



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude du vieillissement des composants batterie et pile à combustible en usage réel

Loic Vichard

► **To cite this version:**

Loic Vichard. Contribution à l'étude du vieillissement des composants batterie et pile à combustible en usage réel. Autre. Université Bourgogne Franche-Comté, 2019. Français. NNT : 2019UBFCA018 . tel-02498237

**HAL Id: tel-02498237**

**<https://theses.hal.science/tel-02498237>**

Submitted on 4 Mar 2020

**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.

**THÈSE DE DOCTORAT DE L'ÉTABLISSEMENT UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ  
PRÉPARÉE À L'UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE DE BELFORT-MONTBÉLIARD**

École doctorale n°37  
Sciences Pour l'Ingénieur et Microtechniques

Doctorat de Génie électrique

par

LOIC VICHARD

**Contribution à l'étude du vieillissement des composants batterie et pile à  
combustible en usage réel**

Thèse présentée et soutenue à Belfort, le 29 novembre 2019

Composition du Jury :

FLORENCE OSSART	Professeure à Sorbonne Université	Présidente
STÉPHANE RAEL	Professeur à l'université de Lorraine	Rapporteur
CHRISTOPHE TURPIN	Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur
SAMUEL HIBON	Responsable Trains Hybrides et Efficience Énergétique, Alstom	Examinateur
FABIEN HAREL	Ingénieur de recherche IFSTTAR	Examinateur
ALEXANDRE RAVEY	Maitre de conférences à l'UTBM	Co-encadrant de thèse
PASCAL VENET	Professeur à l'université Claude Bernard Lyon 1	Co-encadrant de thèse
DANIEL HISSEL	Professeur à l'université de Franche Comté	Directeur de thèse
SERGE PÉLISSIER	Directeur de recherche IFSTTAR	Membre invité

Thèse préparée à l'institut FEMTO-ST, CNRS, dans le cadre de la fédération FCLAB



**Titre :** Contribution à l'étude du vieillissement des composants batterie et pile à combustible en usage réel

**Mots-clés :** Batterie, Pile à combustible, état de santé, vieillissement

**Résumé :**

Les travaux de thèse sont associés au projet AsDeCoEUR (Analyses De Composants Energétiques en Usage Réel). Ce projet s'inscrit dans le contexte actuel de la mise en œuvre des nouvelles technologies de l'énergie pour la mobilité et porte plus spécifiquement sur l'étude des composants batterie et pile à combustible situés au cœur des chaînes de traction électriques. Le projet souhaite s'appuyer sur les travaux déjà réalisés par les acteurs UTBM et IFSTTAR de la fédération de recherche FCLAB dans le projet Mobypost qui a permis l'expérimentation en usage réel sur deux sites de La Poste en région Franche-Comté d'une flotte de 10 véhicules électriques à pile à combustible et batterie.

Pendant l'expérimentation Mobypost, tous les véhicules du projet enregistrent les nombreuses données physiques de leur chaîne de traction. L'ensemble de ces informations constitue aujourd'hui une base très riche à exploiter. Dans le projet AsDeCoEUR, nous proposons une démarche scientifique menée autour d'un travail de thèse

visant à comprendre le comportement dynamique, d'étudier le vieillissement et d'estimer l'état de santé des composants énergétiques batterie et pile à combustible en usage réel. Cette démarche est basée sur l'analyse des données enregistrées sur ces composants dans le projet Mobypost et est renforcée par des expérimentations spécifiques et maîtrisées en laboratoire. La mise en œuvre des compétences et des outils d'analyse numériques développés notamment pour les batteries par le laboratoire Ampère et l'IFSTTAR vise à comprendre et reproduire les phénomènes de dégradation des composants étudiés. Les travaux permettent au final, en associant les compétences des enseignants-chercheurs et chercheurs de l'UFC, de l'UTBM, de l'IFSTTAR et du laboratoire Ampère sur ce sujet, de contribuer à l'étude du vieillissement et d'estimer l'état de santé en usage réel des batteries et des piles à combustible ce qui constitue une avancée remarquable dans ce domaine, notamment en vue de l'industrialisation de véhicules équipés de ce type de composants.

**Title:** Contribution à l'étude du vieillissement des composants batterie et pile à combustible en usage réel

**Keywords:** Batteries, PEM Fuel Cell, SOH, aging, prognostic

**Abstract:**

These thesis works are associated to the AsDeCoEUR project. This project is part of the current context of the development of new energy technologies for mobility and focuses more specifically on the study of battery and fuel cell components located in the heart of electric power train. The project is based on the work already carried out by the UTBM and IFSTTAR actors of the FCLAB research federation among the Mobypost project. Mobypost european project has allowed the experimentation of a fleet of 10 fuel cell electric vehicles under actual operating conditions on two postal platforms in the Franche-Comté region.

During the Mobypost experiment, a deep monitoring was performed on all the vehicles so numerous physical data of their power train were recorded. All of these information now constitutes a very rich database to exploit. Among the AsDeCoEUR project, we propose a scientific approach carried out

around a thesis work which aims at understanding dynamic behavior, studying aging and estimating the state of health of batteries and fuel cells in real use. This approach is based on the analysis of the data recorded on these components among the Mobypost project and is reinforced by specific experiments set up in the laboratory. The implementation of skills and digital analysis tools developed especially for batteries by the Ampère laboratory and IFSTTAR aims at understanding and reproducing the degradation phenomena. The works should finally allow, by combining the skills of UFC, UTBM, IFSTTAR and Ampère laboratory researchers, to contribute to the study of batteries and fuel cells aging and to estimate their state of health under actual operating conditions. This constitutes a remarkable advance in this field, particularly with a view to the industrialization of vehicles equipped with this type of component.



<sup>1</sup>. *On dit bêtement que l'échec n'est pas une option. L'échec est une option. Si vous n'échouez pas, c'est que vous n'innovez pas assez.*

*ElonMusk*

# REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier en premier lieu Dr. Alexandre Ravey, qui m'a contacté en ce mois de mai 2016 alors que je vivais paisiblement sous le soleil californien, pour me proposer ce sujet de thèse. Merci à toi d'avoir cru en mes compétences, de m'avoir donné ma chance et de m'avoir fait confiance depuis le départ. Merci pour ton investissement tout au long de ces trois années.

Je veux remercier mon directeur de thèse, le professeur Daniel Hissel, pour ses précieux conseils et ses encouragements réguliers. Chacune de nos discussions ont été bénéfiques tant sur le plan humain que sur le plan scientifique.

Je souhaite également grandement remercier mes encadrants :

Merci Professeur Pascal Venet et Dr. Serge Pélissier, d'avoir partagé avec moi votre expertise, de m'avoir accueilli à plusieurs reprises au sein du laboratoire Ampère. Merci à vous deux pour ces longues réunions très riches en informations qui m'ont fait évoluer et progresser tant sur le plan professionnel que personnel.

Un énorme merci à Fabien Harel grâce à qui j'ai énormément appris sur les piles à combustible. Merci pour le développement du banc pile, merci pour tous les essais passés à tes côtés. Merci pour ta patience et ton gros travail de relecture de ce manuscrit. Merci pour ton regard extérieur qui m'a permis de prendre le recul nécessaire sur mes travaux.

Je remercie les membres de mon jury, de s'être déplacé malgré leur emploi du temps chargé. Merci aux professeurs Stéphane Rael et au Docteur Christophe Turpin d'avoir accepté de rapporter ces travaux de thèse.

Bien évidemment je souhaite également remercier tous mes collègues. Merci Simon pour ces travaux communs et toutes ces précieuses discussions autour de l'IA. Merci Elodie pour tes précieux conseils notamment en cette fin de thèse!! Merci Rania pour ces nombreuses discussions scientifiques, et non scientifiques... Merci aux membres de la team F115 : Pierre, Hailong, Romain. Merci à Théophile pour sa bonne humeur quotidienne (même si ce mec a failli me tuer en kayak..). Merci Rafaëlle pour toutes ces discussions autour de la pile. Merci Xavier pour ton aide générale. Merci Laurence pour ton sourire et ta bonne humeur quotidienne.

Merci au badminton club Belfortain qui constitue (hors travail) l'intégralité de mes amis belfortains. Merci à vous pour m'avoir permis de m'évader durant ces trois années. Merci

pour toutes ces soirées, ces week-end et ces tournois passés à vos côtés. Un merci particulier à Alex, Cédric, Aurélie, Céline, Romain, Tête de Cerf sans oublier Tom pouce et bien évidemment.... le double champion BI-CODEP. Merci aussi à mon bro Paul pour tous ces bons moments et toutes ces discussions philosophiques.

Merci à ma copine Justine pour m'avoir soutenu et particulièrement en cette période de rédaction acharnée où je suis plutôt sous pression... Merci à toi pour ta compréhension et ton soutien considérable. Merci également pour tous ces matchs passés avec toi qui ont grandement participé à ma décompression.

Finalement, mes remerciements les plus profonds vont bien évidemment à mes parents sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui. Ce grade de docteur je vous le dédie. Merci infiniment pour tout ce que vous avez fait pour moi depuis ce fameux 14 avril 1993.

# SOMMAIRE

<b>1</b>	<b>Fondamentaux</b>	<b>5</b>
1.1	Généralités sur les batteries	5
1.1.1	Présentation des accumulateurs électrochimiques	5
1.1.2	Principe de fonctionnement des accumulateurs électrochimiques	5
1.1.3	Batteries lithium-ion	7
1.1.4	Caractéristiques d'une batterie	9
1.1.4.1	Tension à Vide (OCV)	9
1.1.4.2	Capacité et capacité d'usage	10
1.1.4.3	État de Charge (SOC) et profondeur de décharge (DOD)	11
1.1.4.4	Etat de Santé (SOH)	12
1.1.5	Intégration dans les véhicules électriques et hybrides	12
1.1.6	Verrous technologiques et freins	13
1.2	Méthodes de modélisation électrique d'une batterie	14
1.2.1	Modélisation statique	16
1.2.2	Modélisation dynamique	16
1.2.3	Pour aller plus loin	17
1.3	Généralités sur les piles à combustible	18
1.3.1	rappel historique	18
1.3.2	Les différentes piles à combustible et leur fonctionnement	18
1.3.3	La pile à combustible PEMFC	20
1.3.3.1	Principe de fonctionnement	20
1.3.3.2	Caractéristiques statiques	21
1.3.3.3	La pile à combustible à cathode ouverte	22
1.3.4	Intégration dans un véhicule hybride hydrogène/électrique	23
1.3.5	Verrous technologiques et situation actuelle	25
1.4	Le cas Mobypost	25
1.4.1	Contexte du projet	25
1.4.2	Présentation de la flotte de véhicules	26
1.4.2.1	Architecture des véhicules	27

1.4.2.2	Technologie du pack batterie embarqué . . . . .	28
1.4.3	La base de données . . . . .	29
1.4.3.1	Présentation d'un cycle de conduite avec hydrogène . . . . .	29
1.4.3.2	Bilan du fonctionnement de la pile à combustible . . . . .	31
1.4.3.3	Présentation d'un cycle de conduite sans hydrogène . . . . .	32
1.4.3.4	Détermination du nombre de cycles . . . . .	33
1.4.3.5	Bilan du fonctionnement des packs batterie . . . . .	34
1.5	Conclusion . . . . .	35
<b>2</b>	<b>Méthodes d'estimation du SOH de batterie et de PEMFC</b>	<b>37</b>
2.1	Définition du SOH . . . . .	37
2.2	Méthodes basées données . . . . .	38
2.2.1	Mesures directes . . . . .	38
2.2.1.1	Compteur coulométrique . . . . .	38
2.2.1.2	Comptage du nombre de cycles . . . . .	39
2.2.1.3	Mesure directe de la résistance interne . . . . .	39
2.2.1.4	La spectrométrie d'impédance . . . . .	40
2.2.1.5	Mesure directe de la tension . . . . .	44
2.2.2	Mesures indirectes . . . . .	46
2.2.2.1	Incremental capacity analysis . . . . .	46
2.2.2.2	Differential Voltage Analysis (DVA) . . . . .	47
2.2.2.3	Méthode par émission acoustique . . . . .	48
2.2.2.4	Méthode par bruit électrochimique . . . . .	49
2.2.2.5	Support Vector Machine (SVM) . . . . .	49
2.3	Méthodes basées modèle . . . . .	50
2.3.1	Méthodes adaptatives . . . . .	50
2.3.1.1	Filtres de Kalman . . . . .	50
2.3.1.2	Méthode des moindres carrés . . . . .	51
2.3.1.3	Observateur à paramètres linéaires variables (LPV) . . . . .	52
2.3.2	Méthodes guidées données . . . . .	52
2.3.2.1	Modèles électriques équivalent . . . . .	52
2.3.2.2	Machine learning . . . . .	54
2.3.2.3	Modèles empiriques . . . . .	55
2.4	Conclusion . . . . .	55
2.4.1	Point sur les batteries . . . . .	55

2.4.2	Point sur les piles à combustible . . . . .	56
<b>3</b>	<b>Contribution à l'étude du vieillissement d'une batterie</b>	<b>57</b>
3.1	Première étude de la base de données Mobypost . . . . .	58
3.1.1	Premières caractérisations . . . . .	58
3.1.2	Première synthèse . . . . .	59
3.2	Essais mis en place . . . . .	59
3.2.1	Présentation du banc d'essai . . . . .	59
3.2.2	Caractérisations post roulage . . . . .	62
3.2.2.1	Décharge à courant constant . . . . .	62
3.2.2.2	Caractérisation de l'OCV . . . . .	64
3.2.2.3	Cycle HPPC . . . . .	66
3.3	Modélisation d'une cellule . . . . .	68
3.3.1	Structure du modèle électrique équivalent . . . . .	68
3.3.2	Équations du modèle . . . . .	70
3.3.2.1	Dépendances liées aux paramètres résistifs . . . . .	71
3.3.2.2	Dépendances de l'OCV . . . . .	71
3.3.2.3	Estimation primaire de l'état de charge . . . . .	72
3.3.3	Méthode d'identification des paramètres . . . . .	74
3.3.3.1	Principe de l'optimisation . . . . .	75
3.3.3.2	Big Bang Big Crunch . . . . .	76
3.3.3.3	Définition de l'espace de recherche . . . . .	78
3.3.4	Application et Résultats . . . . .	79
3.3.5	Validation du modèle . . . . .	84
3.4	Estimation de l'état de charge . . . . .	86
3.4.1	Compteur coulométrique . . . . .	87
3.4.2	Filtre de Kalman . . . . .	87
3.4.2.1	Principe du filtre . . . . .	87
3.4.2.2	Filtre de Kalman discret . . . . .	88
3.4.2.3	Filtre de Kalman étendu . . . . .	89
3.4.3	Application pour l'estimation du SOC . . . . .	90
3.5	Évolution de la capacité . . . . .	93
3.5.1	Estimation de la capacité réelle . . . . .	93
3.5.2	Évolution de la capacité durant les phases de roulage . . . . .	94
3.5.3	Influence de la température sur la capacité . . . . .	95

3.6	Conclusion	96
<b>4</b>	<b>Étude du vieillissement d'un système PAC</b>	<b>99</b>
4.1	Introduction	99
4.2	Procédure expérimentale	101
4.2.1	Présentation du banc d'essai	101
4.2.2	Profil de cyclage	102
4.2.3	Méthode de caractérisation du système	104
4.2.3.1	Profil de courant de référence	104
4.2.3.2	Mesures d'impédance	105
4.3	La spectrométrie d'impédance appliquée à la PAC	105
4.3.1	Spectre d'impédance dans le diagramme de Nyquist	106
4.3.2	Circuit électrique équivalent	107
4.3.2.1	Résistance Ohmique	109
4.3.2.2	Résistance de transfert de charge	109
4.3.2.3	Capacité de double couche	110
4.3.2.4	Impédance de Warburg	111
4.3.3	Analyse d'un spectre d'impédance	111
4.4	Résultats	113
4.4.1	Évolution des performances sur le Stack	113
4.4.1.1	Évolution de la tension et du rendement	113
4.4.1.2	Évolution des courbes de polarisation	116
4.4.2	Mesures d'impédance sur le Stack	117
4.4.2.1	Évolution des spectres aux bornes du stack	117
4.4.2.2	Extrapolation des spectres	119
4.4.2.3	Analyse de l'évolution des paramètres d'un modèle de Randles simplifié	119
4.4.3	Évolution des performances des cellules	121
4.4.3.1	Évolution des tensions	121
4.4.3.2	Courbes de polarisation des cellules	124
4.4.3.3	Évolution des spectres d'impédance aux bornes des cellules	125
4.5	Analyse des données	127
4.6	Modélisation et prédiction de l'état de santé	129
4.6.1	Prognostic and Health Management	129
4.6.1.1	Méthode basée modèle	130

4.6.1.2	Méthode basée données . . . . .	131
4.6.1.3	Méthode hybride . . . . .	131
4.6.2	Modélisation des performances . . . . .	131
4.6.2.1	Les réseaux de neurones à réservoir . . . . .	132
4.6.2.2	Algorithme et résultats . . . . .	134
4.7	Conclusion . . . . .	137
<b>5</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>139</b>
5.1	Bilan . . . . .	139
5.2	Perpectives . . . . .	141
<b>I</b>	<b>Annexes</b>	<b>167</b>
.1	Algorithme de pronostic . . . . .	169





# INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nos jours, des questions relatives à l'environnement et à l'avenir de notre planète entraînent une mobilisation mondiale. Avec le développement des activités humaines, les besoins énergétiques se sont fortement accrus : il y a plus d'industries, plus de transports, plus de consommation électrique. L'agence internationale de l'énergie [AIE, 2017] estime même qu'une augmentation des demandes d'énergie de 40% pourrait survenir d'ici à 2030. Cette dernière est principalement due au développement des pays émergents tels que la Chine, le Brésil ou l'Inde.

Cette consommation d'énergie en forte progression est de plus en plus problématique puisqu'elle repose en grande partie sur l'utilisation de ressources naturelles non renouvelables : pétrole, gaz, charbon. Leur combustion émet une grande quantité de déchets polluants ce qui participe au réchauffement climatique dû aux émissions de gaz à effets de serre notamment. Toujours selon l'AIE, les émissions de dioxyde de carbone ne cessent de croître et cela ne va pas s'améliorer puisque la demande de pétrole elle aussi augmente. En France métropolitaine, en 2018, le gaz, le pétrole et le charbon représentaient presque 50% de la consommation finale d'énergie et 90% dans le domaine des transports [SDES, 2018]. Il est donc urgent de réaliser une transition énergétique qui doit permettre de réduire les émissions de gaz à effet de serre en utilisant des énergies propres.

Il est devenu aujourd'hui commun de prendre sa voiture afin de parcourir deux, dix, cent kilomètres, afin d'aller au supermarché ou au travail. La distance n'est plus un problème pour personne. Même traverser la France est devenu chose aisée puisque plus de 70% des français de plus de 15 ans ont pris le chemin des vacances en 2017 [DGE, 2018]. Malgré le prix du carburant en forte augmentation ces dernières années, il n'est pas concevable pour la très grande majorité de la population de se passer de son véhicule, que ce soit pour des raisons professionnelles ou simplement pour son confort. Il faut savoir qu'un aller-retour Paris Marseille émet en moyenne 300 kilogrammes de CO<sub>2</sub> [GoodPlanet, 2019], et nous ne mentionnerons pas les émissions de CO<sub>2</sub> en avion tellement les chiffres sont effrayants. Selon la SNCF, le TGV avec sa traction électrique, présente un bilan incomparable puisque l'empreinte CO<sub>2</sub> chute à 2,071 (kgCO<sub>2</sub>/voyageur) [SNCF, 2019].

Le secteur du transport représentait en 2016 31% de la consommation d'énergie française [SDES, 2018]. Il est donc aujourd'hui plus que primordial de développer une alternative à l'utilisation de moteurs thermiques afin de propulser nos véhicules. C'est pourquoi nous assistons à un très fort développement des véhicules hybrides tout d'abord et des véhicules électriques (VE) à batterie ou à hydrogène, plus récemment. L'évolution du marché mondial des VE est toutefois limitée par une durée de vie et une autonomie jugées actuellement trop faibles. Les véhicules thermiques sont aujourd'hui la référence de comparaison et les acheteurs s'attendent à retrouver les mêmes avantages et ce même avec une meilleure empreinte écologique. Dans le cadre du développement des véhicules hybrides et électriques à batterie ou à hydrogène, la gestion des flux énergétiques

au sein des batteries et des systèmes piles à combustible est un point essentiel. Des recherches sont sans cesse mises en œuvre afin de trouver des solutions qui maximisent l'autonomie des véhicules et la durée de vie des sources d'alimentation. Ces travaux de thèse s'inscrivent alors dans un contexte de transition énergétique nécessaire à la survie de notre civilisation. Ils visent à contribuer à la compréhension du comportement dynamique des sources d'alimentation dans les véhicules électriques selon le vieillissement et les conditions de fonctionnement. Cette compréhension permettra d'estimer et de prédire leur état de santé, afin d'optimiser les lois de contrôle ainsi que le rendement pour finalement augmenter la durée de vie et l'autonomie.

Un pack batterie intégré dans un véhicule est constitué d'un assemblage de cellules élémentaires. Ces cellules élémentaires peuvent présenter d'une part des caractéristiques différentes par rapport aux valeurs nominales indiquées par le constructeur et d'autre part des conditions environnementales différentes suivant leur localisation dans le véhicule. Ces caractéristiques et ces conditions d'utilisation légèrement différentes vont avoir un impact sur le comportement et le vieillissement de chaque cellule au cours de l'utilisation du pack batterie. Les différences de ces caractéristiques peuvent s'accroître au cours du temps, impactant directement la gestion d'énergie du pack batterie global. Une bonne connaissance des performances et de l'état de santé du pack et des cellules qui le composent est donc un atout majeur pour une optimisation de cette gestion de l'énergie.

Afin d'optimiser cette dernière, les constructeurs automobiles ont besoin :

- de caractériser rapidement les cellules,
- de connaître précisément la capacité et la résistance interne d'un assemblage de cellules du pack batterie,
- de développer des algorithmes de gestion de l'énergie en vue de maximiser l'autonomie et la durée de vie.

Pour cela ils doivent pouvoir disposer :

- de modèles numériques simples et rapides qui traduisent le comportement dynamique des assemblages de cellules,
- de procédures d'identification des paramètres du modèle à partir de mesures expérimentales,
- d'une estimation précise de l'état de santé de la batterie afin d'en déduire précisément la capacité actuelle ainsi que l'état de charge,
- des bonnes connaissances des phénomènes de dégradation.

Une bonne estimation de l'état de santé n'est pas seulement nécessaire à une optimisation de la gestion des flux énergétiques. Elle est également nécessaire afin de rassurer l'utilisateur quant aux indications données par rapport à l'autonomie maximale et à l'autonomie restante du véhicule. L'autonomie maximale du véhicule étant liée à la capacité maximale de la batterie et l'autonomie restante à son état de charge.

D'une autre part, les piles à combustible présentent elles aussi une durée de vie trop faible afin de concurrencer les moteurs thermiques. La durée de vie actuelle pour des applications mobiles se situe aux alentours de 3000 heures alors que le Département Of Energy (DOE) américain conseille une durée de vie cible de 5000 heures [DOE, 2015]. C'est pourquoi la recherche scientifique ne cesse de développer de nouveaux maté-

riaux, de nouvelles méthodes de diagnostic et de pronostic. Le rôle du diagnostic est d'identifier des conditions de fonctionnement dégradantes pour les systèmes et de les corriger en vue d'améliorer la durée de vie [Pahon, 2015]. Le rôle du pronostic est de prédire la durée de vie restante afin d'anticiper des opérations de maintenance [Lechartier, 2017][Jouin, 2016].

Afin d'optimiser la gestion des flux énergétiques au sein d'un système pile à combustible, les constructeurs ont besoin :

- de caractériser rapidement le système,
- de diagnostiquer rapidement et simplement le système en ligne,
- d'anticiper les opérations de maintenance,
- de développer des algorithmes de gestion de l'énergie et les lois de contrôle en vue de maximiser l'autonomie et la durée de vie du système.

Pour cela ils doivent se munir :

- de modèles numériques simples et rapides qui traduisent le comportement dynamique afin de situer le meilleur point de fonctionnement,
- de méthodes d'estimation de l'état de santé et d'analyse des performances du système,
- de procédures de diagnostic afin d'identifier et corriger une condition de fonctionnement dégradante,
- de méthodes de modélisation et de prédiction du vieillissement afin de décider d'actions correctives.

Cette introduction a permis de contextualiser l'étude proposée dans ces travaux de thèse à travers une analyse de la situation environnementale actuelle et à travers les verrous technologiques que présentent les solutions prometteuses. Afin de répondre au besoin, l'objectif de ces travaux de thèse est donc de proposer une méthodologie d'analyse et d'estimation des performances et de l'état de santé en ligne simple, rapide et robuste d'une batterie et d'une pile à combustible destinées à un usage réel. L'évolution des performances et de l'état de santé sera analysée afin de comprendre les causes et les éventuels impacts de l'environnement et des conditions de fonctionnement. Cela permettra par la suite de prédire la dégradation et le comportement dynamique des composants afin d'optimiser leur gestion d'énergie en vue d'améliorer leur durée de vie.

Un premier chapitre fournira les fondamentaux nécessaires à la compréhension de cette étude. Un deuxième chapitre visera à réaliser une étude bibliographique sur les méthodes d'estimation des états de santé de batterie et de pile à combustible. Le troisième chapitre illustrera les travaux liés à la modélisation de la batterie, à l'estimation de son état de charge et de son état de santé. De plus l'expérimentation, le banc d'essai ainsi que les caractérisations seront présentés. Le quatrième chapitre illustrera les travaux liés à l'analyse des performances et à l'estimation de l'état de santé de la pile à combustible. L'expérimentation mise en place sera également détaillée. Finalement, le dernier chapitre conclura cette étude et dressera les perspectives.



# FONDAMENTAUX

Dans ce premier chapitre, le principe de fonctionnement et les caractéristiques des accumulateurs électrochimiques et des piles à combustible seront abordés. Également une introduction à la modélisation électrique d'une batterie sera proposée, cette méthode de modélisation pouvant être étendue à tout système électrochimique. Finalement le projet Mobypost et la base de données utilisée dans ces travaux seront détaillés.

## 1.1/ GÉNÉRALITÉS SUR LES BATTERIES

### 1.1.1/ PRÉSENTATION DES ACCUMULATEURS ÉLECTROCHIMIQUES

Le principe des générateurs électrochimiques est de convertir l'énergie libérée par des réactions chimiques en énergie électrique. Ce processus de conversion de l'énergie se produit aux deux électrodes du composant, une électrode positive communément appelée cathode (lorsque l'accumulateur est en décharge elle est siège de réaction électrochimique de réduction), et une électrode négative communément appelée anode (lorsque l'accumulateur est en décharge elle est siège de réaction électrochimique d'oxydation). Ce processus peut néanmoins être réversible, c'est pour cela que l'on différencie deux types de générateur électrochimique :

- Le système primaire, communément appelé pile : ici la réaction électrochimique est irréversible, le composant ne peut se décharger qu'une seule fois et ce, de façon définitive.
- Le système secondaire, communément appelé accumulateur, pile rechargeable ou encore batterie : ici la réaction électrochimique est réversible, le composant peut donc être rechargé, à l'aide d'une source d'énergie externe, afin de ramener les électrodes à leur état initial.

Les accumulateurs proposent un avantage considérable et se présentent donc comme le dispositif de stockage de l'énergie le plus prometteur et le plus populaire actuellement.

### 1.1.2/ PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES ACCUMULATEURS ÉLECTROCHIMIQUES

Comme mentionné précédemment, la grande majorité des accumulateurs est composée d'une électrode positive (communément appelée cathode en convention générateur),

d'une électrode négative, (communément appelée anode en convention générateur) et d'un séparateur. Ces trois composants sont immergés dans ce que l'on appelle l'électrolyte [Pelissier et al., 2018b] (FIGURE 1.1).

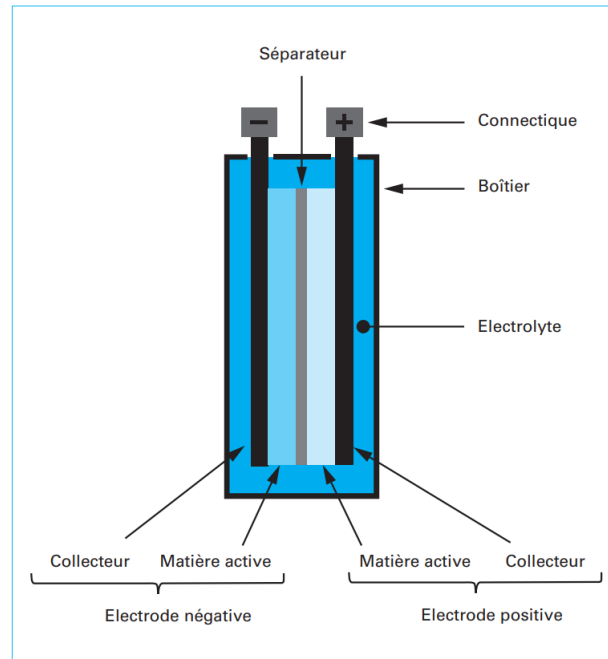


FIGURE 1.1 – Composition d'un accumulateur électrochimique [Pelissier et al., 2018b]

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur est basé sur l'oxydo-réduction des couples  $Ox_1/Red_1$  et  $Ox_2/Red_2$ . Lors d'un raccordement électrique des deux électrodes à travers un récepteur, la circulation des électrons d'une électrode à l'autre est provoquée par la différence de potentiel entre les deux électrodes. Ce phénomène entraîne des réactions électrochimiques aux interfaces électrodes-électrolyte, de réduction ou d'oxydation selon le mode (charge ou décharge). La FIGURE 1.2 illustre cette oxydo-réduction en mode décharge à l'aide d'un schéma simplifié. Dans ce cas une réaction d'oxydation du matériaux à l'anode produit des électrons qui circulent à travers le récepteur et des cations qui circulent à travers l'électrolyte pour une réduction du matériaux de la cathode. Lors d'une charge les rôles de cathode et d'anode s'inversent au niveau des électrodes négatives et positives.

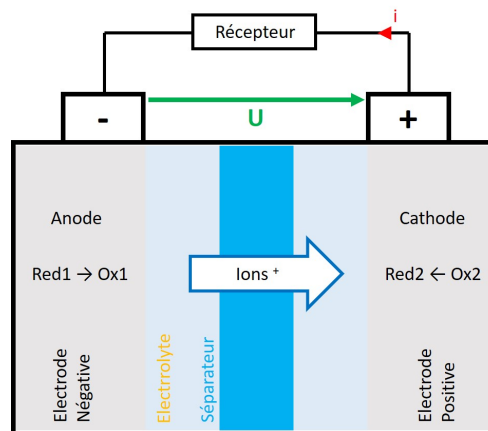


FIGURE 1.2 – Principe de fonctionnement d'une batterie

Il existe plusieurs technologies d'accumulateurs. Chaque technologie présente des caractéristiques différentes. La FIGURE 1.3 met en évidence différentes technologies d'accumulateurs électrochimiques en les comparant sur un diagramme de Ragone. Ce diagramme illustre leur puissance massique en fonction de leur énergie massique afin de comparer leurs performances énergétiques.

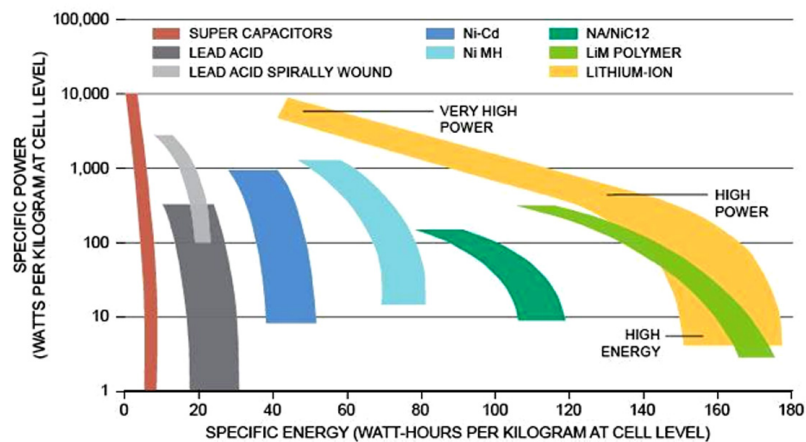


FIGURE 1.3 – Diagramme de Ragone [Energyskeptic, 2015] comparant les différentes technologies d'accumulateurs électrochimiques

### 1.1.3/ BATTERIES LITHIUM-ION

De nos jours les batteries lithium-ion se démarquent des autres technologies. Notamment grâce aux avantages qu'elles proposent comparées aux technologies acides :

- Tension nominale plus élevée
- Energie spécifique plus importante
- Durée de vie plus importante



- Auto décharge plus faible
- Beaucoup moins toxique
- Aucune maintenance

Cependant, parmi cette famille lithium-ion, plusieurs technologies existent avec des caractéristiques propres, avec chacune ses avantages et ses inconvénients [Pelissier et al., 2018a][BU, 2019]. La FIGURE 1.4 compare les différentes technologies lithium-ion en terme de performances, de coût, de durée de vie et de sécurité du composant. Le terme "performance" faisant référence à la puissance à faible température la facilité à estimer l'état de charge (SOC) ainsi que la gestion thermique. Le tableau de la FIGURE 1.5 présente une synthèse plus explicite de ces technologies lithium-ion, il résume les avantages et les inconvénients de chacune ainsi que les paramètres les plus importants afin de dimensionner une application.

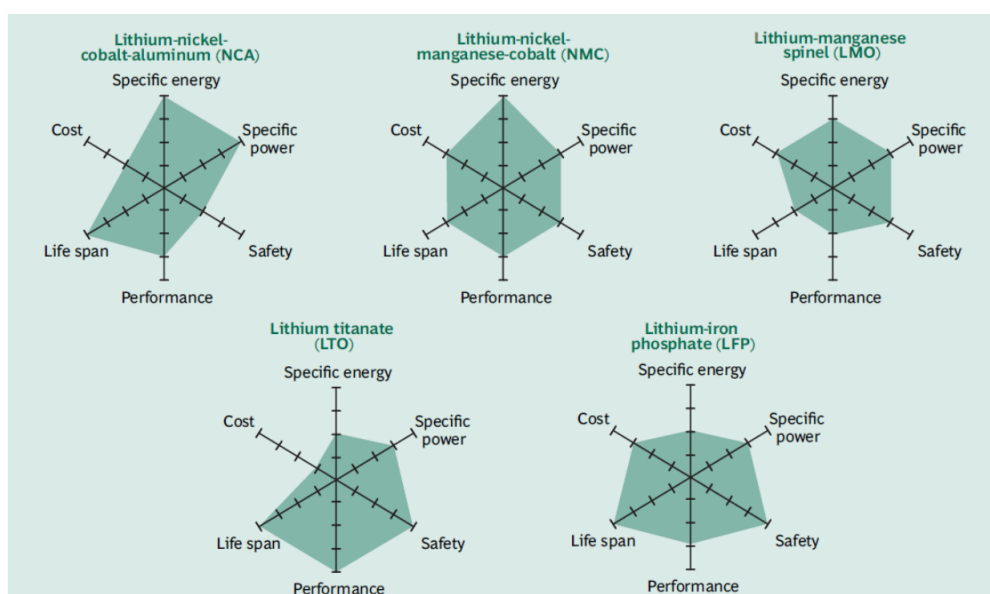


FIGURE 1.4 – Comparaison des différentes technologies Litium-ion [BU, 2019]

Type	Tension nominale (V)	Durée de vie (cycles)	Wh/kg	Avantages	Inconvénients
LCO	3,6	500-1000	150-200	Forte énergie spécifique, bonne durée de vie	Instabilité thermique, moyenne puissance
LMO	3,8	300-700	100-150	Forte puissance, stabilité thermique	Energie spécifique moyenne
NCA	3,6	500	200-260	Bon compromis énergie/puissance /durée de vie	Instabilité thermique
NMC	3,7	1000-2000	150-220	Meilleur compromis énergie/puissance /durée de vie/stabilité	
LFP	3,3	1000-2000	90-120	Meilleure stabilité thermique, forte puissance	Energie spécifique faible, détermination du SOC difficile
LTO	2,4	3000-7000	50-80	Fonctionne à basse température, charge rapide	Energie spécifique faible, coût élevé

FIGURE 1.5 – Synthèse des différentes technologies Litium-ion [BU, 2019]

## 1.1.4/ CARACTÉRISTIQUES D'UNE BATTERIE

Un recensement des différentes grandeurs caractéristiques est présenté sur la TABLE 1.1.

<i>Nom</i>		<i>Unité</i>	<i>Définition</i>
Open Circuit Voltage (OCV)	Voltage	V	Tension à vide
Tension nominale		V	Tension moyenne d'un accumulateur observée sur la plus grande partie de sa courbe de décharge
Densité d'énergie		Wh/L	Energie que l'accumulateur peut fournir par unité de volume
Densité d'énergie spécifique		Wh/kg	Energie que l'accumulateur peut fournir par unité de masse
Capacité		Ah	Quantité de charges électriques que l'accumulateur peut délivrer
$R_{in}$		Ohms	Résistance interne du composant
Durée de vie		Cycles	Nombre de charges/décharges que la batterie peut subir avant que sa capacité chute en dessous d'une valeur prédéfinie (usuellement 80% de sa valeur initiale)
Durée de stockage		Années	Temps que la batterie peut être stockée avant que la capacité chute à 80% de sa valeur initiale
Masse		kg	Masse du composant
Courant maximum		A	Courant maximum que peut fournir l'accumulateur
Courant de charge maximum		A	Courant maximum que peut supporter l'accumulateur en charge

TABLE 1.1 – Principales grandeurs caractéristiques d'un accumulateur électrochimique

## 1.1.4.1/ TENSION À VIDE (OCV)

La tension à vide (en anglais Open Circuit Voltage (OCV)), est la tension aux bornes d'une batterie lorsqu'aucune charge n'est connectée, c'est-à-dire lorsque'aucun courant circule. La valeur de cette tension à vide est liée à l'état de charge (SOC) (ou profondeur

de décharge ( $DOD=1-SOC$ ) de l'accumulateur par une relation monotone non linéaire [Pelissier et al., 2018a][Pattipati et al., 2014], comme illustré sur la FIGURE 1.6.

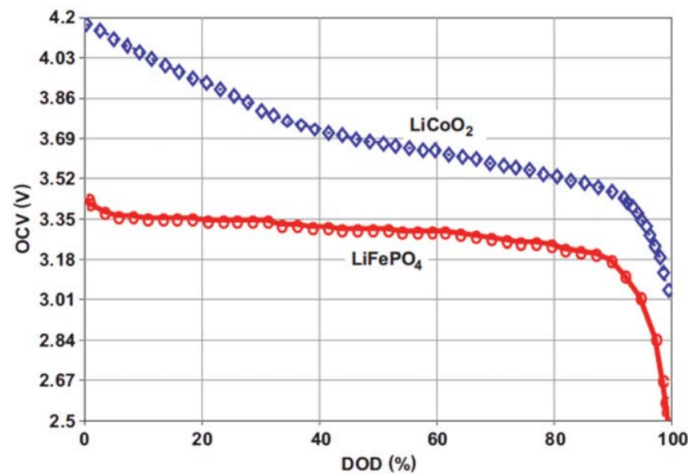


FIGURE 1.6 – Courbes OCV en fonction de la profondeur de décharge, technologie Li-CoO<sub>2</sub> et LiFePo<sub>4</sub>

#### 1.1.4.2/ CAPACITÉ ET CAPACITÉ D'USAGE

La capacité d'un accumulateur électrochimique est la quantité de charges électriques pouvant être délivrée durant une décharge complète pour un régime de courant de décharge donné, une tension d'arrêt et une température définie. Elle est donnée en ampère heure (Ah). L'amplitude du courant est généralement exprimée en fonction de la capacité nominale de l'accumulateur ("n.C"). Par exemple si la capacité nominale d'un accumulateur est 110 Ah, elle peut fournir 110A (1C) pendant une heure, ou 55A (C/2) pendant deux heures sous une même température.

Le terme capacité pour une batterie fait très souvent référence à la capacité d'usage. La capacité d'usage est la quantité total de charge électrique pouvant être délivrée entre les états de pleine charge et de pleine décharge (par exemple, respectivement les seuils de tensions cellule 4.2V et 3.0V pour une batterie Lithium-ion) pour un régime de courant donnée et une température définie. Cette capacité d'usage n'est pas constante. Elle varie en fonction de plusieurs facteurs tels que la température, le vieillissement, le courant de décharge, etc [Pelissier et al., 2018a]. Comme on peut le voir sur les FIGURES 1.7 et 1.8, la capacité diminue si le courant augmente ou si la température diminue. Il est important de remarquer que ces dépendances ne sont pas linéaires. Là est donc l'intérêt d'identifier et de modéliser ces dépendances. C'est également pour cela qu'il faut distinguer capacité nominale et capacité réelle. La capacité nominale est la valeur donnée par le constructeur dans des conditions données, par exemple une capacité de 110 Ah est donnée pour un courant de 55A sous une température de 23°C. La capacité réelle est la quantité réelle de charges électriques que peut fournir l'accumulateur, elle varie donc selon l'environnement, les sollicitations et le vieillissement.

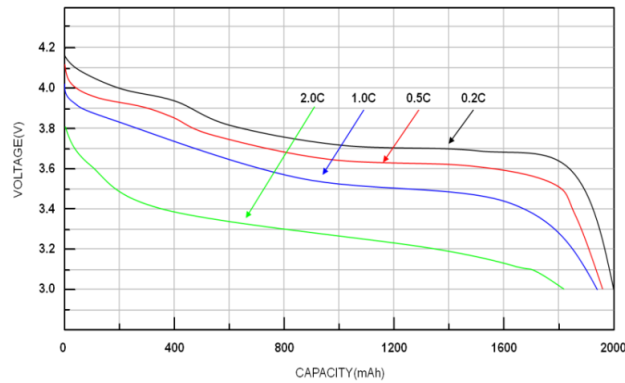


FIGURE 1.7 – Courbe de décharge d'une cellule lithium-ion à divers courants et à température constante [Richtek, 2014]

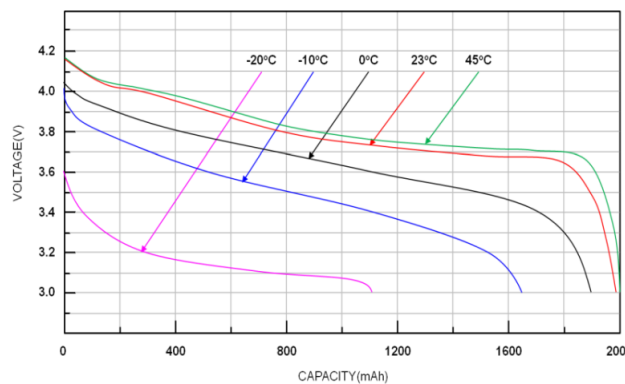


FIGURE 1.8 – Courbe de décharge d'une cellule lithium-ion à diverses températures et à courant constant [Richtek, 2014]

#### 1.1.4.3/ ÉTAT DE CHARGE (SOC) ET PROFONDEUR DE DÉCHARGE (DOD)

L'état de charge ("State of Charge" en anglais (SOC)) représente la quantité de charge électrique relative pouvant être encore délivrée par l'accumulateur. C'est donc le rapport entre cette quantité de charge disponible en Ah et la capacité de la batterie (1.1). Par définition lorsque la batterie est complètement chargée, l'état de charge est donc égal à 1 soit 100%, et lorsque la batterie est complètement déchargée, alors l'état de charge est égal à 0 soit 0%.

$$SoC = \frac{\text{Charge disponible en Ah}}{\text{Capacité de la batterie}} \quad (1.1)$$

Comme mentionné précédemment, en pratique la capacité réelle d'un accumulateur peut être différente de la capacité nominale, en fonction de l'environnement, des sollicitations et du vieillissement. Le calcul du SOC est donc plus précis et fidèle à la réalité en utilisant

la capacité réelle.

La profondeur de décharge ("Depth of Discharge" en anglais (DOD)) est un autre indicateur d'état de charge souvent utilisé. Son expression est donnée par (1.1).

$$DoD = 1 - SoC \quad (1.2)$$

#### 1.1.4.4/ ETAT DE SANTÉ (SOH)

Tous les accumulateurs possèdent une durée de vie. Celle-ci est majoritairement exprimée en nombre de cycles (nombre de charges/décharges complètes) ou en année. Elle est quantifiée par l'état de santé, en anglais "State of Health" (SOH). Le SOH est usuellement défini comme le rapport de la capacité réelle de la batterie à un instant  $t$  sur la capacité réelle initiale, dans les mêmes conditions d'utilisation (1.3).

$$SoH = \frac{\text{Capacité actuelle}}{\text{Capacité initiale}} \quad (1.3)$$

Cet indicateur met en évidence la perte de capacité survenue sur la batterie étudiée. Bien entendu, la capacité d'un accumulateur varie en fonction de l'environnement et des sollicitations. Les mesures de capacité doivent donc être toujours effectuées à la même température avec le même niveau de courant afin d'obtenir des valeurs comparables. Cet indicateur illustre seulement le vieillissement quant à la perte en capacité de la batterie, il ne prend donc pas en compte les autres formes de vieillissement comme celui lié à la résistance interne. Bien que l'augmentation de la résistance interne soit moins contraignante car plus transparente pour l'utilisateur d'un véhicule électrique (VE), elle peut toutefois être considérée. Il est possible de définir le SOH comme étant le ratio de la résistance interne actuelle sur la résistance interne initiale. Cette augmentation de la résistance interne est en effet impactante lorsque l'application requiert de forts niveaux de puissance, dans ce cas l'accélération d'un VE est réduite.

#### 1.1.5/ INTÉGRATION DANS LES VÉHICULES ÉLECTRIQUES ET HYBRIDES

Sur le marché automobile actuel, nous pouvons distinguer plusieurs types de véhicules électriques en fonction de leur niveau d'électrification :

- Les véhicules électriques : 100% électriques, ces véhicules sont entièrement propulsés par un moteur électrique alimenté par un pack batterie.
- Les véhicules hybrides rechargeables : ces véhicules sont équipés d'un moteur thermique et d'un moteur électrique. Les deux moteurs peuvent être utilisés afin de propulser le véhicule dans le cas d'une hybridation parallèle (FIGURE 1.9). Dans le cas d'une hybridation série, seulement le moteur électrique propulse le véhicule, le moteur thermique servant seulement à recharger le pack batterie à l'aide d'une génératrice (FIGURE 1.10). Ces véhicules permettent une recharge via une source externe du pack batterie.

- Les véhicules hybrides non rechargeables : tout comme les véhicules hybrides rechargeables ils peuvent présenter une hybridation série ou parallèle. La différence se fait quant à l'impossibilité de recharger le pack batteries via une source externe. Le pack embarqué présente généralement une capacité bien plus faible. Ces véhicules sont plutôt destinés à un usage urbain afin de profiter pleinement de la récupération d'énergie.

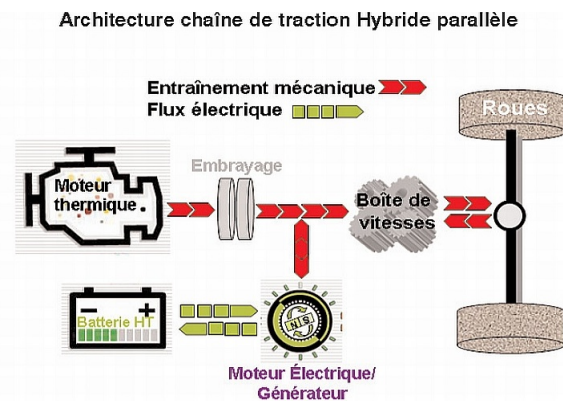


FIGURE 1.9 – Exemple d'architecture parallèle d'un véhicule hybride [BERRA, 2014]

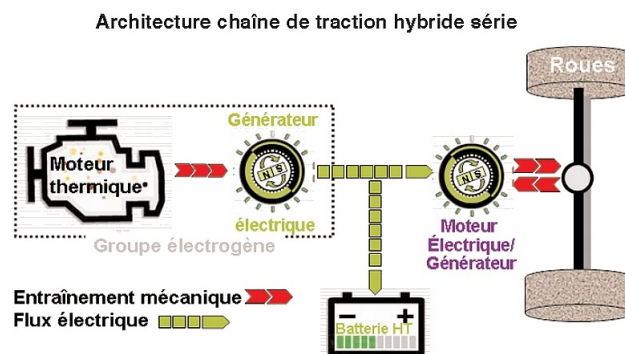


FIGURE 1.10 – Exemple d'architecture série d'un véhicule hybride [BERRA, 2014]

### 1.1.6/ VERROUS TECHNOLOGIQUES ET FREINS

Cette technologie prometteuse présente toutefois beaucoup de contraintes qui limitent actuellement l'évolution du marché mondial des VE. En effet de nombreuses améliorations doivent encore être apportées afin de permettre aux batteries de répondre aux besoins requis par les utilisateurs. Malgré le prix d'un VE qui reste bien supérieur à celui d'un véhicule thermique pour une gamme équivalente, les consommateurs seraient moins réservés à payer le surcoût actuel si les performances respectaient leurs attentes. Les véhicules thermiques étant la référence de comparaison actuelle, les acheteurs s'attendent à retrouver les mêmes avantages et ce même avec une meilleure empreinte éco-

logique. L'empreinte écologique n'est donc pas le seul atout qui séduira les utilisateurs, ceci démontre bien la nécessité d'améliorer les performances des VE afin de fournir les mêmes avantages en terme de durée de vie et d'autonomie qu'un véhicule thermique tout en restant dans une gamme de prix équivalente. Par ailleurs le temps de recharge se doit également d'être attractif. Toutefois une popularité grandissante due à une amélioration des performances entrainerait une baisse conséquente des prix et une forte augmentation du nombre de bornes de recharge. Il est donc primordial de pallier à cette durée de vie et à cette autonomie jugées trop faibles afin de démocratiser le VE. Les phénomènes de dégradation entraînent, au fil du temps, une réduction de la capacité maximale de la batterie qui est directement liée à l'autonomie maximale du véhicule, ce qui accroît la réticence des consommateurs. La clé est bien évidemment une amélioration des performances mais également une connaissance précise de l'état de santé de la batterie ce qui n'est pas le cas aujourd'hui. Dès lors, les indicateurs utilisés afin d'estimer l'autonomie maximale d'un véhicule ne sont pas assez fiables puisque celle-ci est directement liée à l'état de santé de la batterie. Par conséquent s'il est difficile d'estimer l'autonomie maximale, cela engendre des erreurs quant à l'estimation de l'autonomie restante et de la distance pouvant encore être parcourue. L'estimation, la modélisation et la prédiction de l'état de santé et des performances d'une batterie est donc un point essentiel pour la démocratisation des VE.

## 1.2/ MÉTHODES DE MODÉLISATION ÉLECTRIQUE D'UNE BATTERIE

Dans un premier temps, il est nécessaire de présenter brièvement comment modéliser une batterie. Comme illustré sur la figure 1.11 un modèle équivalent doit reproduire le comportement dynamique de la batterie en fonction de diverses entrées. Un modèle simple pourra avoir en entrée seulement le courant tandis qu'un modèle plus complexe intégrera des dépendances liées à d'autres paramètres influents. Le modèle permettra de reproduire la réponse en tension de la batterie à ces entrées. Ce paragraphe a pour but de présenter brièvement comment modéliser une batterie.

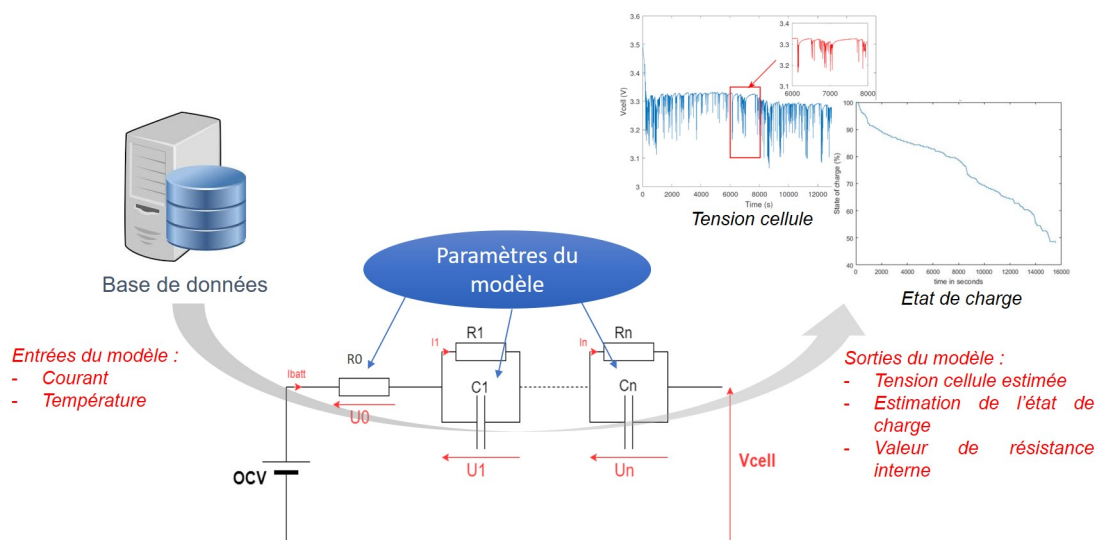


FIGURE 1.11 – Principe d'un modèle de batterie

De nombreux modèles électriques équivalents sont proposés dans la littérature; Ils sont plus ou moins complexes et plus ou moins précis [He et al., 2011, Shrivastava et al., 2019, Lai et al., 2018, Jafari et al., 2018]. Les modèles électrochimiques sont utilisés afin de comprendre les phénomènes électrochimiques associés [Park et al., 2010][Mastali Majdabadi et al., 2015][Li et al., 2014a][Zhao et al., 2019]. Toutefois ils sont très souvent difficiles à renseigner et gourmands en temps de calcul, ils sont donc peu appropriés pour des implantations embarquées et ne seront pas traités dans cette thèse. En revanche les modèles électriques équivalents peuvent être très simples ou très complexes suivant la précision désirée. Comme illustré sur la FIGURE 1.12, la réponse en tension d'une batterie à un échelon de courant est un phénomène transitoire qui s'établit sur plusieurs heures. Toutefois un cycle de conduite réel entraîne des sollicitations en courant difficilement prévisibles tant au niveau de l'amplitude que de la fréquence. La durée de ces phénomènes transitoires peut aller de la centaine de millisecondes à plusieurs heures. Le modèle doit donc être capable de reproduire ces phénomènes suivant une plage de durée plus ou moins importante selon les désirs de précision.

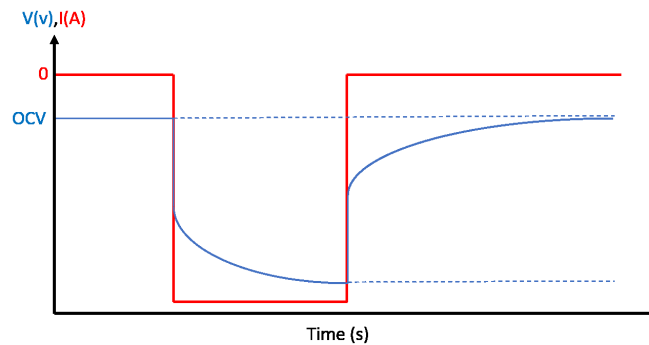


FIGURE 1.12 – Réponse en tension d'une batterie à un échelon de courant

Ces modèles électriques équivalents font intervenir des composants, considérés parfaits, afin de reproduire les différents phénomènes (cf. FIGURE 1.13). Seuls ou assemblés, selon le degré de complexité et la précision désirée, ils permettent la représentation d'une réponse en tension [Mousavi G. et al., 2014].

Source de tension	Inductance	Résistance	Capacité	Constant Phase element (CPE)	Impédance de Warburg
OCV (V)	$j.L.\omega$ ( $\Omega$ )	$R$ ( $\Omega$ )	$\frac{1}{j.C.\omega}$ ( $\Omega$ )	$\frac{1}{(j.C.\omega)^\alpha}$ ( $\Omega^\alpha$ )	$\frac{1}{\sqrt{j.C.\omega}}$ ( $\Omega^{1/2}$ )

FIGURE 1.13 – Représentation schématique et complexe des composants d'un modèle électrique équivalent



### 1.2.1/ MODÉLISATION STATIQUE

Le modèle le plus simple illustré sur la FIGURE 1.14, est constitué d'une source de tension parfaite représentant la tension entre les électrodes au repos (OCV) de la batterie suivi d'une résistance en série  $R_{ohm}$  ou  $R_0$  dans les circuits équivalents pour des raisons de commodité, des électrodes et d'électrolyte [Pelissier et al., 2018b][Lievre et al., 2016][Watrin, 2013]. Cette résistance représente les chutes de tension directement liées à la valeur du courant. Comme vu précédemment l'OCV varie suivant le SOC, et on pourra ajouter de la précision en intégrant les dépendances liées à la température. Également une meilleure précision sera obtenue en intégrant les dépendances de la résistance série liées à l'état de charge ainsi qu'à la température. Ce type de modèle suffit souvent afin de modéliser le comportement statique d'une cellule ou de dimensionner rapidement un pack batterie.

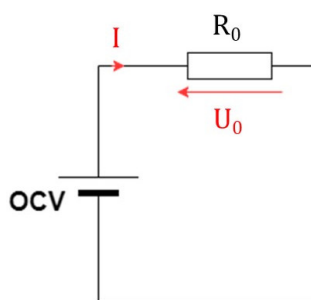


FIGURE 1.14 – Modèle quasi statique d'une batterie

### 1.2.2/ MODÉLISATION DYNAMIQUE

Le type de modèle très simple illustrée sur la FIGURE 1.16, est très largement utilisé afin de représenter le comportement dynamique d'une batterie (FIGURE 1.15). La résistance ohmique  $R_{ohm}$  (nommée  $R_0$  dans les circuits équivalents pour des raisons de commodité) permet de représenter la résistance des électrodes et d'électrolyte. Sa valeur varie principalement avec l'état de charge [Wijewardana et al., 2016], la température en suivant notamment une loi d'Arrhenius [Liaw et al., 2003][Jaguemont et al., 2016a], ainsi que le vieillissement du composant.

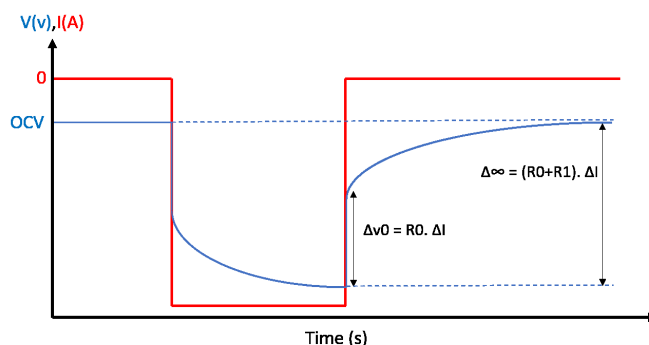


FIGURE 1.15 – réponse en tension d'une batterie à un échelon de courant

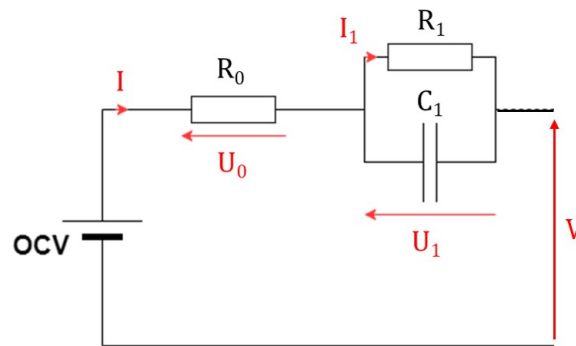


FIGURE 1.16 – Modèle d'une batterie avec un circuit R//C

Le circuit R//C, intégrant une résistance  $R_1$  et une capacité  $C_1$  représente le comportement dynamique de la batterie. On peut spécifier que, suivant la constante de temps considérée, la capacité  $C_1$  peut faire référence à la capacité double couche créée par l'interface électrolyte/électrode. La résistance  $R_1$  représente alors les phénomènes de transfert de charge. Ces phénomènes interviennent à des constantes de temps de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes.

Bien que cette méthode présente des résultats tout à fait honorables pour un bon nombre d'études [Jiang et al., 2017, Liaw et al., 2005, Chaoui et al., 2017], l'ajout d'autres circuits R//C découle sur une meilleure représentation du comportement dynamique de la réponse en tension de la batterie en reproduisant des phénomènes plus basses fréquences. Afin de pousser encore plus loin, on peut remplacer la capacité  $C_1$  par un "constant phase element" (CPE) qui représente plus précisément le comportement des électrodes volumiques.

Il est important de notifier que tous les éléments du circuit électrique équivalent proposé ne sont pas fixes et peuvent présenter des variations en fonction de l'état de charge, de la température, du courant ou encore du vieillissement. Ainsi un modèle simple avec peu de composants mais avec des dépendances fidèles à la réalité peut présenter de faibles erreurs.

### 1.2.3/ POUR ALLER PLUS LOIN

Afin de représenter les phénomènes basses fréquences évoqués précédemment, tels que les phénomènes de diffusion intervenant à des constantes de temps de l'ordre de la seconde à quelques dizaines de secondes, ou encore les phénomènes de relaxation intervenant à des constantes de temps de l'ordre de plusieurs minutes à plusieurs heures, plusieurs circuits R//C peuvent être assemblés en série avec des constantes de temps de plus en plus grandes. Des composants de type CPE ou des impédances de Warburg peuvent être également utilisés. Toutefois la modélisation très basse fréquence de ce type de composant dans le domaine temporel entraîne un temps de calcul très important ce qui les rend difficilement utilisables pour une application embarquée temps réel. C'est pourquoi les circuits R//C sont largement préférés.

Une inductance peut également être utilisée afin de représenter les phénomènes très hautes fréquences causés par les effets inductifs de la connectique. En pratique pour

une application embarquée ces phénomènes restent souvent imperceptibles puisque la fréquence se situe bien au delà de la fréquence d'acquisition du BMS (Battery Management System).

