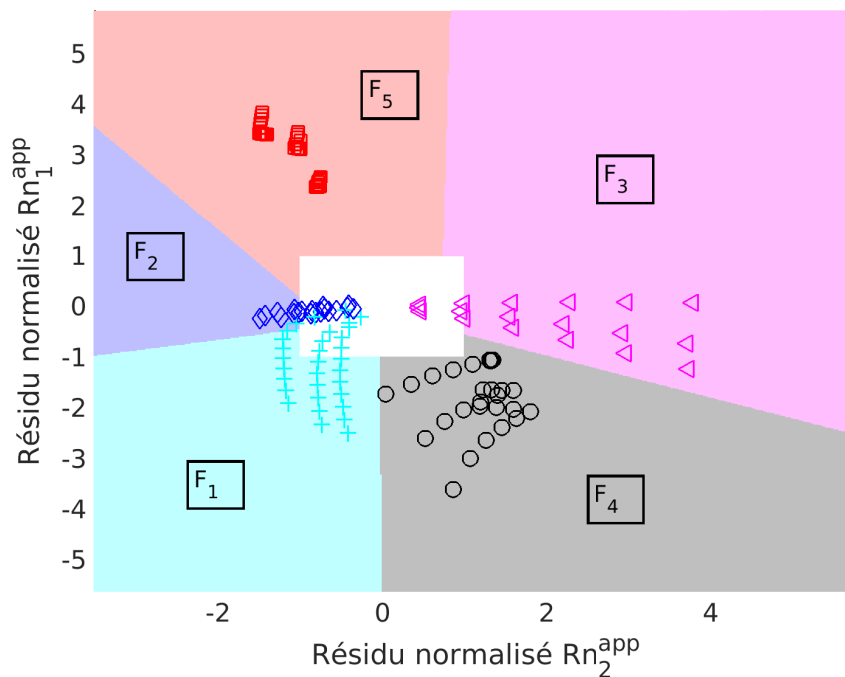


FIGURE 4.14 – Apprentissage du classifieur SVM à noyau linéaire

Le classifieur SVM, entraîné sur les données modèles, est maintenant utilisé pour estimer la classe des données expérimentales et est comparé aux données expérimentales. Les données sont résumées dans le tableau 4.4. Un score global de 72% (calculé comme étant le ratio entre le nombre de défauts correctement identifié sur le nombre de mesure réalisées) est obtenu ce qui montre que l'outil est moins bon que le classifieur k-PPV. Dans l'exemple traité ici, en plus des erreurs faites par le classifieur k-PPV, le classifieur classe certaines données  $F_3$  comme étant  $F_4$  et certaines données  $F_2$  comme étant  $F_1$ .

Tableau 4.4 – Matrice de confusion du classifieur SVM

Réel \ Estimé	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$F_5$
$F_1$	67	30	0	0	3
$F_2$	58	42	0	0	0
$F_3$	0	0	33	67	0
$F_4$	17	0	0	83	0
$F_5$	0	0,3	0	0	99,7

Les erreurs de ce classifieur sont liées à l'écart qui existe entre les données d'apprentissage et les données mesurées. Par exemple, pour le défaut  $F_3$ , le modèle estime une zone dont l'ordonnée ne descend pas en dessous de  $-2$  (cf figure 4.14) alors que les données expérimentales vont jusqu'à une ordonnée de  $-4$  (cf figure 4.11). Une loi de séparation en ligne droite ne permet pas de séparer correctement les données expérimentales.

#### 4.5.4 Conclusion

On a montré qu'avec deux classifieurs usuels, on peut isoler la plupart des défauts. On a obtenu des performances de 91% et 72% sur les données expérimentales respectivement avec le classifieur k-PPV et le classifieur SVM.

L'intérêt de l'approche réside dans le fait que les données d'apprentissage sont obtenues par un modèle et non par des expériences. La méthode utilisée doit donc être généralisable à d'autres piles de technologies différentes. Il serait alors pertinent de faire des tests pour montrer que cette méthode peut être utilisée sur plusieurs piles différentes (et de technologies différentes). L'isolation serait obtenue sans avoir besoin de réaliser des tests expérimentaux pour réaliser les données d'apprentissage.

## 4.6 Diagnostic en conditions opératoires dynamiques

L'approche utilisée précédemment a été validée sur des données obtenues en conditions stationnaires. On s'intéresse dans cette partie au transitoire entre les conditions nominales et les conditions de défauts pour un courant statique de  $0,5A \cdot cm^{-2}$ . Pour cela, les résidus



sont suivis en temps réel lors de la création de défaut et on prendra comme exemple trois évolutions dynamiques de la température (du nominal  $N$  vers  $F_1$ ), de l'humidité relative (de  $F_2$  vers  $F_3$ ) et de la pression (du nominal  $N$  vers  $F_5$ ).

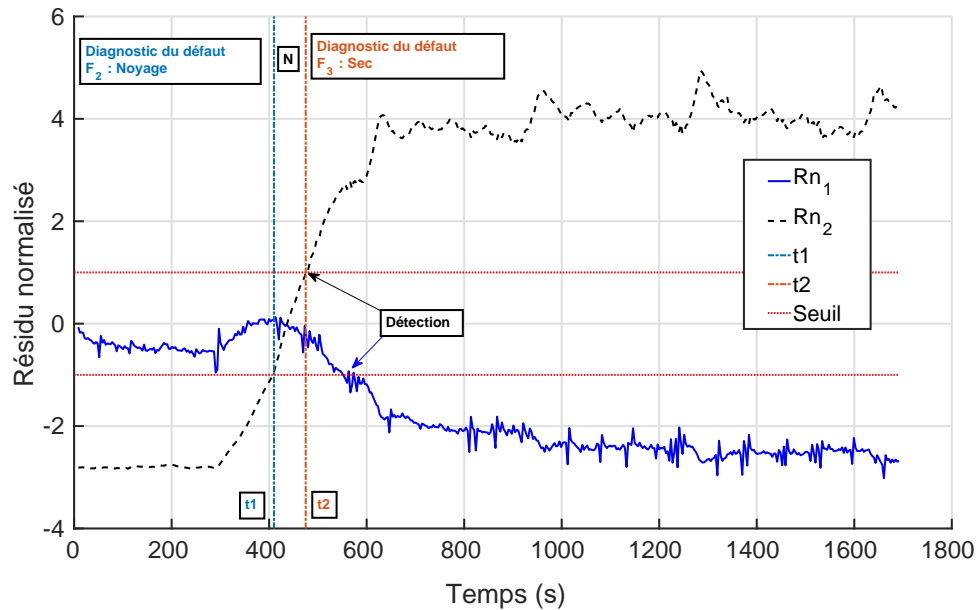


FIGURE 4.15 – Évolution des résidus normalisés  $Rn_1$  et  $Rn_2$  lors d'une variation dynamique d'humidité relative, d'un noyage  $F_2$  (75%) à un assèchement  $F_3$  (25%) pour un courant statique de  $0,5A \cdot cm^{-2}$

L'évolution des résidus pendant l'évolution de l'humidité des gaz en entrée de pile (de  $F_2$  :  $HR = 75\%$  à  $F_3$  :  $HR = 25\%$ ) est représentée dans la figure 4.15. L'humidité des gaz en entrée pile passe progressivement de 75% (288s) à 25% (477s). Avant  $t_1$  (410s), le résidu 2 permet la détection et dans le cas de l'assèchement (après 600s) les deux résidus permettent la détection. L'outil de diagnostic isole bien les défauts,  $F_2$  pour un temps inférieur à  $t_1$  (410s), et  $F_3$  pour un temps supérieur à  $t_2$  (477s). L'évolution des résidus est décalée par rapport à l'évolution de l'humidité relative. L'humidité en entrée pile atteint 25% à 477s mais il faut attendre environ 150 secondes ( $t = 620s$ ) pour atteindre les valeurs limites des résidus. Il y a en effet un fort effet d'inertie dans le cas de l'humidité, liée au temps de diffusion et à l'inertie de l'hydratation de la membrane. A environ 450s, les deux résidus ont une valeur proche de 0. En effet, en passant de 75% à 25%, l'humidité passe à 50% ce qui correspond aux conditions nominales. L'algorithme ne détecte alors aucun défaut.

Sur la figure 4.16 est représentée l'évolution des résidus pendant un défaut de température (diminution de la température jusqu'à  $F_1$  :  $T = 60^\circ C$ ). Les limitations du banc font que la température de la pile ne peut pas varier rapidement. La dynamique d'évolution des résidus est donc lente et reflète l'inertie thermique du système. A l'instant  $t_1$  (100s), les résidus détectent ensemble l'apparition d'un défaut et l'outil de diagnostic isole correctement

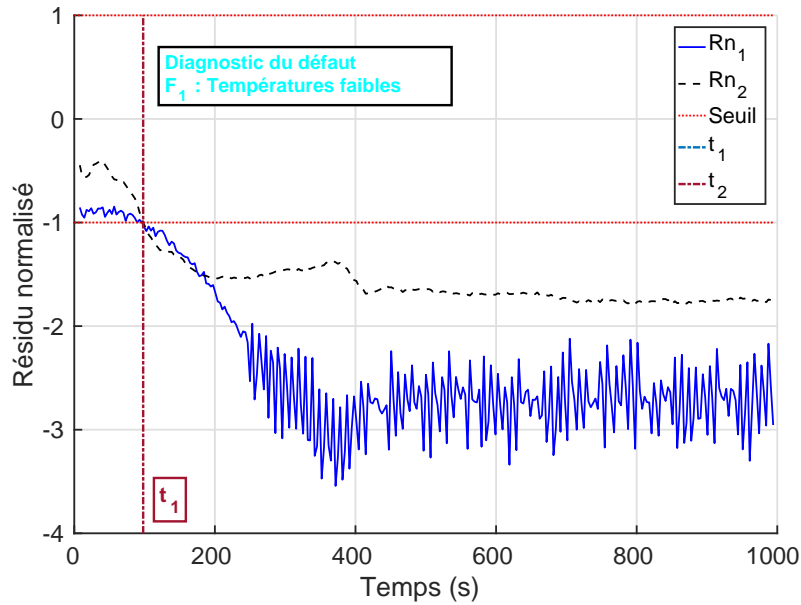


FIGURE 4.16 – Évolution des résidus normalisés  $Rn_1$  et  $Rn_2$  lors d'une variation dynamique de la température (du nominal vers  $F_1$ ) pour un courant statique de  $0,5A \cdot cm^{-2}$

le défaut  $F_1$ . Par l'inertie du système, la température du circuit de refroidissement atteint  $60^\circ C$  seulement à  $377s$ . Le résidu  $r_2$  varie cependant peu après  $200s$ . C'est le signe que la diminution de la température n'entraîne plus une baisse de résistance hautes fréquences en-deçà d'une température limite. Cependant le résidu  $r_1$  continue bien de diminuer, signe de la chute de tension associée à celle de la température.

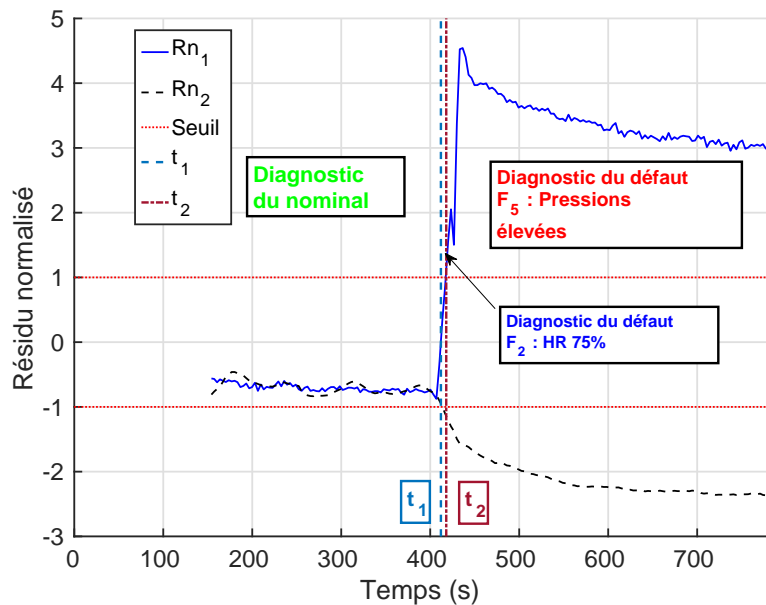


FIGURE 4.17 – Évolution des résidus normalisés  $Rn_1$  et  $Rn_2$  lors d'une variation dynamique de la pression de la pile (du nominal vers  $F_5$ ) pour un courant statique de  $0,5A \cdot cm^{-2}$

L'évolution des résidus pendant l'évolution de la pression des gaz en entrée de pile (de *nominal* :  $P = 1,5 \text{ bar}$  à  $F_5$  :  $P = 2,5 \text{ bar}$ ) est représentée sur la figure 4.17. La dynamique sur les résidus pour un défaut de pression est beaucoup plus rapide que celle pour un défaut d'humidité.

Un défaut de pression est détecté presque instantanément. L'outil de diagnostic détecte bien les conditions nominales pour un temps inférieur à  $t_1$  (415s). Il isole ensuite un défaut  $F_2$  d'humidité relative jusqu'à  $t_2$  (422 s).

Cette isolation est une erreur, les résidus n'ayant pas encore atteints leur valeur limite. A partir de  $t_2$ , le diagnostic du défaut  $F_5$  est correct. 7 secondes sont alors nécessaires pour classifier correctement le défaut.

## 4.7 Conclusion

Dans ce chapitre, des algorithmes de détection et d'isolation ont été mis en place. Ils sont basés sur la mesure de la tension et de la résistance hautes fréquences. La sensibilité de ces variables au courant est compensée par l'utilisation d'un modèle de bon fonctionnement estimant leur évolution en fonction du courant. Ce modèle permet de calculer des résidus. Pour prendre en compte l'écart entre l'estimation et la mesure, on obtient des seuils optimaux au-delà desquels un résidu est signe de défaut. L'utilisation du modèle physique permet aussi de définir des zones précises dans l'espace des résidus qui correspondent à chaque défaut. Ces zones sont ensuite apprises par un classifieur.

L'algorithme a été validé sur des mesures de pile. En utilisant un mode intensiostatique (3 courants représentatifs ont été choisis), la détection et l'isolation ont été obtenues sur les cinq défauts considérés dans l'étude. L'algorithme est alors capable d'établir avec de bonnes performances (91% sur nos essais) un diagnostic. Des expériences ont aussi montré les dynamiques d'apparition d'un défaut.

La principale limitation de cet outil est que le vieillissement du système n'est pas pris en compte. Ce point est le sujet du chapitre suivant dans lequel on s'intéresse à l'influence du vieillissement sur les mesures de tension et de résistance hautes fréquences et sur les performances de l'outil de diagnostic.

# Chapitre 5

## Robustesse de l’outil de diagnostic au vieillissement de la pile

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Caractérisation du vieillissement de pile . . . . .</b>	<b>104</b>
5.1.1	Conditions de vieillissement de la pile . . . . .	104
5.1.2	Caractérisation du vieillissement . . . . .	107
5.1.3	Mesures de tension et de résistance hautes fréquences pour tester l’outil de diagnostic . . . . .	114
<b>5.2</b>	<b>Prise en compte du vieillissement dans le modèle . . . . .</b>	<b>117</b>
5.2.1	Dégradation de l’électrode : perte de surface active $\tau_{deg}$ . . . . .	117
5.2.2	Dégradation de la membrane . . . . .	122
5.2.3	Autres dégradations . . . . .	125
<b>5.3</b>	<b>Prise en compte du vieillissement pour la détection des défauts</b>	<b>127</b>
5.3.1	Résidu sur la tension . . . . .	127
5.3.2	Résidu sur la résistance hautes fréquences . . . . .	128
<b>5.4</b>	<b>Seuil de détection et performances . . . . .</b>	<b>129</b>
5.4.1	Prise en compte du vieillissement sur le seuil de détection à partir de la tension . . . . .	129
5.4.2	Prise en compte du vieillissement sur le seuil de détection à partir de la résistance hautes fréquences . . . . .	130
5.4.3	Résultat de détection . . . . .	132
<b>5.5</b>	<b>Isolation . . . . .</b>	<b>134</b>
5.5.1	Nouvelles données d’apprentissage et apprentissage de classifieurs .	136
5.5.2	Résultats et validation expérimentale . . . . .	137
5.5.3	Influence d’une augmentation de température . . . . .	138
5.5.4	Influence de sollicitations dynamiques en courant . . . . .	139
<b>5.6</b>	<b>Conclusion et perspectives . . . . .</b>	<b>141</b>

---

Le chapitre précédent a permis de développer et valider une méthode de détection et d'isolation de défauts. Elle se base sur un modèle de connaissance et des mesures de tension et de résistance hautes fréquences. Cette méthode a été développée pour une pile dans son état initial. Différents mécanismes de dégradation impactent les mesures de la pile durant sa durée de vie. Il est donc nécessaire de rendre l'outil de diagnostic robuste au vieillissement du système pile. Ce chapitre s'attache à montrer comment ce vieillissement peut être pris en compte.

Tout d'abord, les résultats de la campagne d'essais expérimentaux sont présentés. La pile fonctionne pendant 1000h afin de la vieillir. La modélisation du vieillissement est ensuite décrite et comparée aux résultats expérimentaux. La méthode de diagnostic développée au chapitre précédent est ensuite adaptée en fonction du vieillissement de la pile (résidus, seuils, isolation).

## 5.1 Caractérisation du vieillissement de pile

Afin de valider l'outil de diagnostic durant toute la durée de vie du système pile, des expériences de vieillissement sont réalisées. Ces expériences visent trois objectifs :

- faire vieillir la pile,
- caractériser son vieillissement,
- obtenir des mesures pour le développement et la validation de l'outil de diagnostic.

Ces expériences sont décrites dans cette section.

### 5.1.1 Conditions de vieillissement de la pile

Les cycles NEDC (New European Driving Cycle) sont des cycles de conduite automobile européens utilisés pour caractériser les performances des véhicules. Le cycle NEDC en vitesse (présenté au premier chapitre) est adapté sur les piles à combustible afin d'obtenir un cycle de sollicitation en courant visible sur la figure 5.1(a) appelé FC-DLC (Fuel cell dynamic load cycle). La pile a été vieillie selon ces cycles. La réponse en tension de la pile à un cycle FC-DLC est visible dans la figure 5.1(b).

Lors d'un tel cycle, la pile est sollicitée selon une succession de 25 paliers de courants. Le cycle fait intervenir des processus de vieillissement dynamique, la tension évoluant tout au long du cycle. Le courant lors des premier et dernier paliers est nul (15s pour le premier et 13s le dernier) se traduisant par une tension à l'OCV pendant ces moments (tension à courant nul, supérieur à 0,9V sur la figure). La tension à l'OCV a un impact fort sur les dégradations de la pile[43]. Ce cycle dure 1180 secondes, soit un peu moins de 20 minutes. Les 800 premières secondes correspondent à un usage urbain avec des courants faibles (inférieurs à 0,41 A·cm<sup>-2</sup>), et donc tensions élevées, tandis que la fin du cycle correspond à l'usage extra-

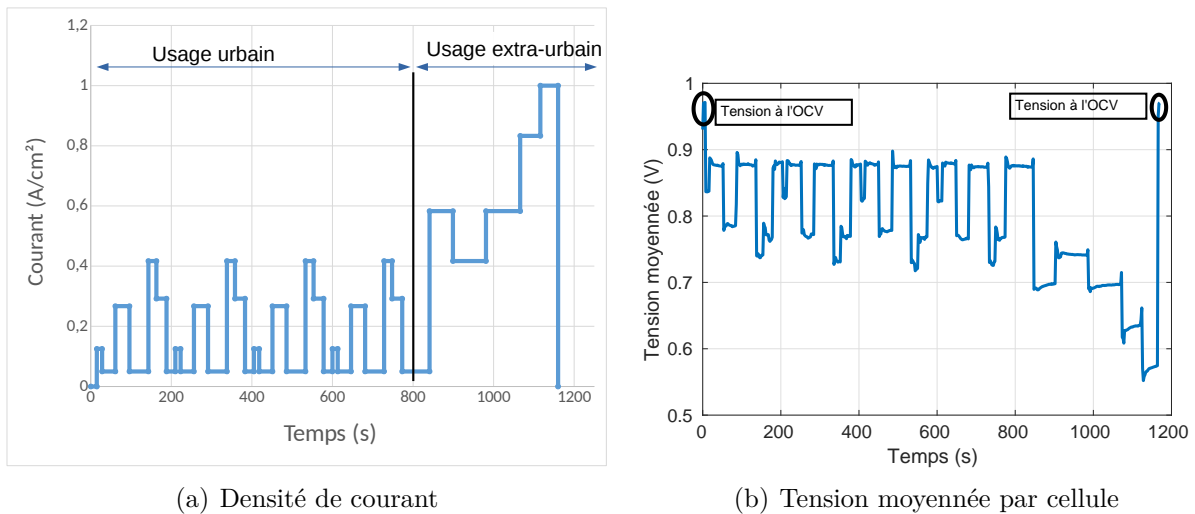


FIGURE 5.1 – Cycle FC-DLC (Fuel cell dynamic load cycle) d'une pile PEMFC : courant (à gauche) et tension (à droite) en fonction du temps

urbain avec des courants élevés (supérieurs à  $0,41 A \cdot cm^{-2}$  et pouvant atteindre  $1 A \cdot cm^{-2}$ ). Ce cycle utilisé en test de durabilité permet d'utiliser la pile sur une plage de fonctionnement large (d'un courant nul à un courant de  $1 A \cdot cm^{-2}$ ).

