



HAL
open science

Contrôle tolérant au vieillissement dans des systèmes pile à combustible PEMFC

Rania Mezzi

► **To cite this version:**

Rania Mezzi. Contrôle tolérant au vieillissement dans des systèmes pile à combustible PEMFC. Energie électrique. Université Bourgogne Franche-Comté, 2019. Français. NNT : 2019UBFCD031 . tel-02744226

HAL Id: tel-02744226

<https://theses.hal.science/tel-02744226>

Submitted on 3 Jun 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.

**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE
FRANCHE-COMTE**

PREPAREE A L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE

Ecole doctorale n°37

Ecole Doctorale Sciences Pour l'Ingénieur et Microtechniques

Doctorat de Génie Electrique

**Contrôle tolérant au vieillissement dans des systèmes pile à
combustible PEMFC**

Par

Madame Rania MEZZI

Thèse présentée et soutenue à « Belfort », le « 11 Octobre 2019 »

Composition du Jury :

Madame, Alonso, Corinne
Monsieur, Benne, Michel
Monsieur, Outbib, Rachid
Monsieur, Gérard, Matthias
Madame, Péra, Marie Cécile
Madame, Yousfi Steiner, Nadia

Monsieur, Hissel, Daniel
Monsieur, Larger, Laurent

Professeur à l'Université de Toulouse Paul Sabatier
Professeur à l'Université de la Réunion
Professeur à l'Université d'Aix Marseille
Ingénieur de recherche au CEA Grenoble
Professeur à l'Université de Bourgogne Franche Comté
Maitre de conférences HDR à l'Université de Bourgogne
Franche Comté
Professeur à l'Université de Bourgogne Franche Comté
Professeur à l'Université de Bourgogne Franche Comté

Présidente du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Codirecteur de thèse
Codirecteur de thèse
Codirecteur de thèse

Titre : Contrôle tolérant au vieillissement dans des systèmes pile à combustible

Mots clés : Pile à Combustible à membrane échangeuse de protons, Contrôle tolérant aux dégradations, pronostic

Les travaux présentés dans cette thèse portent sur la réalisation d'un contrôle tolérant au vieillissement pour un système pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Afin d'atteindre cet objectif, des outils de supervision, comprenant le suivi de variables critiques, l'évaluation de l'état de santé présent et la prédiction de l'état futur sont étudiés et réalisés. L'information collectée est utilisée pour adapter la stratégie de contrôle du système. La priorité du système de supervision développé est d'assurer l'approvisionnement énergétique requis par l'utilisateur, tout en assurant une dégradation

minimale de la pile à combustible. Le travail effectué consiste à déterminer les valeurs optimales de la température, des coefficients de stœchiométries de la cathode et de l'anode et du courant de pile pour fournir la puissance requise par la charge, tout en prolongeant la durée de vie de la PEMFC. La stratégie proposée permet d'éviter les dégradations réversibles et de ralentir le taux de vieillissement des composants, tout en maintenant la valeur de la tension dans une plage de fonctionnement optimale et peu dégradante. Cette plage de variation de la tension a été déterminée grâce à l'étude des mécanismes de dégradation de la PEMFC.

Title : Degradation tolerant control of Fuel Cell Systems

Keywords : Proton Exchange Membrane Fuel Cell, Degradation Tolerant Control, Prognostic

The objective of this work is to realize an aging-tolerant control for a proton exchange membrane fuel cell system (PEMFC). In order to achieve this goal, supervision tools, including the monitoring of critical variables, the state of health evaluation and the prediction of the future state are studied and realized. The information collected are used to adapt the system control strategy. The priority of the monitoring system developed is to ensure the energy supply required by the user, while ensuring minimal degradation of the fuel cell.

The work consists on determining optimal temperature values, cathode and anode stoichiometry coefficients, and fuel cell current to provide the power required by the load, while extending the lifetime of the PEMFC. The proposed strategy avoids reversible damage and slows the aging rate of the components, while maintaining the value of the voltage in an optimal and low degrading operating range. This voltage variation range was determined by studying the degradation mechanisms of PEMFC.

*Le mot « progrès » n'aura
aucun sens tant qu'il y'aura des
enfants malheureux.*

Albert Einstein (1879-1955)

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Pr Michel Bene et Pr Rachid Outbib, d'avoir accepté de rapporter ce travail. Ma plus sincère reconnaissance est destinée aussi à Pr Corinne Alonso et Dr Mathias Gérard pour leur participation à l'évaluation de mon travail.

Mes remerciements s'adressent également à toute la famille FCLAB, et en particulier mes encadrants. Ce manuscrit est le fruit d'un travail dirigé par une équipe non seulement professionnelle, mais aussi pleine de qualités humaines. Le travail dans cette équipe fut un plaisir tous les jours.

Je remercie tout d'abord ma directrice de thèse Pr Marie Cécile Péra pour sa disponibilité, et sa générosité à partager le savoir. Tous les échanges qu'on a pu avoir étaient instructifs, d'une grande valeur et m'ont apporté beaucoup de savoir et d'assurance.

Je remercie également Dr.HDR Nadia Steiner pour sa réactivité et sa présence. Son organisation et son perfectionnisme m'ont poussé à me dépasser et à toujours vouloir être à la hauteur des attentes de mes encadrants. Je la remercie également pour son soutien inestimable, ses encouragements et les discussions qu'on a pu avoir et qui m'ont redonné confiance en moi.

Toute ma gratitude s'adresse au Pr Daniel Hissel, qui malgré ses nombreuses responsabilités, s'est toujours rendu disponible pour répondre à mes questions et suivre mon avancement. Les discussions avec Pr Daniel Hissel sont très constructives et enrichissantes.

Je remercie aussi Pr Laurent Larger pour ses qualités humaines, sa disponibilité, sa bonne humeur, son implication et sa réactivité. De plus, sa confiance m'était très précieuse tout au long de ma thèse et m'a beaucoup aidé à avancer.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent également aux enseignants à l'UFR STGI, Dr Youcef Ait Mirat, Pr Yannick Bailly, Pr Samir Jemei et Pr Didier Chamagne de m'avoir aidé à assurer les enseignements qui m'ont été attribués dans le cadre de l'avenant au contrat doctoral.

Un grand merci à tous mes collègues au FCLAB, en particulier mes collègues de bureau pour la bonne ambiance multi culturelle et les échanges enrichissant qu'on a pu avoir. Je remercie particulièrement Dr Raffaele Petrone, Dr Fabien Harel et Dr Xavier François d'avoir eu la patience de répondre à mes innombrables questions. Je remercie également mon ami Théophile, « dynamo-boy » de FCLAB, ainsi que sa compagne Mathilde pour l'organisation de nombreux évènements permettant d'avoir une bonne ambiance au laboratoire.

Mes derniers remerciements s'adressent à ma famille : mes parents Amel et Mehdi pour leur soutien illimité et leur amour inconditionné. Je remercie aussi mes frères Hedi, Wassim, leurs compagnes Amal et Chiraz pour leur soutien. Mes nièces Khadija, Aicha et Roukaya pour la joie qu'elles me procurent au quotidien, et également mes beaux-parents Patricia et Serge, et mon beau-frère Matthieu pour leurs encouragements.

Enfin toute ma gratitude et ma reconnaissance est dédiée à mon mari Simon qui m'a accompagné et supporté durant ces années de thèse. Je le remercie pour sa patience, pour les nombreuses discussions qui m'ont beaucoup apporté malgré que nos avis parfois divergent. Son soutien inconditionnel et son amour m'ont été d'une grande aide surtout dans les moments les plus difficiles.

Abbreviations

AFC	Alkaline Fuel Cell ou Les piles alcalines
AME ou MEA	Assemblage Membrane Electrodes ou Membrane Electode Assembly
ANFIS	Adaptive Neuro-Fuzzy Inference Systems
ANN	Artificial Neural Networks
ARIMA	Autoregressive Integrated Moving Average
BB-BC	Big Bang Big Crunch
BPDC	Back Propagation DeCorrelation
BPP	Bipolar plates ou Plaques bipolaires
CBM	Condition Based Management
CV	Coefficient de variation
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell ou Les piles à méthanol direct
DoE	Department of Energy
DTC	Degradation tolerant control ou Contrôle Tolérant aux dégradations
ELM	Extreme Learning Machine
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
ESN	Echo State Network
FCLAB	Fuel Cell Lab
FN	Fuzzy Networks
FTC	Fault Tolerant Control ou Contrôle tolérant aux défauts
GA	Genetic Algorithm
GDL	Gas Diffusion Layer ou Couche de diffusion des gaz
HOR	Hydrogne Oxydation Reaction
HR	Humidité relative
IEA	International Energy Agency
LSM	Liquid State Machine
MAPE	MEan Average Percentage Error
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell ou Pile à Combustible à carbonates fondues
MDP	Minimum Degradation Point
MDPT	Minimum Degradation Point Tracking
MDR	Minimum Degradation Range
MDRT	Minimum Degradation Range Tracking
MPC	Model predictive control ou Commande prédictive

MPL	Microporous Layer ou couche microporeuse
MPPT	Maximum Power Point Tracking ou Suivi du point de puissance maximum
NARNN	Nonlinear Auto-Regressive Neural Network
OCV	Open Circuit Voltage ou Tension à vide
ORR	Oxygen Reduction Reaction
PàC	Pile à Combustible
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell ou Les piles à acide phosphorique
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell ou Pile à membrane échangeuse de proton
PEMFC LT	Low Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PEMFC HT	High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PFIA	Perfluoro Imide Acid
PFSA	Perfluorosulfonic acid Acid
PHM	Prognostics and Health Management
PTFE	Polytetrafluoroethylene
RC	Reservoir Computing
RMSE	Root Mean Square Error
RNN	Reccurent Neural Network
RVM	Relevance Vector Machine
RUL	Remaining Useful Life ou Durée de vie restante
SA	Simulated Annealing
Sa	Stœchiométrie anodique
Sc	Stœchiométrie cathodique
SHE	Standard Hydrogen Electrode
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell ou PàCs à oxydes solides
SVM	Support Vector Machine
SW-ELM	Summation Wavelet-Extreme Learning Machine

Table des matières

Introduction générale.....	18
1 Chapitre 1 : Introduction au contrôle tolérant au vieillissement des PEMFC.....	22
1.1 Introduction	22
1.2 Structure générale du système Pile à combustible.....	22
1.2.1 Pile à combustible à membrane échangeuse de proton	23
1.2.2 Auxiliaires	27
1.3 Etude des mécanismes de dégradation des PEMFC	30
1.3.1 Membrane.....	31
1.3.2 La couche catalytique	32
1.3.3 La couche de diffusion des gaz GDL	35
1.3.4 Plaques bipolaires.....	35
1.3.5 Joints d'étanchéité	35
1.4 Stratégie de contrôle tolérant aux dégradations.....	36
1.4.1 Etat de l'art des commandes développées pour les systèmes PàC	36
1.4.2 Vers un contrôle tolérant aux dégradations	37
1.5 Conclusion	48
2 Chapitre 2 : Réalisation d'une base de données en vue de définir une stratégie de contrôle.....	50
2.1 Introduction	50
2.2 Introduction aux campagnes d'essais utilisées	50
2.3 Banc d'essai 1kW	51
2.4 Présentation de la pile à combustible	53
2.4.1 Essais réalisés	54
2.4.2 Résultats	57
2.5 Essais de vieillissement	76
2.5.1 Description du protocole	76
2.6 Conclusion	82
3 Chapitre 3 : Le pronostic avec un réseau de neurones à réservoir	83

3.1	Introduction	83
3.2	Pronostic appliqué à la pile à combustible	83
3.2.1	Pronostic basé modèle.....	83
3.2.2	Pronostic hybride.....	85
3.2.3	Pronostic basé données.....	87
3.3	Choix de la méthode de pronostic pour les PEMFC (Contraintes liées à notre système).....	88
3.4	Utilisation des réseaux de neurones pour le pronostic	89
3.4.1	Brève présentation des réseaux de neurones artificiels.....	89
3.4.2	Les principales architectures de réseau de neurones	90
3.5	Choix de l'architecture du réseau de neurones	93
3.5.1	Principe de l'étude.....	93
3.5.2	Données utilisées.....	94
3.5.3	Résultats	94
3.6	Les ESN.....	95
3.6.1	Généralités.....	95
3.6.2	Paramètres des ESN	96
3.6.3	Description générale de l'algorithme d'apprentissage de l'ESN	98
3.7	Optimisation des ESN	99
3.8	Travaux réalisés sur les ESN	100
3.8.1	Introduction	100
3.8.2	Premiers résultats avec un ESN optimisé.....	105
3.8.3	L'ESN multi réservoir.....	111
3.8.4	Conclusion et problématique liée à la connaissance a priori du profil de charge ..	117
3.8.5	Pronostic sans connaissance <i>a priori</i> du profil de charge	118
3.8.6	Génération de profil	121
3.9	Conclusion	125
4	Chapitre 4 : Stratégie de contrôle tolérant au vieillissement.....	126
4.1	Introduction	126
4.2	Modèle de la PEMFC	126

4.3	Validation du modele de la PEMFC.....	129
4.3.1	Méthodologies.....	129
4.3.2	Résultat du modèle complet de la tension de PEMFC en fonction des conditions opératoires.....	136
4.3.3	Validation du modèle avec la courbe PHM PAC.....	139
4.4	Modèle de vieillissement d'une PàC.....	140
4.4.1	Analyse et modélisation du courant limite.....	141
4.4.2	Analyse et modélisation du courant d'échange I_o et le courant de cross-over I_n ...	142
4.4.3	Analyse et modélisation de la résistance de membrane.....	143
4.5	Validation du modèle de dégradation de la PEMFC.....	145
4.6	Contrôle tolérant au vieillissement.....	149
4.6.1	Justification des valeurs MDP, MDR_{low} et MDR_{high}	149
4.7	Etude réalisée.....	156
4.8	Résultats des différentes stratégies de contrôle.....	158
4.8.1	MDPT : Cost mode.....	160
4.8.2	MDPT : Parametric mode.....	161
4.8.3	MDPT : Optimized mode.....	163
4.8.4	MDRT : Cost mode.....	164
4.8.5	MDRT : Parametric mode.....	165
4.8.6	MDRT : Optimized mode.....	166
4.9	Conclusion.....	167
Conclusions et perspectives.....		170
Conclusions.....		170
Perspectives.....		172
Références.....		174
Annexe A.....		184