## 1.3/ GÉNÉRALITÉS SUR LES PILES À COMBUSTIBLE

### 1.3.1/ RAPPEL HISTORIQUE

Tout comme les accumulateurs électrochimiques, une pile à combustible convertit une énergie chimique en énergie électrique à travers une réaction d'oxydo-réduction. Ce principe a été découvert il y a 150 ans, par les chercheurs Christian Friedrich Schönbein et Sir William Grove [Blunier et al., 2009]. Ils estimaient que si l'on pouvait créer de l'hydrogène grâce au principe de l'électrolyse de l'eau, alors ce procédé pourrait s'inverser et permettrait de créer une énergie électrique grâce à l'hydrogène. Malgré cette théorie juste et fondée, les piles à combustible ont été oubliées pendant plus de 100 ans avant qu'un autre scientifique anglais F. T. Bacon entreprenne de développer un système opérationnel. Ses travaux aboutissent à la réalisation d'une pile à combustible d'une puissance de 1kW, mais l'industrialisation de la dynamo fera oublier la pile à combustible jusqu'aux années 60. En effet, il aura fallu attendre les années 60 avant que les premières piles à combustible soient développées de manière concrète grâce aux projets spatiaux américains Gemini et Apollo. C'est en 1965 que l'on apprend que les astronautes du programme GEMINI consomment l'eau produite par les générateurs électriques de leur vaisseau. Ces générateurs sont les premières piles à combustible ayant un intérêt réel. C'est à partir de ce moment que la pile à combustible suscite un intérêt scientifique et industriel considérable et qui initie de nombreux programmes de recherches.

Depuis cette période, des prototypes de véhicule à piles à combustible ont été développés par la plupart des constructeurs automobiles. Cependant nous sommes actuellement loin de la commercialisation à grande échelle due à un coût bien trop élevé et une durée de vie trop faible comparés aux moteurs thermiques. A cela vient s'ajouter la difficulté de produire de l'hydrogène. Malgré tout, de nombreux avantages font que ces problèmes sont en passe d'être résolus et permettent d'envisager un développement plus massif de ces nouvelles solutions technologiques. En effet leur densité de puissance élevée et leur haute efficacité, avec un rendement pouvant dépasser les 50%, tout en produisant l'énergie sans aucune émission de polluants, fait de ce composant associé à un moteur électrique un concurrent majeur du moteur thermique.

### 1.3.2/ LES DIFFÉRENTES PILES À COMBUSTIBLE ET LEUR FONCTIONNEMENT

Les types de pile à combustible sont distingués en fonction de l'électrolyte utilisé :

- Piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Elles fonctionnent à faible température avec un rendement électrique avoisinant les 50%. Elles proposent l'avantage de démarrer rapidement à pleine puissance, ce qui est idéal pour les applications automobile notamment.
- Piles au carbonate fondu (MCFC). Elles fonctionnent à des températures relativement élevées, entre 600°C et 700°C. Leur rendement électrique est assez élevé,

entre 60% et 80% selon l'application. Cette technologie convient pour faire fonctionner des grandes productions d'énergie stationnaire.

- Piles à acide phosphorique (PAFC). Cette technologie est actuellement une des plus avancées en terme de développement et de commercialisation. Sa température de fonctionnement se situe entre 180°C et 210°C. Elles permettent d'alimenter des installations stationnaires de plusieurs mégawatts.
- Piles alcalines (AFC). Leur température de fonctionnement est limitée entre 65°C et 90°C. Leur rendement est de l'ordre de 50%.
- Piles à oxyde solide (SOFC). Cette technologie fonctionne à très haute température, entre 800°C et 1000°C, ce qui permet d'améliorer les réactions cinétiques. Cela évite la nécessité d'utiliser des catalyseurs à base de métaux rares. Toutefois ces piles sont très longues à démarrer et les températures de fonctionnement imposent une très bonne isolation et des composants très résistants.

La FIGURE 1.17 propose une synthèse des températures de fonctionnement des différentes technologies de pile à combustible mais également les réactions chimiques qui les régissent.

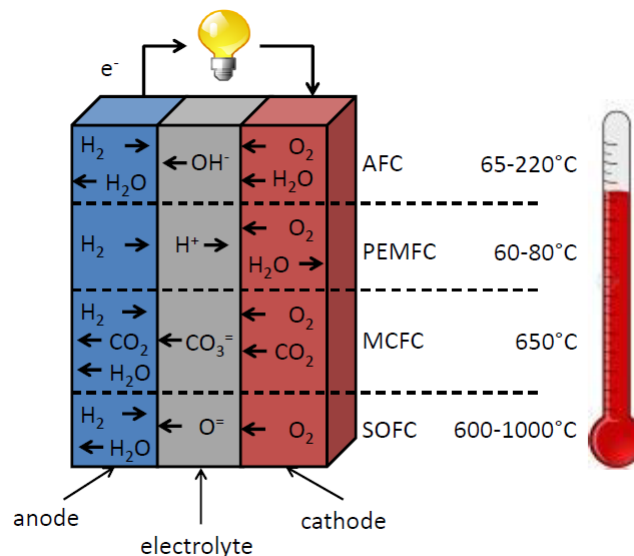


FIGURE 1.17 – Les différentes technologies de piles à combustible [Morando, 2015]

Ce manuscrit se concentre sur la technologie PEMFC, cette technologie présentant les meilleurs atouts en vue d'une intégration dans une application de transport :

- une température de fonctionnement basse,
- un bon rendement,
- une rapidité de démarrage,
- une densité de puissance élevée.

### 1.3.3/ LA PILE À COMBUSTIBLE PEMFC

#### 1.3.3.1/ PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Le fonctionnement d'une cellule de pile à combustible PEMFC est simple, comme illustré sur la FIGURE 1.18, il repose sur la réaction chimique suivante (1.4) :

**Hydrogène + Oxygène → Electricité + Eau + Chaleur**

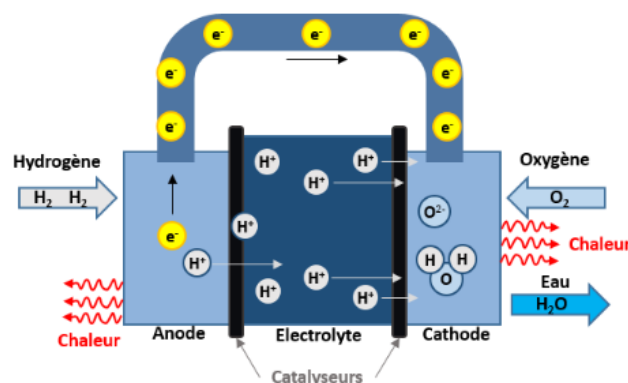


FIGURE 1.18 – Fonctionnement d'une pile à combustible [H2SYS, ]

Une cellule de pile à combustible PEMFC est constituée de deux électrodes, une anode et une cathode. Ces deux électrodes sont séparées par un électrolyte, la membrane, qui n'est pas isolant électrique afin de bloquer le passage des électrons mais qui permet le passage des protons. L'anode est alimentée en hydrogène ( $H_2$ ) qui provient d'un réservoir extérieur. La cathode elle, est alimentée en oxygène ( $O_2$ ) qui provient de l'air ambiant. À l'anode les molécules d'hydrogène vont se dissocier au contact du catalyseur, généralement du platine, c'est l'oxydation. Les ions  $H^+$  se diffusent alors dans l'électrolyte, les électrons eux sont contraints de circuler dans un circuit électrique externe. Un courant électrique continu est ainsi créé (cf. équation 1.5).



À la cathode, on observe la réduction de l'oxygène au contact des électrons comme indiqué sur l'équation (1.6). Enfin lorsque les protons d'hydrogène arrivent à la cathode, ils se recombinent avec l'oxygène afin de créer de l'eau (cf. équation 1.7).



La réaction globale (1.7) résultante correspond à l'inverse de l'électrolyse de l'eau. Cette réaction chimique crée une différence de potentiel qui va engendrer un courant électrique.

### 1.3.3.2/ CARACTÉRISTIQUES STATIQUES

Comme nous venons de le voir, une pile à combustible réalise la conversion directe d'une énergie de combustion en une énergie électrique. L'expression de sa tension à vide est définie dans [Blunier et al., 2007]. Concernant la tension de fonctionnement, lorsque l'on demande un courant à la pile à combustible, elle tend à décroître lorsque le courant augmente comme illustré sur la FIGURE 1.19. On représente cette chute de tension  $V = f(i)$  par ce que l'on appelle la "courbe de polarisation".

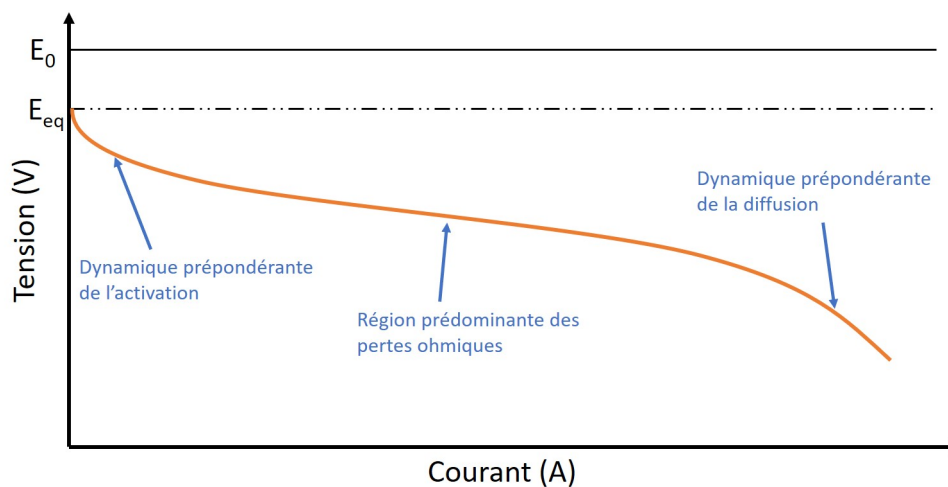


FIGURE 1.19 – Courbe de polarisation d'une cellule de PEMFC

avec  $E^0$  la force électromotrice et  $E_{eq}$  la force électromotrice à l'équilibre [Blunier et al., 2007]. Cette chute de tension est due à la contributions des pertes par activation, des pertes ohmiques et des pertes par diffusion.

Les pertes d'activation  $V_{act}$  sont dues à la lenteur des réactions à la surface des électrodes. Basé sur l'équation de Tafel les pertes par activation sont directement liées à la densité de courant (cf. équation 1.8).

$$V_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (1.8)$$

R est la constante universelle des gaz et F la constante de Faraday.  $n$  est le nombre d'électrons dans la réaction et T est la température en Kelvin.  $\alpha$  est le coefficient de transfert de charge et  $i_0$  la densité de courant d'échange.

Les pertes ohmiques  $V_{ohm}$  sont dues à la résistance de la membrane au passage des ions  $H^+$ , à la résistance électriques des électrodes ainsi que les résistances de contact bien que la résistance de membrane soit la plus dominante. Elles sont directement proportionnelles à la valeur du courant comme décrit par l'équation (1.9).

$$V_{ohm} = R_{ohm} \cdot i \quad (1.9)$$

$R_{ohm}$  est la résistance de la membrane exprimée en  $\Omega$ . Sa valeur dépend de la conductivité de la membrane, de sa teneur en eau et de la température.

Les pertes par diffusion  $V_{diff}$  ou pertes par transport de masses qui sont dues aux variations de concentration des réactifs à la surface des électrodes. Elles peuvent s'exprimer par l'équation (1.10).

$$V_{diff} = \frac{RT}{\alpha n F} \left| \ln \left( 1 - \frac{i}{i_l} \right) \right| \quad (1.10)$$

$i_l$  la densité de courant limite.

Ainsi, en considérant les expressions énumérées ci-dessus la tension globale d'une cellule de pile fonctionnant sous des conditions normales peut s'exprimer de la manière suivante (cf. équation 1.11) :

$$V_{cell} = E_{eq} - V_{act} - V_{ohm} - V_{diff} \quad (1.11)$$

Finalement en remplaçant les pertes par leur expression, la valeur de la tension de cellule en fonction du courant se définit par la relation (cf. équation 1.12) :

$$V_{cell}(i) = E_{eq} - \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left( \frac{i}{i_0} \right) - R_{ohms} \cdot i - \frac{RT}{\alpha n F} \left| \ln \left( 1 - \frac{i}{i_l} \right) \right| \quad (1.12)$$

### 1.3.3.3/ LA PILE À COMBUSTIBLE À CATHODE OUVERTE

Une pile à combustible à cathode ouverte diffère d'une pile à combustible conventionnelle à cathode fermée par son circuit cathodique en contact direct avec l'air ambiant. Son principe de fonctionnement est illustré sur la FIGURE 1.20. Cette architecture où chaque cathode du stack est en contact avec l'air favorise l'alimentation en oxygène de la pile avec de faibles pertes de charge. Ainsi, plutôt que d'avoir recours à un compresseur pour délivrer l'air à un circuit cathodique unique, le flux d'air est généré par des ventilateurs à travers les cathodes ouvertes. L'avantage d'une telle structure est donc une contribution moindre des auxiliaires en terme de consommation énergétique et de complexité. En revanche, comme la pile à combustible à cathode ouverte fonctionne à faible pression d'oxygène, les performances seront en général plus faibles que pour une pile à combustible à cathode fermée. Pour une puissance équivalente, une pile à cathode ouverte sera plus volumineuse qu'une pile à cathode fermée. Les piles à combustible à cathode ouverte sont alors particulièrement adaptées pour des applications de faibles et moyennes puissances (<5kW) où le dimensionnement des ventilateurs du circuit d'alimentation en oxygène permettra également l'évacuation des calories produites.

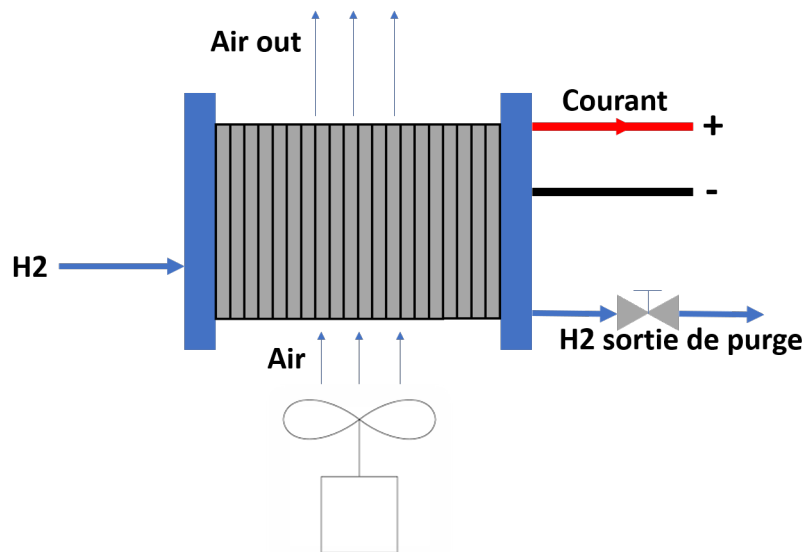


FIGURE 1.20 – Schéma de principe d'une pile à combustible à cathode ouverte

#### 1.3.4/ INTÉGRATION DANS UN VÉHICULE HYBRIDE HYDROGÈNE/ÉLECTRIQUE

Les véhicules à hydrogène intègrent une pile à combustible afin d'alimenter la chaîne de traction. Plus communément, les véhicules à hydrogène présentent une architecture série qui intègre un pack batterie et une pile à combustible. La pile à combustible prend ainsi le rôle du moteur thermique afin de prolonger l'autonomie qu'un véhicule 100% électrique ne pourrait pas assurer. En effet, cette pile à combustible sert de support au pack batterie en lui fournissant de l'énergie afin de la recharger ou de limiter sa décharge lorsqu'elle alimente le moteur électrique (FIGURE 1.21) [Castillo et al., 2015].

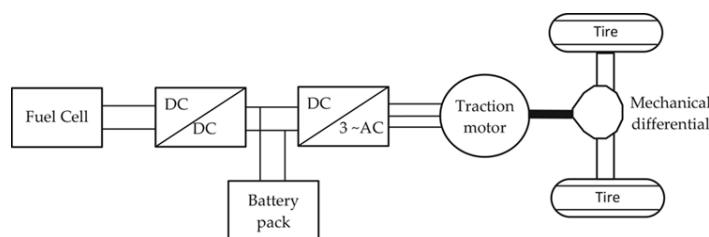


FIGURE 1.21 – Exemple d'architecture série d'un véhicule à hydrogène

De nos jours, un bon nombre de constructeurs automobiles ont développé leur propre véhicule hydrogène. Certains sont toujours à l'étape de prototypes mais d'autres ont déjà commercialisé leur modèle. C'est le cas des deux véhicules présentés ci-dessous :

**Toyota Mirai** Parmi toutes, la Toyota Mirai dont l'architecture est illustrée sur la FIGURE 1.22, est sans doute la plus connue. Elle intègre un pack batterie Ni-MH, un système pile à combustible de 114 kW et deux réservoirs de 5 kg d'hydrogène comprimés à 700



bars ce qui lui permet d'atteindre une autonomie de 500 km. La Toyota Mirai franchit, en janvier 2018 aux USA, le cap des 3 000 immatriculations.

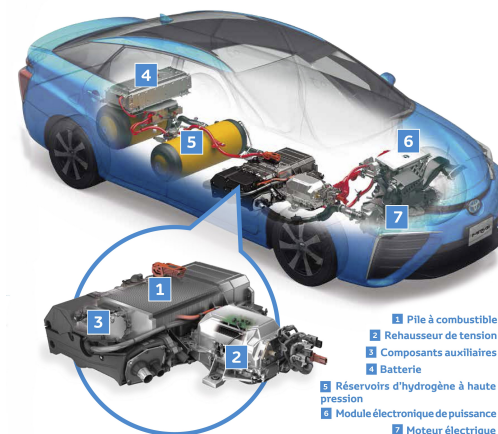


FIGURE 1.22 – Architecture Toyota Mirai

**Honda FCX Clarity** La Honda Clarity fuel cell dont l'architecture est illustrée sur la FIGURE 1.23 intègre un moteur électrique de 130 kW, une pile à combustible de 100 kW, un pack batterie lithium-ion et deux réservoirs hydrogène comprimés à 700 bars. Son autonomie se situe autour de 480 km pour un cycle américain FTP-75 (Federal Test Procedure), créé par l'EPA (Environmental Protection Agency).

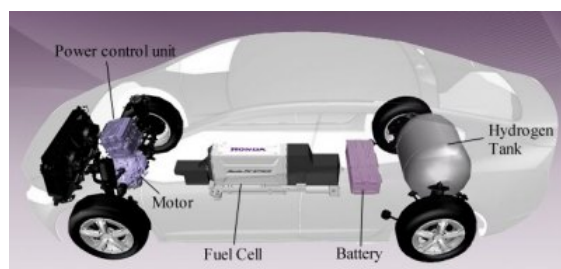


FIGURE 1.23 – Architecture Honda FCX Clarity

Même s'ils sont majoritairement des prototypes, d'autres constructeurs ont développé leurs véhicules à hydrogène. General Motors ont développé plusieurs véhicules : "GM Sequel" intégrant une pile à combustible de 73 kW alimentée par trois réservoirs de dihydrogène comprimés à 700 bar, le GM HydroGen4 intégrant une pile de 440 cellules alimentée par trois réservoirs comprimés à 700 bar. Hyundai ont également développé le Tucson FCEV ainsi que le iX35 FCEV. Michelin ont également développé leurs prototypes tout comme PSA ou encore Renault-Nissan, Suzuki, Hummer etc.

### 1.3.5/ VERROUS TECHNOLOGIQUES ET SITUATION ACTUELLE

Malgré des caractéristiques qui peuvent laisser penser que la pile à combustible est un composant parfait au rendement élevé, une densité de puissance élevée, avec zéro émissions de gaz polluants, le principal verrou à un développement et une commercialisation à l'échelle mondiale est la durée de vie. En effet la durée de vie actuelle des piles à combustible est de 3000 heures environ principalement à cause de la dégradation des cellules. Elle est bien trop faible afin de concurrencer les moteurs thermiques conventionnels qui proposent, eux, plus de 5000 heures de fonctionnement. Le "Department Of Energy" Américain (DOE) a fixé une durée de vie cible pour les piles à combustible de 5000 heures pour des applications de transport et de 40000 heures pour des application stationnaires.

Le manque d'infrastructures de recharge en hydrogène aujourd'hui pose un réel problème quant au développement des véhicules. Une question se pose alors : Comment allons nous charger nos véhicules et à quel prix ? Il est donc primordial de palier à cette durée de vie encore limitée afin de susciter un réel intérêt des industriels et des gouvernements, ce qui permettrait un développement de masse et déboucherait sur un coût de fabrication de plus en plus abordable.

Malgré des verrous technologiques forts, les chercheurs ne baissent pas les bras et ne cessent de développer de nouveaux systèmes de plus en plus performants : durée de vie de plus en plus longue, matériaux utilisés de moins en moins coûteux. En dehors du composant lui-même qui se doit d'être plus robuste, une compréhension des phénomènes de dégradation et des lois de contrôle prenant en compte et palliant au maximum ces phénomènes de dégradations sont primordiales afin d'augmenter la durée de vie. C'est pour cette dernière raison que la recherche scientifique développe, depuis plusieurs années, des outils de diagnostic [Petrone et al., 2013][Zheng et al., 2013] et de pronostic [Jouin et al., 2013][Lechartier, 2017]. Ces outils font partie intégrante d'une philosophie d'optimisation des cycles de vie nommée "Prognostics and Health Management" (PHM). Le PHM permet d'estimer l'état de santé, de prédire la durée de vie résiduelle, mais également de décider d'actions correctives afin d'étendre la durée de vie des systèmes.

## 1.4/ LE CAS MOBYPOST

### 1.4.1/ CONTEXTE DU PROJET

Le projet MobyPost était un projet européen regroupant un consortium de neuf partenaires de quatre pays différents [Ravey et al., 2014]. Ce projet a contribué à l'émergence d'une nouvelle mobilité décarbonnée en relevant le défi de développer une flotte de véhicules à pile à combustible ainsi qu'une infrastructure de production d'hydrogène à énergie renouvelable.

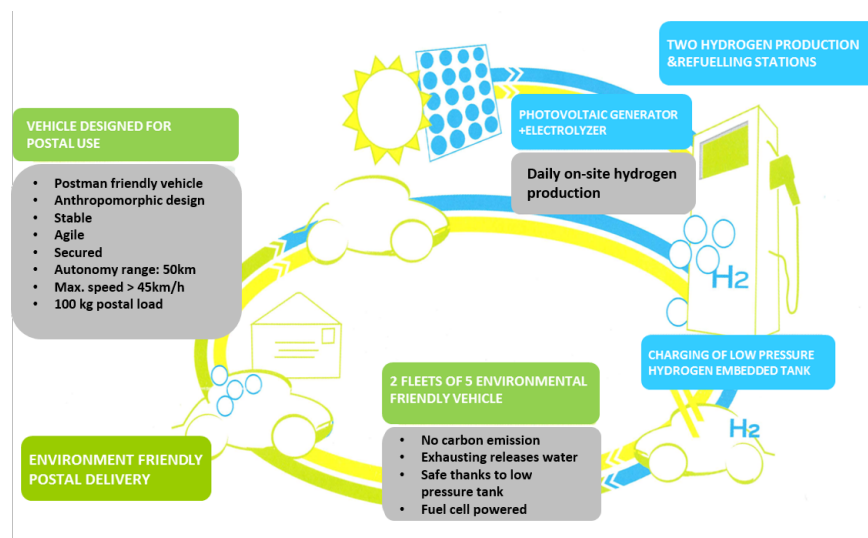


FIGURE 1.24 – Synoptic du projet européen Mobypost

Comme illustré sur la FIGURE 1.24 l'élément central de ce projet innovant résidait dans le développement de dix véhicules postaux destinés à la distribution du courrier, dont les moteurs électriques sont alimentés par une pile à combustible et un pack batterie.

Deux stations de production d'hydrogène étaient constitués de générateurs photovoltaïques afin d'alimenter un électrolyseur. L'hydrogène créé par cet électrolyseur était stocké sous forme gazeux dans des réservoirs à basse pression évitant ainsi l'étape de compression.

L'ensemble de la chaîne de traction de chaque véhicule était instrumenté pendant chaque phase de roulage et de rechargement. Cela a permis de créer une base de données d'expérimentation en conditions réelles de fonctionnement, ceci afin d'étudier les performances des composants et leur évolution dans le temps selon les sollicitations et les conditions d'utilisation.

#### 1.4.2/ PRÉSENTATION DE LA FLOTTE DE VÉHICULES

Les dix véhicules, dont trois sont illustrés sur la FIGURE 1.25, ont été dimensionnés en prenant en compte le type d'application : livraison du courrier. La conception de tels véhicules a donc intégré les contraintes liées à cette application :

- les véhicules devaient être légers et compacts,
- ils devaient être capables d'effectuer un grand nombre d'arrêts et de démarrages,
- ils devaient présenter une autonomie assez grande afin d'effectuer n'importe quelle tournée : supérieure à 25 km dans de telles conditions.



FIGURE 1.25 – 3 véhicules de la flotte MobyPost

#### 1.4.2.1/ ARCHITECTURE DES VÉHICULES

Ces véhicules hybrides électrique à hydrogène intègrent une pile à combustible de type PEMFC de puissance 1kW constituée de 40 cellules à cathode ouverte. Un pack batterie de type *LiFePO4* est associé à cette pile pour alimenter les deux machines synchrones à aimants permanents, associés à leur convertisseur d'énergie Fig (cf. FIGURE 1.26). La pile à combustible est connectée au bus DC à travers un convertisseur DC/DC alors que le pack batterie est directement connecté au bus DC. Par conséquent, seule la puissance fournie par la pile à combustible peut être directement contrôlée.

Dans ce cas, la pile à combustible, à travers une puissance délivrée constante, sert de support au pack batterie afin de limiter sa décharge durant les phases de roulage et de permettre une recharge de celui-ci durant les phases d'immobilisation. D'une manière générale, il est préférable de ne pas alimenter le véhicule avec seulement une pile à combustible et de la coupler avec un pack batterie. L'avantage de ce type d'architecture est de réduire les variations de charge aux bornes de la pile à combustible qui auraient un fort impact sur sa dégradation. Coupler un pack batterie permet également de mettre en place une récupération d'énergie.

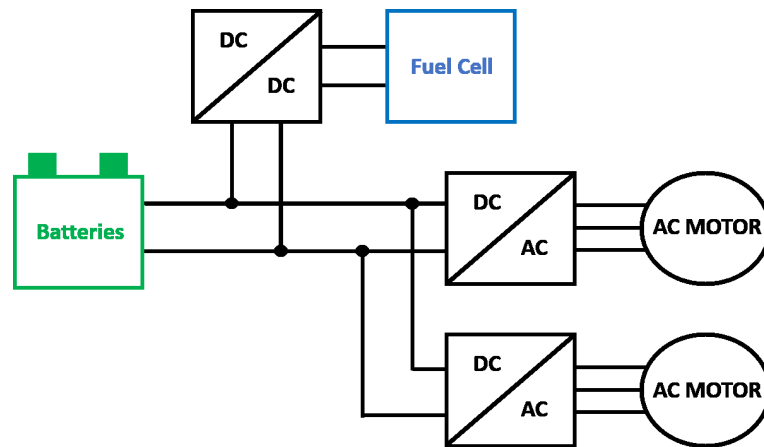


FIGURE 1.26 – Architecture de la chaîne de traction des véhicules Mobypost

Les véhicules ont été dimensionnés en prenant en compte la possibilité d'effectuer une livraison en mode 100% batterie, c'est à dire avec la pile à combustible à l'arrêt. Le pack batterie intégré dans le véhicule a donc été dimensionné en conséquence.

#### 1.4.2.2/ TECHNOLOGIE DU PACK BATTERIE EMBARQUÉ

Les véhicules de cette flotte embarquent un pack batterie de technologie *LiFePO4*. Le pack est composé de quatre modules de tension nominale 12.8 V, de capacité 110 Ah (C/5 à 23°C) connectés en série. Chaque module intègre quatre groupes en série de cellules élémentaires *LiFePO4*, de tension nominale 3.2 V. Chaque groupe comprend des cellules en parallèle afin de fournir 110 Ah (cf. FIGURE 1.27).

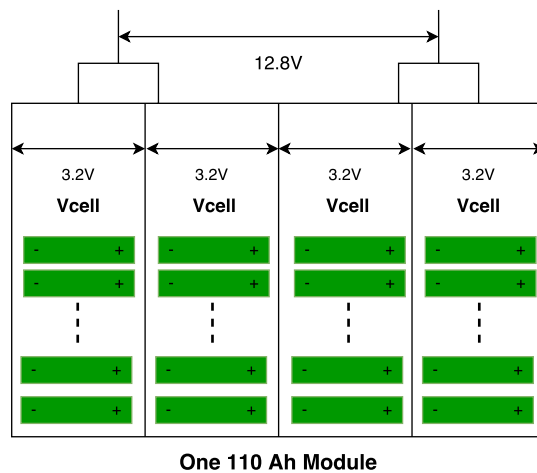


FIGURE 1.27 – Composition d'un module Valence 12.8V, 110 Ah

### 1.4.3/ LA BASE DE DONNÉES

Grâce à une instrumentation approfondie de la flotte, une base de données a pu être créée afin d'obtenir une vision globale de l'évolution de la durée de vie des composants embarqués, et ce de manière totalement "on-line". Grâce à cette base de données, nous avons à disposition des mesures de plus d'une centaine de paramètres provenant de tous les composants des véhicules sur une durée de fonctionnement de plus de trois ans échantillonnés avec une fréquence d'acquisition de 1 Hz.

Afin de présenter la base de données plus en détail, ce paragraphe illustre les différentes grandeurs physiques mesurées sur les deux sources de puissance du véhicule lors d'un cycle de conduite choisi au hasard. Nous débutons par une grandeur commune aux deux sources, la FIGURE 1.28 représente l'évolution de la vitesse du véhicule tout au long du cycle de conduite. Nous pouvons remarquer qu'un profil de livraison postale se caractérise par une vitesse moyenne faible, en général de l'ordre de 4 km/h, et par un nombre très conséquent d'arrêts et de démarrages.

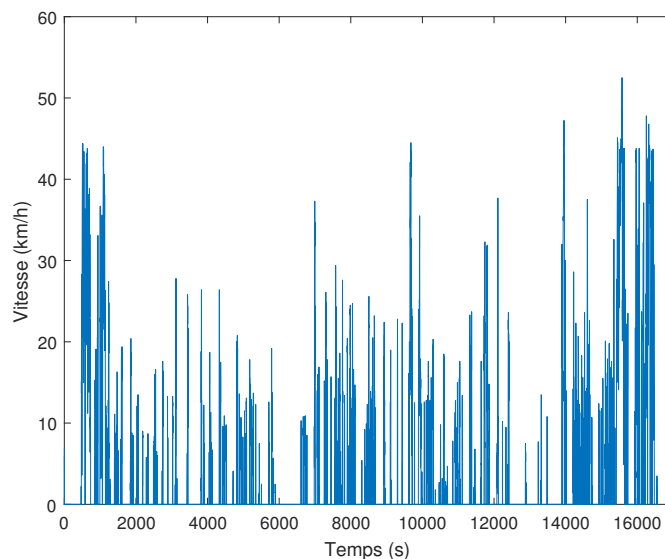


FIGURE 1.28 – Exemple de cycle de conduite

#### 1.4.3.1/ PRÉSENTATION D'UN CYCLE DE CONDUITE AVEC HYDROGÈNE

La FIGURE 1.29 met en évidence les principales grandeurs physiques mesurées sur les deux sources de puissance durant un cycle de conduite. Lorsque la pile à combustible est en fonctionnement elle fournit une puissance constante d'environ 1 kW avec une tension de 32 V (cf. graphe **c**) et un courant constant de 35 A (repéré en vert sur le graphe **a**). Cette puissance fournie au bus DC à travers un convertisseur va délivrer au pack batterie un courant positif de 13 A visible sur le graphe **(b)**. Nous pouvons voir que lorsque la PAC est en fonctionnement le niveau de courant devient positif lorsque les sollicitations sont inférieures à 13 A. Le niveau de tension du pack batterie est alors lui aussi ré-haussé (cf. graphe **(d)**). Cela permet de réduire les sollicitations en courant et notamment de recharger le pack batterie durant les phases d'arrêt du véhicule. Le graphe **(f)** met en évidence

cet impact de la pile à combustible à travers l'évolution de l'état de charge du pack batterie. Entre 3000 et 6000 secondes, lorsque la PAC est fonctionnelle, les sollicitations en courant ne sont pas très importantes, le pack batterie est alors rechargé : SOC qui augmente. En revanche à partir de la 10000<sup>e</sup> seconde les sollicitations en courant deviennent très importantes et la puissance délivrée par la PAC ne suffit plus pour recharger le pack, le SOC devient alors stable.

Par ailleurs nous pouvons remarquer sur le graphe (e)) que le débit d'hydrogène est directement lié au courant créé par la PAC. Concernant la température du stack, elle se stabilise autour de 55°C (cf. graphe (a) en violet) tandis que la température au sein des modules du pack batterie augmente tout au long du cycle de conduite (cf. graphe (a) en orange). Généralement, la température des modules batterie augmentent tout au long du cycle de conduite, néanmoins, lorsque les sollicitations en courant sont faibles et lorsque la température ambiante est faible, alors la température des modules peut diminuer.

D'une manière plus générale, la FIGURE 1.29 met en évidence la stratégie de gestion énergétique mise en place sur le véhicule. Le système PAC ne démarre que lorsque le pack batterie a atteint un SOC de l'ordre de 85% et s'arrête lorsque ce dernier a atteint un SOC de l'ordre de 90%.

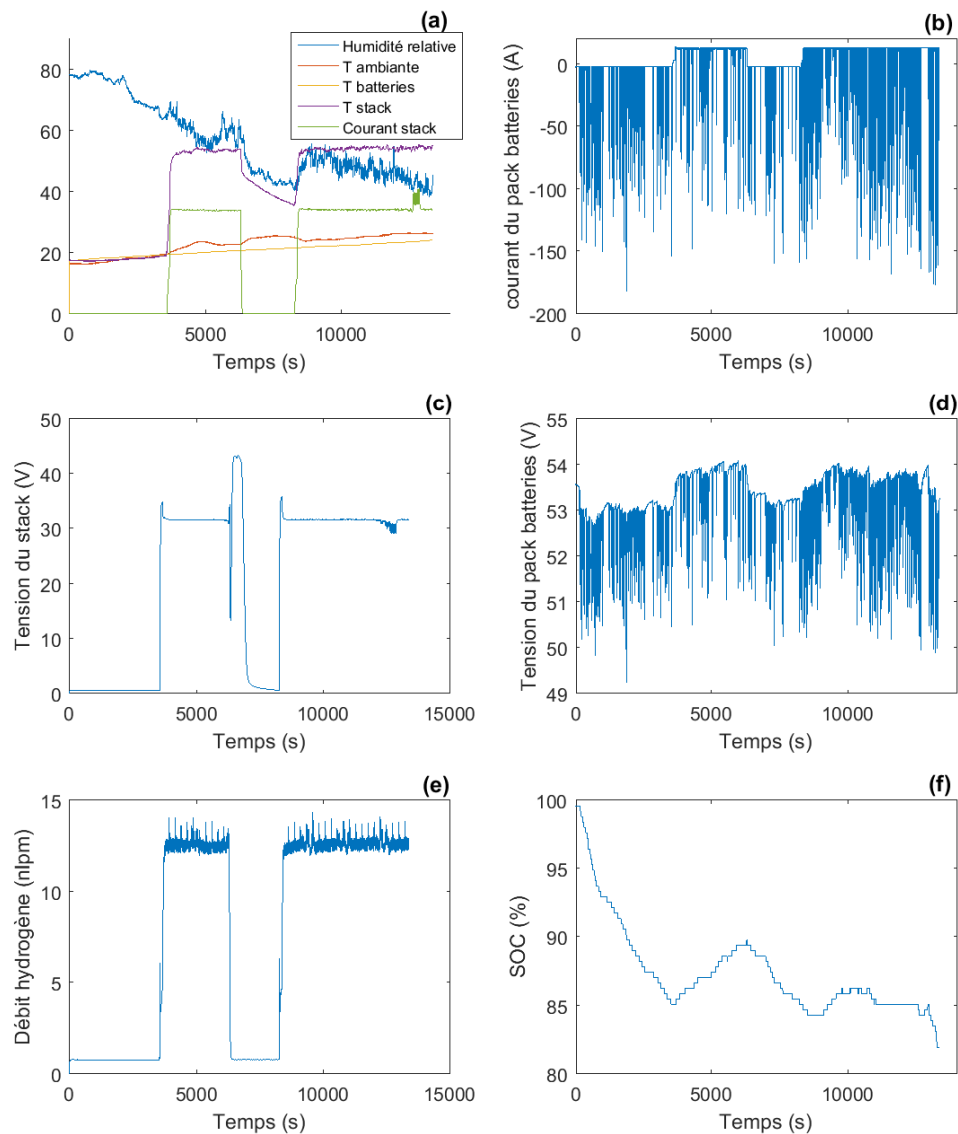


FIGURE 1.29 – Données mesurées lors d'un cycle de conduite avec la pile à combustible fonctionnelle

#### 1.4.3.2/ BILAN DU FONCTIONNEMENT DE LA PILE À COMBUSTIBLE

La TABLE 1.2 réalise une synthèse de la base de données liée à la pile à combustible. Cette synthèse laisse apparaître la très faible durée de fonctionnement de la pile à combustible durant l'expérimentation. Des problèmes liés aux électrolyseurs ont en fait rendu impossible la fabrication sur site d'hydrogène durant la majeure partie de l'expérimentation empêchant la recharge des véhicules en hydrogène.



TABLE 1.2 – Synthèse des données sur la pile à combustible

N° du véhicule	Temps de fonctionnement du véhicule (h)	Nb de cycles de conduite	Distance parcourue (km)	Temps de fonctionnement de la PAC (h)	Ratio énergie-distance parcourue (Wh/km)
1	561	160	2624	21.6	8.3
2	626	203	2950	42	14.2
3	508	154	2320	24	10.3
4	684	243	3200	62	19.4
5	466	145	1982	0.7	0.3
6	360	110	1400	50	35.7
7	492	149	2140	35.5	16.6
8	685	188	3016	12.7	4.2
9	488	159	1925	0	0
10	423	171	2176	27	12.4

L'énergie fournie par la pile à combustible est calculée à l'aide de la puissance nominale indiquée par le constructeur : 1 kW

#### 1.4.3.3/ PRÉSENTATION D'UN CYCLE DE CONDUITE SANS HYDROGÈNE

Les véhicules ont donc été amenés à fonctionner durant la grande majorité de leur durée de vie alimentés par les batteries seulement. Le pack batterie d'un véhicule ne reçoit donc pas de puissance de la part de la pile à combustible et donc ce dernier n'est pas rechargé durant les phases d'arrêt. La FIGURE 1.30 illustre les principales données liées au comportement dynamique du pack batterie. Elles sont mesurées et renvoyées par le BMS. Nous pouvons remarquer sur le profil de courant, la présence d'une récupération d'énergie lors des phases de freinage : courant positif. Toutefois ces valeurs étant négligeables elles ne seront pas prises en compte dans cette étude. La réponse en tension  $V_{cell}$  est la tension mesurée par le BMS aux bornes d'un groupe de cellules en parallèle d'un des quatre modules d'un véhicule (cf. FIGURE 1.27). Nous pouvons également faire le constat que lorsque le véhicule est à l'arrêt, en fonctionnement, alors les auxiliaires consomment un courant de 2 A. La température illustrée est la température mesurée par le BMS à l'intérieur d'un module. Il est important de notifier que nous n'avons pas d'information quant à l'emplacement du capteur. Finalement l'évolution de l'état de charge illustrée est estimée par le BMS, également nous n'avons pas d'information quant à la méthode d'estimation.

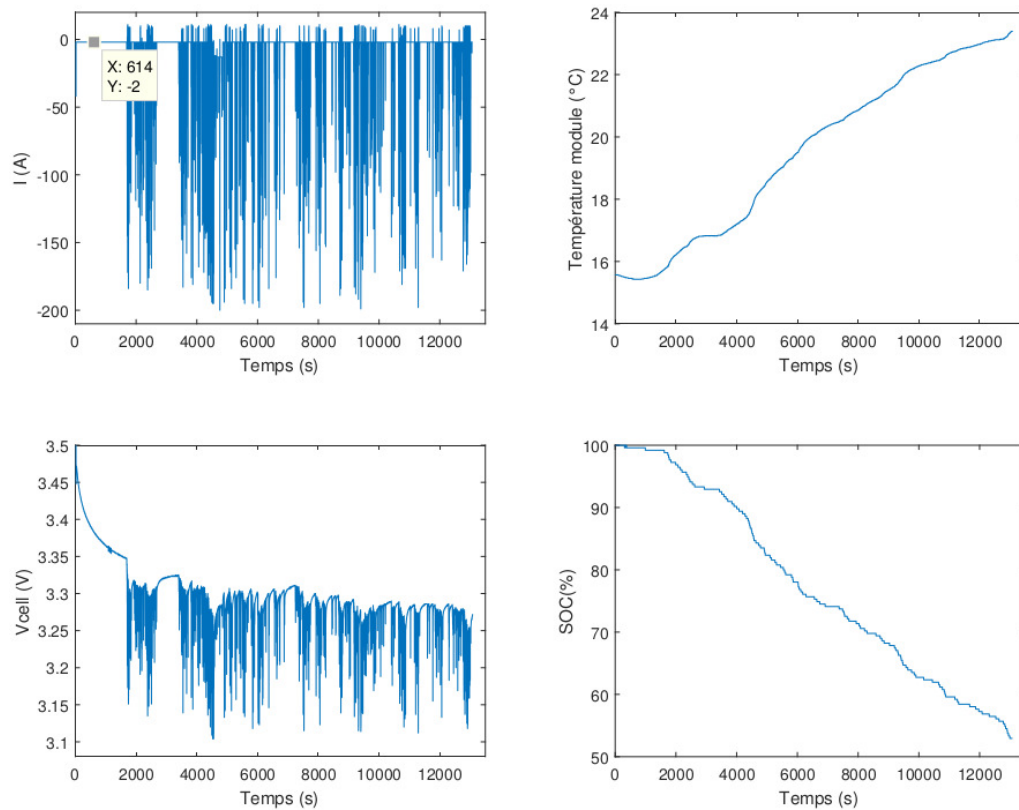


FIGURE 1.30 – Données mesurées lors d'un cycle de conduite sans la pile à combustible

#### 1.4.3.4/ DÉTERMINATION DU NOMBRE DE CYCLES

Afin de fournir une indication quant à la durée de fonctionnement d'une batterie on utilise très souvent le terme "nombre de cycles". Toutefois il n'y a pas de réelle définition pour ce terme. Dans cette étude il a été défini comme tel : un cycle est considéré comme une charge complète + une décharge complète. Pour cela toutes les variations d'état de charge sont donc additionnées puis la somme est divisée par deux (cf. équation 1.13). Comme l'illustre la FIGURE 1.31 un algorithme appliquant une méthode de type "rain flow counting" est utilisée afin d'automatiser le calcul sur toute la base de données [Downing et al., 1982, Rychlik, 1987].

Dans cet exemple, l'état de charge initial est de 99%.

$$nbcycle = 0.01/2 \times (|99 - 84| + |84 - 89| + |89 - 84| + |84 - 87| + |87 - 84| + |84 - 99|) = 0.23 \quad (1.13)$$

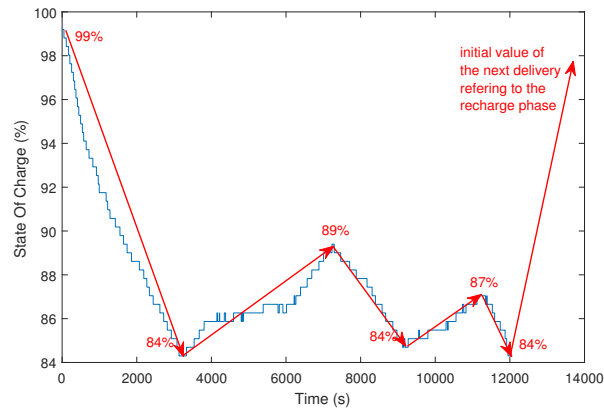


FIGURE 1.31 – rain flow counting illustration

Pour ce calcul la valeur d'état de charge utilisée est celle estimée par le BMS.

#### 1.4.3.5/ BILAN DU FONCTIONNEMENT DES PACKS BATTERIE

L'application de cet algorithme à l'ensemble de la base de données permet de dresser la TABLE 1.3. Afin de calculer l'énergie fournie nous avons utilisé la tension nominale indiquée par le constructeur pour un module que nous avons multiplié par quatre modules, soit  $12.8V \times 4 = 51.2V$ . Nous pouvons directement constater que malgré une expérimentation étalée sur plus de trois années, le nombre de cycles effectués par les packs batterie reste très faible. Nous pouvons également constater que les consommations énergétiques des packs batterie peuvent différer de manière assez significative, particulièrement pour le véhicule 5 qui présente une consommation supérieure de 25% par rapport à la moyenne. Les causes éventuelles pourraient être une différence des cycles de conduite qui aurait entraîné des sollicitations en courant plus importantes ou alors des conditions de fonctionnement différentes (vent, poids de l'utilisateur, consommation des auxiliaires etc..). Ce point laisse paraître une perspective où une étude approfondie de la base de données basée sur des méthodes de type BigData pourrait permettre d'identifier des causes. Néanmoins les deux synthèses nous permettent de conclure que les contributions des piles à combustible sont négligeables par rapport aux contributions des packs batteries puisqu'elles représentent moins de 8% en moyenne.

TABLE 1.3 – Bilan des données batterie

N° du véhicule	Nb de cycles du pack batterie	Nb de cycles de conduite	Distance parcourue (km)	Charge fournie par le pack batterie (Ah)	charge fournie/distance (Ah/km)	Ratio énergie distance (Wh/km)
1	74	160	2624	7706	2.94	150.5
2	83	203	2950	8626	2.92	149.5
3	69	154	2320	7461	3.21	164.3
4	89	243	3200	9448	2.95	151.4
5	76	145	1982	7922	4.00	204.8
6	39	110	1400	4097	2.92	149.5
7	62	149	2140	6430	3.00	153.6
8	83	188	3016	9115	3.02	154.6
9	60	159	1925	5937	3.08	157.7
10	69	171	2176	6757	3.1	158.7

## 1.5/ CONCLUSION

Ce chapitre a eu pour vocation de présenter les fondamentaux nécessaires à la compréhension de la suite de cette étude. Nous avons pu présenter les généralités et les éléments de modélisation de batteries ainsi que les généralités sur les piles à combustible. Nous avons également introduit le projet MobyPost, présenté les véhicules et la base de données utilisée dans ces travaux de thèse. Une première synthèse de la base de données a mis en évidence la très faible utilisation des piles à combustible durant l'expérimentation du projet. Cela est donc un problème majeur afin d'en étudier les dégradations. Une expérimentation devra alors être mise en place afin de faire vieillir sur banc d'essai un système PEMFC très proche de celui intégré dans la flotte de véhicules tout en respectant les conditions de fonctionnement qu'il aurait subi durant un usage réel. Finalement nous avons mis en avant les verrous technologiques et limitations actuelles en vue d'une démocratisation à l'échelle mondiale des véhicules électriques à batterie et à pile à combustible. L'autonomie proposée par les véhicules électriques ainsi que la durée de vie des sources de puissance sont en effet actuellement trop faibles pour concurrencer les véhicules thermiques traditionnels. Toutefois une optimisation des lois de commande et de gestion des flux énergétiques pourraient étendre l'autonomie ainsi que la durée de vie. Par ailleurs, connaître l'autonomie restante d'un véhicule en optimisant l'estimation de l'état de charge est nécessaire afin de rassurer les utilisateurs. Dans tous les cas une bonne estimation de l'état de santé est une des clés de cette optimisation. Le prochain chapitre vise à recenser les différentes méthodes d'estimation de l'état de santé des composants batteries et piles à combustible.



# MÉTHODES D'ESTIMATION DU SOH DE BATTERIE ET DE PEMFC

Ce deuxième chapitre porte sur l'estimation de l'état de santé et de performances des accumulateurs électrochimiques Lithium Fer Phosphate et des systèmes pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

## 2.1/ DÉFINITION DU SOH

L'état de santé d'une batterie ou d'une pile à combustible fait référence à la quantification de leur potentiel de performances vis à vis d'une référence nominale. Dans le cas d'une pile à combustible cela peut être traduit par la perte de puissance que peut délivrer le système pour une valeur de courant spécifique. L'indicateur d'état de santé sera alors mis en évidence en faisant le ratio de la puissance actuelle sur la puissance en début de vie pour une même valeur de courant. Dans le cas des batteries la chute des performances peut être quantifiée à l'aide des deux indicateurs suivants :

- la capacité disponible, faisant référence à la quantité totale de charges électriques que peut délivrer la batterie. Cette perte en capacité est généralement mise en évidence en faisant le ratio de la capacité réelle sur la capacité en début de vie sous les mêmes conditions de fonctionnement.
- la puissance disponible, faisant référence à la puissance instantanée maximum que peut délivrer la batterie. Cet indicateur est alors principalement l'image de l'impédance interne des cellules de la batteries.

Ces deux indicateurs informent quant à la dégradation d'une batterie. Selon son utilisation l'un ou l'autre sera préféré. Dans le domaine automobile nous pouvons faire la distinction suivante :

- dans le cas des véhicules hybrides, la batterie doit fournir de forts courants puisqu'elle est dimensionnée avec une faible capacité afin de lisser les appels de puissance du véhicule. L'indicateur privilégié fera donc référence à la puissance disponible.
- dans le cas des véhicules tout électriques, l'autonomie est directement l'image de l'énergie disponible dans la batterie. L'indicateur privilégié fera donc référence à la capacité disponible.

Il reste toutefois pertinent de suivre les deux indicateurs quelle que soit l'utilisation. En

effet, même si l'autonomie d'un véhicule électrique ne présente aucun signe de dégradation, une augmentation anormale de la résistance interne est envisageable. Il est alors important d'être informé quant à cette dégradation puisque dans ce cas la capacité de la batterie ne peut être accessible qu'à faible régime.

Pour les deux composants, les conditions de fonctionnement impactent directement le comportement dynamique ainsi que les performances [Zhang et al., 2011][Wang et al., 2011a]. Dans le cas de la pile à combustible, les conditions de fonctionnement impactent directement les performances et peuvent entraîner une dégradation prématurée des composants si elles sont anormales et dégradantes; par exemple, des conditions de noyage, d'assèchement, de sur-stœchiométrie de l'air, d'empoisonnement etc... [Pei et al., 2014, Wu et al., 2008, Enz et al., 2015, Zhang et al., 2018]. L'estimation du SOH est donc intimement liée au diagnostic, puisqu'il est primordial de détecter la présence d'une condition anormale de fonctionnement avant de pouvoir quantifier l'état de santé. Dans le cas des batteries, il n'y a pas vraiment cette notion de condition de fonctionnement dégradante, mais plusieurs facteurs influents, tels que la température, le SOC ou encore le courant impactent directement les performances via une variation de la capacité ou de la résistance interne. Il est donc important de connaître et maîtriser ces dépendances afin de les identifier et de les dissocier de la quantification du SOH.

Cette section a pour but de recenser les différentes méthodes non destructives existantes dans la littérature afin d'estimer l'état de santé d'une batterie et d'une pile à combustible. Le besoin actuel est de pouvoir estimer l'état de santé durant le fonctionnement d'un véhicule et ce tout au long de sa durée de vie en se basant sur des méthodes non destructives et embarquées. Cette liste est non exhaustive et les méthodes présentées ci-dessous ne seront pas toutes retenues pour la suite de l'étude.

## 2.2/ MÉTHODES BASÉES DONNÉES

Les méthodes basées données utilisent des données mesurées brutes afin d'analyser le comportement dynamique du système sans pour autant le reproduire. Les données mesurées brutes peuvent être utilisées directement, ou de manière indirecte à travers un traitement, pour identifier des indicateurs associés au SOH.

### 2.2.1/ MESURES DIRECTES

#### 2.2.1.1/ COMPTEUR COULOMÉTRIQUE

Cette méthode est certainement la plus simple à mettre en place afin de mesurer la capacité réelle d'une batterie [Ng et al., 2009]. La capacité d'une batterie s'exprimant en Ah, cette méthode consiste à faire l'intégrale du courant délivré ou fourni à la batterie au cours du temps. Cela revient à comptabiliser la quantité de charges électriques transitant entre les électrodes. Cependant pour qu'elle soit reproductible et corrélative, les paramètres influents tels que la température, le régime de charge ou de décharge, les seuils de tensions hauts et bas doivent rester inchangés à chaque mesure.

**Intégrale sur un cycle complet** : très simple à mettre en place et particulièrement efficace en laboratoire, il suffit de faire l'intégrale du courant de recharge ou de décharge afin d'obtenir directement la capacité réelle de la batterie. En revanche cette méthode n'est pas du tout destinée pour une application embarquée puisque les recharges doivent être complètes ce qui n'est quasiment jamais le cas pour un véhicule électrique. De plus les conditions de températures ne sont pas maîtrisées dans une application classique d'un véhicule électrique. Bien que cette méthode ne soit pas applicable pour une application embarquée, il est très pertinent de l'utiliser comme référence pour la comparer avec d'autres méthodes d'estimation et juger de l'efficacité en quantifiant l'erreur [Berecibar et al., 2016][Zhang et al., 2011].

**Sur une partie d'un cycle** : cette méthode consiste à se référencer par rapport à des seuils de tension atteints durant un cycle de recharge ou de décharge. Pour une application véhicule, seulement le cycle de recharge pourra être utilisé. Comme pour la méthode précédente il faut s'assurer que la température reste inchangée d'une mesure à une autre, ce qui est très difficile à maîtriser pour une application embarquée. De plus, pour la technologie LiFePO<sub>4</sub> qui présente une très faible variation de tension pour un SOC compris entre 10% et 90% il est très difficile de repérer les deux seuils de référence sans incertitude.

### 2.2.1.2/ COMPTAGE DU NOMBRE DE CYCLES

Le nombre de cycles, qu'a effectué une batterie peut servir de première estimation quant à un ordre de grandeur du vieillissement. Cette méthode est simple et rapide à mettre en place puisqu'il suffit simplement d'intégrer une méthode "rain flow counting" présentée dans le chapitre précédent. Si le fabricant du composant fournit une indication quant à un nombre maximum de cycles que la batterie peut fournir avant d'atteindre un seuil de dégradation de référence alors le comptage du nombre de cycles peut servir d'indicateur d'état de santé. Toutefois cette méthode reste très primaire et est destinée à des applications telles que la téléphonie dont les cycles de charge/décharge varient peu tout au long de la durée de vie. En effet le vieillissement d'une batterie étant influencé par beaucoup de facteurs tels que la température, les sollicitations en courant ou encore les profondeurs de décharge cet indicateur ne serait pas très pertinent pour une application véhicule qui génère de fortes variations en termes d'environnement ou de sollicitations.

### 2.2.1.3/ MESURE DIRECTE DE LA RÉSISTANCE INTERNE

La méthode la plus simple pour avoir un estimateur de l'état de santé d'une batterie se base sur la FIGURE 1.16. La résistance interne  $R_{in}$ , est fortement corrélée à la puissance de la batterie et donc très souvent utilisée comme indicateur d'état de santé. La méthode consiste à mesurer directement cette résistance en appliquant des échelons de courant. Les réponses en tension à ces échelons de courant nous permettent alors d'appliquer la relation (2.1) [Giordano et al., 2018, Berecibar et al., 2016, Xiong et al., 2018, Lievre et al., 2016, Zhang et al., 2011].



$$R = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (2.1)$$

$\Delta I$  fait référence à l'amplitude de l'échelon de courant appliqué à la batterie. Cet échelon peut être positif ou négatif.  $\Delta V$  fait référence à la variation de tension observée lors de l'application de l'échelon. Si elle est mesurée immédiatement après l'application de l'échelon, alors la capacité  $C_1$  est court-circuitée (cf. FIGURE 1.16).  $R_{in}$  correspond alors à la résistance ohmique  $R_{ohm}$  seulement en considérant le modèle de la FIGURE 1.16. En revanche, si elle est mesurée après la période transitoire, en régime établi,  $C_1$  est alors équivalent à un circuit ouvert.  $R_{in}$  correspond alors à la somme  $R_{ohm} + R1$ .

Comme mentionné dans le chapitre précédent, les performances d'une batterie à un instant  $t$  peuvent varier en fonction de la température, des sollicitations en courant ou encore de l'état de charge. C'est pourquoi une augmentation de la résistance série ne signifie pas toujours la présence d'un vieillissement. Il est donc nécessaire de connaître et maîtriser les dépendances aux facteurs précédemment cités afin de quantifier l'état de santé. Pour cela de nombreuses études ont été menées afin de tisser des relations entre cette résistance série et les facteurs influents [Wijewardana et al., 2016, Liaw et al., 2003, Jaguemont et al., 2016a]. Une étude menée par [Waag et al., 2013] utilise des impulsions de courant et les réponses en tension immédiates à différentes températures et différents états de charge afin d'observer les relations avec la résistance ohmique  $R_{ohm}$ . Cette étude conclut que la température a une grande influence tandis que l'influence de l'état de charge reste minime. Elle démontre également que le vieillissement influe sur la valeur de cette résistance ohmique et que l'influence de la température s'accroît avec le vieillissement. [Remmlinger et al., 2011] proposent une méthode d'observation de la dégradation d'une cellule batterie en quantifiant l'augmentation de la résistance série des cellules d'une batterie tout au long de sa durée de vie. Ils étudient l'évolution de cette résistance à différentes températures et différents états de charge et concluent également que l'influence du SOC sur la résistance n'est pas significative contrairement à l'influence de la température.

Cette méthode a été également utilisée pour mesurer la résistance ohmique d'une pile à combustible due en très grande partie à la résistance de la membrane [N Buchi et al., 1995][Mennola et al., 2002]. Pour cela un échelon de courant est appliqué sur une durée très courte afin de mesurer la chute en tension associée. L'évolution de la résistance ohmique en fonction du temps de fonctionnement peut être ainsi observée et considérée comme indicateur de vieillissement. Par ailleurs, cette résistance, dans le cas de la pile à combustible peut fournir des informations quant à l'hydratation des membranes [Fouquet et al., 2006][Gaumont et al., 2017]. La résistance au passage des électrons (résistance de contacts, résistance dans les conducteurs électroniques, etc..) est en général supposée indépendante des conditions de fonctionnement. La résistance de la membrane, elle, est très dépendante de son taux d'hydratation. La mesure de la résistance ohmique permet donc d'avoir une estimation de l'état d'hydratation de la pile.

#### 2.2.1.4/ LA SPECTROMÉTRIE D'IMPÉDANCE

"L'Electrochemical Impedance Spectroscopy" (EIS) est un outil performant afin d'obtenir des informations quant à l'état de santé d'une batterie ou d'une pile à combustible. Cet outil permet de caractériser de manière très complète et non destructive l'impédance du

composant. Le principe est d'injecter un courant sinusoïdal dans la batterie et de mesurer la réponse en tension, ou d'injecter une tension et de mesurer la réponse en courant, sur une plage de fréquence allant du mHz à plusieurs kHz. Cela permet d'obtenir le module et la phase de l'impédance complexe à différentes fréquences et d'en déduire un spectre d'impédance sur un diagramme de Nyquist [Andre et al., 2011a]. La FIGURE 2.1 illustre un exemple de diagramme de Nyquist déduit d'une caractérisation d'une cellule batterie LFP par EIS lors des travaux de thèse proposés par [Riviere et al., 2017]. Dans cet exemple la mesure a été effectuée pour une plage de fréquence allant de 10kHz à 10mHz.

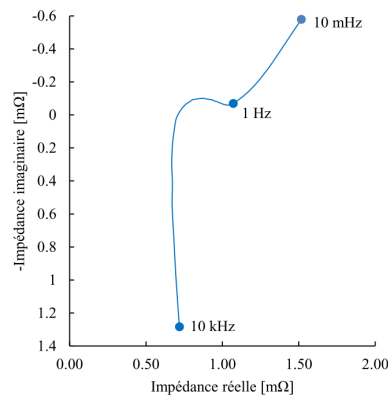


FIGURE 2.1 – Diagramme de Nyquist déduit d'une spectrométrie d'impédance d'une cellule LFP [Riviere et al., 2017]

Dans le cas d'une batterie ou d'une pile à combustible le diagramme de Nyquist donne des informations sur plusieurs caractéristiques propres aux composants [Petroni, 2014][Sadli, 2006][Huet, 1998]. Le spectre d'impédance peut être divisé en trois plages : hautes fréquences, fréquences moyennes et basses fréquences. A très hautes fréquences, peuvent être observés les effets inductifs de la connectique. A hautes fréquences, peut être observée la contribution des éléments résistifs des assemblages membranes électrodes. A moyennes fréquences, peuvent être observés les effets de la SEI (solid electrolyte interphase) à l'électrode négative, les effets de doubles couches et de transferts de charges à l'électrolyte. A basses fréquences peuvent être observés les phénomènes de diffusion ainsi que les phénomènes liés à la porosité des électrodes. Ces phénomènes physiques qui apparaissent durant les réactions décrivent le comportement dynamique du système. La forme du spectre et son évolution fournissent alors des informations quant aux conditions de fonctionnement et à l'état de santé du composant [Asghari et al., 2010][Andre et al., 2011b][Galeotti et al., 2015][Xiong et al., 2018].

[Andre et al., 2011b] mettent en évidence l'évolution d'un spectre d'impédance en fonction de la température (cf. FIGURE 2.2) et de l'état de charge d'une batterie (cf. FIGURE 2.3). Ils montrent ainsi, qu'à l'aide d'un spectre d'impédance, il est possible d'observer l'influence de la température et de l'état de charge sur le comportement dynamique d'une cellule batterie. Les spectres apparaissent en effet très différents selon les conditions de fonctionnement et nous permettent de distinguer l'évolution des contributions résistives de l'électrolyte et des électrodes  $R_{ohm}$  à hautes fréquences, et de diffusion à basses fréquences  $Z_{0,1Hz}$ . La FIGURE 2.2 nous permet de constater que les impédances aug-

mentent de manière exponentielle lorsque la température diminue, particulièrement à basses fréquences. La FIGURE 2.3 illustre l'évolution du spectre d'impédance à différents états de charge pour une température de 24°C. Nous pouvons ici constater que l'impédance à hautes fréquences semble peu impactée par la valeur de l'état de charge contrairement à l'impédance à basses fréquences qui augmente de manière exponentielle à faible SOC.