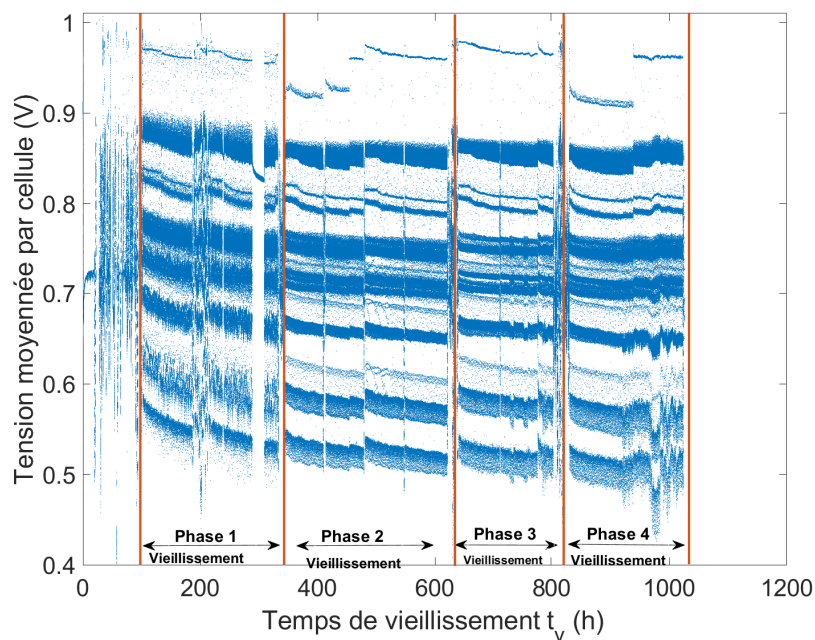


FIGURE 5.2 – Évolution de la tension moyennée par cellule pendant le vieillissement de la pile

Pour créer une dégradation observable, la pile est soumise à une succession de cycles FC-DLC pendant une durée totale de  $1000h$ . La figure 5.2 montre l'évolution de la tension moyenne des cellules pendant toute la durée de vie de la pile. Chaque mesure est représentée

par un point et l'ensemble forme des nuages de points. 8 nuages principaux correspondent aux 9 courants du cycle FC-DLC (deux des courants sont très proches et les tensions associées forment un seul nuage). Les mesures de tension ont lieu aux 9 courants différents du cycle FC-DLC : 0; 0,05; 0,13; 0,26; 0,29; 0,41; 0,58; 0,83; ou  $1 A \cdot cm^{-2}$ . Le test de vieillissement est découpé en quatre phases :

- phase 1 : 100h à 300h,
- phase 2 : 350h à 600h,
- phase 3 : 600h à 800h,
- phase 4 : 800h à 1000h.

Ces quatre phases sont entrecoupées par des périodes de caractérisation, qui apparaissent sous la forme de discontinuités sur la tension. Des discontinuités peuvent également apparaître à l'intérieur d'une phase de vieillissement. Elles sont créées par des arrêts non programmés de la pile (arrêt non contrôlé du banc de test, comme des fausses alarmes, coupure de courant du bâtiment...).

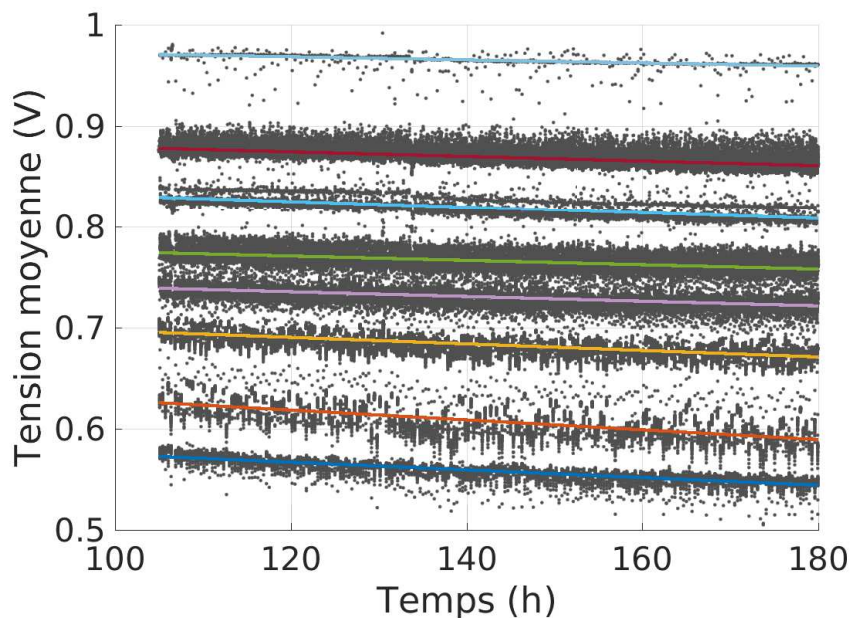


FIGURE 5.3 – Évolution de la tension moyennée par cellule pendant la phase 1 de vieillissement

La tension de la pile pendant une seule phase est représentée sur la figure 5.3, en prenant comme exemple la phase 1 de 100 à 180h. Les 8 nuages sont particulièrement apparents. La diminution progressive de la tension lors du vieillissement est mise en valeur par la représentation d'une courbe de tendance affine pour chaque nuage de points, dont la pente représente la dégradation moyenne.

Il est alors possible de calculer une dégradation moyenne pendant cette période pour chacun des courants possibles, les résultats sont résumés dans le tableau 5.1. L'impact de la

dégradations créées par les cycles FC-DLC a un impact sur la tension plus grand à courant élevé : la chute moyenne de tension est de  $150 \mu V/h$  à courant nul et de  $480 \mu V/h$  à  $0,83 A \cdot cm^{-2}$ .

Tableau 5.1 – Impact de la dégradation sur la tension à courant fixé obtenue sur banc d’essai pendant des cycles FC-DLC pour la période 100 – 180h

Courant ( $A \cdot cm^{-2}$ )	Dégradation moyenne ( $\mu V/h$ )
0	150
0,05	230
0,13	280
0,26 ou 0,29	220
0,41	230
0,58	320
0,83	480
1	380

Le tableau 5.2 montre l’évolution de la dégradation moyenne à un courant de  $0,41 A \cdot cm^{-2}$  à différents stades de vieillissement. La dégradation est très forte en début de vie puis elle diminue progressivement pour atteindre en phase 4 une valeur de  $24 \mu V/h$ , dix fois plus lente que celle en début de vie.

Tableau 5.2 – Dégradation de la tension pendant les différentes phases du vieillissement pour un courant de  $0,41 A \cdot cm^{-2}$

Phase	Dégradation moyenne ( $\mu V/h$ )
1, 100 – 180h	230
1, 180 – 300h	100
2, 300 – 600h	36
3, 600 – 800h	27
4, 800 – 1000h	24

### 5.1.2 Caractérisation du vieillissement

La section précédente a permis de mettre en évidence les conséquences globales des dégradations sur les performances observé lors des tests. L’objectif de cette section est d’évaluer plus en détail le vieillissement de la pile en utilisant trois caractérisations :

- la courbe de polarisation,
- la spectroscopie d’impédance électrochimique,
- la voltampérométrie.



### 5.1.2.1 Caractérisation par courbe de polarisation

La pile a été caractérisée par des courbes de polarisation (CdP) en début de vie et tout au long de la vie. La figure 5.4 montre l'évolution des courbes de polarisation en conditions nominales pendant le vieillissement de la pile. La courbe de polarisation en début de vie (50h) a une tension plus élevée que les suivantes. La chute de tension la plus marquée a lieu en début de vie. La chute de tension en début de vie est presque constante et ne dépend que peu du courant. Il semblerait que ce soit une chute de tension principalement liée aux pertes d'activation. Il est possible de donner une première analyse très simplifiée des différentes pertes (activation, résistive et diffusion), par l'analyse des tensions obtenues par CdP pour trois différents courant : 0,2 ; 0,7 et  $1 A \cdot cm^{-2}$ . Ces résultats sont résumés dans le tableau 5.3.

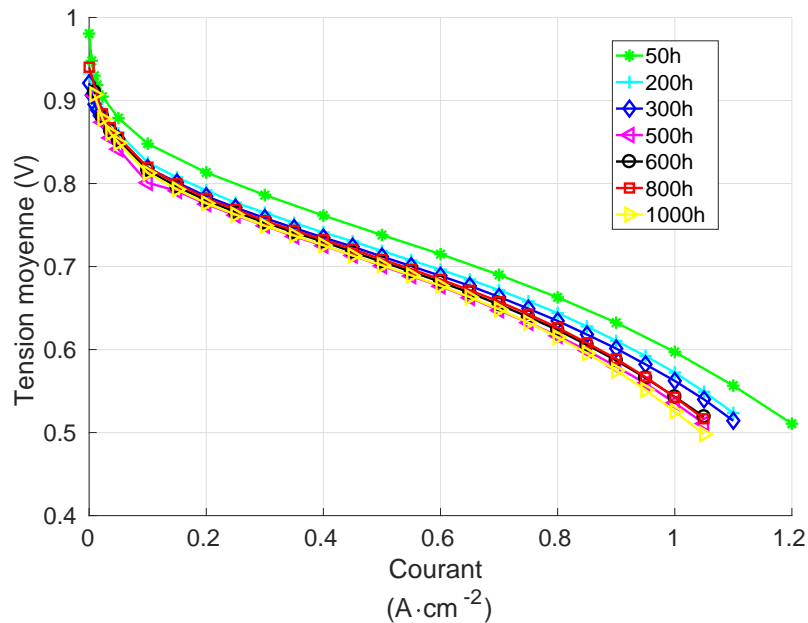


FIGURE 5.4 – Courbe de polarisation pendant le vieillissement de la pile d'une tension à l'OCV à une tension de 0,5 V

Tableau 5.3 – Tensions (V) obtenues par courbe de polarisation à différents courants et différents stades de vieillissement

		Densité de courant ( $A \cdot cm^{-2}$ )		
		0,2	0,7	1
Stade de vieillissement	50h	0,81	0,69	0,597
	300h	0,785	0,663	0,562
	600h	0,780	0,654	0,543
	1000h	0,776	0,648	0,525

La tension pour un courant de  $0,2 A \cdot cm^{-2}$  baisse fortement en début de vie passant de

0,81V à 0,785V entre 50 et 300h puis plus faiblement de 0,785V à 0,776V à 1000h. Cela montre que les pertes d'activation augmentent environ de 25mV (0,81 – 0,785) entre 50h et 300h et de 9mV entre 300 et 1000h. La deuxième colonne montre la tension à  $0,7A \cdot cm^{-2}$ . La baisse de tension à ce courant pendant le vieillissement est la somme des pertes d'activations et des pertes résistives. La tension chute de 0,69V à 0,663V entre 50h et 300h soit une chute de 27mV. Parmi cette chute, 25mV est imputable aux pertes d'activation vues en première colonne. De même, entre 300h et 1000h, la chute de tension est de 15mV dont 9V sont imputables aux pertes d'activation. La troisième colonne montre la tension à  $1A \cdot cm^{-2}$ . Cette tension chute de 35mV entre 50h et 300h dont au moins 27mV sont créées par les pertes d'activations et résistives. Les pertes de diffusion sont donc inférieures à 8mV (0,035 – 0,027). Entre 300h et 1000h, la tension chute de 37mV dont environ 22mV (37 – 15) sont créées par des pertes de diffusion supplémentaires.

Pour résumer, la tension de la pile chute en début de vie principalement par l'augmentation des pertes d'activation. La chute de tension est donc identique sur l'ensemble de la courbe de polarisation, ce qui est visible sur la figure 5.4 entre les courbes 50h et 200h. Après ce premier vieillissement, les pertes d'activation et résistive augmentent de manière lente, ce qui se retrouve sur la partie des courants faibles (inférieur à  $0,6A \cdot cm^{-2}$ ) de la figure 5.4 où les CdPs entre 200h et 1000h sont presque confondues. Les pertes par diffusion augmentent cependant de manière plus fortes à partir d'environ 500h.

L'évolution de la tension en conditions nominales pour un courant fixé de  $0,6A \cdot cm^{-2}$  est évaluée dans le tableau 5.4. Une définition de la fin de vie donnée par le DoE (Département de l'Énergie américain) est le moment où la tension est diminuée de 10% par rapport à l'instant initial. Ici, la tension initiale étant de 0,715V, la fin de vie a donc lieu pour une tension de 0,644V. Elle n'est pas atteinte pendant la durée du test. La pile regagne légèrement en tension entre 500 et 600h et finit le test à 1000h, avec une chute de tension de 5% de la tension initiale.

Tableau 5.4 – Évolution de la tension obtenue par courbe de polarisation à un courant de  $0,6A \cdot cm^{-2}$  à différents stades de vieillissement en conditions nominales

Temps (h)	Tension (V)	Diminution (%)
50	0,715	0
200	0,696	3
300	0,689	4
500	0,676	5
600	0,681	5
800	0,685	4
1000	0,676	5

Enfin, les courbes de polarisation sont aussi utilisées pour vérifier qu'aucune cellule ne

subit un vieillissement beaucoup plus important que les autres. La figure 5.5 représente les courbes de polarisation des différentes cellules et l'écart-type obtenu sur les tensions de cellules. L'écart-type augmente de 1 à 10 mV en fonction du courant, cela correspond au comportement obtenu en début de vie (1 à 10 mV aussi voir figure 3.3). Toutes les cellules ont donc subi un vieillissement similaire.

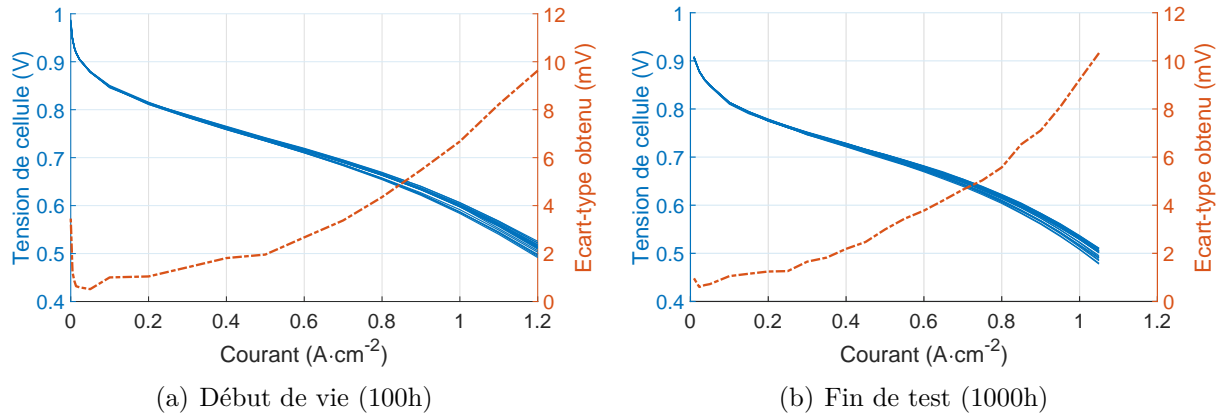


FIGURE 5.5 – Courbes de polarisation finales (1000h) des cellules et écart-type

### 5.1.2.2 Caractérisation par spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance (SIE) est ensuite utilisée (voir section 2.2.2.2). La SIE est basée sur la mesure de la tension pile lors d'une sollicitation sinusoïdale en courant. Elle permet notamment de séparer globalement les pertes résistive, de transfert de charge et de transfert de matière. On cherche donc ici à caractériser de manière complémentaire aux courbes de polarisation les différentes pertes de la figure 5.4.

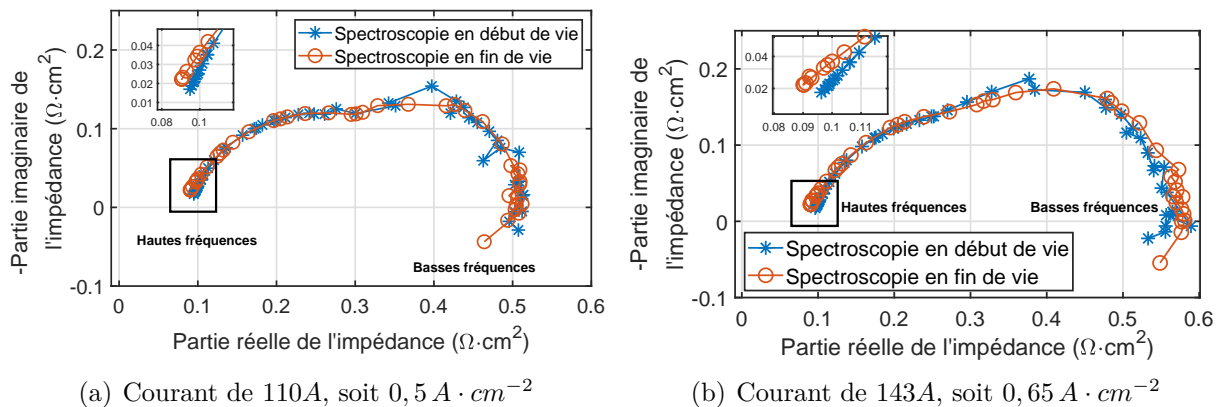


FIGURE 5.6 – Représentation en diagramme de Nyquist de la spectroscopie d'impédance de la pile dans les conditions nominales de fonctionnement en début et fin de vie pour différents courants

Les figures 5.6(a) et 5.6(b) montrent le résultat des SIE pour un courant de  $0,5$  et  $0,65 A \cdot cm^{-2}$ . La résistance hautes fréquences est plus faible en fin de vie qu'en début de vie. Ce résultat est surprenant et ne correspond pas au vieillissement attendu de la pile, où la résistance hautes fréquences (résistance de la membrane et résistances de contact) reste constante (Pivac et al. [117]) ou augmente avec le vieillissement (Mao et al. [118]). Par contre, la résistance basses fréquences évolue peu pour un courant de  $0,5 A \cdot cm^{-2}$  et augmente légèrement pendant le vieillissement pour un courant de  $0,65 A \cdot cm^{-2}$  passant d'environ  $0,55 \Omega \cdot cm^2$  à  $0,57 \Omega \cdot cm^2$ .

Ces mesures sont conformes aux observations sur les courbes de polarisation de la figure 5.4. L'augmentation des pertes par diffusion pendant le vieillissement n'est visible qu'à des courants supérieurs à  $0,7 A \cdot cm^{-2}$ .

### 5.1.2.3 Caractérisation par voltampérométries

La voltampérométrie est utilisée pour obtenir des informations plus détaillées sur les dégradations et suivre l'évolution de la perméation et de la surface active de l'électrode (voir 1.2.3.2). On rappelle ici que les voltampérométries à faibles vitesses et à fortes vitesses permettent respectivement d'évaluer le courant de perméation de  $H_2$  à travers la membrane et la surface active des électrodes. Pour les obtenir, on place la pile dans les conditions décrites dans le tableau 5.5. Pour réduire le temps d'expérience, on caractérise seulement les cellules 1, 5, 10, 15 et 20, qui sont celles en extrémité de stack et trois uniformément réparties dans la pile.

Tableau 5.5 – Conditions opératoires lors des voltampérométries

Température de la pile	$T = 60^\circ C$
Humidité relative anode et cathode	$HR = 50\%$
Pression anodique et cathodique	$P = 1,5 bar$
Stœchiométrie anodique	1,5
Stœchiométrie cathodique	2

**Voltampérométrie à vitesses faibles** La voltampérométrie à vitesses faibles (à  $1 mV \cdot s^{-1}$ ) est appliquée. La figure 5.7 donne comme exemple le voltampérogramme de la cellule 15 en début de vie ( $50h$ ). Le courant augmente jusqu'à atteindre le palier de  $0,4 A$  (soit  $18 A \cdot m^{-2}$ ) à  $0,35 V$ . Ce palier de courant correspond au courant de perméation de la cellule. La mesure du courant de perméation de l'hydrogène à travers la membrane permet d'obtenir des informations sur l'évolution de la dégradation de la membrane et notamment son percement.