Liste des figures

Figure 0-1 : Domaines d'application des PàC d'après le rapport « Fuel Cell Technologies Market Report 2016 » écrit par Curtin et al., [5]	19
Figure 1-1 : Répartition des puissances installées par type de PàC (Satyapal [19])	22
Figure 1-2 : Fonctionnement d'une PEMFC [20]	23
Figure 1-3 : Composition d'une cellule [23]	25
Figure 1-4 : Schéma de principe du système PàC [29]	28
Figure 1-5 : Schéma récapitulatif de la maintenance corrective [34].....	31
Figure 1-6 : Principaux processus de dégradation de la surface catalytique (Dubau et al., [39]) ..	33
Figure 1-7 : Structure de la DTC : la RUL désigne la durée de vie restante de la PàC	38
Figure 1-8 : Les approches du pronostic (Sutharssan et al., [69]).....	40
Figure 1-9 : Paramètres physiques d'une PàC (*correspond à la température du circuit de refroidissement à la sortie de la pile).....	43
Figure 1-10 : Effet des conditions opératoires sur la puissance d'une PàC	44
Figure 1-11 : Comparaison du système d'humidification de la Toyota FCHV-adv (modèle de 2008) avec la Toyota Mirai (Hasegawa et al., [77])	48
Figure 2-1 : Schéma synoptique du banc 1kW (Curtit, [83]).....	51
Figure 2-2 : Banc de test 1 kW	52
Figure 2-3 : Courbes de polarisation expérimentales obtenues à différents points de fonctionnement (a) $S_a=2$, (b) $S_a=2,5$	58
Figure 2-4 : Effet de la température sur les performances de la PàC à $S_a=2$ et différentes S_c ; (a) $S_c=2$; (a) $S_c=2,75$; (a) $S_c=3,5$	60
Figure 2-5 : Effet de la température sur les performances de la PàC à $S_a=2,5$ et différentes S_c ; (a) $S_c=2$; (b) $S_c=2,75$; (c) $S_c=3,5$	63
Figure 2-6 : Effet de la température sur la tension cellule moyenne à $j=0,78A/cm^2$ et $S_c=2, 2,75$ et $3,5$. (a) $S_a=2$; (b) $S_a=2,5$	64
Figure 2-7 : Flux d'eau dans une cellule de PEMFC	66
Figure 2-8 : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique réalisées à $0,5A/cm^2$ et différentes conditions opératoires	68
Figure 2-9 : Effet des conditions opératoires sur la résistance membrane pour une densité de courant fixe : $j=0,5 A/cm^2$	69

Figure 2-10 : Effet des conditions opératoires sur les surtensions de diffusion pour $j=0,5A/cm^2$.	69
Figure 2-11 : Influence des conditions opératoires en fonction de j	73
Figure 2-12 : Influence de l'interaction entre les CO en fonction de j	73
Figure 2-13 : Influence des conditions opératoires sur la tension cellule moyennée. (a) pour $j=0,25A/cm^2$ et (b) pour $j=0,78A/cm^2$	74
Figure 2-14 : Evolution des tensions cellules d'une PEMFC durant 1750 heures de fonctionnement	78
Figure 2-15 : Evolution de la tension de la PàC PHM PAC	78
Figure 2-16 : Chutes globales de tension de PàC [90]	79
Figure 2-17 : Evolution de la tension mesurée d'un stack sous une charge constante	80
Figure 2-18 : courbes de polarisation réalisées à différents stades de vie de la PàC	80
Figure 2-19 : Chute de tension cellule moyenne après 1461 h de fonctionnement	81
Figure 2-20 : Comparaison des tensions de PàC mesurées lors de l'essai de vieillissement et celles déterminées à partir des courbes de polarisation pour le même courant ($0,6A/cm^2$).....	81
Figure 3-1 : Circuit équivalent d'une PàC	84
Figure 3-2 : structure d'un neurone formel.....	89
Figure 3-3 : Exemple d'un réseau de neurones artificiels avec une couche cachée (perceptron)..	90
Figure 3-4 : Prédiction directe de la tension pour un horizon de prédiction de 1 heure	93
Figure 3-5 : Répartition des erreurs de prédiction de la tension obtenues pour un horizon de prédiction de 24 heures	94
Figure 3-6 : Exemple de résultats de prédiction de tension obtenus pour un horizon de prédiction de 1 heure par les ESN	95
Figure 3-7 : Structure d'un ESN [127].....	96
Figure 3-8 : Description des étapes de prédiction lors de la réalisation d'une structure de prédiction directe	101
Figure 3-9 : Description des étapes de prédiction lors de la réalisation d'une structure de prédiction itérative.....	102
Figure 3-10 : Entrées de l'ESN en fonction de la structure de prédiction et du profil de charge	103
Figure 3-11 : organigramme d'évaluation des résultats de pronostic	105
Figure 3-12 : Distribution de la MAPE de prédiction directe de la tension d'une PEMFC pour 100 simulations des différents algorithmes d'optimisation	106

Figure 3-13 : Les deux fonctions différentes de division d'espace de recherche en fonction de la génération	108
Figure 3-14 : Distribution de la MAPE de 100 simulations pour l'estimation de la tension d'une PEMFC.....	109
Figure 3-15 : Résultats de prédiction de la tension obtenus avec ESN optimisé sur prédiction itérative.....	110
Figure 3-16 : Distribution de la MAPE des RUL obtenues (100 simulations)	110
Figure 3-17 : Un ESN multi-reservoir.....	112
Figure 3-18 : Résultats obtenus avec MR-ESN avec différents $\rho(W_{res})$ sur la prédiction itérative de la tension et comparaison avec les résultats obtenus par ESN optimisé	113
Figure 3-19 : Résultats de prédiction de la tension obtenus avec MR-ESN avec différents $\rho(W_{res})$ sur prédiction itérative.....	114
Figure 3-20 : Résultats obtenus avec MR-ESN Full sur prédiction itérative de la tension et comparaison avec les résultats obtenus précédemment	115
Figure 3-21 : Résultats obtenus avec MR-ESN Full sur prédiction itérative de la tension.....	115
Figure 3-22 : Moyenne des 100 simulations de prédiction de la tension avec MR-ESN Full et comparaison avec les résultats obtenus précédemment	116
Figure 3-23 : Résultats obtenus sur les erreurs de prédiction de la RUL avec MR-ESN Full et comparaison avec les résultats précédemment obtenus.....	117
Figure 3-24 : Résultats obtenus de prédiction de la RUL avec MR-ESN Full et comparaison avec les résultats précédemment obtenus.....	117
Figure 3-25 : Profils de charge réel (en haut), utilisé pour l'apprentissage (au milieu) et utilisé pour la phase de prédiction (en bas)	119
Figure 3-26 : Estimation de la RUL avec répétition du cycle de charge	120
Figure 3-27 : Evolution de la tension normalisée pour un profil de cogénération.....	120
Figure 3-28 : Exemple de succession d'états dans une chaîne de Markov	121
Figure 3-29 : Répartition des tensions normalisées	122
Figure 3-30 : Exemple de profil de charge construit par chaîne de Markov.....	123
Figure 3-31: Répartition des valeurs médianes de RUL obtenues pour 100 cycles différents avec une base d'apprentissage de 50%.....	123
Figure 3-32 : Répartition des valeurs médianes de RUL obtenues pour 100 cycles différents avec une base d'apprentissage de 40%	124

Figure 3-33 : Répartition des valeurs médianes de RUL obtenues pour 100 cycles différents avec une base d'apprentissage de 35%.....	124
Figure 4-1 : Evolution de la résistance de la membrane (R_{membrane}) en fonction de la densité de courant pour 24 conditions opératoires	131
Figure 4-2 : Distribution de l'erreur moyenne en pourcentage des deux modèles proposés pour la résistance membrane	132
Figure 4-3 : Erreurs moyennes obtenues avec le modèle de la résistance membrane développé en fonction des conditions opératoires	133
Figure 4-4 : Comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes estimées pour les Points 1, 2, 4 et 7	134
Figure 4-5 : Résultats obtenus après identification des paramètres du modèle de tension selon les conditions opératoires	135
Figure 4-6 : modèle complet de tension d'une PEMFC en fonction de la température, de la pression et des stoechiométries des gaz.....	138
Figure 4-7 : Erreurs moyennes du modèle complet d'estimation de la tension du stack à différentes conditions opératoires	139
Figure 4-8 : Validation du modèle statique développé sur une courbe réalisée à partir d'une autre PàC dans une autre campagne d'essai.....	139
Figure 4-9 : Comparaison des tensions de PàC mesurées lors de l'essai de vieillissement et celles déterminées à partir des courbes de polarisation pour le même courant ($0,6A/cm^2$)	140
Figure 4-10 : Evolution temporelle des paramètres. (a) R_{memb} , (b) I_{lim} , (c) I_n et (d) I_0	142
Figure 4-11 : Effets de la dégradation sur les pertes par activation	143
Figure 4-12 : Modélisation des courbes de polarisation mesurée à différents instants de la vie de la PEMFC.....	144
Figure 4-13 : Erreurs moyennes de modélisation des courbes de polarisation mesurées à différents instants.....	145
Figure 4-14 : Comparaison entre l'évolution temporelle des paramètres de la PEMFC identifiés à partir des courbes de polarisation et ceux estimés en utilisant la tension de vieillissement de la PàC. (a) la résistance, (b) la densité du courant limite, (c) la densité du courant de cross-over, (d) la densité du courant d'échange et (e) validation du modèle de vieillissement.	146
Figure 4-15 : Validation du modèle de vieillissement de la pile.....	147
Figure 4-16 : Validation du modèle de vieillissement en utilisant les données du vieillissement de la campagne St@RC	147

Figure 4-17 : Erreur moyenne d'estimation calculée à t=0 et t=887h après récupération et changement des conditions opératoires	148
Figure 4-18 : Evolution de la corrosion du carbone pour trois différents supports catalytiques [155]	149
Figure 4-19 : Phénomènes se produisant à la couche catalytique vs le potentiel [155]	150
Figure 4-20 : Différence entre MDPT et MDRT	151
Figure 4-21 : Variantes du contrôle tolérant au vieillissement	152
Figure 4-22 : Vieillisemnt des paramètres de la PàC Ilim, In et Rohm et leurs effets sur les surtensions de concentration, d'activation et les chutes ohmique.....	154
Figure 4-23 : Stratégie de contrôle tolérant au vieillissement.....	157
Figure 4-24 : Evolution temporelle de la tension, la puissance, le courant et les C.O.....	159
Figure 4-25 : Evolution temporelle de la tension, la puissance, le courant et les C.O. imposés par la stratégie MDPT/Cost mode	160
Figure 4-26 : Evolution temporelle de la tension, la puissance, le courant et les C.O. imposés par la stratégie MDPT/Parametric mode	161
Figure 4-27 : Evolution temporelle de la tension, la puissance, le courant et les C.O. imposés par la stratégie MDPT/Optimized mode	163
Figure 4-28 : Evolution temporelle de la tension, la puissance, le courant et les C.O. imposés par la stratégie MDRT/Cost mode.....	164
Figure 4-29 : Evolution temporelle de la tension, la puissance, le courant et les C.O. imposés par la stratégie MDRT/Parametric mode.....	165
Figure 4-30 : Evolution temporelle de la tension, la puissance, le courant et les C.O. imposés par la stratégie MDRT/Optimized mode	166
Figure 0-1 : Comparaison des courbes de polarisation des piles 1 et 2 à hydrogène sec et humidifié	184
Figure 0-2 : Ecart entre la courbe de polarisation à hydrogène humidifié et celle réalisée à hydrogène sec ($\Delta U = U_{hum} - U_{sec}$).....	185
Figure 0-3 : Evolution temporelle de la tension cellule moyenne à T=60°C, Sc=2,5, Sa=2 et des gaz humides.....	186
Figure 0-4 : Courbes de polarisation avant et après 886 h de fonctionnement à conditions opératoires fixes	187
Figure 0-5 : Ecart entre deux courbes de polarisation, l'une est réalisée en début de vie et l'autre après un fonctionnement de 886h.....	187

Figure 0-6 : Courbes de polarisation avant et après 886 h de fonctionnement après une purge par azote et utilisation de l'hydrogène sec	188
Figure 0-7 : Ecart entre deux courbes de polarisation, la première est réalisée après un fonctionnement de 886h de fonctionnement en hydrogène humidifié, et l'autre après un arrêt de deux mois et de l'hydrogène sec	188
Figure 0-8 : Evolution temporelle de la tension de la PàC à hydrogène sec et humidifié	189
Figure 0-9 : Ecart entre la tension mesurée avec de l'hydrogène humide en début de vie de la PàC et celle mesurée après 886h de fonctionnement à hydrogène sec	189
Figure 0-10 : Tendence de l'évolution de la tension de la PàC en hydrogène humidifié et sec ..	190
Figure 0-11 : Evolution du taux de dégradation de la tension à courant constant	190
Figure 0-12 : Courbes de polarisation réalisées au début et à la fin des essais à hydrogène sec .	191
Figure 0-13 : Pertes totales et pertes irréversibles après 286 h de fonctionnement en hydrogène sec	191

Liste des Tableaux

Tableau 1-1 : Caractéristiques des PEMFC basse et haute température [20]	24
Tableau 1-2 : Effet des conditions opératoires sur les performances et la dégradation de la PEMFC (Knights et al., 2004 [74], Bruijn et al., [49], Shao et al.,[43], Wu et al., [47], Antunes et al., [75])	45
Tableau 2-1 : Plages de fonctionnement nominal de la PàC UBzM.....	53
Tableau 2-2 : Plages de variation des paramètres	55
Tableau 2-3 : Plan d'expérience.....	55
Tableau 2-4 : Résultats de l'influence de paramètres étudiés en fonction de la densité de courant	73
Tableau 2-5 : Hiérarchisation des actions de contrôle	75
Tableau 2-6 : Plage de variation des paramètres.....	76
Tableau 2-7 : Caractéristiques des essais	77
Tableau 3-1 : Paramètres mesurables dans la pile à combustible	88
Tableau 3-2 : Statistiques des résultats obtenus sur une structure directe.....	106
Tableau 3-3 : Statistiques des résultats obtenus sur une structure itérative pour la prédiction de la tension	109
Tableau 3-4 : Statistiques des résultats de RUL obtenus sur une structure itérative	110
Tableau 3-5 : Paramètres de l'outil de pronostic.....	111
Tableau 3-6 : Statistiques des résultats de prédiction de tension obtenus avec MR-ESN sur une structure itérative.....	114
Tableau 3-7 : Statistiques des résultats des trois outils de pronostic pour la prédiction de la tension obtenus sur une structure itérative.....	116
Tableau 3-8 : Résultats de prédiction de la RUL sous un profil de charge stationnaire	125
Tableau 4-1 : Plan d'expérience.....	130
Tableau 4-2 : Bornes des paramètres à identifier	133
Tableau 4-3 : Paramètres de modélisation du courant de cross-over	135
Tableau 4-4 : Paramètres de modélisation du courant limite	136
Tableau 4-5 : Domaine de validité du modèle de vieillissement de la PàC	148
Tableau 4-6 : Hiérarchisation des actions de contrôle	155

Tableau 4-7 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus suite à l'utilisation des différentes stratégies de contrôle167

Introduction générale

Depuis la nuit des temps, la recherche de nouvelles sources d'énergie a été un enjeu primordial pour l'humanité. Actuellement, la production de l'énergie est majoritairement assurée par les combustibles fossiles. Selon l'Agence Internationale de l'Energie (IEA), la consommation énergétique mondiale ne cesse d'augmenter, et son impact sur l'environnement est de plus en plus dangereux. Les deux tiers des émissions des gaz à effet de serre et 80 % de la production du dioxyde de carbone CO₂ résultent de cette consommation énergétique [1]. Ceci a motivé les chercheurs à s'orienter vers des énergies propres permettant de réduire les émissions de CO₂, et ainsi diminuer le réchauffement climatique. De plus, les combustibles fossiles sont épuisables, concentrées géographiquement, et sont donc sources de conflits, d'où la nécessité de trouver des solutions alternatives.