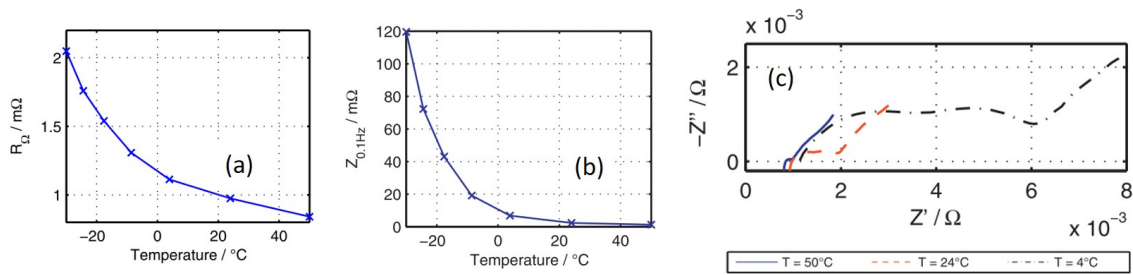


FIGURE 2.2 – Spectre d'impédance d'une batterie à différentes températures et SOC=60% [Andre et al., 2011b]

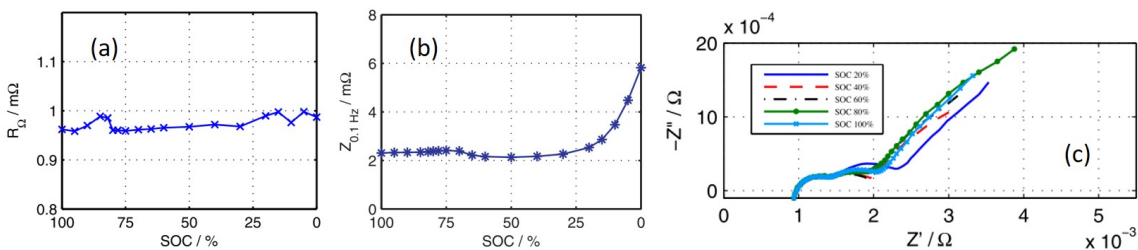


FIGURE 2.3 – Spectre d'impédance d'une batterie à différents états de charge et T=24°C [Andre et al., 2011b]

Basé sur les constatations précédentes, cet outil permet alors d'observer tout au long de la durée de vie d'une batterie l'évolution de son impédance et de dissocier l'impact de la température et de l'état de charge afin d'observer uniquement l'influence du temps de fonctionnement. C'est ce que mettent en évidence plusieurs études à travers l'illustration de spectres d'impédance mesurés à différents temps de fonctionnement sous une même température. Ils montrent ainsi que les spectres se décalent sur la droite traduisant une augmentation des contributions résistives au sein des composants [Zhang et al., 2011][Galeotti et al., 2015][Mingant et al., 2012]. Par conséquent ils montrent que la résistance ohmique ( $R_{ohm}$ ), qui représente les contributions résistives de l'électrolyte et des électrodes, augmente de manière linéaire et significative en fonction du temps de fonctionnement (cf. FIGURE 2.4).

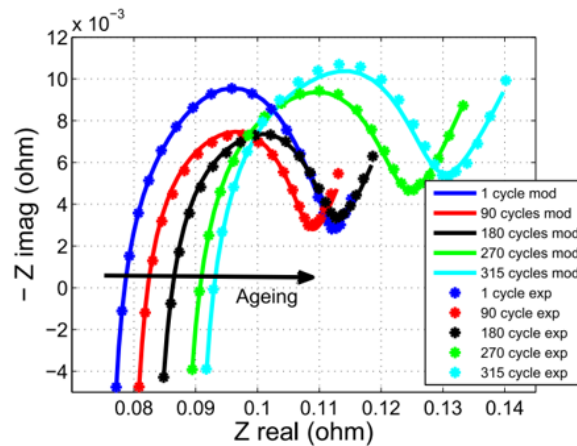


FIGURE 2.4 – Spectre d'impédance d'une batterie à différents nombres de cycle et  $T=25^{\circ}\text{C}$  [Galeotti et al., 2015]

[Morando, 2015] utilisent également lors d'essais de longue durée la spectrométrie d'impédance afin de suivre et d'évaluer de manière hebdomadaire le vieillissement d'un stack PEMFC de 5 cellules. Le stack est soumis à un profil de charge constant durant 1700 heures sous les mêmes conditions de fonctionnement. Les résultats illustrés sur la FIGURE 2.5 montrent que les spectres s'élargissent de manière significative au fil du temps. L'impédance basse fréquence ainsi que les effets de doubles couches sont donc fortement impactés par le vieillissement. En revanche, contrairement aux batteries, nous pouvons constater que l'impédance à haute fréquence présente des variations bien plus faibles, voire même négligeables, face à l'impédance basse fréquence.

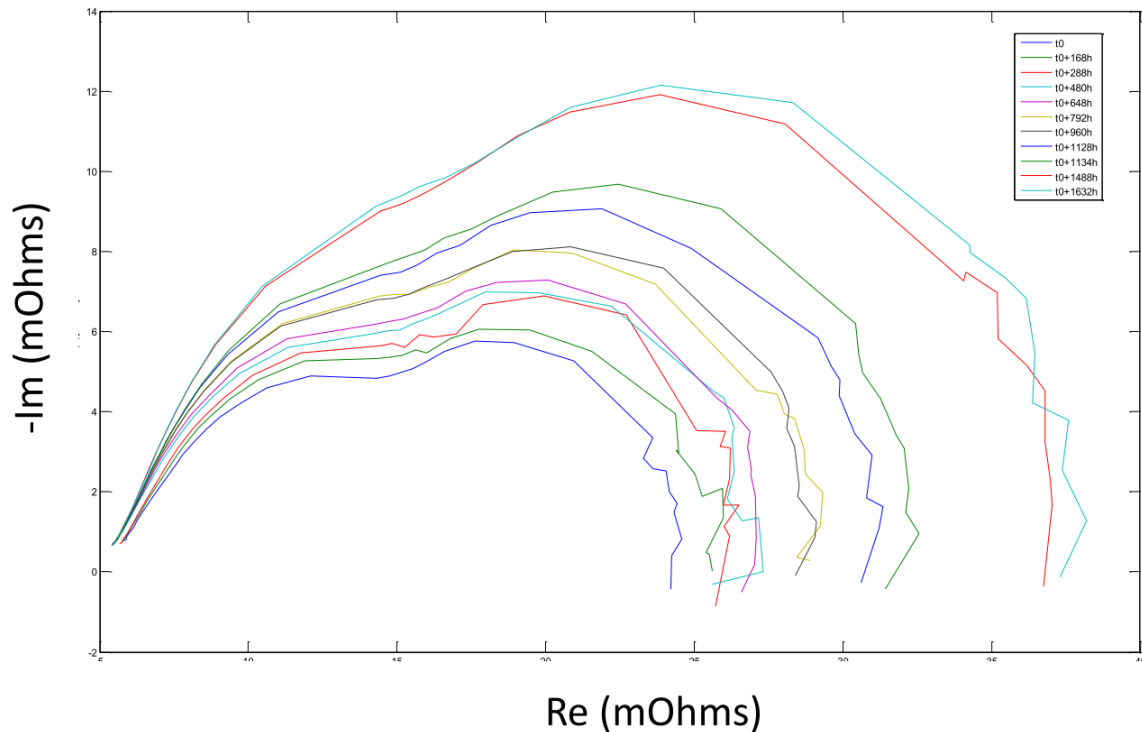


FIGURE 2.5 – Mesures d'impédance d'un stack effectuées dans les travaux de thèse de [Morando, 2015]

La spectrométrie d'impédance peut également être utilisée afin d'identifier une condition de fonctionnement anormale d'une pile à combustible. Une étude menée par [Kurz et al., 2008] montre que la mesure d'impédance permet de détecter une condition de noyage quelques minutes avant que cela ne soit observable sur les courbes de polarisation. Ils montrent également qu'une mesure d'impédance faite à seulement deux fréquences bien définies, une mesure à hautes fréquences et une à basses fréquences, peut être suffisante afin de prédire une chute de tension due à une condition de noyage ou d'assèchement.

Cet outil présente toutefois des contraintes, notamment le fait que la mesure dépend de beaucoup de paramètres influents tels que la température, l'état de charge dans le cas des batteries, la connectique, le câblage, etc. Il est donc primordial que les conditions de mesure soient exactement les mêmes à chaque fois, car à défaut, les données ne peuvent être corrélées. Longtemps considéré comme un outil de Laboratoire, aujourd'hui de nombreux travaux montrent qu'il est possible d'intégrer cette fonctionnalité dans un véhicule en pilotant l'injection harmonique dans le système à caractériser, via le convertisseur statique [Wang et al., 2019a],[Wang et al., 2019b],[Depernet et al., 2012],[Lu et al., 2019].

### 2.2.1.5/ MESURE DIRECTE DE LA TENSION

Dans le cas des batteries la tension varie selon l'état de charge et selon la température. Dans un véhicule la température des batteries n'est pas maîtrisée. De plus, les dynamiques sont souvent très importantes pour des applications mobiles, la tension varie

donc très fortement. La mesure directe de la tension seule n'est alors pas une méthode adaptée afin de quantifier l'état de santé d'une batterie. En revanche, une PAC est souvent destinée à fournir des courants constants et sa température est régulée pour être constante. Mesurer la tension d'une pile à combustible ou la tension des cellules qui la composent est alors une méthode tout à fait adaptée, simple et peu coûteuse pour suivre l'évolution des performances. Tous les modes de défauts entraînent en effet une chute de la tension. Également il est connu que tout au long de la durée de vie de la pile, la tension du stack tend à décroître. Par conséquent cette méthode donne des informations quant aux performances du système, quant à une éventuelle apparition d'un mode de défaillance mais également quant au vieillissement du composant.

Les travaux de thèse de [Hernandez, 2006] mettent en avant l'analyse des tensions des cellules d'un stack afin de réaliser un diagnostic. Leur approche se base sur la distribution des tensions des cellules unitaires constitutives du stack. Grâce à cela, une différenciation claire entre différents modes de fonctionnement a pu être réalisée, ceci avec une répétabilité expérimentale satisfaisante, soulignant ainsi la validité de l'approche de diagnostic proposée.

[Génévé et al., 2016] proposent une méthode diagnostic de pile à combustible basée sur l'exploitation d'échelons de courant et de la réponse en tension associée. Plus précisément, un spectre de constante de temps est extrait de la réponse en tension et analysé afin de détecter une condition de noyage. Ce spectre de constante de temps, permet de caractériser les principales constantes de temps qui représente la dynamique de la réponse en tension de la pile à une excitation de courant.

[Husar et al., 2012] étudient la réponse en tension à une variation de courant afin d'isoler les principales pertes individuelles en tension et d'estimer un SOH. L'objet est d'isoler les pertes en tension qui sont dues aux pertes par activation, aux pertes de transport de masse et aux pertes ohmiques afin d'en déduire des indicateurs de SOH. Ils utilisent dans cette étude la résistance de transfert de charge et la résistance ohmique.

[Futter et al., 2019] utilisent l'évolution de la tension afin d'observer les effets de l'humidité relative et de la pression des gaz d'entrée. [Frappé et al., 2010] utilisent la tension ainsi que les courbes de polarisation afin d'identifier un noyage ou un assèchement (cf. FIGURE 2.6). Dans ces travaux, ils montrent que des conditions d'assèchement augmente la résistance de la membrane et que des conditions de noyage accroît les phénomènes de diffusion. Également ils proposent d'instrumenter seulement quelques cellules du stack. Pour cela trois groupes de cellules sont choisis, un groupe au début du stack, un groupe au milieu et un groupe à la fin. En observant la différence de tension entre les trois groupes, ils parviennent à suivre l'état de santé. Ils émettent l'hypothèse que s'il n'y a aucune variation de tension entre les groupes alors aucun mode de défaut n'est apparu. Si toutes les tensions chutent en même temps et de la même manière alors cela est dû à un changement du point de fonctionnement. Si la tension du groupe du milieu chute, alors il y a présence possible d'une condition d'assèchement. Finalement, si la tension des groupes aux extrémités chute alors il y a présence possible d'une condition de noyage. Selon cette étude lorsqu'un stack intègre un nombre conséquent de cellules, alors une condition de noyage ou d'assèchement peut affecter seulement quelques cellules. L'air humidifié va rapidement se concentrer à l'entrée du stack. De plus, l'eau produite par les réactions peut facilement s'accumuler à la sortie du stack. Inversement, le centre du stack est plus chaud que les deux extrémités, la présence d'eau est alors plus faible. C'est pourquoi la présence d'un noyage peut surgir aux extrémités du stack

tandis qu'une condition d'assèchement peut surgir au milieu du stack.

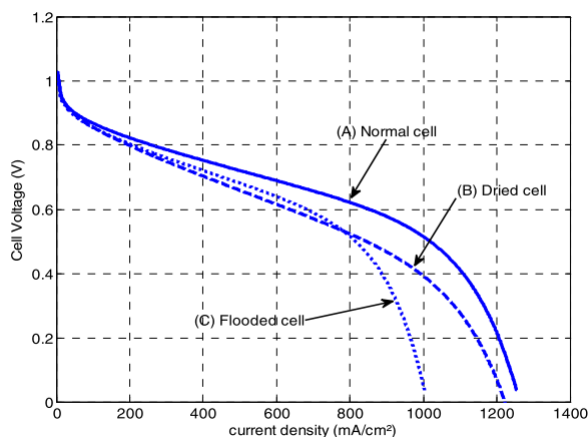


FIGURE 2.6 – Courbes de polarisation sous différentes conditions de fonctionnement [Frappé et al., 2010]

[Pahon et al., 2017] ont mis en place des essais de longue durée sur un stack PEMFC. Deux tests sont proposés afin d'étudier le vieillissement. Un premier test de 1000 heures durant lequel les effets des variations du courant de charge sont analysés à l'aide d'une analyse de l'évolution de la tension, des courbes de polarisation et des mesures d'impédance. Un second test de 500 heures qui met en place également un cyclage en courant mais sur une durée deux fois plus petite avec une fréquence deux fois plus grande, les énergies fournies sont donc finalement identiques. Une dégradation de la tension similaire a pu être observée dans les deux cas. Ils concluent cette étude en considérant qu'un point clé visant à réduire le temps des essais de longues durées pourrait être d'augmenter la fréquence du cyclage. Implicitement cela signifie que le processus d'arrêt/démarrage est beaucoup plus impactant sur la dégradation que l'impact d'un fonctionnement à courant constant qui en devient négligeable.

## 2.2.2/ MESURES INDIRECTES

### 2.2.2.1/ INCREMENTAL CAPACITY ANALYSIS

La méthode intitulée Incremental Capacity Analysis (ICA) est un outil qui utilise les variations de tension d'une batterie lors d'une charge ou d'une décharge pour suivre l'état interne de la batterie. Elle divise une quantité de charge électrique ( $Q$ ) en Ah, par une variation de tension ( $V$ ) (cf équation 2.2). Cette méthode transforme le plateau de tension de la courbe de charge ou de décharge (tension ( $V$ ) en fonction des Ah ( $Q$ )), qui est associé à l'influence de l'électrode négative, en des courbes  $dQ/dV$  laissant apparaître des "pics" clairement identifiable qui donnent des informations quant à l'évolution de la capacité incrémentale (IC) [Weng et al., 2013],[Feng et al., 2013],[Dubarry et al., 2009],[Zheng et al., 2018],[Li et al., 2018]. Cette méthode permet de détecter des changements dans le comportement dynamique des cellules tout au long de leur durée de vie et fournit également des informations sur des comportements liés aux propriétés électrochimiques.

$$ICA(V)[Ah/Volt] = \frac{dQ(V)[Ah]}{dV[Volt]} \quad (2.2)$$

La FIGURE 2.7 présente un exemple d'ICA effectué lors des travaux de [Riviere et al., 2015] sur une cellule LFP.

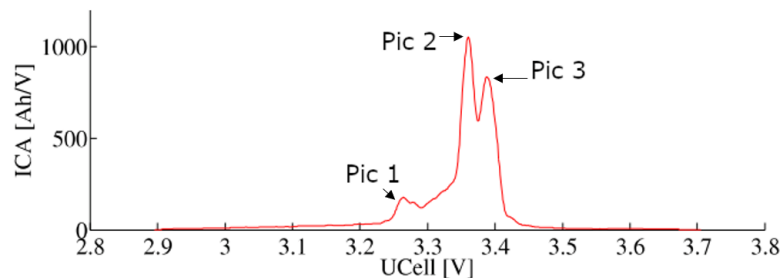


FIGURE 2.7 – Exemple d'une courbe d'ICA

Les pics repérés sur la courbe sont l'image des "plateaux" qui apparaissent sur les courbes de tension de cellule. Ces pics peuvent donner des informations quant à l'évolution de l'état de santé de la cellule [Dubarry et al., 2009][Riviere et al., 2017] :

- Un décalage des pics sur la droite indique une augmentation de la résistance interne.
- Une diminution de l'aire sous certains pics peut indiquer une perte de capacité.

Cet outil est donc très bien adapté à la technologie LiFePO4 en raison des larges plateaux de tension qu'elle propose sur les courbes de charge et de décharge. Un pic important est donc identifiable autour de 50% d'état de charge. Toutefois la valeur maximum des pics est fonction de la valeur du courant [Dubarry et al., 2009], et plus le courant est faible plus les pics sont identifiables. Un régime de C/20 à C/25 est donc idéal ce qui n'est pas vraiment représentatif d'une application véhicule électrique, d'autant plus que les véhicules du projet Mobypost sont rechargés à un régime C/2. Également la plus grosse contrainte de cette méthode est qu'il est difficile de visualiser et corréler des informations lorsque la batterie est rechargée par intermittence et à des états de charge initiaux différents, ce qui est toujours le cas pour un véhicule. Néanmoins, [Riviere et al., 2019] ont développé un estimateur de capacité embarqué basé sur l'ICA pour des cellules LFP. L'estimateur proposé utilise les courbes de charge d'un véhicule chargé à C/3 ce qui reflète la réalité. Afin d'uniformiser les conditions dans lesquelles la mesure d'ICA est faite, la méthode proposée consiste à faire une pause durant la charge lorsque l'état de charge de la cellule atteint 50%. La charge reprend ensuite et l'ICA est tracée sur cette seconde portion de la courbe. Ainsi, peu importe le SOC de départ, s'il est inférieur à 50%, l'ICA est toujours effectuée sur une plage de SOC allant de 50% à 100%.

### 2.2.2.2/ DIFFERENTIAL VOLTAGE ANALYSIS (DVA)

Cette méthode se rapproche de l'ICA, mais c'est l'inverse de l'équation 2.2 qui est considérée (cf. équation (2.3)). Une courbe de DVA est obtenue en calculant la variation de tension (V) par rapport à la quantité de charge électrique Q (Ah) (cf. équation (2.3)). Tout



comme l'ICA, cette méthode donne de très bonnes indications quant à la chute de la capacité de la batterie tout au long de son cycle de vie. [Wang et al., 2016] proposent une étude basée sur la DVA qui vise à faire vieillir quatre modules LiFePO4 avec des cycles de charge/décharge puis à étudier le vieillissement avec comme indicateur la chute de la capacité. La FIGURE 2.8 illustre brièvement comment ils observent ce vieillissement avec cette méthode.

$$DVA(V)[Volt/Ah] = \frac{dV(V)[V]}{dQ[Ah]} \quad (2.3)$$

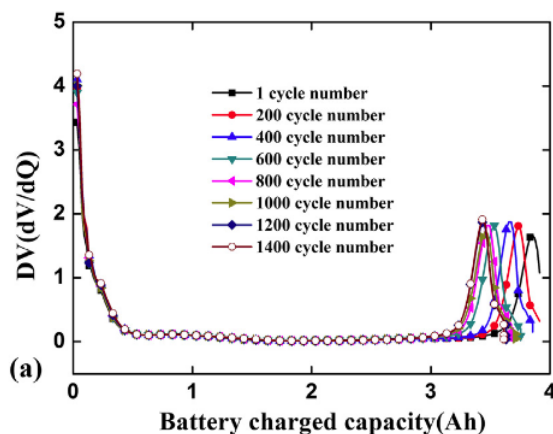


FIGURE 2.8 – Mise en évidence d'une chute de capacité via la méthode DVA [Wang et al., 2016]

[Zheng et al., 2018] utilisent les deux méthodes, ICA et DVA, afin d'illustrer le vieillissement de trois cellules LiFePO4 causé suite à 1800 cycles de charge décharge. Ils ont également développé un algorithme qui analyse ces courbes afin d'estimer le SOC ainsi que la capacité.

Toutefois, tout comme pour l'ICA, cette méthode impose les contraintes de démarrer la recharge toujours au même état de charge, le plus petit possible et que celle-ci soit effectuée avec un taux de charge le plus faible possible. Elle est donc également peu envisageable pour des applications embarquées dont le régime de charge est trop important ce qui est le cas des véhicules Mobypost. Par conséquent, bien qu'elle soit très pertinente elle n'est pas traitée dans ces travaux. Une approche basée sur la méthode proposée par [Riviere et al., 2019] est néanmoins tout à fait envisageable : réduire le régime de charge à C/3 et instaurer une pause durant les phases de recharge afin d'uniformiser les mesures.

### 2.2.2.3/ MÉTHODE PAR ÉMISSION ACOUSTIQUE

L'émission acoustique (EA) est une propagation d'énergie sous forme d'ondes élastiques transitoires à travers un matériau solide. Cette méthode non destructive permet de détecter des dégradations dans un matériaux présentant des fissures, des déformations ou encore de la corrosion. L'émission acoustique peut être appliquée au domaine de la

pile à combustible afin de détecter une éventuelle déformation ou fissure de la membrane. [Legros et al., 2010] utilisent cette méthode pour surveiller une cellule PEM sous différentes conditions de fonctionnement. Pour cela un capteur piézo-électrique est placé contre l'assemblage membrane électrodes afin de mesurer les ondes (cf. FIGURE 2.9). Ces travaux leur ont permis de vérifier que cette méthode montre de bonnes sensibilités aux différentes conditions de fonctionnement. Particulièrement, les variations quant au niveau d'humidification des gaz et les variations quant à l'humidification de la membrane sont fortement liées à l'évolution de l'activité de ces ondes. Ils concluent que cette méthode peut être appliquée de manière embarquée et constitue un point de départ intéressant pour une stratégie de diagnostic en ligne non destructif.

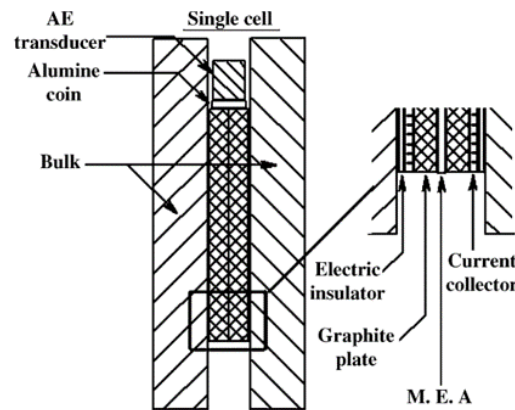


FIGURE 2.9 – Installation expérimentale pour une acquisition in-situ d'un signal d'émission acoustique [Legros et al., 2010]

#### 2.2.2.4/ MÉTHODE PAR BRUIT ÉLECTROCHIMIQUE

[Legros et al., 2011] ont également travaillé sur une technique faisant intervenir un bruit électrochimique (electrochemical noise (EN)) afin de diagnostiquer une PEMFC en fonctionnement. Faisant un focus sur les conditions de noyage et d'assèchement, l'EN a été utilisé afin d'observer une PEMFC sous différentes conditions de fonctionnement à différents niveaux d'humidification. Les données sont analysées dans le domaine fréquentiel en utilisant la densité spectrale de puissance (power spectral densities (PSD)) afin de détecter une éventuelle condition de noyage ou d'assèchement. Ils montrent que l'EN est plus faible dans des conditions humidifiées que dans des conditions asséchantes et concluent sur le fait que cette méthode semble intéressante et innovante pour du diagnostic en ligne non destructif.

#### 2.2.2.5/ SUPPORT VECTOR MACHINE (SVM)

Les "support vector machines" sont un ensemble de techniques d'apprentissage supervisé destinées à résoudre des problèmes de classification et de régression (SVR dans ce cas). Il a été appliqué pour de nombreux problèmes de classifications dans le domaine de la reconnaissance de forme. Toutefois, le SVM peut également être appliqué pour des problèmes de régression non-linéaire notamment grâce à sa robustesse.

[Widodo et al., 2007] affirme que le SVM est un excellent outil de classification pour du diagnostic notamment grâce à une meilleure capacité de généralisation que les outils de classification conventionnels tels que les réseaux de neurones. [Li et al., 2016] proposent une approche de diagnostic de pile à combustible basée sur le SVM et les tensions des cellules individuelles. L'outil de classification est couplé à un algorithme de diagnostic afin de détecter des conditions de défaut. La méthode est ensuite implémentée en ligne. Les performances de cette approche sont validées par la précision du diagnostic et par l'implémentation en ligne. [Nuhic et al., 2013] utilise le SVM combiné à une nouvelle méthode d'entraînement et de test des données afin d'estimer le SOH de batteries. [Weng et al., 2013] utilisent le SVR afin d'estimer le SOH d'une batterie. Leur méthode se base sur des courbes de charges partielles et sur l'ICA. Le SVR intervient alors afin d'extraire les informations données par les courbes d'ICA et d'évaluer le SOH de manière embarquée. Ils affirment que leur modèle de SVR construit à partir de données mesurées sur une cellule est capable de prédire la chute de capacité de sept autres cellules avec une erreur inférieure à 1%.

## 2.3/ MÉTHODES BASÉES MODÈLE

L'évolution des paramètres ou de la sortie d'un modèle peut également permettre d'estimer le SOH. L'idée est d'identifier les paramètres d'un modèle qui vise à reproduire le comportement dynamique d'une batterie ou d'une pile à combustible puis en observant leur évolution, la corrélérer avec les conditions de fonctionnement en vue de quantifier le SOH ou de détecter une condition de fonctionnement anormale. Finalement, une fois les conditions de fonctionnement connues et dissociées, il est possible d'identifier un éventuel vieillissement. Dans le cas d'un modèle, c'est à l'utilisateur de choisir le(s) lien(s) entre les paramètres et l'état de santé qui sert d'indicateur.

### 2.3.1/ MÉTHODES ADAPTATIVES

Ces méthodes sont basées sur un modèle électrique équivalent et font référence à l'emploi d'observateurs d'états. Les paramètres sont identifiés et adaptés à chaque itération selon les mesures effectuées lors de l'utilisation du système étudié. Le principe est le suivant : une variable d'entrée ( $u$ ) mesurée directement est injectée dans le modèle électrique équivalent. Après avoir décrit le système sous forme d'une matrice d'état, en fonction de cette entrée et des états estimés du modèle, une variable de sortie ( $\hat{y}$ ) peut être estimée et comparée à la valeur réelle mesurée ( $y$ ). L'erreur calculée entre les deux variables permet de modifier grâce à un gain, les valeurs des états du modèle jusqu'à la minimiser. La finalité réelle est d'obtenir une estimation aussi qualitative que possible de l'état du système considéré.

#### 2.3.1.1/ FILTRES DE KALMAN

**Le filtre de Kalman (KF)** : est une méthode adaptative qui reçoit une grande considération depuis plusieurs années afin d'identifier les paramètres et d'estimer le SOC et le SOH [Plett, 2016]. Il existe plusieurs déclinaisons pour cette méthode : Extended Kalman Filter (EKF), Unscented Kalman Filter (UKF), sigma point Kalman Filter (SPKF) etc..

Le principe de ce filtre est détaillé dans le chapitre 3. [Bressel et al., 2016] utilisent un filtre de Kalman afin d'estimer et prédire l'état de santé d'une PEMFC, en se basant sur l'évolution de la tension du stack.

**Filtre de Kalman étendu (EKF)** : le filtre de Kalman classique peut seulement traiter avec des systèmes linéaires ce qui n'est pas le cas pour un modèle dynamique de batterie ou de pile à combustible. [Remmlinger et al., 2013] proposent une méthode d'estimation de SOH embarquée basée sur un modèle équivalent. Un filtre de kalman étendu est alors utilisé afin d'estimer le SOC et le SOH. Dans leur étude ils lient le SOH à la résistance interne de la batterie qui en devient l'indicateur. [Plett, 2004a] utilisent un EKF afin d'estimer le SOH d'une cellule en estimant la capacité et la résistance interne. Une étude menée par [Zou et al., 2015] propose une méthode d'estimation de SOH et de SOC pour une batterie Li-ion. Deux filtres de Kalman étendus, indépendants, avec deux échelles de temps sont utilisés pour l'observation du SOC et du SOH. Le SOC est estimé en temps réel tandis que le SOH (capacité et résistance ohmique) est mis à jour de manière hors ligne.

**Dual extended Kalman Filter (DEKF)** : ce filtre consiste en l'utilisation de deux filtres de Kalman étendus travaillant simultanément. Cette nécessité vient du fait que les dimensions et la complexité des matrices d'états peuvent être trop importantes. Dans ce cas un des deux filtres est utilisé afin d'identifier les paramètres et l'autre pour l'estimation d'état. [Haifeng, 2009] utilisent un circuit électrique équivalent deux R//C afin de modéliser une cellule, puis à l'aide d'un DEKF identifient la résistance ohmique  $R_{ohm}$  définie comme une constante. Cela permet d'observer l'évolution de  $R_{ohm}$  selon un profil de courant et de température ambiante puis d'estimer le SOH de la batterie. [Lee et al., 2008] utilisent un DEKF afin d'estimer le SOC et le SOH d'une batterie Lithium-ion. Un des deux filtres destinés à l'estimation du SOC tandis que le second est destiné à l'estimation de la capacité. A chaque itération le premier filtre utilise l'estimation du second tandis que le second utilise l'estimation du premier.

### 2.3.1.2/ MÉTHODE DES MOINDRES CARRÉS

La méthode des moindres carrés (Least Square en anglais (LS)) est une méthode adaptative statistique grandement utilisée pour l'identification de paramètres du à sa simplicité d'implémentation. Elle permet de comparer des données expérimentales à un modèle mathématique censé décrire ces données. [Remmlinger et al., 2011] utilisent cette méthode dans leur étude pour identifier les paramètres d'un circuit équivalent intégrant deux circuits R//C. Grâce à ce modèle il peuvent observer l'évolution de la résistance interne en fonction de la température et du vieillissement. [Prasad et al., 2013] utilisent cette méthode hors ligne afin d'identifier les paramètres d'un modèle de dégradation électrochimique d'une cellule Lithium-ion. La résistance interne est sélectionnée comme indicateur d'état de santé. d'autres études utilisent cette méthode afin d'estimer le SOC et SOH [Unterrieder et al., 2012, He et al., 2012].

### 2.3.1.3/ OBSERVATEUR À PARAMÈTRES LINÉAIRES VARIABLES (LPV)

[De Lira et al., 2010, De Lira et al., 2009] proposent une méthode de modélisation de PEMFC basée sur cet observateur. Ils réalisent ensuite le diagnostic de la pile en comparant la réponse en tension du système réel en ligne avec la réponse en tension en sortie du modèle. [Remmlinger et al., 2013] utilisent également cet observateur afin de modéliser une batterie Lithium-ion et d'estimer en ligne le SOH à l'aide d'un filtre de Kalman à partir de données extraites de cycles de conduite.

### 2.3.2/ MÉTHODES GUIDÉES DONNÉES

Les méthodes guidées identifient les paramètres d'un modèle à partir d'une base de données. Le modèle est ensuite figé et les paramètres ne sont pas adaptés à chaque itération. Une nouvelle phase d'apprentissage doit être effectuée de nouveau afin de modifier ces paramètres. Les modèles peuvent être de type empirique, de type circuit électrique équivalent ou de type boîte noire.

#### 2.3.2.1/ MODÈLES ÉLECTRIQUES ÉQUIVALENT

**Identification par méthode d'optimisation** : un algorithme d'optimisation permet d'identifier les paramètres d'un modèle électrique équivalent afin d'étudier leur évolution et d'estimer un SOH. L'algorithme génétique est sans doute l'un des plus connu dû à son efficacité pour des systèmes non-linéaires, et souvent utilisé afin d'identifier les paramètres d'un modèle [Xiong et al., 2018, Forman et al., 2012]. [Yang et al., 2017] utilise un algorithme génétique afin d'identifier les paramètres d'un modèle électrique équivalent intégrant un circuit R//C. Les données sont mesurées en temps réel sur un véhicule et déportées vers un micro-contrôleur. L'identification se fait alors de manière offline sur une portion de données sauvegardées. Une fois les paramètres identifiés il parvient à estimer le SOC et le SOH d'une batterie Lithium-ion. D'autres algorithmes d'optimisation tels que l'approche par essais particuliers (PSO) ont été utilisés afin d'identifier les paramètres d'un modèle équivalent de batterie [Ma et al., 2018, Ouyang et al., 2015].

**Identification par spectrométrie d'impédance** : l'étude d'un spectre d'impédance dans le repère de Nyquist permet également de déduire les paramètres d'un modèle électrique équivalent très complet comme le montrent les FIGURES 2.10 et 2.11, [Andre et al., 2011a][Li et al., 2014b, Fleischer et al., 2014]. Chaque paramètre du modèle permet alors de reproduire un des phénomènes physiques dont il est associé (cf. TABLE 1.13) :

- à très hautes fréquences, une inductance peut représenter les effets inductifs de la connectique,
- à hautes fréquences, une résistance  $R_{ohm}$ , appelée généralement résistance ohmique, peut représenter les contributions résistives des AME,
- à moyennes fréquences, des circuits R//C ou des CPE en parallèle avec une résistance peuvent représenter les effets de la SEI, de doubles couches et de transferts de charges,

- à basses fréquences, une impédance de Warburg ou un circuit R//C peut représenter les phénomènes de diffusion ainsi que les phénomènes liés à la porosité des électrodes. Lorsque le spectre croise l'axe des réels à basses fréquences, le point de croisement est alors considéré comme étant la résistance de polarisation  $R_p$  ou résistance de diffusion  $R_d$  [Petrone, 2014].

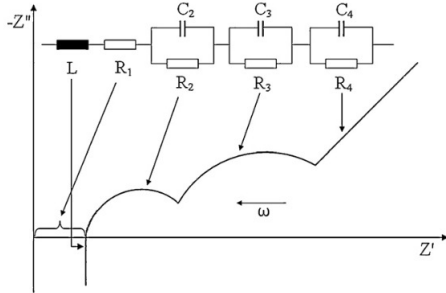


FIGURE 2.10 – Circuit électrique équivalent avec 3 circuits R//C [Andre et al., 2011a]

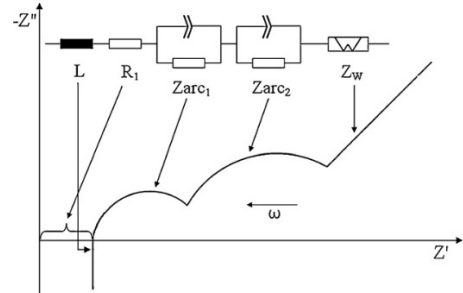


FIGURE 2.11 – Circuit électrique équivalent avec CPE et Warburg [Andre et al., 2011a]

L'évolution du diagramme de Nyquist et par conséquent des paramètres du modèle, permet alors de remonter à l'état de santé d'une batterie [Galeotti et al., 2015][Li et al., 2014b][Xiong et al., 2018]. Cet outil peut également être appliqué pour la pile à combustible. Il permet de modéliser la pile de la même manière que pour les batteries afin d'étudier l'évolution des paramètres et de les corrélérer avec les phénomènes physiques associés. [Asghari et al., 2010] utilisent la spectrométrie afin d'obtenir des informations quant aux performances d'une PEMFC. L'étude présente une procédure de diagnostic d'une cellule PEMFC 120W. Ils mettent notamment en avant les effets de la température de fonctionnement du stack et de la densité de courant en utilisant l'EIS afin d'établir un modèle et en suivant l'évolution des résistances ohmiques, de transport de masses et de transfert de charges. [Rubio et al., 2010] montrent que l'évolution de la résistance ohmique (mesurée à hautes fréquences), et de la la résistance à basses fréquences en fonction du temps de fonctionnement donne des informations quant à la dégradation globale des performances. Également ils montrent qu'un empoisonnement du catalyseur à l'anode au monoxyde de carbone peut être observé sur un diagramme de Nyquist. [Fouquet et al., 2006] utilisent les données d'EIS sous différentes conditions de fonctionnement afin d'établir un modèle de Randles intégrant une CPE ainsi qu'une impédance de Warburg (cf. FIGURE 2.12). L'évolution des paramètres résistifs du modèle permet d'observer l'évolution du SOH en fonction du temps. Une interprétation qualitative de l'évolution des résistances de membrane ( $R_m$ ), de polarisation ( $R_p$ ) et de diffusion ( $R_d$ ) donne des indications quant au niveau d'hydratation de l'assemblage membrane électrodes qui traduit ici le SOH (cf. 2.13).

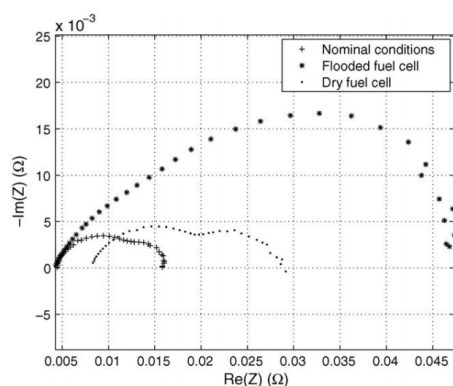


FIGURE 2.12 – Diagramme de Nyquist sous différentes conditions de fonctionnement dans [Fouquet et al., 2006]

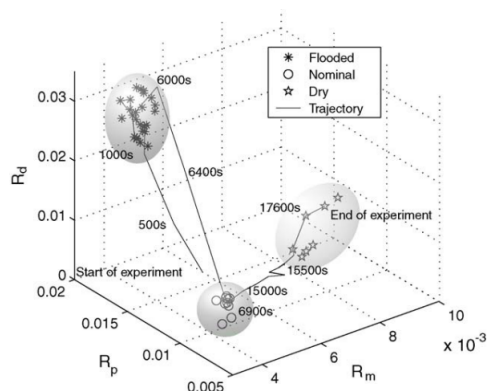


FIGURE 2.13 – Evolution des résistances du modèle de Randles dans [Fouquet et al., 2006]

### 2.3.2.2/ MACHINE LEARNING

Les batteries et les piles à combustible sont des composants complexes introduisant des phénomènes non linéaires et des dépendances parfois mal maîtrisées. Il peut être alors difficile d'établir un modèle électrique ou mathématique reproduisant le comportement dynamique de manière précise dans n'importe quelle condition. Les méthodes basées sur le machine learning ne nécessitent pas de connaissance quant aux dépendances liées à tous les facteurs influents puisqu'elles ne font pas appel à l'utilisation d'un modèle mathématique. Elles nécessitent en effet, seulement les données collectées durant des phases d'expérimentation. C'est ce que l'on appelle un modèle de type "boite noire".

**Réseaux de neurones** : un réseaux de neurones, ANN pour Artificial Neural Network, vise à reproduire le fonctionnement neuronal du cerveau humain. Cette méthode est de plus en plus utilisée ces dernières années afin de modéliser des systèmes non linéaires complexes voir même complètement inconnus. L'avantage majeur de l'ANN pour estimer un SOH est sa capacité à traiter les données sans aucune considération physique du système. Grâce à cela, toutes les dépendances d'un système aux facteurs influents n'ont plus besoin d'être modélisées mathématiquement. Toutefois les temps de calcul d'une telle méthode peuvent être considérables ce qui peut rendre son utilisation pour une application embarquée difficile. [Eddahech et al., 2012] propose une méthode utilisant un réseau de neurones récurrent afin d'estimer et prédire le SOH d'une batterie Lithium-ion. Les paramètres d'un circuit électrique équivalent sont au préalable identifiés à l'aide de mesures d'EIS. Ce modèle présente une bonne précision et prend en compte les dépendances aux facteurs influents qui surgissent au sein d'une batterie Lithium-ion tels que les dépendances de l'OCV et de la résistance au SOC et à la température. Dans un second temps le SOH, traduit par la capacité de la batterie et la résistance interne, est estimé et prédit à l'aide d'un réseau de neurones récurrent.

[Jemeï, 2004] proposent une méthode de modélisation d'une pile à combustible de type PEMFC par réseaux de neurones. Les réseaux de neurones peuvent également être utilisés pour des applications de diagnostic. Une étude menée par [Yousfi Steiner et al., 2011] fait intervenir l'utilisation de réseaux neuronaux afin de diag-



nostiquer des conditions de noyage et d'assèchement sur un stack PEMFC. La procédure présentée, se base sur la comparaison entre la tension mesurée et la tension calculée, à l'aide d'un réseau de neurones récurrent. Les entrées du réseaux sont le courant, la température du stack et d'entrée des gaz et le débit d'air. Cette méthode permet ainsi que détecter et classifier l'état de santé des cellules de la pile entre noyage, assèchement et conditions normale de fonctionnement.

**Logique floue** : la logique floue est une logique multi-valuée où les valeurs de vérité des variables ne sont pas "vrai ou faux" mais sont des réels compris entre 0 et 1. Cet outil permet de modéliser des systèmes complexes et non linéaires. [Zenati et al., 2010, Schweiger et al., 2010] combinent cet outil avec des mesures de spectrométrie d'impédance afin d'estimer le SOH d'une batterie. [Fennie et al., 2001] appliquent la logique floue afin d'estimer et prédire le SOH d'une PEMFC. Leur méthode se base sur des données d'EIS, de mesures de tensions et des courbes de polarisation.

#### 2.3.2.3/ MODÈLES EMPIRIQUES

[Wang et al., 2011b] proposent une méthode de modélisation de la capacité d'une batterie basée sur les données d'une expérimentation de cyclage de type charges/décharges à différentes températures, différents régimes de courant et différentes profondeurs de décharge. [Baghdadi et al., 2016, Schmalstieg et al., 2014, Wright et al., 2002, Ecker et al., 2012] proposent des méthodes de modélisation empiriques de la résistance interne basées sur des résultats expérimentaux. [Zeller et al., 2010] utilise un modèle quasi statique afin d'estimer la tension de sortie théorique d'une PEMFC en combinant le potentiel de Nernst et les différentes pertes du stack. Ils utilisent ensuite ce modèle pour réaliser une diagnostic en ligne.

## 2.4/ CONCLUSION

Ce chapitre a présenté un état de l'art sur les principales méthodes d'analyse de performances et d'estimation d'état de santé de batteries et de piles à combustible. Toutes ces méthodes montrent des résultats pertinents mais toutes ne présentent pas la même facilité d'implémentation. Ces travaux de thèses se focalisent sur l'utilisation de méthodes applicables en ligne, simple, et peu coûteuse en temps de calcul.

### 2.4.1/ POINT SUR LES BATTERIES

Bien que les méthodes d'ICA et de DVA montrent des résultats très convaincants, ces méthodes sont difficilement applicables pour notre étude. En effet, elles nécessitent un courant de recharge très faible et un SOC initial très bas et proche à chaque mesure, ce qui n'a pas été le cas pour la flotte de véhicules Mobypost. Également, la spectrométrie d'impédance se révèle être la méthode donnant le plus d'informations quant à l'état de santé mais cet outil n'était pas intégré dans les véhicules de la flotte Mobypost et ne pourra donc pas être utilisé. Ces travaux de thèses se focaliseront par conséquent sur l'utilisation d'une méthode basée modèle qui se révèle être particulièrement adaptée pour



une application embarquée : facilité d'implémentation et coûts en temps de calculs raisonnables. Une méthode de modélisation guidée données sera alors proposée afin d'estimer les paramètres d'un modèle électrique d'une cellule intégrée dans les packs batterie des véhicules tout en prenant en compte les dépendances aux facteurs influents. Grâce à cela nous pourrons évaluer son état de santé via les deux indicateurs capacité et résistance interne. Cette méthode aura aussi pour but de reproduire et prédire la réponse en tension d'une batterie à un cycle de courant tout en prenant en compte les variations de l'environnement.

#### 2.4.2/ POINT SUR LES PILES À COMBUSTIBLE

Tout comme pour les batteries, la spectrométrie d'impédance se révèle être la méthode donnant le plus d'informations quant à l'état de santé. Dans ces travaux, le vieillissement d'un système pile à combustible est analysé grâce à une expérimentation de longue durée réalisée sur banc d'essai. Nous étions donc en mesure d'intégrer cet outil au banc. Des mesures seront effectuées de manière hebdomadaire afin de caractériser le système et de suivre l'évolution des spectres d'impédance tout au long de l'expérimentation à travers les paramètres d'un modèle électrique équivalent.

L'analyse directe de la tension du stack et des cellules se révèle être également une méthode efficace et peu coûteuse pour estimer l'état de santé. Cette méthode sera préférée aux autres méthodes de mesures indirectes basées données due à sa simplicité pour une application embarquée. L'analyse des tensions permettra alors de suivre en temps réel l'évolution des performances, l'influence des conditions de fonctionnement sur les performances et de détecter la présence de conditions de défaut.

## CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU VIEILLISSEMENT D'UNE BATTERIE EN USAGE RÉEL

Comme il a été expliqué dans le premier chapitre une estimation précise de la capacité de la batterie est primordiale afin de rassurer l'utilisateur quant à l'autonomie maximale et restante du véhicule. Or cette capacité varie en fonction de plusieurs facteurs : l'intensité du courant, la température, et le temps de fonctionnement ce qui la rend particulièrement difficile à déterminer. En plus d'une perte en capacité, la dégradation entraîne une augmentation de la résistance interne de la batterie qui a pour conséquence de la limiter en puissance. Une bonne connaissance de cet état de santé est donc un élément essentiel en vue de développer des outils de gestion de l'énergie visant à étendre l'autonomie et la durée de vie.

Les cellules qui composent le pack batterie d'un véhicule vont conditionner son état de santé global. Il est possible que toutes les cellules ne subissent pas exactement les mêmes conditions de fonctionnement notamment à cause d'une répartition inégale de la température au sein du pack et des caractéristiques des cellules légèrement différentes. Cela peut mener à une importante dispersion des états de santé. Cette dernière pose problème au niveau de l'équilibrage. En effet les cellules étant reliées en série afin de composer le pack, c'est donc la cellule présentant la capacité la plus faible qui va limiter la capacité de l'intégralité du pack.

Il est important de noter que la capacité d'une cellule et sa résistance interne varient en fonction des conditions de fonctionnement : état de charge et température. Il est donc primordial de considérer ces dépendances afin d'isoler la dégradation d'une perte de performances réversible.

Ce chapitre propose une contribution à l'étude du vieillissement d'une batterie basée seulement sur l'utilisation en usage réel. Pour cela nous utiliserons la base de données MobyPost. L'étude se focalisera seulement sur les phases de roulage, les phases de recharges ne seront donc pas abordées. Des caractérisations sur un banc d'essais développé durant ces travaux de thèse permettront de disposer d'éléments de comparaison. La contribution de cette étude est de fournir une méthode simple d'identification de paramètres qui nous permettront par la suite d'étudier l'évolution de l'état de santé en utilisant seulement des données d'usage réel directement mesurées en ligne. Cette méthode devra être en mesure d'être implémentée dans un contrôleur embarqué.

Dans un premier temps, un point sur les données issues de la base de données Mobypost est fait afin de dresser une première synthèse après trois années de roulage. Dans un second temps une description du banc d'essais et des caractérisations est donnée. Dans un troisième temps, une méthode de modélisation d'une cellule, basée sur les données d'usage réel Mobypost est proposée. Cette méthode de modélisation permet notamment d'identifier la résistance interne, indicateur de SOH. Dans un quatrième temps, une méthode d'estimation d'état de charge basée sur un filtre de Kalman étendu est proposée. Grâce à cette estimation nous pouvons estimer la capacité des batteries en fonction de la température et du vieillissement et faire un bilan global des trois années de roulage.

### 3.1/ PREMIÈRE ÉTUDE DE LA BASE DE DONNÉES MOBYPOST

#### 3.1.1/ PREMIÈRES CARACTÉRISATIONS

Lors du développement de la flotte de véhicules, un module neuf a été caractérisé avec des profils de charge/décharge à courant constant de différents niveaux. Cela a permis de vérifier les indications avancées par le constructeur : capacité de 110 Ah à 23°C pour un niveau de courant de  $C/2=55$  A. La FIGURE 3.1 illustre cette caractérisation et nous permet de constater que la capacité est bien de 110 Ah sous les conditions de fonctionnement annoncées.

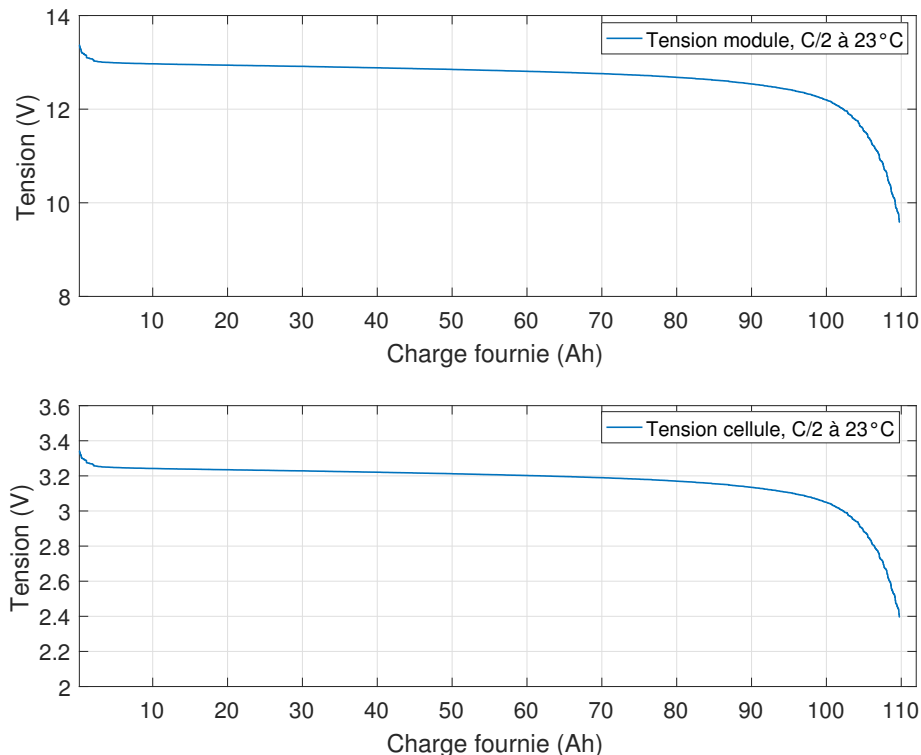


FIGURE 3.1 – Caractérisation réalisée en début de vie sur un des 40 modules

Les caractérisations se sont limitées à des charges/décharges à courant constant sous la

même température, nous n'avons donc pas d'information quant à l'évolution de l'OCV par rapport au SOC et par rapport à la température. OCV et résistance interne devront donc être identifiés à l'aide des données d'usage réel directement mesurées durant les phases de roulage. Par ailleurs, comme un seul module sur les quarante a été caractérisé, nous ferons donc l'hypothèse pour la suite de cette étude que tous les modules présentaient cette même caractéristique en début de vie.

### 3.1.2/ PREMIÈRE SYNTHÈSE

La première étape est d'estimer rapidement le nombre d'ampères-heures fournis et le nombre de cycles que les packs batterie ont réalisé durant les trois années de roulage. Le nombre d'ampères-heures fournis a été déterminé simplement en réalisant l'intégrale du courant fourni durant toutes les phases de roulage d'un véhicule. Le nombre de cycles a été déterminé à l'aide d'une méthode de "rain flow counting". Comme illustré dans le premier chapitre, par la TABLE 1.3 du paragraphe 1.4.3.5 nous avons pu rapidement constater que les packs n'avaient pas réalisé plus de 100 cycles. Ce nombre de cycles risque de ne pas être suffisant pour observer un vieillissement sur une technologie LiFePO4 opérant sous des conditions de fonctionnement normales (cf. FIGURE 1.5) [BU, 2019]. Un banc d'essai a donc été développé dans ces travaux de thèse afin d'effectuer diverses caractérisations complémentaires mais également en vue de générer de nouvelles données de vieillissement.

## 3.2/ ESSAIS MIS EN PLACE

Le projet Mobypost a pris fin durant le mois de mars 2016. Pour des raisons juridiques, nous avons eu l'accord pour récupérer un pack batterie sur le véhicule 8 qu'au mois d'août 2017. Dans le but d'enrichir en données expérimentales les enregistrements issus de la base Mobypost, un banc d'essai a été développé visant à caractériser et à faire vieillir un pack batterie issu d'un des dix véhicules sous les mêmes conditions de fonctionnement que celles rencontrées durant les phases de roulage réelles. Pour cela les profils de courant sont directement ceux extraits de la base de données et la température ambiante est variable afin de reproduire au mieux la météo réelle. Dans un premier temps, le banc d'essais sera présenté. Dans un second temps, les caractérisations réalisées à l'issue du projet sont illustrées.

### 3.2.1/ PRÉSENTATION DU BANC D'ESSAI

La FIGURE 3.2 propose un schéma synoptique du banc d'essais développé dans le cadre de ces travaux de thèse. Il intègre une charge active et une alimentation, toutes deux séparées par des contacteurs afin qu'elles ne soient pas connectées au pack simultanément. Le pack batterie est installé dans une chambre climatique afin de faire varier la température ambiante. L'unité de contrôle commande directement l'alimentation et la charge active et permet l'affichage des mesures ainsi que l'enregistrement des données. Elle sert également d'élément de sécurité. Le pack est instrumenté à l'aide de son BMS associé. Le BMS communique avec le pack à travers un bus de communication série RS485 et communique avec l'unité de contrôle à travers une communication CAN.

Il permet notamment de mesurer la température à l'intérieur des modules et les tensions des groupes de cellules, d'informer quant à une éventuelle condition de fonctionnement dangereuse et de fournir une estimation des états de charge des 4 modules. Les données sont acquises par le BMS à une fréquence d'échantillonnage de 1 Hz. Le banc d'essai effectue une mesure différentielle des tensions des 4 modules batterie via un module NI 9228, 8-Ch +/-60 V, 24-Bit. Ce module à l'avantage de présenter un bruit de mesure extrêmement faible avec une résolution de 24-Bit. Cette mesure nous permet d'acquérir la tension à plus haute fréquence et ne plus être limités par la fréquence d'acquisition du BMS. Une mesure de la température dans l'enceinte climatique est également assurée par le banc d'essais à travers trois thermocouples situés au fond de l'enceinte, au milieu et proche de l'ouverture.

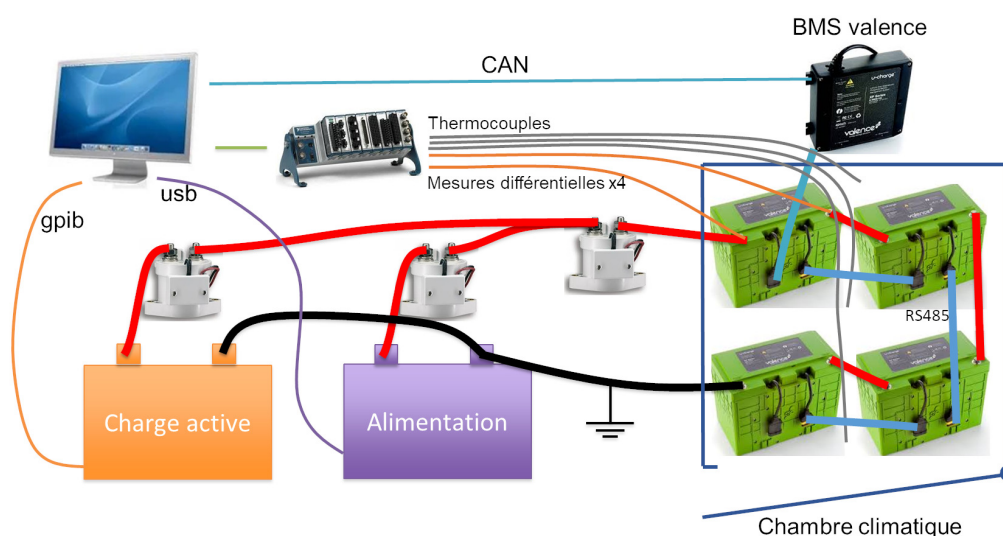


FIGURE 3.2 – Principe du banc d'essai batteries

L'enceinte climatique est illustrée sur la partie gauche de la FIGURE 3.3. Le pack batterie est volontairement surélevé afin de faciliter la circulation d'air et le refroidissement. L'alimentation est une alimentation EA Elektro-Automatik EA-PSI 9200-210 : 0...200 V, 0...210 A, 0...15 kW. La charge active est une charge active AMREL amrel PLW 36K-400-1200 : 0...400 V, 0...1200 A, 0...36 kW, refroidie par eau glacée.

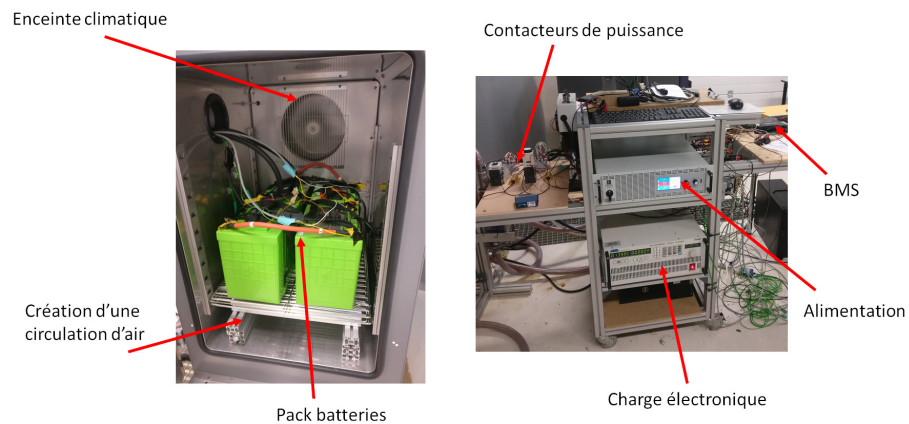


FIGURE 3.3 – Banc d'essais batteries

La FIGURE 3.4 propose une illustration de l'unité de contrôle. Elle a été développée sous l'environnement Labview et permet le contrôle manuel ou programmé de la charge active via une valeur de courant fixe ou un profil de courant généré avec Excel. Il permet également de gérer de manière totalement autonome un cyclage en enchainant profils de courant et phases de recharge. Les données sont enregistrées automatiquement et exportées au format Excel, un fichier est créé pour chaque recharge et chaque profil.

L'unité de contrôle permet d'assurer la sécurité en imposant les limites haute et basse de la charge et de l'alimentation et en déconnectant le banc du pack batterie lorsque le BMS déclenche une alarme. Le banc est directement déconnecté lorsqu'une des cellules du pack passe en dessous de 2.3 V ou au dessus de 4 V.

Les phases de recharges sont automatiquement arrêtées lorsque la valeur du courant passe en dessous de 2 A. Ce point est important lors des phases de caractérisation afin d'avoir toujours le même état de charge initial et ainsi de pouvoir comparer les mesures.

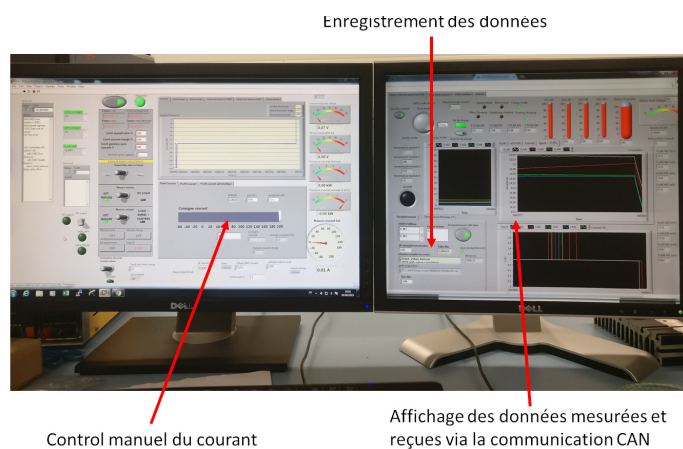


FIGURE 3.4 – Interface Homme Machine du banc d'essais

Au départ de ces travaux de thèse le banc d'essai était seulement composé du châssis, de l'alimentation et de la charge active. Le câblage, et l'unité de contrôle ont été entière-

ment réalisés dans le cadre de ces travaux.

### 3.2.2/ CARACTÉRISATIONS POST ROULAGE

Des caractérisations ont été menées sur les quatre modules du pack du véhicule 8 afin d'estimer la capacité restante après ces trois années de roulage en les comparant aux caractérisations réalisées en amont. Les véhicules étaient entreposés dans un garage non chauffé, (hors gel seulement), dans des conditions non optimales : véhicules complètement rechargés après les livraisons ce qui a pu entraîner un vieillissement calendaire non négligeable. De plus, les 18 mois de stockage entre la fin du projet et le début des essais sur banc ont pu éventuellement engendrer un vieillissement calendaire supplémentaire. Il est donc probable que la capacité du pack ait diminué même si le nombre de cycles réalisés reste faible. Pour rappel nous ne sommes pas en mesure de savoir si le module caractérisé FIGURE 3.1 est un des modules présents sur le banc.

Ces caractérisations vont également nous permettre d'étudier l'évolution de la capacité, de l'OCV et de la résistance interne des cellules par rapport à la température et à l'état de charge. Cette campagne nous aidera quant à l'établissement des équations de notre modèle numérique.

#### 3.2.2.1/ DÉCHARGE À COURANT CONSTANT

Dans un premier temps des décharges constantes à C/2 soit 55 A ont été effectuées à trois températures différentes. La FIGURE 3.5 met en évidence cette caractérisation et nous permet de constater que la capacité se situe aux alentours de 100 Ah pour une température ambiante de 20°C. Cette mesure nous permet également de constater que plus la température diminue, plus la capacité diminue. Contrairement, plus la température augmente plus la capacité tend à se stabiliser. De la même manière, plus la température baisse, plus la valeur de la tension chute.