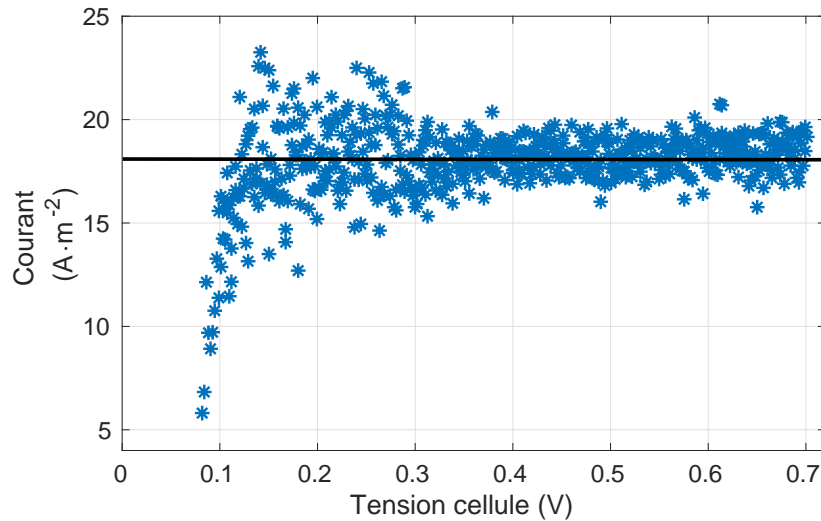


FIGURE 5.7 – Voltampérométrie à faibles vitesses de balayage  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  de la cellule 15 à l'instant initial

Le tableau 5.6 donne les différents courants de perméation obtenus en début et fin de test pour chacune des cellules. Que ce soit en début ou en fin de vie, les cellules ont toutes un courant de perméation proche. La cellule s'éloignant le plus du comportement moyen est la cellule 10 avec un courant 12% plus faible que la moyenne. En début de vie, le courant de perméation moyen est de  $17,6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , il augmente pendant le vieillissement d'en moyenne 6% et atteint  $18,6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ . La cellule 20 présente l'augmentation la plus forte du courant de perméation (+9,5%). Ces résultats sont comparables aux mesures de courant de perméation effectuées par Robin [3] sur une pile de même technologie, avec laquelle il obtient des courants de perméation compris entre  $17 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  et  $19 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  jusqu'à  $1000 \text{ h}$  et augmentant ensuite rapidement pour atteindre  $97 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  à  $1400 \text{ h}$ .

Tableau 5.6 – Courant de perméation  $I_{lim}$  obtenues par voltampérométries en début de vie et en fin de vie ( $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour différentes cellules

Cellule	Courant de perméation en début de vie		Courant de perméation en fin de test		Évolution %
	(A)	( $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ )	(A)	( $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ )	
C1	0,41	18,5	0,42	19,2	+3,8
C5	0,39	18,0	0,41	18,8	+4,9
C10	0,34	15,5	0,36	16,4	+5,5
C15	0,40	18,0	0,42	19,0	+5,6
C20	0,39	17,7	0,43	19,4	+9,5
Moyenne	0,39	17,6	0,41	18,6	+5,9

**Voltampérométrie à vitesses élevées** La voltampérométrie à vitesse élevées ( $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) permet d'obtenir des informations sur la surface active de l'électrode.

Tableau 5.7 – Facteur de rugosité obtenu par voltampérométrie à vitesses élevées en début et fin de test ( $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )

	Début de vie		Fin de test		Évolution
Cellule	Charge $Q_{H_{des}}$ (C)	Facteur de rugosité ( $m^2 \text{ Pt} / m^2$ électrode)	Charge $Q_{H_{des}}$ (C)	Facteur de rugosité ( $m^2 \text{ Pt} / m^2$ électrode)	%
C1	7,3	157	6,0	130	-17
C5	7,7	166	6,0	130	-21
C10	7,6	164	5,9	128	-22
C15	7,6	165	6,1	133	-20
C20	7,6	165	6,1	133	-19
Moyenne	7,6	164	6,0	131	-20

Dans le tableau 5.7 sont montrés les résultats des voltampérométries à  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  en début et fin de test. Le tableau indique les facteurs de rugosité, définis par le rapport entre la surface de platine développée et la surface de l'électrode. Les cellules ont toutes des caractéristiques similaires avec un facteur de rugosité d'environ  $165 \text{ m}^2 \text{ Pt}$  par  $m^2$  d'électrode et pouvant varier d'environ 4% suivant les cellules. En fin de test, la diminution de la surface active est en moyenne de 20%. La dégradation des cellules est similaire puisque la perte de surface active est comprise entre 17% pour la cellule 1 la moins dégradée et 22% pour la cellule 10 la plus dégradée. Il est à noter que cette baisse de 20% de la surface active n'entraîne qu'une chute de 5% de la tension (à  $0,6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

On peut comparer ces résultats à ceux de la pile de Robin [3] dont le facteur de rugosité initial était de  $145 \text{ m}^2 \text{ Pt}$  par  $m^2$  et passe à  $130 \text{ m}^2 \text{ Pt}$  par  $m^2$  au bout de  $1000 \text{ h}$  de test. Leur dégradation est plus faible (-10%) mais leur facteur initial est aussi plus faible, ce qui implique des facteurs de rugosité à  $1000 \text{ h}$  dans ces deux tests très proches.

#### 5.1.2.4 Conclusion

La pile expérimentale est vieillie pendant  $1000 \text{ h}$  et présente un vieillissement standard. La chute de la surface active est de 20%. Aucune membrane n'a été percée et la perméation a augmenté d'environ 6%. Les résultats sont standards et permettent d'obtenir des mesures sur une large plage de vieillissement.

### 5.1.3 Mesures de tension et de résistance hautes fréquences pour tester l'outil de diagnostic

A chaque arrêt pour caractérisation (300h, 600h, 800h et 1000h), des mesures de tension et d'impédance hautes fréquences sont effectuées afin d'établir les performances de l'outil de diagnostic développé au chapitre précédent. Ces mesures ont été effectuées selon le même protocole que celui du chapitre précédent, c'est-à-dire en sollicitation statique avec un courant maintenu constant. Les mesures ont été réalisées selon les trois courants ( 0,25; 0,5 et 0,65  $A \cdot cm^{-2}$ ) et les six conditions opératoires (nominal et défauts, voir tableaux 3.3 et 3.4).

A ce stade, il convient d'évoquer la possibilité d'effectuer des mesures en sollicitation dynamique. A l'inverse des conditions statiques, le courant n'est pas constant mais varie lors de sollicitations dynamiques. A cet égard, le cycle FC-DLC utilisé pour le vieillissement peut aussi être employé pour obtenir des mesures en vue de valider l'outil de diagnostic en dehors de conditions statiques. De telles mesures ont été réalisées. Cependant, dans un souci de cohérence, il est préférable de regarder d'abord les mesures effectuées en statique, dans les mêmes conditions que celles du chapitre précédent. Ensuite, les conditions dynamiques pourront être utilisées pour aller plus loin dans la validation de l'outil. Ces résultats seront ainsi présentés en fin de chapitre. On se focalisera donc dans les parties à venir sur les mesures lors de sollicitations statiques en conditions nominales et en conditions de défaut.

#### 5.1.3.1 Évolution des mesures statiques en conditions nominales (bon fonctionnement)

La figure 5.8 montre l'évolution de la tension lors des caractérisations statiques en conditions nominales. La sous-figure 5.8(a) représente l'ensemble des mesures à 0,25, 0,5 et 0,65  $A \cdot cm^{-2}$ . La sous-figure 5.8(b) ne représente quant à elle que les données obtenues pour un courant de 0,5  $A \cdot cm^{-2}$ . On peut observer une diminution importante de la tension en début de vie, une diminution plus lente dans les temps intermédiaires et une diminution finale de la tension entre 800 et 1000h qui réaugmente. La tension est donc grandement affectée par le vieillissement du système avec une chute de tension de 33, 38 et 50 mV respectivement à 0,25; 0,5 et 0,65  $A \cdot cm^{-2}$ .

La figure 5.9 montre ensuite l'ensemble des mesures de résistance hautes fréquences lors des caractérisations statiques aux trois courants 0,25, 0,5 et 0,65  $A \cdot cm^{-2}$  pendant le vieillissement. On peut observer une diminution importante de cette résistance; comprise entre 0,1 et 0,11  $\Omega \cdot cm^2$  à l'instant initial, puis inférieure à 0,094  $\Omega \cdot cm^2$  après 300h, avec de légères modifications lors des tests suivants, à 300, 600, 800 et 1000h. La diminution de la résistance est donc d'environ 10  $m\Omega \cdot cm^2$  quand le seuil était de 8,8  $m\Omega \cdot cm^2$ . La résistance hautes fréquences après vieillissement est faiblement affectée par le courant. En effet, l'ensemble des mesures de résistance se situe dans des plages d'intervalle très faibles, de 2  $m\Omega \cdot cm^2$

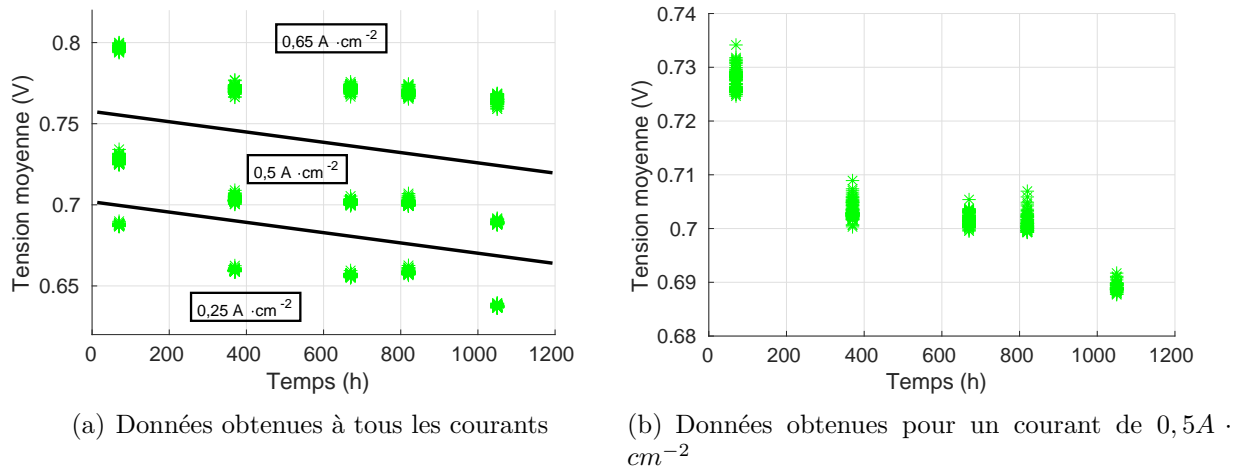


FIGURE 5.8 – Évolution de la tension en conditions nominales pendant le vieillissement

à  $300h$  par exemple quand il était supérieur à  $10m\Omega \cdot cm^2$  à l'instant initial.

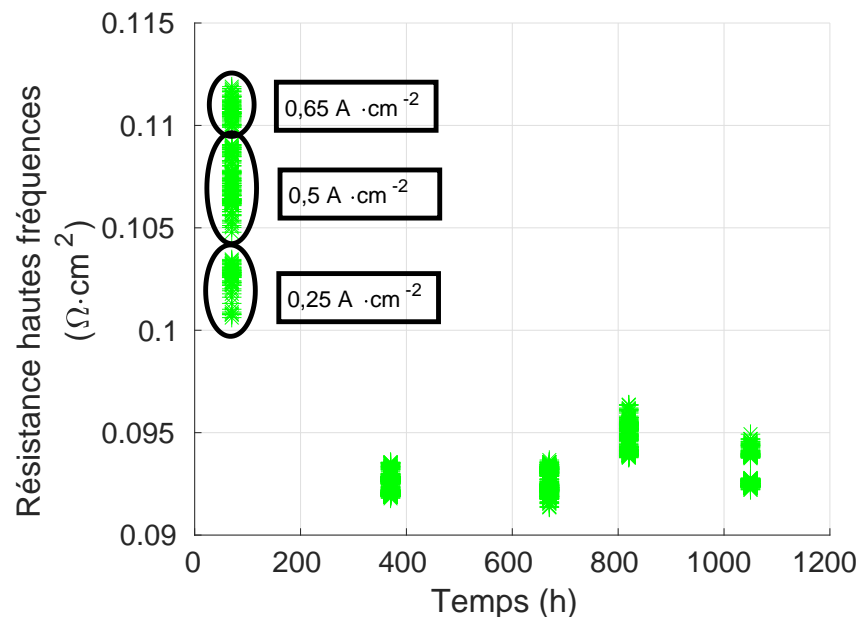


FIGURE 5.9 – Évolution de la résistance hautes fréquences en conditions nominales pendant le vieillissement

En conclusion, le comportement de la pile en conditions nominales a changé, la tension et la résistance hautes fréquences ont baissées pendant le vieillissement. L'outil de diagnostic précédemment obtenu doit être utilisé sur ces nouvelles données pour évaluer l'impact du vieillissement sur ces performances.



### 5.1.3.2 Classification des données obtenues sur la pile vieillie

La performance de l'outil de diagnostic est ici évalué sur les nouvelles données expérimentales.

On possède des mesures de tension  $U^m(t_v)$  et de résistance  $Rhf^m(t_v)$  à différents stades de vieillissement  $t_v$  ( $0h$ ,  $300h$ ,  $600h$ ,  $800h$  et  $1000h$ ). De plus, un modèle de bon fonctionnement permet de prédire à l'instant initial et en condition nominale la tension  $U^{ref}(0)$  et la résistance hautes fréquences  $Rhf^m(0)$ . On peut ainsi générer des résidus  $r_1 = U^m(t_v) - U^{ref}(0)$  et  $r_2 = Rhf^m(t_v) - Rhf^{ref}(0)$ .

Une fois les résidus obtenus, le classifieur développé au chapitre précédent est utilisé. Les figures 5.10(a) et 5.10(b) représentent dans l'espace résiduel  $(r_2, r_1)$  les résidus obtenus à partir des données à  $300h$  et  $800h$  et les zones du classifieur k-plus proche voisin (k-PPV). La zone blanche centrale correspond à la détection des conditions nominales.

L'outil détecte l'ensemble des résidus comme étant associés à un défaut. La probabilité de fausses alarmes est donc de 100%. Cette baisse de performance s'explique par la chute de tension et de résistance hautes fréquences observées en conditions nominales (figure 5.8 et 5.9). Elles impliquent des résidus en conditions nominales négatifs et dont les valeurs dépassent les seuils de détection.

La performance de l'isolation par le classifieur chute aussi. Par exemple, les conditions de défaut  $F_3$ , correctement isolées à 100% à l'instant initial, ne sont plus isolés correctement que dans 20% des cas à  $300h$  (cf figure 5.10(a)) et ne sont plus du tout classifiées correctement à  $800h$  (cf figure 5.10(b)).

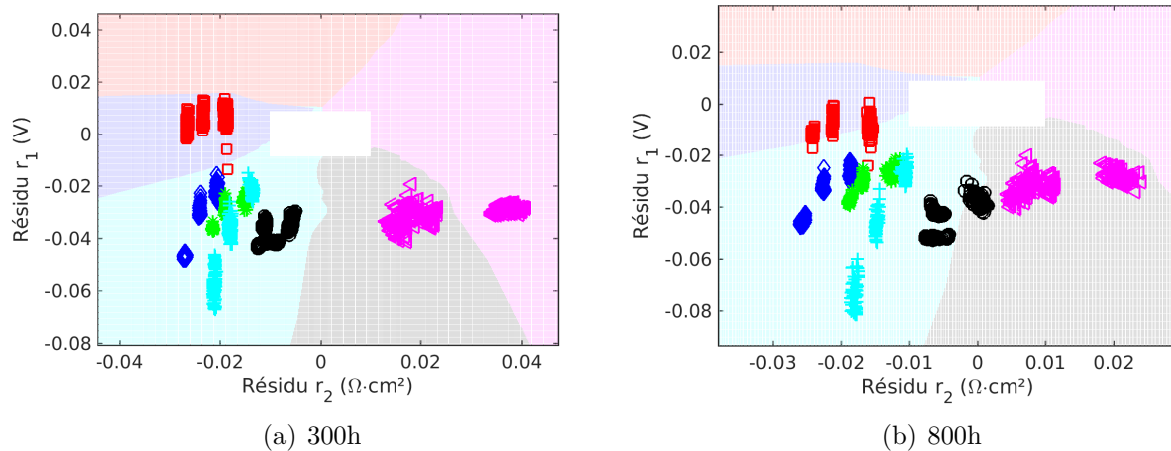


FIGURE 5.10 – Représentation des résidus obtenus pour deux états de vieillissement de la pile et représentation des frontières de détection et d'isolation du classifieur k-PPV, entraîné sur les résidus initiaux d'apprentissage

Il résulte de ce qui précède que l'outil doit être adapté pour classifier les données obtenues sur la pile vieillie. Le vieillissement de la pile doit donc être pris en compte par le modèle.

Un modèle de vieillissement doit donc être utilisé afin d'estimer l'évolution de la tension et de la résistance pendant le vieillissement.

## 5.2 Prise en compte du vieillissement dans le modèle

Le modèle de bon fonctionnement de la pile doit être modifié afin de prendre en compte l'évolution de la tension et de la résistance hautes fréquences pendant le vieillissement. Robin et al. ont montré [4] qu'une simplification des mécanismes de vieillissement en une perte de surface active globale permet de décrire l'évolution de la tension au cours du temps. Pour prédire l'évolution de la résistance hautes fréquences, une dégradation de la membrane est considérée.

Deux mécanismes de dégradation ont été développés dans le code MePHYSTO-FC et utilisés dans cette étude :

- l'un affectant l'électrode : la perte de surface active,
- l'autre affectant la membrane : diminution de l'épaisseur de la membrane.

### 5.2.1 Dégradation de l'électrode : perte de surface active $\tau_{deg}$

Pour décrire la perte de surface active de l'électrode, on introduit le coefficient  $\tau_{deg}$  : taux de surface active restant à l'instant  $t$  (équation 5.1) :

$$\tau_{deg}(t) = \frac{S(t)}{S(0)} \quad (5.1)$$

avec  $S(t)$  la surface de platine à l'instant  $t$  et  $S(0)$  la surface de platine à l'instant initial.

Le calcul de la surtension d'activation  $\eta_{act}$  est alors adapté pour tenir compte de la perte de surface active selon l'équation 5.2.

$$\eta_{act} = \beta_1 + \beta_2 \cdot T + \beta_3 \cdot T \cdot \ln\left(\frac{i}{\tau_{deg}}\right) + \beta_4 \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_{O_2}^*}{P^0}\right) + \beta_5 \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_{H_2}^*}{P^0}\right) + \beta_6 \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_{H_2O}^*}{P^0}\right) + \beta_7 \cdot \left(\frac{i}{\sigma}\right) \quad (5.2)$$

Cette équation correspond à l'équation 3.7 présenté au chapitre 3 dans laquelle la densité de courant  $i$  est remplacée par une densité de courant  $\frac{i}{\tau_{deg}}$ .

Le coefficient  $\tau_{deg}$  doit donc être calculé. Robin et al. [27] et [4] ont montré que l'ensemble des particules peut être simplifié en une population de particules ayant deux tailles différentes. Cette première approximation est suffisante pour prendre en compte deux dynamiques de dégradation (le début de vie et la suite). On considère alors deux populations de particules : les petites particules de rayon  $r_p$  et les grandes de rayon  $r_g$  ( $r_p \leq r_g$ ). Leur nombre à l'instant  $t$  est noté  $N_p(t)$  et  $N_g(t)$ . Le nombre initial est fixé par la proportion de petites particules,

coefficient appelé *distribution* et afin de respecter une surface active de platine initiale fixe dans le modèle. Le taux de dégradation se calcule alors simplement en calculant la surface associée à l'ensemble des  $N_p(t)$  et  $N_g(t)$  particules de taille  $r_p$  et  $r_g$ .

Pour calculer l'évolution des nombres de particules  $N_p(t)$  et  $N_g(t)$ , un module de dissolution de platine est utilisé (le mécanisme de redéposition du platine développé dans MePHYSTO n'est pas utilisé dans cette étude, car il n'est pas indispensable pour capturer le premier ordre de dynamique de perte de surface active). Il est basé sur les travaux de Robin et al. [4] et Gerard et al. [119]. La loi estimant la vitesse de dissolution  $\nu_{diss}$  des particules est décrite dans l'équation 5.3.

$$\nu_{diss} = k e^{\frac{1}{RT}(2(1-\alpha)F\Delta\chi + (1-\beta)E_{GT} - (a\theta_{OH} + b))} \quad (5.3)$$

$k$  est la constante de réaction,  $R$  la constante universelle des gaz parfait et  $T$  la température.

Le terme  $2(1-\alpha)F\Delta\chi$  fait intervenir le potentiel local  $\Delta\chi$ , la constante de Faraday  $F$  et  $\alpha$  un coefficient empirique.

Le terme  $(1-\beta)E_{GT}$  fait intervenir la taille des particules avec  $\beta$  le coefficient de transfert.  $E_{GT} = \frac{\gamma\Omega}{d}$  est l'énergie de Gibbs-Thomson avec  $\gamma$  l'énergie de surface de platine Pt,  $\Omega$  le volume molaire de Pt et  $d$  le diamètre de la particule.

La dépendance dans l'humidité est donnée par la partie  $(a\theta_{OH} + b)$  avec  $a$  et  $b$  des coefficients empiriques et  $\theta_{OH}$  le taux de recouvrement de l'espèce intermédiaire  $OH$  qui dépend des réactions élémentaires de réduction de l' $O_2$  en  $H_2O$ . On simplifie dans le modèle MePHYSTO par une relation empirique entre  $\theta_{OH}$  et les fractions molaires d'eau et d'oxygène.

Ce module de dégradation permet de donner la vitesse de dissolution en fonction du rayon de la particule  $r_p$  ou  $r_g$ , de la fraction molaire d'oxygène et de vapeur, du potentiel local et de la température. Le potentiel local n'étant pas disponible dans le modèle physique,  $E_{rev} + \eta_{act}$  est utilisé comme approximation.