Une des solutions alternatives envisagées les plus prometteuses est l'utilisation du vecteur énergétique hydrogène, et notamment l'utilisation des piles à combustible (PàC) comme convertisseur électrochimique pour la production de l'électricité. Cette technologie a été découverte en 1839 par Sir William Grove et a été remise au goût du jour dans les années 60 par la NASA lors de son utilisation dans les programmes spatiaux Gemini et Apollo.

Aujourd'hui la pile à combustible est un sujet d'actualité et de recherche exploré par la communauté scientifique, industrielle (Faurecia [2], Bosch [3], Alstom [4]...) et militaire. Les piles à combustible commencent à être commercialisées et utilisées dans plusieurs domaines comme le montre la Figure 0-1 [5]:

- le transport : 6558 véhicules PàC vendus aux US jusqu'à Février 2019 [6], deux premiers trains à hydrogène Coradia iLint fabriqués par Alstom [7],
- les applications stationnaires : production d'électricité domestique et de systèmes de chauffage : Viessmann propose une chaudière à micro-cogénération à PàC appelée VITOTALOR PT2 [8],
- et portables : H2SYS [9], la start up implantée dans la fédération de recherche CNRS FCLAB produit des générateurs électriques alimentés par PàC. Une batterie externe pour charger des téléphones portables sans fil JAQ est proposée par le constructeur Suédois MyFC [10], SFC Energy [11] propose des solutions pour alimenter des capteurs et des équipements de surveillance, Altery Systems [12] et BOC [13] proposent aussi des technologies pour l'alimentation de panneaux de signalisation et d'éclairage.

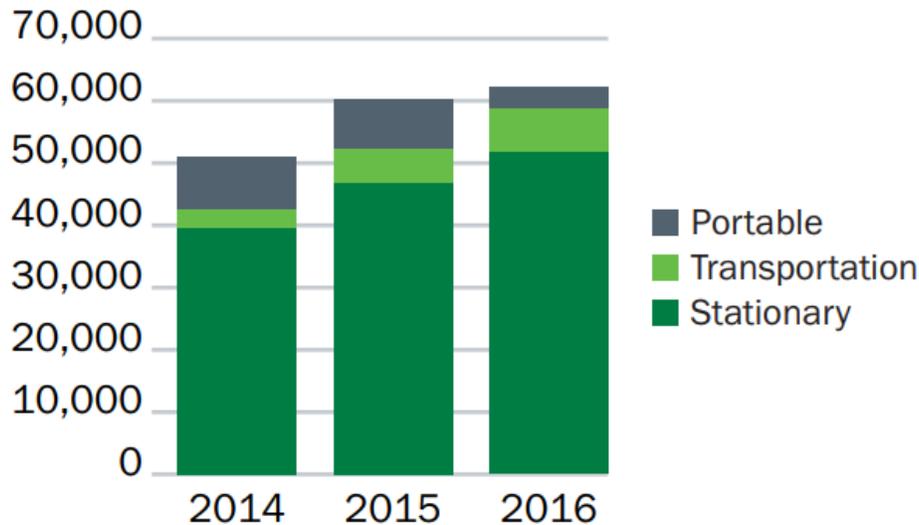


Figure 0-1 : Domaines d'application des PàC d'après le rapport « Fuel Cell Technologies Market Report 2016 » écrit par Curtin et al., [5]

Dans le cadre de ce sujet de thèse, on va s'intéresser particulièrement à la LT-PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell Basse Température) vu les avantages qu'elle présente :

- rendement élevé, pouvant atteindre 60% selon le Département d'Énergie Américain (DoE) [14],
- rapidité du démarrage due à sa basse température de fonctionnement,
- et densité de puissance importante : selon le DoE [15], en 2015, la densité de puissance nominale de la PàC a atteint 810 mW/cm² sous une pression de 150 kPa_{abs} et une humidité relative de 40%, et 1060 mW/cm² sous une pression de 250 kPa_{abs} à la même hygrométrie relative.

Cependant, malgré la maturité de cette technologie, plusieurs verrous freinent encore le déploiement des piles à combustible à grande échelle. Un de ces verrous concerne la production d'hydrogène. Même si l'hydrogène est une source non polluante et abondante, cette molécule n'existe pas à l'état naturel, et sa production a un coût relativement important. La création de l'hydrogène (par électrolyse de l'eau ou autre) n'utilise pas systématiquement de l'énergie verte. En effet, si nous parlons d'émissions de CO₂ du réservoir à la roue, la pile à combustible ne produira aucune émission. Mais si on parle d'émission du puits à la roue, ce n'est pas la même chose. Selon le mode de production d'hydrogène, Briguglio et al., [16] évoquent des valeurs d'émissions de CO₂ par km comprises entre 0 et 170 g. Pour comparaison, selon l'Union européenne, un véhicule thermique rejette environ 120,5 g de CO₂ par km (rapport de 2018) et l'objectif pour 2020 est de descendre sous 95 g de CO₂ par km.

Un autre verrou est le prix. En effet, des matériaux coûteux sont utilisés pour la conception des piles à combustible comme le platine utilisé pour les couches catalytiques. Cela a un impact sur le prix des piles à combustible qui demeure élevé ce qui n'encourage pas les industriels à y investir. Wilson et al., [17] confirment ça dans leur rapport « Fuel Cell System Cost – 2017 » réalisé pour

le DoE. La couche catalytique et les plaques bipolaires sont les composants les plus chers, et ce coût augmente avec l'augmentation de la quantité de PàC produites, ceci est causé par l'utilisation de matériaux onéreux (le Platine et les matériaux en acier inoxydable « stainless steel » respectivement). Le coût de la GDL en l'occurrence diminue en fonction du nombre de pièces produites, étant donné que la production d'une grande quantité diminue le coût de fabrication. Selon un autre rapport établi par le Battelle Memorial Institute pour le DoE (étude réalisée sur une production de stack de 5 et 10kW, pour une production de 100 à 50000 stacks par an), les auteurs confirment que 50% du coût induit par les composants, provient de la MEA. Cependant, dans ce même rapport, on note que la GDL est le principal inducteur de coûts pour tous les volumes, représentant plus de 55% du coût de la MEA à 50 000 unités / an et plus de 90% du coût à faibles volumes. Ainsi les analyses technico-économiques peuvent diverger.

Un autre verrou, et pas un des moindres, concerne l'image de l'hydrogène auprès du grand public. Actuellement, il a plutôt une "mauvaise réputation" : une croyance populaire subsiste concernant les risques d'explosion élevés liés à l'utilisation de l'hydrogène. Cependant, ceux-ci ne sont pas plus grands qu'avec d'autres combustibles si les précautions adéquates sont prises lors de sa manipulation, comme c'est le cas pour l'essence.

Enfin, les verrous technologiques auxquels s'adressent les travaux de cette thèse concernent la durée de vie de la pile à combustible ainsi que les performances (problème préoccupant pour les chercheurs) [15]. Selon le DoE, la durée de vie des PàC devrait atteindre les 5000 heures pour les applications mobiles alors que sa durée de vie se situe actuellement entre 2000 et 3000 heures [15]. Les applications stationnaires sont également concernées : selon le DoE [15], pour être compétitives, les PàC doivent atteindre 40000 heures de fonctionnement. Comme dit plus haut, les travaux de la présente thèse vont se focaliser sur ces deux derniers points évoqués qui sont les performances (coût énergétique) et la durée de vie des PàC.

Il est relativement aisé de trouver dans la littérature des articles traitant du développement de stratégies de contrôle de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons, mais il est cependant plus rare d'en trouver sur le contrôle tolérant au vieillissement, sujet encore peu exploré. En effet, des méthodes de contrôle de la PEMFC existent déjà dans la littérature, mais les dégradations n'y sont pas prises en compte. La thèse d'Etienne Dijoux, [18], soutenue en avril 2019, concerne le contrôle tolérant aux défauts. La présente thèse s'articule avec celle d'E. Dijoux, car l'objectif ici est de s'intéresser au contrôle tolérant au vieillissement. Ces deux thèses s'intéressent donc à un des freins principaux ralentissant le déploiement à grande échelle des PEMFC : leur durée de vie encore réduite par rapport aux attendus des applications visées [15].

L'augmentation de la durée de vie de la PàC via un contrôle tolérant au vieillissement fonctionne comme suit. Les conditions de fonctionnement de la PàC ayant un effet notable sur son état de santé, un réglage non étudié de ces facteurs pourrait accélérer le vieillissement de la PàC et réduire ses performances. En réalisant un contrôle optimal et tolérant au vieillissement des conditions opératoires de la PEMFC, il est possible d'augmenter sa durée de vie. L'objectif est donc de calculer une commande ayant pour objectif de ralentir le vieillissement de la PàC et par conséquent

augmenter sa durée de vie et garantir la demande de la charge. Le développement du contrôle tolérant au vieillissement nécessite le suivi de l'état de santé du système et la prédiction du temps de vie restant via un algorithme de pronostic, afin d'évaluer la durée de vie résiduelle (RUL). La RUL est l'intervalle de temps s'étendant de l'instant où une prédiction est réalisée jusqu'à l'instant où un seuil de fin de vie est atteint.

Le manuscrit est organisé comme suit. Un premier chapitre sera dédié à la réalisation d'un état de l'art et positionnera les travaux dans le contexte scientifique actuel.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des campagnes expérimentales réalisées. Ainsi l'effet de la température, des stœchiométries anodique et cathodique et du courant sur la tension et la puissance du stack est analysé. L'effet du vieillissement à conditions opératoires constantes est également présenté. Ces dernières données sont exploitées pour évaluer le module de pronostic.

Le troisième chapitre portera sur la deuxième contribution des travaux de cette thèse, qui consiste à lier ce nouveau concept, qu'est le contrôle tolérant au vieillissement, à l'utilisation d'un outil de pronostic permettant de prédire l'évolution de la tension de sortie de la PàC et ainsi estimer sa RUL. Pour cela, différentes architectures de pronostic ont été développées et comparées. Le pronostic, l'évaluation des performances de prédictions obtenues, et le pronostic sans connaissance a priori du profil de charge sont également abordés et font l'objet de développements.

Le quatrième chapitre permet d'identifier le modèle de vieillissement de la PàC en utilisant les données expérimentales présentées dans le chapitre 2. Ce modèle servira d'émulateur du vieillissement de la PàC en fonction des conditions opératoires. Cette émulation combinée à l'algorithme de pronostic permettra d'établir et de tester la stratégie de contrôle. Différentes stratégies de contrôle basées sur l'augmentation de la durée de vie et du rendement seront définies et comparées sur l'émulateur. L'évaluation de l'impact de ces stratégies est quantifiée par l'algorithme de pronostic développé au chapitre 3 pour prédire l'état de santé de la PàC. Les incertitudes de prédictions des temps de vie restant sont prises en compte dans la prise de décision de changer ou non les conditions opératoires.

1 Chapitre 1 : Introduction au contrôle tolérant au vieillissement des PEMFC

1.1 Introduction

Ce premier chapitre a pour objectif de situer ces travaux de thèse et la stratégie de supervision développée dans le contexte scientifique actuel. Ce cheminement passe par la présentation de l'état de l'art des commandes appliquées aux systèmes piles à combustible. Il débutera par une présentation générale du système étudié, à savoir la PEMFC. Puis, une étude des dégradations les plus souvent observées pour chaque composant constituant une PEMFC est réalisée. Enfin, une présentation générale de la stratégie de contrôle tolérant aux dégradations est faite, suivie d'un état de l'art appliqué au module de pronostic, module donnant le critère à partir duquel des décisions seront prises.

1.2 Structure générale du système Pile à combustible

Un système pile à combustible est formé d'un stack (une pile à combustible) et d'auxiliaires. Il existe de nombreux types de piles à combustible, mais on distingue principalement deux familles selon leur température de fonctionnement : les PàC à haute température et les PàC à basse température. Les PàCs haute température sont les PàCs à oxydes solides (SOFC), très utilisées dans les applications stationnaires, et les PàC à carbonates fondus (MCFC). Les PàC à basse température sont les piles alcalines (AFC), les piles à méthanol direct (DMFC), les piles à acide phosphorique (PAFC) et les PEMFC, cette dernière étant la technologie la plus utilisée dans le domaine des transports comme illustré dans la Figure 1-1. C'est pourquoi le type de pile étudié dans nos travaux est la pile à combustible à membrane échangeuse de protons PEMFC, technologie ayant le meilleur compromis entre rendement, température d'utilisation et maturité technologique.

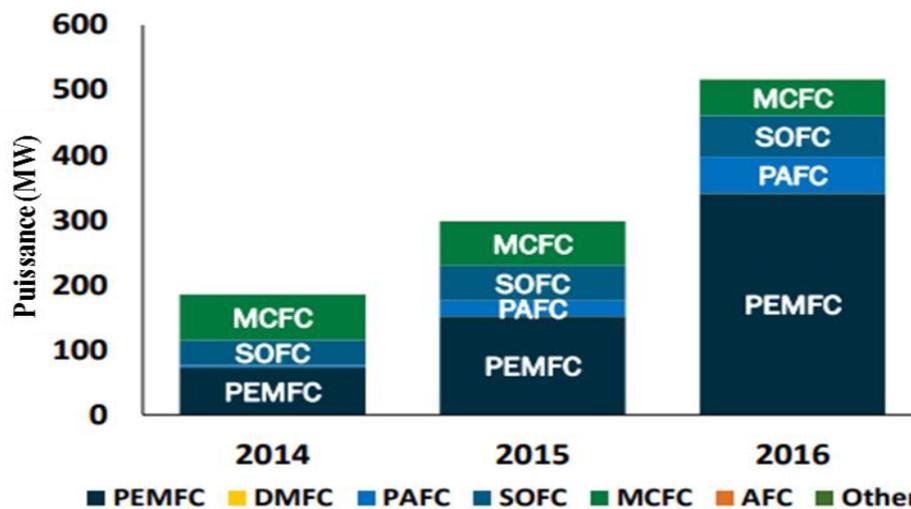


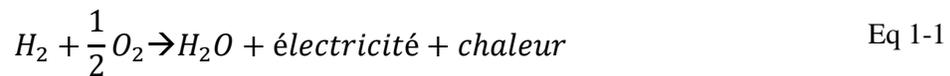
Figure 1-1 : Répartition des puissances installées par type de PàC (Satyapal [19])

Le système pile à combustible présente une grande complexité. Il s'agit d'un système multiphysique et multi échelle où les phénomènes sont fortement corrélés. La compréhension du fonctionnement de ce système est la clé pour pouvoir mettre en place des outils permettant de prolonger sa durée de vie. Une mauvaise gestion des auxiliaires pourrait provoquer des défauts, certains pourraient être corrigés en ajustant les conditions opératoires tandis que d'autres provoqueront des dégâts irréversibles. Nous présentons dans la suite les principaux composants de ce système.