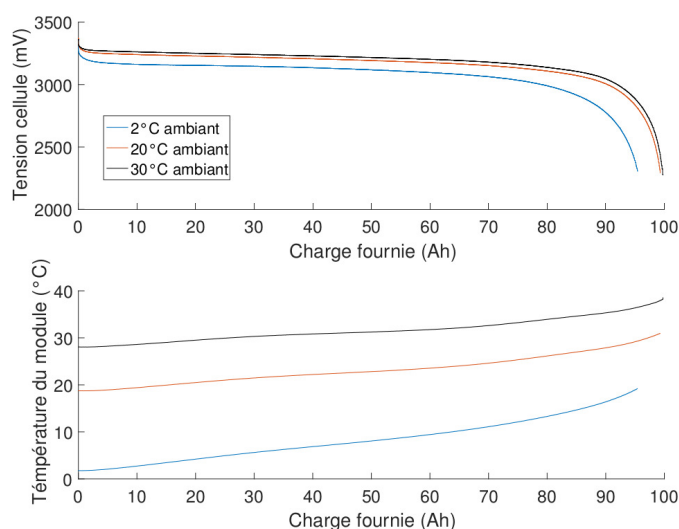


FIGURE 3.5 – Tension de la cellule 1 du module 4 pour une décharge à courant constant 55 A à trois températures ambiantes et températures du module



La FIGURE 3.6 illustre une comparaison entre les 16 cellules qui composent notre pack batterie. Nous pouvons constater que le module 4 présente une capacité légèrement inférieure aux trois autres malgré une température quasiment identique. Cette différence de température s'explique par les difficultés rencontrées par l'enceinte climatique à refroidir de manière homogène l'intégralité de la chambre.

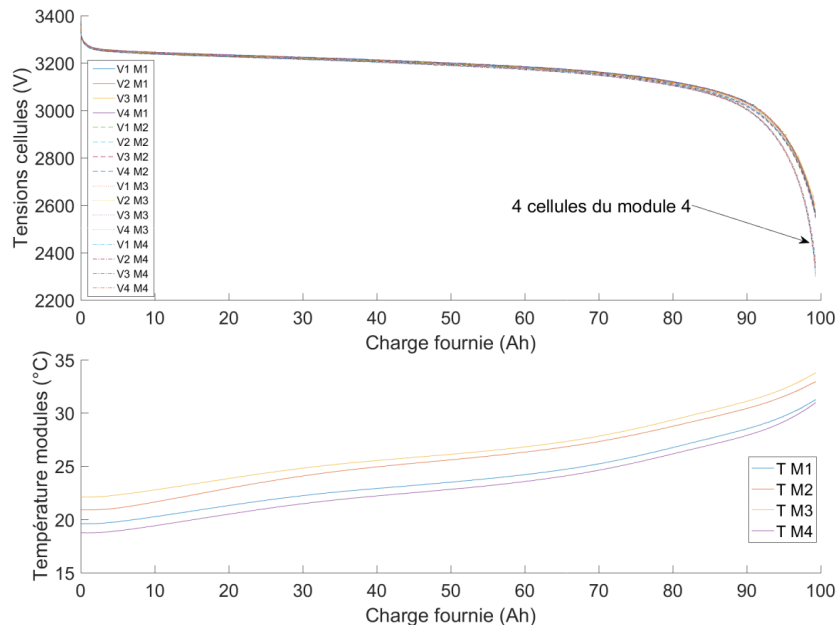


FIGURE 3.6 – Tension des 16 cellules pour une décharge à courant constant 55 A à 20°C ambiant

Cette différence de capacité pourrait s'expliquer par des conditions de fonctionnement différentes rencontrées durant les phases de roulage. Il est en effet possible qu'au sein d'un pack batterie la répartition thermique puisse être inégale, par conséquent que les modules du pack ne fonctionnent pas sous la même température ce qui peut entraîner des dégradations différentes. Même si l'on peut apercevoir que la répartition thermique au sein du véhicule 8 était inégale, la FIGURE 3.7 réfute l'hypothèse émise en montrant que la température moyenne présentée par le Module 4 est très largement similaire à celle présentée par le module 1. Il est donc difficile de déduire une cause précise, plusieurs facteurs pourraient être la cause de cette différence de capacité : une différence lors de la fabrication ou encore un mauvais équilibrage réalisé par le BMS.



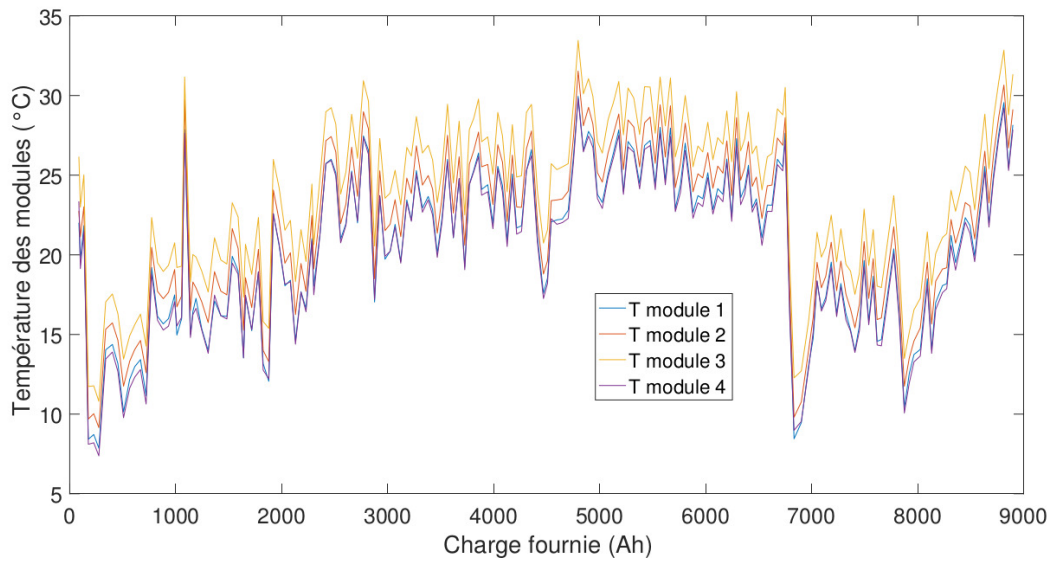


FIGURE 3.7 – Évolution de la température moyenne dans chaque module du véhicule 8 durant les phases de roulage

### 3.2.2.2/ CARACTÉRISATION DE L'OCV

Une décharge à courant très faible : 5A (C/20), a été réalisée afin de caractériser le "pseudo OCV". Nous parlons ici de "pseudo OCV" puisque même si à courant très faible nous nous approchons de la tension à vide, la résistance interne à toujours une légère contribution. Une caractérisation optimale de l'OCV nécessiterait des échelons de courant sur un temps court afin de décharger partiellement la batterie et des phases de repos conséquentes [Stroe et al., 2016]. Cette méthode est coûteuse en temps, par conséquent nous négligerons la contribution de la résistance interne et ce "pseudo OCV" sera notre référence. La FIGURE 3.8 illustre cette caractérisation et la FIGURE 3.9 met en évidence l'interpolation linéaire de l'OCV par rapport à la température et à l'état de charge.

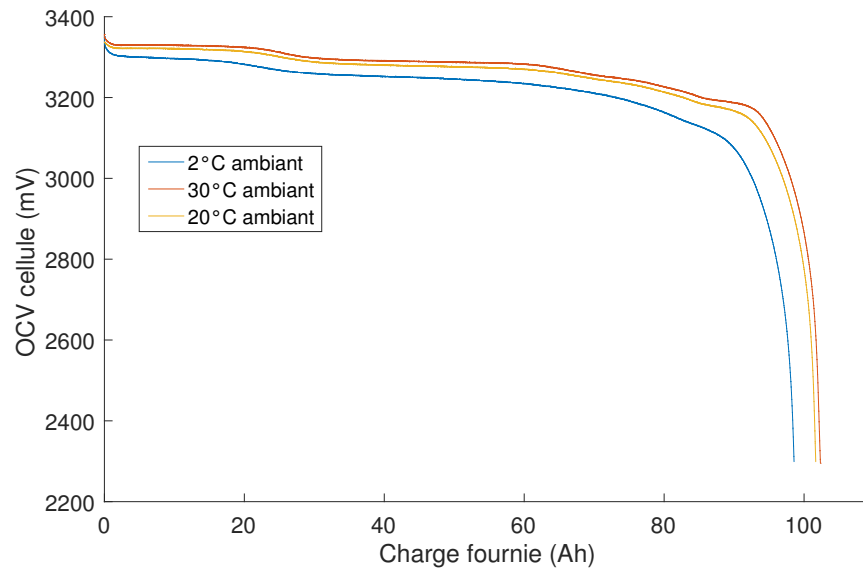


FIGURE 3.8 – Courbe de caractérisation du pseudo OCV

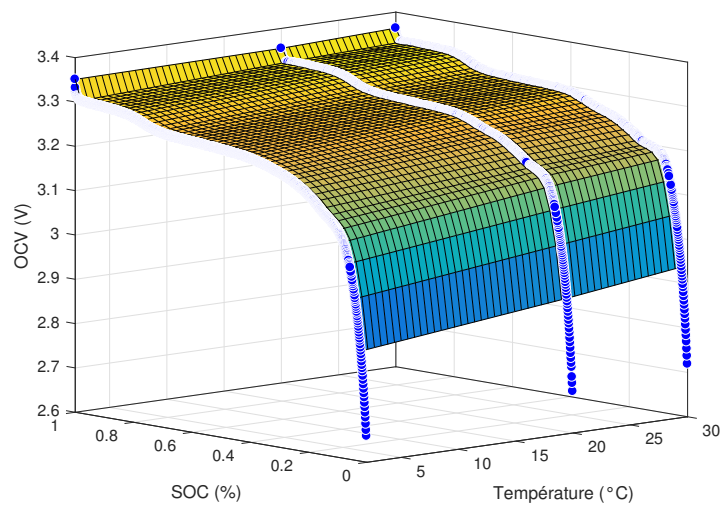


FIGURE 3.9 – Interpolation de l'OCV par rapport à la température

Ces courbes confirment les observations faites sur la courbe de décharge, c'est à dire une capacité se situant aux alentours de 100 Ah et diminuant de plus en plus lorsque la température diminue. La valeur de l'OCV diminue également de plus en plus lorsque la température diminue. Une étude approfondie de l'évolution de cet OCV nous permettra par la suite de déduire l'équation de son comportement en fonction du SOC et de la température. Cette équation alimentera notre modèle numérique.

## 3.2.2.3/ CYCLE HPPC

La dernière étape fut d'observer l'évolution de la résistance interne par rapport à l'état de charge et à la température. Pour cela nous avons mis en place un cycle de décharge pulsé appelé cycle HPPC pour "Hybrid Pulse Power Characterization". Cette caractérisation a la particularité d'appliquer des échelons de courants positifs ou négatifs de valeur plus ou moins élevée et plus ou moins longs selon les études [Pattipati et al., 2011, Jian et al., 2013, Juang et al., 2012]. Dans notre cas, comme nous nous intéressons seulement aux phases de décharge, les échelons de courant sont donc toujours négatifs pour le pack batterie. La FIGURE 3.10 illustre le cycle HPPC retenu avec le courant fourni en fonction du temps. L'idée ici est d'appliquer un échelon à C/2 soit 50A durant 5 minutes suivi d'une phase de repos de 40 minutes. A l'issue de cette phase de repos, un échelon de 180 A durant 10 secondes est appliqué suivi de 3 minutes de repos. Cela est répété 20 fois de manière à effectuer un balayage du SOC.

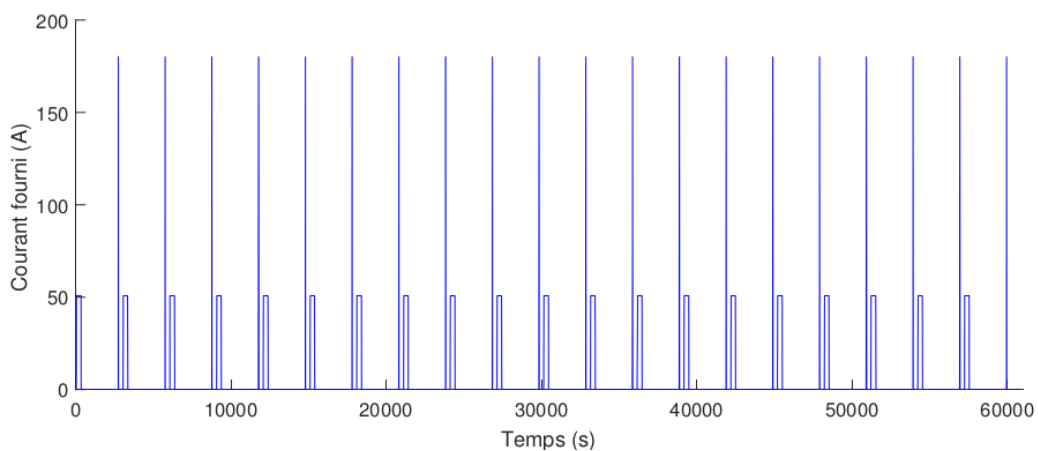


FIGURE 3.10 – Profil de courant HPPC

La FIGURE 3.11 met en évidence la réponse en tension d'une cellule à ce profil de courant et la FIGURE 3.12 propose un agrandissement autour d'un SOC de 50%.

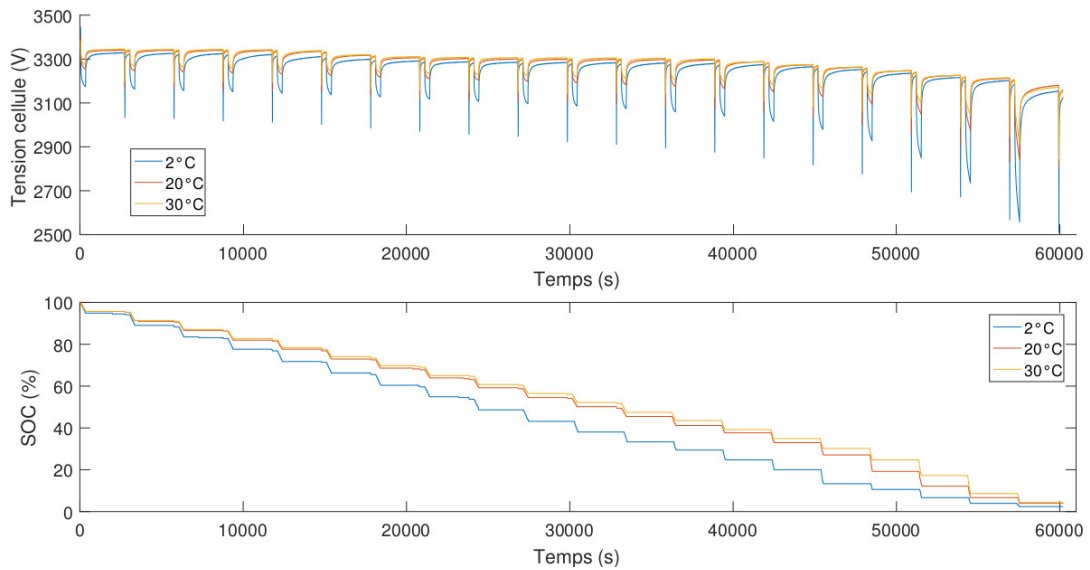


FIGURE 3.11 – Réponse en tension au cycle HPPC

Nous pouvons remarquer graphiquement que les chutes de tensions rapides ainsi que les chutes de tensions plus lentes, augmentent de plus en plus lorsque la température diminue. Il semble également que la constante de temps de la période transitoire tend à augmenter lorsque la température diminue (cf. FIGURE 3.12). Concernant la dépendance par rapport à l'état de charge, la résistance interne augmente lorsque le SOC atteint des valeurs de plus en plus basses. Elle reste en revanche constante pour des valeurs d'état de charge supérieures à 30%.

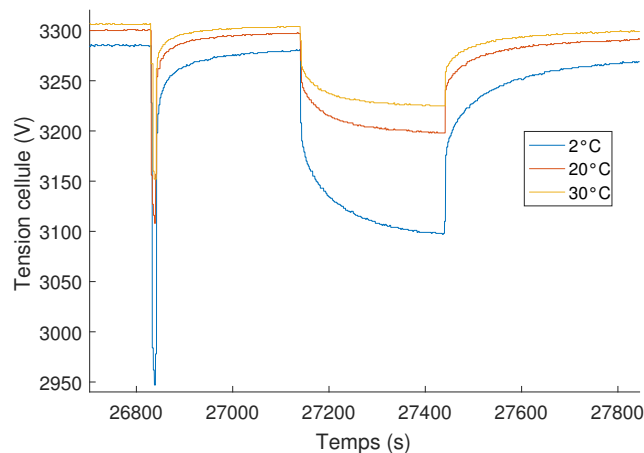


FIGURE 3.12 – Réponse en tension à un échelon de courant pour un SOC=50%

### 3.3/ MODÉLISATION D'UNE CELLULE

L'identification d'un modèle va nous être utile afin de prédire la réponse en tension d'une cellule à un cycle de conduite en fonction des conditions de fonctionnement et d'estimer son état de charge. En d'autres termes, nous pourrions à l'aide de ce modèle, identifier la résistance interne et la capacité réelle d'une cellule, qui pourront servir d'indicateurs quant à son état de santé.

Nous avons pu constater dans le paragraphe précédent que plusieurs grandeurs telles que l'état de charge, la température, la capacité ou encore le courant sont interdépendants. Par conséquent, les modèles peuvent devenir très complexes. Nous ferons donc des hypothèses afin de simplifier au maximum les équations tout en conservant une bonne précision.

Afin de modéliser une cellule, des circuits électriques équivalents (CEE) ou des modèles électrochimiques peuvent être utilisés. Les CEE proposent des structures simples tandis que les modèles électrochimiques sont plutôt utilisés afin de comprendre les phénomènes électrochimiques. Ils nécessitent donc des paramètres physico-chimiques en entrée ce qui augmente particulièrement la complexité et les temps de calcul [Park et al., 2010][Mastali Majdabadi et al., 2015][Li et al., 2014a].

La contribution majeure de cette étude est de proposer une méthode rapide et simple de modélisation d'une cellule  $\text{LiFePO}_4$  en utilisant seulement des données d'usage réel issues de l'instrumentation en ligne d'un véhicule durant un cycle de conduite. Les caractérisations servent de référence et permettent d'établir les équations ainsi que les relations interdépendantes entre les paramètres. Elles ne sont pas utilisées afin d'identifier les paramètres du modèle. L'utilisation d'un circuit électrique équivalent a donc été préférée.

Dans un premier temps, la structure du circuit électrique équivalent ainsi que ses équations associées sont détaillées. Dans un second temps, la méthode utilisée afin d'identifier les paramètres du modèle est présentée. Dans un troisième temps, les résultats sont illustrés et le modèle validé.

#### 3.3.1/ STRUCTURE DU MODÈLE ÉLECTRIQUE ÉQUIVALENT

Les circuits électriques équivalents sont très communément utilisés afin de reproduire la réponse temporelle en tension d'une batterie. Plusieurs structures peuvent être trouvées dans la littérature mais une des plus communes est celle illustrée par la FIGURE 3.13 [Jiang et al., 2017, Liaw et al., 2005, Chaoui et al., 2017, Lievre et al., 2016]. Cette structure simple permet de reproduire la réponse en tension transitoire d'une batterie en ajoutant des circuits R//C. Ces derniers sont utilisés afin de représenter les phénomènes liés aux effets de transfert de charge, de double couche, de diffusion ainsi que ceux de relaxation. Leurs constantes de temps ( $\tau_i$ ) seront donc différentes afin de reproduire des réponses transitoires sur des échelles de temps plus ou moins longues. Le nombre de circuits R//C dépendra de la précision souhaitée, de l'application assimilée et des limites en temps de calcul. Dans la littérature, des modèles peuvent être trouvés avec un seul circuit R//C comme dans [Tian et al., 2009, Dubarry et al., 2007], avec deux circuits R//C [Shen et al., 2018, Zhang et al., 2010], ou encore avec trois circuits R//C comme

présenté dans [Kroeze et al., 2008],[Hu et al., 2011].

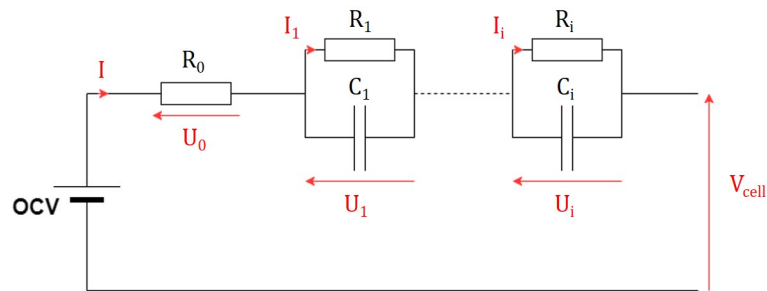


FIGURE 3.13 – Circuit électrique équivalent utilisé pour cette étude

Dans cette étude, le circuit équivalent intègre trois circuits R//C afin d'obtenir une meilleure précision. Théoriquement une infinité de circuits R//C est nécessaire afin de reproduire une réponse en tension mais en pratique augmenter le nombre de circuits R//C augmente drastiquement les temps de calcul. Ici trois circuits R//C sont utilisés pour représenter les effets de transferts de charges, de double couche, de diffusion ainsi que les phénomènes de relaxation :

- Une résistance série  $R_0$  représente les pertes ohmiques liées à la nature physique des électrodes et de l'électrolyte,
- un premier circuit R//C représente les effets de capacité de double couche ainsi que les phénomènes de transferts de charges. La constante de temps est la plus faible du modèle,
- deux circuits R//C afin de représenter les phénomènes de diffusion et de relaxation. Les constantes de temps sont plus longues.

Les contributions des paramètres lors d'une réponse à un échelon de courant peuvent être distinguées comme illustrées sur la FIGURE 3.14.

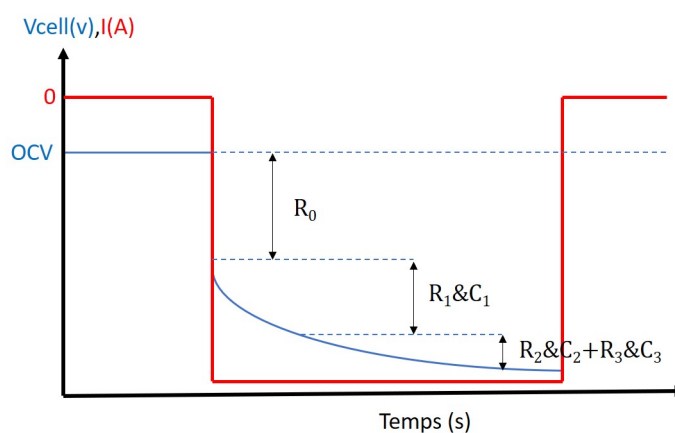


FIGURE 3.14 – Contributions des circuits R//C sur la tension lors d'un échelon de courant

Nous avons pu constater lors des caractérisations que la chute de tension rapide (due à  $R_0$ ) ainsi que la chute de tension plus lente (due à  $\sum R_i$ ) suite à un échelon de courant,

variaient en fonction de la température et du SOC (cf. FIGURE 3.12). Les constantes de temps des phénomènes transitoires varient également en fonction de la température et du SOC. La FIGURE 3.15 met en évidence les variations des chutes de tension selon la température. Il peut être vérifié sur cette figure que la résistance  $R_0$  augmente de plus en plus lorsque la température diminue tout comme la somme des résistances  $\Sigma R_i$ . Par conséquent les paramètres du modèle sont choisis variables en fonction des conditions de fonctionnement. Toutefois, afin de simplifier l'identification, seulement les éléments résistifs seront considérés variables. Les éléments capacitifs seront choisis constants. Dans cette étude nous définirons la résistance interne comme étant la somme des éléments résistifs soit  $R_{in} = \Sigma R_i$ .

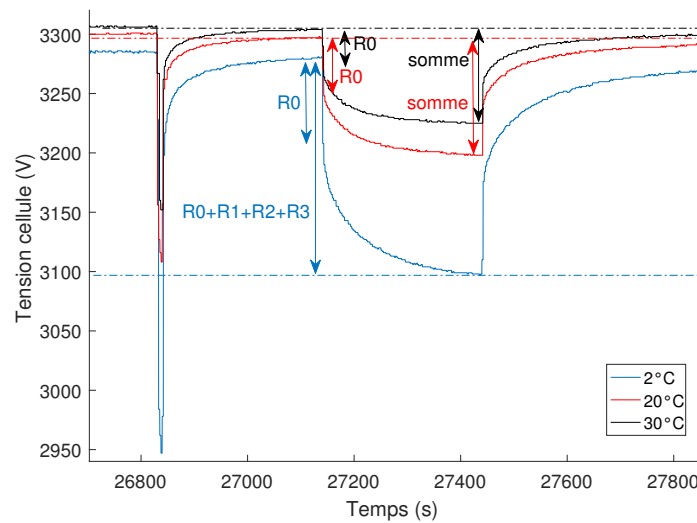


FIGURE 3.15 – Contributions des éléments résistifs lors d'une chute de tension à différentes températures

### 3.3.2/ ÉQUATIONS DU MODÈLE

En appliquant les lois de Kirchhoff à partir de La FIGURE 3.13 nous pouvons déduire les équations du modèle électrique suivantes :

$$V_{cell} = OCV - U_0 - U_1 - \dots - U_i \quad (3.1)$$

$$\dot{U}_i = \frac{1}{C_i} \cdot I - \frac{1}{R_i \cdot C_i} \cdot U_i \quad (3.2)$$

La résolution de l'équation différentielle du première ordre (cf. équation 3.2) nous permet d'obtenir l'expression de la réponse en tension temporelle d'un circuit R//C (cf. équation 3.3).  $\Delta t$  étant la période d'acquisition des mesures.

$$U_i(n\Delta t) = U_i((n-1)\Delta t) \cdot e^{\frac{-\Delta t}{R_i \cdot C_i}} + R_i \cdot (1 - e^{\frac{-\Delta t}{R_i \cdot C_i}}) \cdot I(n\Delta t) \quad (3.3)$$

$R_i$  et  $C_i$  sont respectivement les paramètres résistifs et capacitifs du modèle électrique équivalent illustré sur la FIGURE 3.13.

### 3.3.2.1/ DÉPENDANCES LIÉES AUX PARAMÈTRES RÉSISTIFS

Nous avons pu constater lors des caractérisations, que la résistance interne d'une cellule variait selon les conditions de fonctionnement. Plus le SOC diminue plus la résistance augmente. Toutefois, lorsque le SOC est supérieur à 30%, alors il ne semble pas impacter la résistance interne. Cette dépendance a notamment été démontrée par [Wijewardana et al., 2016]. Dans la base de données Mobypost aucune des phases de roulage n'a entraîné un SOC inférieur à cette valeur. Par conséquent, notre modèle ne prendra pas en compte cette dépendance.

Concernant la dépendance à la température, la résistance interne augmente de plus en plus lorsque la température diminue. Cette relation suit une loi d'Arrhenius [Liaw et al., 2003] et a été démontrée dans plusieurs études [Jaguemont et al., 2016a], [Jaguemont et al., 2016b] [Giordano et al., 2018] ou encore dans [Kim et al., 2016] à travers diverses expérimentations. Cette dépendance thermique est intégrée aux résistances  $R_i$  du modèle à travers l'équation (3.4) qui suit une loi d'Arrhenius.

$$R_i = a_i \cdot \exp(b_i \cdot T) + c_i \quad (3.4)$$

$T$  est la température en degré Celsius, et  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  sont des constantes à identifier.

### 3.3.2.2/ DÉPENDANCES DE L'OCV

L'OCV d'une cellule laisse également apparaître des variations liées au SOC et à la température. La dépendance entre l'OCV et le SOC est un fait avéré compte tenu du fonctionnement d'une cellule et visible sur les caractérisations illustrées dans le paragraphe précédent. Une bonne connaissance de cette relation non linéaire est primordiale pour une estimation adaptative du SOC tout au long de l'utilisation de la batterie. La dépendance entre l'OCV et la température, visible lors des caractérisations, a également été mise en évidence à plusieurs reprises dans la littérature [Xing et al., 2014, Damay, 2016, Jaguemont et al., 2016a]. Des lois mathématiques ont été également proposées. [Zeng et al., 2018] utilisent une loi polynomiale d'ordre 5. L'utilisation d'un polynôme d'ordre 5 présente un inconvénient majeur : une faible erreur sur les termes aux puissances élevées entraînera une importante différence sur les résultats, l'identification des paramètres est alors plutôt difficile. [Zhou et al., 2015] et [Shrivastava et al., 2019] proposent une relation similaire à celle proposée dans cette étude mais ne prenant pas en compte l'influence de la température (cf. equation 3.5).

$$OCV(t) = d_0 + \frac{d_1}{SOC(t)} + d_2 \cdot SOC(t) + d_3 \cdot \ln(SOC(t)) + d_4 \cdot \ln(1 - SOC(t)) \quad (3.5)$$

Afin de reproduire au mieux le comportement dynamique d'une cellule quelque soit les conditions de fonctionnement en vue d'estimer le SOC ainsi que le SOH tout au long de la durée de vie, les deux relations doivent être prises en compte par le modèle développé. En d'autres termes une expression de l'OCV en fonction de la température et du SOC doit



être identifiée. Une étude approfondie des courbes de caractérisations a été alors réalisée afin de traduire mathématiquement ces deux relations. La FIGURE 3.16 illustre les trois courbes d'OCV aux trois températures ambiantes différentes ainsi que les expressions mathématiques permettant de reproduire une allure similaire. La contribution majeure de cette étude est de proposer une méthode d'identification de l'OCV basée sur des données d'usage réel seulement. Une connaissance en amont de l'OCV ne sera donc pas nécessaire à la modélisation de la cellule.

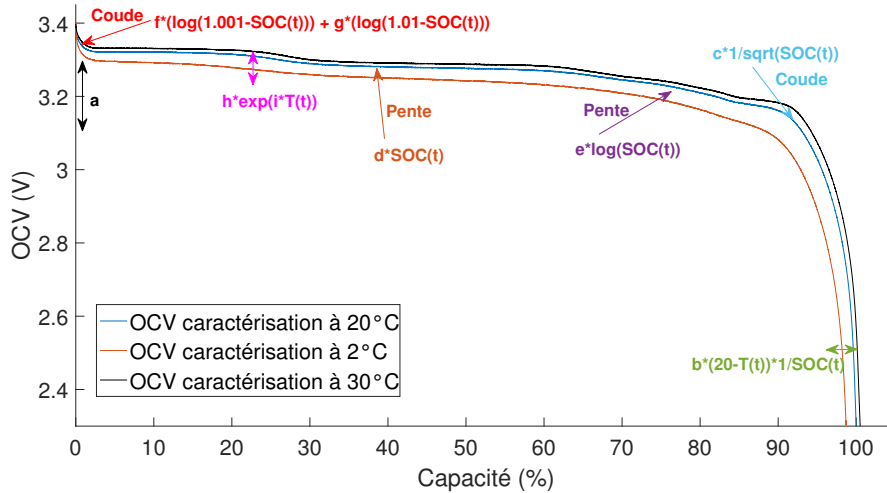


FIGURE 3.16 – Décomposition mathématique d'une courbe d'OCV en fonction de la capacité en %

L'expression de l'OCV (3.6) est le résultat d'un travail d'identification sur chaque partie des courbes. L'objectif dans cette étude est de déterminer les termes mathématiques les plus appropriés pour reproduire l'intégralité de l'allure des courbes obtenue lors des caractérisations tout en prenant en compte les impacts du SOC et de la température. L'identification des paramètres permettra d'ajuster l'allure et les dépendances de l'OCV propre à chaque cellule  $LiFePO_4$ .

$$\begin{aligned}
 OCV(t) = & a + \frac{b \cdot (20 - T(t))}{SOC(t)} + \frac{c}{\sqrt{SOC(t)}} + d \cdot SOC(t) \\
 & + e \cdot \ln(SOC(t)) + f \cdot \ln(1.001 - SOC(t)) \\
 & + g \cdot \ln(1.01 - SOC(t)) + h \cdot \exp(i \cdot T(t))
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

$a, b, c, d, e, f, g, h$  et  $i$  sont des constantes à identifier et  $T$  la température en Celsius.

### 3.3.2.3/ ESTIMATION PRIMAIRE DE L'ÉTAT DE CHARGE

Nous avons pu voir que le SOC était intimement lié à la réponse en tension. Il sera donc une entrée du modèle. Il doit alors être estimé afin de pouvoir identifier les paramètres de ce modèle. Pour cela, nous utilisons dans un premier temps une méthode de "coulomb counting" intégrant une valeur de capacité variable liée à la valeur de la température (cf. equation (3.7)).

$$SOC(t) = SOC(0) - \frac{1}{Q_{batt}(T, I, \text{vieillesse})} \int_0^t I(\tau).d\tau \quad (3.7)$$

avec  $Q_{batt}$ , la capacité réelle de la batterie en Ah.

L'objectif est de déterminer une relation empirique liant la capacité à la température. A l'aide des caractérisations, des données constructeur Valence et des études proposées par [Hussein et al., 2015] [Wu et al., 2010] nous avons pu constater que plus la température diminue plus la capacité diminue. En revanche à plus haute température elle tend à se stabiliser. L'idée est donc d'utiliser les courbes issues des données constructeur Valence afin d'identifier une relation mathématique empirique liant la capacité à la température. Nous émettons ici l'hypothèse que les caractérisations fournies par la documentation correspondent avec les modules considérés dans cette étude (105 Ah à C/2 à 23°C). A l'aide de l'outil "Curve fitting" de la librairie Matlab, nous avons pu constater qu'une relation polynomiale d'ordre 2 présentait des résultats satisfaisants (RMSE = 2.2 Ah). L'expression (3.8) met en évidence cette relation et les coefficients identifiés. La FIGURE 3.17 illustre l'évolution de la capacité en fonction de la température.

$$Q_{batt} = -0.013 \times T^2 + 1.22 \times T + 86.5 \quad (3.8)$$

avec  $T$ , la température en degré Celsius.

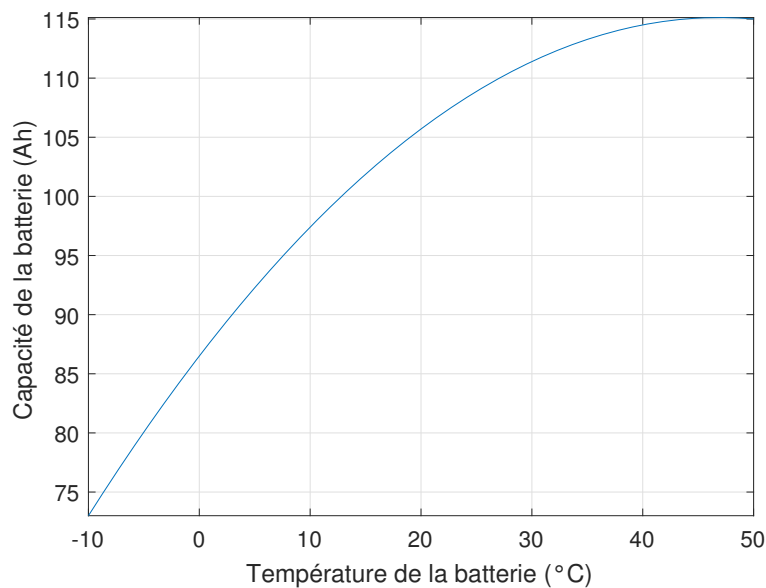


FIGURE 3.17 – Modèle empirique de la capacité en fonction de la température

Afin de valider la méthode proposée, nous l'avons appliqué sur trois cycles de conduite issus de la base de données, réalisés à trois températures différentes. Nous avons ensuite comparé nos estimations avec celles proposées par le BMS (cf. FIGURE 3.18). Les résultats montrent que les estimations proposées par les deux méthodes sont très proches et valident donc notre méthode. Notre estimation s'adapte à la variation de température comme souhaité et sera par conséquent utilisée comme référence afin de modéliser la batterie.

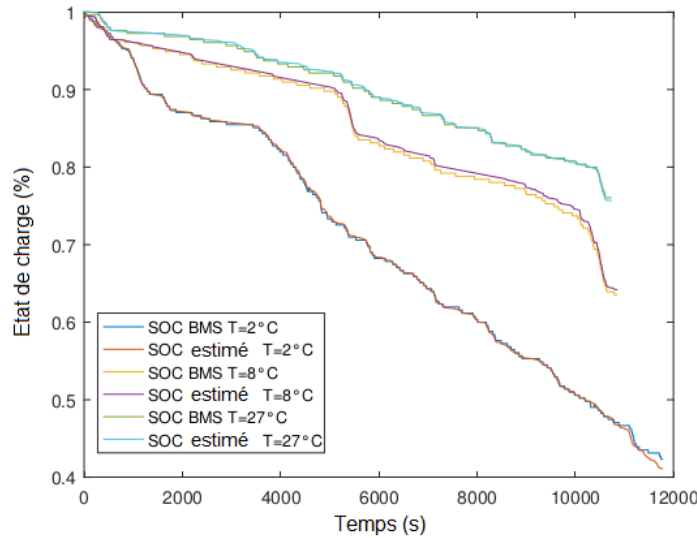


FIGURE 3.18 – Comparaison des estimations d'état de charge à trois températures différentes

### 3.3.3/ MÉTHODE D'IDENTIFICATION DES PARAMÈTRES

L'étape suivante consiste à identifier la valeur des paramètres présents dans les expressions mathématiques décrites précédemment. Le principe est d'identifier le jeu de paramètres qui va nous permettre d'obtenir une tension estimée la plus proche de la tension mesurée. Notre fonction objectif à minimiser est donc l'erreur entre la tension estimée et celle mesurée. Nous utilisons ici l'erreur moyenne quadratique normalisée (NRMSE : Normalized Root Mean Square Error) décrite par l'équation (3.11) :

$$Erreur(n) = V_{cell_{reelle}}(n) - V_{cell_{estimee}}(n) \quad (3.9)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Erreur(n)^2} \quad (3.10)$$

$$NRMSE = \frac{RMSE}{\max(V_{cell_{reelle}}) - \min(V_{cell_{reelle}})} \quad (3.11)$$

avec la RMSE, l'erreur moyenne quadratique (cf. équation 3.10) (en anglais : Root Mean Square Error).

La FIGURE 3.19 illustre le principe de l'identification de paramètres d'un modèle. Les entrées connues, issues de la base de données, sont appliquées à travers le modèle afin d'obtenir une estimation en sortie qui est ici la tension. Cette tension estimée est comparée à la tension réelle mesurée via la quantification de l'erreur (cf. équation 3.11). Cette erreur est la fonction objectif d'un algorithme d'optimisation qui a pour but d'identifier le jeu de paramètres qui la minimise. Une fois le jeu de paramètres identifié, il est figé et le modèle doit être capable de reproduire n'importe quelle réponse en tension quelles que soient les conditions de fonctionnement.

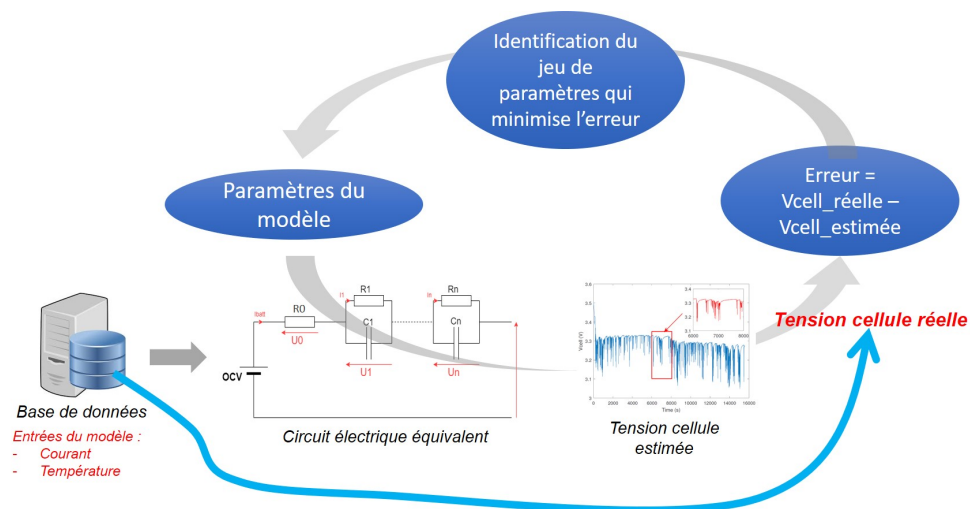


FIGURE 3.19 – Principe de l'identification de paramètres

### 3.3.3.1/ PRINCIPE DE L'OPTIMISATION

Le principe d'optimisation consiste à identifier un jeu de paramètres d'entrée ( $x_n$ ) qui minimise ou maximise une fonction mathématique  $f(x_n)$ . La FIGURE 3.20 illustre ce principe à travers l'évolution d'une fonction mathématique, dans notre cas la NRMSE, en fonction d'un jeu de paramètres, dans notre cas le jeu de paramètres du circuit équivalent. L'objectif de l'algorithme est d'identifier le jeu de paramètres associé au minimum global de la fonction erreur, indiqué en rouge sur la figure. Pour cela l'algorithme ne doit pas rester bloqué dans un minimum local et le considérer comme global.

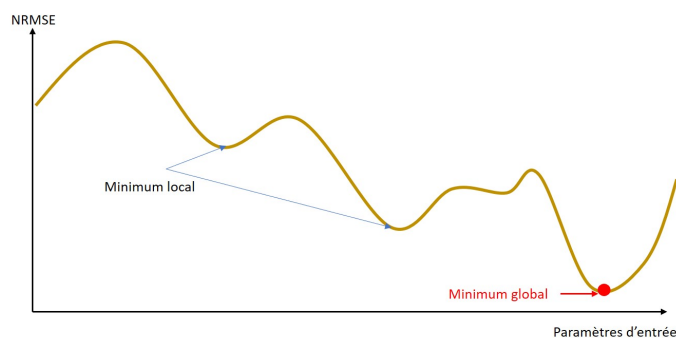


FIGURE 3.20 – Principe de l'optimisation - cas général

La nature est une source majeure d'inspiration lorsqu'il s'agit de proposer des méthodes d'optimisation, tels que le système de colonie de fourmis (ACO) [Dorigo et al., 2006], l'algorithme génétique (GA) [Koza et al., 1997], l'algorithme *Big-Bang Big-Crunch* (BB-BC) [Erol et al., 2006], l'algorithme à essaims particulaires (PSO) [Kennedy, 2010] ou encore le recuit simulé [Kirkpatrick et al., 1983]. Dans cette étude notre choix s'est dirigé vers l'algorithme *Big-Bang Big-Crunch* (BB-BC) qui a donné de bons résultats dans [Morando et al., 2017a]. Toutefois des outils basés sur l'algorithme génétique et sur le

recuit simulé ont également été développés dans ces travaux afin de les comparer au BB-BC. Nous avons pu rapidement constater que les trois algorithmes découlèrent sur des résultats similaires. Le but de ces travaux de thèse est d'utiliser l'optimisation comme un outil et non pas de démontrer quel algorithme est le plus approprié, c'est pourquoi dans ce manuscrit seul BB-BC, qui a été utilisé en majorité et qui est le plus maîtrisé, est présenté.

### 3.3.3.2/ BIG BANG BIG CRUNCH

L'algorithme BB-BC s'inspire des théories de l'évolution de l'univers [Erol et al., 2006],[Morando et al., 2017a]. Cette théorie, basée sur les travaux d'Albert Einstein et sa célèbre relativité générale, explique que la phase d'expansion de l'univers causée par le big bang pourra laisser sa place à une phase de contraction nommée big crunch. Le principe de cet algorithme de type évolutionnaire, illustré par les FIGURES 3.21,3.22,3.23,3.24, se base sur ces deux phases :

- **Étape 1** (cf. FIGURE 3.21) : créer une population de  $N_{pop}$  candidats de manière aléatoire tout en respectant les limites de l'espace de recherche. Un candidat étant un jeu de paramètres. C'est la phase d'expansion.
- **Étape 2** (cf. FIGURE 3.22) : évaluer les performances de chaque candidat en quantifiant l'erreur associée et identifier le meilleur candidat (celui présentant l'erreur la plus faible). Ce candidat est nommé "centre de masse".
- **Étape 3** (cf. FIGURE 3.23) : créer une nouvelle population autour de ce centre de masse afin de réduire l'espace de recherche. C'est la phase de contraction. Une probabilité d'exploration est toutefois conservée afin de s'échapper d'un éventuel minimum local.
- **Étape 4** (cf. FIGURE 3.24) : retour à l'étape 2 tant que les critères d'arrêt n'ont pas été rencontrés. Les critères d'arrêt sont généralement un nombre de génération ou une erreur minimum à atteindre.

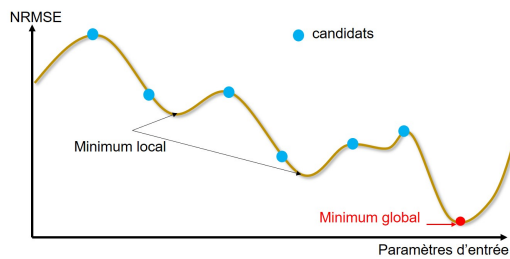


FIGURE 3.21 – BB-BC étape 1

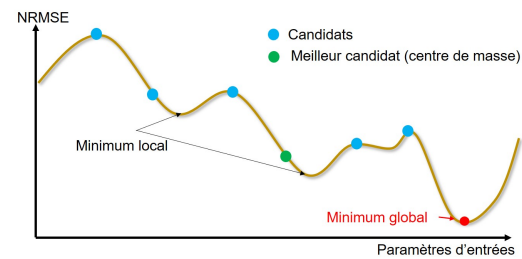


FIGURE 3.22 – BB-BC étape 2

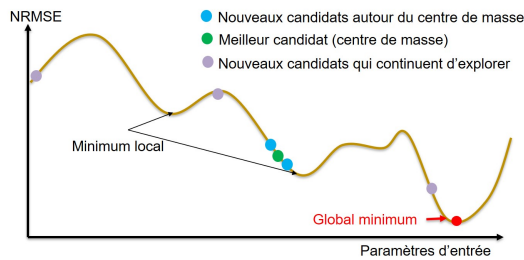


FIGURE 3.23 – BB-BC étape 3

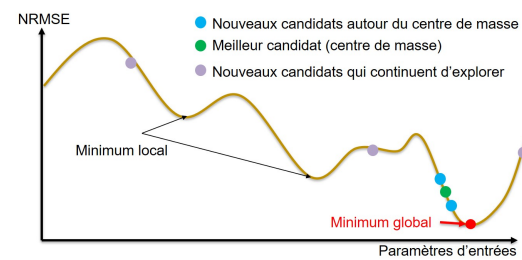


FIGURE 3.24 – BB-BC étape 4

Dans la version de base la réduction de l'espace de recherche est représentée par une fonction inversement proportionnelle au nombre de génération. Cette fonction est décrite par (3.12) :

$$RS_{div}(gen) = \frac{1}{gen} \quad (3.12)$$

Elle réduit drastiquement l'espace de recherche dès les premières générations ce qui facilite la progression vers un minimum local. Il serait donc judicieux de réduire plus lentement l'espace de recherche. C'est ce qui est proposé dans [Morando et al., 2017b] et que nous avons intégré dans cette version du BB-BC. Cette version remplace la fonction linéaire (cf. équation 3.12) par une fonction exponentielle. Elle réduit ainsi l'espace de recherche d'une manière plus lente durant les premières générations afin d'éviter au maximum la progression vers un minimum local. Par ailleurs, la contribution de cette version est d'intégrer une probabilité d'exploration tout au long de la recherche. Grâce à cela, une partie de la population progressera dans la direction du centre de masse, tandis qu'une autre partie de la population explorera l'intégralité de l'espace de recherche en vue de découvrir une erreur plus faible que celle proposée par le centre de masse.

Il est important de préciser que cet algorithme est un algorithme stochastique, par conséquent il n'est pas garanti d'atteindre un minimum global. Afin d'être certain d'atteindre ce minimum global, un nombre de générations infini serait nécessaire. Dans cette étude, ce qui est recherché est un jeu de paramètres qui permet de reproduire la réponse en tension d'une cellule de batterie avec une bonne précision. L'un des objectifs étant aussi de conserver un temps de calcul court afin d'être en mesure d'implanter l'outil sur un micro contrôleur. Des concessions entre précision et temps de calcul sont donc nécessaires. Par conséquent, se rapprocher au maximum du minimum global en augmentant le

nombre de générations n'est peut être pas judicieux puisque la différence sur les résultats est infime alors que les temps de calcul peuvent devenir très conséquents.

Dans notre cas la recherche est stoppée lorsque la réduction de la NRMSE se situe en dessous de 0.0003 durant 20 générations. L'algorithme progresse dans la direction d'un nouvel extremum durant 20 générations tant qu'un autre extremum n'a pas été découvert. Si un autre extremum est découvert, alors l'algorithme progresse à nouveau durant 20 générations dans cette direction. 20 générations sont jugées nécessaires dans cette étude afin que la différence sur les résultats soit négligeable. Un exemple est proposé par la FIGURE 3.25 avec "Epoch" étant le nombre de générations. Cette méthode permet un bon compromis entre temps de calcul et performance.

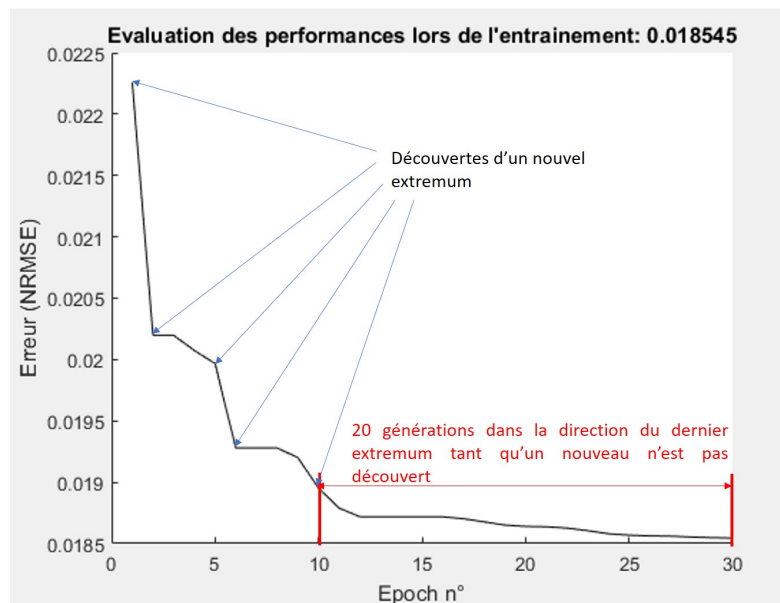


FIGURE 3.25 – Exemple d'une évolution de l'erreur durant une phase d'identification de paramètres

A chaque génération une population d'individus est donc créée, soit autour du centre de masse, soit sur l'intégralité de l'espace de recherche. Le nombre d'individus  $N_{pop}$  est une valeur à définir également afin d'avoir un bon compromis entre temps de calcul et performance. En effet plus la population est grande plus la probabilité de découvrir un nouvel extremum est importante puisque plus d'individus vont participer à la recherche. Toutefois plus la population est grande plus les temps de calcul sont conséquents. Pour notre cas, nous fixons la population à 800 individus.

### 3.3.3.3/ DÉFINITION DE L'ESPACE DE RECHERCHE

Une définition intelligente de l'espace de recherche est un atout majeur quant à la recherche continue d'une amélioration des performances. En effet, imposer des limites intelligentes va interdire à l'algorithme d'explorer des zones dans lesquelles les jeux de paramètres seront totalement incohérents. En d'autres termes, explorer une zone où les paramètres découleront sur une valeur de résistance interne négative ou de plusieurs milliers d'ohms n'a aucun sens pour une cellule  $LiFePO_4$ . Cela aurait pour conséquence

une augmentation du temps de calcul mais aussi des risques que l'algorithme ne progresse jamais dans la direction du minimum global si le nombre de génération n'est pas colossale.

Il est donc primordial de fixer des limites aux paramètres à identifier afin d'augmenter la rapidité et les probabilités de convergence vers le minimum global. Les limites sont donc fixées afin que :

- La valeur de l'OCV respecte la technologie *LiFePO4* et les caractérisations.
- La valeur de la résistance interne soit de l'ordre des mOhms.
- Les valeurs des capacités respectent trois constantes de temps ( $\tau$ ) différentes :
  - Une constante de temps de quelques secondes pour reproduire les effets de transfert de charge et de double couche.
  - Une constante de temps de quelques dizaines de secondes pour reproduire les phénomènes de diffusion.
  - Une constante de temps de quelques minutes pour reproduire les phénomènes de diffusion et les premiers phénomènes de relaxation.

#### 3.3.4/ APPLICATION ET RÉSULTATS

Comme il a été mentionné, le modèle doit prendre en compte les dépendances thermiques. Les paramètres des équations doivent donc être identifiés en conséquence afin que le modèle soit fidèle à la réalité sur toute la gamme de température. La phase d'identification qui n'est ni plus ni moins qu'une phase d'apprentissage, doit donc faire intervenir ces dépendances sur l'intégralité de la gamme de température. Quatre cycles de conduite ont alors été choisis et concaténés pour que la température en entrée varie de 0.5°C à 28°C. Également, à l'aide des données de recharge, nous avons pu vérifier que les recharges qui précèdent ces quatre cycles de conduites ont été complètes. Par conséquent, les SOC initiaux sont considérés à 100%.

Nous avons à présent tous les éléments en main pour identifier les paramètres. Les résultats sont illustrés par les FIGURES 3.27 et 3.28 qui comparent les réponses en tension estimées et mesurées associées aux profils de courant des quatre cycles de conduites (cf. FIGURE 3.26). L'erreur NRMSE est ici  $NRMSE = 0.0165$  ce qui est très satisfaisant. Le processus d'identification dure cinq minutes environ.

Nous pouvons directement constater sur la FIGURE 3.27 que le modèle est fidèle aux dépendances thermiques puisque le niveau de l'OCV et les chutes de tension s'ajustent en fonction de la température.



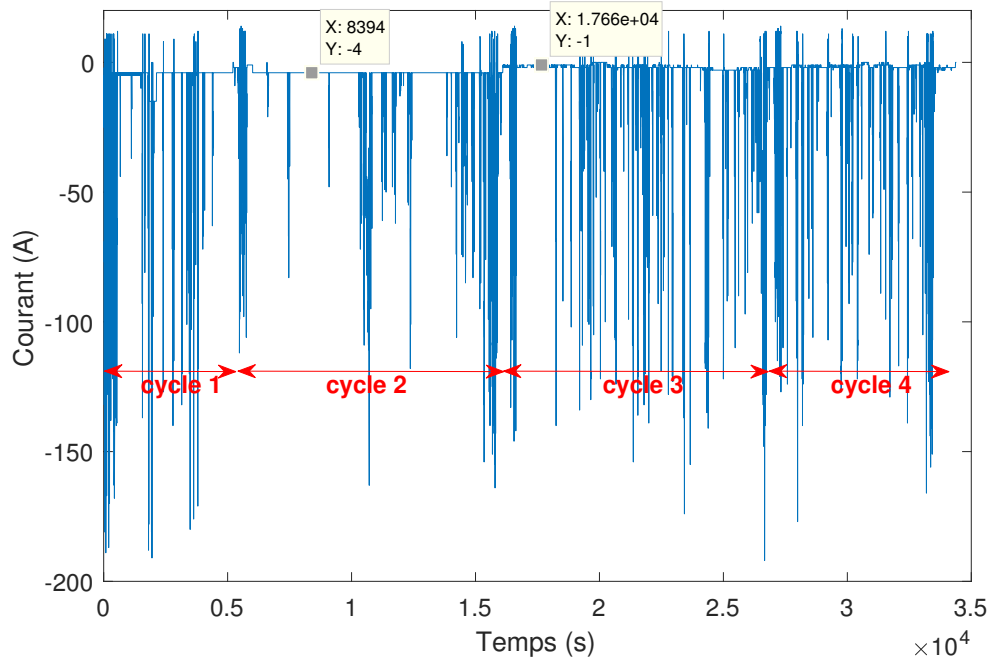


FIGURE 3.26 – Profil de courant des cycles de conduite utilisés pour l'identification des paramètres

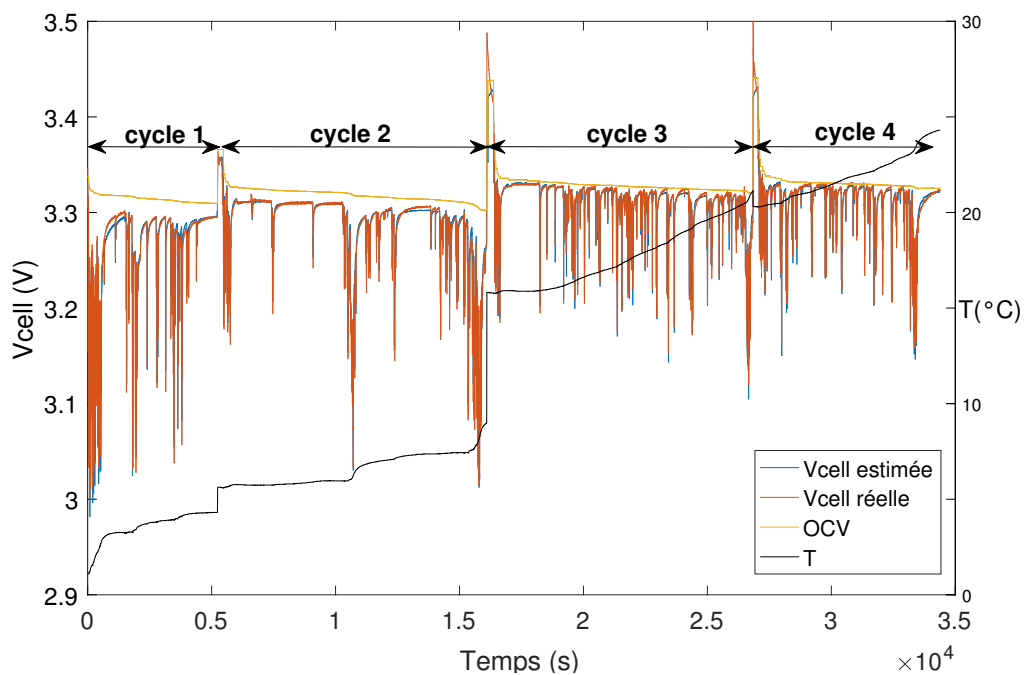


FIGURE 3.27 – Comparaison entre la tension estimée et la tension mesurée pour les 4 cycles de conduites utilisés pour l'identification des paramètres

L'agrandissement de la FIGURE 3.27 proposé sur la FIGURE 3.28 nous permet de constater que les réponses en tension sur le court terme sont également bien respectées.

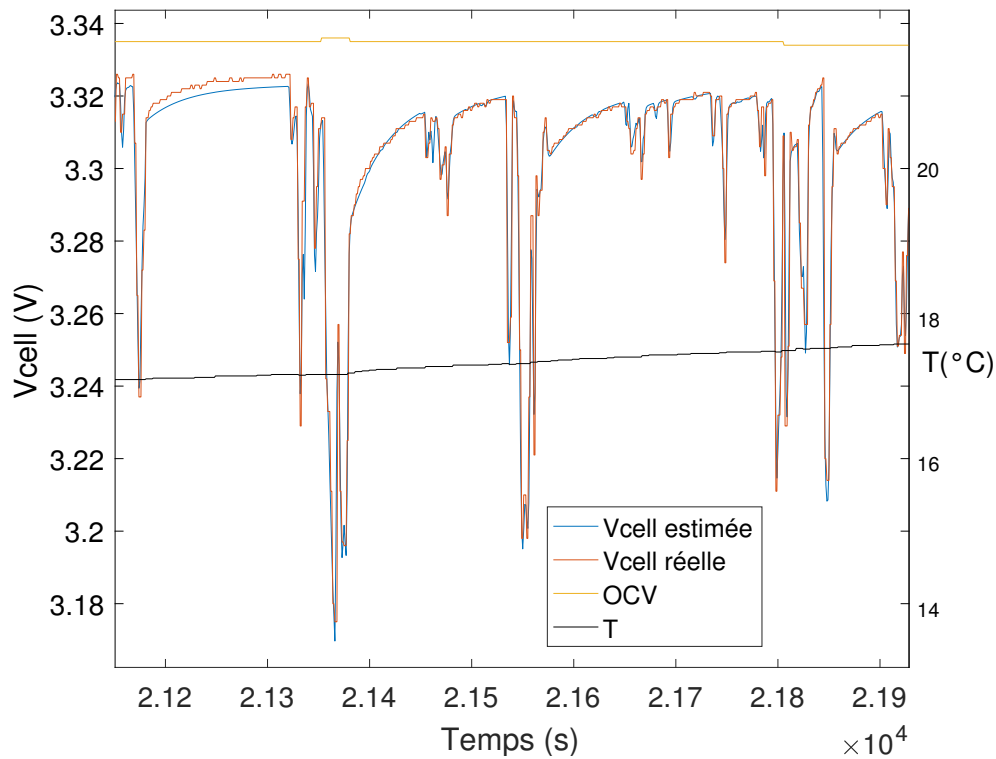


FIGURE 3.28 – Agrandissement de la FIGURE 3.27

La TABLE 3.1 dresse les valeurs des paramètres liés à l'OCV, les valeurs des trois éléments capacitifs du modèle ainsi que la valeur moyenne des trois constantes de temps associées aux trois circuits R//C. Ces constantes de temps varient selon la température. Nous obtenons une première constante de temps de 1 seconde afin de reproduire les réponses en tension à court terme associées aux phénomènes de transfert de charge ainsi qu'aux effets de double couche. Une seconde constante de temps de 40 secondes et une troisième de 409 secondes, toutes deux destinées à reproduire les réponses en tension à moyen et long terme associées aux phénomènes de diffusion et de relaxation. Nous pouvons remarquer sur la FIGURE 3.27 que les réponses en tension sur le long terme ne sont pas toujours fidèles à la réalité. La précision pourrait être améliorée en augmentant le nombre de circuits R//C avec des constantes de temps de plus en plus grandes, de l'ordre de plusieurs heures associées aux phénomènes de relaxation [Li, 2015].