La figure 5.11 montre un exemple d'évolution au cours du temps du nombre de particules et de la distribution. On peut voir que les particules de petites tailles disparaissent rapidement (moins de 10% restant à 400h) et que les particules de grandes tailles disparaissent beaucoup plus lentement. Il y a donc deux périodes lors du vieillissement avec la première pendant laquelle les deux particules disparaissent et la deuxième dans laquelle il n'y a plus aucunes petites particules.

### 5.2.1.1 Ajustement des paramètres du module de dégradation

Pour ajuster le modèle, on regarde la sensibilité de la réponse en tension aux paramètres du modèle. On ajuste ensuite les paramètres pour correspondre aux essais expérimentaux obtenus. Les paramètres sont ainsi ajustés pour permettre de retrouver les pertes globales

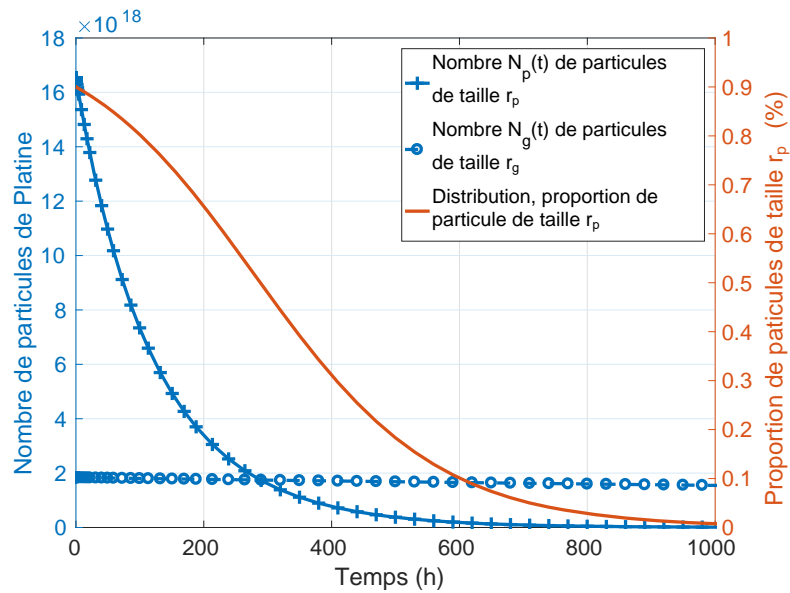


FIGURE 5.11 – Évolution du nombre de particules prédit par le modèle pour un courant constant de  $0,5 A \cdot cm^{-2}$

mesurées.

Il y a trois paramètres à ajuster pour estimer l'évolution de la surface active :

- le rayon  $r_p$ ,
- le rayon  $r_g$ ,
- la distribution initiale.

**Le rayon  $r_p$**  La figure 5.12(a) montre l'effet de la taille  $r_p$  des petites particules sur l'évolution de la tension à courant fixé. Deux phénomènes sont observés :

- plus le rayon  $r_p$  est petit et plus la disparition des petites particules est rapide. Cette disparition prend environ  $500 h$  pour  $r_p = 1 nm$  mais seulement quelques heures pour  $r_p = 0,4 nm$ .
- plus le rayon  $r_p$  est petit et plus la tension finale est grande. En effet, plus les particules sont petites plus la surface effective initiale des petites particules est petite, donc à distribution initiale fixée, la disparition des petites particules diminue moins la surface active totale quand les particules sont petites.

**Le rayon  $r_g$**  La figure 5.12(b) montre l'évolution de la tension en fonction de la taille  $r_g$  des grandes particules :

- plus elles sont grandes plus la pente à  $1000h$  est faible, en effet la vitesse de disparition des particules est liée à leur taille,
- plus elles sont grandes plus la tension après disparition des petites particules ( $400h$ ) est élevée : en effet à distribution initiale fixée, la surface effective liées au grandes

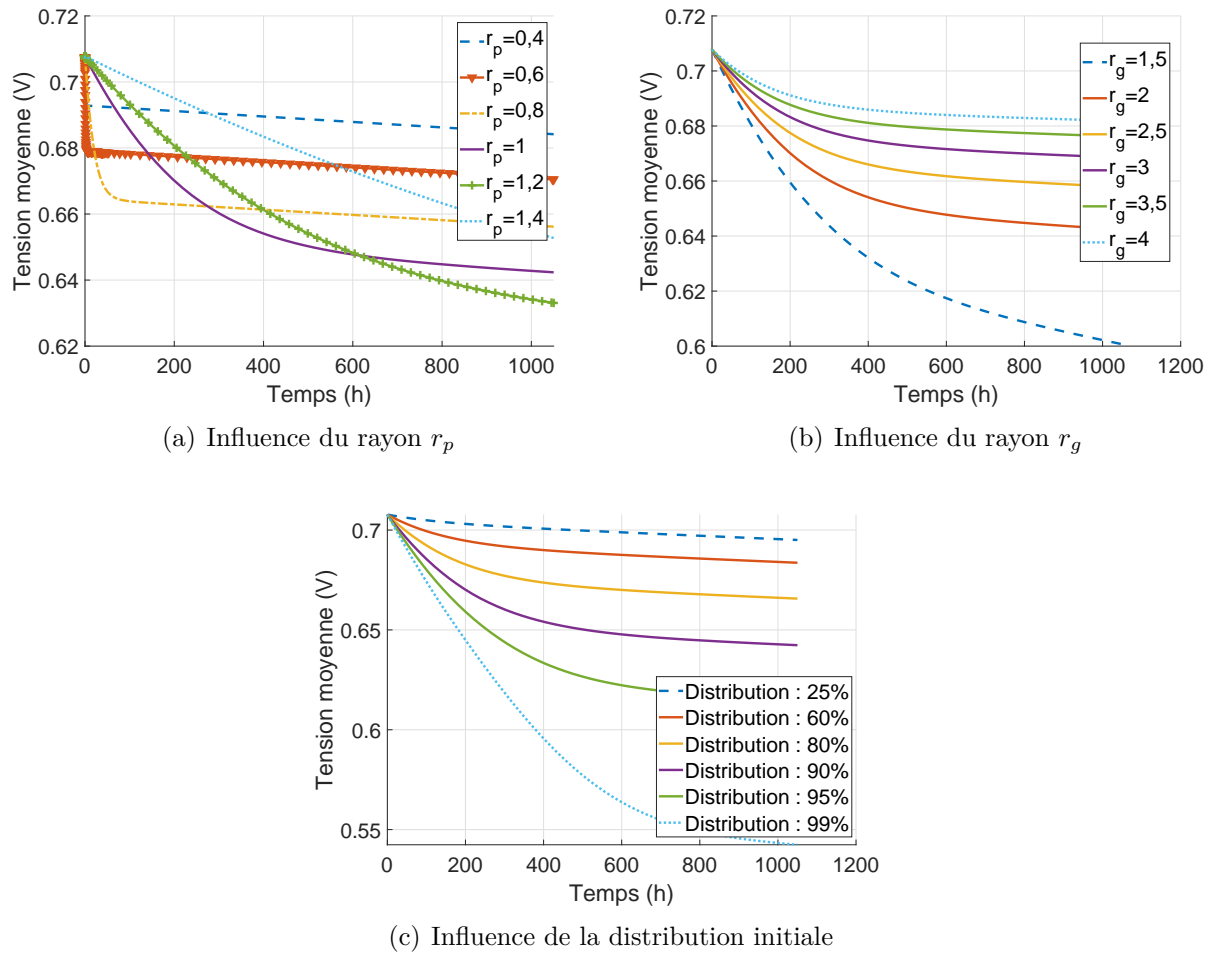


FIGURE 5.12 – Influence des trois paramètres sur l'évolution de la tension en conditions nominales pour un courant fixé à  $0,5A \cdot cm^{-2}$  et une surface de platine initiale identique

particules augmente avec leur taille.

**La distribution** La figure 5.12(c) montre l'évolution de la tension en fonction de la distribution initiale, elle affecte les quantités de particules initiales. Les vitesses de disparition sont les mêmes, cependant les valeurs de tension associées diffèrent. Plus il y a de petite particules à l'instant initial et plus leur disparition affecte la surface active et donc plus la tension est faible.

### 5.2.1.2 Résultat du modèle de dégradation

Après avoir ajusté ces paramètres à la technologie de nos piles pour caler au mieux l'évolution de la tension pendant les FC-DLC, les valeurs obtenues sont de  $r_p = 1 \text{ nm}$ ,  $r_g = 2,2 \text{ nm}$  et  $\text{distribution} = 90\%$ . La taille de la petite particule est ajustée pour prédire la durée de la première phase de vieillissement à  $300h$  environ. La distribution et la taille des grandes particules sont ensuite ajustées pour estimer la chute de tension créée par cette baisse de surface active et la dégradation en fin de vie. Robin et al. [4] avaient obtenu pour une pile similaire des valeurs de  $r_p = 1 \text{ nm}$ ,  $r_g = 2 \text{ nm}$  et  $\text{distribution} = 66\%$ . Les rayons de particules obtenues expérimentalement par des analyses montrent des tailles de particules comprise entre 2 et 4  $\text{nm}$ . Le modèle ne correspond pas à la réalité des tailles de particules.

On peut ainsi simuler l'évolution de la surface active pendant une succession de cycle FC-DLC visible dans la figure 5.13. On obtient alors le taux de surface active  $\tau_{deg}(t_v)$  en fonction du temps de vieillissement  $t_v$ . On retrouve sur cette figure les deux phases de dégradation, la première allant de l'instant initial à environ  $300h$  correspondant principalement à la disparition des petites particules puis la deuxième phase correspondant à la dégradation plus lente des grandes particules. On peut alors comparer aux résultats obtenus par voltampérométrie qui donnaient une diminution moyenne de la surface de catalyseur de 20%. Cet écart entre la prédiction et la mesure par voltampérométrie est aussi observé et expliqué par Robin et al. [4]. La voltampérométrie estime un facteur de rugosité plus faible car les conditions d'essais sont différentes des conditions de test (meilleure humidité). De plus, le calcul est réalisé par la réduction de l' $H_2$ , et non de l' $O_2$  à la cathode en fonctionnement pile.

Il est aussi possible de simuler l'évolution des dégradations subies par la pile et la puissance maximale sur la figure 5.14. La figure 5.14(a) montre une comparaison entre les dégradations moyennes subies par la pile à un courant de  $0,41 A \cdot \text{cm}^{-2}$  obtenues expérimentalement et estimé par le modèle. L'estimation de la dégradation en début de vie par le modèle est bonne, mais ce dernier sous-estime la dégradation en fin de vie. Ce phénomène peut être expliqué car les paramètres ont été ajustés sur la tension globale de la pile. Cependant les taux expérimentaux de dégradations sont calculés pendant les cycles de vieillissement et ne prennent pas en compte le comportement pendant les arrêts du système. Ces arrêts entraînent une récupération de certaines dégradations réversibles de la tension. En ajustant

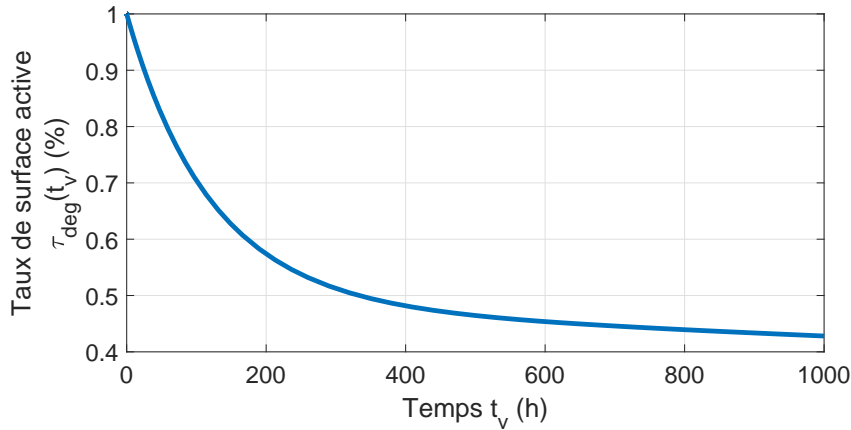


FIGURE 5.13 – Évolution du taux de surface active en vieillissement

les paramètres de la couche active (rayons et distribution) sur la tension, une estimation plus faible des dégradations est obtenues.

La figure 5.14(b) compare l'évolution de la puissance maximale obtenue par les courbes de polarisation et celle estimée par le modèle. Le modèle prédit suffisamment le comportement global du vieillissement mais les gains via les dégradations réversibles entre 500 et 600h ne sont pas pris en compte (phénomènes de dégradation réversible ou d'effet de redéposition du platine (mécanisme d'Ostwald)).

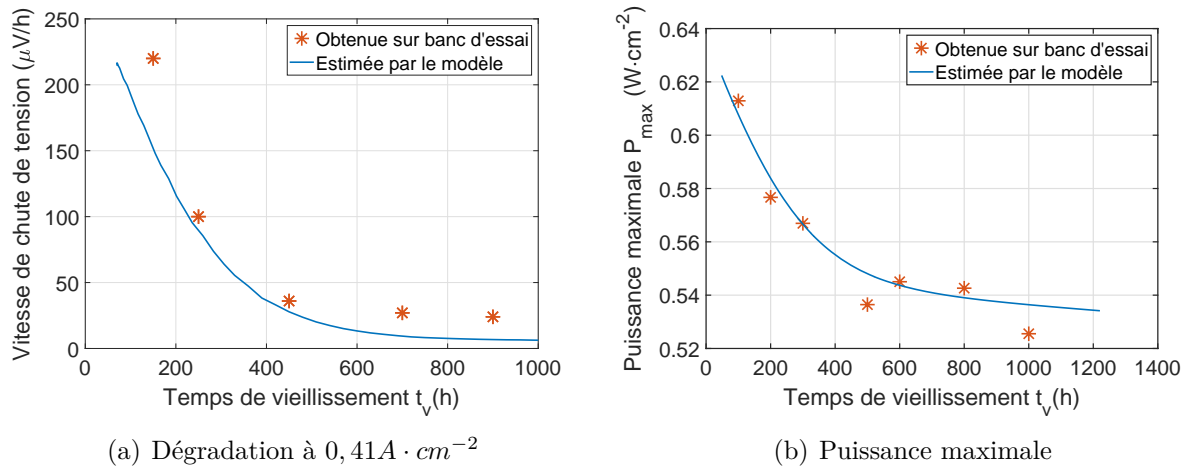


FIGURE 5.14 – Comparaison entre la mesure et l'estimation de la vitesse de chute de tension et de la puissance maximale

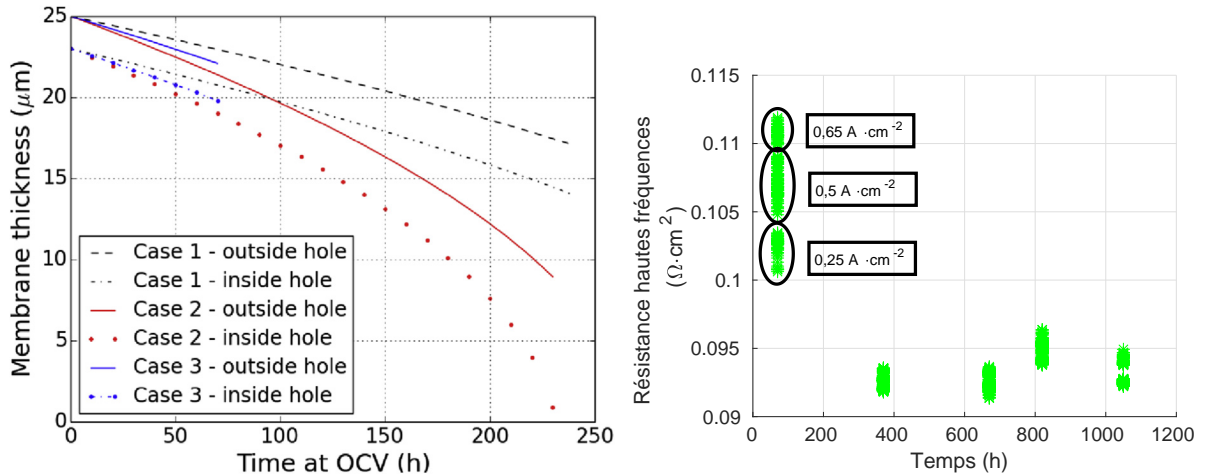
### 5.2.2 Dégradation de la membrane

La dégradation de la membrane est décrite et modélisée dans les travaux de Chandesris et al. [34]. Elle prend en compte uniquement son amincissement. Il est calculé selon l'équation 5.4.

$$\frac{de_m}{dt} = A \underbrace{\frac{\Delta P_{O_2}}{P_0} \frac{e_m^0}{e_m}}_1 \underbrace{\exp\left(\frac{\alpha_{eq} F}{RT} U\right)}_2 \underbrace{\exp\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)}_3 \quad (5.4)$$

$\frac{de_m}{dt}$  est l'amincissement de la membrane, il est la multiplication de trois facteurs

1. le premier montre l'impact adimensionnalisé du crossover d'oxygène sur la dégradation de la membrane,  $\Delta P_{O_2}$  est la différence de pression partielle entre la cathode et l'anode,  $e_m$  l'épaisseur de la membrane,  $e_m^0$  l'épaisseur initial de la membrane est  $P^0$  la pression standard de 1 bar.  $\frac{\Delta P_{O_2}}{e_m}$  est proportionnel au crossover d'oxygène
2. le deuxième terme décrit l'impact de la formation d'ions peroxyde et des cycles Redox du fer selon une loi de type Butler-Volmer avec  $\alpha_{eq}$  le coefficient de transfert équivalent,  $F$  la constante de Faraday,  $R$  la constante des gaz parfait,  $T$  la température de la cellule et  $U$  sa tension.
3. le troisième terme prend en compte la dépendance de la température des équations de dégradation de la membrane selon un loi d'Arrhenius avec  $E_a$  l'énergie d'activation équivalente de toutes les équations et  $T_0$  la température standard.



(a) Evolution de l'épaisseur de la membrane prédite par le modèle d'après Chandesris et al. [34]

(b) Evolution de la résistance hautes fréquences expérimentale

FIGURE 5.15 – Comparaison des allures de l'évolution de l'épaisseur de la membrane simulée par un modèle de dégradation de membrane et de la résistance hautes fréquences obtenue expérimentalement en conditions nominales

La figure 5.15(a) montre les résultats de l'évolution de l'épaisseur de la membrane obtenus par Chandesris et al. [34]. Ce modèle prédit une diminution de l'épaisseur qui s'accélère au cours du temps. En effet, le crossover d'oxygène est inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane. Plus la membrane s'amincit, plus son vieillissement est accéléré.

On rappelle que la résistance hautes fréquences  $R_{hf}$  visible sur la figure 5.15(b) peut être calculée selon l'équation 5.5 obtenues à partir des équations 3.8 et 3.10, avec  $R_m$  et



$R_e$  les résistance de la membrane et résistances électroniques (conduction électrique dans la GDL (couche de diffusion) et résistance de contact entre la GDL et la plaque bipolaire),  $e_m$  l'épaisseur de la membrane,  $S$  sa surface et  $\sigma$  sa conductivité protonique ( $S \cdot m^{-1}$ ). La résistance hautes fréquences est donc proportionnelle à une constante près à l'épaisseur de la membrane.

$$R_{hf} = R_m + R_e = \frac{e_m}{S \cdot \sigma} + R_e \quad (5.5)$$

La diminution de l'épaisseur de la membrane prédite par le modèle ne peut alors pas décrire les mesures de résistance hautes fréquences observées sur la figure 5.15(b). En effet, les deux phénomènes n'ont pas les mêmes évolutions puisque la diminution de l'épaisseur de la membrane s'accélère avec le temps alors que la baisse de résistance hautes fréquences est forte en début de vie puis stagne pendant le vieillissement.

On peut estimer de plus l'évolution de l'épaisseur de la membrane par la mesure de perméation obtenue par voltampérométrie. La diminution de l'épaisseur de la membrane peut être reliée à l'augmentation de la perméation selon l'équation 5.6.

$$F_{H_2}^{a \rightarrow c} = \frac{D_{H_2}}{e_m} (H_{H_2}^a \cdot P_{H_2}^a - H_{H_2}^c \cdot P_{H_2}^c) \quad (5.6)$$

- $F_{H_2}^{a \rightarrow c}$  : la densité du flux de perméation du gaz  $H_2$  de la cathode vers l'anode ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ),
- $D_{H_2}$  le coefficient de diffusion de l'espèce  $H_2$  ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ),
- $H_{H_2}^j$  le coefficient de solubilité de l'espèce  $H_2$  à l'électrode j ( $mol \cdot m^{-3} \cdot Pa^{-1}$ ),
- $P_{H_2}^j$  la pression partielle de l'espèce  $H_2$  à l'électrode j ( $Pa$ ) et
- $e_m$  l'épaisseur de la membrane ( $m$ ).