1.2.1 Pile à combustible à membrane échangeuse de proton

1.2.1.1 Technologie PEMFC

Une PEMFC est un convertisseur électrochimique permettant d'obtenir de l'électricité, de la chaleur et de l'eau à partir d'une réaction d'oxydo-réduction entre le dioxygène et le dihydrogène, comme indiqué par la réaction chimique décrite par l'Eq 1-1.



Une pile à combustible, ou un stack, est composée de plusieurs cellules et cette réaction se produit au niveau de chacune de ces cellules. Une cellule est un assemblage de deux électrodes séparées par l'électrolyte (la membrane). L'ensemble de composants formé par les électrodes et la membrane est appelé Assemblage Membrane Electrodes (AME ou MEA en Anglais). Une des électrodes s'appelle l'anode, c'est le pôle négatif de la pile où le dihydrogène est oxydé au contact du catalyseur selon l'Eq 1-2:



L'oxydation du dihydrogène (H_2) donne deux protons et deux électrons qui sont conduits vers un circuit externe grâce aux plaques bipolaires pour produire de l'électricité, tandis que les protons traversent la membrane.

De l'autre côté, au niveau de la deuxième électrode, la cathode, les électrons ainsi que les protons H^+ réagissent avec le dioxygène pour former de l'eau, comme indiqué dans l'Eq 1-3:



L'eau est évacuée hors de la PàC, ainsi que les gaz qui n'ont pas réagi s'il n'y a pas de recirculation. Le fonctionnement de la PEMFC est décrit par le schéma présenté dans la Figure 1-2.

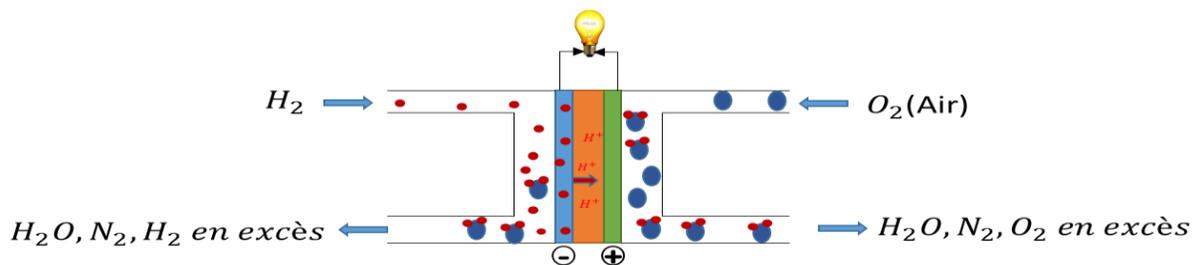


Figure 1-2 : Fonctionnement d'une PEMFC [20]

L'alimentation de la pile à combustible en réactifs (l'hydrogène et l'oxygène de l'air ambiant) est assurée par les auxiliaires. Ces derniers garantissent également le contrôle des conditions opératoires (le système de gestion thermique, d'humidification et de refroidissement) ainsi que l'adaptation de l'énergie électrique produite (convertisseur électrique).

1.2.1.2 Caractéristiques d'une PEMFC

Les PEMFC sont actuellement le type de piles à combustible le plus étudié. Elles sont employées dans différents types d'applications, autant dans le domaine stationnaire que dans le domaine du transport.

Cette technologie a attiré beaucoup d'attention en tant que convertisseur d'énergie, en raison de ses multiples avantages, tels que la basse température de fonctionnement permettant un démarrage rapide, la réponse en puissance rapide, la densité de puissance élevée, l'efficacité élevée du système grâce à son bon rendement et le respect de l'environnement (Larminie and Dicks [21]). En effet, les produits de la réaction de combustion de l'hydrogène pour générer de l'électricité, comme expliqué dans le paragraphe 1.2.1.1, sont la chaleur et l'eau seulement. Si l'hydrogène est produit à partir de sources d'énergie renouvelables, alors ce convertisseur d'énergie est respectueux de l'environnement. Il existe deux variantes de PEMFC, celles dites basse température (LT) et celles dites haute température (HT). Dans le Tableau 1-1, on cite quelques caractéristiques des PEMFC LT et HT.

Tableau 1-1 : Caractéristiques des PEMFC basse et haute température [20]

	PEMFC LT	PEMFC HT
Température de fonctionnement	80-100 °C	Jusqu'à 200°C
Electrolyte	Nafion	A base d'acide minéral
Tolérance au CO	<50 particules par million	1-5% par volume
Tolérance aux impuretés	Basse	Elevée
Densité de puissance	Elevée	Basse
Démarrage à froid	Oui	Non
Quantité de platine	0,2-0,8 mg/cm ²	1-2 mg/cm ²
Gestion d'eau	Complexe	Aucune
Chaleur produite	Plus faible que les PEM-HT	Plus élevée que les PEM-BT
Nécessité d'un système de refroidissement	Important	Faible
Dégradation des composants	Plus faible que les PEM-HT	Plus élevée que les PEM-BT

Les PEMFC HT apportent une solution à certains problèmes rencontrés lors de l'utilisation des PEMFC LT. Les PEMFC HT fonctionnent à des températures plus élevées (entre 150 et 200°C). Elles ne nécessitent pas de système d'humidification, ceci permet de résoudre les problèmes de noyage à la cathode (Lobato et al., [22]). De plus, elles sont moins sensibles à la présence de CO. Cependant, pour la suite de nos travaux, nous avons choisi de travailler avec la PEMFC LT pour ces multiples avantages : rapidité de démarrage, densité de puissance, rendement élevés et une dégradation des composants plus faible. Ce choix s'explique aussi par le fait que la technologie PEMFC HT n'est pas encore au même niveau de maturité que la PEMFC LT.

1.2.1.3 Composants d'une PEMFC :

Une pile à combustible est composée par plusieurs cellules. La cellule est essentiellement composée d'un assemblage de deux électrodes séparées par une membrane (AME). Les principaux composants d'une cellule de PEMFC sont illustrés par la Figure 1-3.

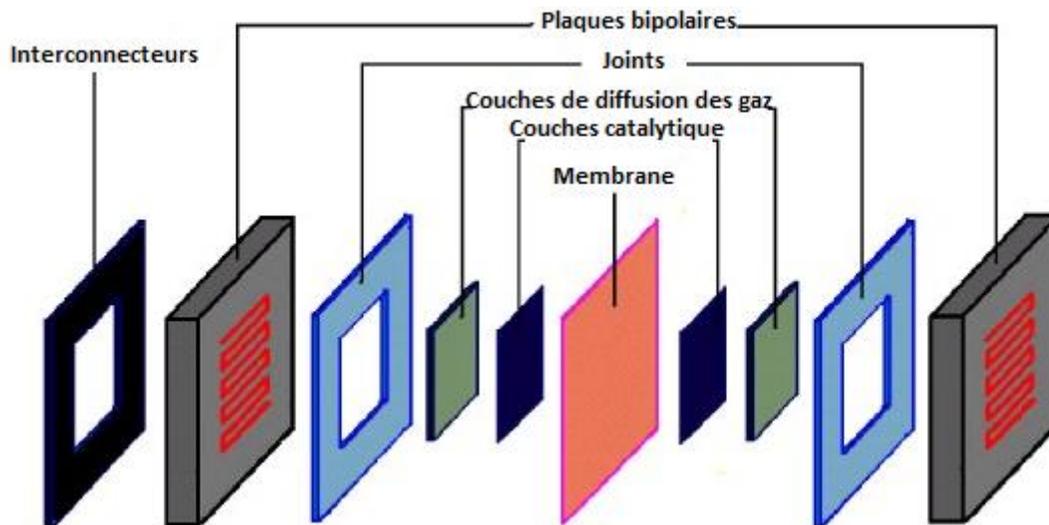


Figure 1-3 : Composition d'une cellule [23]

1.2.1.3.1 Membrane

La membrane est un bon conducteur protonique, elle permet le transport de protons de l'anode à la cathode grâce aux groupes de polymère sulfonique. Elle est imperméable aux gaz, ce qui lui permet de séparer le combustible et le comburant. Elle empêche également les électrons de traverser.

Pour assurer le bon fonctionnement de la PEMFC, la membrane devrait satisfaire les propriétés suivantes : stabilité thermique et chimique, bonne résistance mécanique, maintien d'une bonne humidification afin d'éviter l'augmentation de la résistance ionique et ainsi permettre le transport des protons.

Le matériau le plus utilisé pour la membrane est le Nafion. Il s'agit d'un polymère perfluoré sulfoné (perfluorosulfonic acid (PFSA)) composé d'une chaîne fluo-carbonée (Téflon-PTFE) sur laquelle

sont greffés des chaînes pendantes (perfluorovinyléther) terminées par un groupe ionique sulfonate. Cette composition offre à la membrane l'avantage d'être inerte dans un environnement oxydant ou réducteur.

La membrane est un composant clé dans la PEMFC et sa dégradation pourrait être fatale pour la PàC. Par conséquent, des travaux sont menés pour trouver des matériaux équivalents à moindre coût et ne présentant pas les mêmes limitations. Actuellement, plusieurs matériaux sont disponibles sur le marché, et d'autres sont encore en cours de développement : la famille des polymères perfluorés (le Nafion en fait partie), la famille des polymères non fluorés à squelette aromatique et la famille des membranes composites. Des chercheurs de General Motors ont développé une membrane de la famille des polymères perfluorés (PFIA) avec un support matériel en nanofibres (Yandrasits., [24]) dont ils souhaitaient valider la durabilité pendant 2000h. Ce projet vise à atteindre les objectifs fixés par le département d'énergie Américain (DoE) pour l'horizon 2020 en termes de performances, durabilité et coût. Cependant, cette dernière, une fois assemblée dans une cellule, a tenu seulement 800 h suite à plusieurs défaillances. Une analyse supplémentaire de la stabilité de la PFIA ainsi qu'une étude de l'effet des produits de décomposition de l'ionomère sur l'activité du catalyseur sont prévues afin de comprendre l'origine de ces défaillances.

1.2.1.3.2 Les électrodes

Les électrodes sont formées d'une couche catalytique composée principalement de nanoparticules de platine (Pt) étalée sur un support en fibre de carbone et d'une couche de diffusion de gaz, imprégnée de matériaux d'électrolyte pour assurer la continuité de la conduction protonique. Les électrodes ont une structure poreuse permettant d'évacuer l'eau et les gaz inertes.

1.2.1.3.2.1 La couche catalytique

La couche catalytique assure l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et, la réduction de l'oxygène à la cathode. D'après le DoE, les technologies actuelles contiennent 0,125 mgPt/cm² (Ahluwalia et al., [25]) grâce à l'utilisation de nanoparticules de platine. Une pile de 80 kW (correspondant à la puissance nécessaire pour une voiture électrique) contient une trentaine de grammes de platine, cette quantité pourrait être ramenée à 15g en 2020 grâce aux avancées technologiques. Ainsi la baisse de la masse du platine entraînera la réduction du coût de la couche catalytique et par la suite de la PEMFC. Des travaux de recherche sont en cours pour améliorer la couche catalytique : (i) réduire le coût, améliorer l'activité de réduction de l'oxygène et augmenter la stabilité en utilisant des alliages de platine avec du cobalt (Ohyagi and Sasaki, [26]), du nickel et du chrome par exemple, cette solution a été testée et elle est en attente de validation en conditions réalistes, (ii) décélérer sa dégradation en présence du monoxyde de carbone CO (un taux de CO > 10 ppm accélère la dégradation du platine) en déposant des traces de Ruthénium à côté du platine.

1.2.1.3.2.2 La couche de diffusion de gaz GDL

La couche de diffusion de gaz (GDL) est un matériau poreux composé d'une double couche à base de carbone. Elle comprend un papier en fibre de carbone macroporeux (ou un substrat en tissu de carbone) recouvert d'une couche microporeuse plus mince (MPL), elle-même constituée d'une

poudre de noir de carbone et d'un agent hydrophobe. La couche de diffusion des gaz permet la circulation des réactifs, l'évacuation de l'eau, le transfert de chaleur et présente un support mécanique permettant d'empêcher l'assemblage membrane électrodes de s'étendre en raison de l'absorption de l'eau.

1.2.1.3.3 Les plaques bipolaires et terminales

Les plaques bipolaires (BPP) permettent de collecter le courant. Elles contiennent des canaux pour transporter et répartir les réactifs et évacuer les produits. Elles servent également à faciliter la gestion de l'eau et de la température tout en maintenant une contrainte mécanique homogène pour chaque cellule. Par conséquent, les exigences relatives aux plaques bipolaires portent essentiellement sur leur résistance ohmique, leur stabilité thermique, leur étanchéité aux gaz et à l'eau, leurs propriétés mécaniques et, à cause de l'environnement électrochimique complexe à l'intérieur des cellules, leur résistance à la corrosion. Il existe de nombreuses technologies de plaques bipolaires reposant sur une vaste gamme de matériaux et de méthodes de production. Ces plaques pourraient être en graphite spécial (Albany graphite chez Ballard) [27], en moulage de matériaux composites imprégnés de carbone ou en emboutissage de métaux particuliers (acier inoxydable ou titane) protégé de la corrosion par un dépôt mince, de carbone, par exemple (Taherian, [28]).

1.2.1.4 Les joints d'étanchéité

Les joints d'étanchéité sont d'une grande importance : ils servent à éviter les fuites des gaz et du liquide de refroidissement vers l'extérieur et d'empêcher l'air et l'hydrogène de se mélanger. Le choix du matériau, la conception et la méthode de traitement doivent être soigneusement étudiés pour éviter les fuites au sein d'une pile à combustible. Les fuites peuvent être de deux types : une perte dans l'environnement des fluides présents à l'anode, à la cathode ou dans le circuit de refroidissement, tandis que le second type de fuite correspond au mouvement de fluides à travers la membrane ou à travers les BPP. Ces fuites naturelles dues à la diffusion des gaz à travers des matériaux, tels que la membrane Nafion® et le BPP en graphite, sont prévisibles et ne peuvent pas être complètement évitées. Cependant, des fuites excessives peuvent être évitées grâce à l'utilisation des joints d'étanchéité.