TABLE 3.1 – Paramètres du modèle liés aux éléments capacitifs et à l'OCV

Paramètre	Valeur
$\tau_1$	1.0400 s
$\tau_2$	39.950 s
$\tau_3$	409.500 s
$C_1$	1266 F
$C_2$	47772 F
$C_3$	454800 F
$a$	3.566 V
$b$	$-1.013 \times 10^{-4} \text{ V}^\circ\text{C}^{-1}$
$c$	-0.0700 V
$d$	0.0735 V
$e$	-0.0191 V
$f$	-0.0744 V
$g$	0.0657 V
$h$	-0.0230 V
$i$	$-0.00201 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

La TABLE 3.2 dresse les valeurs des paramètres liés aux éléments résistifs du modèle. La FIGURE 3.29 illustre l'évolution de la résistance interne de la batterie en fonction de la température. La résistance interne étant considérée, dans cette étude, comme étant la somme des 4 éléments résistifs du modèle. Ce paramètre est un indicateur de SOH. Son évolution tout au long de la durée de vie de la batterie permet de quantifier les dégradations irréversibles dues au vieillissement en isolant la contribution de la température.

TABLE 3.2 – Paramètres liés aux éléments résistifs

Résistance	$a_i(m\Omega)$	$b_i(^\circ\text{C}^{-1})$	$c_i(m\Omega)$
$R_0$	0.407	-0.067	0.145
$R_1$	0.678	-0.058	0.305
$R_2$	0.889	-0.040	0.186
$R_3$	1.100	-0.140	0.427

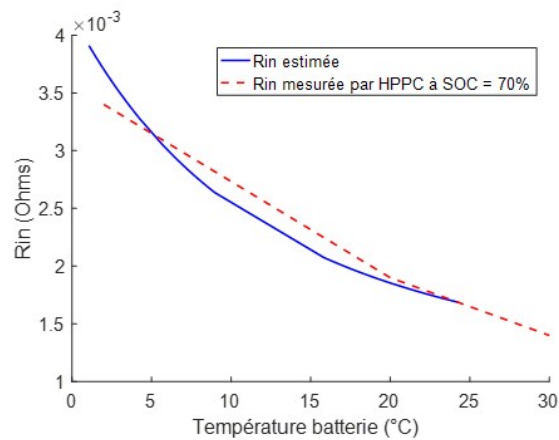


FIGURE 3.29 – Évolution de la résistance interne estimée en fonction de la température et comparée aux caractérisations

L'évolution de la résistance interne présentée reflète les constatations faites durant la campagne de caractérisations. On retrouve ici l'évolution constatée lors des cycles HPPC. Plus la température diminue, plus la résistance augmente et tend à se stabiliser lorsque la température augmente.

La FIGURE 3.30 illustre la comparaison entre les courbes d'OCV estimées et les courbes d'OCV issues des caractérisations. Nous pouvons constater que la méthode de modélisation proposée permet d'identifier l'évolution de l'OCV de manière satisfaisante tout en se basant seulement sur des données d'usage réel. L'OCV s'ajuste parfaitement à la température. Grâce à cette méthode l'OCV peut être identifiée sans avoir recours à des caractérisations en amont.

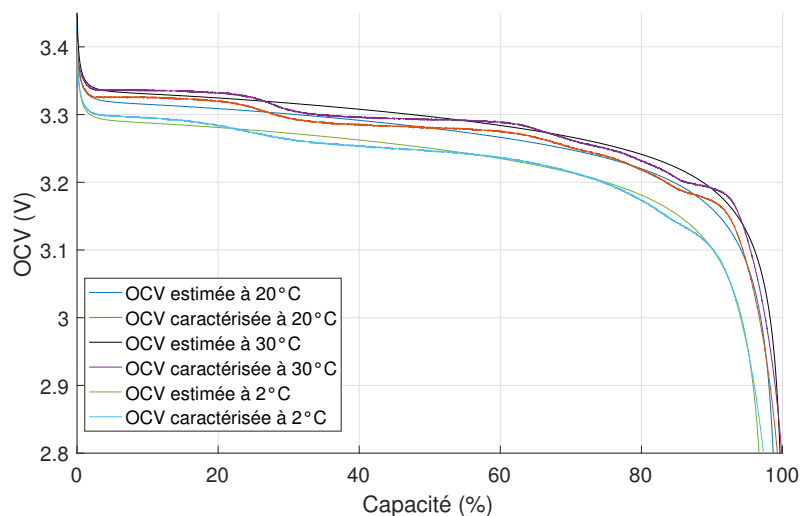


FIGURE 3.30 – Comparaison entre les OCVs estimées et les OCVs issues des caractérisations

### 3.3.5/ VALIDATION DU MODÈLE

L'intérêt d'un tel modèle, outre l'étude de l'évolution des paramètres, est de prédire la réponse en tension quelques soient le cycle de conduite et les conditions de fonctionnement. Le modèle doit donc être validé en s'assurant qu'il est capable de reproduire un cycle de conduite qui n'a pas été utilisé pour l'identification des paramètres. En d'autres termes, il est obligatoire de s'assurer que le modèle est fidèle à la réalité avec en entrée des données qui n'ont pas servi à l'apprentissage.

La FIGURE 3.31 met en évidence un cycle de conduite pris au hasard dans la base de données et qui n'a pas été utilisé pour identifier les paramètres du modèle et la FIGURE 3.32 compare la réponse en tension estimée avec la réponse en tension mesurée. Durant ce cycle de conduite la température de la cellule varie de 13°C à 17°C. La NRMSE égale à 0.021 est proche de l'erreur quantifiée lors de la phase d'apprentissage et nous permet de vérifier la précision du modèle.

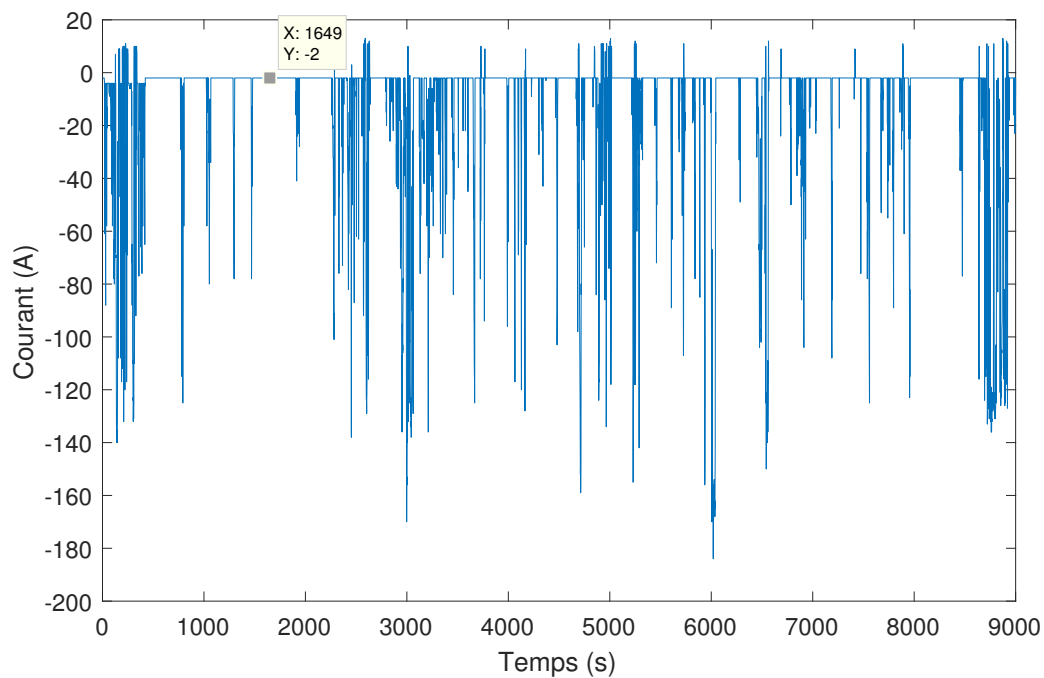


FIGURE 3.31 – Profil de courant d'un cycle de conduite utilisé pour la validation du modèle

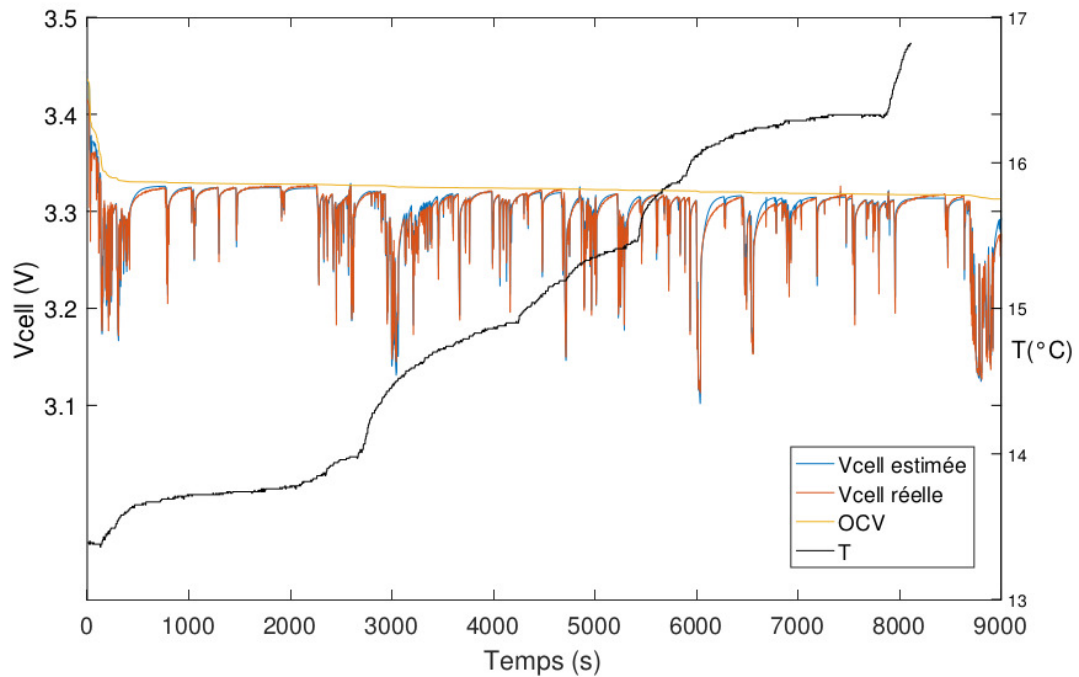


FIGURE 3.32 – Réponse en tension d'un cycle de conduite utilisé pour la validation du modèle

La FIGURE 3.33 propose un agrandissement de la FIGURE 3.32 afin d'observer les réponses en tension plus en détail. Nous pouvons remarquer que le modèle est fidèle à la réalité bien que quelques petites imprécisions apparaissent. Les imprécisions sur les phénomènes lents de relaxations sont dues à un nombre insuffisant de circuits R//C. Les imprécisions sur les réponses rapides en tension sont dues à l'acquisition du BMS. En effet, la fréquence d'acquisition de la tension peut différer de la fréquence d'acquisition du courant. Ainsi, il n'est pas rare d'identifier des sollicitations en courant dont les réponses en tension associées n'ont pas été mesurées. C'est le cas à 4180 secondes : le modèle reproduit la réponse en tension estimée à l'échelon de courant mesuré alors que cette dernière n'a pas été mesurée.

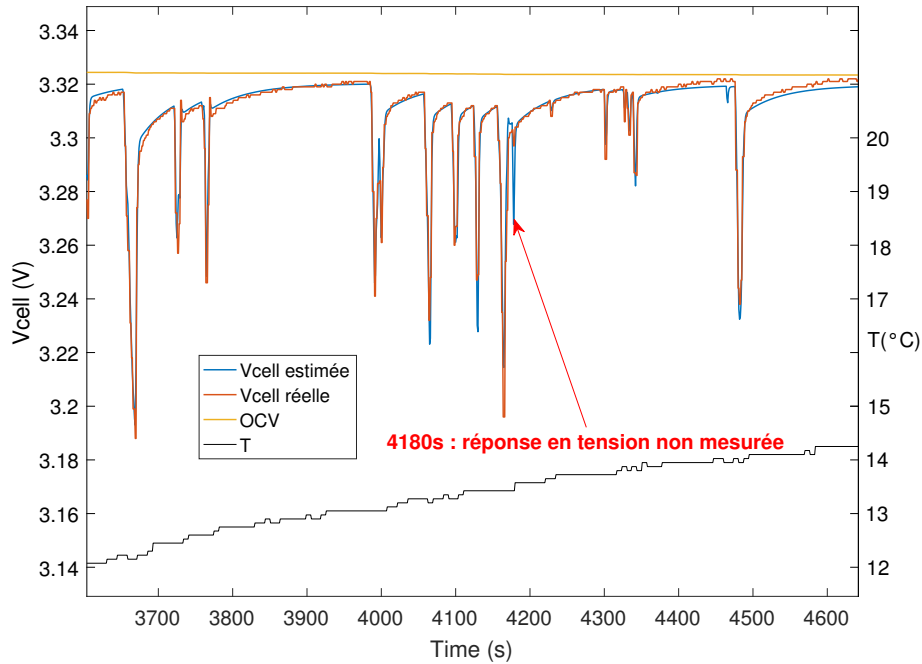


FIGURE 3.33 – Zoom sur la réponse en tension du cycle de conduite utilisé pour la validation du modèle

### 3.4/ ESTIMATION DE L'ÉTAT DE CHARGE

Outre le fait de rassurer l'utilisateur de véhicule électrique, une bonne estimation de l'état de charge tout au long de son utilisation est primordiale afin d'optimiser la gestion de l'énergie ainsi que la durée de vie des batteries. Une bonne estimation est d'autant plus critique pour les technologies Li-ion, qu'une charge ou une décharge mal maîtrisée peut conduire à la destruction du composant. Par ailleurs, la capacité de la batterie est impactée de manière significative par plusieurs facteurs tels que la température, le niveau de courant ou encore le vieillissement. L'estimation de l'état de charge doit donc s'adapter à ces facteurs influents et à cette variation de la capacité. Il est également important de prendre en compte l'influence de cet état de charge sur le comportement dynamique de la batterie.

Généralement on définit l'état de charge (SOC) par la différence entre le SOC initial et le rapport de la charge délivrée par la batterie sur la capacité en Ah théoriquement disponible sous les conditions de fonctionnement actuelles [Yang et al., 2017][Shehab El Din et al., 2016]. Cette relation s'écrit comme dans l'équation (3.13), avec  $I$  le courant fourni et  $T$  la température de fonctionnement de la batterie.

$$SOC(t) = SOC(0) - \int_0^t \frac{I(\tau)}{Q_{batt}(T, I, \text{vieillissement})} d\tau \quad (3.13)$$

$Q_{batt}$  est la capacité réelle et non la capacité initiale annoncée par le constructeur.

### 3.4.1/ COMPTEUR COULOMÉTRIQUE

L'estimation de l'état de charge par comptage coulométrique est la méthode la plus simple à mettre en place. Toutefois elle présente trois contraintes majeures :

- Il est indispensable de connaître la valeur initiale sans quoi une mauvaise initialisation peut entraîner un décalage quant à l'estimation.
- La présence d'une intégration peut entraîner une accumulation de l'erreur. Le courant  $I(t)$  étant une grandeur physique mesurée, si le capteur présente une légère imprécision alors une intégration de cette erreur peut engendrer une forte divergence de l'estimation.
- Nous avons pu voir précédemment qu'il est possible d'identifier une relation entre la capacité et la température. Malgré tout, cette méthode ne prend pas en compte la chute de capacité due au vieillissement et est donc cohérente seulement en début de vie.

Cette méthode peut toutefois servir de référence comme nous l'avons utilisée afin de modéliser la cellule ou en laboratoire lors d'une phase de recharge ou de décharge complète.

### 3.4.2/ FILTRE DE KALMAN

Le filtre de Kalman est un algorithme très répandu entre autres dans le domaine des batteries afin d'estimer l'état de charge [Shen et al., 2018][Yu et al., 2013][Zhou et al., 2015][Watrin et al., 2012]. Ce filtre compare des valeurs estimées par un modèle numérique à des valeurs mesurées sur le système réel, puis s'ajuste automatiquement afin de changer les variables d'état du modèle en vue d'obtenir une valeur estimée en sortie du modèle la plus proche de la réalité. Cet outil provient de la science de l'automatique et est très largement détaillé dans la littérature [Plett, 2004a][Plett, 2004b] c'est pourquoi ce manuscrit ne s'attardera pas sur une description profonde.

#### 3.4.2.1/ PRINCIPE DU FILTRE

Les filtres de Kalman permettent d'estimer l'état d'un système qui ne peut être mesuré directement, ce qui est le cas pour l'état de charge d'une batterie. Ce filtre est un algorithme récursif qui combine un modèle numérique afin d'estimer des grandeurs non mesurables et des mesures directes afin de corriger l'estimation et fournir une sortie estimée la plus proche de cette valeur mesurée. Ce principe est illustré par la FIGURE 3.34. L'algorithme peut être généralement distingué en deux parties : une phase de prédiction, suivie d'une phase de correction. La première phase de prédiction consiste à prédire les états actuels  $\hat{x}$  à partir de ceux estimés à l'instant précédent. Le filtre réalise également une estimation de la matrice de covariance de l'erreur  $P_k^-$  à partir de l'erreur en sortie du modèle. La seconde phase de correction consiste à corriger les états prédits et à mettre à jour cette matrice de covariance qui sert au calcul du gain de correction  $K$ .



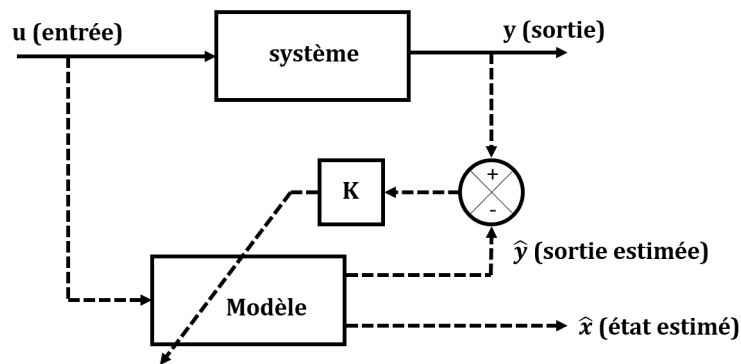


FIGURE 3.34 – Principe du filtre de Kalman

Ce filtre utilise donc un modèle afin de reproduire au mieux la grandeur mesurée  $y$  en réponse à une entrée  $u$ . L'estimation  $\hat{y}$  en sortie du modèle est une réponse aux entrées mais également aux grandeurs d'état estimées  $\hat{x}$ . La différence entre la valeur mesurée et la valeur estimée ( $y - \hat{y}$ ) est définie comme l'erreur et permet de calculer le gain de Kalman  $K$  qui ajuste les grandeurs d'état afin de diminuer cette erreur. Ce gain  $K$  est calculé à chaque itération en fonction de la matrice de covariance. Il existe plusieurs déclinaisons de filtre de Kalman comme mentionné dans le chapitre 2. Dans cette étude nous utiliserons un filtre de Kalman étendu par conséquent seulement le filtre de base et ce filtre étendu sont présentés.

### 3.4.2.2/ FILTRE DE KALMAN DISCRET

Le filtre de Kalman de base s'applique à un système linéaire discrétisé. Il est basé sur deux fonctions :

- Une équation d'état, décrite par l'équation (3.14), qui réalise le lien entre l'état précédent de la sortie ( $x_{k-1}$ ) et l'état actuel :

$$x_k = A \cdot x_{k-1} + B \cdot u_{k-1} + w_k \quad (3.14)$$

- Une équation d'observation, décrite par l'équation (3.15), qui réalise le lien entre l'observation  $y_k$  et l'état du modèle  $x_k$ .

$$y_k = C \cdot x_k + D \cdot u_k + v_k \quad (3.15)$$

$u_k$  est défini comme étant la mesure,  $v_k$  et  $w_k$  sont définis comme étant les bruits de "process".

La phase de prédiction est régie par les deux équations (3.16) et (3.17). Elle consiste à prédire les états actuels  $\hat{x}_-$  à partir de ceux estimés à l'instant précédent, de la mesure et des matrices A,B,C et D qui décrivent le modèle. Le filtre estime également la covariance de l'erreur  $P_k^-$  à partir du comportement du modèle et de la matrice de covariance de bruit de données  $Q$ .

Prédiction de la variable d'état :

$$\hat{x}_- = F_k \cdot \hat{x}_{k-1} + B_k \cdot u_{k-1} \quad (3.16)$$

Prédiction de la matrice de covariance :

$$P_k^- = A_k \cdot P_k \cdot A_k^T + Q \quad (3.17)$$

$A_k$  est la matrice de transition qui relie l'état précédent à l'état actuel et  $Q$  la matrice de covariance du bruit de données.

La seconde phase, appelée phase de correction corrige les états prédits et met à jour les matrices de covariance qui servent au calcul du gain de correction  $K$ . Cette phase est régie par les équations ci-dessous. La matrice de covariance de l'innovation  $S$  est calculée à chaque itération à partir de la matrice  $P_k^-$ , et de la matrice de covariance sur le bruit de mesure  $R$  qui représente l'espérance attendue sur le bruit de mesure. Le gain de Kalman ( $K$ ) est calculé en fonction des matrices de covariance et permet de réaliser la correction des états  $\hat{x}$  en fonction des états prédits et des mesures. Finalement la matrice d'estimation de la covariance de l'erreur  $P_k$  est mise à jour afin d'être intégrée lors de l'itération suivante. Elle est définie par  $P_k^-$  lorsqu'elle est prédite et par  $P_k$  lorsqu'elle est corrigée.

Mise à jour de la covariance de l'innovation :

$$S_k = C_k \cdot P_k^- \cdot C_k^T + R_k \quad (3.18)$$

Mise à jour du gain de Kalman :

$$K_k = P_k^- \cdot C_k^T \cdot S_k^{-1} \quad (3.19)$$

Mise à jour des états :

$$\hat{x}_k = \hat{x}_k^- + K_k \cdot (y_k - \hat{y}_k) \quad (3.20)$$

Mise à jour de la covariance d'erreur :

$$P_k = (I - K_k \cdot C_k) \cdot P_k^- \quad (3.21)$$

$C_k$  est la matrice de sortie qui relie l'état  $x_k$  à la mesure.

Ce filtre de Kalman basique ne s'applique qu'à un système linéaire ce qui n'est pas le cas d'une batterie. Afin d'estimer l'état de charge nous allons donc utiliser une déclinaison nommée "Filtre de Kalman étendu"

### 3.4.2.3/ FILTRE DE KALMAN ÉTENDU

Le filtre de Kalman étendu est une extension du filtre basique qui permet l'application à des systèmes non linéaires en linéarisant les équations d'état autour du point de fonctionnement. Cette linéarisation est réalisée par le calcul des Jacobiennes  $F$  et  $H$  à chaque itération qui remplace les matrices  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$ .

Les équations d'états sont à présent régies par les relations suivantes :

$$x_k = f(x_{k-1}, u_{k-1}) + w_k \quad (3.22)$$

$$y_k = h(x_k, u_k) + v_k \quad (3.23)$$

La phase de prédiction est régie par les deux équations (3.24) et (3.25) :

Prédiction de la variable d'état :

$$\widehat{x}_k^- = f(\widehat{x}_{k-1}, u_{k-1}) \quad (3.24)$$

Prédiction de la matrice de covariance :

$$P_k^- = F_k \cdot P_{k-1} \cdot F_k^T + Q_k \quad (3.25)$$

F et G sont les expressions des jacobiniennes respectivement définies par l'équation (3.26) et l'équation (3.27) :

$$F = \left. \frac{\partial f(x_k, u_k)}{\partial x_k} \right|_{\widehat{x}_{k-1}} \quad (3.26)$$

$$H = \left. \frac{\partial h(x_k, u_k)}{\partial x_k} \right|_{\widehat{x}_k} \quad (3.27)$$

Ainsi la phase de correction devient :

Mise à jour de la covariance de l'innovation :

$$S_k = H_k \cdot P_k^- \cdot H_k^T + R_k \quad (3.28)$$

Mise à jour du gain de Kalman :

$$K_k = P_k^- \cdot H_k^T \cdot S_k^{-1} \quad (3.29)$$

Estimation de la variable d'état et correction de la prédiction :

$$\widehat{x}_k = \widehat{x}_k^- + K_k \cdot (y_k - \widehat{y}_k) \quad (3.30)$$

Mise à jour de la covariance d'erreur :

$$P_k = (I - K_k \cdot H_k) \cdot P_k^- \quad (3.31)$$

### 3.4.3/ APPLICATION POUR L'ESTIMATION DU SOC

Nous avons à présent tous les éléments afin d'appliquer l'EKF et estimer l'état de charge d'une cellule. Dans un premier temps, l'expression temporelle du SOC 3.7 doit être transformée en forme discrète. L'expression (3.7) devient alors (3.32).

$$SOC_k = SOC_{k-1} - I_k \cdot \frac{\Delta t}{Q_{batt}} \quad (3.32)$$

L'équation d'état  $f(x_k, u_k)$  (3.22) et l'équation de mesure  $h(x_k, u_k)$  (3.23) peuvent à présent être exprimées respectivement comme dans l'équation (3.33) et l'équation (3.34)

$$f(x_k, u_k) = \begin{bmatrix} SOC_k \\ U_{1k} \\ U_{2k} \\ U_{3k} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} SOC_{k-1} - I_k \cdot \frac{\Delta t}{Q_{batt}} \\ U_{1k-1} \cdot e^{-\frac{\Delta t}{R_1 \cdot C_1}} + R_1 \cdot (1 - e^{-\frac{\Delta t}{R_1 \cdot C_1}}) \cdot I_k \\ U_{2k-1} \cdot e^{-\frac{\Delta t}{R_2 \cdot C_2}} + R_2 \cdot (1 - e^{-\frac{\Delta t}{R_2 \cdot C_2}}) \cdot I_k \\ U_{3k-1} \cdot e^{-\frac{\Delta t}{R_3 \cdot C_3}} + R_3 \cdot (1 - e^{-\frac{\Delta t}{R_3 \cdot C_3}}) \cdot I_k \end{bmatrix} \quad (3.33)$$

$$h(x_k, u_k) = \begin{bmatrix} OCV_k & -U_{1k} & -U_{2k} & -U_{3k} & -R_{0k} \cdot I_k \end{bmatrix} \quad (3.34)$$

avec le courant de la batterie défini comme le signal d'entrée  $u_k = I_k$ ,  $\Delta_t$  est la période d'échantillonnage et  $Q_{batt}$  est la capacité réelle de la batterie dont la méthode d'estimation sera présentée dans le paragraphe suivant.  $OCV_k$  est décrite par l'expression (3.35) qui est la forme discrétisée de (3.6) :

$$\begin{aligned} OCV_k = a + \frac{b \cdot (20 - T_k)}{SOC_k} + \frac{c}{\text{sqrt}(SOC_k)} + d \cdot SOC_k \\ + e \cdot \ln(SOC_k) + f \cdot \ln(1.001 - SOC_k) \\ + g \cdot \ln(1.01 - SOC_k) + h \cdot \exp(i \cdot T_k) \end{aligned} \quad (3.35)$$

Les matrices Jacobiennes  $F_k$  et  $H_k$  peuvent alors être déterminées et exprimées respectivement par l'équation (3.36) et par l'équation (3.37) :

$$F_k = \frac{\partial f(x_k, u_k)}{\partial x_k} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{\frac{-\Delta t}{R_1 \cdot C_1}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{\frac{-\Delta t}{R_2 \cdot C_2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{\frac{-\Delta t}{R_3 \cdot C_3}} \end{bmatrix} \quad (3.36)$$

$$H_k = \frac{\partial h(x_k, u_k)}{\partial x_k} = \begin{bmatrix} \frac{\partial OCV}{\partial SOC} \\ -1 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix}^T \quad (3.37)$$

Nous procédons ensuite à la mise à jour de la covariance d'innovation  $S_k^-$  puis à la mise à jour du gain de Kalman  $K_k$ . Finalement nous pouvons estimer la tension de sortie  $\widehat{y}_k$  à travers notre modèle et la comparer à la mesure  $y_k$  afin d'estimer la variable d'état "a posteriori"  $\widehat{x}_k$  en corrigeant la prédiction "a priori"  $\widehat{x}_k^-$  (cf. équation 3.38).

$$\widehat{x}_k = \widehat{x}_k^- + K_k \cdot (y_k - \widehat{y}_k) \quad (3.38)$$

L'application de cet outil nous permet d'obtenir les estimations illustrés par les FIGURES 3.35 et 3.36. Nous pouvons constater que les estimations du filtre de Kalman s'adaptent à la différence de température et se rapprochent de celles estimées par le BMS. Également nous pouvons constater que le filtre s'adapte très rapidement si l'état de charge initial est incorrect.

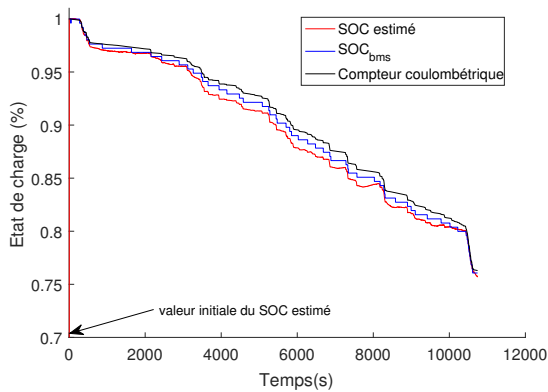


FIGURE 3.35 – Estimation SOC à 20°C

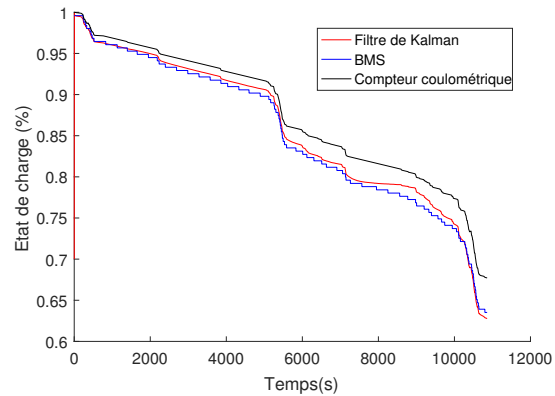


FIGURE 3.36 – Estimation SOC à 5°C

Ces estimations laissent toutefois apparaître quelques imprécisions, notamment sur la FIGURE 3.35 à 7900 secondes lorsque la valeur de l'état de charge remonte sans raison. Également sur la FIGURE 3.36 nous pouvons remarquer qu'autour de 8000 secondes la valeur estimée par le filtre tend à stagner alors qu'un courant est fourni. Théoriquement elle devrait diminuer de manière plus importante que la valeur estimée par le compteur coulométrique puisque nous sommes à basse température. Un travail supplémentaire d'ajustement des matrices de bruit et d'optimisation sur la précision du modèle doit être effectué afin d'améliorer les performances du filtre.

La FIGURE 3.37 illustre l'estimation de l'état de charge avec deux capacités initiales  $Q_{batt}$  différentes. Nous pouvons ainsi confirmer que l'estimation de l'état de charge est indépendante de la connaissance de la capacité réelle de la batterie. Ce point est important puisque grâce à cette méthode il n'est pas nécessaire de connaître en amont la capacité réelle de la batterie.

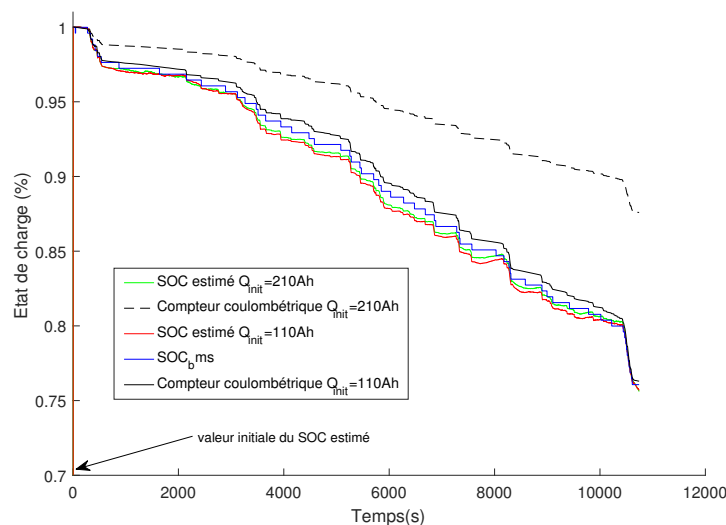


FIGURE 3.37 – Estimation de l'état de charge avec estimation de la capacité

### 3.5/ ÉVOLUTION DE LA CAPACITÉ

Une bonne estimation de l'état de charge peut être utilisée afin de déduire la capacité réelle de la batterie qui varie selon la température et le vieillissement. C'est l'objectif de la méthode proposée dans ce paragraphe dont la finalité est d'estimer un indicateur de SOH d'une cellule de batterie. Dans un premier temps la méthode proposée est présentée puis dans un second temps est appliquée à l'intégralité de la base de données afin d'observer l'évolution de la capacité durant les trois années de roulage.

#### 3.5.1/ ESTIMATION DE LA CAPACITÉ RÉELLE

Le principe de cette méthode est de visualiser une variation de SOC,  $\Delta SOC$  afin de l'associer à une variation de charge électrique  $\Delta Q$  (en C). Ce principe est identique à une décharge complète à courant constant, qui associe le courant fourni à la durée de la décharge lors d'une variation de SOC de 100%. La capacité de la batterie est alors définie par l'expression (3.39).

$$Q_{batt\_estimee} = \frac{\Delta Q}{\Delta SOC} \quad (3.39)$$

Dans ces conditions, il est judicieux de considérer des variations de SOC suffisamment importantes afin de minimiser les erreurs d'estimation. En effet, intervenant au dénominateur de l'expression (3.39) une faible variation de SOC entrainera facilement des oscillations. C'est pourquoi nous considérerons le SOC actuel par rapport au SOC initial, ainsi l'estimation de la capacité deviendra de plus en plus précise tout au long de la phase de roulage.

La méthode est décrite par l'algorithme ci dessous. Tout au long d'une phase de roulage, dont les mesures sont acquises à une période  $\Delta t$ , nous calculons l'intégrale du courant fourni par la batterie  $int$ . A l'aide de cette intégrale  $int$  nous pouvons déterminer la quantité de charge  $\Delta Q$  en (Ah) délivrée par la batterie. La variation de SOC est calculée par la différence entre le SOC actuel et le SOC initial. Finalement à chaque itération nous appliquons l'expression (3.39) afin d'estimer la capacité.

---

#### Algorithm 1 Estimation de la capacité

---

```

while  $k < end$  do
   $int = int + I(k)$ 
   $\Delta Q(k) = int \cdot \Delta t / 3600$ 
   $\Delta SOC(k) = SOC_{depart} - SOC_{actuel}$ 
   $Q_{batt\_estimee}(k) = \frac{\Delta Q(k)}{\Delta SOC(k)}$ 
   $k = k + 1$ 
end while

```

---

La valeur  $Q_{batt\_estimee}$  est alors intégrée dans l'expression (3.32) afin d'estimer conjointement le SOC et la capacité. Grâce à cela, l'estimation de l'état de charge sera optimisée et indépendant de la valeur initiale de la capacité.

La finalité de cette méthode est de fournir une estimation de l'état de charge ainsi qu'une estimation de la capacité de la batterie en utilisant seulement des données d'usage réel. Cela est vérifié par la FIGURE 3.38 qui illustre l'estimation de la capacité de la batterie associée à l'estimation de SOC précédente. Comme attendu cette estimation est de plus en plus précise au fur et à mesure du cycle de conduite puisque la variation de SOC devient de plus en plus importante. L'estimation ici est de 108.9 Ah pour une température de 21 °C ce qui se rapproche de la valeur indiquée par le constructeur : 110 Ah à 23 °C.

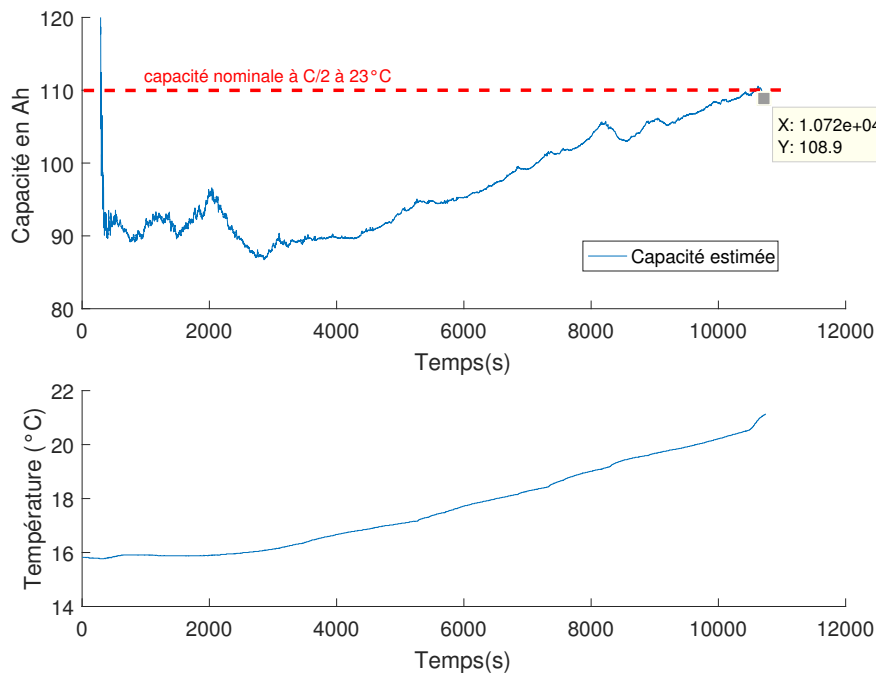


FIGURE 3.38 – Estimation de la capacité lors d'un cycle de conduite

Cette estimation de la capacité pourra être utilisée par la suite afin d'observer son évolution en fonction de la température et du vieillissement sur l'intégralité de la base de données.

### 3.5.2/ ÉVOLUTION DE LA CAPACITÉ DURANT LES PHASES DE ROULAGE

L'étape suivante est d'estimer la capacité des batteries sur l'intégralité des phases de roulage afin d'observer son évolution selon la température et l'énergie totale fournie. L'application de la méthode proposée ci-dessus à l'intégralité des 1500 cycles de conduites présents dans la base de données représente un temps de calcul conséquent. C'est pourquoi, pour la suite de cette étude, nous utilisons et faisons confiance à l'estimation d'état de charge proposée par le BMS. Nous estimons alors la capacité en appliquant l'algorithme "**Algorithm 1**" sur l'intégralité des cycles de conduite de la base de données en remplaçant l'estimation de SOC du filtre de Kalman par l'estimation proposée par le BMS.

Après avoir appliqué l'estimation de la capacité sur l'intégralité des cycles de conduite, nous avons pu déterminer la cartographie illustrée sur la FIGURE 3.39. L'évolution de la

capacité du module 1 de chaque véhicule est représentée en fonction de la température et de la charge totale fournie qui correspond à l'image de l'usure et donc du vieillissement. Cette cartographie vérifie la dépendance de la capacité à la température, elle laisse clairement apparaître une baisse en capacité lorsque la température diminue. Par ailleurs la cartographie montre une légère baisse en capacité avec le vieillissement. Bien que ce phénomène soit flagrant à basse température, il est difficile de tirer des conclusions à plus haute température compte tenu du manque de points, notamment au dessus de 25°C. Cette synthèse nous permet de conclure que les trois années de roulage des 10 véhicules n'ont pas été suffisantes afin que les modules subissent un vieillissement visible. Toutefois la méthode proposée semble satisfaisante et fidèle à la réalité, elle pourra être confortée dans le futur avec de nouvelles données de vieillissement.

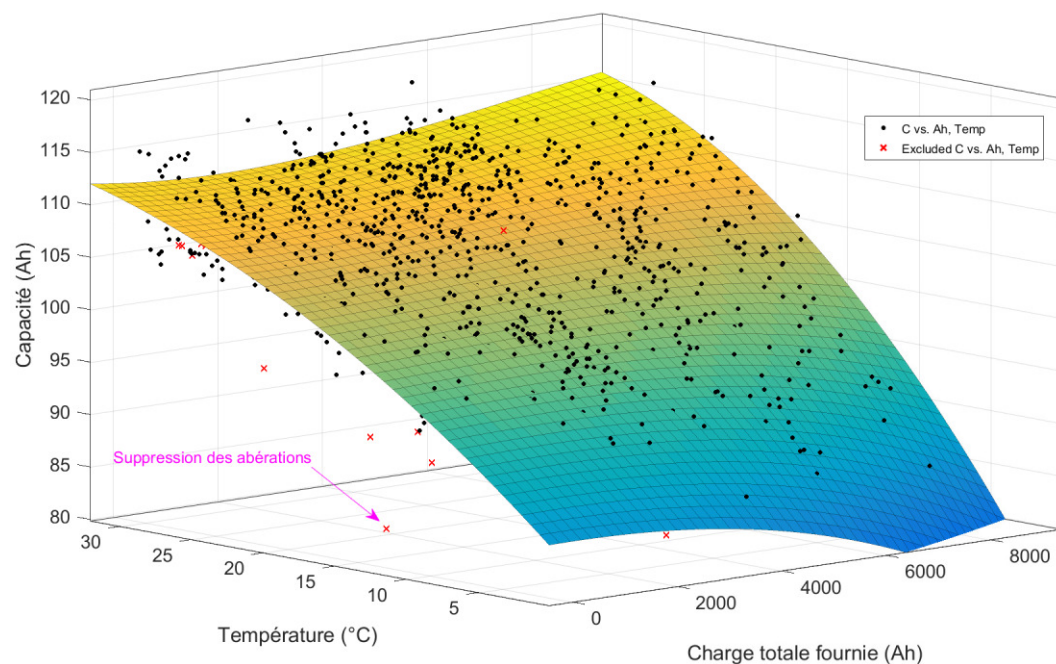


FIGURE 3.39 – Synthèse de l'évolution de la capacité estimée du Module 1 des 10 véhicules lors de la phase de roulage

Le banc d'essai était dédié à générer de nouvelles données en faisant subir à un pack batterie les mêmes conditions de fonctionnement que durant les phases de roulage, c'est à dire des profils de courant et de température identiques. Pour des raisons techniques les essais ont dû être stoppés après seulement un mois, période durant laquelle le vieillissement n'a pas beaucoup évolué. De futurs travaux viseront donc à poursuivre l'extension de cette base de données.

### 3.5.3/ INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA CAPACITÉ

Comme il a déjà été évoqué, la capacité réelle de la batterie évolue en fonction de la température. Au-delà de l'aspect irréversible de la baisse de capacité avec le vieillissement la capacité baisse avec une diminution de la température. Cette dépendance à la température est donc à prendre en compte afin de la dissocier des effets de vieillissement. La loi qui régit la dépendance de la capacité à la température est établie grâce à la



cartographie FIGURE 3.39. Une régression polynomiale d'ordre 2 peut alors être établie comme sur la FIGURE 3.40 dont les coefficients sont décrits dans l'expression (3.40).

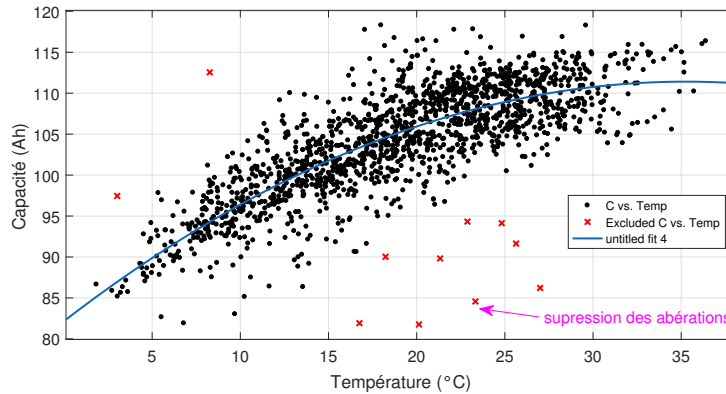


FIGURE 3.40 – Évolution de la capacité estimée du Module 1 des 10 véhicules lors de la phase de roulage par rapport à la température

$$Q_{batt} = -0.0236 \times T^2 + 1.66 \times T + 82.15 \quad (3.40)$$

### 3.6/ CONCLUSION

L'état de santé d'une batterie est impacté par plusieurs paramètres. Il est courant de s'appuyer sur la perte en capacité et sur l'augmentation de la résistance interne comme indicateurs de cet état. Il est alors nécessaire de pouvoir suivre l'évolution de ces paramètres tout au long de la durée de vie de la batterie.

Ce chapitre a permis de présenter une méthode d'estimation de ces deux paramètres en utilisant seulement des données d'usage réel issues de l'instrumentation d'une flotte de véhicules postaux.

Dans un premier temps a été présenté une méthode d'estimation de la résistance interne d'une cellule batterie. Cette méthode s'appuie sur une modélisation à travers un circuit électrique équivalent intégrant trois circuits R//C. Le modèle proposé, identifié à partir de données d'usage réel seulement et à l'aide d'un algorithme d'optimisation, montre des résultats tout à fait satisfaisants et fidèles à la réalité. La modélisation permet également d'identifier l'évolution de l'OCV en fonction du SOC de manière satisfaisante et évite ainsi de caractériser les cellules. Les paramètres du modèle permettent finalement d'en déduire une image de la résistance interne. L'évolution de la résistance en fonction de la température reflète les observations faites durant les caractérisations. Une identification de cette résistance interne tout au long de la durée de vie de la batterie peut permettre de suivre son évolution, indicateur du SOH.

Dans un second temps a été présenté une méthode de détermination en ligne de la capacité de la batterie. Pour cela une estimation de l'état de charge via un filtre de Kalman basée sur le modèle proposé a été réalisée afin de la comparer à la valeur estimée du BMS dont nous ne connaissons pas le processus d'estimation. En associant l'évolution du SOC estimé avec les variations de courant fourni, nous avons montré comment dé-

duire une estimation de la capacité. La détermination de cette dernière nécessite toutefois des variations de SOC suffisamment importantes c'est pourquoi elle devient de plus en plus précise au fur et à mesure du cycle de conduite. La méthode proposée laisse apparaître quelques imprécisions et nécessite un travail supplémentaire sur l'ajustement des matrices de bruit et des équations d'état.

Cette méthode d'estimation de la capacité de la batterie a ensuite été appliquée à l'intégralité de la base de données sur le module 1 de chaque véhicule en vue d'observer son évolution en fonction de la température et du vieillissement. Pour cela nous avons utilisé et fait confiance à la valeur de SOC estimé par le BMS et nous avons fait l'hypothèse que tous les modules étaient au préalable identiques. A travers cette étude nous avons pu identifier une relation entre la capacité réelle et la température et nous avons pu observer l'évolution de cette capacité par rapport au courant total fourni. Nous avons ainsi constaté que les trois années de roulage n'ont pas été suffisantes pour observer un vieillissement significatif. De futurs travaux viseront à poursuivre la génération de données de vieillissement en usage réel sur banc d'essai. Toutefois la méthode proposée semble satisfaisante pour obtenir une estimation de la capacité réelle instantanée et de l'intégrer à l'estimation de l'état de charge afin de l'optimiser. Finalement en dissociant la capacité instantanée et l'impact de la température, nous pouvons déduire l'évolution de la capacité de la batterie dépendante seulement du vieillissement.

Ce chapitre propose une contribution à l'étude du vieillissement en usage réel en présentant une méthode d'estimation de deux indicateurs de l'état de santé d'une batterie *LiFePO4* : à savoir la résistance interne et la capacité réelle de la batterie, en se basant seulement sur des données issues de l'instrumentation de véhicules.



# CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU VIEILLISSEMENT D'UN SYSTÈME PILE À COMBUSTIBLE EN USAGE RÉEL

## 4.1/ INTRODUCTION

Comme il a été mentionné dans le premier chapitre, un des freins à l'utilisation des piles à combustible est encore leur durée de vie comparée à d'autres technologies éprouvées et fiabilisées depuis de nombreuses années. Notamment pour les applications mobiles où elle est sujette à des conditions de fonctionnement rudes : impureté de l'air, variations du point de fonctionnement [Wahdame et al., 2007], variations de la température et de l'humidité [Oszcipok et al., 2005, Jia et al., 2014] ou encore des vibrations et des chocs. Le DOE a fixé une durée de vie cible de 5000 heures pour les applications automobiles. C'est pourquoi de nombreuses études sont mises en place afin d'améliorer le design des systèmes, les matériaux, et la gestion de l'énergie. Une bonne gestion de l'énergie est également une étape cruciale pour améliorer la durée de vie et la fiabilité des systèmes. Une mauvaise gestion de l'eau, un manque d'hydrogène, une trop haute température de fonctionnement ou encore des sollicitations dynamiques trop importantes entraîneront par exemple une chute accélérée des performances et pourront engendrer une dégradation irréversible réduisant ainsi la durée de vie du système. Le développement d'outils d'instrumentation, d'estimation de l'état de santé, de diagnostic et de pronostic devient alors une étape importante pour envisager une gestion de l'énergie optimale. La mise en place d'expérimentations est souvent nécessaire afin de bien comprendre les mécanismes de dégradations, l'impact des conditions de fonctionnement sur les performances et l'identification des conditions de fonctionnement dégradantes. Notre étude se focalise sur l'analyse de l'influence des conditions de fonctionnement sur les performances d'un système pile à combustible (SPAC). Pour cela des expérimentations de longue durée sont mises en oeuvre afin d'étudier le vieillissement et la dégradation naturelle. Aujourd'hui, la majorité des essais de dégradation de PEMFC sont axés au niveau du stack seul. De nombreux travaux présentent ainsi l'influence de différentes conditions de fonctionnement sur la durée de vie d'une pile à combustible. Par exemple [Enz et al., 2015] étudient l'influence du manque d'hydrogène à l'aide d'un cycle de conduite automobile. L'influence sur les performances de la PEMFC est investiguée à travers les courbes de polarisation, une méthode de voltamétrie cyclique et à balayage linéaire et à l'aide de la spectrométrie d'impédance. L'étude montre que les performances ont été réduites de

47% entre le début de vie et la fin de vie en considérant l'évolution de la tension de la pile à une densité de courant de  $0.6 \text{ A.cm}^{-2}$ . De plus les mesures d'EIS indiquent une augmentation exponentielle de la résistance de transfert de charge et de la résistance ohmique. En conclusion une dégradation significative est identifiée et considéré comme liée aux effets du manque d'hydrogène et des dynamiques de courant.

[Hou et al., 2016] étudient l'effet des vibrations dues à la qualité de la route sur les performances d'un stack PEMFC. Durant les tests de vibrations ils détectent des variations sur les courbes de polarisation et notifient que les meilleures performances du stack sont apparues avant le début des vibrations. Cette perte de performance est illustrée par une réduction de la tension du stack et par une augmentation de la résistance ohmique identifiée à travers des mesures d'impédance. Ils concluent que les vibrations ont donc une influence non négligeable sur les performances.

[Pahon et al., 2016] montrent à travers des tests expérimentaux que la stœchiométrie de l'air a un impact direct sur les performances d'un stack PEMFC. Plus la stœchiométrie de l'air est grande, plus la membrane tend à s'assécher dû à l'augmentation du débit d'air qui évacue plus rapidement l'eau produite durant la réaction électrochimique. L'assèchement de la membrane entraîne une augmentation de la résistance ohmique ce qui implique une diminution de la conductivité.

[Shabani et al., 2019] proposent une synthèse sur les effets négatifs d'un empoisonnement, dû à l'impureté de l'air ou de l'hydrogène, sur les performances d'un stack PEMFC. Cette étude fournit également un résumé de stratégies d'atténuation visant à réduire l'impact d'un empoisonnement.

[Morando, 2015] a mis en place des essais de longue durée sur un stack PEMFC cinq cellules afin de générer des données de vieillissement. Le principe est simple, le stack est soumis à un profil de charge constant avec une série de caractérisations hebdomadaires. Le but est d'observer le vieillissement naturel, par conséquent aucune condition de défaut n'est provoquée. Le stack a ainsi fonctionné durant plus de 1700 heures avant que la chute de performances par rapport à son début de vie dépasse le seuil choisi de 10%.

Toutefois, il y a clairement un manque d'expérimentations de longue durée traduits dans la littérature récente, notamment dû à des contraintes de temps et de budget. La plupart des études présentent l'impact d'une condition dégradante ou d'un paramètre influent sur des durées moyennes et courtes, mais des études présentant l'évolution globale des performances d'un système complet durant plusieurs milliers d'heures sont très rares, voire inexistantes [Liu et al., 2019][Mao et al., 2017].

La principale contribution de ces travaux de thèse est d'analyser l'évolution des performances, d'évaluer l'état de santé d'un système PEMFC complet et de le prédire. L'idée est la même que pour l'étude portant sur les batteries : s'appuyer sur les données d'usage des véhicules Mobypost. Pour cela le système étudié pendant nos travaux sera mis en oeuvre sur banc d'essais sur une durée de plus de 5000 heures sous des conditions de fonctionnement spécifiques qui visent à reproduire les cycles de conduites et l'environnement d'un véhicule léger postal à hydrogène : cycles d'arrêt/démarrage et température ambiante variable [Vichard et al., 2017]. Dans un premier temps les performances seront analysées à travers des données mesurées on-line seulement. Dans un second temps, des mesures d'impédance seront étudiées afin de compléter l'analyse et de vérifier les hypothèses.

Ce chapitre se décomposera de la manière suivante : premièrement, la procédure expé-

rimentale ainsi que le banc d'essai et les équipements utilisés seront détaillés. Deuxièmement les résultats seront présentés. Troisièmement, une analyse des résultats sera proposée et des hypothèses pourront être émises. Dans un quatrième temps l'évolution des performances sera modélisée afin d'en faire la prédiction. Enfin une conclusion sera apportée.

## 4.2/ PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Cette section vise à présenter l'installation expérimentale et les équipements utilisés, ainsi que le profil de cyclage et le cycle de référence utilisés pour caractériser le système.

### 4.2.1/ PRÉSENTATION DU BANC D'ESSAI

Classiquement un système complet PEMFC intègre un stack, une arrivée d'hydrogène, une arrivée d'air, un système de refroidissement, des convertisseurs, un système de contrôle et divers capteurs. Le système utilisé pour cette étude est un système *AIRCELL<sup>TM</sup>* vendu par la start-up H2SYS. Sa puissance nominale est de 1 kW, et intègre un stack à cathode ouverte de 28 cellules refroidi par air. Pour cette expérimentation le système a été placé dans une chambre climatique afin de faire varier la température ambiante.

Le système, auto-alimenté, renvoie au panneau de contrôle, via un bus de communication CAN, les grandeurs physiques telles : que la température du stack, le courant du stack, les tensions des 28 cellules du stack, la tension de sortie du système. Le banc d'essai intègre lui aussi des capteurs afin de mesurer l'humidité relative de l'air ambiant (RH), le courant de charge, la consommation d'hydrogène, la tension de sortie du système, la température ambiante, la température d'entrée d'air du système, la température de sortie d'air du système.

Le rendement global de conversion du système est calculé comme dans l'équation (4.1).

$$\eta_{FC} = \frac{P_{load}}{\Delta H \times \dot{m}_{H_2}} \quad (4.1)$$

avec  $P_{load}$  la puissance utile en sortie du système mesurée par les capteurs de courant et de tension du banc d'essai,  $\Delta H_f = -241.6 \text{ kJ/mol}$  le pouvoir de combustion inférieur de l'hydrogène et  $\dot{m}_{H_2}$  le débit molaire d'hydrogène en  $\text{mol/s}$ .

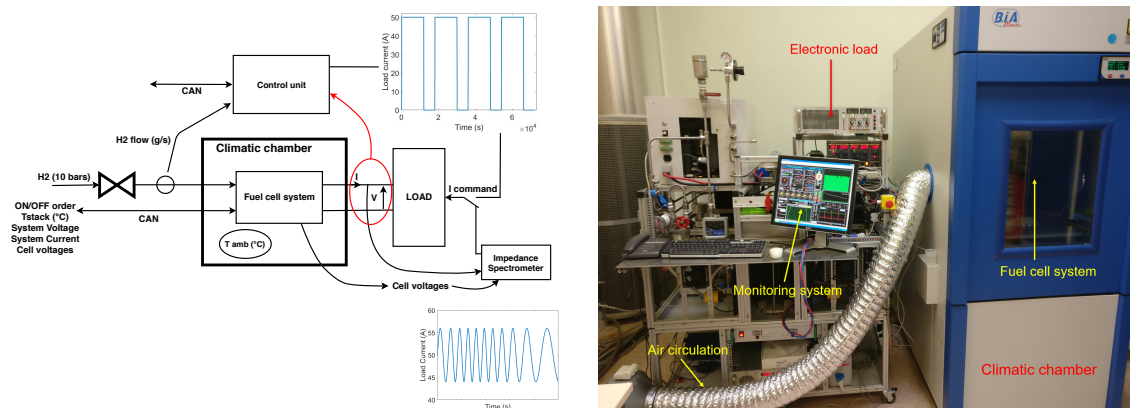


FIGURE 4.1 – Banc d'essai pile à combustible

L'unité de contrôle dédiée à l'instrumentation et au contrôle du système en test fonctionne grâce à un programme développé avec le logiciel Labview. Cette unité assure l'enregistrement des données, la commande du courant de charge, l'électrovanne d'arrivée d'hydrogène, la sécurité et l'affichage des données. Pour cette expérimentation, le système a été placé dans une chambre climatique afin de faire varier la température ambiante. La chambre climatique, d'un volume de 650L, est une chambre de type ADF fabriquée par l'entreprise BIA climatic. Il est important de préciser que la cellule d'essai dans laquelle se déroulent les expérimentations régule l'hygrométrie relative de l'air autour de 50% et sa température ambiante à 21 °C. Cela signifie que la teneur en eau de l'air ambiant reste la même tout au long des expérimentations. Afin de garantir ces conditions à l'intérieur de l'enceinte climatique, une circulation de l'air a été mise en place à l'image de la FIGURE 4.1 pour renouveler constamment ce dernier. Ainsi quelle que soit la valeur de l'hygrométrie relative à l'intérieur de l'enceinte, liée aux variations de température, la teneur en eau de l'air sera constante.

#### 4.2.2/ PROFIL DE CYCLAGE

Comme il a été mentionné précédemment, cette étude est liée au projet MobyPost et aux sollicitations rencontrées par les composants énergétiques des véhicules développés. L'objectif est ici de reproduire au mieux les conditions d'usage d'un petit véhicule de livraisons postales, c'est pourquoi notamment le cyclage arrêt/démarrage a été choisi. Comme pour les batteries, le but est de faire vieillir le système PEMFC sur banc d'essais sous des conditions proches de celles rencontrées en usage réel.

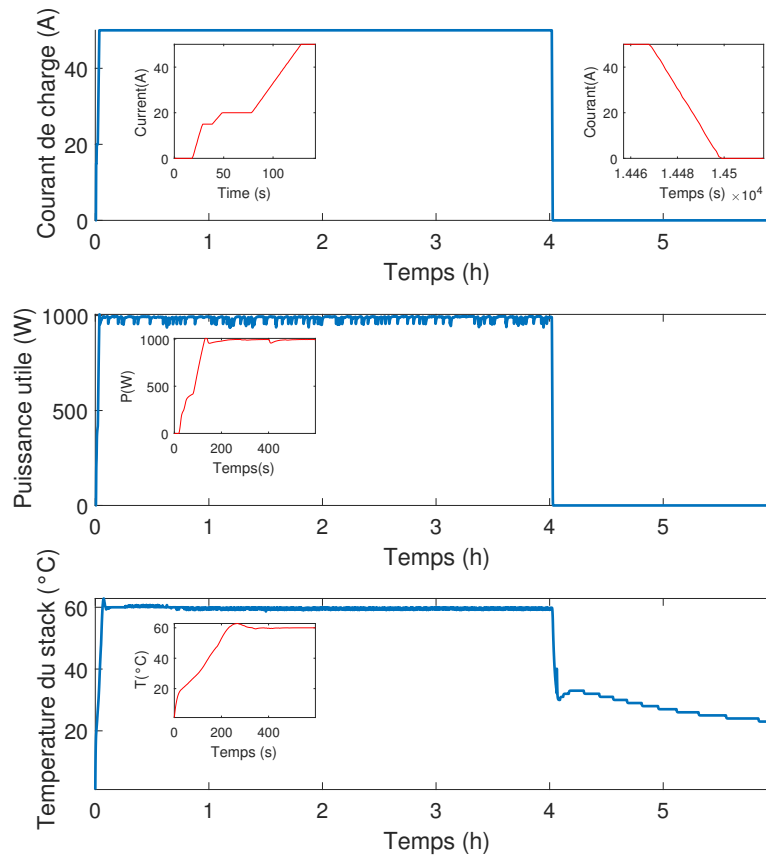


FIGURE 4.2 – Profil de cyclage

La FIGURE 4.2 illustre le profil de courant appliqué au système sur le banc d'essai tout au long de l'expérimentation. Pour rappel une livraison postale pour cette catégorie de véhicule dure environ 3 à 4 heures pendant lesquelles le système fournit sensiblement un courant constant au pack batterie. C'est pourquoi le système travaillera à son point nominal de fonctionnement (courant de charge = 50 A) pendant quatre heures, suivi de deux heures de repos durant lesquelles le système sera arrêté. Ce cycle sera répété quatre fois par jour tous les jours. Au point de fonctionnement nominal, le refroidissement du système par air est auto-régulé afin de maintenir la température du stack autour de 62°C. Une fois le système arrêté, la température du stack tend vers la température ambiante. Ces variations de température correspondent à un cyclage thermique complet des composants du système. Concernant la température ambiante c'est le point variant de cette étude, sa valeur sera changée par période comme illustré dans la TABLE 4.1. Ce tableau met également en évidence la durée pendant laquelle le système a fonctionné, les périodes de repos n'étant pas comptabilisées. Basé sur le profil de cyclage FIGURE 4.2, 5200 heures de fonctionnement correspondent à 1300 arrêts/démarrages et 7800 heures d'expérimentation.