D'après l'équation 5.6, l'augmentation du courant de perméation de 6% observée par voltampérométrie est le résultat d'une diminution de l'épaisseur de la membrane de 6%. D'après l'équation 5.5, elle crée une diminution de 6% de la résistance de la membrane. La résistance de la membrane constitue entre un tiers et deux tiers de la résistance ohmique hautes fréquences [120], le reste provient des différentes résistances électroniques. On devrait ainsi obtenir une diminution de la résistance hautes fréquences comprise entre 2% et 4%. Or la chute de résistance observée dans la figure 5.15(b) d'environ  $0,106$  à  $0,094 \Omega \cdot cm^2$  est une chute d'environ 11%.

En conclusion, la chute de la résistance hautes fréquences ne peut s'expliquer par un modèle de dégradation de la membrane. Les allures des courbes de dégradation de membrane et de résistance hautes fréquences ne correspondent pas. De plus, la dégradation de la membrane observée par voltampérométrie est environ quatre fois plus faible que celle qui produirait la chute de résistance observée. Un autre phénomène de dégradation est alors à l'œuvre.

### 5.2.3 Autres dégradations

La chute de résistance observée est créée par une autre dégradation que celle de la dégradation physico-chimique de la membrane. En reprenant l'équation 5.5, la résistance hautes fréquences dépend de trois facteurs :

- l'épaisseur de la membrane  $e_m$ ,
- les résistances électroniques  $R_e$
- la conductivité protonique  $\sigma$  de la membrane.

#### 5.2.3.1 Résistance de contact

Cette section a pour objectif de montrer que la diminution de la résistance hautes fréquences en vieillissement n'est pas créée par une diminution de la résistance de contact. Les résistances hautes fréquences pour différentes condition d'humidité relative et différents stades de vieillissement sont données dans le tableau 5.8. Le vieillissement n'a pas le même impact sur la résistance hautes fréquences en fonction de l'humidité relative. La résistance hautes fréquences pour  $HR = 75\%$  augmente de  $2m\Omega \cdot cm^2$  pendant le vieillissement alors qu'elle diminue de  $16m\Omega \cdot cm^2$  pour  $HR = 25\%$ . Or la résistance de contact n'est pas affectée par l'humidité relative. Une diminution de résistance de contact devrait se traduire par une baisse de résistance pour les trois conditions du tableau.

Tableau 5.8 – Résistance hautes fréquences en début et fin de vie pour les différentes conditions d'humidité relative (75, 50 et 25%)

Condition	Résistance hautes fréquences ( $\Omega \cdot cm^2$ )		
	Début de vie	Fin de vie	Écart
$HR = 75\%$	0,087	0,089	+0,002
$HR = 50\%$	0,107	0,092	-0,015
$HR = 25\%$	0,151	0,135	-0,016

La résistance de contact ne peut expliquer à elle seule l'évolution de la résistance hautes fréquences observées expérimentalement.

#### 5.2.3.2 Conductivité protonique de la membrane

Afin d'expliquer les mesures observées, il est nécessaire de considérer que le vieillissement affecte la conductivité protonique de la membrane  $\sigma$  qui intervient dans le calcul de la résistance de la membrane  $R_m$ . Ce coefficient dépend de la teneur en eau  $\lambda$  et de la température  $T$  de la membrane selon l'équation semi-empirique 3.11 rappelée ici.

$$\sigma(\lambda, T) = (33,75 \cdot \lambda - 21,41) \cdot e^{-\frac{1268}{T}}$$

Or la température est contrôlée par le système de refroidissement à une température de consigne de  $80^{\circ}\text{C}$ . Le fluide de refroidissement maintient donc la plaque bipolaire à la température de consigne de  $80^{\circ}\text{C}$ . Des différences de température supérieure de plus de  $10$  à  $15^{\circ}\text{C}$  peuvent avoir lieu entre cette consigne et la température de la couche active.

La teneur en eau de la membrane  $\lambda$  est modifiée par le vieillissement ou alors la relation n'est plus valable à cause du vieillissement.

Une explication possible serait alors que les propriétés hydrophobes de la couche de diffusion des gaz (GDL) se sont détériorées pendant le vieillissement et qu'à conditions identiques, l'humidité présent dans la pile est plus importante. Pour une condition de  $HR = 75\%$ , ce n'est pas visible par la mesure car la pile est déjà bien hydratée. Pour des conditions de  $HR = 50\%$  et  $25\%$ , cela se traduit par une diminution importante de la résistance hautes fréquences.

Ainsi il faudrait ajuster ce modèle de dégradation pour pouvoir estimer l'évolution de la perméation pendant le vieillissement.

### 5.2.3.3 Modification du calcul de la résistance hautes fréquences

Les modifications des propriétés de transport de la membrane ne peuvent pas prédire les mesures constatées de résistance hautes fréquences. Pour en chercher l'origine, une analyse ex-situ pour caractériser les propriétés hydrophobiques des GDL est alors nécessaire. Dans ce cas, de nouvelles lois de dégradations devraient être intégrées au modèle afin de pouvoir estimer l'évolution observée.

Cependant, on cherche préalablement à vérifier la pertinence de l'outil de diagnostic en supposant que de telles lois existent et permettent d'estimer ces phénomènes. On modifie alors la résistance de contact de manière à retrouver la résistance hautes fréquences de l'impédance dans le modèle en conditions nominales, une diminution de la résistance de contact de  $0,015 \Omega \cdot \text{cm}^2$  est donc introduite. Cela implique que le modèle n'est plus capable de bien estimer la résistance hautes fréquences en dehors des conditions nominales.

L'évolution de la résistance hautes fréquences prédite par le modèle est tracée en fonction du courant dans la figure 5.16. Elle est comparée aux mesures. Il apparaît que l'impact du courant sur la résistance est surestimé par le modèle. En effet, avec une pile neuve, le modèle décrit bien l'augmentation de la résistance en fonction du courant (du fait de l'augmentation de la température du cœur de pile). Cependant, une fois vieillie, la pile n'a plus le même comportement, et maintient une hydratation avec l'augmentation du courant.

On a donc choisi d'utiliser l'estimation de la résistance hautes fréquences à un courant fixe de  $0,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour calculer la résistance de bon fonctionnement.

En conclusion, le modèle a été adapté pour pouvoir prédire l'impédance hautes fréquences en conditions nominales. La résistance de contact a été calée sur les essais expérimentaux et

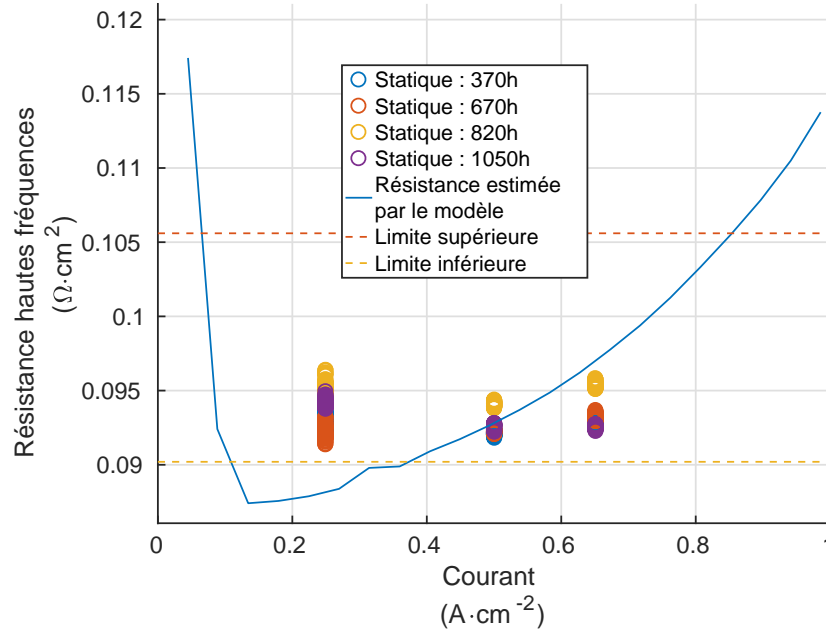


FIGURE 5.16 – Évolution de la résistance hautes fréquences en conditions nominales mesurée et estimée

le modèle estime la résistance hautes fréquences correspondant à un courant de  $0,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  car il n'est pas capable de décrire l'évolution de cette résistance en fonction du courant.

### 5.3 Prise en compte du vieillissement pour la détection des défauts

La section précédente a permis de montrer comment le modèle calcule la tension et la résistance hautes fréquences en fonction du vieillissement de la pile. Le suivi du vieillissement permet alors de calculer une référence de tension et de résistance afin de générer les deux résidus pour les différents état de vieillissement du système.

On évalue ici l'impact de l'utilisation de résidu pour obtenir un élément insensible aux vieillissements de la pile PEMFC. On s'intéressera successivement au résidu sur la tension puis au résidu sur la résistance hautes fréquences.

Le modèle permet donc de générer de nouveaux résidus  $r_1(t_v) = U^m(t_v) - U^{ref}(t_v)$  et  $r_2(t_v) = Rhf^m(t_v) - Rhf^{ref}(t_v)$ .

#### 5.3.1 Résidu sur la tension

Comme vu dans la section précédente, la tension est modifiée à la fois par le vieillissement mais aussi par les conditions opératoires. La valeur de la tension mesurée est tracée sur la

figure 5.17(a) sous formes de boîtes pour chaque condition opératoire (nominale ou en défauts) décrites dans le tableau 3.4. La tension en conditions nominales varie de  $0,8V$  à  $0,63V$ . La variance associée à la mesure est importante et les plages de variations avec ou sans défauts sont similaires.

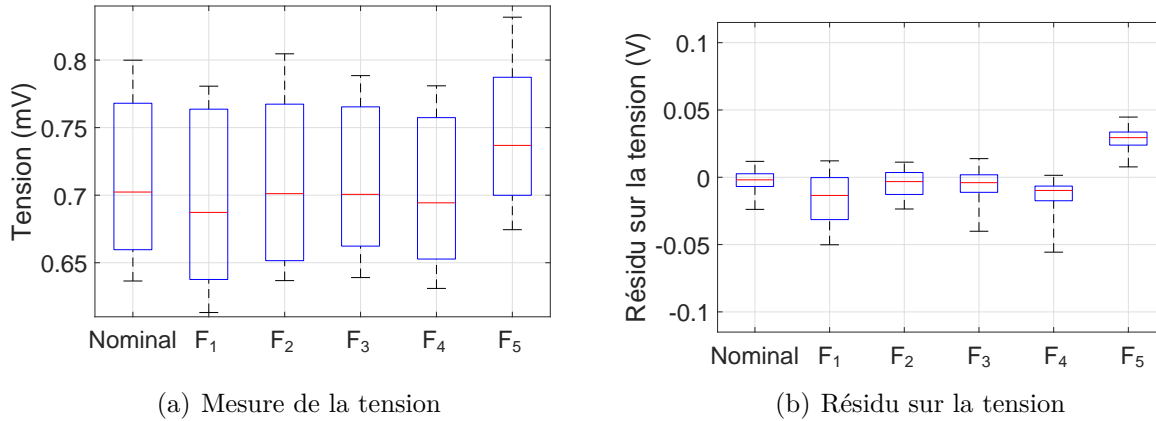


FIGURE 5.17 – Représentation statistique des mesures de tension et résidu  $r_1(t_v)$  pour les différents défauts tout vieillissement confondu

De même, on trace sur la figure 5.17(b) la représentation statistique du résidu  $r_1$  sur l'ensemble des données en vieillissement et ce pour chaque condition opératoire. La différence entre la mesure et l'estimation par le modèle de bon fonctionnement permet de concentrer les résidus en conditions nominales avec une médiane proche de 0. 50% des résidus lors de conditions nominales sont dans l'intervalle  $[-8,8 mV; 7,5 mV]$ . La boîte à moustache nominale descend cependant jusqu'à environ  $20mV$ . Les données expérimentales correspondant à cette valeur sont obtenues à  $1000h$  pour un courant de  $0,65A \cdot cm^{-2}$ . En excluant ces données, la valeur absolue maximale du résidu est d'environ  $11mV$ .

Pour les boîtes à moustache en condition de défaut, la condition de défaut  $F_5$  présente une médiane de valeur très élevée, signe qu'il est facile de séparer cette condition. Pour les autres défauts dont les valeurs des médianes sont proches de 0, il est plus difficile de détecter un défaut.

### 5.3.2 Résidu sur la résistance hautes fréquences

On trace l'impact du vieillissement sur la résistance hautes fréquences dans la figure 5.18(a) pour chaque condition opératoire. La résistance dans le cas du bon fonctionnement est principalement contenue dans un intervalle très restreint d'amplitude  $2m\Omega \cdot cm^2$  (entre  $89$  et  $91m\Omega \cdot cm^2$ ). Cependant la résistance en début de vie est bien plus élevée (environ  $105m\Omega \cdot cm^2$ ) ce qui est représenté par la moustache haute de la boîte Nominal. La boîte en condition de défaut  $F_3$  est bien séparée de celle en conditions nominales. Pour la condition

$F_1$ , les mesures sont très proches avec des boîtes de médiane et de variance proches de celles nominales.

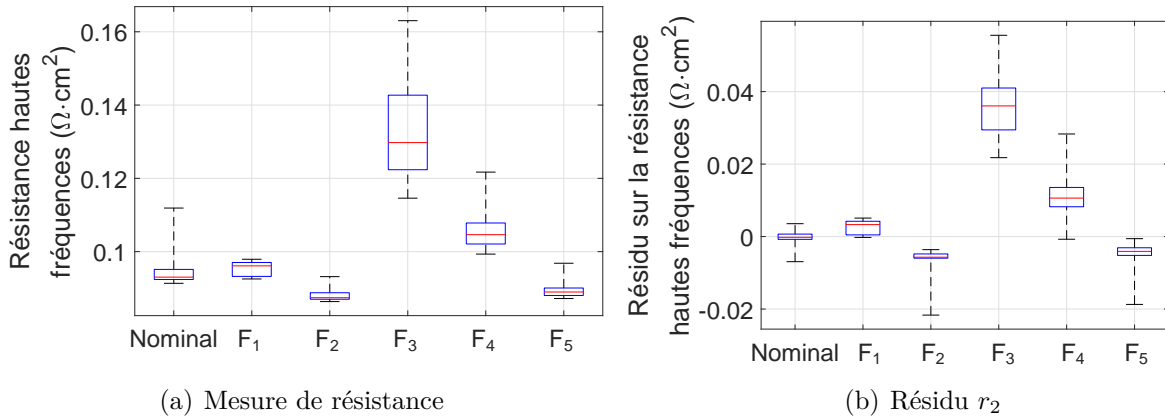


FIGURE 5.18 – Représentation statistique des mesures de résistance hautes fréquences et résidu  $r_2(t_v)$  pour les différents défauts

Le résidu à partir des mesures et du modèle de référence est représenté par des boîtes à moustache sur la figure 5.18(b). La boîte du résidu nominal est de médiane presque nulle ( $0,1m\Omega \cdot cm^2$ ), le biais présent en chapitre précédent a été compensé par le recalage de la résistance de contact effectué dans ce chapitre. Le résidu nominal est contenu dans un intervalle de  $15m\Omega \cdot cm^2$  de longueur quand la mesure de résistance était dans un intervalle de longueur  $22m\Omega \cdot cm^2$ . La génération d'un résidu permet donc bien d'éliminer une partie des effets du vieillissement.

## 5.4 Seuil de détection et performances

Les seuils de détection ont été définis au chapitre précédent et il est nécessaire d'évaluer si ces seuils doivent être modifiés pour prendre en compte l'impact du vieillissement sur les résidus.

### 5.4.1 Prise en compte du vieillissement sur le seuil de détection à partir de la tension

Pour générer la courbe COR (courbe opérationnelle du récepteur), on utilise l'ensemble des résidus obtenus avec et sans défauts et à différents stades de vieillissement de la pile. La courbe COR de la figure 5.19 montre que les performances de détection sont plus faibles avec le vieillissement que celles obtenues au chapitre précédent en l'absence de vieillissement. L'aire sous la courbe vaut ici 0,75 quand elle était de 0,93 en l'absence de vieillissement. De plus, le seuil de  $10mV$  ne paraît plus optimal, et un seuil de  $11mV$  paraît plus adapté. En effet,

il permet de diminuer le nombre de fausses alarmes de 10% à 5% à la condition de diminuer aussi la probabilité de détection de 54% à 51%. Cet écart entre les seuils provient de l'ajout d'une nouvelle incertitude entre le modèle et la pile expérimentale liée au vieillissement. On aperçoit aussi qu'il y a des fausses alarmes qu'on ne peut pas supprimer sans réduire de manière très importante la probabilité de détection. L'augmentation du seuil de détection pour diminuer la probabilité de fausse alarme conduit à baisser de manière très importante la détection. Cela correspond aux résidus obtenus à un courant de  $0,65A \cdot cm^{-2}$  lors du test à  $1000h$  discuté en section précédente.

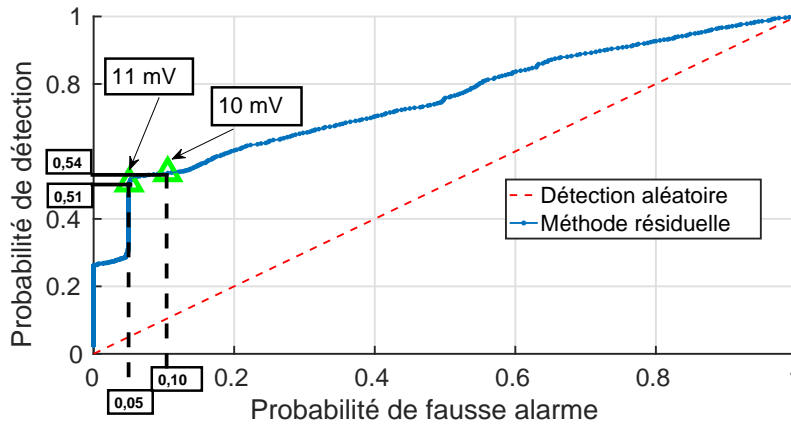


FIGURE 5.19 – Performance de détection obtenue à partir du résidu  $r_1(t_v)$  pour l'ensemble des défauts sur la pile vieillie

On divise les courbes COR en considérant séparément les cinq défauts dans la figure 5.20. Les aires sous les courbes pour chacun des défauts valent respectivement 0,77 ; 0,6 ; 0,63 ; 0,79 et 0,99. En comparaison avec l'instant initial, on a alors une baisse importante des aires pour les défauts  $F_3$  et  $F_4$  (baisse d'humidité et baisse de pression) qui étaient bien détectés par la tension en début de vie mais ne le sont plus après vieillissement.

### 5.4.2 Prise en compte du vieillissement sur le seuil de détection à partir de la résistance hautes fréquences

On effectue la même approche avec les résidus sur la résistance hautes fréquences visible dans la figure 5.21. L'aire sous la courbe est plus grande (0,93) qu'en début de vie mais elle est le résultat du recalage de la résistance expliqué en section 5.3.2. Le seuil précédent obtenu de  $8,8m\Omega \cdot cm^2$  est visible et permet toujours de ne pas avoir de fausses alarmes. Cependant on peut aussi voir un autre seuil ( $5m\Omega \cdot cm^2$ ) qui permet d'augmenter la détection obtenue de 46% à 67% mais sous la contrainte d'avoir quelques fausses alarmes (2,5%, l'abscisse du triangle associé).

On divise les courbes COR pour chaque défaut dans la figure 5.22. On peut voir un

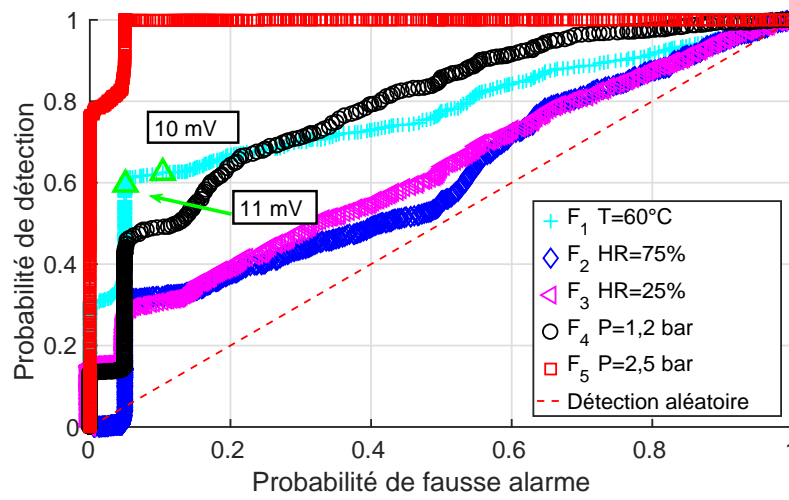


FIGURE 5.20 – Performance de détection obtenue à partir du résidu  $r_1(t_v)$  pour chaque défaut sur la pile vieillie

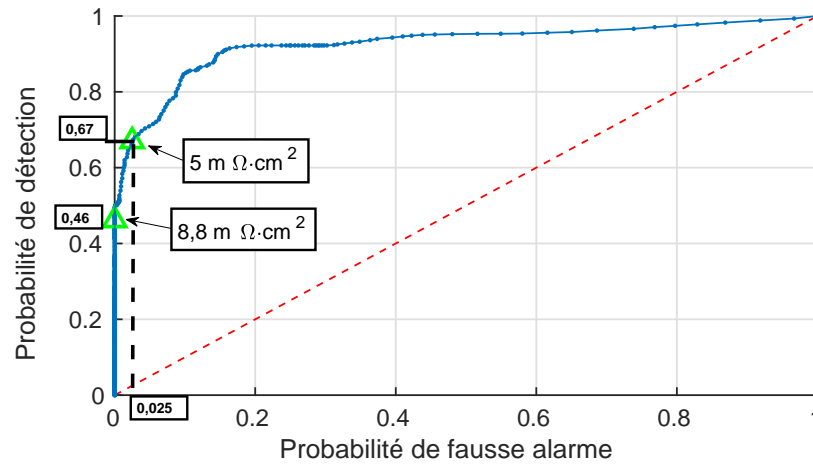


FIGURE 5.21 – Performance de détection obtenue à partir du résidu  $r_2(t_v)$  pour l'ensemble des défauts sur la pile vieillie



changement de comportement par rapport aux courbes à l'instant initial. Les défauts  $F_1$ ,  $F_2$  et  $F_5$  sont moins bien détectés qu'à l'instant initial. Ils présentent des aires sous la courbe de 0,74 ; 0,98 et 0,91 respectivement (contre une probabilité de 1 à l'instant initial). Le défaut  $F_4$  est mieux détecté qu'à l'instant initial et présente une aire sous la courbe de 0,96 (contre 0,6 à l'instant initial). Cette amélioration des performances pour le défaut  $F_4$  est liée au biais qui existait sur le résidu, ce qui n'est plus le cas depuis la modification du mode de calcul de la résistance hautes fréquences.