1.2.2 Auxiliaires

Le système complet dans lequel se trouve la PàC a une grande influence sur son fonctionnement. Les auxiliaires assurent l'alimentation de la pile à combustible en réactifs (l'hydrogène et l'oxygène), ils garantissent le contrôle des conditions opératoires (le système de gestion thermique, d'humidification et de refroidissement) et la mise en forme de l'énergie électrique produite (convertisseur électrique). En contrepartie, ces auxiliaires sont alimentés par la PàC. Ainsi, le rendement électrique du système PàC η_{sys} est fonction de la puissance consommée par les auxiliaires (P_{aux}), la puissance délivrée par la PàC ($P_{PàC}$) et la puissance produite par la combustion de l'hydrogène (P_{H_2}). Etant donné qu'il s'agit ici d'une PEMFC LT fonctionnant à moins de 100°C et sous des pressions faibles (proche de la pression atmosphérique), l'eau produite est sous forme

liquide. Son enthalpie de formation doit donc comprendre la chaleur latente récupérée lors de la condensation. On parle ici de pouvoir calorifique supérieur PCS. Ce PCS permet de définir le rendement système comme indiqué par l'Eq 1-4, l'Eq 1-5 et l'Eq 1-6.

$$\eta_{sys} = \frac{P_{PàC} - P_{aux}}{P_{H_2,PCS}} \quad \text{Eq 1-4}$$

$$\text{avec } P_{PàC} = N * U_{cell} * I \quad \text{Eq 1-5}$$

$$\text{et } P_{H_2,PCS} = 1,481 * N * I \quad \text{Eq 1-6}$$

N est le nombre de cellules, U_{cell} est la tension cellule et I est le courant.

Un schéma de principe du système PàC est présenté dans la Figure 1-4.

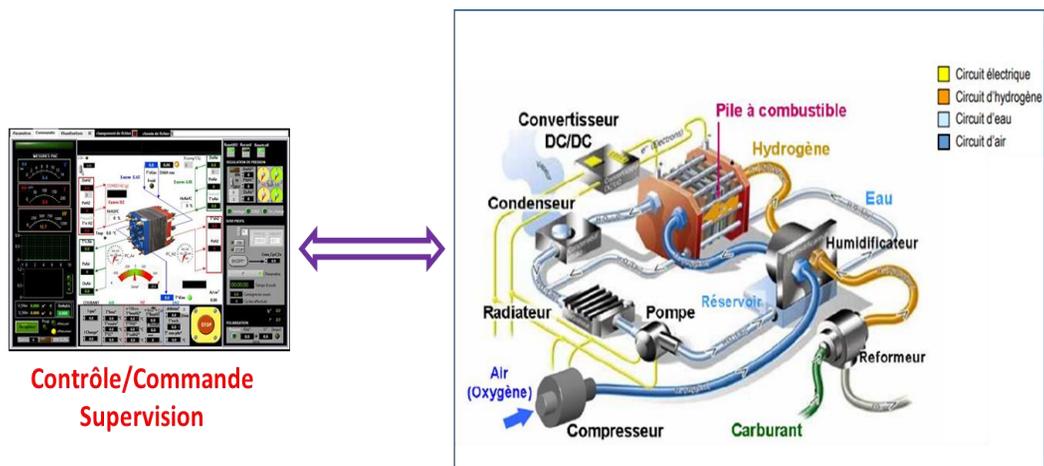


Figure 1-4 : Schéma de principe du système PàC [29]

1.2.2.1 Circuit de refroidissement

Le circuit de refroidissement a pour but premier le maintien en température de la pile à combustible dans des plages de fonctionnement nominales et recommandées par le constructeur. La chaleur produite par la réaction électrochimique doit être dissipée. Le choix de la technologie du système de refroidissement se fait en fonction de la puissance de la pile. Selon Candusso et al., [30], pour des puissances inférieures à 1 kW, un système de refroidissement par air est recommandé et un simple ventilateur est suffisant. Tandis qu'un refroidissement par un fluide (l'eau) est nécessaire pour des puissances supérieures à 1 kW pour garder un volume du système facilement intégrable. La température de la PàC est ainsi contrôlée en agissant sur le débit du liquide de refroidissement circulant à l'intérieur de la PàC. Le non-respect des températures nominales pourrait engendrer un noyage en cas de baisse de température et d'excès d'humidification des réactifs, et un assèchement de la membrane dans le cas contraire.

1.2.2.2 Circuit d'humidification

Afin de faciliter le transport des protons H^+ de l'anode vers la cathode, une humidification de la membrane est nécessaire. Une bonne humidification est assurée soit par :

- (i) un design particulier de stack : on parle alors de stack auto-humidifié (Yoshida and Kojima, [31]). Le système PàC de la Toyota Mirai par exemple ne comporte pas d'humidificateur externe. Une conception favorisant l'humidification interne a été mise en œuvre en s'appuyant sur la diffusion par gradient de concentration, faisant migrer l'eau générée à la cathode vers l'anode à travers l'électrolyte, où l'eau est ensuite équitablement répartie sur la surface de l'AME. Cela a été fait en développant une technologie innovante pour la structure de la PàC et en modifiant les conditions de fonctionnement de l'anode :
- Réduction de l'épaisseur de la membrane, favorisant la diffusion de l'eau formée dans la cathode,
 - le flux de circulation opposé des gaz entre l'anode et la cathode permet à l'eau de circuler comme suit :
 1. L'eau en sortie de la cathode est diffusée à l'entrée de l'anode,
 2. le flux d'hydrogène permet de faire circuler cette eau le long du compartiment anodique,
 3. cette eau est par la suite transportée de nouveau à la cathode par phénomène d'électro osmose permettant ainsi d'humidifier l'air à l'entrée de la cathode.
- (ii) soit par un circuit externe, deux options se présentent ici :
1. Un réservoir d'eau externe permet d'humidifier en permanence les réactifs (Air et/ou Hydrogène) et de contrôler la teneur en eau de la membrane. L'humidification des réactifs se fait en fonction de la température de fonctionnement du stack, et des températures et pressions d'entrées des réactifs pour éviter les phénomènes d'assèchement et de noyage de la membrane, phénomènes freinant la diffusion des gaz et dégradant les performances de la pile, ainsi que sa durabilité,
 2. l'eau du flux cathodique sortant est transférée pour humidifier le flux d'air entrant. Dans ce cas, on a peu de degré de liberté pour le pilotage de l'humidité (c'est un système passif et au mieux une roue enthalpique).

1.2.2.3 Circuit d'alimentation d'hydrogène

Ce circuit n'a pas seulement pour fonction d'alimenter le compartiment anodique de la pile en hydrogène, mais aussi de le purger afin d'éviter l'accumulation d'azote et d'eau et ainsi réduire les problèmes de diffusion. L'hydrogène peut être stocké dans des réservoirs :

- (i) sous forme gazeuse à haute pression. Le débit d'hydrogène dans ce cas est régulé presque instantanément grâce à un détendeur ;
- (ii) sous forme liquide à basse pression. La liquéfaction de l'hydrogène augmente la densité volumétrique de l'hydrogène de 40 g/L (700 bar et 300 K) à 70 g/L (1atm et 20 K). L'hydrogène est stocké à très basse température car sa température d'évaporation à la pression atmosphérique est égale à 20K. Cependant l'hydrogène sous cette forme peut s'évaporer même en utilisant des réservoirs isolés engendrant une perte de l'hydrogène et une augmentation de la pression dans le réservoir ;

- (iii) sous forme liquide comprimé à 276 bar et 20 K. Selon Hwang et al., 2014 [32], cette technologie de stockage est la seule qui a répondu aux objectifs fixés par le DoE en 2017 en terme de densité volumique et gravimétrique.
- (iv) sous forme solide [33] connus sous le nom d'hydrures métalliques.

1.2.2.4 Circuit d'alimentation d'air

Le circuit d'alimentation en air permet d'alimenter en oxygène le compartiment cathodique de la PàC. Les piles sont soit alimentées directement par l'air ambiant sous pression atmosphérique en utilisant un système de ventilateurs ou au moyen d'un compresseur. Cependant, nous n'avons en réalité guère le choix au-dessus de quelques kW de puissance : les ventilateurs ne sont plus suffisants/satisfaisants, les compresseurs deviennent obligatoires.

Pour des puissances faibles, l'alimentation de la pile en utilisant un système de ventilateurs présente des avantages et des inconvénients : le système de ventilation est simple et peu cher à mettre en œuvre, mais le même système est utilisé à la fois pour apporter l'air et pour refroidir, ce qui crée un couplage entre débit et température. L'utilisation d'un filtre et d'un compresseur permet de fournir des pressions et des débits d'air variables à la pile en fonction de sa température et de son humidité relative afin d'éviter les phénomènes d'assèchement et de noyage. En effet, il est commun d'envoyer plus de gaz que nécessaire pour éviter l'engorgement des canaux et évacuer l'eau condensée : on parle alors de fonctionnement en sur-stœchiométrie (la stœchiométrie des gaz est le rapport entre les débits de gaz envoyés et les débits de gaz nécessaire à la réaction électrochimique).

1.3 Etude des mécanismes de dégradation des PEMFC

L'amélioration de la durabilité de la pile à combustible est un sujet qui a fait l'objet de plusieurs études. Ce point demeurait en 2015 le moins avancé par rapport aux objectifs fixés à l'horizon 2020 par le DoE [15] (3900h en 2015 vs 5000h objectif fixé par le DoE pour 2020 pour un profil automobile). Toutefois, avant de trouver une solution pour prolonger la durée de vie des PEMFC, il faut d'abord comprendre quels mécanismes affectent leur durabilité. Dans ce qui suit, on va donner des définitions de quelques termes, ces définitions seront adoptées tout le long de notre travail.

Une défaillance : altération ou cessation de l'aptitude d'une entité à accomplir une fonction requise. La défaillance est un passage d'une entité d'un état de fonctionnement normal à : (i) un état de fonctionnement anormal si la défaillance est partielle : déviation par rapport à ce qui est attendu ou (ii) un arrêt si la défaillance est complète. Le schéma récapitulatif d'une défaillance est illustré dans la Figure 1-5 (Ly et al., [34]).

Un défaut : un évènement qui agit sur un système, et qui peut changer ses propriétés. Il peut conduire à une baisse des performances du procédé, voire à son instabilité (Isermann, [35]), mais n'affecte pas en général son aptitude à accomplir une fonction requise. C'est un dysfonctionnement tolérable qui ne cause pas un arrêt complet du système. Le défaut ne conduit pas toujours à une défaillance. Cependant une défaillance conduit systématiquement à un défaut [34].

Une dégradation : action menant à un endommagement, une altération ou une détérioration de manière définitive des performances d'un système, progressive ou non. Contrairement à la défaillance partielle, les effets d'une dégradation sont irréversibles.

Une panne : inaptitude d'une entité à accomplir une fonction requise ou à assurer le service approprié à la suite d'une défaillance [34].

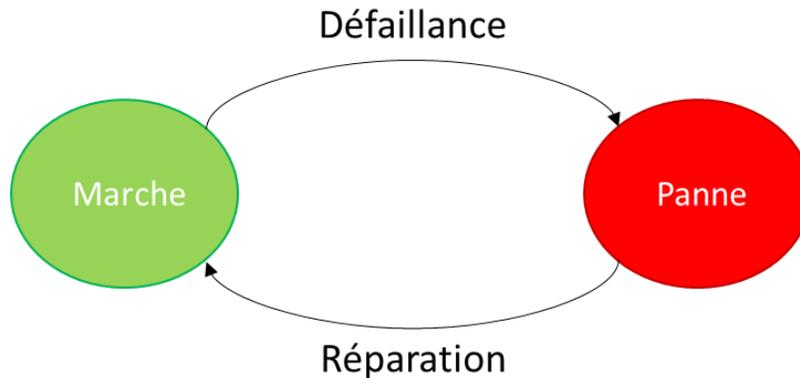


Figure 1-5 : Schéma récapitulatif de la maintenance corrective [34]

Les défauts sont considérés comme une perte de performance qui pourrait être récupérée complètement ou partiellement après disparition de la cause. A l'inverse, les pertes provoquées par une dégradation sont irréversibles, définitives et ne peuvent pas être récupérées. Dans le cas d'un défaut, la récupération des performances perdues peut être effectuée avec ou sans intervention extérieure. Une intervention extérieure consiste en un ajustement des conditions opératoires visant à éliminer la cause du défaut, et ainsi récupérer les performances. A contrario, un exemple de modification sans intervention extérieure de l'état de la PàC peut survenir suite à l'évolution naturelle du profil de charge. Les dégradations sont causées par des modifications de la structure des composants (principalement la membrane, la couche catalytique et les plaques bipolaires) ou à des pertes de matière (Yousfi-Steiner et al., [36]). Les pertes de performances résultantes ne pourront pas être restituées. Plusieurs raisons pourront être à l'origine de ces dégradations. Dans les prochains paragraphes, on va s'intéresser principalement aux mécanismes de dégradation des éléments définis dans le paragraphe 1.2.1.3.

1.3.1 Membrane

Les causes des dégradations touchant la membrane peuvent être de diverses origines : mécanique, chimique ou encore thermique. Ces dégradations ont pour conséquences principales la baisse de conductivité et l'apparition de trous ou de craquelures.

La perméation des réactifs pourrait être considérée à la fois comme un symptôme et une cause de dégradation de la membrane. Le cross-over des réactifs est présent durant le fonctionnement de la PEMFC, mais pourrait s'amplifier suite à une perte d'imperméabilité aux gaz de la membrane. L'oxydation de l'hydrogène à la cathode au lieu de l'anode entraîne l'apparition des potentiels

mixtes aux électrodes, ces derniers pouvant aller jusqu'à une inversion du gradient du potentiel et par la suite des densités de courant négatives. La combustion exothermique de l'hydrogène, favorise la création de points chauds (hot spots) sur la surface de la membrane favorisant la formation de trous. La production du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) augmente suite à la réduction de l'oxygène naturellement présent à la cathode et présent à l'anode par cross-over.