TABLE 4.1 – Evolution de la température ambiante au long de l'expérimentation

Étape	Durée de fonctionnement	Moyenne de la température ambiante
1	1000h	20°C
2	1000h	30°C
3	400h	20°C
4	600h	10°C
5	800h	21°C
6	200h	20°C
7	1200h	10°C

Lors de la première étape le système est placé dans une chambre climatique réglée à 20°C durant mille heures de fonctionnement. Ensuite, lors de la deuxième étape, la température ambiante est augmentée à 30°C durant encore mille heures de fonctionnement afin d'observer l'impact d'une température plus élevée. Lors de la troisième étape, la température est redescendue à 20°C durant 400 heures de fonctionnement afin d'observer une potentielle dégradation réversible. Par ailleurs l'idée est aussi de comparer les pentes de dégradation des étapes 1 et 3 afin d'identifier une potentielle dégradation irréversible causée par une température de 30°C. Lors de l'étape 4, la consigne de température moyenne dans l'enceinte est baissée à 10°C afin d'observer, cette fois, l'impact d'une température basse. De plus, afin d'observer l'impact de variations dynamiques de la température ambiante, un cyclage de la température est mis en place. Dans cette étape la température ambiante sera variable entre 5°C et 20°C tout en conservant une valeur moyenne de 10°C. Pour des raisons logistiques autour de l'enceinte climatique cette étape a du être interrompue au bout de six cent heures. Lors de l'étape 5, le système est retiré de l'enceinte et fonctionne à l'air libre dans la cellule de test qui régule la température ambiante à 21°C. Lors de l'étape 6, le système est replacé dans l'enceinte climatique. Afin d'observer un éventuel changement d'environnement entre la cellule et la chambre, la température est maintenue à 20°C durant une courte période de 200 heures. Finalement lors de l'étape 6 la température ambiante est de nouveau réduite à 10°C.

#### 4.2.3/ MÉTHODE DE CARACTÉRISATION DU SYSTÈME

Afin d'augmenter la base de données, un processus de caractérisation hebdomadaire a été instauré. Deux outils ont été utilisés : un profil de courant de référence similaire au profil de cyclage dans une durée raccourcie pendant lequel une courbe de polarisation est réalisée, et une caractérisation par spectrométrie d'impédance au point de fonctionnement nominal stabilisé du système.

##### 4.2.3.1/ PROFIL DE COURANT DE RÉFÉRENCE

Le profil de courant présenté sur la FIGURE 4.3 sera utilisé chaque semaine comme profil de base afin de caractériser le système. Ce profil suit le même principe que celui utilisé pour le cyclage longue durée. Les phases d'arrêts et de démarrages restent identiques,

seule la période au point de courant 50 A est réduite. Cette période dure 600 secondes afin de laisser le temps au système de stabiliser la température du stack et d'atteindre son point de fonctionnement nominal.

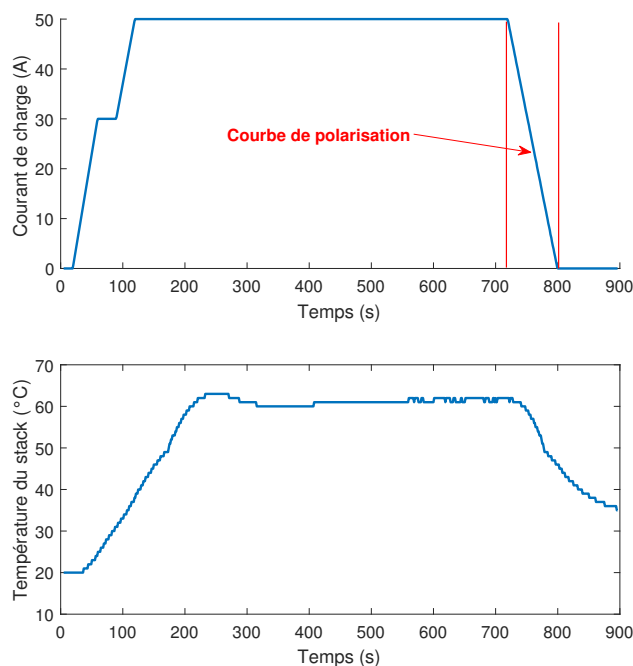


FIGURE 4.3 – Profil de caractérisation

#### 4.2.3.2/ MESURES D'IMPÉDANCE

La caractérisation hebdomadaire du système portera également sur le suivi des paramètres physiques de la pile à combustible en réalisant une spectrométrie d'impédance. Toutes les mesures d'EIS seront effectuées au point de fonctionnement nominal soit 50 A, 62°C avec une amplitude de la perturbation en courant de 6 A. La plage de fréquence retenue va de 1kHz à 0.1Hz. L'équipement utilisé pour ces mesures a été dimensionné et développé au laboratoire FC-Lab dans le cadre des travaux de thèse de [Wasterlain, 2010]. Finalement il est important de noter que les caractérisations sont réalisées avec les températures ambiantes décrites par la TABLE 4.1. Les valeurs de température pourront donc varier d'une mesure à une autre suivant l'étape de l'expérimentation considérée (cf. TABLE 4.1).

### 4.3/ LA SPECTROMÉTRIE D'IMPÉDANCE APPLIQUÉE À LA PILE À COMBUSTIBLE

Comme introduit dans le second chapitre, l'EIS peut être utilisée pour le diagnostic des piles à combustible ainsi que pour l'estimation de leur de santé. Dans ces travaux de thèse, une approche basée modèle, reposant sur les données d'EIS a été développée

afin d'analyser l'évolution des paramètres du système pile à combustible. Cette section vise à poursuivre l'introduction faite dans le deuxième chapitre en détaillant la méthode appliquée pour l'estimation de l'état de santé d'une pile à combustible.

#### 4.3.1/ SPECTRE D'IMPÉDANCE DANS LE DIAGRAMME DE NYQUIST

L'étude de l'impédance dans le domaine fréquentiel d'une pile à combustible fournit de riches informations pour traduire et comprendre le comportement dynamique et l'évolution des composants.

Un exemple de spectre d'impédance représenté dans le repère de Nyquist est proposée sur la FIGURE 4.4. Sur ce diagramme il est possible d'observer la présence de deux arcs de cercle. Pour une PAC de type PEMFC, l'impédance de l'anode est généralement faible par rapport à celle de la cathode, il est donc difficile d'identifier sa contribution dans la représentation de Nyquist [Wasterlain, 2010]. Par conséquent, ces deux arcs sont généralement attribués à l'impédance de la cathode seule. Un premier arc représentant les phénomènes de transfert de charges et un deuxième arc représentant les transports de masse. L'assemblage de ces deux arcs illustre le comportement dynamique d'une cellule ou d'un assemblage de cellules en réponse à des perturbations de courant de différentes fréquences.

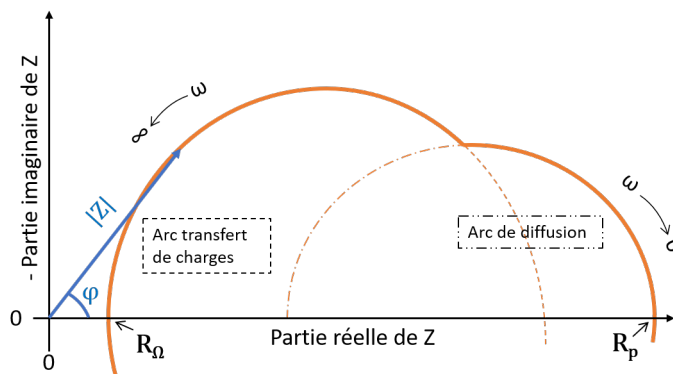


FIGURE 4.4 – Exemple de représentation d'une mesure d'impédance dans le repère de Nyquist

Au sein d'une pile à combustible, les phénomènes physiques qui apparaissent durant les réactions et qui décrivent le comportement dynamique montrent des constantes de temps différentes. Certains phénomènes montrent des constantes de temps de l'ordre de la micro-seconde tandis que d'autres montrent des constantes de temps de l'ordre de plusieurs jours voire même plusieurs mois [Wang et al., 2011a][Bockris et al., 2002][Petrone, 2014]. La FIGURE 4.5 propose une classification des différents phénomènes physiques associés à leur constante de temps. En s'appuyant sur ces études et sur cette figure nous pouvons dissocier les zones traduites par un diagramme de Nyquist en découpant les phénomènes par plages de fréquences :

1. A très hautes fréquences : La première information qui peut apparaître sur le spectre en partant des hautes fréquences concerne les phénomènes inductifs liés à la connectique qui sont traduits par une partie imaginaire négative.

2. A hautes fréquences : La seconde information que l'on obtient concerne les phénomènes résistifs dans la membrane, que l'on nomme résistance ohmique ou encore "résistance de membrane". Sa valeur est déterminée par l'intersection formée par le spectre avec l'axe des réels, c'est à dire lorsque la partie imaginaire de l'impédance à hautes fréquences est nulle.
3. A hautes et moyennes fréquences : Nous pouvons observer sur le spectre un premier arc de cercle dit "arc de transfert de charges". Cet arc traduit les phénomènes résistifs de transfert de charge et les phénomènes capacitifs de double couche dus aux accumulations de charges aux interfaces électrode-électrolyte.
4. A moyennes et basses fréquences : Nous pouvons voir apparaître sur le spectre un second arc de cercle nommé "arc de diffusion". Cet arc traduit les phénomènes de diffusion dans les réactions électrochimiques. Ces phénomènes sont notamment dus à une augmentation de la production d'eau qui induit des pertes par transport de masses.
5. A très basses fréquences : La résistance de polarisation se détermine par l'intersection formée avec l'axe des réels, c'est à dire lorsque la partie imaginaire de l'impédance à basses fréquences est nulle. Cette résistance fait référence à la contribution de tous les effets résistifs de la PAC [Asghari et al., 2010].

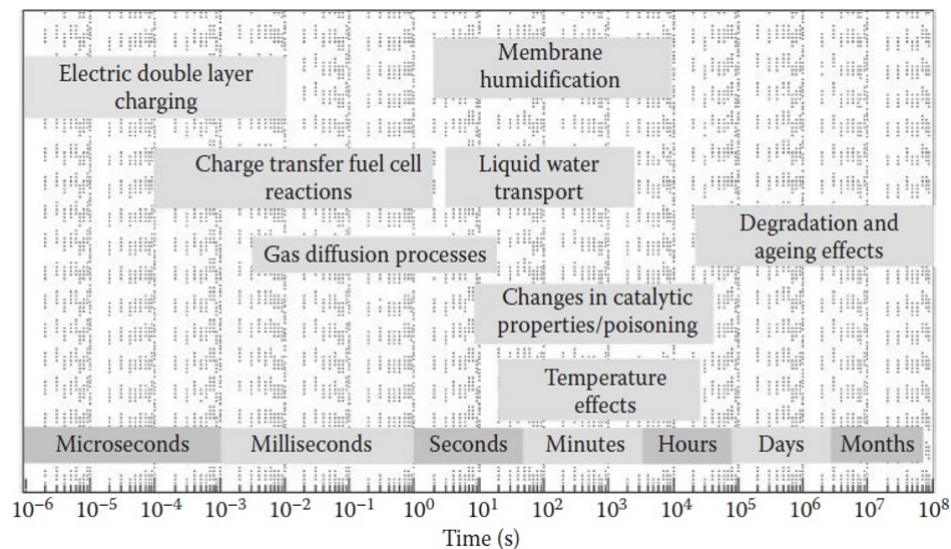


FIGURE 4.5 – Classification des phénomènes physiques d'une PAC associés à leur constante de temps [Wang et al., 2011a]

#### 4.3.2/ CIRCUIT ÉLECTRIQUE ÉQUIVALENT

Comme il a été introduit dans le chapitre 2, les spectres d'impédance permettent de déduire un modèle électrique équivalent de la PAC. Les paramètres du modèle permettront de reproduire le comportement dynamique et de traduire les phénomènes énumérés dans la sous-section 4.3.1. Basé sur ce modèle électrique et sur l'évolution de ses paramètres il sera ainsi possible d'analyser l'évolution des performances de la PAC et par conséquent son SOH.

Le circuit le plus simple et le plus courant qui sert également de base pour des modèles plus complexe est le modèle de Randles illustré sur la FIGURE 4.6[Rubio et al., 2008][Sadli, 2006][Gaumont et al., 2017][Génévé, 2016]. Il est l'assemblage d'une résistance, représentant la résistance ohmique, connectée en série avec un condensateur, représentant la capacité de double couche, en parallèle d'une impédance de Faraday.

Cette impédance de Faraday peut se représenter de deux manières selon la précision désirée :

1. Avec une simple résistance représentant les effets de transferts de charges.
2. Avec cette résistance de transferts de charges en série d'une impédance de Warburg. Cette association permet de représenter et les effets de transferts de charges et les phénomènes de diffusion.

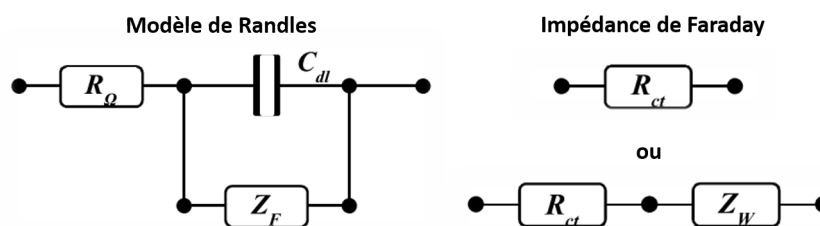


FIGURE 4.6 – Modèle de Randles et représentation de l'impédance de Faraday

Pour rappel, la FIGURE 4.7 donne les symboles et l'impédance complexe des différents éléments d'un circuit électrique équivalent visant à reproduire les phénomènes physiques d'un système électrochimique.

Source de tension	Inductance	Résistance	Capacité	Constant Phase element (CPE)	Impédance de Warburg
OCV (V)	$j.L.\omega$ ( $\Omega$ )	$R$ ( $\Omega$ )	$\frac{1}{j.C.\omega}$ ( $\Omega$ )	$\frac{1}{(j.C.\omega)^\alpha}$ ( $\Omega^\alpha$ )	$\frac{1}{\sqrt{j.C.\omega}}$ ( $\Omega^{1/2}$ )

FIGURE 4.7 – Représentation schématique et complexe des composants d'un modèle électrique équivalent

L'impédance complexe d'une capacité est inversement proportionnelle à la fréquence (cf. FIGURE 4.7). A basses fréquences la capacité  $C_{dl}$  se comporte alors comme un circuit ouvert tandis qu'à hautes fréquences elle se comporte comme un court-circuit. La résistance ohmique  $R_{ohm}$  est indépendante de la fréquence, sa contribution est alors toujours présente. Ainsi, à hautes fréquences les phénomènes résistifs sont représentés seulement par la résistance ohmique  $R_{ohm}$ , l'impédance de Faraday étant court-circuitée. A basses fréquences,  $C_{dl}$  étant considérée comme une impédance infinie, les phénomènes résistifs dans le système sont représentés par la somme des trois éléments résistifs du modèle de Randles (cf. équation 4.2).

$$R_{pola} = R_{ohm} + R_{ct} + Re(Z_w) \quad (4.2)$$

#### 4.3.2.1/ RÉSISTANCE OHMIQUE

Cette résistance  $R_{ohm}$  est due aux pertes ohmiques qui sont causées par la résistance de la membrane au passage des ions et les résistances électriques des électrodes et de la connectique. Néanmoins la plus forte contribution reste la résistance de la membrane au passage des ions  $H^+$ . Dans le repère de Nyquist elle est représentée par un point particulier dont la partie réelle correspond à sa valeur, elle est donc très facilement identifiable. Il a été montré à plusieurs reprises que sa valeur est liée aux conditions de fonctionnement de la PAC et particulièrement au niveau d'hydratation de la membrane [Fouquet et al., 2006], de sa température et de l'intensité du courant [Gaumont et al., 2017][Sadli, 2006].

Certains auteurs [Sadli, 2006][Fowler et al., 2002] utilisent l'expression (4.3) pour décrire la résistivité de la membrane de type Nafion en fonction de l'intensité du courant, de la température et du taux d'humidité.

$$\rho_M = \frac{181,6 \left[ 1 + 0,03 \cdot \left( \frac{I}{S} \right) + 0,062 \cdot \left( \frac{T}{303} \right)^2 \cdot \left( \frac{I}{S} \right)^{2,5} \right]}{\left[ \lambda - 0,635 - 3 \cdot \left( \frac{I}{S} \right) \right] \cdot \exp \left[ 4,18 \cdot \left( \frac{T - 303}{T} \right) \right]} \quad (4.3)$$

avec  $\lambda$  un paramètre variable lié à l'humidité de la membrane,  $S$  la surface active en  $cm^2$ ,  $T$  la température en Kelvin et  $I$  l'intensité du courant.

La résistance totale de la membrane pour une cellule élémentaire est ainsi représentée par l'expression (4.4)

$$R_M = \frac{\rho_M \cdot l}{S} \quad (4.4)$$

avec  $l$  l'épaisseur en cm.

Plus la membrane est hydratée plus sa résistance tend à décroître, à l'inverse, moins la membrane est hydratée plus sa résistance tend à croître. Également plus la température augmente, plus la résistance diminue.

#### 4.3.2.2/ RÉSISTANCE DE TRANSFERT DE CHARGE

La résistance de transfert de charge  $R_{ct}$  modélise la résistance au passage des charges dans l'interface électrode/électrolyte. Sa valeur est définie par l'équation (4.5) [Petroni, 2014][Génévé, 2016]. Basée sur cette équation, son expression est l'inverse de la dérivée partielle négative de la densité de courant ( $i_F$ ) par rapport au potentiel de l'électrode ( $\eta$ ).

$$R_{ct} = -\left( S_A \frac{\partial i_F}{\partial \eta} \right)^{-1} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{\alpha I} \quad (4.5)$$

Avec  $F$  la constante de Faraday (96485 C/mol),  $R$  la constante universelle des gaz parfaits (8.314 J/mol/K),  $n$  le nombre de charges dans la réaction et  $\alpha$  le coefficient de transfert. Cette équation montre également que la valeur de  $R_{ct}$  dépend de la valeur du courant. En effet si le courant augmente alors la résistance diminue et vice versa. Toutefois dans cette étude  $R_{ct}$  sera déterminée directement à partir des spectres d'impédance. Plus simplement, la résistance  $R_{ct}$  correspond à la différence entre la résistance de polarisation et la résistance ohmique. Ainsi si les phénomènes de diffusion et les phénomènes inductifs sont négligeables, alors l'impédance de la PAC peut être modélisée par la représentation simplifiée du circuit de Randles où l'impédance de Faraday n'intègre que cette résistance  $R_{ct}$ . Dans ce cas le spectre d'impédance dans le diagramme de Nyquist ne présente qu'un seul arc dont le diamètre correspond à la valeur de  $R_{ct}$  comme illustré sur la FIGURE 4.8.

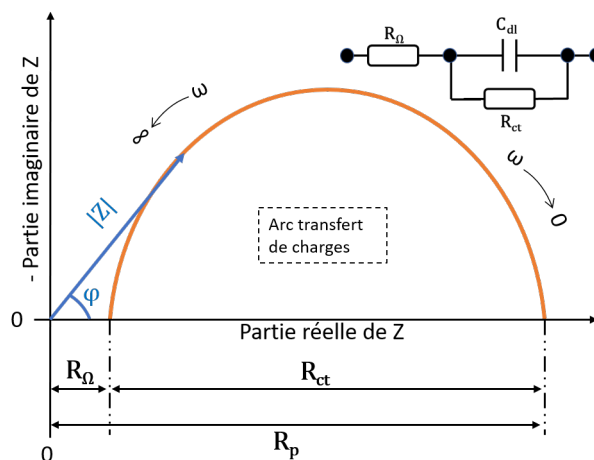


FIGURE 4.8 – Spectre d'impédance ne laissant apparaître qu'un seul arc

#### 4.3.2.3/ CAPACITÉ DE DOUBLE COUCHE

Les phénomènes de doubles couches sont dus à l'accumulation de charges de part et d'autre des interfaces électrode/électrolyte. Ces phénomènes aux comportements capacitifs entraînent donc une réponse en tension transitoire à une variation de courant. Par conséquent ils peuvent être modélisés par un condensateur nommé  $C_{dl}$ . Dans un circuit simplifié de Randles la valeur de  $C_{dl}$  est facilement identifiable directement à partir des données expérimentales en appliquant la relation (4.6). Par ailleurs, comme l'illustre la FIGURE 4.7 l'impédance complexe d'un condensateur  $Z_c$  est purement imaginaire et négative. Ainsi, si la fréquence tend vers l'infinie alors  $Z_c$  tend vers zéro et si la fréquence tend vers zéro alors  $Z_c$  tend vers l'infinie.

$$C_{dl} = \frac{1}{R_{ct} \times \omega_{IM}} \quad (4.6)$$

avec  $\omega_{IM}$  la pulsation associée à la valeur absolue maximale de la partie imaginaire du spectre.



## 4.3.2.4/ IMPÉDANCE DE WARBURG

Lorsque les phénomènes de transports de masse doivent être considérés et modélisés dans l'impédance de Faraday une impédance de Warburg peut être utilisée. Une résistance  $R_d$  traduit les pertes de diffusion. Son expression est présentée dans les travaux de thèse de Petrone et al. [Petrone, 2014][Gaumont et al., 2017]. La FIGURE 4.9 illustre un spectre d'impédance avec une contribution non négligeable des phénomènes de diffusion. Comme sur la FIGURE 4.4 nous pouvons apercevoir la présence de deux arcs. L'arc en orange fait référence aux phénomènes de transfert de charges et l'arc en bleu fait référence aux phénomènes de diffusion. La contribution de tous ces phénomènes, plus simplement la combinaison des deux arcs, est illustrée par la forme en noir qui traduit l'impédance globale de la PAC sur une plage de fréquence considérée.

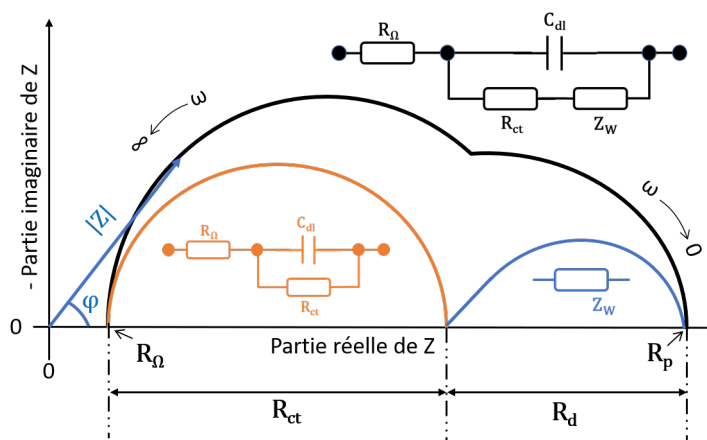


FIGURE 4.9 – Spectre d'impédance laissant apparaître des phénomènes de diffusion

## 4.3.3/ ANALYSE D'UN SPECTRE D'IMPÉDANCE

La raison pour laquelle l'analyse des spectres d'impédance est source de riches informations quant à l'étude des performances d'une PAC et l'estimation de son état de santé est que la forme de ces spectres varie en fonction des conditions de fonctionnement ainsi que de son vieillissement. Les conditions de fonctionnement influencent les phénomènes énumérés dans la sous-section 4.3.1, c'est pourquoi une l'analyse d'un spectre d'impédance permet en général d'identifier la présence d'une condition anormale de fonctionnement, d'expliquer une chute de performances ou encore d'estimer un vieillissement.

L'analyse graphique d'un spectre d'impédance permet par exemple d'identifier rapidement la présence d'une condition de noyage ou d'assèchement [Fouquet et al., 2006] [Laribi et al., 2019][O'Rourke et al., 2009]. Ces études montrent que, dans des conditions de noyage, un deuxième arc de diffusion largement dominant sur l'arc de transfert de charge fait son apparition sur le spectre. Cela est dû à une trop grande quantité d'eau présente dans la pile qui induit directement des pertes par transport de masse. En revanche la conductivité de la membrane se voit améliorée ce qui se traduit par une diminution de la résistance ohmique. A l'inverse, dans des conditions d'assèchement, la conductivité de la membrane se voit dégradée ce qui se traduit par une augmentation de la résistance ohmique.



Il a été également montré dans plusieurs études que la valeur du courant a un impact direct sur le spectre d'impédance [Asghari et al., 2010][Yuan et al., 2006][Pérez-Page et al., 2014][Danzer et al., 2009]. En effet ces études montrent que le spectre s'agrandit pour les courants faibles, puis se réduit lorsque le courant augmente, avant de s'agrandir à nouveau au delà d'une certaine valeur de courant. Si l'on se réfère à une courbe de polarisation (cf. FIGURE 1.19), nous pouvons constater que pour des courants faibles la contribution des pertes par activation est dominante due à une résistance de transfert de charges élevée. Le spectre d'impédance se résume alors à un seul arc de transfert de charge. Plus le courant tend vers zéro, plus la résistance de transfert de charge augmente, ainsi plus l'arc du spectre grandit. Lorsque le courant augmente, la contribution des pertes par activation devient négligeable par rapport aux pertes ohmiques qui deviennent dominantes. De ceci découle une diminution de l'arc du spectre. Néanmoins, si le courant continue d'augmenter la production d'eau augmente et par conséquent les pertes par transport de masse deviennent alors non négligeables. Un deuxième arc de diffusion apparaît alors sur le spectre d'impédance

[Asghari et al., 2010][Yan et al., 2007] ont aussi montré que la température de fonctionnement de la PAC a également une influence sur le spectre d'impédance. Comme l'illustre la FIGURE 4.10, plus la température diminue plus l'arc de transfert de charge tend à augmenter. Ils montrent également que les valeurs des résistances ohmique, de transfert de charge et de diffusion sont dépendantes de la température.

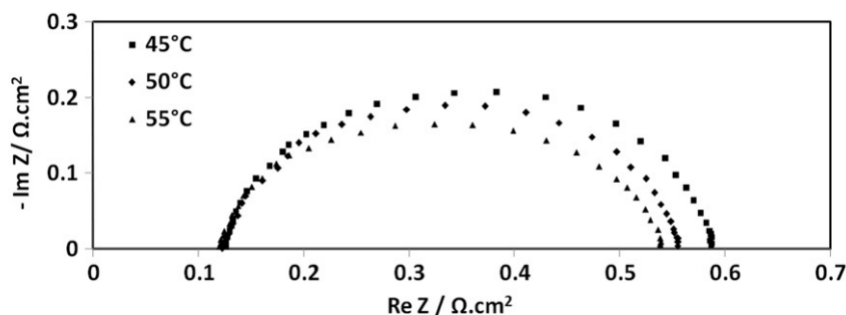


FIGURE 4.10 – Spectre d'impédance mesuré sur une simple cellule à  $0.4 A cm^{-2}$  et à trois températures différentes [Asghari et al., 2010]

Par ailleurs des études menées par [Rubio et al., 2008][Danzer et al., 2009] ou encore [Yan et al., 2007] montrent que la stœchiométrie de l'air modifie également le spectre d'impédance. Comme l'illustre la FIGURE 4.11 une réduction de la stœchiométrie entraîne un agrandissement du spectre et notamment de l'arc de diffusion. En effet en réduisant le débit d'air, l'eau produite durant la réaction sera de moins en moins bien évacuée ce qui laisse apparaître des phénomènes de diffusion de plus en plus importants.

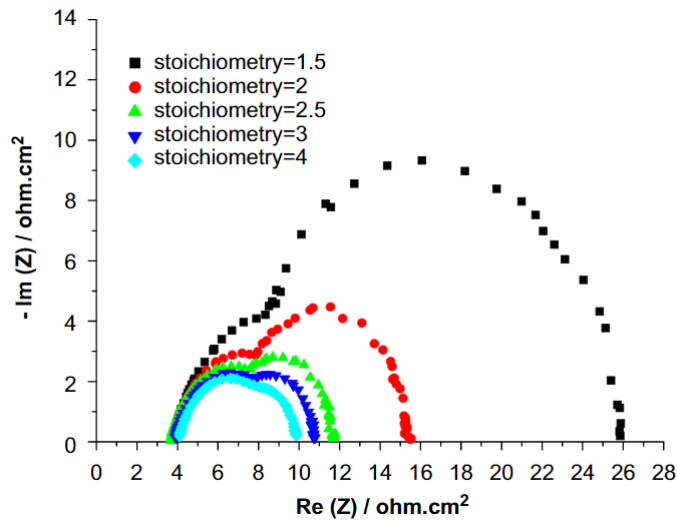


FIGURE 4.11 – Spectre d'impédance mesuré sur un stack à  $0.5Acm^{-2}$  et à différentes stoechiométrie d'air [Yan et al., 2007]

Finalement le spectre d'impédance donne également des informations quant au vieillissement global de la PAC comme montré dans les travaux de thèse de [Morando, 2015]. En effet même sous des conditions de fonctionnement normales, l'usure des composants causée par le temps de fonctionnement entraîne une chute des performances identifiable sur un spectre d'impédance (cf. FIGURE 2.5).

## 4.4/ RÉSULTATS

### 4.4.1/ ÉVOLUTION DES PERFORMANCES SUR LE STACK

#### 4.4.1.1/ ÉVOLUTION DE LA TENSION ET DU RENDEMENT

Afin d'observer l'évolution de la tension au fil du temps et d'observer l'impact de la température ambiante sur les performances, il est primordial que les données observées le soient sous les mêmes conditions de fonctionnement. Dans ce but, sur chaque profil journalier, une moyenne de la tension sur 1000 secondes est calculée spécifiquement entre la 8500<sup>e</sup> seconde et la 9500<sup>e</sup> seconde suivant le premier arrêt/démarrage. Dans cet intervalle la stabilité de la température du système étudié en condition de fonctionnement nominale est assurée.

La FIGURE 4.12 illustre l'évolution des performances durant les 5200 premières heures de l'expérimentation. La TABLE 4.2 quant à elle met en évidence les pentes des courbes de tendances relatives à chaque étape.

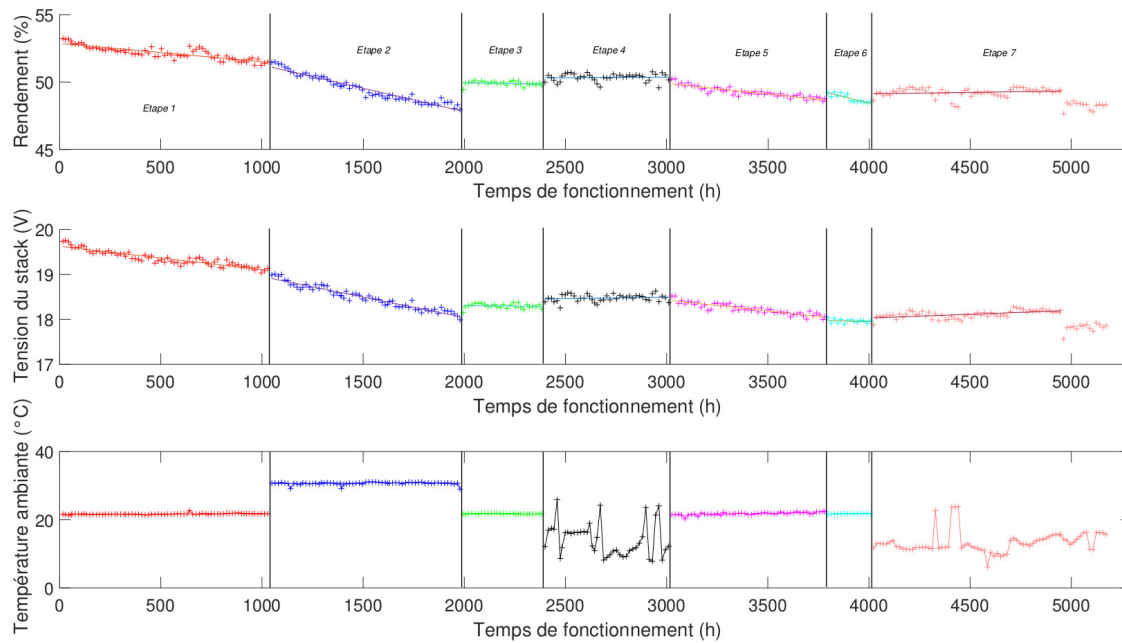


FIGURE 4.12 – Évolution des performances du systèmes depuis le début de vie

TABLE 4.2 – Équations des courbes de tendance de la tension

Étape	Équation de la courbe de tendance
1	$-5.2 \times V_{stack} \times 10^{-4} + 19.6259$
2	$-9.12 \times V_{stack} \times 10^{-4} + 19.8648$
3	$-0.255 \times V_{stack} \times 10^{-4} + 18.355$
4	$0.73 \times V_{stack} \times 10^{-4} + 18.28$
5	$-4.9 \times V_{stack} \times 10^{-4} + 19.9$
6	$-1.43 \times V_{stack} \times 10^{-4} + 18.52$
7	$1.74 \times V_{stack} \times 10^{-4} + 17.97$

Durant la première étape, le système, soumis à une température ambiante de 20°C, laisse apparaître une perte linéaire et constante de ses performances. Cette perte est illustrée par une pente négative de l'évolution de la tension de sortie et de l'évolution du rendement du système. Ce phénomène de dégradation des performances en fonctionnement est classiquement reconnu et a été mis en évidence à de très nombreuses reprises à travers une multitude d'expérimentations notamment dans les travaux de [Jouin et al., 2016][Morando, 2015].

Lors du passage à la seconde étape, où la température ambiante a été augmentée à 30°C, une diminution du rendement peut être observée. Une accélération des pertes de performances du système peut également être constatée. En effet les évolutions de la tension de sortie et du rendement laissent clairement apparaître une pente de dégradation plus prononcée qu'à la première étape (cf. TABLE 4.2). Ces observations suggèrent que la température ambiante a un impact direct sur les performances instantanées du système mais également sur leur évolution dans le temps.

Cette hypothèse est renforcée par les résultats observés durant l'étape 3 où une amélioration des performances peut clairement être identifiée dès que la température ambiante est réduite à 20 °C. La tension du stack augmente au passage à l'étape trois et une tendance stationnaire est observée durant les 400 heures de durée de cette phase. C'est en observant la courbe du rendement que ce phénomène de rémission est le plus flagrant. En effet, avec le changement de température, le rendement passe de 48% à 50% et tout comme la tension, montre une évolution quasiment constante durant l'intégralité des 400 heures de cette phase.

Une augmentation des performances peut encore être observée au passage à l'étape 4 où l'évolution de la tension affiche une tendance qui devient positive. Le rendement global lui aussi montre un gain et sa pente devient également positive. Ce phénomène laisse penser qu'une température ambiante basse entraîne un phénomène de rémission du système après une dégradation réversible causée par une température ambiante haute (phase 2 à 30 °C). Il est également intéressant de constater que les variations du rendement sur le court terme sont directement corrélées aux variations de la température ambiante.

Comme il a été mentionné dans la section précédente, lors de l'étape 5 le système est retiré de la chambre climatique. La température ambiante est donc fixée par la cellule d'essai régulée à 21 °C. Logiquement, le rendement chute à nouveau et retrouve une tendance négative. La tension retrouve également une tendance négative et similaire à celle de la première étape, comme illustré dans la TABLE 4.2.

Pour la sixième étape le système a réintégré la chambre climatique. La tension continue de décroître même si une légère modification de la courbe de tendance peut être constatée. Cela signifierait que les conditions de fonctionnement entre les deux étapes 5 et 6 sont très légèrement différentes malgré une température similaire.

Finalement, durant la dernière étape, la température ambiante est réduite à 10 °C. Une augmentation des performances du système peut à nouveau être observée, illustrée par une augmentation du rendement et par une évolution à long terme de la tension qui redevient positive. Les phénomènes observés à basse température durant l'étape 4 se reproduisent donc à nouveau. On constatera dans cette dernière étape que l'enceinte climatique a cessé de fonctionner durant une journée lors du premier arrêt ainsi que durant une période de trois jours lors du deuxième arrêt, entraînant une montée de la température ambiante à 20 °C. Ces défauts permettent finalement de conforter les observations faites durant l'étape 4 quant au lien direct entre la température ambiante et le rendement du système. Nous pouvons en effet, à nouveau constater des variations du rendement à court terme directement liées aux variations de la température ambiante. A la fin de l'étape 7, aux alentours de 5000 heures de fonctionnement, une chute importante des performances peut être observée alors que la température reste inchangée. A ce stade, un déclenchement accidentel de l'alarme incendie dans le bâtiment d'essai a entraîné une coupure électrique générale et l'arrêt brutal de distribution des gaz. Le système en test a donc subi un arrêt incontrôlé alors qu'il fonctionnait à son point de fonctionnement nominal, puis est resté dans ces conditions non maîtrisées durant trois jours ce qui a visiblement entraîné de sévères dommages.

Ces résultats expérimentaux nous amènent à conclure que la température ambiante et le temps de fonctionnement ont un impact direct sur les performances du système. En effet des variations ont pu être observées tant au niveau de la tension que du rendement, et ce, sur des temps courts et des temps longs. Premièrement, le temps de fonctionnement

entraîne clairement une dégradation des performances qui se traduit par une diminution globale de la tension de sortie du système au fil du temps. Concernant l'impact de la température ambiante sur les performances, deux phénomènes ont pu être observés :

1. un phénomène à court terme directement lié aux variations de température car dès que la température varie un décalage sur le rendement apparaît. Ce décalage peut être soit positif ou négatif si la température ambiante est diminuée ou augmentée. Ce lien est fortement vérifié lors de l'étape 4 où la température ambiante est soumise à un cyclage car les fluctuations rapides du rendement sont directement liées aux variations de température.
2. un phénomène à long terme qui agit sur la dynamique d'évolution des performances. Lorsque la température ambiante est élevée alors les performances chutent plus rapidement au fil du temps. En revanche, lorsque la température ambiante est basse, les performances chutent beaucoup plus lentement, voire même, un phénomène de rémission des performances peut être observé sur plusieurs centaines d'heures.

#### 4.4.1.2/ ÉVOLUTION DES COURBES DE POLARISATION

Les constatations faites sur l'évolution temporelle de la tension du stack et du rendement se retrouvent également sur les courbes de polarisation. Comme le met en évidence la FIGURE 4.13 les courbes de polarisation illustrent bien également les dépendances observées à la température ambiante. Ces courbes de polarisation permettent d'apprécier les performances du système sur toute sa plage de fonctionnement en courant, c'est pourquoi la tension de sortie est ici tracée en fonction du courant de charge utile et non en sortie du stack seul. Les deux phénomènes de dépendance à la température relevés dans le précédent paragraphe sont ici également observables. Lorsque la température ambiante diminue on voit apparaître une augmentation du niveau de tension sur la courbe associée à ce changement. On voit cette augmentation lors du passage de l'étape 2 à l'étape 3 autour de 2000 heures de fonctionnement, lors du passage de l'étape 3 à l'étape 4 autour de 2400 heures de fonctionnement ou encore lors du passage de l'étape 6 à l'étape 7 autour de 4100 heures de fonctionnement. Lorsque la température ambiante augmente on observe alors une baisse de tension sur la courbe associée à ce changement. Lorsque la température reste inchangée, la tension a tendance à diminuer au fil du temps. Cette diminution est visible lors de toutes les étapes. Nous pouvons également remarquer que les courbes montrent des pentes qui s'accroissent au fil du temps principalement pour des courants forts. Cela traduit alors une augmentation prononcée des pertes par diffusion avec le temps de fonctionnement.

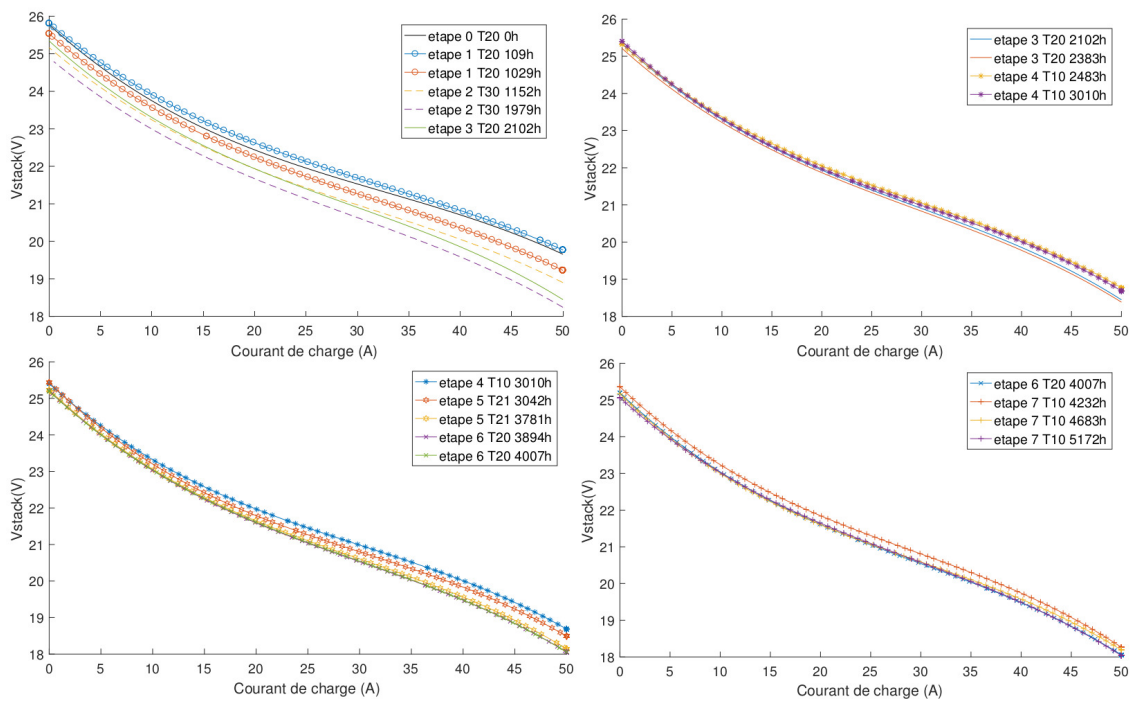


FIGURE 4.13 – Évolution des courbes de polarisation du stack

#### 4.4.2/ MESURES D'IMPÉDANCE SUR LE STACK

##### 4.4.2.1/ ÉVOLUTION DES SPECTRES AUX BORNES DU STACK

La FIGURE 4.14 illustre l'évolution des spectres d'impédance de 0 à 5200 heures de test et la FIGURE 4.15 illustre seulement les spectres mesurés au début et à la fin de chaque étape (cf. TABLE 4.1). Nous pouvons constater que les spectres ne laissent apparaître qu'un seul arc de transfert de charge, même si parfois de très légères contributions des phénomènes de diffusion peuvent être observées particulièrement à plus basse température. Une observation un peu plus approfondie permet également d'observer que le diamètre de l'arc tend à augmenter en fonction du temps de fonctionnement. En effet lors d'une même étape la surface de l'arc et la résistance de polarisation semblent généralement augmenter. Sur l'ensemble de l'expérimentation, la surface de l'arc varie fortement, en augmentant ou en réduisant, lors des changements de température ambiante. Ce phénomène conforte donc les constatations faites précédemment quant à l'influence de la température ambiante sur l'état du système.

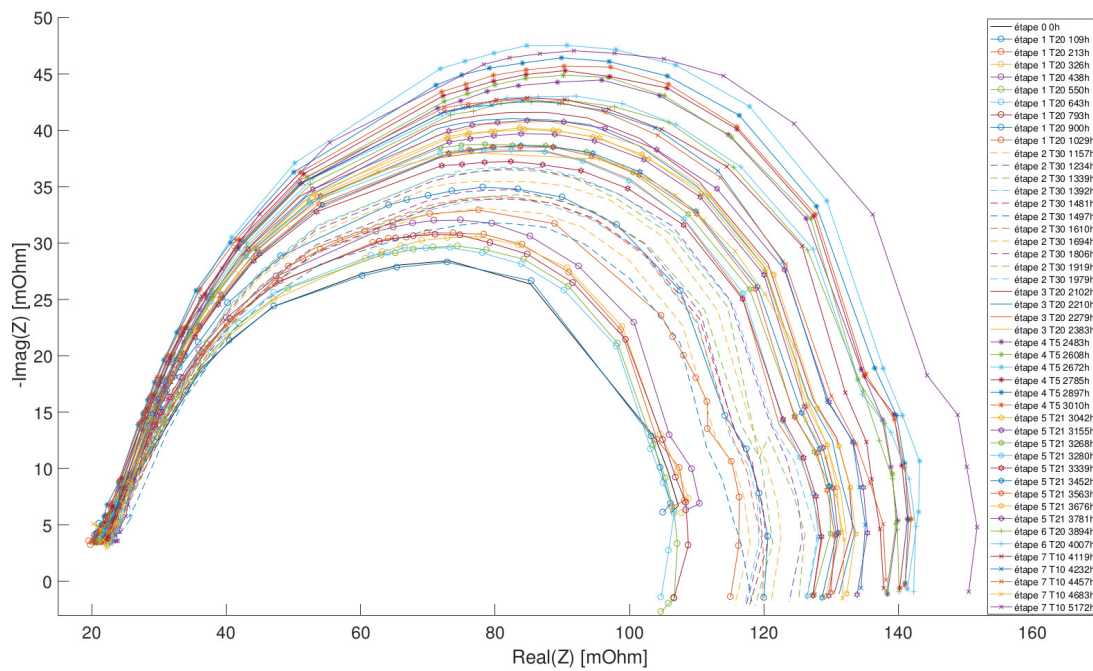


FIGURE 4.14 – Spectres d'impédance dans le diagramme de Nyquist mesurés tout au long de l'expérience

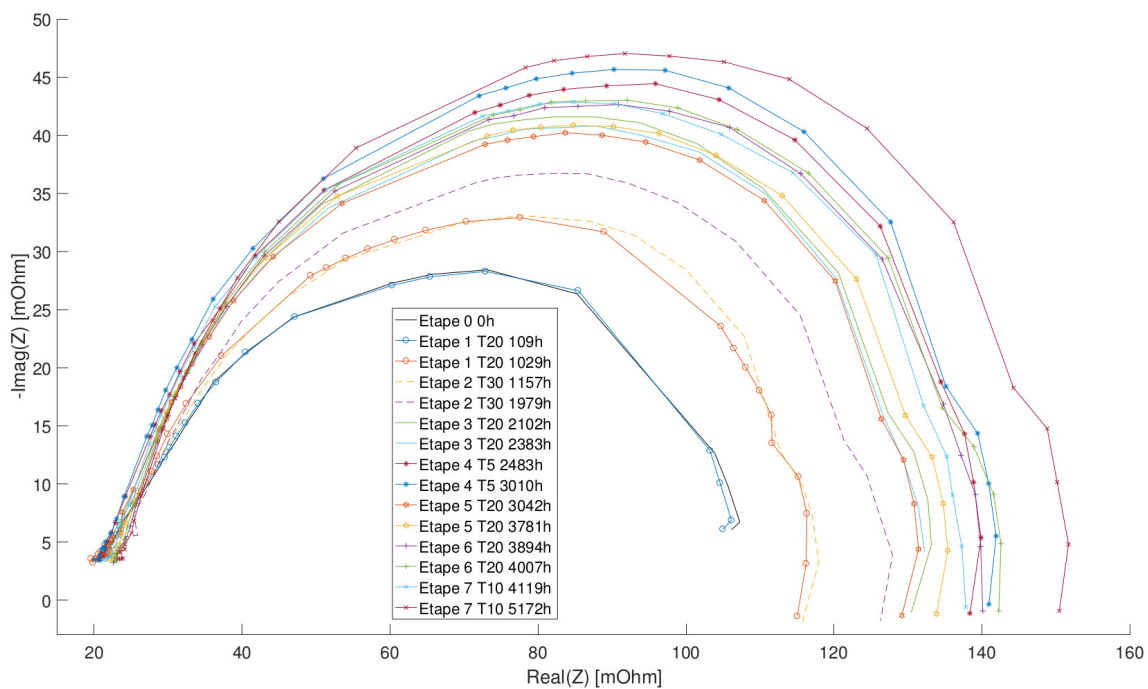


FIGURE 4.15 – Spectres d'impédance dans le diagramme de Nyquist mesurés au début et à la fin de chaque étape

Par simplification nous résumerons les spectres présentés à un seul arc de transfert de charge. Nous baserons alors notre étude des performances sur l'évolution des paramètres d'un modèle de Randles simple. La résistance ohmique évoluant faiblement, nous

observerons à basse fréquence uniquement l'évolution de la résistance de polarisation qui est la somme de la résistance ohmique et de la résistance de transfert de charge.

#### 4.4.2.2/ EXTRAPOLATION DES SPECTRES

Nous avons vu dans la section 4.3.2.1 que la résistance ohmique correspond au module de l'impédance lorsque la partie imaginaire est nulle à haute fréquence. Il faut donc que le spectre coupe l'axe des réels à hautes fréquences ce qui n'est pas le cas sur nos mesures. Afin de pouvoir identifier graphiquement la valeur de cette résistance ohmique nous devons alors extrapoler les spectres. Pour cela une équation de cercle peut être utilisée. Même s'ils s'en rapprochent les arcs ne sont pas des arcs de cercle parfaits, l'identification de l'équation de cercle se fera alors seulement sur la première partie du spectre que nous considérerons comme un arc de cercle parfait. La FIGURE 4.16 propose une illustration plus explicite du principe.

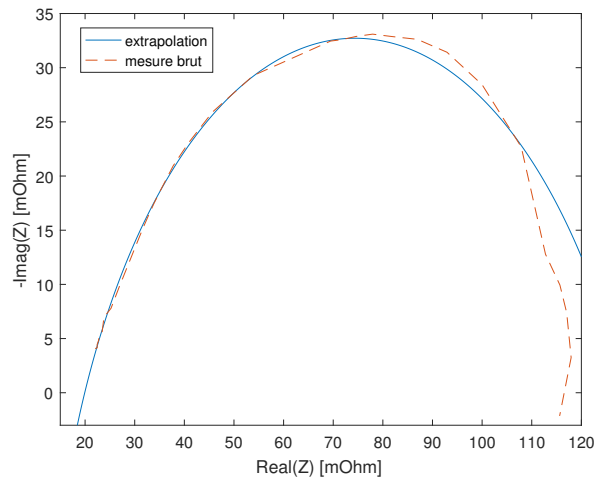


FIGURE 4.16 – Extrapolation d'un spectre d'impédance sur la partie hautes fréquences

#### 4.4.2.3/ ANALYSE DE L'ÉVOLUTION DES PARAMÈTRES D'UN MODÈLE DE RANDLES SIMPLIFIÉ

La FIGURE 4.17 met en évidence l'évolution des paramètres déduit des 48 mesures d'impédance et de la température ambiante en fonction du temps de fonctionnement.



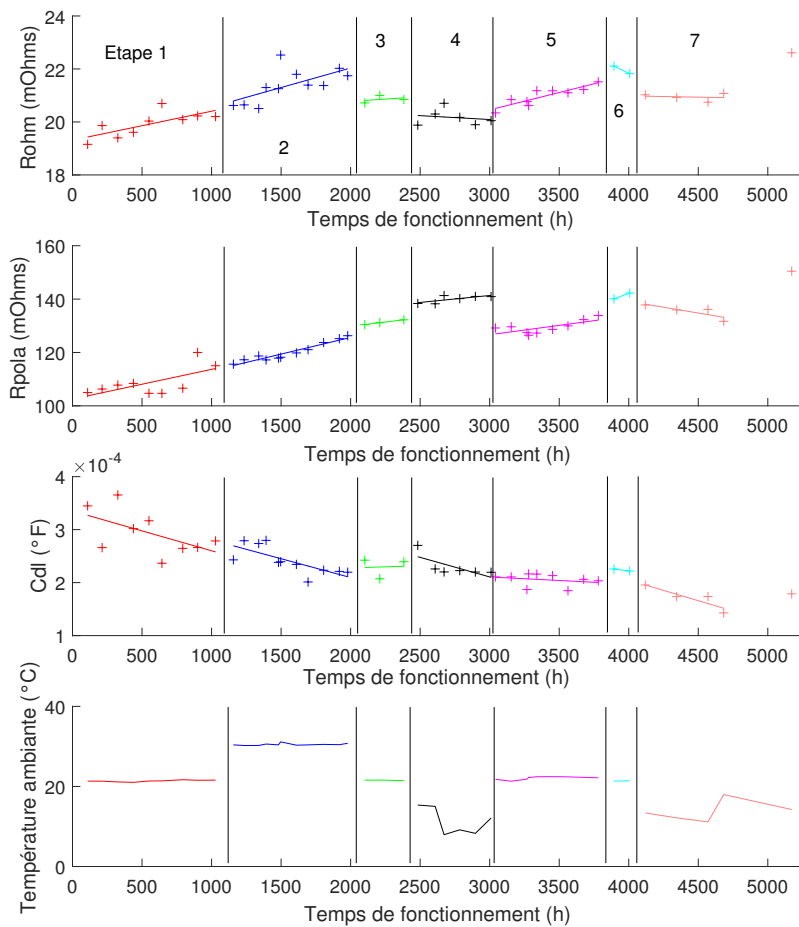


FIGURE 4.17 – Évolution des paramètres du modèle de Randles simplifié issus des caractérisations

Concernant la résistance ohmique, pour des températures ambiantes à 20 °C la tendance globale est croissante en fonction du temps de fonctionnement, contrairement aux températures ambiantes plus basses où elle tend à décroître très légèrement. En revanche sa valeur présente de fortes variations lorsque la température ambiante change. A contrario, la capacité de double couche semble être principalement dépendante du temps de fonctionnement au vu de son évolution qui décroît tout au long de l'expérimentation. Il est important de spécifier que les conséquences de l'arrêt soudain causé par le déclenchement de l'alarme du bâtiment sont bien visibles sur les spectres puisque la valeur de  $R_{ohm}$  augmente de manière conséquente juste après cet incident. La capacité de double couche  $C_{dl}$  montre elle aussi clairement une modification de sa tendance.

Concernant la résistance de polarisation  $R_{pola}$ , les dépendances semblent plus complexes à identifier même si un impact net du temps de fonctionnement est identifiable. En effet durant chaque étape, excepté la dernière, l'évolution de la résistance montre une tendance croissante. Par ailleurs quelques sauts peuvent être constatés lors d'un changement de température et particulièrement lors du passage de l'étape 4 à l'étape 5.

Entre ces deux étapes le système a été stoppé durant six semaines pour des raisons de maintenance dans la cellule d'essai ce qui pourrait expliquer ce phénomène réversible. Lors de la dernière, étape  $R_{pola}$  montre une tendance décroissante. Malheureusement, la période de caractérisation durant cette dernière étape n'était plus hebdomadaire, par conséquent nous ne pouvons pas affirmer que la tendance serait restée similaire jusqu'à l'incident causé par l'alarme du bâtiment. Les conséquences de cet incident sont également visibles sur l'évolution de  $R_{pola}$ , car tout comme  $R_{ohm}$ , sa valeur augmente de manière significative après l'arrêt. Finalement, même si l'impact de la température sur  $R_{pola}$  est difficilement quantifiable, son évolution sur la dernière phase pourrait laisser penser qu'une température constante basse, et non un cyclage comme lors de l'étape 4, engendrerait une diminution de  $R_{pola}$  et donc une augmentation des performances du système. Ce qui est par ailleurs constaté sur l'évolution de la tension du stack (cf. FIGURE 4.12).

#### 4.4.3/ ÉVOLUTION DES PERFORMANCES DES CELLULES

##### 4.4.3.1/ ÉVOLUTION DES TENSIONS

Comme mentionné précédemment, les tensions des 28 cellules constituant le stack ont été également instrumentées avec la même fréquence d'acquisition que la tension du stack présentée ci-dessus. Ces données détaillées permettent notamment d'observer la disparité au sein du stack et également d'alimenter des outils de diagnostique. En effet, comme présenté dans le chapitre 2, l'évolution des tensions cellules peut permettre d'identifier des conditions de défauts en fonction par exemple de leur localisation dans le stack. L'observation des tensions unitaires peut également permettre de prévenir une défaillance globale d'une pile puisque, les cellules étant électriquement connectées en série, si une cellule se détériore, elle entraîne la dégradation complète de l'empilement. La FIGURE 4.18 propose un schéma synoptique représentant l'empilement du stack considéré.

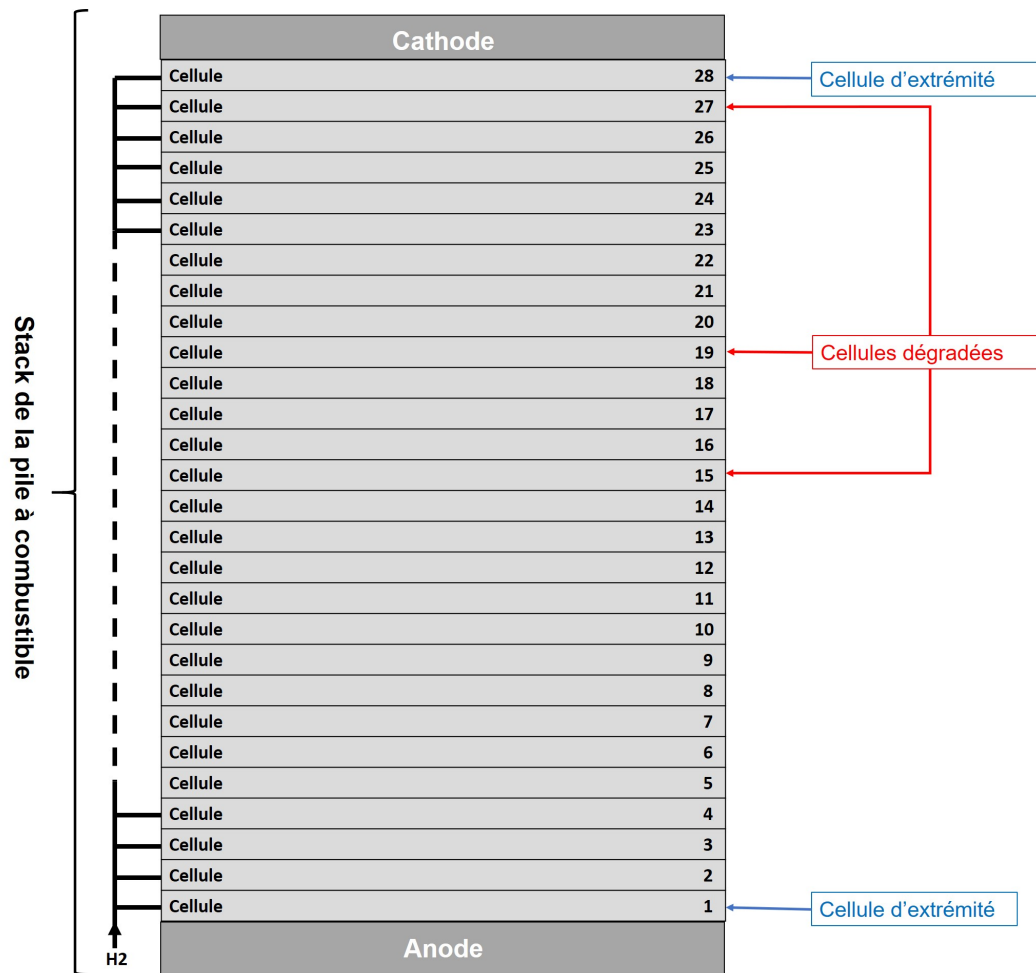


FIGURE 4.18 – Schéma synoptique de l'empilement du stack

La FIGURE 4.19 illustre l'évolution des tensions des 28 cellules lors de notre expérimentation de longue durée. Nous pouvons remarquer que trois cellules se dégradent beaucoup plus rapidement que l'ensemble du stack. Ces cellules portent les numéros 15, 19 et 27 (cf. FIGURE 4.18). La FIGURE 4.20 met en évidence l'évolution des tensions de ces trois cellules ainsi que les deux cellules d'extrémité en fonction du temps de fonctionnement par rapport à la température ambiante.

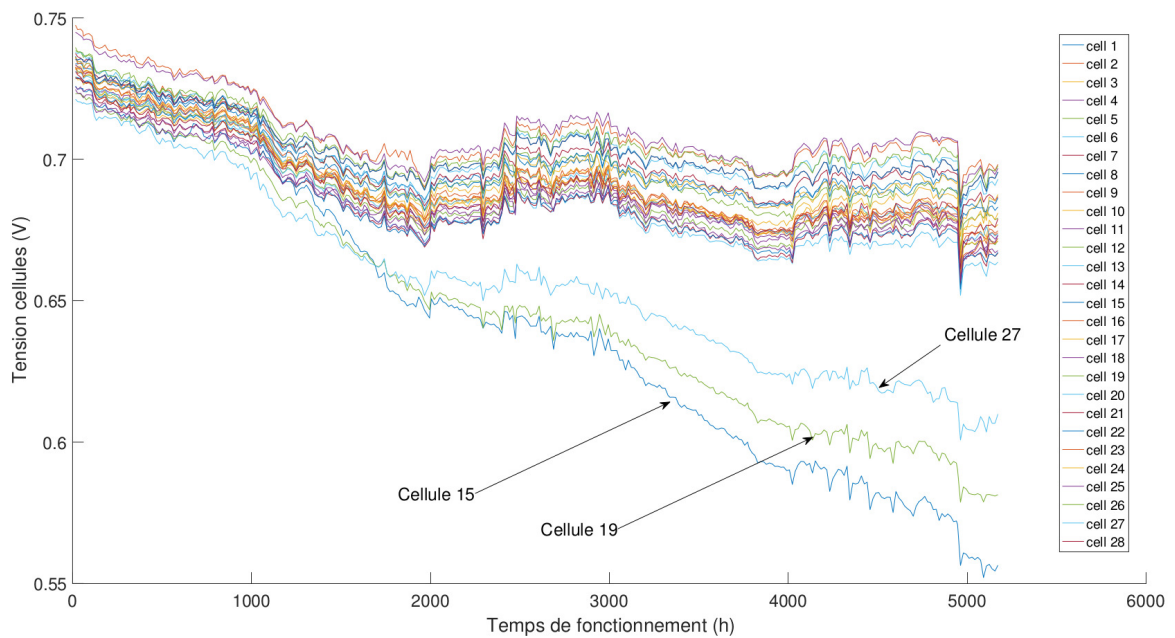


FIGURE 4.19 – Évolution de la tension de toutes les cellules du stack

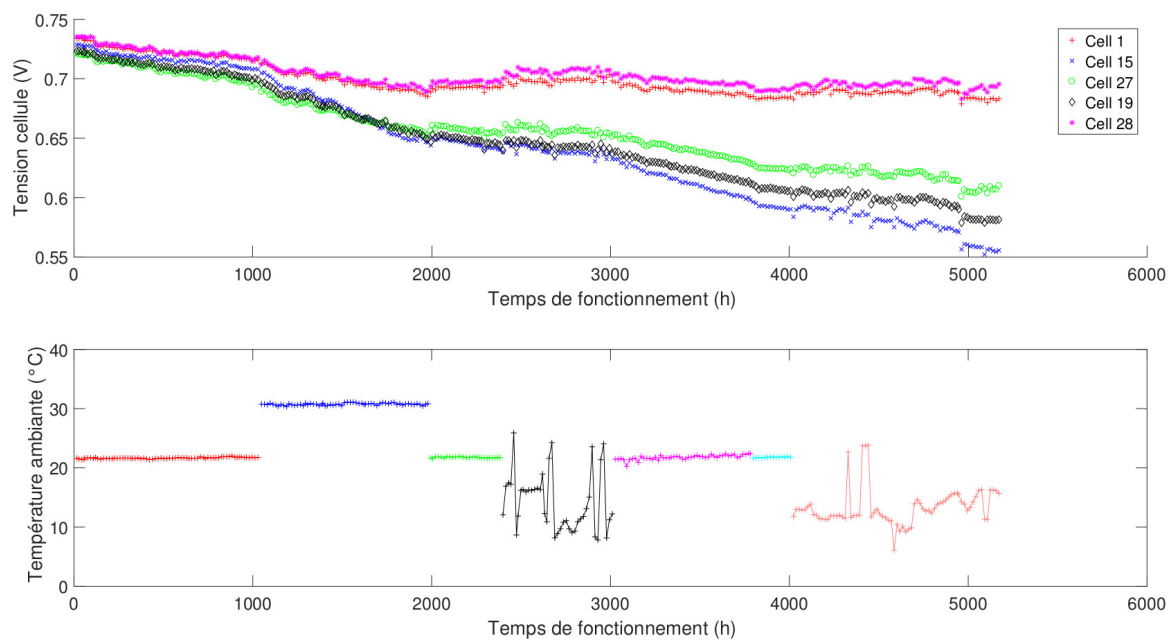


FIGURE 4.20 – Évolution des cellules les plus dégradées et des cellules d'extrémité

Si la majorité des tensions de cellules a une tendance similaire à la tension du stack, les cellules 15, 19 et 27 montrent une évolution continuellement décroissante quelque soit la valeur de la température ambiante. De plus cette dégradation accrue apparaît dès les premières centaines d'heures et du fait de leur localisation il est difficile d'identifier une cause. Ces trois cellules ne sont pas adjacentes et celle qui les entourent ne présentent pas le même comportement ce qui laisse penser que ce ne sont pas des conditions de fonctionnement différentes qui seraient la cause de leur dégradation accélérée mais peut

être une différence de qualité de fabrication.