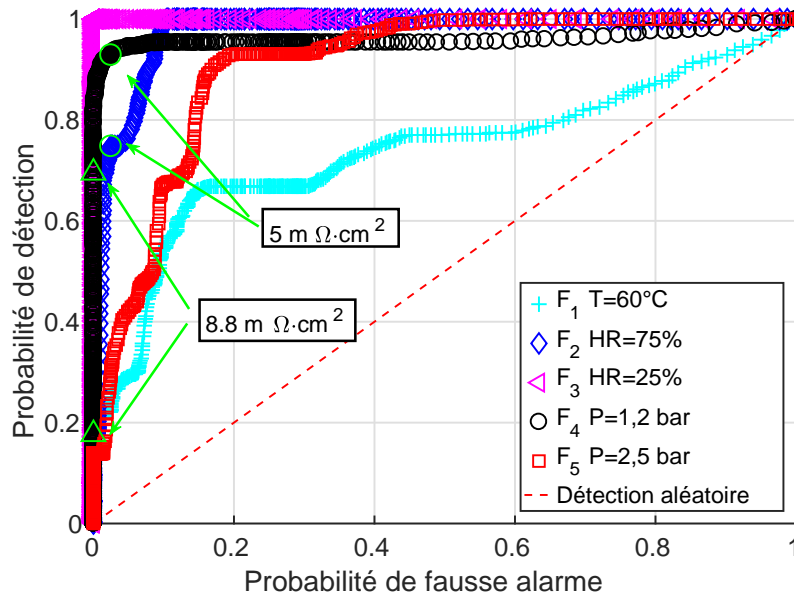


FIGURE 5.22 – Performance de détection obtenue à partir du résidu  $r_2(t_v)$  pour chaque défaut sur la pile vieillie

On nommera alors scénario 1, la bonne prise en compte des phénomènes liés à la résistance hautes fréquences et qui permet notamment de supprimer le biais qui existait sur le résidu, elle correspond à utiliser un seuil de  $5m\Omega \cdot cm^2$ . Le scénario 2 quant à lui consiste à considérer qu'on arrive à prédire la baisse de la résistance hautes fréquences mais que la précision du modèle ne permet pas de baisser le biais, le seuil de  $8m\Omega \cdot cm^2$  doit alors être conservé.

### 5.4.3 Résultat de détection

On utilise maintenant de manière conjointe les deux résidus et la détection se fait quand l'un des deux résidus dépasse le seuil. On trace sur la figure 5.23 les résidus issus des mesures statiques lors des cinq moments de caractérisations dans l'espace résiduel  $(r_2(t_v), r_1(t_v))$ . Les seuils sont représentés par les lignes droites avec les deux seuils en fonction du scénario 1 ou 2. Les tableaux 5.9 et 5.10 donnent les résultats de l'algorithme de détection pour chacun des deux scénarii.

La probabilité de fausse alarme est faible (5 à 14% pour les seuils 1 et 2). Presque l'ensemble des données en condition nominales sont dans le carré de détection à l'exception de l'expérience à 1050h et au courant de  $0,65A \cdot cm^{-2}$ .

La probabilité de détection globale est de 80% avec de grandes disparités en fonction des défauts. Pour  $F_3$  et  $F_5$ , la détection est parfaite (100% pour les deux scenarii). Le défaut  $F_4$  est bien détecté (86% ou 100% suivant le seuil choisi). Les défauts  $F_1$  et  $F_2$  sont cependant mal détectés avec une probabilité de détection de 20% à 60% suivant le seuil. Cette baisse de performance de détection des défauts  $F_1$  et  $F_2$  provient de la baisse d'information contenue dans les mesures. Par exemple, un défaut  $F_2$  à l'instant initial conduit à une chute de résistance hautes fréquences de  $20m\Omega \cdot cm^2$  alors qu'elle n'est plus que de  $3m\Omega \cdot cm^2$  en fin de vie.

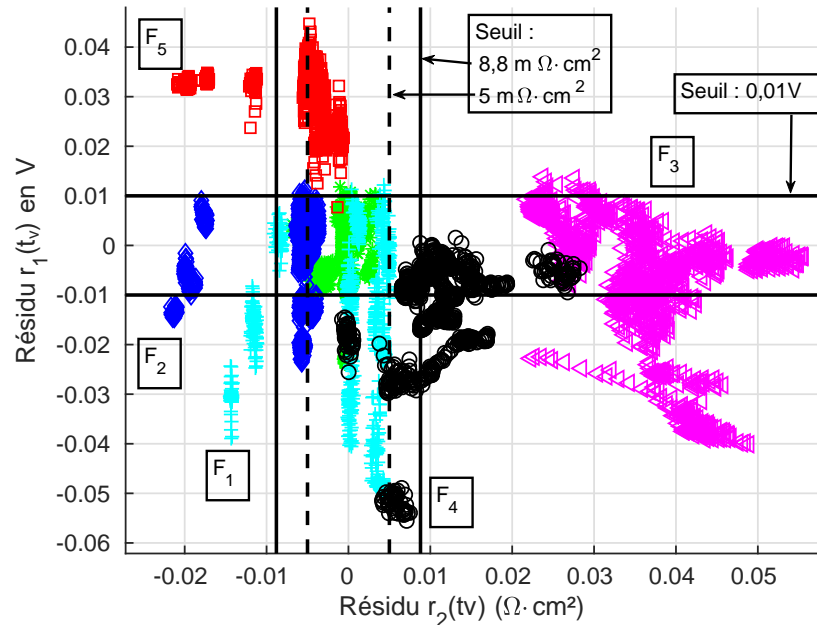


FIGURE 5.23 – Espace résiduel, résidus obtenus à partir des données en conditions statiques à 300h, 600h, 800h et 1000h et représentation des seuils de détection

Tableau 5.9 – Résultat de détection avec le seuil n°1 sur l'ensemble des stades de vieillissement

Estimé\Réel	Nominal	Défaut	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$F_5$
Nominal	95	21	40	56	0	14	0,1
Défaut	5	79	60	44	100	86	99,9

Les performances ci-dessous sont les performances de l'algorithme sur l'ensemble des stades de vieillissement. Cependant ces performances chutent en fonction du temps. On résume les performances de l'algorithme lors du dernier test à 1000h au tableau 5.11. Le nombre

Tableau 5.10 – Résultat de détection avec le seuil n°2 sur l'ensemble des stades de vieillissement

Estimé\Réel	Nominal	Défaut	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$F_5$
Nominal	86	10	33	19	0	0	0, 1
Défaut	14	90	67	81	100	100	99, 9

de fausses alarmes atteint 33%. Ce sont toujours les données à  $0,65A \cdot cm^{-2}$  qui présentent des résidus proches de  $0,02V$  soit deux fois plus grand que le seuil.

Tableau 5.11 – Résultat de détection du scénario 1 sur les données obtenus à 1000h de vieillissement

Estimé\Réel	Nominal	Défaut	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$F_5$
Nominal	67	15	40	33	0	0	0
Défaut	33	85	6	67	100	100	100

En conclusion, la modélisation effectuée permet de suivre l'évolution de la mesure lors des conditions nominales jusqu'au tests de 800h. Après ce test, le modèle ne prédit plus suffisamment précisément les conditions nominales. Cependant le vieillissement a un impact sur l'écart entre la mesure lors d'un défaut et la mesure lors de conditions nominales. Ainsi, la mesure lors de conditions de défauts n'est plus suffisamment éloignée de celle en conditions nominales. L'information contenue dans la mesure n'est plus suffisante pour pouvoir détecter l'apparition d'un défaut. C'est le cas par exemple de l'apparition du défaut  $F_2$  qui fait chuter la résistance hautes fréquences de  $20 m\Omega \cdot cm^2$  en début de vie mais seulement de  $3 m\Omega \cdot cm^2$  après le vieillissement.

## 5.5 Isolation

La section précédente a permis de montrer comment le modèle de bon fonctionnement prend en compte le vieillissement du système et permet de générer les résidus. Cette section montre comment il est possible d'obtenir ensuite l'isolation des défauts.

On utilise les résidus  $r_1(t_v)$  et  $r_2(t_v)$  obtenus à partir des données en vieillissement et du modèle prenant en compte le vieillissement. On teste le classifieur entraîné sur la base d'apprentissage de données sans prise en compte du vieillissement (figure 4.12, chapitre 4).

Les résultats sont visibles dans l'espace résiduel dans la figure 5.24. Le tableau 5.12 donne les probabilités d'isolation des résidus en considérant uniquement les résidus détectés en défaut.

Trois principales confusions ont lieu :  $F_1$  pris pour  $F_4$ ,  $F_2$  pris pour  $F_1$  et  $F_4$  pris pour  $F_3$ . Les confusions entre  $F_1$  et  $F_2$  et entre  $F_1$  et  $F_4$  étaient déjà présentes en début de test. Une

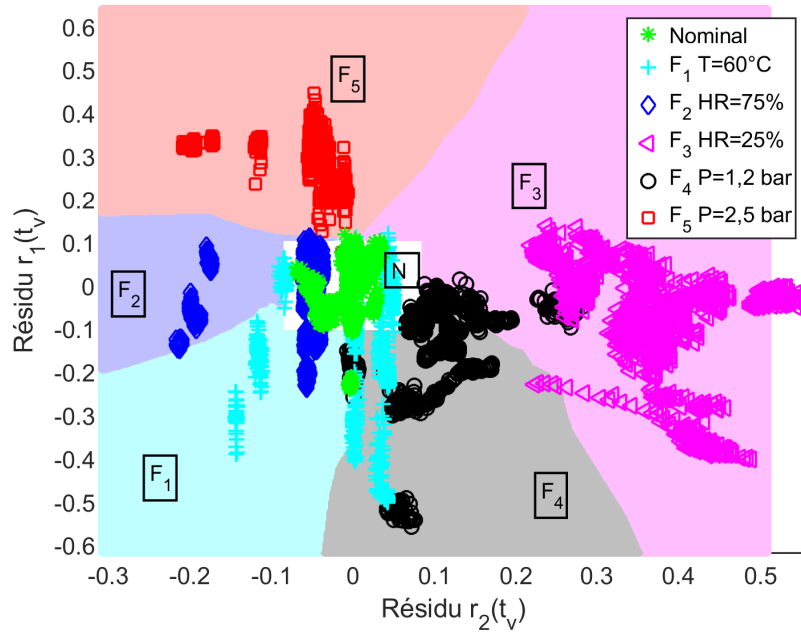


FIGURE 5.24 – Utilisation du classifieur k-PPV et représentation des résidus  $r_1(t_v)$  et  $r_2(t_v)$  obtenus aux différents stades de vieillissement dans l'espace résiduel  $(r_2, r_1)$

Tableau 5.12 – Matrice de confusion du classifieur k-PPV pour les résidus à tous les stades de vieillissement et détectés en défaut

Réel\Estimé	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$F_5$
$F_1$	40%	1,2%	0,5%	58%	0
$F_2$	62%	40%	0	0	0
$F_3$	0	0	99,7%	0,3%	0
$F_4$	0,54%	0	36%	63%	0
$F_5$	0	0	0	0	100%

confusion vient donc s'ajouter ( $F_3$  et  $F_4$ ), les performances d'isolation sont plus faibles qu'à l'instant initial. 68% des défauts détectés sont isolés correctement contre 90% en début de vie.

Les données utilisées dans l'apprentissage du classifieur sont des données estimées par le modèle en début de vie. Il faut donc apprendre un nouveau classifieur avec de nouvelles données issues du modèle prenant en compte le vieillissement pour vérifier si cela améliore les performances.

### 5.5.1 Nouvelles données d'apprentissage et apprentissage de classifieurs

Le modèle est utilisé pour générer un ensemble de résidus d'apprentissage correspondant aux différents stades de vieillissement des caractérisations expérimentales (300h, 600h, 800h, 1000h).

On utilise le modèle pour calculer 4 ensembles de données correspondant aux 4 caractérisations expérimentales en vieillissement. Les mêmes conditions expérimentales qu'au chapitre précédent sont utilisées. Elles sont décrites dans le tableau 5.13. Cependant, des pressions intermédiaires entre 1,2 bar et 1,5 bar pour la condition  $F_4$  et 1,5 bar et 2,5 bar sont ajoutées dans le but de mieux décrire les défauts proches de la zone de détection nominale.

Tableau 5.13 – Variations des conditions opératoires lors de l'estimation par le modèle pour générer les données d'apprentissage

Défauts	Nom	Intervalle de fonctionnement
$F_1$	Diminution de la température	$T = [80^{\circ}C; 60^{\circ}C]$ 10 valeurs
$F_2$	Humidité relative : noyage	$RH = [50\%; 80\%]$ 6 valeurs
$F_3$	Humidité relative : assèchement	$RH = [50\%; 20\%]$ 6 valeurs
$F_4$	Diminution des pressions partielles	$P = [1,5; 1,2] bar$ 6 valeurs $St_a = [1,5; 1,2]$ et $St_c = [2; 1,5]$ 12 valeurs
$F_5$	Augmentation des pressions partielles	$P = [1,5; 2,5] bar$ 6 valeurs $St_a = [1,5; 2]$ et $St_c = [2; 2,5]$ 12 valeurs

On évalue alors les résidus d'apprentissage  $r_1^{app}$  et  $r_2^{app}$  estimés par le modèle selon les équations 5.7 et 5.8 avec  $U^{F_i}(t_v)$  et  $U^{ref}(t_v)$  les tensions estimées par le modèle à l'instant de vieillissement  $t_v$  en conditions de défaut  $F_i$  et en conditions nominales, et  $Rhf^{F_i}(t_v)$  et  $Rhf^{ref}(t_v)$  les résistances hautes fréquences estimées par le modèle à l'instant de vieillissement  $t_v$  en conditions de défaut  $F_i$  et en conditions nominales.

$$r_1^{app}(t_v) = U^{F_i}(t_v) - U^{ref}(t_v) \quad (5.7)$$

$$r_2^{app}(t_v) = Rhf^{F_i}(t_v) - Rhf^{ref}(t_v) \quad (5.8)$$

Les données d'apprentissage dépendent peu du vieillissement : l'écart maximale obtenus dans les mêmes conditions opératoires mais à différents temps de vieillissement est de  $0,5mV$  pour  $r_1^{app}(t_v)$  et de  $0,7m\Omega \cdot cm^2$  pour  $r_2^{app}(t_v)$ . Cela signifie que le modèle estime une modification de la tension et de la résistance hautes fréquences suite à l'apparition d'un défaut qui ne dépend pas du stade de vieillissement du système. Ainsi un seul classifieur est utilisé peu importe le stade de vieillissement (de  $300h$  à  $1000h$ ). Les données d'apprentissage sont représentés dans la figure 5.25 ainsi que le classifieur entraîné sur ces données.

On note cependant que les zones de ce classifieur sont différentes de celles obtenues par le modèle sans vieillissement. En effet, la méthode de calcul de la résistance hautes fréquences est différente.

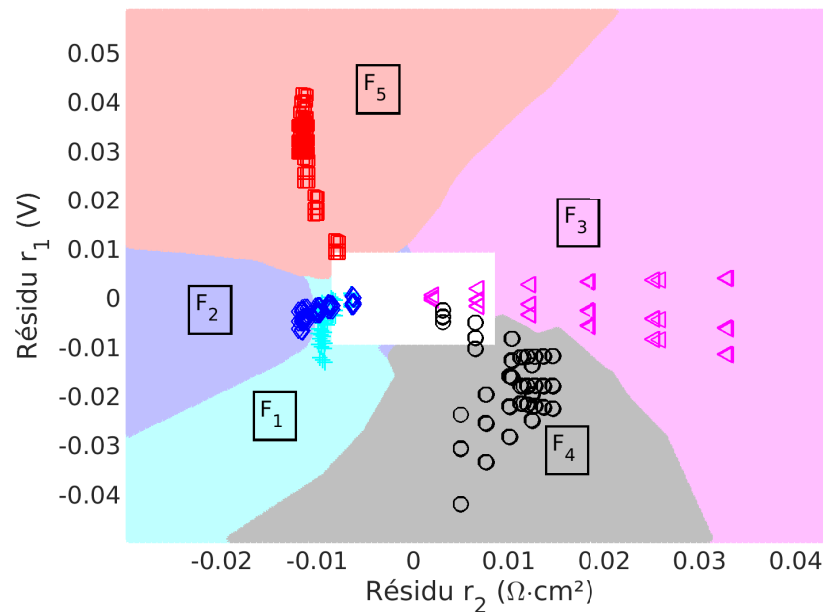


FIGURE 5.25 – Résidu  $r_1$  et  $r_2$  obtenus par le modèle en condition de vieillissement et apprentissage du nouveau classifieur k-PPV

### 5.5.2 Résultats et validation expérimentale

Le nouveau classifieur entraîné sur les résidus obtenus par le modèle en considérant le vieillissement est utilisé pour isoler les défauts détectés. Les résultats sont visibles dans le tableau 5.14. On retrouve les trois mêmes confusions ( $F_1 F_4$  ;  $F_2 F_1$  ;  $F_4 F_3$ ) que celles obtenues avec le classifieur sans prise en compte du vieillissement. La performance moyenne d'isolation

est de 69% et est presque identique à celle obtenue avec le classifieur entraîné sur les résidus sans vieillissement (68%).

Tableau 5.14 – Matrice de confusion sur l'ensemble des données à 300h, 600h, 800h et 1000h

Réel\Estimé	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$F_5$
$F_1$	28%	1,2%	0,5%	70%	0
$F_2$	59%	41%	0	0	0,2%
$F_3$	0	0	99,8%	0,2%	0
$F_4$	0	0	27%	73%	0
$F_5$	0	0	0	0	100%

La prise en compte du vieillissement dans le calcul du classifieur ne permet donc pas d'améliorer les performances de l'isolation. Ces faibles performances sont liées à la difficulté d'estimer par le modèle la résistance hautes fréquences lors d'un défaut. Cette difficulté est créée par la modification de la méthode de calcul de cette résistance. Par exemple, la résistance hautes fréquences lors d'un défaut expérimental  $F_1$  augmente légèrement par rapport aux conditions nominales, alors que le modèle prédit une diminution de cette résistance. Le modèle n'arrive pas à prédire l'évolution de la résistance hautes fréquences en condition de défaut pendant le vieillissement, ce qui explique que la prise en compte du vieillissement dans la base de données d'apprentissage du classifieur n'améliore pas ses performances.

### 5.5.3 Influence d'une augmentation de température

Le défaut  $F_0$  correspondant à une augmentation de température ( $85^\circ C$ ) est maintenant étudié. La figure 5.26 montre les résidus obtenus en conditions statiques à 600h et inclut le défaut  $F_0$ . Les résidus lors de ce défaut sont compris dans la zone de détection nominal du scénario 1 (seuil de  $8,8m\Omega \cdot cm^2$ ). Ainsi la probabilité de détection manquée est de 1, une augmentation de la température plus importante à  $90^\circ C$  conduirait probablement l'outil à détecter un défaut. Dans le cas du scénario 2 (seuil de  $5m\Omega \cdot cm^2$ ), l'outil de détection isole dans 90% des cas un défaut  $F_3$  et dans 10% des cas ne détecte pas de défaut. L'outil de détection précédemment créé n'a pas été entraîné sur des données avec le défaut  $F_0$ , et la classe associée n'existe pas.