Les conditions opératoires jouent un rôle important dans la dégradation de la membrane. Les températures élevées ($>80^\circ C$) et les humidités relatives basses pour une tension à vide (Open Circuit Voltage : OCV) sont des conditions favorisant la dégradation. La conductivité protonique de la membrane pourrait être affectée par la présence de contaminants provenant des impuretés de l'air, des humidificateurs ou encore de la corrosion des composants produisant des ions métalliques Fe^{2+} ou Cu^{2+} (Huang et al., [37]). Ces ions métalliques réagissent avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour former les radicaux : hydroxyles et hydroperoxiles, réactions qui s'accroissent à l'OCV et pour de faibles HR selon Inaba et al., [38]. Ces radicaux attaquent la membrane et provoquent la décomposition du polymère, et donc facilitent la formation de trous. La membrane peut subir un stress mécanique provoqué par des cycles d'humidité relative (HR) [37], des cycles thermiques (résultants d'arrêts/démarrages) ou des cycles de charge. Une pression non-uniforme de part et d'autre des compartiments anodique et cathodique peut également être à l'origine de sollicitations mécaniques importantes. Ces conditions provoquent, dans un premier temps, la fragilisation de la membrane et par la suite peut engendrer la formation de trous ou de craquelures. La température et l'humidité relative sont donc des paramètres qui influencent énormément la dégradation de la membrane.

1.3.2 La couche catalytique

La dégradation de la couche catalytique consiste en une perte de la surface active électrochimique ainsi qu'une diminution de l'activité catalytique. Cette dégradation se produit à cause des phénomènes suivants : (i) l'accroissement de la taille des particules de platine ; (ii) la dissolution du platine dans l'électrolyte ; (iii) la perte des particules de platine et (iv) la corrosion du support catalytique. La dégradation de matériaux adjacents tels que l'ionomère et la présence de contaminants peuvent également avoir un impact sur le processus de dégradation de la surface active. Les principaux processus de dégradation de la couche catalytique sont décrits dans la Figure 1-6.

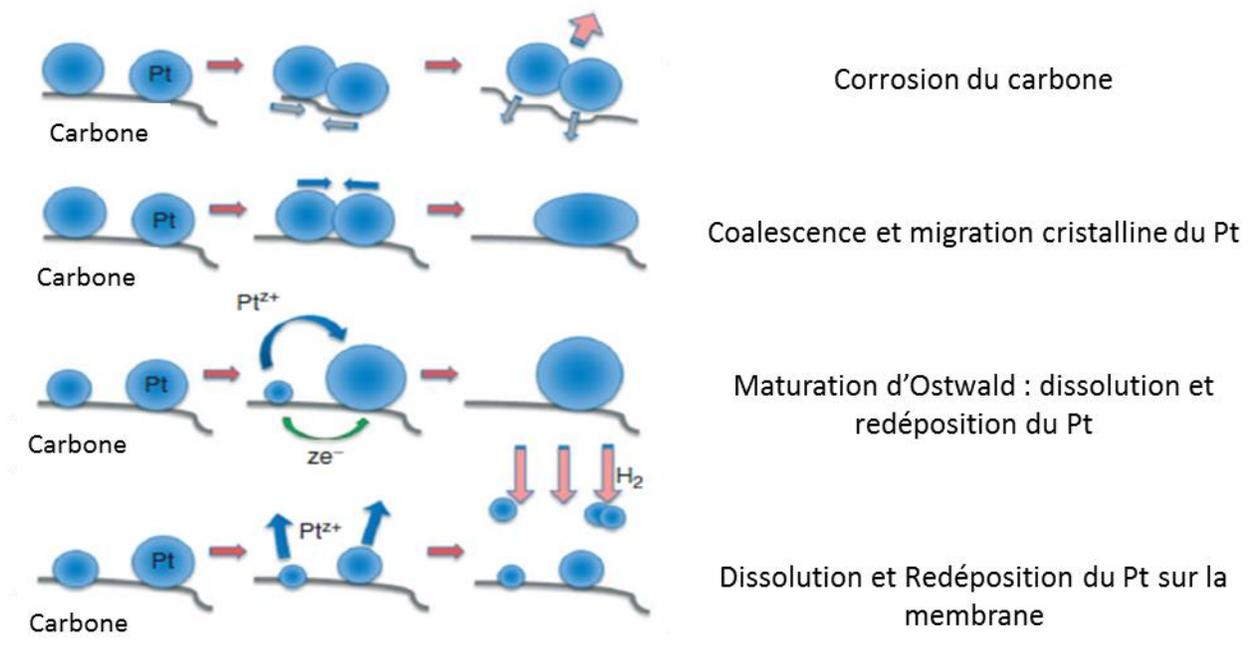


Figure 1-6 : Principaux processus de dégradation de la surface catalytique (Dubau et al., [39])

i) L'accroissement de la taille des particules de platine pourraient être provoqué principalement par deux mécanismes :

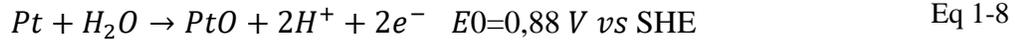
- Les petites particules de Pt se dissolvent puis se redéposent sur des particules plus grosses, ce phénomène est connu sous le nom de maturation d'Ostwald (Lifshitz et al., [40]).
- L'agglomération des nanoparticules de Pt par coalescence suite à la corrosion du carbone ou au mouvement des particules sur le support carboné (migration cristalline).

Ces deux mécanismes provoquent une perte de la surface active. La séparation de leurs contributions dans l'accroissement de la taille des particules de Pt peut être déterminée grâce à la distribution de la taille des particules formées. On parle de maturation d'Ostwald si le Pt obtenu est monocristallin et d'agglomération si le Pt est polycristallin (Vion-Dury, [41]).

Le cross-over a également pour conséquence la création de points chauds pouvant accélérer l'accroissement de la taille des particules de platine (Schmittinger et al., [42]).

ii) La dissolution du Pt est une étape importante du processus de dégradation du catalyseur, elle est décrite par l'Eq 1-7. Elle dépend principalement du potentiel, de l'humidité relative et de la température (Shao et al., 2007 [43]). Le taux de dissolution du Pt augmente proportionnellement au potentiel, pour des valeurs allant de 0,65 à 1,1 V (vs Standard Hydrogen Electrode (SHE)), la limite inférieure étant dépendante de la taille des nanoparticules de Pt. Au-dessus de 1,1V, le taux de dissolution du Pt diminue suite à la formation d'un film d'Oxide de Platine PtO (Wang et al., [44]) décrite par l'Eq 1-8. La dissolution de l'oxyde de Platine est donnée par l'Eq 1-9.





iii) Après la dissolution du platine, deux possibilités se présentent :

- Les particules de platine se détachent du support et se dissolvent dans l'électrolyte, sans redéposition.
- Le platine se diffuse dans la membrane, où il est réduit par l'hydrogène présent par cross-over selon la réaction décrite par l'Eq 1-10.



Cette réaction conduit à la formation d'une bande de nanoparticules monocristallines de platine dans la membrane.

iv) La corrosion du carbone induit un changement de la structure de la couche catalytique par les phénomènes suivants [43] :

- L'affaiblissement de l'interaction des nanoparticules de Pt avec le support carbone ;
- L'aggravation des phénomènes d'agglomération du platine et de détachement des nanoparticules de Pt du support ;
- L'augmentation de l'hydrophobicité de la couche catalytique et la GDL et par la suite la diminution de la perméabilité aux gaz et la perturbation des mécanismes de transport de l'eau;
- La création d'une isolation électrique (les électrons sont conduits via le support de carbone).

La corrosion du carbone peut se produire à des potentiels faibles. Pour des potentiels allant de 0,2V à 0,5V (vs SHE), l'oxydation du carbone produit du CO₂, et pour des potentiels supérieurs à 0,51V (vs SHE), cette corrosion produit du CO. Etant donné que le potentiel à la cathode en fonctionnement normal varie entre 0,5 et 1 V, la corrosion du carbone se produit en permanence, elle est en plus catalysée par le platine. Cependant, en dessous de 1,1 V (vs SHE), la corrosion du carbone est considérée comme une réaction lente [41]. L'augmentation de la température est un facteur favorable pour la corrosion du carbone.

La transition entre les cycles de démarrage et d'arrêt ainsi qu'une demande forte de puissance entraînent un appauvrissement local en hydrogène et par la suite une distribution non uniforme du combustible dans l'anode. Le gradient de pression partielle provoque un cross-over d'oxygène. Cela a pour conséquence la réduction de l'oxygène à l'anode, et le déséquilibre de la distribution du débit, provoquant des différences de potentiels locales. Ces différences de potentiels favorisent la corrosion du support en carbone, entraînant une perte irréversible de la surface active.

1.3.3 La couche de diffusion des gaz GDL

Le carbone et le téflon de la GDL sont sensibles aux attaques chimiques par des radicaux et à l'oxydation du carbone. La perte du carbone et du PTFE engendre un changement des propriétés physiques de la GDL, et par la suite une baisse de la conductivité et de l'hydrophobicité. La perte de l'hydrophobicité a un effet négatif sur la gestion de l'eau dans la PàC et par la suite diminue ses performances. Borup et al., [45] confirment que la perte de l'hydrophobicité de la GDL est plus importante lors de l'exposition à l'air qu'à une exposition à l'azote, et que les changements de la GDL se produisent principalement au niveau de la MPL. Kangasniemi et al. [46] ont démontré l'effet de l'oxydation de la surface électrochimique sur les propriétés de la GDL. Ils ont également constaté que l'angle de contact de la surface de la MPL diminuait considérablement avec le temps lors de son immersion dans l'acide sulfurique H_2SO_4 1M sous un potentiel de 1,2 V (vs SHE).

1.3.4 Plaques bipolaires

Les dégradations des plaques bipolaires dépendent des matériaux de ces plaques. Comme mentionné au paragraphe 1.2.1.3.3, les plaques bipolaires peuvent être en graphite, composites ou métalliques. Les plaques bipolaires en composite et en graphite présentent l'avantage d'être des bons conducteurs électriques et thermiques, tout en ayant une résistance élevée à la corrosion (Wu et al., 2008 [47]). Cependant, selon Scherer et al., [48], la corrosion des plaques bipolaires en composite est possible en présence des peroxydes et sous des potentiels d'électrodes élevés. Leur résistance aux chocs et aux vibrations est faible et elles sont perméables à l'hydrogène. Les mécanismes de dégradation des plaques bipolaires métalliques sont principalement :

(1) l'augmentation de la résistance de contact, entre la GDL et les plaques bipolaires, dues à la formation d'un film d'oxyde sur la surface des plaques bipolaires ; et

(2) la dissolution du matériau des plaques suite à la corrosion des métaux (Bruijn et al., [49]).

Les métaux ioniques relâchés suite à la corrosion des matériaux métalliques peuvent provoquer la contamination de la membrane comme expliqué au paragraphe 1.3.1.

1.3.5 Joints d'étanchéité

Les dégradations des joints d'étanchéité peuvent être causées par la dissolution du silicone, l'environnement acide de la PEMFC et le stress thermique peuvent être à l'origine de la décomposition des joints d'étanchéité [47]. Ces dégradations entraînent la perte de leur force de rétention, une augmentation de la compression sur la GDL et, par la suite, une augmentation de la résistance de transport des réactifs, des fuites externes du liquide de refroidissement et des gaz ou un court-circuit électrique de la plaque [47]. La migration et l'accumulation des matériaux des joints dans la MEA peuvent provoquer une baisse de sa performance, ce qui accélère la dégradation de la cellule.

Cet aperçu des dégradations des composants de la PEMFC souligne que les conditions opératoires jouent un rôle important dans l'accélération de son vieillissement. Les phénomènes de dégradation

présentés sont fortement corrélés, et l'action sur les conditions opératoires pour récupérer les performances peuvent provoquer de nouvelles dégradations. L'objectif des travaux présentés dans ce manuscrit est d'évaluer comment la baisse de performances est renforcée ou atténuée par ces conditions opératoires, quels outils sont disponibles pour quantifier la durée de vie d'une PEMFC et comment agir pour décélérer le vieillissement.

Dans le paragraphe suivant, on discutera des stratégies permettant d'agir sur les conditions opératoires afin de prolonger la durée de vie de la PEMFC.

1.4 Stratégie de contrôle tolérant aux dégradations

1.4.1 Etat de l'art des commandes développées pour les systèmes PàC

Les stratégies de contrôle des systèmes piles à combustible existantes ont pour objectif principal de préserver le système et d'améliorer le rendement. Un algorithme de suivi du point de puissance maximum (MPPT) a été développé dans les travaux de Becherif et al., [50], Abdi et al., [51], Karami et al., [52] et Zhong et al., [53]. Cet algorithme vise principalement à maximiser la puissance du système PàC. Il a été largement appliqué à des systèmes photovoltaïques (Karami et al., [54] et Cabal et al., [55]). Cependant, il existe peu de travaux mettant en avant les conséquences qu'un contrôle des conditions opératoires pourrait avoir sur la durabilité du système PàC. De nombreuses études (Zhao and Burke, [56]), (Wu et al., [57]) et (Salva et al., [58]), ont été développées pour optimiser les conditions de fonctionnement afin de fournir la puissance de sortie maximale et d'obtenir un meilleur rendement du système. Dans [58], les auteurs ont proposé un modèle analytique de pile à combustible. Ce modèle dépend de la température de fonctionnement, de la pression, de l'humidité relative et de la stœchiométrie cathodique et il a pour objectif de prédire les conditions de fonctionnement fournissant une puissance maximale à chaque densité de courant. Néanmoins, il convient de souligner que le fonctionnement à puissance maximale ne conduit pas nécessairement à un rendement maximum. De plus, un fonctionnement de la PEMFC à forte puissance implique un potentiel électrique faible et une densité de courant élevée, ce qui peut engendrer des pertes irréversibles, provoquant une accélération du vieillissement de la PEMFC.

Ruan et al., [59] ont proposé une structure de contrôle basée sur différents paramètres, tels que les pressions, débits, températures et humidités des réactifs. La température du stack ainsi que la purge des gaz (fréquence et quantité) y sont ajustées afin de garantir un bon suivi de la puissance de la charge à l'aide de la gestion optimale des flux d'eau dans le stack. Un contrôleur non linéaire a été proposé dans les travaux de Zhang et al., [60]) afin de suivre la demande en puissance de la charge en temps réel. Un réseau de neurones a été développé pour la commande du convertisseur DC/DC boost et de l'onduleur pour adapter la tension du stack au besoin de la charge. L'objectif de ces travaux est d'améliorer les performances, et notamment d'augmenter la tension de sortie sous une même densité de courant, tout en assurant une gestion optimale du système.