#### 4.4.3.2/ COURBES DE POLARISATION DES CELLULES

Nous avons pu voir précédemment que trois cellules montrent une dégradation accélérée par rapport à l'ensemble du stack. Les courbes de polarisation FIGURE 4.21 montrent les caractéristiques des cellules en question, de leurs cellules adjacentes ainsi que les deux cellules d'extrémité du stack. Nous pouvons remarquer que dès le début des expérimentations les courbes de polarisation des cellules 15, 19 et 27 montrent des performances plus faibles comparées aux autres. Cela signifierait que les caractéristiques initiales liées peut être à la constitution de ces trois cellules diffèrent par rapport aux autres. Tout comme sur la FIGURE 4.19 nous remarquons que cette dégradation s'accroît au fil du temps avec une perte de performances de plus en plus significative qui se traduit par une pente des courbes de plus en plus marquée. Cette dégradation est notamment accentuée pour des courants plus élevés, plus le courant est élevé ; plus la perte de performances est significative comparées aux autres cellules.

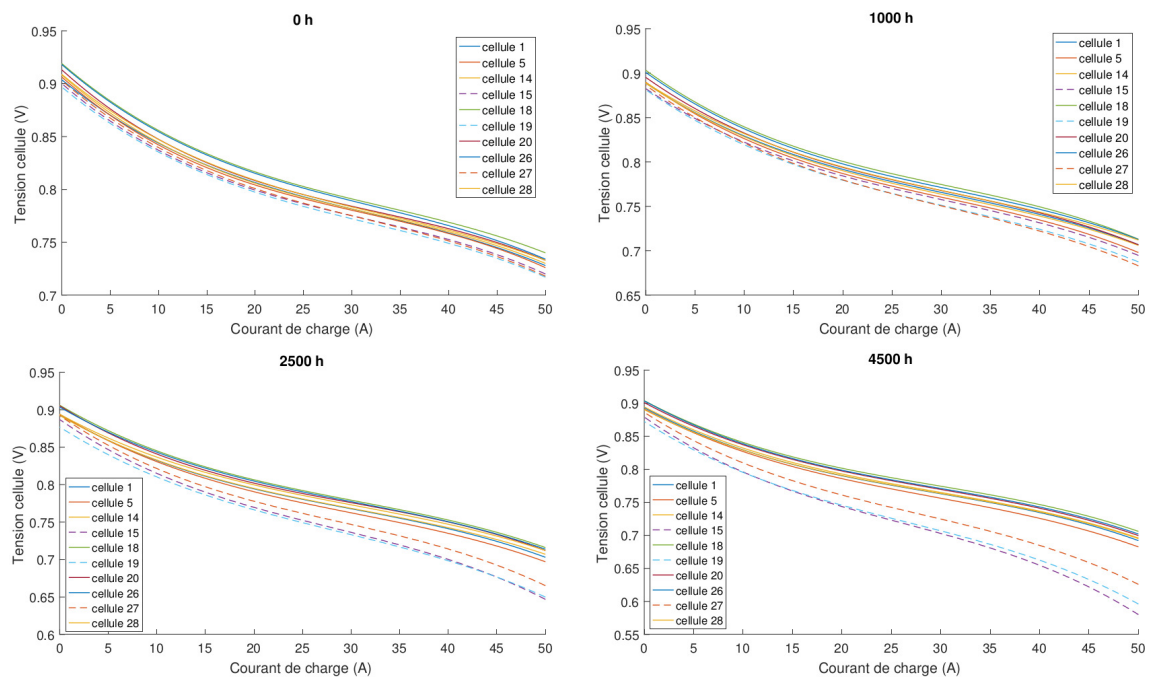


FIGURE 4.21 – Évolution des courbes de polarisation des cellules dégradées et de leurs cellules adjacentes

Ces courbes nous permettent de conclure qu'au début de vie du système, aucune cellule ne présente de condition de défaut de fonctionnement bien que les trois cellules 15, 19 et 27 se distinguent du reste des cellules du stack par un léger décalage en performances. Les conditions de fonctionnement dans l'ensemble du stack semblent assez homogènes puisque la majorité des tensions cellules se comporte de manière identique. Il paraît donc assez probable que la dégradation accélérée des cellules incriminées soit plutôt à rechercher du côté de la conception même des cellules et plus particulièrement des AME.

## 4.4.3.3/ ÉVOLUTION DES SPECTRES D'IMPÉDANCE AUX BORNES DES CELLULES

Des mesures d'impédance ont été également effectuées sur certaines cellules afin de tenter d'obtenir plus d'informations quant à la dégradation anormale constatée. Ces mesures ont été effectuées sur trois cellules uniquement. La cellule numéro 1 depuis le début de la durée de vie, la cellule numéro 27 à partir de 500 heures lorsque nous avons détecté une dégradation anormale, et la cellule numéro 15 à partir de 2000 heures lorsque nous avons détecté une dégradation supérieure à la cellule 27. La FIGURE 4.22 affiche les spectres d'impédance mesurés sur ces trois cellules à quatre différents stades de l'expérimentation et la FIGURE 4.23 met en évidence l'évolution des paramètres  $R_{ohm}$ ,  $R_{pola}$  et  $C_{dl}$  de ces cellules en fonction du temps et pour différentes températures ambiantes.

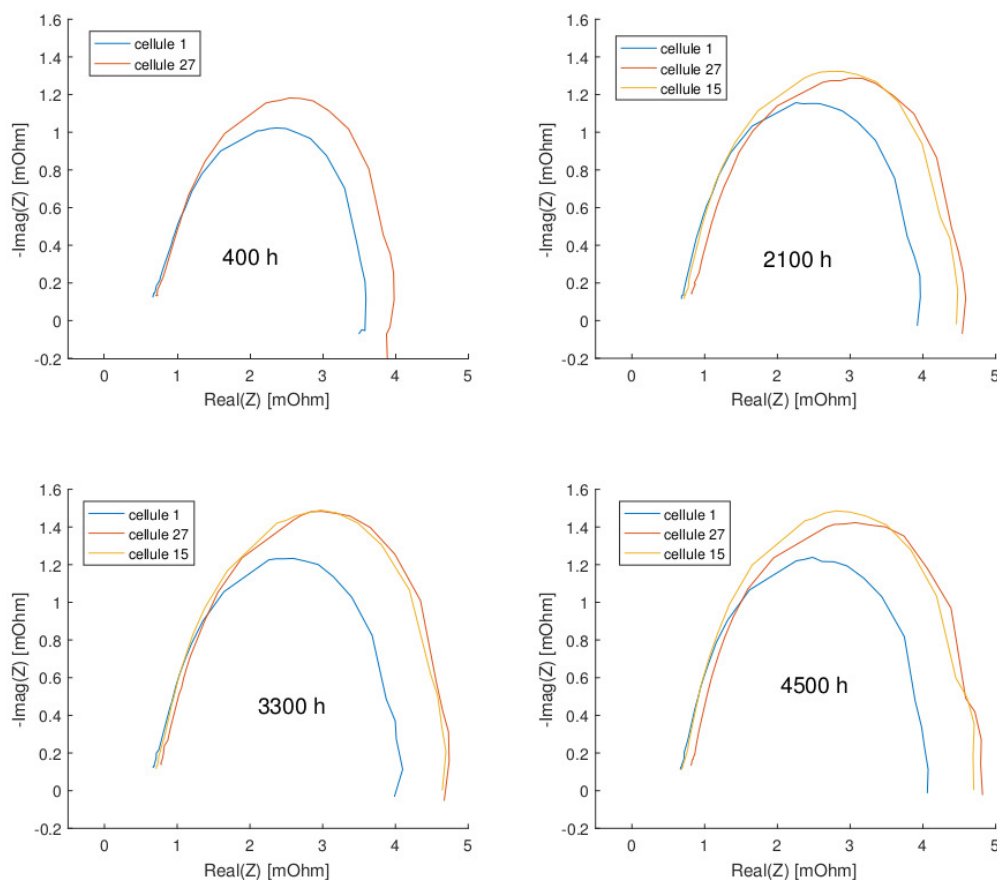


FIGURE 4.22 – Évolution des spectres d'impédance des cellules 1, 15 et 27

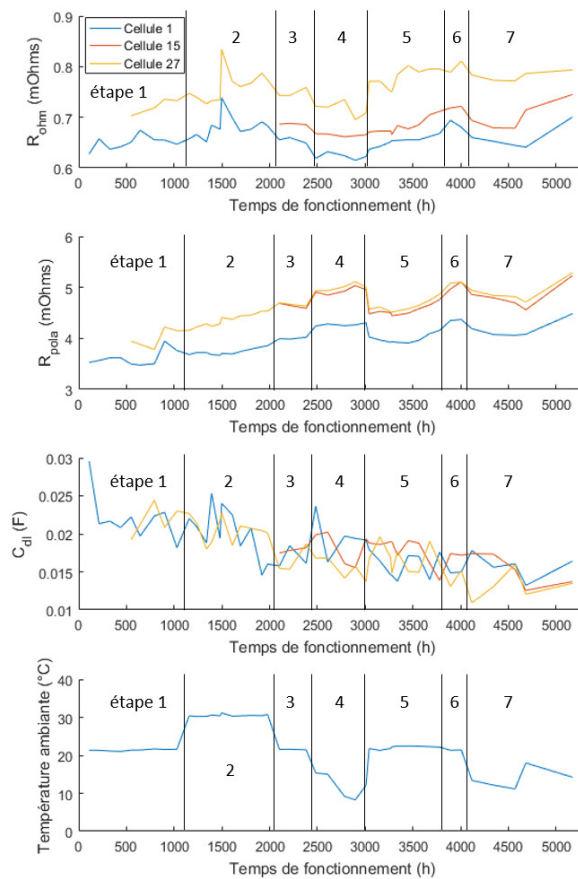


FIGURE 4.23 – Évolution des paramètres du modèle de Randles simplifié issus des mesures d'impédance des cellules 1, 15 et 27

Premièrement nous pouvons remarquer que les trois cellules étudiées présentent des tendances similaires entre elles. Les mêmes dépendances à la température ambiante peuvent être constatées. Toutefois nous observons dès les premières centaines d'heures une résistance ohmique bien plus importante pour la cellule 27. Cela pourrait s'expliquer par des conditions asséchantes pour cette cellule du fait de son emplacement dans le stack dues à une répartition du flux d'air irrégulière, ou plus probablement par une différence de fabrication ou d'assemblage par rapport aux autres cellules. La deuxième hypothèse est la plus convaincante. En effet, nous avons pu voir sur la FIGURE 4.19 que les tensions des cellules qui entourent celle-ci ne présentent pas le même taux de dégradation alors qu'elles subissent les mêmes conditions de fonctionnement. Cette hypothèse est de plus confortée par l'analyse de la FIGURE 4.23 puisque les résistances ohmiques et de polarisations évoluent sensiblement de la même manière ce qui permet de penser que les conditions de fonctionnement restent similaires, quelque soit la position dans le stack. Cette dégradation anormale proviendrait alors probablement de la fabrication des composants de la cellules ou de leur assemblage.

Un point reste néanmoins difficile à expliquer. Nous remarquons sur les mesures d'impédance que la cellule 27 présente une résistance ohmique bien supérieure à celle de la cellule 15 et une résistance de polarisation similaire. En toute logique les performances de la cellule 27 devraient être inférieures à celles de la cellule 15. Toutefois la FIGURE 4.20 laisse clairement apparaître que la tension de la cellule 27 est bien supérieure à la



tension de la cellule 15. Une hypothèse pourrait être émise du côté de l'instrumentation qui diffère entre les spectrométries d'impédance et les mesures de tension aux bornes du stack. Les mesures de tension aux bornes du stack sont effectuées par une carte d'acquisition directement connectée à chaque cellule via des pointes de mesures tandis que le spectromètre est un appareil extérieur au système et connecté aux cellules du stack via un câblage. La différence d'impédance entre les deux connectiques pourrait alors être responsable des diversités sur les deux mesures.

## 4.5/ ANALYSE DES DONNÉES

Dans cette section sera proposée une analyse des données expérimentales et des hypothèses pourront être émises. Les résultats présentés dans la section précédente montrent clairement que la température ambiante a un impact sur la tension de sortie du système, ainsi que sur le rendement, avec des évolutions à court terme et à long terme. Si l'on transforme l'expression du rendement (4.1) nous obtenons la relation suivante (cf. équation 4.7) :

$$\Delta H_f \times \dot{m}_{H_2} \times \eta_{FC} = P_{load} \quad (4.7)$$

avec  $P_{load}$  la puissance utile en sortie du système mesurée par les capteurs de courant et de tension du banc d'essai,  $\Delta H_f = -241.6 \text{ KJ/mol}$  le pouvoir calorifique inférieur de combustion de l'hydrogène et  $\dot{m}_{H_2}$  le débit d'hydrogène en  $\text{mol/s}$ .

Cette relation montre que le débit d'hydrogène est directement lié au courant électrique fourni en sortie du système. Durant l'intégralité de l'expérimentation, la consigne du courant de charge dans la plage de fonctionnement considérée est restée à 50 A. Cela signifie que si le débit d'hydrogène augmente pour un courant en sortie du système constant, alors le courant fourni par le stack aux auxiliaires augmente. Par ailleurs, nous avons pu constater que la température ambiante impactait directement le rendement du système. Le courant de sortie étant toujours le même, alors la température impacte directement le débit d'hydrogène (cf. équation 4.1). Ce lien signifie que la température ambiante a un impact direct sur la puissance requise par les auxiliaires. Plus la température augmente plus le rendement diminue et plus la puissance requise par les auxiliaires augmente.

Cette variation de la puissance requise par les auxiliaires dépendante de la température ambiante s'explique par le contrôle thermique du système pour maintenir la température du stack autour de sa valeur de consigne. En effet, plus la température ambiante est haute, plus le débit d'air de ventilation doit être important afin de refroidir le stack et donc plus la puissance consommée par les auxiliaires du système est importante.

Ce lien entre le débit d'air et la température ambiante peut sans doute également expliquer les phénomènes de rémission des performances observés précédemment. Si on émet l'hypothèse que le processus d'auto humidification interne au système reste inchangé quelque soit la température ambiante, alors l'humidification de la membrane ou son état d'assèchement, à courant constant, pourrait être directement liée au débit d'air et, par extrapolation à valeur de la température ambiante. Cela est cohérent et est observable sur l'évolution des performances notamment lors des étapes 4 et 7 (cf. FIGURE 4.12). Dès que la température ambiante est diminuée, le débit d'air est réduit et les membranes du stack se retrouvent alors probablement dans des conditions d'hu-



midification meilleures puisque l'eau produite pas les réactions sera moins rapidement évacuée. Ce processus d'hydratation des membranes semble ici être un phénomène à très long terme puisque les rémissions de performances observées durent plusieurs centaines d'heures. Ce lien entre une meilleure humidification des membranes et les performances du système pourrait s'expliquer par la variation de la résistance ohmique. Nous avons pu en effet constater sur la FIGURE 4.23 que la résistance ohmique est fortement dépendante de la température ambiante. Elle diminue avec la température ambiante. Nous savons également que la résistance ohmique est directement liée à l'humidification de la membrane. Plus elle est humide plus la résistance diminue, plus elle est sèche plus la résistance augmente. Ces observations confortent les études menées par [Rubio et al., 2008][Danzer et al., 2009][Yan et al., 2007] sur l'impact de la stœchiométrie de l'air.

Bien que l'humidification des membranes varie durant l'expérimentation, le système n'a rencontré aucune condition de noyage ou d'assèchement. En effet de telles conditions auraient été visibles directement sur les spectres d'impédance. Une condition d'assèchement aurait entraîné une augmentation conséquente de la résistance ohmique et une condition de noyage aurait entraîné une apparition non négligeable de phénomènes de diffusion. Le système évolue donc, en fonction de la température ambiante, avec différents niveaux d'humidification de ses membranes. Il semble que le niveau d'humidification soit meilleur aux températures les plus basses rencontrées pendant les essais, ce qui correspond également aux zones où le rendement de conversion du système est plus intéressant (poids moindre des auxiliaires).

Par ailleurs, nous pouvons constater que l'arrêt non maîtrisé du système, causé par le passage en sécurité du bâtiment a entraîné une importante chute des performances. Cet arrêt a été suivi d'une période de trois jours durant laquelle le système est resté dans ces conditions d'arrêt non maîtrisées. Le système et le banc d'essais n'étant plus instrumentés du fait de la coupure électrique générale, nous ne sommes pas en mesure de fournir plus d'explications quant à la cause de cette chute de performances. Une expérimentation future visera à reproduire et instrumenter les mêmes conditions d'arrêt afin de tenter d'en savoir plus. Toutefois, après cette chute de performances, la tension du stack continue d'augmenter. L'objectif de l'étude d'atteindre 5000 heures sous un profil arrêts/démarrages est validé et le système est toujours en fonctionnement, des données futures permettront donc d'observer si les performances du système continuent d'augmenter après cet arrêt anormal.

Lors de ces essais de longue durée, nous avons également pu faire le constat de disparités d'évolutions des performances des cellules. En effet, trois cellules se dégradent plus rapidement que les autres. Une hypothèse plausible serait que les trois cellules en question présentent une qualité de fabrication ou un assemblage différent. Une étude post mortem permettrait ici d'en apprendre plus.

Pour conclure, à l'exception de l'arrêt anormal indépendant du système, ce dernier a fonctionné dans des conditions normales et maîtrisées durant l'intégralité de l'expérimentation. Le système lui-même n'a pas été source de défaut. Juste avant l'incident, soit juste avant 5000 heures de fonctionnement, le système montrait une chute de rendement global de conversion de 9% et un taux de dégradation de  $11\mu V/cell/h$ . Sur l'intégralité de l'expérimentation actuelle, 5165 heures de fonctionnement exactement, 1300 arrêts/démarrages et cycles thermiques, il présente une chute de rendement global converti de 10% et un taux de dégradation de  $13\mu V/cell/h$ . Finalement, les températures am-

biantes basses (10/15°C) semblent être favorables au fonctionnement de ce système à cathode ouverte, auto-humidifié et refroidi par air. Ces températures ambiantes basses semblent favoriser les conditions d'humidification des membranes du stack ce qui visiblement réduit de manière significative le taux de dégradation.

## 4.6/ MODÉLISATION ET PRÉDICTION DE L'ÉTAT DE SANTÉ

### 4.6.1/ PROGNOSTIC AND HEALTH MANAGEMENT

Ces travaux de thèse, autour de l'analyse de composants énergétiques en usage réel, s'intègrent dans le domaine du PHM (Prognostic and Health Management) qui intervient dans le processus de maintenance industrielle [Pecht et al., 2010][Jouin, 2016]. Du fait des nombreuses expérimentations menées dans nos travaux, il est possible de proposer quelques pistes de développement dans cette discipline dont l'objectif est d'estimer la durée de vie résiduelle d'un système afin de connaître le moment opportun où il faudra effectuer des opérations de maintenance. Pour cela une bonne connaissance du système est nécessaire. Le PHM se divise en plusieurs étapes, 7 au total comme le montre la FIGURE 4.24, notre étude se limitant seulement aux cinq premières.

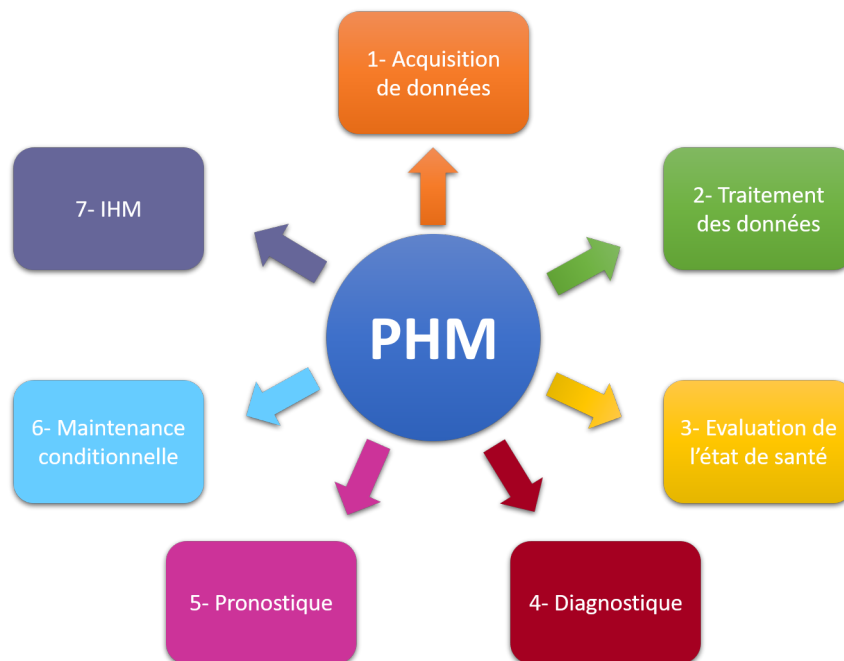


FIGURE 4.24 – Les sept étapes de la discipline PHM

Nous avons pu observer que les performances d'une pile à combustible sont fortement liées aux conditions de fonctionnement ainsi qu'au temps de fonctionnement. L'état de santé d'une pile à combustible fait référence à la quantification de son potentiel de performances vis à vis d'une référence nominale. Cela peut être traduit par la perte de puissance délivrée par le système pour une valeur de courant spécifique. L'observation et la prédiction de cet état de santé permettra d'estimer et d'anticiper la fin de vie du système [Morando, 2015][Jouin, 2016]. Le terme "fin de vie" d'un système pile à combustible est

un terme difficile à appréhender et encore mal défini, il s'apparente généralement par une chute de la puissance de plus de 10% par rapport à sa valeur en début de vie au régime nominal, et pour un système dédié à l'automobile. Le système est alors toujours fonctionnel tant qu'il n'y a pas eu de casse matérielle. Le terme "fin de vie" pourrait également s'apparenter simplement par une incapacité à répondre au cahier des charges [Jouin et al., 2013][Kimotho et al., 2015]. La FIGURE 4.25 met en évidence le principe d'estimation de la durée de vie restante. L'indicateur d'état de santé est au préalable défini par l'utilisateur et dans notre cas ce sera la tension en sortie du système. Le seuil critique est également à définir par l'utilisateur selon le cahier des charges.

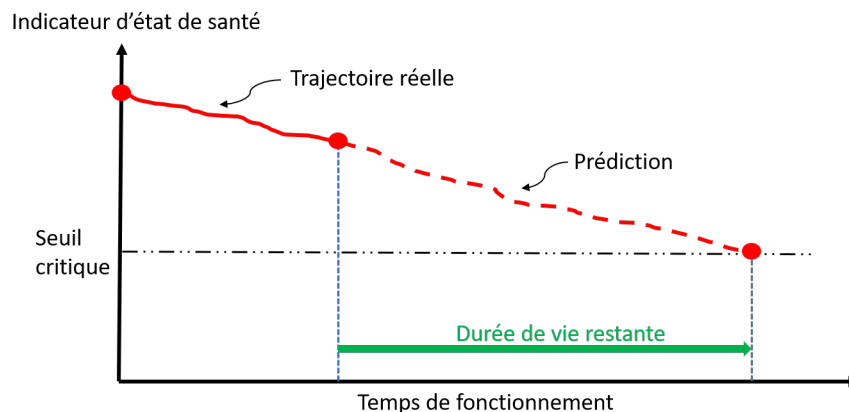


FIGURE 4.25 – Principe estimation de la durée de vie restante

L'outil de pronostic utilise les données mesurées et traitées dans le passé afin d'alimenter des algorithmes qui vont modéliser et prédire la dégradation du système permettant ainsi d'estimer la durée de vie restante et d'anticiper les défaillances. Les méthodes de pronostic sont généralement classifiées dans trois catégories : les méthodes basées modèle, les méthodes basées données et les méthodes hybrides.

#### 4.6.1.1/ MÉTHODE BASÉE MODÈLE

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un modèle mathématique qui reproduit le comportement dynamique du système tout en introduisant les phénomènes de dégradation [Sutharssan et al., 2017][Lechartier et al., 2015][Robin et al., 2013][Bressel et al., 2016]. Ce modèle peut se baser sur les lois physiques du système. S'il est fidèle à la réalité alors cette méthode donne de très bons résultats. Cependant pour un système complexe dont la dégradation peut être causée par de nombreux facteurs il devient très compliqué de la traduire mathématiquement. Cette méthode reste donc plutôt adaptée à des systèmes simples ou à des systèmes dont les lois physiques sont bien maîtrisées.

Un modèle de type boîte noire peut également être utilisé. Il ne fait donc intervenir aucune équation mathématique lié aux phénomènes physiques [Jouin et al., 2014][Kimotho et al., 2015][Silva et al., 2014][Napoli et al., 2013]. Ce modèle utilise des données d'entrée et une ou plusieurs sorties afin de réaliser une phase d'apprentissage. Ensuite le modèle sera en mesure de prédire de nouvelles sorties avec un nouveau jeu d'entrées basé sur cette phase d'apprentissage. Cette méthode est particulièrement adaptée pour des systèmes dont le comportement dynamique ou

l'évolution de la dégradation ne sont pas modélisables mathématiquement. Une base de données conséquente est requise afin de réaliser une phase d'apprentissage suffisante. Les ressources en terme de temps de calcul peuvent alors être très importantes ce qui rend l'implantation embarquée difficile.

#### 4.6.1.2/ MÉTHODE BASÉE DONNÉES

Cette méthode est basée sur l'utilisation de données. Les données brutes peuvent être utilisées comme dans les travaux de [Javed et al., 2015] et de [Ibrahim et al., 2016] qui font intervenir des transformées en ondelettes. [Zhong et al., 2006] proposent une méthode basée sur le support vector machine. [Morando et al., 2015][Morando, 2015] proposent une méthode basée sur un réseau de neurones récurrent utilisant seulement la tension d'une cellule afin de prédire sa fin de vie.

#### 4.6.1.3/ MÉTHODE HYBRIDE

Cette méthode combine les méthodes basées données et les méthodes basées modèles en créant un outil cumulant les avantages de chacun [Jouin et al., 2015]. Le développement d'un tel outil reste complexe.

### 4.6.2/ MODÉLISATION DES PERFORMANCES

Parmi les trois méthodes présentées ci-dessus, nous utiliserons pour notre étude une méthode basée modèle et plus particulièrement une méthode basée sur l'utilisation d'un modèle de type boîte noire à l'aide d'un réseau de neurones. Pour un système pile à combustible les lois de dégradations ne sont pas encore toutes maîtrisées et donc très complexes à modéliser mathématiquement, d'autant plus, qu'ici les conditions de fonctionnement sont modifiées tout au long de la durée de vie avec une température ambiante variable. En outre, ce système est un système commercial, nous n'avons donc pas à disposition toutes les caractéristiques propres à tous les composants. Un modèle de type boîte noire est donc particulièrement pertinent et adapté dans ce cas comme l'ont montré les travaux de [Jemeï, 2004].

Comme mentionné dans le paragraphe 4.6.1, l'indicateur d'état de santé peut être la perte de puissance que peut délivrer le système pour une valeur de courant spécifique. Dans cette étude, nous avons basé nos analyses sur une plage de fonctionnement où le courant en sortie du système demeure constant. La tension est alors l'image directe de la puissance et peut être utilisée comme indicateur pour prédire l'état de santé.

Parmi les méthodes basées modèles, les réseaux de neurones récurrent (RNN) sont particulièrement adaptés aux systèmes non linéaires comme peuvent l'être les systèmes à pile à combustible. Les travaux de thèse de [Morando, 2015] présentent une étude comparative de différentes architectures de réseaux de neurones et montrent que les réseaux à réservoir (ESN) affichent des résultats particulièrement intéressants sur des temps de calcul très courts. Ils seront donc utilisés pour la suite de cette étude.

## 4.6.2.1/ LES RÉSEAUX DE NEURONES À RÉSERVOIR

**Structure** Les ESN sont des réseaux de neurones ayant la spécificité de faire intervenir un réservoir de neurones [Jaeger, 2001]. Leur architecture est illustrée par la figure 4.26. Les couches d'un réseau de neurones classiques sont ici transformées en un réservoir contenant un nombre de neurones défini comme unité de traitement de l'information. Seule la matrice des poids de sortie est optimisée par une régression multilinéaire ce qui réduit fortement le temps d'apprentissage. Contrairement aux réseaux de neurones Long Short Term Memory (LSTM) le traitement des données en amont est très simple puisqu'on peut ici alimenter le réseau avec des données d'entrées brutes. Dans le cas des LSTM il est nécessaire de réaliser un pré traitement afin de transformer les données d'entrées en séries temporelles à trois dimensions.

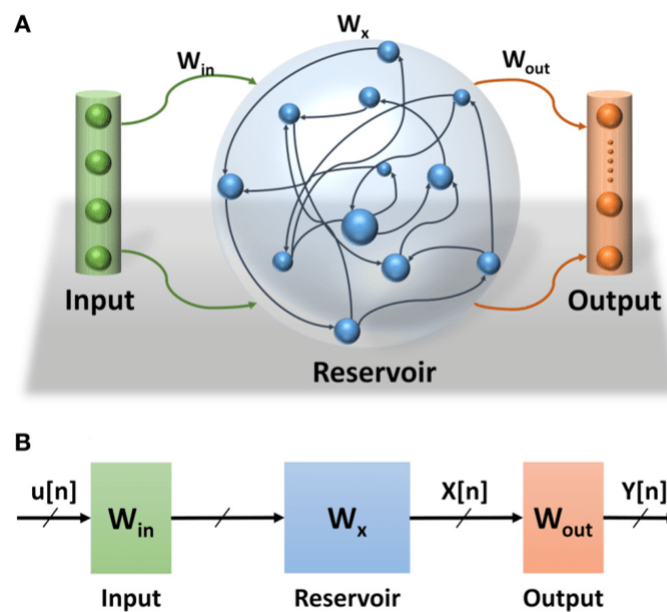


FIGURE 4.26 – Architecture d'un réseau de neurones à réservoir [Kudithipudi et al., 2016]

avec :

1.  $N_{res}$  le nombre de neurones dans le réservoir.
2.  $K$  le nombre d'entrées.
3.  $L$  le nombre de sorties.
4.  $W_{in}$  la matrice de poids d'entrée.
5.  $W_{res}$  la matrice de poids du réservoir.
6.  $W_{out}$  la matrice de poids de sortie.
7.  $W_{feed}$  la matrice de poids feedback.

**Équations** Comme pour toutes les problématiques de machine learning supervisé, un vecteur ou une matrice d'entrée de signal d'entraînement  $u(n)$  découle sur un vecteur ou une matrice de sortie  $y(n)$ .  $N = 1, \dots, T$  fait référence aux échantillons discrets et  $T$  est le nombre de points de la base de données destinés à l'apprentissage. Basé sur une

méthode d'optimisation, le but est d'optimiser les poids de sortie afin de minimiser une erreur  $\varepsilon$  c'est à dire une valeur prédite  $y(n)$  la plus proche de la mesure  $y_{target}$ . Le principe de l'apprentissage d'un ESN est régit par les étapes suivantes :

Tout d'abord, la mise à jour du réservoir  $\tilde{x}(n)$  est calculée comme dans (4.8)

$$\tilde{x}(n) = f(W_{in}.u(n) + W_{res}.x(n-1)) \quad (4.8)$$

avec  $x(n-1)$  la valeur de la sortie du réservoir à l'instant précédent. Cette mise à jour du réservoir permet de déduire sa sortie grâce à l'équation (4.9)

$$x(n) = (1 - \alpha).x(n-1) + \alpha.\tilde{x}(n) \quad (4.9)$$

avec  $\alpha$  le taux de fuite (Leaking Rate).

Ensuite peut être déterminée la sortie de l'ESN  $y(n)$  à partir de l'équation (4.9) :

$$y(n) = f(W_{out}.x(n) + W_{feed}.y(n-1)) \quad (4.10)$$

avec  $W_{feed}$  la matrice de feedback qui est toutefois optionnelle. Nous pouvons donc en déduire l'expression finale de la sortie  $y(n)$  :

$$y(n) = W_{out}.x(n) \quad (4.11)$$

Certains modèles étendent la relation (4.11) vers la relation (4.12)

$$y(n) = f^{out}(W_{out}.x(n)) \quad (4.12)$$

Où  $f^{out}$  est une fonction non linéaire, comme par exemple une sigmoïde, tangente etc... L'objectif de l'apprentissage est donc d'optimiser la matrice  $W_{out}$  afin d'obtenir la valeur de sortie de l'ESN  $y(n)$  la plus proche des valeurs cibles  $y_{target}$  en minimisant l'erreur quadratique moyenne (cf. équation 4.13).

$$\varepsilon(y, y_{target}) = \frac{1}{N_y} \sum_{i=1}^{N_y} \sqrt{\frac{1}{T} \sum_{n=1}^T (y_i(n) - y_i^{target}(n))^2} \quad (4.13)$$

## Paramètres

- 1. Le nombre de neurones dans le réservoir** est un paramètre primordial. Théoriquement plus le nombre de neurones est important meilleure sera la précision obtenue, et comme les ressources en temps de calcul sont beaucoup moins coûteuses que pour d'autres structures de RNN nous pouvons nous permettre de définir des réservoirs avec un nombre trop important de neurones. Il faut toutefois rester attentif à ne pas définir un nombre trop élevé de neurones puisque le temps de calcul y est très fortement corrélé.
- 2. Le taux de fuite**, compris entre 0 et 1, peut être défini comme étant la capacité à oublier les états précédents. En d'autres termes il définit l'influence des états précédents sur l'état actuel.

3. **Le rayonnement spectral**, compris entre 0 et 1, peut être défini comme étant la vitesse de mise à jour dynamique du réservoir. Plus il est élevé plus la vitesse de mise à jour est élevée mais plus le risque d'oscillations est élevé.

#### 4.6.2.2/ ALGORITHME ET RÉSULTATS

**Définitions des entrées et des paramètres de l'ESN** Après avoir choisi et défini l'outil destiné à prédire l'évolution de la tension de sortie de notre système, il nous reste à définir quelles seront les entrées de cet outil. Nous avons constaté dans le paragraphe précédent que les performances du système sont particulièrement dépendantes à la température ambiante ainsi qu'au temps de fonctionnement. Par ailleurs, nous faisons face à un système dynamique, la tension de sortie est donc dépendante de ses états précédents. La tension à l'instant précédent sera alors considérée comme une troisième entrée, et le taux de fuite sera de 0.9. Par ailleurs l'évolution de la tension faisant intervenir des phénomènes à temps long alors le rayonnement spectral sera de 0.5 (ces deux paramètres ont été identifiés empiriquement). La FIGURE 4.27 illustre la structure de manière plus explicite.

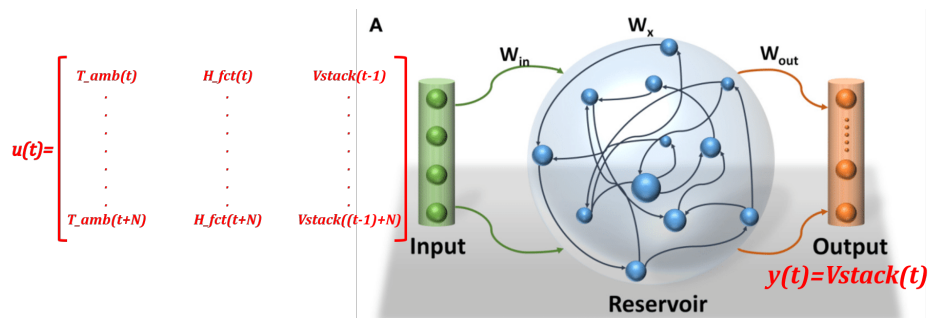


FIGURE 4.27 – Structure de notre ESN

Une fois la structure de notre outil défini l'étape suivante est de développer notre algorithme de prédiction.

**Algorithme** L'algorithme a été développé sous le langage Python à l'aide de l'IDE spyder de l'environnement ANACONDA. Le langage Python a été retenu ici car particulièrement adapté au développement d'algorithmes de machine learning. Afin de comparer avec l'environnement Matlab, deux algorithmes ont été développés. Les temps de calcul avec Python sont très nettement inférieurs aux temps sous l'environnement Matlab : quelques secondes pour Python contre plusieurs minutes pour Matlab. Par ailleurs, il existe beaucoup de bibliothèques permettant d'utiliser très rapidement et facilement des structures de réseaux neuronaux. La bibliothèque utilisée dans cette étude est importée de "easyn", et permet de paramétrer et optimiser un ESN très facilement sans avoir à rédiger l'intégralité de la structure du réseau. Néanmoins il est très difficile de trouver dans la littérature des exemples d'algorithme de machine learning dédiés à la modélisation de systèmes dynamiques. C'est pourquoi ce manuscrit présentera de manière détaillée l'algorithme développé afin de modéliser les performances du système étudié.

Dans un premier temps il est nécessaire de déclarer les bibliothèques, d'importer les données, de les découper en une matrice d'apprentissage et une matrice de test puis finalement de

les normaliser. Il est très important de normaliser les données afin qu'elles aient toutes la même "importance" dans le réseau de neurones. En d'autres termes si les données ne sont pas normalisées alors une entrée  $a$  pourra avoir une contribution bien supérieure à une entrée  $b$ , par exemple dans notre cas si  $T_{amb} = 10^{\circ}\text{C}$  et que le temps de fonctionnement  $H_{fct} = 4500\text{h}$  alors l'influence de la température ambiante sera négligeable par rapport à l'influence du temps de fonctionnement sur la sortie. L'intégralité de l'algorithme ainsi que les explications associées sont proposés en Annexes .1.

**Résultats** L'exécution de l'algorithme présenté nécessite moins de deux secondes. Le PC utilisé fonctionne sous Windows 10 avec un processeur Intel core I7-6800K 3.40GHz, une carte graphique NVIDIA TITAN X et 64 Go de RAM. Les résultats sont mis en évidence sur la FIGURE 4.28. L'erreur moyenne quadratique calculée est de 0.098 avec un taux d'apprentissage de 65%.

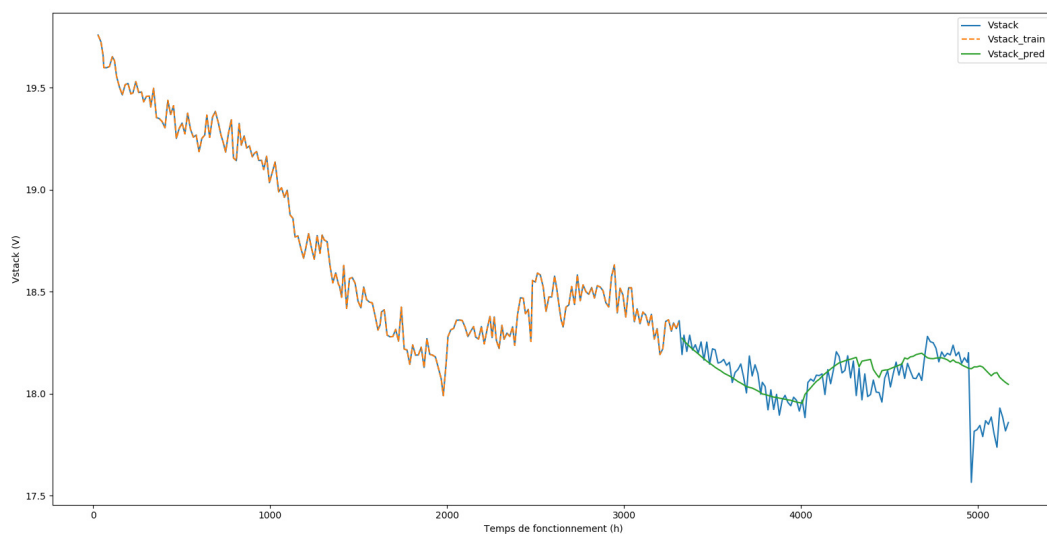


FIGURE 4.28 – Modélisation et prédiction de la tension du stack

Avec en bleu l'évolution de la tension mesurée, en orange la tension utilisée pour l'apprentissage et en vert la tension prédite. Nous pouvons remarquer que les résultats sont satisfaisants puisque le modèle s'adapte aux changements de température et reproduit de manière efficace les tendances de la tension observée à chaque étape. Ces résultats sont d'autant plus satisfaisants puisque nous rebouclons le réseau avec la valeur de tension estimée. Comme il a été mentionné précédemment, la sortie à l'instant précédent devient une entrée à l'instant présent. Lors d'une prédiction sur le long terme, il faut alors être vigilant lors de la phase de test à réinjecter la valeur prédite et non la valeur mesurée (cf. .1).

Le taux d'apprentissage fait référence à la quantité de données ayant servi à entraîner le réseau. Il est défini ici par le ratio entre la quantité de données utilisée et la quantité de données totale dans la base de données. Dans ce cas il a été indispensable de fixer le taux d'apprentissage à plus de 60% pour permettre au réseau d'apprendre l'évolution de la tension sur l'intégralité de la gamme de température ambiante. Si l'on réduit ce taux d'apprentissage, alors le modèle ne saura pas comment répondre à un jeu d'entrées dont la température ambiante est basse. Pour rappel le premier passage à température



ambiante basse (10°C) se fait à partir de 2400 heures (cf. TABLE 4.1). Ce déficit d'apprentissage est visible autour de 5000 heures après l'arrêt anormal du système, une chute de performances a pu être constatée mais le modèle n'ayant jamais été entraîné pour ce genre de situation est dans l'incapacité de reproduire cette chute. Il prédit alors l'évolution de la tension dans la continuité de la première partie de l'étape 7 (cf. TABLE 4.1). La FIGURE 4.29 met en évidence la prédiction de la tension pour un taux d'apprentissage de 33%, soit toute l'étape 1 ainsi qu'une partie l'étape 2 ayant servis à entraîner le réseau de neurones pour le profil de température FIGURE 4.30. Logiquement, nous pouvons constater que le modèle ne reproduit plus les rémissions de performances mais modifie seulement les pentes des tendances. Plus la température augmente plus la dégradation est accentuée, plus la température diminue plus la dégradation est ralentie. Il prédit tout de même les changements de point de fonctionnement lors d'un changement de température par une élévation ou un rabaissement du niveau de tension.

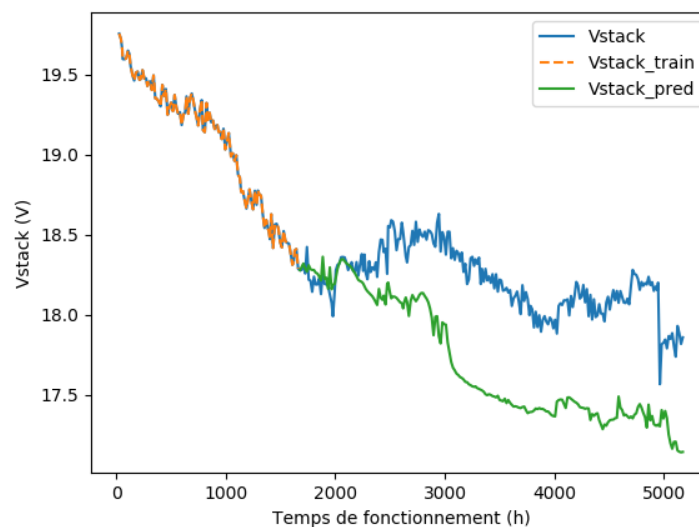


FIGURE 4.29 – Prédiction de la tension avec un taux d'apprentissage de 33%

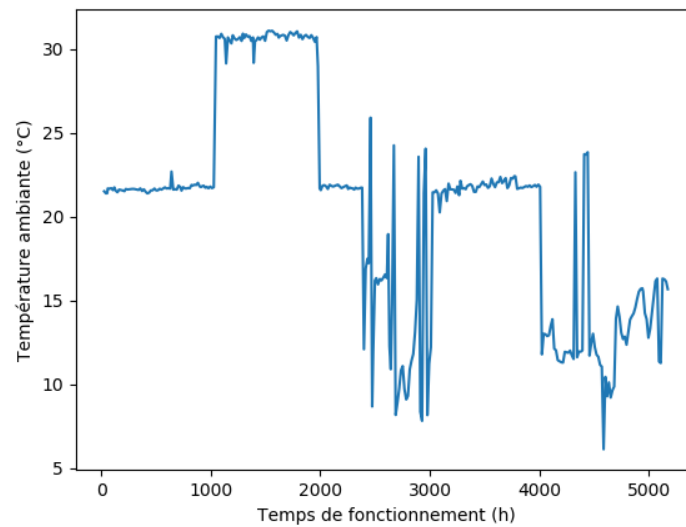


FIGURE 4.30 – Température ambiante

Cet outil pourra être utilisé afin de prédire l'évolution de la tension sur le long terme et estimer la durée de vie restante du système. Dans ces travaux de recherche nous n'avons pas de cahier des charges qui impose une puissance minimale à respecter, mais nous pouvons très bien imaginer que pour une application  $\Delta$  la tension minimale pour un point de courant de 50 A soit de 17.5 V. Dans ce cas, si nous avons limité la phase d'apprentissage aux 2000 premières heures alors la durée de vie estimée du système aurait été d'environ 3500 heures (cf. FIGURE 4.29) ce qui n'est pas fidèle à la réalité. En revanche avec un taux d'apprentissage de 65%, alors les phénomènes de rémission des performances sont pris en compte par le modèle. Si l'on fait confiance au modèle et que l'on prolonge la tendance de la prédiction après 5000 heures de fonctionnement (en ignorant l'incident survenu) alors la durée de vie estimée du système se situerait bien au delà de 6000 heures de fonctionnement. Cette analyse nous permet de conclure quant à l'importance de la phase d'apprentissage et la nécessité d'alimenter cette phase d'apprentissage avec un spectre de conditions de fonctionnement le plus large possible.

## 4.7/ CONCLUSION

Ce chapitre a exposé l'analyse des données issues d'un test de longue durée réalisé sur un système PEMFC à cathode ouverte dans des conditions d'usage inspirées des véhicules de la flotte MobyPost. Le principal objectif de cette étude a été d'analyser l'influence de la température ambiante et du vieillissement sur les performances du système. Pour cela nous nous sommes appuyés sur l'évolution du rendement, de la tension de sortie, des paramètres physiques  $R_{ohm}$ ,  $R_{pola}$  and  $C_{dl}$  en fonction du temps de fonctionnement et donc du vieillissement. Il a été montré que la température ambiante a clairement un impact sur les performances avec des phénomènes à court et long terme. Des hypothèses ont pu être émises et les variations de performances à court terme seraient directement liées à la régulation de température de la pile dans le système puisque les auxiliaires consomment plus de puissance pour refroidir lorsque la température aug-

mente. Par ailleurs les phénomènes de rémission de performances constatés sur des temps longs lorsque la température ambiante diminue seraient liées au débit d'air dans le stack et à son influence sur le degré d'humidification/assèchement des membranes. Une redistribution et un accroissement progressif de la charge en eau des membranes entrainerait une amélioration progressive des performances du système durant des centaines d'heures. Une température ambiante basse, et donc de meilleures conditions d'humidification sembleraient réduire le taux de dégradation sur ce système. Pour conclure sur l'analyse de ce composant énergétique en conditions d'usage réel, le système pile à combustible étudié semble être une source particulièrement fiable et adaptée pour fournir l'énergie d'un véhicule de livraison postale hybride à pile à combustible. Malgré trois tensions de cellules qui présentent une dégradation accélérée, les performances globales autour de 5000 heures de fonctionnement sous des conditions de température variables avec un nombre conséquent d'arrêts/démarrages sont toujours très intéressantes avec un rendement de conversion de l'ordre de 49% et un taux de dégradation moyen de  $11\mu V/cellule/h$  et 9% de dégradation de puissance au point de fonctionnement nominal.

Dans ce chapitre est également proposée une méthode générique d'analyse en ligne et de prédiction des performances d'un système pile à combustible fonctionnant sous des conditions d'usage d'un véhicule électrique à hydrogène de distribution postale. Des analyses de la tension et du rendement de conversion nous ont permis d'observer les impacts du vieillissement et de la température ambiante sur les performances. La mise en place de mesures par spectrométrie d'impédance nous ont permis de conforter ces analyses à travers l'évolution des paramètres d'un modèle de Randles. Ces mesures nous ont permis également de vérifier l'absence de conditions de fonctionnement anormales et dégradantes pendant les essais. Finalement, un outil de modélisation basé sur l'utilisation d'un réseau de neurones récurrent à réservoir a été développé afin de prédire l'évolution de la tension, image des performances pour un point de courant constant, en fonction de la température ambiante et du vieillissement. Cette prédiction pourra être utilisée afin d'estimer la durée de vie restante du système selon un seuil critique de tension définie par un cahier des charges.

La méthode proposée, basée sur l'utilisation de données d'usage réel, devrait permettre de mettre en œuvre l'analyse en ligne des performances pour estimer l'état de santé, le diagnostic de la pile à combustible pour identifier et corriger d'éventuels conditions de défauts et la prédiction des performances en vue d'estimer la fin de vie du système pour anticiper sur les opérations de maintenance nécessaires.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

### 5.1/ BILAN

Ces travaux s'inscrivent dans un contexte de transition énergétique. De nos jours, la popularité des véhicules électriques est grandissante mais des verrous technologiques sont toujours un frein à une démocratisation à l'échelle mondiale. L'autonomie proposée par les véhicules électriques commercialisés ainsi que la durée de vie des sources de puissance sont aujourd'hui encore trop limitées pour concurrencer les véhicules thermiques traditionnels. L'optimisation des lois de commande et de gestion des flux énergétiques peuvent participer à l'amélioration de ces 2 points. L'estimation plus précise et fiable de l'autonomie restante d'un véhicule en optimisant l'estimation de l'état de charge reste également un point d'amélioration important pour informer et rassurer les utilisateurs. Dans tous les cas une bonne estimation de l'état de santé est une des clés de cette optimisation.

Le premier chapitre a eu pour objectif de présenter les fondamentaux nécessaires à la compréhension de l'étude. Nous avons pu présenter les généralités et les éléments de modélisation de batteries ainsi que les généralités sur les piles à combustible. Nous avons également introduit le projet Mobypost, présenté les véhicules et la base de données utilisée dans ces travaux de thèse. A travers une synthèse sur cette base de données, il a pu être constaté que les piles à combustible n'ont que très peu fonctionné durant les trois années de roulage. Les véhicules ont roulé plus de 90% du temps avec seulement les batteries du fait des problématiques techniques rencontrées sur l'infrastructure de recharge en hydrogène dans ce projet.

Le deuxième chapitre a dressé un état de l'art non exhaustif des différentes méthodes d'estimation de l'état de santé des composants batterie et pile à combustible. Nous avons focalisé cet état de l'art sur des méthodes applicables en embarqué : simples et peu coûteuses en temps de calcul. Concernant les batteries, plusieurs méthodes se démarquent telles que les méthodes d'ICA et de DVA qui montrent des résultats très convaincants. Toutefois ces méthodes sont difficilement applicables pour notre étude puisqu'elles nécessitent un courant de recharge très faible et un SOC initial plutôt bas, ce qui n'est pas le cas pour la flotte de véhicules Mobypost. La spectrométrie d'impédance se révèle également être une méthode donnant de riches informations quant à l'état de santé. Malheureusement cet outil n'était pas intégré dans les véhicules de la flotte Mobypost et n'a donc pu être utilisé. La méthode retenue dans ces travaux de thèse se base alors sur l'utilisation d'un modèle qui se révèle être particulièrement adaptée pour une application embarquée : facilité d'implémentation et coûts en temps de calculs raisonnables.

Concernant les piles à combustible, la spectrométrie d'impédance se révèle être également une méthode donnant de riches informations quant à l'état de santé. Dans ces travaux, le vieillissement d'un système pile à combustible est analysé grâce à une expérimentation de longue durée réalisée sur banc d'essai. Cet outil pouvant donc être intégré au banc, la méthode par spectrométrie d'impédance a été retenue. L'analyse directe de la tension du stack et des cellules se révèle être également une méthode efficace et peu coûteuse pour estimer leur état de santé. Cette méthode a donc été préférée aux autres méthodes de mesures indirectes basées données présentées dans le chapitre 2 du fait de sa simplicité de mise en œuvre dans une application embarquée. L'analyse des tensions permettra alors de suivre en temps réel l'évolution des performances, l'influence des conditions de fonctionnement sur les performances et de détecter la présence de conditions de défaut.

L'état de santé d'une batterie est impacté par plusieurs paramètres. Il est courant de s'appuyer sur la perte en capacité et sur l'augmentation de la résistance interne comme indicateurs de celui-ci. Il est alors nécessaire de pouvoir suivre l'évolution de ces indicateurs tout au long de la durée de vie de la batterie. Le troisième chapitre a proposé une méthode d'estimation de ces deux indicateurs en utilisant seulement des données d'usage réel issues de l'instrumentation de la flotte de véhicules postaux. Dans un premier temps a été présentée une méthode d'estimation de la résistance interne d'une cellule batterie. Cette méthode s'appuie sur une modélisation à travers un circuit électrique équivalent intégrant trois circuits R//C. Le modèle proposé, identifié seulement à partir de données d'usage réel et à l'aide d'un algorithme d'optimisation, montre des résultats tout à fait satisfaisants et fidèles à la réalité. La modélisation permet également d'identifier l'évolution de l'OCV en fonction du SOC de manière satisfaisante et évite ainsi la nécessité de caractériser les cellules. Les paramètres du modèle permettent finalement d'en déduire une image de la résistance interne. L'évolution de cette dernière en fonction de la température reflète les observations faites durant les caractérisations. Une identification de cette résistance interne tout au long de la durée de vie de la batterie peut permettre de suivre son évolution et de constituer un indicateur de SOH lié à la puissance maximale disponible. Dans un second temps a été présenté une méthode de détermination en ligne de la capacité de la batterie. Pour cela une estimation de l'état de charge via un filtre de Kalman basée sur le modèle développé a été réalisée. En associant l'évolution du SOC estimé avec les variations d'énergie fournie, nous avons montré comment déduire une estimation de la capacité. Cette méthode d'estimation de la capacité de la batterie a ensuite été appliquée à l'intégralité de la base de données sur le module 1 de chaque véhicule, en vue d'observer son évolution en fonction de la température et du vieillissement durant les trois années de roulage. Pour cela nous avons fait l'hypothèse que tous les modules étaient au préalable identiques. Nous avons ainsi constaté que les trois années de roulage n'ont pas été suffisantes pour observer un vieillissement significatif. La méthode proposée semble néanmoins satisfaisante pour obtenir une estimation de la capacité réelle instantanée. Finalement, en dissociant cette capacité instantanée et l'impact de la température, nous pouvons déduire une évolution de la capacité de la batterie dépendante seulement du vieillissement afin de quantifier le SOH lié à l'énergie totale que peut délivrer le composant.

Le quatrième chapitre propose une méthode générique d'analyse en ligne et de prédiction des performances d'un système pile à combustible fonctionnant sous des conditions d'usage des véhicules du projet Mobypost. Des analyses de la tension et du rendement de conversion nous ont permis d'observer les impacts du vieillissement et de la tempé-

rature ambiante sur les performances. La mise en place de mesures par spectrométrie d'impédance nous ont permis de conforter ces analyses à travers l'évolution des paramètres d'un modèle de Randles. Ces mesures nous ont permis également de vérifier l'absence de conditions de fonctionnement anormales et dégradantes pendant les essais. Le système pile à combustible étudié semble être une source particulièrement fiable et adaptée pour fournir l'énergie dans ce type d'application, associé à des batteries. Les performances globales après plus de 5000 heures de fonctionnement sous des conditions de température variables avec un nombre conséquent d'arrêts/démarrages restent très intéressantes avec un rendement de conversion de l'ordre de 49%, un taux de dégradation moyen de  $11\mu V/cellule/h$  et 9% de dégradation de puissance au point de fonctionnement nominal. Finalement, un outil de modélisation basé sur l'utilisation d'un réseau de neurones récurrent à réservoir a été développé afin de prédire l'évolution de la tension, image des performances pour un point de courant constant, en fonction de la température ambiante et du vieillissement. Cette prédiction peut être utilisée afin d'estimer la durée de vie restante du système selon un seuil critique de tension défini par un cahier des charges. La méthode proposée, basée sur l'utilisation de données d'usage réel, permet de mettre en œuvre l'analyse en ligne des performances pour estimer l'état de santé et prédire les performances de manière à estimer la fin de vie du système et anticiper les opérations de maintenance nécessaires.

Plus globalement ces travaux de thèse ont proposé des méthodes d'analyse de performances et d'estimation d'indicateurs d'état de santé dédiés aux batteries et aux piles à combustible. Les méthodes proposées se basent sur des données d'usage réel seulement, issues du projet européen Mobypost et d'autres complémentaires générées sur bancs d'essais. Ces travaux ont également contribué au développement de deux bancs d'essais permettant de reproduire en laboratoire les conditions de fonctionnement rencontrées lors des trois années de roulage de la flotte de véhicules. Les résultats montrent que les méthodes proposées semblent satisfaisantes pour une application embarquée afin d'estimer et de prédire l'état de santé des sources de puissance tout au long de leur durée de vie.

## 5.2/ PERSPECTIVES

Dans ces travaux de thèse, nous avons basé nos méthodes d'estimation d'indicateurs de SOH et d'analyse de performances sur l'utilisation de données d'usage réel issues de l'instrumentation d'une flotte de dix véhicules de livraison postale. Les conditions de fonctionnement sont très spécifiques avec des arrêts très fréquents et une vitesse moyenne faible de l'ordre de  $4 km/h$ . La première perspective serait d'appliquer et de vérifier ces méthodes pour d'autres types d'usage où les sollicitations en courant seraient différentes. Dans le cas où les profondeurs de décharge pour les batteries deviendrait plus conséquentes, une amélioration de notre modèle en prenant en compte l'impact de l'état de charge sur la valeur de la résistance interne serait nécessaire. Une méthode de modélisation adaptative pourrait être également envisagée afin d'estimer et d'adapter à chaque itération les paramètres du modèle et donc les indicateurs de SOH. La méthode d'estimation d'état de charge et de capacité pourraient également être optimisée. Elle montre en effet des faiblesses qui pourraient être corrigées avec un travail supplémentaire d'ajustement sur les matrices de bruit. Comme nous avons pu le voir dans le deuxième chapitre une méthode intégrant deux filtres de Kalman pourrait être envisagée afin d'estimer le

SOC et la capacité avec une bonne précision. Par ailleurs, en vue d'enrichir la base de données de vieillissement des batteries, des travaux futurs pourront viser à poursuivre le cyclage des quatre modules. Ils permettront d'étudier plus en profondeur la dégradation avec pour objectif d'en comprendre les causes.

Nous avons pu voir tout au long de l'expérimentation mise en place que le taux de dégradation du système pile à combustible principalement dépendant de l'énergie convertie, était également très lié à la température ambiante, et aux probables conséquences sur l'humidification des membranes. Le taux d'hydratation des membranes semble en effet plus favorable à basse température ambiante où le débit d'air est moins important. Des travaux futurs pourraient viser à modifier les lois de contrôle du système pour implémenter un contrôle de l'humidification liée à la température ambiante. Nous avons également pu remarquer que trois cellules sur les 28 composant le stack, montraient une dégradation prématurée. Une étude post mortem permettrait sans doute d'en apprendre plus.

Plus globalement, les méthodes proposées dans ce manuscrit pourraient être dans un futur proche implémentées en ligne dans une nouvelle flotte de véhicules similaires actuellement en développement au sein de la fédération de recherche FC-Lab.