Le modèle est utilisé pour générer des résidus selon le défaut  $F_0$  en considérant des températures de  $83^\circ C$ ,  $86^\circ C$  et  $89^\circ C$ . La figure 5.27 montre les résidus d'apprentissage ( $r_2, r_1$ ) obtenus par le modèle. Les résidus obtenus lors du défaut de température  $F_0$  suivent la même tendance que les résidus lors d'un défaut  $F_3$  de diminution d'humidité relative en entrée. On retrouve ici un phénomène similaire à la confusion entre le défaut de température  $F_1$  et le défaut d'humidité  $F_2$ . Une faible modification de température (augmentation  $F_0$  ou diminution  $F_1$ ) ne peut pas être différenciée d'une modification d'humidité relative en entrée par

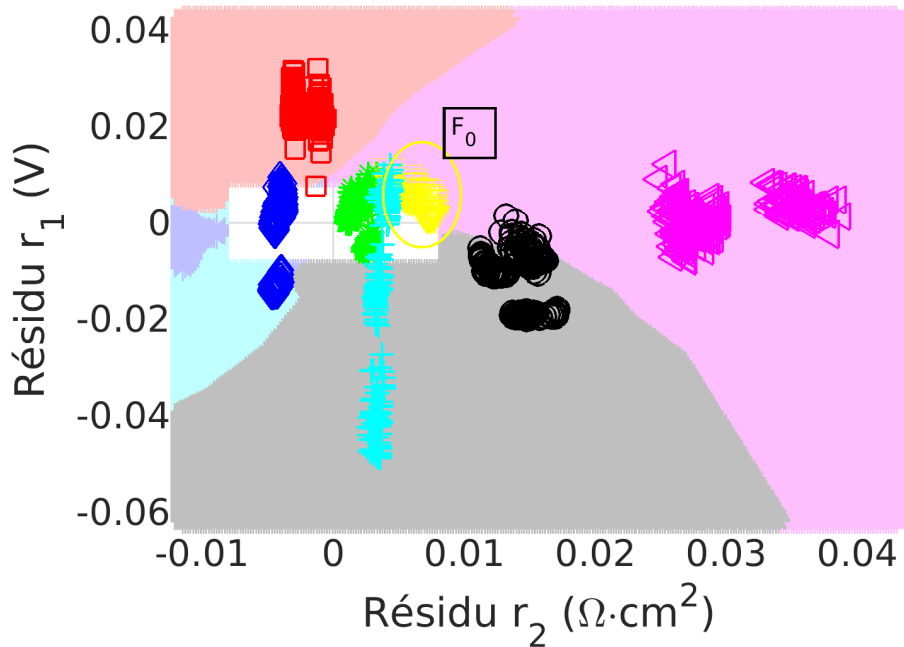


FIGURE 5.26 – Espace résiduel en conditions statiques à 600h pour les différents défauts dont le défaut  $F_0$  ainsi que les zones du classifieur

des mesures de tension et de résistance hautes fréquences. Cette confusion provient du fait qu’une augmentation de la température provoque une augmentation de la pression de vapeur saturante et donc un assèchement de la membrane. Parmi les solutions pour réhydrater la membrane, on trouve la diminution de la température de consigne et l’augmentation de l’humidité relative en entrée pile. La confusion entre les deux défauts n’est alors pas rédhibitoire pour l’outil de diagnostic.

#### 5.5.4 Influence de sollicitations dynamiques en courant

Les mesures obtenues en conditions dynamiques FC-DLC (Fuel Cell Dynamic Load Cycle) sont maintenant utilisées pour valider l’outil en fonctionnement non stationnaire. Pour rappel, un tel cycle contient 23 paliers non nuls. On obtient ainsi un couple  $(r_1, r_2)$  pour chacun des 23 paliers lors de 2 cycles soit 46  $(2 * 23)$  couples  $(r_1, r_2)$  pour chacune des 7 expériences (conditions nominales et 6 conditions de défaut).

La figure 5.28 montre les résidus obtenus lors du test FC-DLC à 600h et les frontières du classifieur k-PPV. On peut voir que l’algorithme présente des résultats similaires à ceux obtenus précédemment en conditions statiques. Cependant les résidus  $r_2$  sont plus élevés que les résidus de la base d’apprentissage.

Des résidus  $r_2$  plus élevés traduisent une résistance hautes fréquences plus élevées qu’en condition statique. La résistance hautes fréquences en conditions dynamiques et en conditions



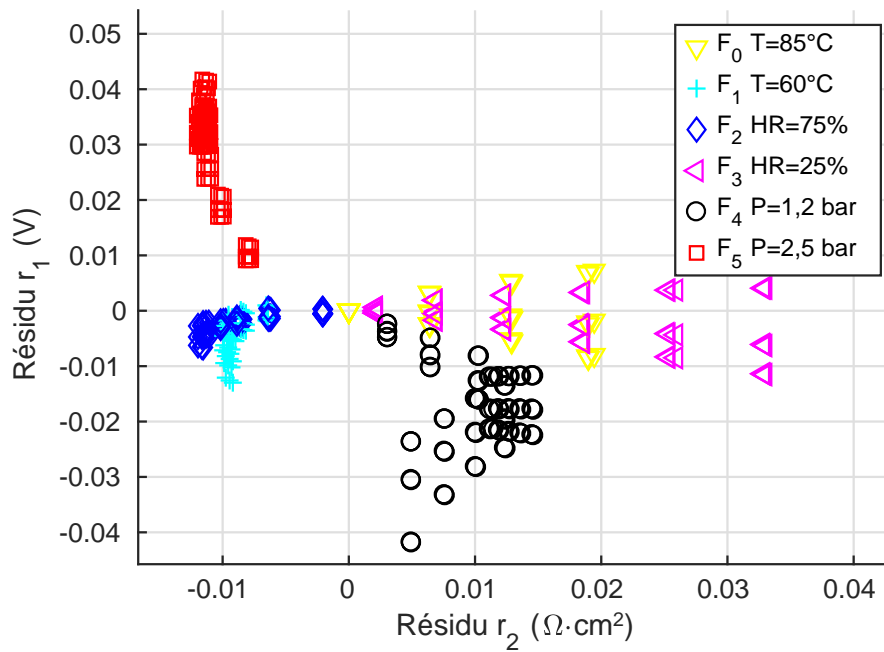


FIGURE 5.27 – Représentation dans l’espace résiduel des résidus ( $r_2, r_1$ ) obtenus par le modèle pour les différents défauts dont le défaut  $F_0$  pour des vieillissement de 300h, 600h, 800h et 1000h

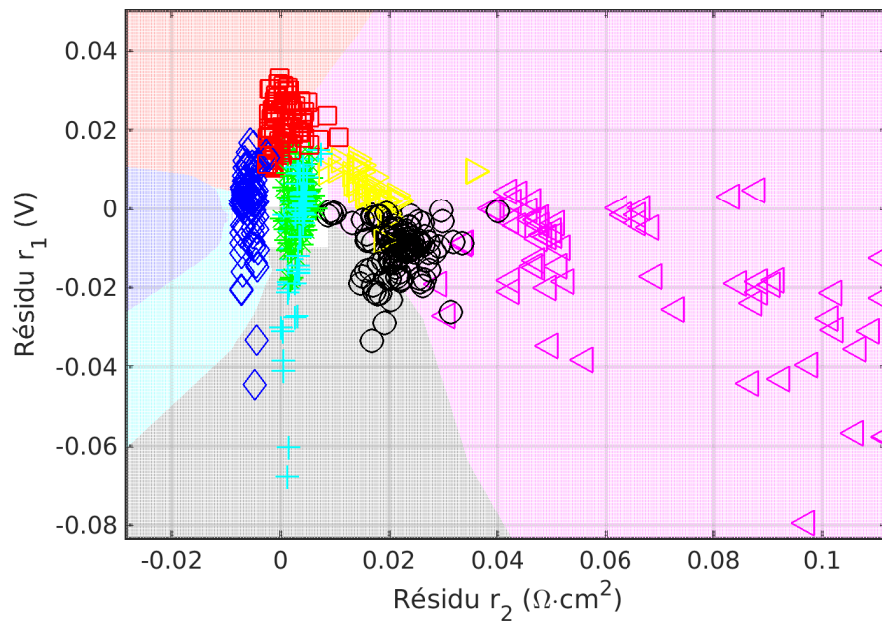


FIGURE 5.28 – Espace résiduel et résidus obtenus lors de cycle de caractérisation FC-DLC à 600h pour les différents défauts ainsi que les zones du classifieur k-PPV

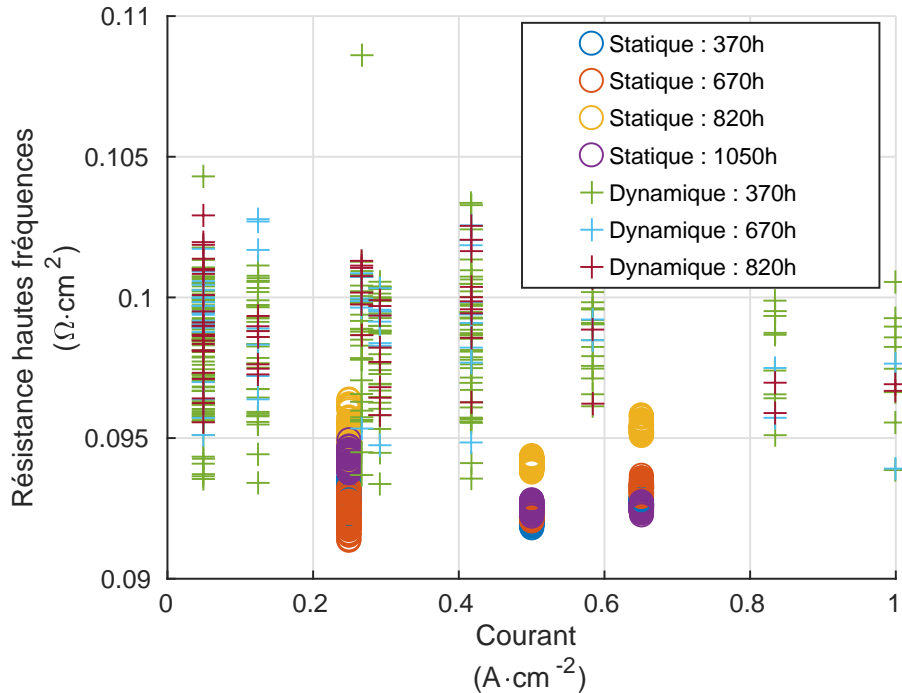


FIGURE 5.29 – Résistances hautes fréquences en conditions nominales obtenues lors des conditions statiques à 370h 670h et 820h et 1050h et lors des conditions dynamiques à 370h 670h et 820h

statiques est représentée dans la figure 5.29. Les mesures effectuées en conditions statiques à différents stades de vieillissement y sont représentées par des cercles et celles obtenues en conditions dynamiques par des croix. La résistance hautes fréquences en conditions dynamiques est donc supérieure à celle obtenue en conditions statiques. Cela peut s'expliquer par l'utilisation de courant élevés lors de ce cycle ce qui se traduit par une augmentation de température et un débit de gaz élevés ce qui permet de purger la pile de la présence potentielle d'eau liquide. De plus, on peut vérifier sur cette figure que la résistance hautes fréquences évolue peu d'un courant faible ( $0,05A \cdot cm^{-2}$ ) à un courant élevé ( $1A \cdot cm^{-2}$ ).

En conclusion, l'approche de diagnostic développée et testée à différents courants en régime stationnaire est aussi valable en conditions dynamiques. La résistance hautes fréquences est cependant légèrement augmentée en conditions dynamiques par rapport aux conditions statiques, une loi prenant en compte cette augmentation permettra d'obtenir une meilleure estimation et ainsi améliorer les performances du diagnostic.

## 5.6 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, on s'intéresse au vieillissement de la pile. Les tests expérimentaux de vieillissement de la pile permettent de mettre en évidence l'influence du vieillissement sur les

mesures de tension et d'impédance. La mise en œuvre de modules de dégradation a permis au modèle de bon fonctionnement de suivre l'évolution de la tension pendant les 1000 heures. Le calcul de la résistance de membrane est adapté et permet de suivre l'évolution de la résistance hautes fréquences de la pile. Un bon score de détection est obtenu sur l'ensemble des données : le taux de fausses alarmes est inférieur à 1% pendant les 900 premières heures. Le taux de bonne isolation est de plus de 99% pour deux des défauts considérés dans l'étude (pressions élevées et humidités faibles), 63% pour des pressions faibles mais seulement de 20% pour une chute de température ou une augmentation d'humidité.

Pour la tension, l'écart expérience-modèle commence à être trop important à partir de 900h de dégradations, le taux de fausses alarmes atteint 30%. On voit ici une limite de l'utilisation unique du taux de dégradation pour décrire la chute de la tension. Pour améliorer la description du vieillissement, il serait possible de faire évoluer l'ensemble des coefficients  $\beta$ . Le suivi et recalage de ces coefficients en boucle fermée permettrait de maintenir la précision du modèle pour décrire le comportement de la pile pendant le vieillissement.

Cependant le modèle ne permet ni de prédire ni d'expliquer la chute de la résistance hautes fréquences observée montrant ainsi une limite de l'utilisation du modèle. L'évolution de la résistance hautes fréquences en fonction du courant est notamment mal prédite par le modèle, ce dernier ayant tendance à surestimer l'impact du courant sur la pile. Ainsi la compréhension des mécanismes à l'œuvre dans la chute de la résistance hautes fréquences doit être étudiée. Des expériences de caractérisations de la couche de diffusion sont nécessaire et un modèle de dégradation de celle-ci devrait être créé. Il doit permettre de suivre l'évolution de la résistance pendant le vieillissement de la pile.

Les caractérisations expérimentales ont montré que le vieillissement rend la mesure de résistance hautes fréquences moins sensible à l'apparition d'un défaut  $F_1$  (chute de température) ou  $F_2$  (augmentation de l'humidité relative). Pour améliorer les performances de diagnostic, il est possible de se focaliser sur l'obtention de nouveaux résidus. Ceux-ci devront permettre d'obtenir des indicateurs qui dépendent fortement de l'apparition de ces défauts, même après le vieillissement du système. Pour cela, l'utilisation des impédances à fréquences plus faibles (inférieure à 100Hz) est une piste de recherche intéressante.

# Conclusions générales et perspectives

La pile à combustible PEMFC est un convertisseur d'énergie qui présente des avantages indéniables pour faire partie des solutions assurant un mixte énergétique décarboné. Pour atteindre les objectifs de durabilité nécessaire à l'industrialisation et à la commercialisation à grande échelle, les efforts portent en général sur l'amélioration du cœur de pile (diminution du catalyseur dans les électrodes, meilleure tenue mécanique et chimique de la membrane, transport des gaz réactifs et de l'eau) ou du stack (canaux des plaques bipolaires, assemblages). Néanmoins l'optimisation du contrôle-commande est également nécessaire. En effet, une mauvaise dynamique des auxiliaires du système pile et le vieillissement du cœur de pile peuvent faire apparaître de mauvaises conditions locales. Elles accélèrent les processus de dégradation de la pile et diminuent sa durée de vie. L'objectif de la thèse était de concevoir une méthode de diagnostic en temps réel des conditions locales du cœur d'une pile à combustible PEMFC (densité de courant, hygrométrie, température).

## Recherche expérimentale de caractérisation et modélisation de l'impédance

Une campagne d'essais expérimentaux a été effectuée avec une pile PEMFC développée pour des applications automobiles. Elle a permis d'obtenir une base de données constituée de courbes de polarisation et de spectroscopies d'impédance lors de défauts. Ces mesures ont permis de mettre en évidence l'influence des conditions opératoires sur la réponse en tension de la pile ainsi que sur son impédance et montrent ainsi leurs intérêts pour établir un diagnostic. Le modèle MePHYSTO-FC utilisé dans ces travaux a été présenté et comparé aux essais expérimentaux. Le modèle estime correctement la tension avec une erreur moyenne de  $8mV$  et est capable d'estimer l'impédance aux hautes fréquences en fonction des conditions opératoires.

Cependant, le modèle présente une erreur plus importante (jusqu'à  $30mV$ ) dans le cas où la température de fonctionnement s'écarte des conditions nominales. Il conviendrait de comprendre les phénomènes physiques responsables de cet écart et de les intégrer au modèle pour améliorer la précision de l'estimation de la tension.

De plus, le modèle présente des difficultés pour estimer l'impédance de la pile à des

fréquences autres que les hautes fréquences. Une meilleure prise en compte des phénomènes liés à la dynamique de la pile devrait permettre d'estimer l'impédance sur une plus grande plage de fréquences.

## Développement d'un outil de diagnostic

Des algorithmes de détection et d'isolation ont été mis en place. Ils sont basés sur la mesure de la tension et de la résistance hautes fréquences. La sensibilité de ces variables au courant est compensée par l'utilisation d'un modèle de bon fonctionnement qui les estime en conditions nominales pour différents courants. Ce modèle permet de calculer des résidus entre la mesure et l'estimation en conditions nominales. Le bruit de mesure et les imprécisions du modèle sont responsables d'un résidu faible mais non nul en conditions nominales. Des seuils optimaux sont alors calculés, ils permettent de détecter un défaut quand les résidus dépassent ces seuils. L'utilisation conjointe des deux résidus a permis de détecter avec un score proche de 100% les défauts de conditions opératoires.

Des résidus labellisés ont ensuite été calculés par le modèle. Ce dernier estime la tension et l'impédance hautes fréquences avec les conditions opératoires nominales et celles de défauts, la classe des résidus est donc connue. Une base de données d'apprentissage est ainsi constituée. Elle est apprise à un classifieur K-plus-proches-voisins.

Le classifieur a été validé sur des essais expérimentaux. En utilisant un mode statique en courant (3 courants représentatifs ont été choisis), la détection et l'isolation ont été obtenues sur les cinq défauts de conditions opératoires considérés dans l'étude. L'algorithme est alors capable d'établir avec de bonnes performances (91% sur les essais) un diagnostic.

Améliorer l'estimation de l'impédance à des fréquences moyennes et faibles permettrait de générer des résidus sur d'autres éléments de l'impédance. La même approche pourrait être utilisée avec plus de résidus. L'isolation serait alors facilitée.

## Prise en compte du vieillissement

Un test de vieillissement de 1000h sur la pile a ensuite été réalisé. Il permet de mettre en évidence l'influence du vieillissement sur les mesures de tension et d'impédance. L'utilisation de modules de dégradation a permis de suivre le vieillissement observé et a permis au modèle de bon fonctionnement de prédire la tension pendant 1000 heures. Le calcul de la résistance de membrane est adapté à partir des résultats expérimentaux. Un bon score de détection est obtenu sur l'ensemble du test : le taux de fausses alarmes est inférieur à 1% pendant les 900 premières heures. Le taux de bonne isolation est de plus de 99% pour deux des défauts considérés dans l'étude (pressions élevées et humidités faibles), 63% pour des pressions faibles mais seulement de 20% pour une chute de température ou une augmentation d'humidité.

Cependant le modèle ne permet ni de prédire ni d'expliquer la chute de la résistance hautes fréquences observée. Les limitations de l'utilisation du modèle ont ainsi été montrées. L'évolution de la résistance hautes fréquences en fonction du courant est notamment mal prédite par le modèle, ce dernier ayant tendance à surestimer l'impact thermique du courant sur la pile. Ainsi les mécanismes à l'œuvre dans la chute de la résistance hautes fréquences doivent être étudiés. Des expériences de caractérisations de la couche de diffusion sont nécessaires pour évaluer la pertinence de créer un module décrivant sa dégradation.

De plus, après 900h de dégradations, le taux de fausses alarmes atteint 30%. L'écart expérience-modèle commence à être trop important. Les limites de l'utilisation unique du taux de dégradation de la surface active pour décrire la chute de la tension sont ainsi montrées.

Il a été montré que le vieillissement rend la mesure sur l'impédance hautes fréquences moins sensible à l'apparition d'un défaut  $F_1$  (chute de température) ou  $F_2$  (augmentation de l'humidité relative). L'amélioration des performances de diagnostic peut alors se focaliser sur l'obtention de nouveaux résidus qui doivent permettre d'obtenir des indicateurs qui dépendent fortement de l'apparition de ces défauts, même après le vieillissement du système. Pour cela, l'utilisation des impédances à fréquences plus faibles (inférieure à 100Hz) est une piste de recherche intéressante.

## Perspectives générales

Tout d'abord, il serait pertinent de valider l'approche développée en utilisant l'outil de diagnostic sur une autre pile de même technologie. L'outil devrait pouvoir diagnostiquer les défauts avec les mêmes performances que sur la pile étudiée. De même, on pourrait utiliser l'approche sur une pile de technologie différente, en ajustant les constantes dans le modèle à la nouvelle technologie.

L'utilisation de l'outil en temps réel sur un système est possible. La génération de résidus peut se faire en temps réel au travers de tables de correspondance générées préalablement. La mesure et la recherche de l'estimation dans la table de correspondance sont alors très rapides ce qui permet de générer le résidu en temps réel. La comparaison avec les seuils de détection permet d'obtenir une détection en temps réel. Le classifieur peut ensuite classifier la condition présente dans la pile grâce à ces résidus. Le classifieur développé dans ces travaux est un classifieur k-PPV avec une base de données d'apprentissage de moins de 200 données. La détermination d'un défaut détecté peut alors avoir lieu en temps réel. Il est alors possible d'intégrer l'outil de diagnostic dans un système de contrôle-commande. Des expériences de vieillissement avec et sans l'outil pourraient ainsi permettre d'évaluer le gain de durée de vie obtenu.