Il existe également quelques travaux qui sont destinés à assurer la continuité du fonctionnement de la PàC, malgré la présence de défauts. On parle ici de commande tolérante aux défauts (FTC en

anglais). Le défaut est détecté, isolé et identifié grâce à un système de diagnostic (Li et al., [61] et Niane et al.,[62]), et un ajustement des paramètres du contrôleur est fait pour accommoder le défaut. On parle ici d'une commande tolérante aux défauts active (Puig et al., [63]), et (Xu et al., [64]). Il existe aussi une commande tolérante aux défauts passive, également appelée commande robuste. Dans ce cas, le contrôleur défini est robuste contre certains défauts, définis préalablement. L'avantage majeur de cette commande est de ne pas faire intervenir un système de diagnostic et de détection, ni de reconfiguration du contrôleur. Toutefois, sa tolérance aux défauts est limitée aux défauts qui sont établis lors de sa synthèse. Dans [63], les auteurs présentent une commande prédictive (MPC) afin d'éviter le défaut de manque d'air appelé « appauvrissement en air» . Une fois ce défaut détecté, la MPC agit sur la tension d'alimentation du moteur du compresseur et sur la vanne de contrepression donc sur la régulation de la pression d'air pour assurer une continuité de fonctionnement du système. Les auteurs dans [53] proposent une FTC active pour un groupe motopropulseur hybride (pile à combustible / batterie) appliquée à un bus urbain. Lebreton et al., [65] ont développé une commande tolérante aux défauts active destinée aux problèmes de gestion d'eau dans la pile à combustible. Cependant, la littérature concernant l'optimisation des conditions de fonctionnement pour améliorer la durabilité des PEMFC n'est pas encore très fournie.

L'augmentation de la durée de vie des PEMFC est encore à l'heure actuelle un des plus grands enjeux liés à l'utilisation de cette technologie. Il existe deux approches concomitantes permettant de limiter la dégradation des piles à combustible. La première relève du domaine des matériaux, et consiste à trouver des matériaux plus résistants et plus robustes. C'est une solution qui ne s'inscrit pas dans les activités de recherche de l'équipe. La deuxième solution est d'agir au niveau système, et plus particulièrement sur les conditions opératoires (notamment la température, la pression, l'humidité relative, le courant...). Les travaux présentés dans ce manuscrit se focalisent sur cette seconde approche, et c'est pourquoi la suite de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'effet des conditions de fonctionnement sur la PàC.

1.4.2 Vers un contrôle tolérant aux dégradations

Quelques travaux de contrôle et commande des PEMFC ont été présentés dans le paragraphe 1.4.1. Ces travaux s'intéressent principalement à maximiser la puissance et le rendement de la PàC tout en garantissant la continuité de fonctionnement du système, même en présence d'un ou plusieurs défauts. Notre contribution a pour objectif de trouver le jeu de paramètres le plus favorable à l'atténuation des dégradations tout en répondant à la demande de la charge.

Ce jeu de paramètres est choisi parmi les informations de conditions de fonctionnement nominales fournies par les constructeurs des PàCs. Dans notre cas d'étude, seules les dégradations prématurées ainsi que le vieillissement naturel sont pris en compte. On prend comme hypothèse que le fait de faire fonctionner la PàC dans une plage de fonctionnement nominale ne va pas provoquer de défauts. Cependant, ne pas provoquer de défaut ne signifie pas que le stack ne va pas vieillir. Ce vieillissement naturel va amener le point de fonctionnement nominal à changer au cours de la vie de la PEMFC. L'objectif de notre étude est de suivre l'évolution de ce point de

fonctionnement et de faire fonctionner la PàC aux alentours de ce point. Pour ce faire, une stratégie de supervision intelligente (appelée aussi DTC pour Degradaation Tolerant Control) est développée et est appliquée au système PàC comme montré dans la Figure 1-7.

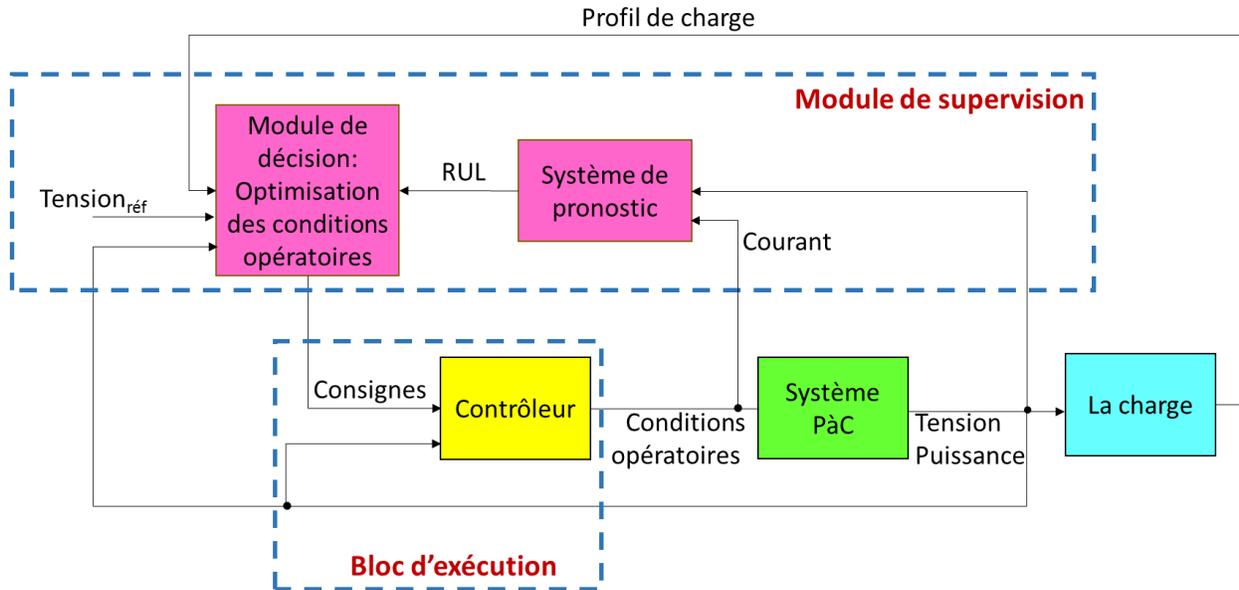


Figure 1-7 : Structure de la DTC : la RUL désigne la durée de vie restante de la PàC

Le bloc de supervision est composé d'un module de pronostic et d'un module de prise de décision post-pronostic permettant d'optimiser les conditions opératoires du système si nécessaire. Le module d'optimisation des conditions opératoire permet de calculer le point de fonctionnement optimal prolongeant la durée de vie de la PàC. L'objectif du module de pronostic est d'estimer l'état de santé futur de la PàC et de calculer sa durée de vie restante (RUL). Selon la valeur de cette RUL, le module de décision autorise ou non le calcul d'un nouveau point de fonctionnement. Cette opération est réitérée périodiquement et le module de pronostic est utilisé comme un observateur de l'état de santé de la pile à combustible. Cette estimation permet de mener une action de correction de l'état du système en calculant le point de fonctionnement nominal, et ainsi éviter une dégradation prématurée de la PàC due aux conditions opératoires.

Dans un système complexe et multi échelle comme la pile à combustible, différents phénomènes physiques coexistent et interagissent entre eux. Ces phénomènes physiques sont de natures différentes (électrique, électrochimique, fluide et thermique), chacun avec sa propre dynamique, variant de la microseconde pour le plus rapide (électrique) à l'heure pour le plus lent (thermique). L'algorithme proposé agit donc en amont des boucles de régulation et de contrôle en prenant en compte les différences entre les constantes de temps du système. Il a pour but de définir les références optimales pour la boucle de contrôle des conditions opératoires du système PàC. Une description de chacun des blocs utilisés pour construire le module de supervision est donnée dans les parties suivantes.

1.4.2.1 Pronostic

En ingénierie, le pronostic est la discipline permettant de prédire le comportement d'un système. Cela permet d'estimer la durée pendant laquelle le système peut encore remplir la fonction pour laquelle il est conçu selon des critères imposés par l'application. Cette durée estimée correspond à la durée de vie utile restante (RUL). Le pronostic est un concept important dans la prise de décision, visant à atténuer le vieillissement prématuré du système. Ce procédé, qui allie l'étude des mécanismes de défaillances à la gestion du cycle de vie des systèmes fait partie intégrante du PHM, acronyme anglais pour Prognostics and Health Management (Niu, [66]). Le PHM est une discipline qui nous donne la capacité de détecter les défauts, les isoler, estimer la RUL et recommander des actions de pilotage en se basant sur les informations reçues des autres modules afin de garantir l'accomplissement de la mission du système. L'idée principale du pronostic est de prédire quand une défaillance d'un système ou d'un composant de ce système va se produire afin de pouvoir agir en conséquence. On parle ici de maintenance basée sur l'état (Condition Based Maintenance, CBM). La CBM permet d'améliorer la fiabilité du système en suivant en permanence son état de santé, permettant ainsi de le corriger en temps réel tout en planifiant des actions sur ce système avant que les défauts ne se produisent. Un ajustement des conditions opératoires pourrait apporter une correction permanente au système. Le pronostic est donc devenu source de développements majeurs et est prisé des industriels, principalement pour ses attraits économiques, pour l'amélioration de la fiabilité des systèmes ainsi que l'augmentation de leur sécurité et la réduction des coûts de maintenance.

Le choix de l'approche de pronostic est dépendant : (i) du type de connaissance que l'on a sur le système, plus précisément sur l'influence des dégradations sur le comportement du système et (ii) de l'accès aux données permettant de mesurer cette dégradation.

La définition des approches de pronostic que l'on utilisera provient de Lee et al., [67] qui suggèrent trois approches : l'approche basée sur un modèle physique, l'approche guidée par les données et l'approche hybride. De par sa nature, le pronostic basé sur les statistiques est classé dans le pronostic basé données, terme regroupant donc les méthodes statistiques et celles issues du « machine Learning ». Les méthodes statistiques peuvent être soit paramétriques soit non paramétriques. Les méthodes de machine learning peuvent quant à elles être soit supervisées soit non-supervisées.

Le pronostic basé modèle peut être basé sur un modèle du système ou sur la physique de défaillance de celui-ci. Ces modèles de défaillance sont exclusivement basés sur les mécanismes de dégradation (dégradation de la surface électrochimique d'une pile à combustible par exemple décrite par Zhang and Pisu, [68]) tandis que les modèles physiques établissent le lien physique entre entrées et sorties du système. Le modèle du système peut être construit en partant de principes physiques, ou à partir de données issues d'essais expérimentaux.

Ces approches seront détaillées dans les paragraphes suivants, et sont représentées sur la Figure 1-8.

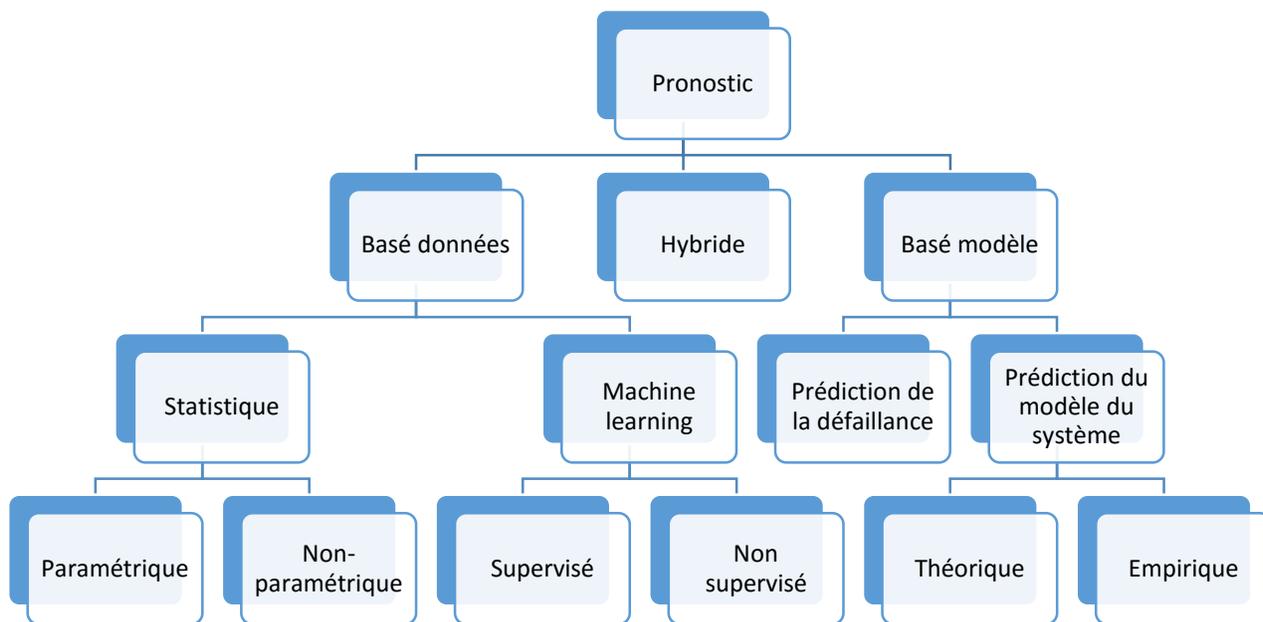


Figure 1-8 : Les approches du pronostic (Sutharssan et al., [69])

1.4.2.1.1 Méthode basée données

Le pronostic basé données utilise généralement des techniques de reconnaissance de formes et d'apprentissage automatique afin de détecter des changements dans l'état du système [70]. Dans la dernière décennie, l'intérêt s'est porté sur l'utilisation de modèles flexibles tels que divers types de réseaux neuronaux (NN) ou de systèmes neuronaux flous (FN). Ce type d'approche est en général utilisé lorsqu'il n'est pas possible de mettre en place un modèle physique du système. Cette difficulté à mettre en place un modèle physique provient : (i) soit du manque de modèles physiques des phénomènes de dégradations, (ii) soit lorsque le modèle à mettre en place est trop complexe et/ou trop coûteux en ressources. L'implantation d'un modèle purement physique suffisamment précis dans ces deux cas de figure devient vite difficile dans le cas d'un système multiphysique et couplé. Une solution pour éviter cette contrainte est de réaliser un outil de pronostic basé sur les données, méthode ayant pour principaux avantages un déploiement plus rapide et parcimonieux, tout en fournissant des résultats précis à l'échelle système. Cependant, leur mise en œuvre nécessite une qualité et une quantité élevée de données.

On distingue principalement deux manières de procéder avec ce type d'approche. La première consiste à apprendre à l'algorithme de pronostic l'évolution cumulative des dommages causés au système en fonction des conditions opératoires. Une fois l'étape d'entraînement réalisée, une extrapolation de ce modèle jusqu'au seuil de fin de vie défini selon l'application est réalisé afin d'obtenir la RUL. La seconde manière de procéder consiste tout d'abord à extraire des paramètres représentatifs de la dégradation du système. Leur évolution est ensuite apprise par l'algorithme afin de pouvoir en réaliser une extrapolation pour obtenir la RUL.