# BIBLIOGRAPHIE

- [AIE, 2017] AIE (2017). **Agence internationale de l'énergie**. <https://www.iea.org/>.
- [Andre et al., 2011a] Andre, D., Meiler, M., Steiner, K., Walz, H., Soczka-Guth, T., et Sauer, D. (2011a). **Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. II : Modelling**. *Journal of Power Sources*, 196(12) :5349–5356.
- [Andre et al., 2011b] Andre, D., Meiler, M., Steiner, K., Wimmer, C., Soczka-Guth, T., et Sauer, D. (2011b). **Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation**. *Journal of Power Sources*, 196(12) :5334–5341.
- [Asghari et al., 2010] Asghari, S., Mokmeli, A., et Samavati, M. (2010). **Study of PEM fuel cell performance by electrochemical impedance spectroscopy**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(17) :9283–9290.
- [Baghdadi et al., 2016] Baghdadi, I., Briat, O., Delétage, J.-Y., Gyan, P., et Vinassa, J.-M. (2016). **Lithium battery aging model based on Dakin's degradation approach**. *Journal of Power Sources*, 325 :273–285.
- [Berecibar et al., 2016] Berecibar, M., Gandiaga, I., Villarreal, I., Omar, N., Van Mierlo, J., et Van den Bossche, P. (2016). **Critical review of state of health estimation methods of Li-ion batteries for real applications**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56 :572–587.
- [BERRA, 2014] BERRA, C. (2014). **STI2D : Motorisation Hybride**. [http://eduscol.education.fr/sti/ressources\\_pedagogiques/sti2d-motorisation-hybride](http://eduscol.education.fr/sti/ressources_pedagogiques/sti2d-motorisation-hybride).
- [Blunier et al., 2007] Blunier, B., et Miraoui, A. (2007). **Piles à combustible : principes, modélisation, applications avec exercices et problèmes corrigés**. Ellipses édition.
- [Blunier et al., 2009] Blunier, B., et Miraoui, A. (2009). **20 Questions sur la pile à combustible**. Technip édition.
- [Bockris et al., 2002] Bockris, J. O., et WHITE, R. E. (2002). **Morden aspects of electrochemistry n.32**. KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, b.e. conwa édition.
- [Bressel et al., 2016] Bressel, M., Hilairet, M., Hissel, D., et Ould Bouamama, B. (2016). **Extended Kalman Filter for prognostic of Proton Exchange Membrane Fuel Cell**. *Applied Energy*, 164 :220–227.
- [BU, 2019] BU (2019). <https://batteryuniversity.com/>. *BU-205 : Types of Lithium-ion*.
- [Castillo et al., 2015] Castillo, J. D. L. C. S., et Cano, U. (2015). **Fuel Cell as Range Extender in Battery Electric Vehicles for Supply Chain Fleets**. <https://www.intechopen.com/books/sustainable-supply-chain-management/fuel-cell-as-range-extender-in-battery-electric-vehicles-for-supply-chain-fleets>.
- [Chaoui et al., 2017] Chaoui, H., et Gualous, H. (2017). **Online parameter and state estimation of lithium-ion batteries under temperature effects**. *Electric Power Systems Research*, 145 :73–82.



- [Damay, 2016] Damay, N. (2016). **Contribution à la modélisation thermique de packs batteries LiFePO<sub>4</sub> pour véhicules décarbonés**. Ph.d. thesis, Université de Technologie de Compiègne.
- [Danzer et al., 2009] Danzer, M. A., et Hofer, E. P. (2009). **Analysis of the electrochemical behaviour of polymer electrolyte fuel cells using simple impedance models**. *Journal of Power Sources*, 190(1) :25–33.
- [De Lira et al., 2009] De Lira, S., Puig, V., et Quevedo, J. (2009). **LPV model-based fault diagnosis using relative fault sensitivity signature approach in a PEM fuel cell**. *IFAC Proceedings Volumes (IFAC-PapersOnline)*, pages 528–533.
- [De Lira et al., 2010] De Lira, S., Puig, V., et Quevedo, J. (2010). **Robust LPV model-based sensor fault diagnosis and estimation for a PEM fuel cell system**. *Conference on Control and Fault-Tolerant Systems, SysTol'10 - Final Program and Book of Abstracts*, pages 819–824.
- [Depernet et al., 2012] Depernet, D., Ba, O., et Berthon, A. (2012). **Online impedance spectroscopy of lead acid batteries for storage management of a standalone power plant**. *Journal of Power Sources*, 219 :65–74.
- [DGE, 2018] DGE (2018). **Mémento du tourisme - Édition 2018**. Rapport technique, Direction Générale des Entreprises.
- [DOE, 2015] DOE (2015). **DOE Technical Targets for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Components | Department of Energy**. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-components>.
- [Dorigo et al., 2006] Dorigo, M., Birattari, M., et Stützle, T. (2006). **Ant Colony Optimization**. *IEEE COMPUTATIONAL INTELLIGENCE MAGAZINE*.
- [Downing et al., 1982] Downing, S., et Socie, D. (1982). **Simple rainflow counting algorithms**. *International Journal of Fatigue*, 4(1) :31–40.
- [Dubarry et al., 2007] Dubarry, M., et Liaw, B. Y. (2007). **Development of a universal modeling tool for rechargeable lithium batteries**. *Journal of Power Sources*, 174(2) :856–860.
- [Dubarry et al., 2009] Dubarry, M., et Liaw, B. Y. (2009). **Identify capacity fading mechanism in a commercial LiFePO<sub>4</sub> cell**. *Journal of Power Sources*, 194 :541–549.
- [Ecker et al., 2012] Ecker, M., Gerschler, J. B., Vogel, J., Käbitz, S., Hust, F., Dechent, P., et Sauer, D. U. (2012). **Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data**. *Journal of Power Sources*, 215 :248–257.
- [Eddahech et al., 2012] Eddahech, A., Briat, O., Bertrand, N., Delétage, J.-Y., et Vinassa, J.-M. (2012). **Behavior and state-of-health monitoring of Li-ion batteries using impedance spectroscopy and recurrent neural networks**. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 42(1) :487–494.
- [Energyskeptic, 2015] Energyskeptic (2015). **Peak Energy & Resources, Climate Change, and the Preservation of Knowledge**. <http://energyskeptic.com/2015/electric-vehicle-overview/>.
- [Enz et al., 2015] Enz, S., Dao, T., Messerschmidt, M., et Scholta, J. (2015). **Investigation of degradation effects in polymer electrolyte fuel cells under automotive-related operating conditions**. *Journal of Power Sources*, 274 :521–535.

- [Erol et al., 2006] Erol, O. K., et Eksin, I. (2006). **A new optimization method : Big Bang–Big Crunch**. *Advances in Engineering Software*, 37(2) :106–111.
- [Feng et al., 2013] Feng, X., Li, J., Ouyang, M., Lu, L., Li, J., et He, X. (2013). **Using probability density function to evaluate the state of health of lithium-ion batteries**. *Journal of Power Sources*, 232 :209–219.
- [Fennie et al., 2001] Fennie, C., Reisner, D., Barbetta, J., et Singh, P. (2001). **Fuzzy Logic-Based State-of-Health Determination of PEM Fuel Cells**.
- [Fleischer et al., 2014] Fleischer, C., Waag, W., Heyn, H.-M., et Sauer, D. U. (2014). **On-line adaptive battery impedance parameter and state estimation considering physical principles in reduced order equivalent circuit battery models : Part 1. Requirements, critical review of methods and modeling**. *Journal of Power Sources*, 260 :276–291.
- [Forman et al., 2012] Forman, J. C., Moura, S. J., Stein, J. L., et Fathy, H. K. (2012). **Genetic identification and fisher identifiability analysis of the Doyle–Fuller–Newman model from experimental cycling of a LiFePO<sub>4</sub> cell**. *Journal of Power Sources*, 210 :263–275.
- [Fouquet et al., 2006] Fouquet, N., Doulet, C., Nouillant, C., Dauphin-Tanguy, G., et Ould-Bouamama, B. (2006). **Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements**. *Journal of Power Sources*, 159(2) :905–913.
- [Fowler et al., 2002] Fowler, M. W., Mann, R. F., Amphlett, J. C., Peppley, B. A., et Roberge, P. R. (2002). **Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell**. *Journal of Power Sources*, 106(1-2) :274–283.
- [Frappé et al., 2010] Frappé, E., De Bernardinis, A., Bethoux, O., Marchand, C., et Coquery, G. (2010). **Fault detection and identification using simple and non-intrusive on-line monitoring techniques for pem fuel cell**. *IEEE International Symposium on Industrial Electronics*, pages 2029–2034.
- [Futter et al., 2019] Futter, G. A., Latz, A., et Jahnke, T. (2019). **Physical modeling of chemical membrane degradation in polymer electrolyte membrane fuel cells : Influence of pressure, relative humidity and cell voltage**. *Journal of Power Sources*, 410-411 :78–90.
- [Galeotti et al., 2015] Galeotti, M., Cinà, L., Giammanco, C., Cordiner, S., et Di Carlo, A. (2015). **Performance analysis and SOH (state of health) evaluation of lithium polymer batteries through electrochemical impedance spectroscopy**. *Energy*, 89 :678–686.
- [Gaumont et al., 2017] Gaumont, T., et R, T. G. (2017). **Résistance protonique d' électrodes de piles à combustible à membrane ( PEMFC ) : effets de l' humidité et des dégradations**. Ph.d. thesis, Université de Lorraine.
- [Génévé, 2016] Génévé, T. (2016). **Méthodes de diagnostic de piles à combustible**. Ph.d. thesis, Université de Toulouse.
- [Génévé et al., 2016] Génévé, T., Régnier, J., et Turpin, C. (2016). **Fuel cell flooding diagnosis based on time-constant spectrum analysis**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(1) :516–523.
- [Giordano et al., 2018] Giordano, G., Klass, V., Behm, M., Lindbergh, G., et Sjöberg, J. (2018). **Model-based lithium-ion battery resistance estimation from electric vehicle operating data**. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 67(5) :3720–3728.

- [GoodPlanet, 2019] GoodPlanet (2019). **Calculez vos émissions.** [https://www.goodplanet.org/fr/calculateurs-carbone/particulier/?calculator=1&action=calcul&type=voyage&step=calc\\_emissions&calcul=success](https://www.goodplanet.org/fr/calculateurs-carbone/particulier/?calculator=1&action=calcul&type=voyage&step=calc_emissions&calcul=success).
- [H2SYS, ] H2SYS. <https://www.h2sys.fr/fr/>.
- [Haifeng, 2009] Haifeng, D. (2009). **A New SOH Prediction Concept for the Power Lithium-ion Battery Used on HEVs.** Dans *2009 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference*, pages 1649–1653. IEEE.
- [He et al., 2011] He, H., Xiong, R., et Fan, J. (2011). **Evaluation of lithium-ion battery equivalent circuit models for state of charge estimation by an experimental approach.** *Energies*, 4(4) :582–598.
- [He et al., 2012] He, H., Xiong, R., et Guo, H. (2012). **Online estimation of model parameters and state-of-charge of LiFePO<sub>4</sub> batteries in electric vehicles.** *Applied Energy*, 89(1) :413–420.
- [Hernandez, 2006] Hernandez, A. (2006). **Diagnostic d'une pile à combustible de type PEFC.** PhD thesis, Université de Technologie de Belfort Montbéliard.
- [Hou et al., 2016] Hou, Y., Hao, D., Shen, J., Li, P., Zhang, T., et Wang, H. (2016). **Effect of strengthened road vibration on performance degradation of PEM fuel cell stack.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(9) :5123–5134.
- [Hu et al., 2011] Hu, Y., Yurkovich, S., Guezennec, Y., et Yurkovich, B. J. (2011). **Electro-thermal battery model identification for automotive applications.** *Journal of Power Sources*, 196(1) :449–457.
- [Huet, 1998] Huet, F. (1998). **A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries.** *Journal of Power Sources*, 70(1) :59–69.
- [Husar et al., 2012] Husar, A., Strahl, S., et Riera, J. (2012). **Experimental characterization methodology for the identification of voltage losses of PEMFC : Applied to an open cathode stack.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(8) :7309–7315.
- [Hussein et al., 2015] Hussein, A. A., et Ph, D. (2015). **Experimental Modeling and Analysis of Lithium-ion Battery Temperature Dependence.** *2015 IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC)*, pages 1084–1088.
- [Ibrahim et al., 2016] Ibrahim, M., Steiner, N. Y., Jemei, S., et Hissel, D. (2016). **Wavelet-Based Approach for Online Fuel Cell Remaining Useful Lifetime Prediction.** *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 63(8) :5057–5068.
- [Jaeger, 2001] Jaeger, H. (2001). **The "echo state" approach to analysing and training recurrent neural networks-with an erratum note.** *Bonn, Germany : German National Research Center for Information Technology GMD Technical Report*, 148.
- [Jafari et al., 2018] Jafari, M., Khan, K., et Gauchia, L. (2018). **Deterministic models of Li-ion battery aging : It is a matter of scale.** *Journal of Energy Storage*, 20 :67–77.
- [Jaguemont et al., 2016a] Jaguemont, J., Boulon, L., et Dubé, Y. (2016a). **Characterization and modeling of a hybrid-electric-vehicle lithium-ion battery pack at low temperatures.** *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 65(1) :1–14.
- [Jaguemont et al., 2016b] Jaguemont, J., Boulon, L., Venet, P., Dubé, Y., et Sari, A. (2016b). **Lithium-Ion Battery Aging Experiments at Subzero Temperatures and Model Development for Capacity Fade Estimation.** *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 65(6) :4328–4343.

- [Javed et al., 2015] Javed, K., Gouriveau, R., Zerhouni, N., et Hissel, D. (2015). **Improving accuracy of long-term prognostics of PEMFC stack to estimate remaining useful life**. *Proceedings of the IEEE International Conference on Industrial Technology*, 2015-June(June) :1047–1052.
- [Jemeï, 2004] Jemeï, S. (2004). **par Réseaux de Neurones To cite this version : Modélisation d'une pile à combustible de type PEM par réseaux de neurones**. Ph.d. thesis, Université de Technologie de Belfort Montbéliard.
- [Jia et al., 2014] Jia, L., Tan, Z., Kang, M., et Zhang, Z. (2014). **Experimental investigation on dynamic characteristics of proton exchange membrane fuel cells at subzero temperatures**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(21) :11120–11127.
- [Jian et al., 2013] Jian, W., Jiang, X., Zhang, J., et Chen, Y. (2013). **Recursive adaptive parameters estimation for LiFePO<sub>4</sub> battery model**. *Proceedings - 2013 International Conference on Computational and Information Sciences, ICCIS 2013*, pages 1138–1141.
- [Jiang et al., 2017] Jiang, J., Liang, Y., Ju, Q., Zhang, L., Zhang, W., et Zhang, C. (2017). **An Equivalent Circuit Model for Lithium-sulfur Batteries**. *Energy Procedia*, 105 :3533–3538.
- [Jouin, 2016] Jouin, M. (2016). **Contribution au pronostic d'une pile à combustible de type PEMFC - approche par filtrage particulière**. Ph.d. thesis, Université de Franche Comté.
- [Jouin et al., 2016] Jouin, M., Bressel, M., Morando, S., Gouriveau, R., Hissel, D., Péra, M.-C., Zerhouni, N., Jemei, S., Hilairet, M., et Ould Bouamama, B. (2016). **Estimating the end-of-life of PEM fuel cells : Guidelines and metrics**. *Applied Energy*, 177 :87–97.
- [Jouin et al., 2013] Jouin, M., Gouriveau, R., Hissel, D., Péra, M.-C., et Zerhouni, N. (2013). **Prognostics and Health Management of PEMFC – State of the art and remaining challenges**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(35) :15307–15317.
- [Jouin et al., 2014] Jouin, M., Gouriveau, R., Hissel, D., Péra, M.-C., et Zerhouni, N. (2014). **Prognostics of PEM fuel cell in a particle filtering framework**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(1) :481–494.
- [Jouin et al., 2015] Jouin, M., Gouriveau, R., Hissel, D., et Zerhouni, N. (2015). **Joint particle filters prognostics for PEMFC power prediction at constant current solicitation**. *IEEE Transactions on Reliability*, pages 1–14.
- [Juang et al., 2012] Juang, L. W., Kollmeyer, P. J., Jahns, T. M., et Lorenz, R. D. (2012). **Implementation of online battery state-of-power and state-of-function estimation in electric vehicle applications**. *2012 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition, ECCE 2012*, pages 1819–1826.
- [Kennedy, 2010] Kennedy, J. (2010). **Particle Swarm Optimization**, pages 760–766. Springer US, Boston, MA.
- [Kim et al., 2016] Kim, N., Rousseau, A., et Rask, E. (2016). **Parameter Estimation for a Lithium-Ion Battery from Chassis Dynamometer Tests**. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 65(6) :4393–4400.

- [Kimotho et al., 2015] Kimotho, J. K., Meyer, T., et Sextro, W. (2015). **PEM fuel cell prognostics using particle filter with model parameter adaptation**. *2014 International Conference on Prognostics and Health Management, PHM 2014*, pages 1–6.
- [Kirkpatrick et al., 1983] Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D., et Vecchi, M. P. (1983). **Optimization by simulated annealing**. *Science*, 220(4598) :671–680.
- [Koza et al., 1997] Koza, J. R., et Koza, J. R. (1997). **Genetic Programming**. *Encyclopedia of Computer Science and Technology*.
- [Kroeze et al., 2008] Kroeze, R. C., et Krein, P. T. (2008). **Electrical battery model for use in dynamic electric vehicle simulations**. Dans *Power Electronics Specialists Conference, 2008. PESC 2008. IEEE*, pages 1336–1342. IEEE.
- [Kudithipudi et al., 2016] Kudithipudi, D., Saleh, Q., Merkel, C., Thesing, J., et Wysocki, B. (2016). **Design and Analysis of a Neuromemristive Reservoir Computing Architecture for Biosignal Processing**. *Frontiers in Neuroscience*, 9(February) :1–17.
- [Kurz et al., 2008] Kurz, T., Hakenjos, A., Krämer, J., Zedda, M., et Agert, C. (2008). **An impedance-based predictive control strategy for the state-of-health of PEM fuel cell stacks**. *Journal of Power Sources*, 180(2) :742–747.
- [Lai et al., 2018] Lai, X., Zheng, Y., et Sun, T. (2018). **A comparative study of different equivalent circuit models for estimating state-of-charge of lithium-ion batteries**. *Electrochimica Acta*, 259 :566–577.
- [Laribi et al., 2019] Laribi, S., Mammari, K., Sahli, Y., et Koussa, K. (2019). **Analysis and diagnosis of PEM fuel cell failure modes (flooding & drying) across the physical parameters of electrochemical impedance model : Using neural networks method**. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 34 :35–42.
- [Lechartier, 2017] Lechartier, E. (2017). **Contribution au prognostic de pile à combustible PEMFC basé sur modèle semi-analytique**. Ph.d. thesis, Université de Franche Comté.
- [Lechartier et al., 2015] Lechartier, E., Laffly, E., Péra, M.-C., Gouriveau, R., Hissel, D., et Zerhouni, N. (2015). **Proton exchange membrane fuel cell behavioral model suitable for prognostics**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(26) :8384–8397.
- [Lee et al., 2008] Lee, S., Kim, J., Lee, J., et Cho, B. (2008). **State-of-charge and capacity estimation of lithium-ion battery using a new open-circuit voltage versus state-of-charge**. *Journal of Power Sources*, 185(2) :1367–1373.
- [Legros et al., 2010] Legros, B., Thivel, P.-X., Bultel, Y., Boinet, M., et Nogueira, R. (2010). **Acoustic emission : Towards a real-time diagnosis technique for Proton Exchange Membrane Fuel Cell operation**. *Journal of Power Sources*, 195(24) :8124–8133.
- [Legros et al., 2011] Legros, B., Thivel, P.-X., Bultel, Y., et Nogueira, R. (2011). **First results on PEMFC diagnosis by electrochemical noise**. *Electrochemistry Communications*, 13(12) :1514–1516.
- [Li, 2015] Li, A. (2015). **Analyse expérimentale et modélisation d'éléments de batterie et de leurs assemblages : application aux véhicules électriques et hybrides**. Ph.d. thesis, Université Claude Bernard Lyon 1.
- [Li et al., 2014a] Li, J., Cheng, Y., Jia, M., Tang, Y., Lin, Y., Zhang, Z., et Liu, Y. (2014a). **An electrochemical–thermal model based on dynamic responses for lithium iron phosphate battery**. *Journal of Power Sources*, 255 :130–143.



- [Li et al., 2014b] Li, S. E., Wang, B., Peng, H., et Hu, X. (2014b). **An electrochemistry-based impedance model for lithium-ion batteries.** *Journal of Power Sources*, 258 :9–18.
- [Li et al., 2018] Li, Y., Abdel-Monem, M., Gopalakrishnan, R., Berecibar, M., Nanini-Maury, E., Omar, N., van den Bossche, P., et Van Mierlo, J. (2018). **A quick on-line state of health estimation method for Li-ion battery with incremental capacity curves processed by Gaussian filter.** *Journal of Power Sources*, 373 :40–53.
- [Li et al., 2016] Li, Z., Outbib, R., Giurgea, S., Hissel, D., Jemei, S., Giraud, A., et Rosini, S. (2016). **Online implementation of SVM based fault diagnosis strategy for PEMFC systems.** *Applied Energy*, 164 :284–293.
- [Liaw et al., 2005] Liaw, B. Y., Jungst, R. G., Nagasubramanian, G., Case, H. L., et Doughty, D. H. (2005). **Modeling capacity fade in lithium-ion cells.** *Journal of Power Sources*, 140(1) :157–161.
- [Liaw et al., 2003] Liaw, B. Y., Roth, E. P., Jungst, R. G., Nagasubramanian, G., Case, H. L., et Doughty, D. H. (2003). **Correlation of Arrhenius behaviors in power and capacity fades with cell impedance and heat generation in cylindrical lithium-ion cells.** *Journal of Power Sources*, 121 :874–886.
- [Lievre et al., 2016] Lievre, A., Sari, A., Venet, P., Hijazi, A., Ouattara-Brigaudet, M., et Pelissier, S. (2016). **Practical online estimation of lithium-ion battery apparent series resistance for mild hybrid vehicles.** *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 65(6) :4505–4511.
- [Liu et al., 2019] Liu, J., Li, Q., Chen, W., Yan, Y., Qiu, Y., et Cao, T. (2019). **Remaining useful life prediction of PEMFC based on long short-term memory recurrent neural networks.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(11) :5470–5480.
- [Lu et al., 2019] Lu, H., Chen, J., Yan, C., et Liu, H. (2019). **On-line fault diagnosis for proton exchange membrane fuel cells based on a fast electrochemical impedance spectroscopy measurement.** *Journal of Power Sources*, 430 :233–243.
- [Ma et al., 2018] Ma, Z., Wang, Z., Xiong, R., et Jiang, J. (2018). **A mechanism identification model based state-of-health diagnosis of lithium-ion batteries for energy storage applications.** *Journal of Cleaner Production*, 193 :379–390.
- [Mao et al., 2017] Mao, L., Jackson, L., et Jackson, T. (2017). **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.
- [Mastali Majdabadi et al., 2015] Mastali Majdabadi, M., Farhad, S., Farkhondeh, M., Fraser, R. A., et Fowler, M. (2015). **Simplified electrochemical multi-particle model for LiFePO<sub>4</sub> cathodes in lithium-ion batteries.** *Journal of Power Sources*, 275 :633–643.
- [Mennola et al., 2002] Mennola, T., Mikkola, M., Noponen, M., Hottinen, T., et Lund, P. (2002). **Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack.** *Journal of Power Sources*, 112(1) :261–272.
- [Mingant et al., 2012] Mingant, R., Bernard, J., et Sauvant-Moynot, V. (2012). **Towards onboard li-ion battery state-of-health diagnosis by a virtual sensor.** *World Electric Vehicle Journal*, 5(2) :405–411.
- [Morando, 2015] Morando, S. (2015). **Contribution au Pronostic de Durée de Vie d'une Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons.** Ph.d. thesis, Université de Franche Comté.

- [Morando et al., 2015] Morando, S., Jemei, S., Gouriveau, R., Zerhouni, N., et Hissel, D. (2015). **Fuel cells remaining useful lifetime forecasting using echo state network**. *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC*, pages 1–6.
- [Morando et al., 2017a] Morando, S., Jemei, S., Hissel, D., Gouriveau, R., et Zerhouni, N. (2017a). **Proton exchange membrane fuel cell ageing forecasting algorithm based on Echo State Network**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(2) :1472–1480.
- [Morando et al., 2017b] Morando, S., Pera, M. C., Youfi Steiner, N., Jemei, S., Hissel, D., et Larger, L. (2017b). **Reservoir Computing optimisation for PEM fuel cell fault diagnostic**. Dans *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*.
- [Mousavi G. et al., 2014] Mousavi G., S., et Nikdel, M. (2014). **Various battery models for various simulation studies and applications**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32 :477–485.
- [N Buchi et al., 1995] N Buchi, F., Marek, A., et G Scherer, G. (1995). **In Situ Membrane Resistance Measurements in Polymer Electrolyte Fuel Cells by Fast Auxiliary Current Pulses**. *Journal of Electrochemical Society*.
- [Napoli et al., 2013] Napoli, G., Ferraro, M., Sergi, F., Brunaccini, G., et Antonucci, V. (2013). **Data driven models for a PEM fuel cell stack performance prediction**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(26) :11628–11638.
- [Ng et al., 2009] Ng, K. S., Moo, C.-S., Chen, Y.-P., et Hsieh, Y.-C. (2009). **Enhanced coulomb counting method for estimating state-of-charge and state-of-health of lithium-ion batteries**. *Applied Energy*, 86(9) :1506–1511.
- [Nuhic et al., 2013] Nuhic, A., Terzimehic, T., Soczka-Guth, T., Buchholz, M., et Dietmayer, K. (2013). **Health diagnosis and remaining useful life prognostics of lithium-ion batteries using data-driven methods**. *Journal of Power Sources*, 239 :680–688.
- [O'Rourke et al., 2009] O'Rourke, J., Ramani, M., et Arcak, M. (2009). **In situ detection of anode flooding of a PEM fuel cell**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(16) :6765–6770.
- [Oszcipok et al., 2005] Oszcipok, M., Riemann, D., Kronenwett, U., Kreideweis, M., et Zedda, M. (2005). **Statistic analysis of operational influences on the cold start behaviour of PEM fuel cells**. *Journal of Power Sources*, 145(2) :407–415.
- [Ouyang et al., 2015] Ouyang, M., Chu, Z., Lu, L., Li, J., Han, X., Feng, X., et Liu, G. (2015). **Low temperature aging mechanism identification and lithium deposition in a large format lithium iron phosphate battery for different charge profiles**. *Journal of Power Sources*, 286 :309–320.
- [Pahon, 2015] Pahon, E. (2015). **Contribution au diagnostic de système pile à combustible et accumulateurs électrochimiques**. Ph.d. thesis, Université de Franche Comté.
- [Pahon et al., 2017] Pahon, E., Morando, S., Petrone, R., Péra, M.-C., Hissel, D., Youfi Steiner, N., Jemei, S., Gouriveau, R., Chamagne, D., Moçotéguy, P., et Zerhouni, N. (2017). **Long-term tests duration reduction for PEMFC  $\mu$ -CHP application**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(2) :1527–1533.
- [Pahon et al., 2016] Pahon, E., Youfi Steiner, N., Jemei, S., Hissel, D., et Moçotéguy, P. (2016). **A signal-based method for fast PEMFC diagnosis**. *Applied Energy*, 165 :748–758.

- [Park et al., 2010] Park, M., Zhang, X., Chung, M., Less, G. B., et Sastry, A. M. (2010). **A review of conduction phenomena in Li-ion batteries**. *Journal of Power Sources*, 195(24) :7904–7929.
- [Pattipati et al., 2014] Pattipati, B., Balasingam, B., Avvari, G. V., Pattipati, K. R., et Bar-Shalom, Y. (2014). **Open circuit voltage characterization of lithium-ion batteries**. *Journal of Power Sources*, 269 :317–333.
- [Pattipati et al., 2011] Pattipati, B., Sankavaram, C., et Pattipati, K. R. (2011). **System identification and estimation framework for pivotal automotive battery management system characteristics**. *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics Part C : Applications and Reviews*, 41(6) :869–884.
- [Pecht et al., 2010] Pecht, M., et Jaai, R. (2010). **A prognostics and health management roadmap for information and electronics-rich systems**. *Microelectronics Reliability*, 50(3) :317–323.
- [Pei et al., 2014] Pei, P., et Chen, H. (2014). **Main factors affecting the lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells in vehicle applications : A review**. *Applied Energy*, 125 :60–75.
- [Pelissier et al., 2018a] Pelissier, S., Sari, A., et Venet, P. (2018a). **Batteries électriques pour applications portables et embarquées - Technologies**. *Techniques de l'ingénieur Stockage de l'énergie*, 33(0) :21.
- [Pelissier et al., 2018b] Pelissier, S., Sari, A., et Venet, P. (2018b). **Batteries électriques pour applications portables et embarquées> - Fondamentaux**. *Techniques de l'ingénieur*.
- [Pérez-Page et al., 2014] Pérez-Page, M., et Pérez-Herranz, V. (2014). **Study of the electrochemical behaviour of a 300 W PEM fuel cell stack by Electrochemical Impedance Spectroscopy**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(8) :4009–4015.
- [Petrone, 2014] Petrone, R. (2014). **Electrochemical Impedance Spectroscopy for the on-board diagnosis of PEMFC via on-line identification of Equivalent Circuit Model parameters**. Ph.d. thesis, University of Salerno - UNISA.
- [Petrone et al., 2013] Petrone, R., Zheng, Z., Hissel, D., Péra, M., Pianese, C., Sorrentino, M., Becherif, M., et Yousfi-Steiner, N. (2013). **A review on model-based diagnosis methodologies for PEMFCs**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(17) :7077–7091.
- [Plett, 2004a] Plett, G. L. (2004a). **Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs : Part 1. Background**. *Journal of Power Sources*, 134(2) :252–261.
- [Plett, 2004b] Plett, G. L. (2004b). **Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs : Part 3. State and parameter estimation**. *Journal of Power Sources*, 134(2) :277–292.
- [Plett, 2016] Plett, G. L. (2016). **Battery Management System Volume II Equivalent-circuit Methods**. Artech hou édition.
- [Prasad et al., 2013] Prasad, G. K., et Rahn, C. D. (2013). **Model based identification of aging parameters in lithium ion batteries**. *Journal of Power Sources*, 232 :79–85.
- [Ravey et al., 2014] Ravey, A., Faivre, S., Higel, C., Harel, F., et Djerdir, A. (2014). **Energy management of fuel cell electric vehicle with hybrid tanks**. *IECON Proceedings (Industrial Electronics Conference)*, pages 3962–3967.



- [Remmlinger et al., 2011] Remmlinger, J., Buchholz, M., Meiler, M., Bernreuter, P., et Dietmayer, K. (2011). **State-of-health monitoring of lithium-ion batteries in electric vehicles by on-board internal resistance estimation**. *Journal of Power Sources*, 196 :5357–5363.
- [Remmlinger et al., 2013] Remmlinger, J., Buchholz, M., Soczka-guth, T., et Dietmayer, K. (2013). **On-board state-of-health monitoring of lithium-ion batteries using linear parameter-varying models**. *Journal of Power Sources*, 239 :689–695.
- [Richtek, 2014] Richtek (2014). **Li-ion Battery and Gauge Introduction**.
- [Riviere et al., 2017] Riviere, E., et Riviere, E. (2017). **Détermination in-situ de l'état de santé de batteries lithium-ion pour un véhicule électrique**. Ph.d. thesis, Université Grenoble Alpes.
- [Riviere et al., 2019] Riviere, E., Sari, A., Venet, P., Meniere, F., et Bultel, Y. (2019). **Innovative incremental capacity analysis implementation for C/LiFePO<sub>4</sub> cell state-of-health estimation in electrical vehicles**. *MDPI : Batteries*, 5(2).
- [Riviere et al., 2015] Riviere, E., Venet, P., Sari, A., Meniere, F., Bultel, Y., Claude, U., Lyon, B., Lyon, U. D., et Cedex, V. (2015). **LiFePO<sub>4</sub> Battery State Of Health On-line Estimation Using Electric Vehicle Embedded Incremental Capacity Analysis**. Dans *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*.
- [Robin et al., 2013] Robin, C., Gerard, M., Franco, A. A., et Schott, P. (2013). **Multi-scale coupling between two dynamical models for PEMFC aging prediction**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(11) :4675–4688.
- [Rubio et al., 2010] Rubio, M., Urquia, A., et Dormido, S. (2010). **Diagnosis of performance degradation phenomena in PEM fuel cells**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(7) :2586–2590.
- [Rubio et al., 2008] Rubio, M., Urquia, A., Kuhn, R., et Dormido, S. (2008). **Electrochemical parameter estimation in operating proton exchange membrane fuel cells**. *Journal of Power Sources*, 183(1) :118–125.
- [Rychlik, 1987] Rychlik, I. (1987). **A new definition of the rainflow cycle counting method**. *International Journal of Fatigue*, 9(2) :119–121.
- [Sadli, 2006] Sadli, I. (2006). **Modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance**. Ph.d. thesis, Institut national polytechnique de Lorraine.
- [Schmalstieg et al., 2014] Schmalstieg, J., Käbitz, S., Ecker, M., et Sauer, D. U. (2014). **A holistic aging model for Li(NiMnCo)O<sub>2</sub> based 18650 lithium-ion batteries**. *Journal of Power Sources*, 257 :325–334.
- [Schweiger et al., 2010] Schweiger, H. G., Obeidi, O., Komesker, O., Raschke, A., Schiemann, M., Zehner, C., Gehnen, M., Keller, M., et Birke, P. (2010). **Comparison of several methods for determining the internal resistance of lithium ion cells**. *Sensors*, 10(6) :5604–5625.
- [SDES, 2018] SDES (2018). **Chiffres clés de l'énergie 2018**. [https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/sites/default/files/2018-10/datalab-43-chiffres-cles-de-l-energie-edition-\\_2018-septembre2018.pdf](https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/sites/default/files/2018-10/datalab-43-chiffres-cles-de-l-energie-edition-_2018-septembre2018.pdf).
- [Shabani et al., 2019] Shabani, B., Haftanani, M., Khamani, S., Ramiar, A., et Ranjbar, A. (2019). **Poisoning of proton exchange membrane fuel cells by contaminants and impurities : Review of mechanisms, effects, and mitigation strategies**. *Journal of Power Sources*, 427 :21–48.

- [Shehab El Din et al., 2016] Shehab El Din, M., Abdel-Hafez, M. F., et Hussein, A. A. (2016). **Enhancement in Li-Ion battery cell state-of-charge estimation under uncertain model statistics**. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 65(6) :4608–4618.
- [Shen et al., 2018] Shen, P., Ouyang, M., Lu, L., Li, J., et Feng, X. (2018). **The co-estimation of state of charge, state of health, and state of function for lithium-ion batteries in electric vehicles**. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 67(1) :92–103.
- [Shrivastava et al., 2019] Shrivastava, P., Soon, T. K., Idris, M. Y. I. B., et Mekhilef, S. (2019). **Overview of model-based online state-of-charge estimation using Kalman filter family for lithium-ion batteries**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 113 :109233.
- [Silva et al., 2014] Silva, R., Gouriveau, R., Jemeï, S., Hissel, D., Boulon, L., Agbossou, K., et Yousfi Steiner, N. (2014). **Proton exchange membrane fuel cell degradation prediction based on Adaptive Neuro-Fuzzy Inference Systems**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(21) :11128–11144.
- [SNCF, 2019] SNCF (2019). **Émissions de CO<sub>2</sub>e sur les liaisons TGV — SNCF Open Data**. <https://ressources.data.sncf.com/explore/dataset/emission-co2-tgv/table/>.
- [Stroe et al., 2016] Stroe, D.-I., Swierczynski, M., Stroe, A.-I., et Knudsen Kær, S. (2016). **Generalized Characterization Methodology for Performance Modelling of Lithium-Ion Batteries**. *Batteries*, 2(4) :37.
- [Sutharssan et al., 2017] Sutharssan, T., Montalvao, D., Chen, Y. K., Wang, W.-C., Pisac, C., et Elemara, H. (2017). **A review on prognostics and health monitoring of proton exchange membrane fuel cell**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75 :440–450.
- [Tian et al., 2009] Tian, S., Hong, M., et Ouyang, M. (2009). **An experimental study and nonlinear modeling of discharge I–V behavior of valve-regulated lead–acid batteries**. *IEEE transactions on Energy Conversion*, 24(2) :452–458.
- [Unterrieder et al., 2012] Unterrieder, C., Priewasser, R., Agostinelli, M., Marsili, S., et Huemer, M. (2012). **Comparative study and improvement of battery open-circuit voltage estimation methods**. *Midwest Symposium on Circuits and Systems*, pages 1076–1079.
- [Vichard et al., 2017] Vichard, L., Ravey, A., Morando, S., Harel, F., Venet, P., Pelissier, S., et Hissel, D. (2017). **Battery aging study using field use data**. Dans *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*.
- [Waag et al., 2013] Waag, W., Käbitz, S., et Sauer, D. U. (2013). **Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application**. *Applied Energy*, 102 :885–897.
- [Wahdame et al., 2007] Wahdame, B., Candusso, D., François, X., Harel, F., De Bernardinis, A., Kauffmann, J.-M., et Coquery, G. (2007). **Study of a 5 kW PEMFC Using Experimental Design and Statistical Analysis Techniques**. *Fuel Cells*, 7 :47–62.
- [Wang et al., 2019a] Wang, H., Gaillard, A., et Hissel, D. (2019a). **A review of DC/DC converter-based electrochemical impedance spectroscopy for fuel cell electric vehicles**. *Renewable Energy*, 141 :124–138.

- [Wang et al., 2019b] Wang, H., Gaillard, A., et Hissel, D. (2019b). **Online electrochemical impedance spectroscopy detection integrated with step-up converter for fuel cell electric vehicle**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(2) :1110–1121.
- [Wang et al., 2011a] Wang, H., Yuan, X. Z., et Li, H. (2011a). **PEM FUEL CELL DIAGNOSTIC TOOLS**. Crc press édition.
- [Wang et al., 2011b] Wang, J., Liu, P., Hicks-Garner, J., Sherman, E., Soukiazian, S., Verbrugge, M., Tataria, H., Musser, J., et Finamore, P. (2011b). **Cycle-life model for graphite-LiFePO<sub>4</sub> cells**. *Journal of Power Sources*, 196(8) :3942–3948.
- [Wang et al., 2016] Wang, L., Pan, C., Liu, L., Cheng, Y., et Zhao, X. (2016). **On-board state of health estimation of LiFePO<sub>4</sub> battery pack through differential voltage analysis**. *Applied Energy*.
- [Wasterlain, 2010] Wasterlain, N. (2010). **PROBABILISTE POUR LE DIAGNOSTIC DE PILES A COMBUSTIBLE DE TYPE PEM**. Ph.d. thesis, Université de Franche Comté.
- [Watrln, 2013] Watrln, N. (2013). **Modélisation multi-physique des batteries à base de lithium et application à l'estimation de l'état de charge**. Ph.d. thesis, Université de Technologie de Belfort Montbéliard.
- [Watrln et al., 2012] Watrln, N., Roche, R., Ostermann, H., Blunier, B., et Miraoui, A. (2012). **Multiphysical lithium-based battery model for use in state-of-charge determination**. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 61(8) :3420–3429.
- [Weng et al., 2013] Weng, C., Cui, Y., Sun, J., et Peng, H. (2013). **On-board state of health monitoring of lithium-ion batteries using incremental capacity analysis with support vector regression q**. *Journal of Power Sources*, 235 :36–44.
- [Widodo et al., 2007] Widodo, A., et Yang, B.-S. (2007). **Support vector machine in machine condition monitoring and fault diagnosis**. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 21(6) :2560–2574.
- [Wijewardana et al., 2016] Wijewardana, S., Vepa, R., et Shaheed, M. H. (2016). **Dynamic battery cell model and state of charge estimation**. *Journal of Power Sources*, 308 :109–120.
- [Wright et al., 2002] Wright, R., Motloch, C., Belt, J., Christophersen, J., Ho, C., Richardson, R., Bloom, I., Jones, S., Battaglia, V., Henriksen, G., Unkelhaeuser, T., Ingersoll, D., Case, H., Rogers, S., et Sutula, R. (2002). **Calendar- and cycle-life studies of advanced technology development program generation 1 lithium-ion batteries**. *Journal of Power Sources*, 110(2) :445–470.
- [Wu et al., 2010] Wu, G., Lu, R., Zhu, C., et Chan, C. C. (2010). **An Improved Ampere-hour Method For Battery State of Charge Estimation Based on Temperature , Coulomb Efficiency Model and Capacity Loss Model**. *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference*, 100(1) :1–4.
- [Wu et al., 2008] Wu, J., Yuan, X. Z., Martin, J. J., Wang, H., Zhang, J., Shen, J., Wu, S., et Merida, W. (2008). **A review of PEM fuel cell durability : Degradation mechanisms and mitigation strategies**. *Journal of Power Sources*, 184(1) :104–119.
- [Xing et al., 2014] Xing, Y., He, W., Pecht, M., et Tsui, K. L. (2014). **State of charge estimation of lithium-ion batteries using the open-circuit voltage at various ambient temperatures**. *Applied Energy*, 113 :106–115.
- [Xiong et al., 2018] Xiong, R., Li, L., et Tian, J. (2018). **Towards a smarter battery management system\_ A critical review on battery state of health monitoring methods**. *Journal of Power Sources*, 405 :18–29.

- [Yan et al., 2007] Yan, X., Hou, M., Sun, L., Liang, D., Shen, Q., Xu, H., Ming, P., et Yi, B. (2007). **AC impedance characteristics of a 2 kW PEM fuel cell stack under different operating conditions and load changes**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(17) :4358–4364.
- [Yang et al., 2017] Yang, R., Xiong, R., He, H., Mu, H., et Wang, C. (2017). **A novel method on estimating the degradation and state of charge of lithium-ion batteries used for electrical vehicles**. *Applied Energy*, 207 :336–345.
- [Yousfi Steiner et al., 2011] Yousfi Steiner, N., Hissel, D., Moçotéguy, P., et Candusso, D. (2011). **Diagnosis of polymer electrolyte fuel cells failure modes (flooding & drying out) by neural networks modeling**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(4) :3067–3075.
- [Yu et al., 2013] Yu, D. X., et Gao, Y. X. (2013). **SOC Estimation of Lithium-Ion Battery Based on Kalman Filter Algorithm**. *Applied Mechanics and Materials*, 347-350(Iccsee) :1852–1855.
- [Yuan et al., 2006] Yuan, X., Sun, J. C., Blanco, M., Wang, H., Zhang, J., et Wilkinson, D. P. (2006). **AC impedance diagnosis of a 500 W PEM fuel cell stack : Part I : Stack impedance**. *Journal of Power Sources*, 161(2) :920–928.
- [Zeller et al., 2010] Zeller, A., Rallières, O., Régnier, J., et Turpin, C. (2010). **Diagnosis of a hydrogen/air fuel cell by a statistical model-based method**. *2010 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC 2010*.
- [Zenati et al., 2010] Zenati, A., Desprez, P., Razik, H., et Rael, S. (2010). **Impedance measurements combined with the fuzzy logic methodology to assess the SOC and SOH of lithium-ion cells**. *2010 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC 2010*, pages 1–6.
- [Zeng et al., 2018] Zeng, Z., Tian, J., Li, D., et Tian, Y. (2018). **An online state of charge estimation algorithm for lithium-ion batteries using an improved adaptive Cubature Kalman filter**. *Energies*, 11(1).
- [Zhang et al., 2010] Zhang, J., Ci, S., Sharif, H., et Alahmad, M. (2010). **An enhanced circuit-based model for single-cell battery**. Dans *Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC), 2010 Twenty-Fifth Annual IEEE*, pages 672–675. IEEE.
- [Zhang et al., 2018] Zhang, T., Wang, P., Chen, H., et Pei, P. (2018). **A review of automotive proton exchange membrane fuel cell degradation under start-stop operating condition**. *Applied Energy*, 223(April) :249–262.
- [Zhang et al., 2011] Zhang, Y., Wang, C.-Y., et Tang, X. (2011). **Cycling degradation of an automotive LiFePO<sub>4</sub> lithium-ion battery**. *Journal of Power Sources*, 196(3) :1513–1520.
- [Zhao et al., 2019] Zhao, Y., Stein, P., Bai, Y., Al-Siraj, M., Yang, Y., et Xu, B.-X. (2019). **A review on modeling of electro-chemo-mechanics in lithium-ion batteries**. *Journal of Power Sources*, 413 :259–283.
- [Zheng et al., 2018] Zheng, L., Zhu, J., Lu, D. D.-C., Wang, G., et He, T. (2018). **Incremental capacity analysis and differential voltage analysis based state of charge and capacity estimation for lithium-ion batteries**. *Energy*, 150 :759–769.
- [Zheng et al., 2013] Zheng, Z., Petrone, R., Péra, M., Hissel, D., Becherif, M., Pianese, C., Yousfi Steiner, N., et Sorrentino, M. (2013). **A review on non-model based diagnosis methodologies for PEM fuel cell stacks and systems**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(21) :8914–8926.

- [Zhong et al., 2006] Zhong, Z.-D., Zhu, X.-J., et Cao, G.-Y. (2006). **Modeling a PEMFC by a support vector machine**. *Journal of Power Sources*, 160(1) :293–298.
- [Zhou et al., 2015] Zhou, D., Ravey, A., Gao, F., Paire, D., Miraoui, A., et Zhang, K. (2015). **Online estimation of state of charge of Li-ion battery using an iterated extended Kalman particle filter**. *2015 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo, ITEC 2015*.
- [Zou et al., 2015] Zou, Y., Hu, X., Ma, H., et Li, S. E. (2015). **Combined State of Charge and State of Health estimation over lithium-ion battery cell cycle lifespan for electric vehicles**. *Journal of Power Sources*, 273 :793–803.

# TABLE DES FIGURES

1.1	Composition d'un accumulateur électrochimique [Pelissier et al., 2018b]	6
1.2	Principe de fonctionnement d'une batterie	7
1.3	Diagrame de Ragone [Energyskeptic, 2015] comparant les différentes technologies d'accumulateurs électrochimiques	7
1.4	Comparaison des différentes technologies Litium-ion [BU, 2019]	8
1.5	Synthèse des différentes technologies Litium-ion [BU, 2019]	8
1.6	Courbes OCV en fonction de la profondeur de décharge, technologie Li-CoO <sub>2</sub> et LiFePo <sub>4</sub>	10
1.7	Courbe de décharge d'une cellule lithium-ion à divers courants et à température constante [Richtek, 2014]	11
1.8	Courbe de décharge d'une cellule lithium-ion à diverses températures et à courant constant [Richtek, 2014]	11
1.9	Exemple d'architecture parallèle d'un véhicule hybride [BERRA, 2014]	13
1.10	Exemple d'architecture série d'un véhicule hybride [BERRA, 2014]	13
1.11	Principe d'un modèle de batterie	14
1.12	Réponse en tension d'une batterie à un échelon de courant	15
1.13	Représentation schématique et complexe des composants d'un modèle électrique équivalent	15
1.14	Modèle quasi statique d'une batterie	16
1.15	réponse en tension d'une batterie à un échelon de courant	16
1.16	Modèle d'une batterie avec un circuit R//C	17
1.17	Les différentes technologies de piles à combustible [Morando, 2015]	19
1.18	Fonctionnement d'une pile à combustible [H2SYS, ]	20
1.19	Courbe de polarisation d'une cellule de PEMFC	21
1.20	Schéma de principe d'une pile à combustible à cathode ouverte	23
1.21	Exemple d'architecture série d'un véhicule à hydrogène	23
1.22	Architecture Toyota Mirai	24
1.23	Architecture Honda FCX Clarity	24
1.24	Synoptic du projet européen Mobypost	26
1.25	3 véhicules de la flotte Mobypost	27



1.26	Architecture de la chaîne de traction des véhicules Mobypost . . . . .	28
1.27	Composition d'un module Valence 12.8 V, 110 Ah . . . . .	28
1.28	Exemple de cycle de conduite . . . . .	29
1.29	Données mesurées lors d'un cycle de conduite avec la pile à combustible fonctionnelle . . . . .	31
1.30	Données mesurées lors d'un cycle de conduite sans la pile à combustible . . . . .	33
1.31	rain flow counting illustration . . . . .	34
2.1	Diagramme de Nyquist déduit d'une spectrométrie d'impédance d'une cellule LFP [Riviere et al., 2017] . . . . .	41
2.2	Spectre d'impédance d'une batterie à différentes températures et SOC=60% [Andre et al., 2011b] . . . . .	42
2.3	Spectre d'impédance d'une batterie à différents états de charge et T=24°C [Andre et al., 2011b] . . . . .	42
2.4	Spectre d'impédance d'une batterie à différents nombres de cycle et T=25°C [Galeotti et al., 2015] . . . . .	43
2.5	Mesures d'impédance d'un stack effectués dans les travaux de thèse de [Morando, 2015] . . . . .	44
2.6	Courbes de polarisation sous différentes conditions de fonctionnement [Frappé et al., 2010] . . . . .	46
2.7	Exemple d'une courbe d'ICA . . . . .	47
2.8	Mise en évidence d'une chute de capacité via la méthode DVA [Wang et al., 2016] . . . . .	48
2.9	Installation expérimentale pour une acquisition in-situ d'un signal d'émission acoustique [Legros et al., 2010] . . . . .	49
2.10	Circuit électrique équivalent avec 3 circuits R//C [Andre et al., 2011a] . . . . .	53
2.11	Circuit électrique équivalent avec CPE et Warburg [Andre et al., 2011a] . . . . .	53
2.12	Diagramme de Nyquist sous différentes conditions de fonctionnement dans [Fouquet et al., 2006] . . . . .	54
2.13	Evolution des résistances du modèle de Randles dans [Fouquet et al., 2006] . . . . .	54
3.1	Caractérisation réalisée en début de vie sur un des 40 modules . . . . .	58
3.2	Principe du banc d'essai batteries . . . . .	60
3.3	Banc d'essais batteries . . . . .	61
3.4	Interface Homme Machine du banc d'essais . . . . .	61
3.5	Tension de la cellule 1 du module 4 pour une décharge à courant constant 55 A à trois températures ambiantes et températures du module . . . . .	62
3.6	Tension des 16 cellules pour une décharge à courant constant 55 A à 20°C ambiant . . . . .	63

3.7	Évolution de la température moyenne dans chaque module du véhicule 8 durant les phases de roulage . . . . .	64
3.8	Courbe de caractérisation du pseudo OCV . . . . .	65
3.9	Interpolation de l'OCV par rapport à la température . . . . .	65
3.10	Profil de courant HPPC . . . . .	66
3.11	Réponse en tension au cycle HPPC . . . . .	67
3.12	Réponse en tension à un échelon de courant pour un SOC=50% . . . . .	67
3.13	Circuit électrique équivalent utilisé pour cette étude . . . . .	69
3.14	Contributions des circuits R//C sur la tension lors d'un échelon de courant .	69
3.15	Contributions des éléments résistifs lors d'une chute de tension à différentes températures . . . . .	70
3.16	Décomposition mathématique d'une courbe d'OCV en fonction de la capacité en % . . . . .	72
3.17	Modèle empirique de la capacité en fonction de la température . . . . .	73
3.18	Comparaison des estimations d'état de charge à trois températures différentes . . . . .	74
3.19	Principe de l'identification de paramètres . . . . .	75
3.20	Principe de l'optimisation - cas général . . . . .	75
3.21	BB-BC étape 1 . . . . .	77
3.22	BB-BC étape 2 . . . . .	77
3.23	BB-BC étape 3 . . . . .	77
3.24	BB-BC étape 4 . . . . .	77
3.25	Exemple d'une évolution de l'erreur durant une phase d'identification de paramètres . . . . .	78
3.26	Profil de courant des cycles de conduite utilisés pour l'identification des paramètres . . . . .	80
3.27	Comparaison entre la tension estimée et la tension mesurée pour les 4 cycles de conduites utilisés pour l'identification des paramètres . . . . .	80
3.28	Agrandissement de la FIGURE 3.27 . . . . .	81
3.29	Évolution de la résistance interne estimée en fonction de la température et comparée aux caractérisations . . . . .	83
3.30	Comparaison entre les OCVs estimées et les OCVs issues des caractérisations . . . . .	83
3.31	Profil de courant d'un cycle de conduite utilisé pour la validation du modèle	84
3.32	Réponse en tension d'un cycle de conduite utilisé pour la validation du modèle . . . . .	85
3.33	Zoom sur la réponse en tension du cycle de conduite utilisé pour la validation du modèle . . . . .	86



3.34	Principe du filtre de Kalman . . . . .	88
3.35	Estimation SOC à 20°C . . . . .	92
3.36	Estimation SOC à 5°C . . . . .	92
3.37	Estimation de l'état de charge avec estimation de la capacité . . . . .	92
3.38	Estimation de la capacité lors d'un cycle de conduite . . . . .	94
3.39	Synthèse de l'évolution de la capacité estimée du Module 1 des 10 véhicules lors de la phase de roulage . . . . .	95
3.40	Évolution de la capacité estimée du Module 1 des 10 véhicules lors de la phase de roulage par rapport à la température . . . . .	96
4.1	Banc d'essai pile à combustible . . . . .	102
4.2	Profil de cyclage . . . . .	103
4.3	Profil de caractérisation . . . . .	105
4.4	Exemple de représentation d'une mesure d'impédance dans le repère de Nyquist . . . . .	106
4.5	Classification des phénomènes physiques d'une PAC associés à leur constante de temps [Wang et al., 2011a] . . . . .	107
4.6	Modèle de Randles et représentation de l'impédance de Faraday . . . . .	108
4.7	Représentation schématique et complexe des composants d'un modèle électrique équivalent . . . . .	108
4.8	Spectre d'impédance ne laissant apparaître qu'un seul arc . . . . .	110
4.9	Spectre d'impédance laissant apparaître des phénomènes de diffusion . . . . .	111
4.10	Spectre d'impédance mesuré sur une simple cellule à $0.4Acm^{-2}$ et à trois températures différentes [Asghari et al., 2010] . . . . .	112
4.11	Spectre d'impédance mesuré sur un stack à $0.5Acm^{-2}$ et à différentes stoechiométrie d'air [Yan et al., 2007] . . . . .	113
4.12	Évolution des performances du systèmes depuis le début de vie . . . . .	114
4.13	Évolution des courbes de polarisation du stack . . . . .	117
4.14	Spectres d'impédance dans le diagramme de Nyquist mesurés tout au long de l'expérimentation . . . . .	118
4.15	Spectres d'impédance dans le diagramme de Nyquist mesurés au début et à la fin de chaque étape . . . . .	118
4.16	Extrapolation d'un spectre d'impédance sur la partie hautes fréquences . . . . .	119
4.17	Évolution des paramètres du modèle de Randles simplifié issus des caractérisations . . . . .	120
4.18	Schéma synoptique de l'empilement du stack . . . . .	122
4.19	Évolution de la tension de toutes les cellules du stack . . . . .	123
4.20	Évolution des cellules les plus dégradées et des cellules d'extrémité . . . . .	123

4.21	Évolution des courbes de polarisation des cellules dégradées et de leurs cellules adjacentes . . . . .	124
4.22	Évolution des spectres d'impédance des cellules 1, 15 et 27 . . . . .	125
4.23	Évolution des paramètres du modèle de Randles simplifié issus des mesures d'impédance des cellules 1, 15 et 27 . . . . .	126
4.24	Les sept étapes de la discipline PHM . . . . .	129
4.25	Principe estimation de la durée de vie restante . . . . .	130
4.26	Architecture d'un réseau de neurones à réservoir [Kudithipudi et al., 2016] .	132
4.27	Structure de notre ESN . . . . .	134
4.28	Modélisation et prédiction de la tension du stack . . . . .	135
4.29	Prédiction de la tension avec un taux d'apprentissage de 33% . . . . .	136
4.30	Température ambiante . . . . .	137
1	Pré traitement des données de l'ESN . . . . .	169
2	Phase d'apprentissage . . . . .	169
3	Phase de prédiction . . . . .	170
4	Affichage des données . . . . .	170



# LISTE DES TABLES

1.1	Principales grandeurs caractéristiques d'un accumulateur électrochimique .	9
1.2	Synthèse des données sur la pile à combustible . . . . .	32
1.3	Bilan des données batterie . . . . .	35
3.1	Paramètres du modèle liés aux éléments capacitifs et à l'OCV . . . . .	82
3.2	Paramètres liés aux éléments résistifs . . . . .	82
4.1	Evolution de la température ambiante au long de l'expérimentation . . . . .	104
4.2	Équations des courbes de tendance de la tension . . . . .	114



# LISTE DES DÉFINITIONS

- AME : Assemblage Membrane Electrodes
- BMS : Battery Management System
- CAN : Controller Area Network
- CPE : Constant Phase Element
- DoD : Depth of Discharge
- DVA : Differential Voltage Analysis
- EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy
- EKF : Extended Kalman Filter
- ESN : Echo State Network
- HPPC : Hybrid Pulse Power Characterization
- ICA : Incremental Capacity Analysis
- KF : Kalman Filter
- OCV : Open Circuit Voltage
- PAC : Pile à Combustible
- PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell
- PHM : Prognostic and Health Management
- SEI : Solid/Electrolyte Interface
- SOC : State Of Charge
- SOH : State Of Health
- SPAC : Système Pile à Combustible
- SVM : Support Vector Machine
- VE : Véhicule Électrique
- VEH : Véhicule Électrique Hybride



# I

## ANNEXES





## .1/ ALGORITHME DE PRONOSTIC

La FIGURE 1 illustre l'algorithme traduisant la première étape de mise en forme des données.

```

8 # importation des librairies
9
10 from easyesn import PredictionESN
11 import numpy as np
12 import matplotlib.pyplot as plt
13 import pandas as pd
14 from math import sqrt
15 from sklearn.metrics import mean_squared_error
16
17 # importation des données
18 dataset = pd.read_csv('Vstack_vs_time.csv') # importation du fichier CSV de données
19 X = dataset.iloc[:, [2,3,10]].values # importation de la matrice d'entrées [Tamb(t), H_fct(t), Vstack(t-1)]
20 Y = dataset.iloc[:, 1].values # importation des valeurs cibles [Vstack(t)]
21
22 inputLength = 335 # définition du nombre d'échantillons
23 trainingLength = int(inputLength*0.65) # définition de la longueur d'apprentissage
24
25 # Découpage du vecteur time = H_fct pour l'affichage des résultats
26 time=X[:,1]
27 time_train=X[:trainingLength,1]
28 time_test=X[trainingLength:,1]
29
30 # Normalisation des données
31 Y_mean = np.mean(Y, axis=0, keepdims=True)
32 Y_ecart_type = np.std(Y, axis=0, keepdims=True)
33
34 X = X - np.mean(X, axis =0, keepdims=True)
35 Y = Y - np.mean(Y, axis=0, keepdims=True)
36 X = X/np.std(X, axis =0, keepdims=True)
37 Y = Y/np.std(Y, axis=0, keepdims=True)
38
39 # Découpage des données
40 x_train = X[:trainingLength]
41 x_test = X[trainingLength:]
42
43 y_train = Y[:trainingLength]
44 y_test = Y[trainingLength:]
45
46

```

FIGURE 1 – Pré traitement des données de l'ESN

L'étape suivante est le paramétrage du réseau et la réalisation de la phase d'apprentissage (cf. FIGURE 2).

```

47
48 ##### Phase d'apprentissage #####
49
50
51
52
53
54 # Fonction importée de la librairie "easyesn"
55 # Déclaration de la structure de l'ESN : 3 entrées, 1 sortie, Nb de neurones = 500, Taux de fuite = 0.9, rayonnement spectral = 0.5
56 esn = PredictionESN(n_input=3, n_output=1, n_reservoir=500, leakingRate=0.9, spectralRadius=0.5, regressionParameters=[1e1], solver="lsqr", feedback=False)
57
58 # Phase d'entraînement
59 esn.fit(x_train, y_train, transientTime="Auto", verbose=1)
60
61
62
63

```

FIGURE 2 – Phase d'apprentissage

Une fois la phase d'apprentissage réalisée il faut tester la précision du modèle avec des données tests. Ce point est délicat puisqu'il faut bien faire attention à réinjecter la valeur de tension prédite à l'itération suivante et non pas la valeur de sortie test qui, elle, est mesurée. La FIGURE 3 illustre l'algorithme développé.

```

64
65 ##### Phase de test #####
66
67
68 y_pred=np.array([y_test[0]]) # Déclaration d'un vecteur y_pred
69 x_pred=np.array([[x_test[1,0], x_test[1,1], y_pred[0]]]) # Initialisation de la matrice d'entrée pour la prédiction
70 # Tamb(t) , H_fct(t) , Vstack_prédit(t-1)
71
72 # Boucle for afin de réinjecter la prédiction
73 for i in range(1,len(y_test)):
74
75     values=np.array([[x_test[i,0], x_test[i,1], y_pred[i-1]]])# Jeu d'entrées pour l'itération en cours
76     result = esn.predict(values) # Réalisation de la prédiction
77     y_pred=np.append(y_pred,result) # Mise à jour du vecteur de sortie
78     x_pred=np.append(x_pred,values,axis=0) # Mise à jour de la matrice d'entrée avec la valeur prédite qui sera réinjecter à l'itération suivante
79
80
81

```

FIGURE 3 – Phase de prédiction

La dernière étape est de dé-normaliser les données puis de les afficher en fonction du temps de fonctionnement et non pas en fonction du nombre d'échantillons comme illustré sur la FIGURE 4.

```

82
83 ##### Affichage des données #####
84
85
86 # Dénormalisation des données
87 y_test_deno = y_test*Y_ecart_type + Y_mean;
88 y_pred_deno = y_pred*Y_ecart_type + Y_mean;
89 y_train_deno = y_train*Y_ecart_type + Y_mean;
90 y_deno = Y*Y_ecart_type + Y_mean;
91
92 #Calcul de l'erreur
93 rmse = sqrt(mean_squared_error(y_test_deno, y_pred_deno))
94 print('Test RMSE: %.3f' % rmse)
95 Nrmse = rmse/(max(y_test_deno)-min(y_test_deno))
96 print('Test NRMSE: %.3f' % Nrmse)
97
98
99 #affichage des données
100 plt.plot(time,y_deno)
101 plt.plot(time_train,y_train_deno,'--')
102 plt.plot(time_test,y_pred_deno)
103 plt.xlabel('Temps de fonctionnement (h)')
104 plt.ylabel('Vstack (V)')
105 plt.legend(['Vstack', 'Vstack_train', 'Vstack_pred'])
106 plt.show()
107
108

```

FIGURE 4 – Affichage des données