# Bibliographie

- [1] Co2 emissions from fuel combustion highlights 2017. Technical report, IEA, 2017.
- [2] Department of Energy-Energy Efficiency Renewable Energy Office-Fuel Cell Technologies Office. *Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, Chapter 3.4 Fuel cells*. 2017.
- [3] C. 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.
- [4] 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.
- [5] Directive 93/59/cee du conseil du 28 juin 1993, 1993.
- [6] Reglement (CE) No 715/2007 du parlement europeen et du conseil du 20 juin 2007, 2007.
- [7] Reglement (UE) No 333/2014 du parlement europeen et du conseil du 11 mars 2014, 2014.
- [8] A. Sassi, E. Rohart, and G. Belot. Post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne moteurs à allumage par compression. *Techniques de l'ingénieur Combustion dans les moteurs thermiques et environnement*, base documentaire : TIB166DUO.(ref. article : bm2509), 2011. fre.
- [9] A. Sassi, E. Rohart, and G. Belot. Post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne moteurs à allumage commandé. *Techniques de l'ingénieur Combustion dans les moteurs thermiques et environnement*, base documentaire : TIB166DUO.(ref. article : bm2508), 2011. fre.
- [10] H. Engerer and M. Horn. Natural gas vehicles : An option for europe. *Energy Policy*, 38(2) :1017–1029, 2010.

- [11] A. Lallemand. Convertisseurs thermomecaniques cycles moteurs à gaz : Beau de Rochas et Diesel. *Techniques de l'ingénieur Conversion et transport d'énergie*, base documentaire : TIB206DUO.(ref. article : be8052), 2007. fre.
- [12] Masoud Reyhanian and Vahid Hosseini. Various effects of reformer gas enrichment on natural-gas, iso-octane and normal-heptane hcci combustion using artificial inert species method. *Energy Conversion and Management*, 159 :7 – 19, 2018.
- [13] J. Trapy. Moteur à allumage commande. *Techniques de l'ingénieur Technologie des moteurs thermiques*, base documentaire : TIB165DUO.(ref. article : bm2540), 2000. fre.
- [14] D. Benita. Panorama et évaluation des différentes filières d'autobus urbains. Technical report, ADEME, 2015.
- [15] W. J. Requia, M. Mohamed, C. D. Higgins, A. Arain, and M. Ferguson. How clean are electric vehicles? Evidence-based review of the effects of electric mobility on air pollutants, greenhouse gas emissions and human health. *Atmospheric Environment*, 185 :64–77, 2018.
- [16] M. E. Biresselioglu, M. D. Kaplan, and B. K. Yilmaz. Electric mobility in europe : A comprehensive review of motivators and barriers in decision making processes. *Transportation Research Part A : Policy and Practice*, 109 :1 – 13, 2018.
- [17] Information trends : 6,500 hydrogen fuel cell vehicles have been sold globally, 2 2018.
- [18] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, and Y. Wang. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139 :244–260, 2009.
- [19] C. Herradon, R. Molina, J. Marugan, and J. A. Botas. Experimental assessment of the cyclability of the Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MnO thermochemical cycle for solar hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018.
- [20] M. S. Yazici, M. A. Azder, O. Salihoglu, and F. G. Boyaci San. Ultralow Pt loading on CVD graphene for acid electrolytes and PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018.
- [21] H. Girault. *Electrochimie physique et analytique*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001.
- [22] Digby D. Macdonald. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 51 :1376–1388, 2006.
- [23] X. Yuan, H. Wang, J. C. Sun, and J. Zhang. AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis. a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(17) :4365–4380, 2007. Fuel Cells.
- [24] H. Kumpulainen, T. Peltonen, U. Koponen, M. Bergelin, M. Valkiainen, and M. Wasberg. In situ voltammetric characterization of PEM fuel cell catalyst layers. Technical report, VTT Research notes, 2002.



- [25] S. Wasterlain, D. Candusso, F. Harel, D. Hissel, and X. François. Development of new test instruments and protocols for the diagnostic of fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, 196(12) :5325 – 5333, 2011. Selected papers presented at the 12th Ulm ElectroChemical Talks (UECT) :2015 Technologies on Batteries and Fuel Cells.
- [26] F. Micoud. *Influence d'un support MOx (M = W, Ti) sur les propriétés Electrocatalytiques de nanoparticules de platine*. PhD thesis, INPG, 2009.
- [27] C. Robin, M. Gerard, A.A. Franco, and P. Schott. Multi-scale coupling between two dynamical models for PEMFC aging prediction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(11) :4675–4688, 2013.
- [28] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, and Y. Miyazaki. Analysis of degradation in PEMFC caused by cell reversal during air starvation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 :2323–2329, 2008.
- [29] G. Fontes. *Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques*. PhD thesis, Institut national polytechnique de Toulouse, 2005.
- [30] P. Corbo, F. Migliardini, and O. Veneri. An experimental study of a PEM fuel cell power train for urban bus application. *Journal of Power Sources*, 181 :363–370, 2008.
- [31] 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 Moraes, 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.
- [32] J. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, and W. Merida. A review of PEM fuel cell durability : Degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, 184(1) :104–119, 2008.
- [33] W. Schmittinger and A. Vahidi. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 180 :1–14, 2008.
- [34] 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.
- [35] F. A. de Bruijn, V. a. T. Dam, and G. J. M. Janssen. Review : Durability and degradation issues of PEM fuel cell components. *Fuel Cells*, 8(1) :3–22, 2008.

- [36] J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger, and J. Abbott. Aspects of the chemical degradation of PFSA ionomer used in PEM fuel cells. *Fuel Cells*, 5(2) :302–308, 2005.
- [37] F. Nandjou, J-P. Poirot-Crouvezier, M. Chandesris, J.-F. Blachot, C. Bonnaud, and Y. Bultel. Impact of heat and water management on PEM fuel cells degradation in automotive application. *J. Power Sources*, 326 :182–192, 2016.
- [38] M. Kim, N. Jung, K. Eom, S. J. Yoo, J. Y. Kim, J. H. Jang, H.-J. Kim, B. K. Hong, and E. Cho. Effects of anode flooding on the performance degradation of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 266 :332–340, 2014.
- [39] E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, and Y. Takimoto. Degradation study of MEA for PEMFCs under low humidity conditions. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(7) :A209–A211, 2004.
- [40] S. Knights, K. Colbow, J. St-Pierre, and D. Wilkinson. Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC. *J. Power Sources*, 127 :127–134, 2004.
- [41] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, and Y. Miyazaki. Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation. *Journal of Power Sources*, 130 :42–49, 2004.
- [42] J. Kang, D. W. Jung, S. Park, J.-H.Lee, J. Ko, and J. Kim. Accelerated test analysis of reversal potential caused by fuel starvation during PEMFCs operation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 :3727–3735, 2010.
- [43] K. H. Wong and E. Kjeang. Mitigation of chemical membrane degradation in fuel cells : Understanding the effect of cell voltage and iron ion redox cycle. *ChemSusChem*, 8(6) :1072–1082, 2015.
- [44] R. Isermann. *Fault-Diagnosis Systems*. 2006.
- [45] H. L. e Van Trees. *Detection, Estimation, and Modulation Theory, Part I : Detection, Estimation, and Linear Modulation Theory*. 2004.
- [46] Q. Yang, A. Aitouche, and B.O. Bouamama. Fault detection and isolation of PEM fuel cell system by analytical redundancy. In *Control Automation (MED), 2010 18th Mediterranean Conference on*, pages 1371–1376, 2010.
- [47] D. Rotondo, R. M. Fernandez-Canti, S. Tornil-Sin, J. Blesa, and V. 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.
- [48] R. Toscano. *Commande et diagnostic des systèmes dynamiques, modélisation, analyse, commande par PID et par retour d’état, diagnostic*. 2004.
- [49] J. Brunet, D. Jaume, M. Labarrère, A. Rault, and M. Verge. *Détection et diagnostic de pannes : approche par modélisation*.

- [50] R. Isermann. *Supervision, fault-detection and fault-diagnosis methods : an introduction*. 1997.
- [51] J. Gertler and D. Singer. A new structural framework for parity equation-based failure detection and isolation. *Automatica*, 26(2) :381 – 388, 1990.
- [52] B. Dubuisson. *Diagnostic, intelligence artificielle et reconnaissance des formes*. 2001.
- [53] J. Kittler. *Feature selection and extraction*. Academic Press, handbook of pattern recognition and image processing edition, 1986.
- [54] G. Saporta. *Probabilités, analyse de données et statistique*. Technip.
- [55] K. Medjaher & N. Zerhouni A. Mechraoui. Bayesian based fault diagnosis : application to an electrical motor. 2008.
- [56] V. Venkatasubramanian, R. Vaidyanathan, and Y. Yamamoto. Process fault detection and diagnosis using neural networks - I. steady-state processes. *Computers & Chemical Engineering*, 14(7) :699–712, 1990.
- [57] A. Widodo and B. S. Yang. Support vector machine in machine monitoring and fault diagnosis. *Mechanical Systems and Signal Processing* 21, pages 2560–2574, 2007.
- [58] L. H. Chiang, E. L. Russell, and R. D. Braatz. Fault detection and diagnosis in industrial systems. *Advanced Textbooks in Control and Signal Processing*, 2001.
- [59] R. B. Randall. *Frequency Analysis*. Bruel & Kjaer, third edition edition, 1987.
- [60] N. Y. Steiner, D. Hissel, P. Moçotéguy, and D. Candusso. Non intrusive diagnosis of polymer electrolyte fuel cells by wavelet packet transform. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1) :740–746, 2011.
- [61] G. Hinds. In situ diagnostics for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Current Opinion in Electrochemistry*, 5(1) :11 – 19, 2017.
- [62] M. Jouin, R. Gouriveau, D. Hissel, M.-C. Pera, and N. Zerhouni. Prognostics and Health Management of PEMFC : State of the art and remaining challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(35) :15307–15317, 2013.
- [63] J. Wu, X. Z. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. J. Martin, and J. Zhang. Diagnostic tools in PEM fuel cell research : Part I Electrochemical techniques. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(6) :1735–1746, 2008.
- [64] L.S. Martins, J.E.F.C. Gardolinski, J.V.C. Vargas, J.C. Ordonez, S.C. Amico, and M.M.C. Forte. The experimental validation of a simplified PEMFC simulation model for design and optimization purposes. *Applied Thermal Engineering*, 29(14) :3036 – 3048, 2009.
- [65] Klaus Tüber, David Pócza, and Christopher Hebling. Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 124(2) :403 – 414, 2003.

- [66] T. Suzuki, Y. Tabuchi, S. Tsushima, and S. Hirai. Measurement of water content distribution in catalyst coated membranes under water permeation conditions by magnetic resonance imaging. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(9) :5479 – 5486, 2011.
- [67] T. Hamaz, C. Cadet, F. Druart, and G. Cauffet. Diagnosis of PEM fuel cell stack based on magnetic fields measurements. *IFAC Proceedings Volumes*, 47(3) :11482 – 11487, 2014. 19th IFAC World Congress.
- [68] B. Legros, P.-X. Thivel, Y. Bultel, M. Boinet, and R.P. Nogueira. Acoustic emission : Towards a real-time diagnosis technique for proton exchange membrane fuel cell operation. *Journal of Power Sources*, 195(24) :8124 – 8133, 2010.
- [69] R. Satija, D.L. Jacobson, M. Arif, and S.A. Werner. In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 129(2) :238 – 245, 2004.
- [70] P. Pei, Y. Li, H. Xu, and Z. Wu. A review on water fault diagnosis of PEMFC associated with the pressure drop. *Applied Energy*, 173 :366 – 385, 2016.
- [71] F. Barbir, H. Gorgun, and X. Wang. Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 141(1) :96–101, 2005.
- [72] J. Chen and B. Zhou. Diagnosis of PEM fuel cell stack dynamic behaviors. *Journal of Power Sources*, 177(1) :83–95, 2008.
- [73] J. O'Rourke, M. Ramani, and M. Arcak. In situ detection of anode flooding of a PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(16) :6765 – 6770, 2009. 4th Dubrovnik Conference.
- [74] M.A. Rubio, K. Bethune, A. Urquia, and J. St-Pierre. Proton exchange membrane fuel cell failure mode early diagnosis with wavelet analysis of electrochemical noise. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(33) :14991 – 15001, 2016.
- [75] Z. Li, R. Outbib, S. Giurgea, D. Hissel, S. Jemei, A. Giraud, and S. Rosini. Online implementation of SVM based fault diagnosis strategy for PEMFC systems. *Applied Energy*, 164 :284–293, 2016.
- [76] S.M. Rezaei Niya and M. Hoorfar. Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique - A review. *Journal of Power Sources*, 240 :281–293, 2013.
- [77] 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.
- [78] C. Brunetto, A. Moschetto, and G. Tina. PEM fuel cell testing by electrochemical impedance spectroscopy. *Electric Power Systems Research*, 79(1) :17 – 26, 2009.

- [79] J. O'Rourke, M. Ramani, and M. Arcaç. Using electrochemical impedance to determine airflow rates. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(17) :4694 – 4701, 2008.
- [80] X. Yuan, J. C. Sun, M. Blanco, H. Wang, J. Zhang, and D. P. Wilkinson. AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack : Part I : Stack impedance. *J. Power Sources*, 161(2) :920–928, 2006.
- [81] Xiaozhi Yuan, Jian Colin Sun, Haijiang Wang, and JiuJun Zhang. AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack : Part II : Individual cell impedance. *Journal of Power Sources*, 161(2) :929 – 937, 2006.
- [82] J.M. Le Canut, R.M. Abouatallah, and D.A. Harrington. Detection of membrane drying, fuel cell flooding, and anode catalyst poisoning on PEMFC stacks by electrochemical impedance spectroscopy. *J. Electrochem. Soc*, 153 :A857–A864, 2006.
- [83] A. Miege, F. Steffen, T. Luschtinetz, S. Jakubith, and M. Freitag. Real Time Water Detection for Adaptive Control Strategy in Pemfc-systems. *Energy Procedia*, 29 :431–437, 2012. WHEC 2012 Conference Proceedings - 19th World Hydrogen Energy Conference.
- [84] S. J. Andreasen, J. R. Vang, and S. K. Kær. High temperature PEM fuel cell performance characterisation with CO and CO<sub>2</sub> using electrochemical impedance spectroscopy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(16) :9815–9830, 2011. European Fuel Cell 2009.
- [85] 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.
- [86] M. Becherif, M.-C. Péra, D. Hissel, and Z. Zheng. Determination of the health state of fuel cell vehicle for a clean transportation. *Journal of Cleaner Production*, 171 :1510 – 1519, 2018.
- [87] D. Hissel and M.C. Pera. Diagnostic and health management of fuel cell systems : Issues and solutions. *Annual Reviews in Control*, 42 :201 – 211, 2016.
- [88] 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.
- [89] Z. Li, R. Outbib, D. Hissel, and S. Giurgea. Data-driven diagnosis of PEM fuel cell : A comparative study. *Control Engineering Practice*, 28 :1 – 12, 2014.
- [90] Z. Li, R. Outbib, S. Giurgea, D. Hissel, and Y. Li. Fault detection and isolation for Polymer Electrolyte membrane Fuel Cell systems by analyzing cell voltage generated space. *Applied Energy*, 148 :260 – 272, 2015.

- 
- [91] Z. Li, R. Outbib, S. Giurgea, and D. Hissel. Diagnosis for PEMFC systems : A data-driven approach with the capabilities of online adaptation and novel fault detection. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 62(8) :5164–5174, Aug 2015.
- [92] Z. Li, R. Outbib, S. Giurgea, D. Hissel, A. Giraud, and P. Couderc. Fault diagnosis for fuel cell systems : A data-driven approach using high-precise voltage sensors. *Renewable Energy*, 2018.
- [93] Pritpal Singh and D. Reisner. Fuzzy Logic-Based State-of-Health Determination of PEM Fuel Cells.
- [94] J. Hua, J. Li, M. Ouyang, L. Lu, and L. Xu. Proton exchange membrane fuel cell system diagnosis based on the multivariate statistical method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(16) :9896 – 9905, 2011. European Fuel Cell 2009.
- [95] M. Ibrahim, U. Antoni, N. Yousfi Steiner, S. Jemei, C. Kokonendji, B. Ludwig, P. Moçotéguy, and D. Hissel. Signal-based diagnostics by wavelet transform for proton exchange membrane fuel cell. *Energy Procedia*, 74 :1508–1516, 2015. The International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability TMREES15.
- [96] E. Pahon, N. Yousfi Steiner, S. Jemei, D. Hissel, and P. Moçotéguy. A signal-based method for fast PEMFC diagnosis. *Applied Energy*, 165 :748 – 758, 2016.
- [97] 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.
- [98] N. Yousfi Steiner, D. Hissel, P. Moçotéguy, 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.
- [99] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, and B. Ould-Bouamama. Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements. *Journal of Power Sources*, 159 :905–913, 2006.
- [100] M. Shao, X.-J. Zhu, H.-F. Cao, and H.-F. Shen. An artificial neural network ensemble method for fault diagnosis of proton exchange membrane fuel cell system. *Energy*, 67 :268–275, 2014.
- [101] S. de Lira, V. Puig, and J. Quevedo. Robust LPV model-based sensor fault diagnosis and estimation for a PEM fuel cell system. In *Control and Fault-Tolerant Systems (SysTol), 2010 Conference on*, pages 819–824, Oct 2010.
- [102] S. de Lira, V. Puig, J. Quevedo, and A. Husar. LPV observer design for PEM fuel cell system : Application to fault detection. *Journal of Power Sources*, 196(9) :4298–4305, 2011. CONAPPICE 2010.

- [103] D. Hissel, M.C. Pera, and J.M. Kauffmann. Diagnosis of automotive fuel cell power generators. *Journal of Power Sources*, 128 :239–246, 2004.
- [104] C. Lebreton, M. Benne, C. Damour, N. Yousfi-Steiner, B. Grondin-Perez, D. Hissel, and J.-P. Chabriat. Fault Tolerant Control Strategy applied to PEMFC water management. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(33) :10636–10646, 2015.
- [105] L. A. M. Riascos, F. G. Cozman, P. E. Miyagi, and M. G. Simoes. Bayesian Network Supervision on Fault Tolerant Fuel Cells. In *Industry Applications Conference, 2006. 41st IAS Annual Meeting. Conference Record of the 2006 IEEE*, volume 2, pages 1059–1066, Oct 2006.
- [106] L. A. M. Riascos, M. G. Simoes, and P. E. Miyagi. A bayesian network fault diagnostic system for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 165(1) :267–278, 2007.
- [107] L. A. M. Riascos, M. G. Simoes, and P. E. Miyagi. On-line fault diagnostic system for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 175(1) :419–429, 2008.
- [108] M. Ciureanu and R. Roberge. Electrochemical impedance study of PEM fuel cells. Experimental diagnostics and modeling of air cathode. *J. Phys. Chem. B*, 105 :3531–3539, 2001.
- [109] F. Nandjou, J.-P. Poirot-Crouvezier, M. Chandesris, and Y. Bultel. A physic-based model to predict the local current and temperature in PEMFCs at the cell scale. In *Proceedings for the 6th international conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells, in Toulouse (France)*, 2015.
- [110] C. Robin, M. Gérard, J. d’Arbigny, P. Schott, L. Jabbour, and Y. 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.
- [111] J.-P. 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.
- [112] Y. Liu, M. Murphy, D. Baker, W. Gu, C. Ji, J. Jorne, and H. A. Gasteiger. Determination of electrode sheet resistance in cathode catalyst layer by ac impedance. *ECS Transactions*, 11(1) :473–484, 2007.
- [113] M. Chandesris, C. Robin, M. Gerard, and Y. Bultel. Investigation of the difference between the low frequency limit of the impedance spectrum and the slope of the polarization curve. *Electrochimica Acta*, 180 :581–590, 2015.

- 
- [114] O. Antoine, Y. Bultel, and R. Durand. Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside nafion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 499 :85–94, 2001.
- [115] Y. Bultel, L. Genies, O. Antoine, P. Ozil, and R. Durand. Modeling impedance diagrams of active layers in gas diffusion electrodes : diffusion, ohmic drop effects and multistep reactions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 527 :143–155, 2002.
- [116] S.K. Roy, M.E. Orazem, and B. Tribollet. Interpretation of low-frequency inductive loops in PEM fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(12) :B1378–B1388, 2007. cited By 61.
- [117] I. Pivac, D. Bezmalinović, and F. Barbir. Catalyst degradation diagnostics of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(29) :13512 – 13520, 2018.
- [118] L. Mao, L. Jackson, and T. Jackson. Investigation of polymer electrolyte membrane fuel cell internal behaviour during long term operation and its use in prognostics. *Journal of Power Sources*, 362 :39 – 49, 2017.
- [119] Mathias Gerard, Christophe Robin, Marion Chandesris, and Pascal Schott. Polymer Electrolyte Fuel Cells Lifetime Prediction By a Full Multi-Scale Modeling Approach. *Electrochemical Society Transactions*, 75(14) :35–43, 2016.
- [120] S. H. Frensch, A. C. Olesen, S. S. Araya, and S. K. Kær. Model-supported characterization of a PEM water electrolysis cell for the effect of compression. *Electrochimica Acta*, 263 :228 – 236, 2018.