Comme indiqué au préalable, et comme souligné judicieusement par le nom de la méthode, tous ces modèles sont fortement dépendants des données utilisées. Ainsi, un des verrous technologiques majeurs de cette approche est lié à l'obtention d'un jeu de données suffisamment représentatif du vieillissement du système. Ce verrou est encore plus important lorsque le système étudié est nouveau, car l'obtention de données de défaillances de ces systèmes est un processus long et surtout coûteux [69].

De plus, ce type de méthodes est souvent basé sur un apprentissage, réalisé à partir de la banque de données disponible. Si l'utilisation future du système comprend un profil de mission qui n'est pas compris dans la base d'apprentissage, la création d'une nouvelle base d'apprentissage couvrant les cas de figures souhaités est souvent difficile à réaliser. Dans ce cas, c'est la précision de la prédiction réalisée qui est impactée par ce manque de données opérationnelles du système.

Enfin, les sources de ces données sont très diverses et on a recourt couramment à des mesures directes de paramètres de natures différentes (les mesures de courant, tension, puissance, pression, débit, couple, vibrations...). Néanmoins, des mesures de paramètres de dégradation indirectes peuvent également être utilisées, telles que les données issues de spectroscopie d'impédance électrochimique dans le cas de la PEMFC par exemple [71]. Ces mesures, sont souvent bruitées et nécessitent une étape de traitement du signal afin d'en extraire les informations utiles au pronostic, étape cruciale et parfois chronophage dans la réalisation de tout bon modèle en machine learning.

1.4.2.1.2 Méthode basée modèle

Le pronostic basé modèle est réalisé grâce à la compréhension et la modélisation du système selon les lois physiques qui le régissent, afin de pouvoir estimer la durée de vie résiduelle restante du système.

Là encore, deux manières de créer un modèle physique sont décrites par Niu et al., [66]. Elles sont liées au niveau de détail physique désiré et de la compréhension du système disponible. La première consiste à modéliser le système au niveau microscopique : un modèle microscopique vise à modéliser les relations entre les phénomènes de dégradation des composants ou du système, les conditions opératoires et les paramètres environnementaux en utilisant une série d'équations dynamiques à un instant ou un cycle de charge donné. Ce type de modèle a l'avantage de permettre de visualiser les impacts des défaillances des divers composants d'un système sur ce dernier et de prendre en compte les conditions opératoires et environnementales [70]. Cependant, ces modèles sont très fortement liés à la complexité du système, et ils peuvent devenir lourds à réaliser et à mettre en place en fonction du niveau de détails requis.

L'autre manière consiste à utiliser un modèle macroscopique du système. Ce sont des modèles mathématiques directement établis au niveau système, définissant la relation entre les différentes variables du système (variables d'entrées, d'états, de sorties). Cela donne une représentation simplifiée du système, et les interactions entre les composants de ce dernier ne sont pas prises en compte. La difficulté ici réside dans la réalisation d'un modèle le plus générique possible tout en maintenant un niveau de précision acceptable. Lorsque ce compromis est respecté, une

implantation plus facile du pronostic peut en résulter. Cependant, lorsque les systèmes sont complexes, même un modèle au niveau macro peut être un processus qui demande beaucoup de temps de mise en œuvre.

1.4.2.1.3 Méthode hybride

Les approches hybrides sont basées sur l'utilisation des deux méthodes préalablement présentées, afin de tirer parti des avantages de chacune d'elles [70], [72].

En effet, on a vu précédemment que le choix entre une méthode basée données ou basée modèle s'effectue à partir:

- du degré de compréhension physique du système,
- de la possibilité de mise en équation des phénomènes physiques de dégradation du système
- de la quantité et la qualité de données disponibles.

En pratique, les approches basées modèles peuvent nécessiter l'utilisation de données expérimentales pour ajuster des paramètres du modèle développé. Vice versa, les approches basées données peuvent nécessiter quelques connaissances physiques du système.

La précision de l'approche hybride se doit d'être supérieure aux deux méthodes lorsqu'elles sont utilisées individuellement [69]. La suppression des verrous liés à l'hybridation des deux méthodologies basées données et modèle n'est pas systématique [73]. Il est tout de même nécessaire d'avoir une compréhension physique du système pour : (i) bien modéliser les phénomènes de dégradations de manière physique, et (ii) savoir reconnaître où le manque de connaissance subsiste afin de substituer le modèle physique par un modèle boîte noire. De plus, pour paramétrer la partie du modèle réalisée par boîte noire, il est tout de même nécessaire d'avoir un jeu de données de quantité et de qualité suffisantes. Les deux verrous principaux liés aux méthodes basées données et basées modèle sont certes réduits, mais toujours présents.

Au final, la réalisation d'un modèle de pronostic hybride nécessite donc des connaissances physiques du système, des données expérimentales, mais également des connaissances poussées en PHM afin de combiner les deux méthodes précédentes de manière intelligente. Il est en effet important de souligner que la difficulté majeure ici provient de la manière d'imbriquer les deux méthodologies de façon cohérente et efficace.

Choisir quelle méthodologie de pronostic utiliser n'est pas chose aisée, chaque méthode présentant des avantages et des inconvénients. De plus, la pertinence des actions correctrices réalisées sur le système pour en améliorer la durée de vie sont basées sur l'estimation de la RUL, et par conséquent, sur la précision et la robustesse de l'algorithme de pronostic. Ces travaux sont présentés dans le chapitre 4.

1.4.2.2 Module de décision :

L'objectif du module de décision est de définir les meilleures actions à réaliser suite à l'interprétation des données du pronostic qui reflètent l'état du système. La décision post-pronostic

est définie dans les travaux de Herr [74] suivant deux axes principaux : les échelles temporelles prises en compte et la dimension du système étudié. On distingue principalement 3 classes de décisions post-pronostic, à savoir le contrôle du système étudié, la maintenance des équipements et les actions logistiques (l'adaptation de la production ou de missions à l'état de santé des équipements).

Dans notre cas d'étude, on s'intéresse à la première classe de décisions qui consiste à améliorer le contrôle du système (reconfiguration des paramètres) suite à l'interprétation des résultats du pronostic.

1.4.2.2.1 Effet des conditions opératoires sur le fonctionnement d'une PàC

Avant de commencer à réfléchir à l'approche de commande adaptée à notre problème, une étude des paramètres influents sur lesquels on pourrait agir pour atteindre les objectifs du contrôle s'impose. Les études faites sur la PEMFC ont prouvé que les conditions opératoires ont une influence sur ses performances (Wu et al., [57]). En effet, le courant, la stœchiométrie anodique et cathodique, la température, l'humidité relative et la pression sont des paramètres pertinents ayant un effet notable sur la PàC. Par conséquent, ils pourraient être utilisés pour la décélération de sa vitesse de dégradation (Roshandel and Parhizgar, [75]). Une pile à combustible peut être schématisée comme dans la Figure 1-9.

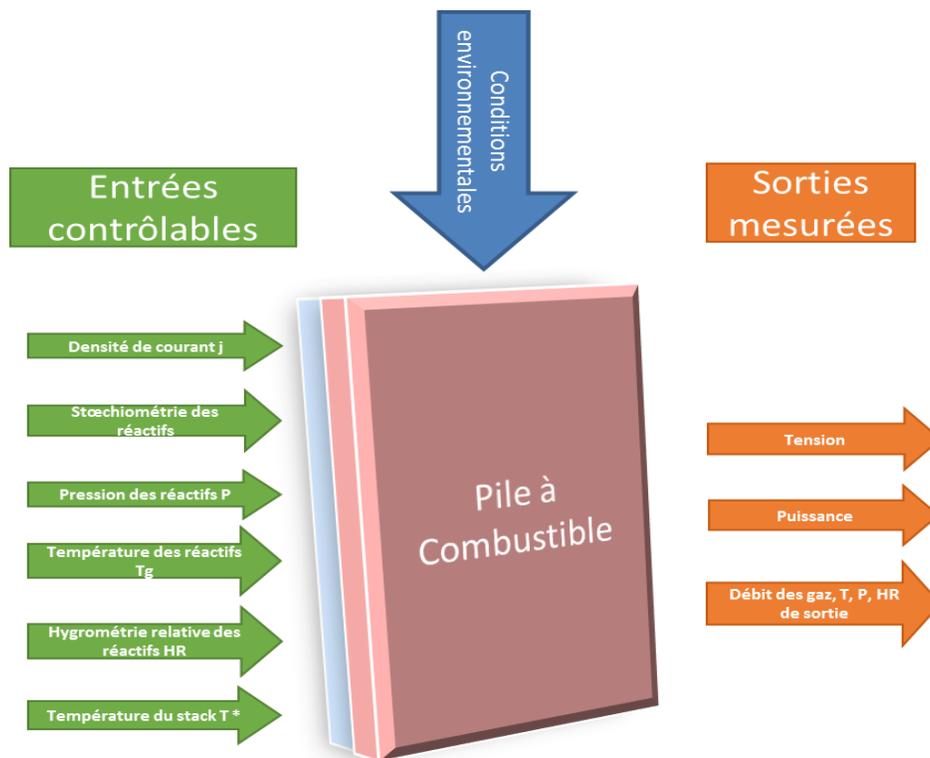


Figure 1-9 : Paramètres physiques d'une PàC (*correspond à la température du circuit de refroidissement à la sortie de la pile)

La Figure 1-9 montre que les paramètres permettant d’agir sur les performances du stack ne manquent pas. Cependant, il n’est peut-être pas judicieux d’agir sur tous ces paramètres afin d’avoir un contrôle efficace, et des compromis peuvent être réalisés entre la performance du contrôle, et le coût nécessaire à sa réalisation. La manière dont la puissance évolue en fonction de ces paramètres permet de prendre des décisions adéquates dans le cas d’une dégradation. En effet, le même niveau de puissance pourrait être obtenu pour différentes conditions opératoires. Comme montré dans la Figure 1-10, la puissance de la PEMFC évolue en fonction de la stœchiométrie cathodique S_c , de la température T et de la stœchiométrie anodique S_a . Cependant, pour une même valeur de puissance requise, certaines conditions opératoires sont plus dégradantes que d’autres, et le choix optimal du point de fonctionnement doit en tenir compte.

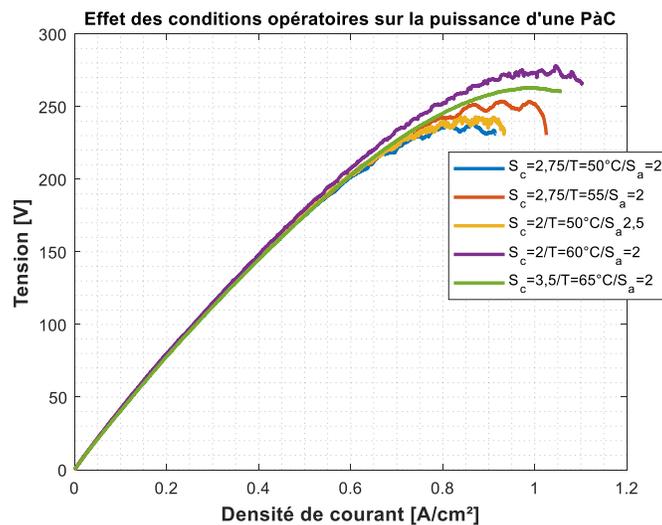


Figure 1-10 : Effet des conditions opératoires sur la puissance d'une PàC

La dépendance de la durabilité des PEMFC aux conditions de fonctionnement et aux matériaux des composants est présentée dans les travaux de Wu *et al.*, [47]. Des stratégies d'atténuation des dégradations sont également explorées. Un état de l'art de la durabilité du catalyseur pour les piles à combustible PEM est proposé par Shao *et al.*, [43]. Cette étude confirme que les conditions de fonctionnement telles que la température, l'humidité et la tension des cellules ont un impact important sur la durabilité du catalyseur et, par la suite, sur la durée de vie de la pile à combustible. Bruijn *et al.*, [49] mettent en évidence l'effet de la tension de la cellule et des conditions de fonctionnement sur la réduction de la durabilité de la pile à combustible. Une étude numérique de l'effet des conditions opératoires : la température, les stœchiométries cathodique et anodique, le courant de charge, la pression et l'humidité relative sur la dégradation de la surface de platine de la couche catalytique est présenté dans les travaux (Robin *et al.*, [76]). Salva *et al.*, [77] ont développé un modèle d'une cellule de PEMFC intégrant la gestion de l'eau dans la GDL et la membrane. Les modèles de la tension ainsi que la teneur en eau de la GDL et la MEA ont été validés, à différentes valeurs d'humidité relative, de température, de pression et de stœchiométrie cathodique, en utilisant des données expérimentales mesurées par radiographie neutronique (pour

la teneur en eau). Un résumé de l'influence des conditions opératoires sur les performances et les dégradations de la PàC est présenté dans le Tableau 1-2. Une optimisation des conditions de fonctionnement pourrait constituer une solution efficace pour prévenir les conditions les plus dégradantes et, par conséquent, prolonger la durée de vie de la pile à combustible. En effet la pile à combustible possède des plages de fonctionnement nominales larges, le processus de dégradation est inévitable même dans ces conditions. Néanmoins, un choix judicieux d'un point de fonctionnement dans cette plage pourrait décélérer le vieillissement de la PàC. Les prochains chapitres développeront notre choix de stratégie de contrôle avec pour objectif de prolonger la durée de vie des PEMFC. La question à laquelle on va essayer de répondre dans le paragraphe suivant est :

« Sur quels paramètres de contrôle doit-on agir pour être performant et prolonger la durée de vie de la PEMFC sans être trop coûteux ? ».

Tableau 1-2 : Effet des conditions opératoires sur les performances et la dégradation de la PEMFC (Knights et al., 2004 [78], Bruijn et al., [49], Shao et al.,[43], Wu et al., [47], Antunes et al., [79])

Paramètre	Effet	
	Valeur faible	Valeur élevée
Courant	Potentiel élevé : amplification de certains phénomènes de dégradation (cross-over, corrosion du carbone et des plaques bipolaires, diminution de la couche catalytique (détachement du Pt et son dépôt sur la membrane, accroissement des particules de platine et oxydation du platine)	Problèmes de diffusion des gaz, risque de noyage, formation de quantité d'eau importante favorisant la corrosion
Température	Risque de noyage Cinétique des réactions plus faible	Risque d'assèchement de la membrane et par la suite augmentation de sa dégradation et baisse des performances, corrosion du carbone et des plaques bipolaires, accroissement des particules de platine
Pression	Diminution de l'activité des réactifs et donc diminution de la performance de la PàC	Sollicitation mécanique importante de part et d'autre de la membrane, augmentation de l'activité des réactifs et donc amélioration de la performance de

		la PàC, augmentation du cross-over de l'hydrogène
Humidité relative	Risque d'assèchement et par la suite fragilisation de la membrane, formation de trous, augmentation du cross-over des gaz, corrosion du carbone, pertes ohmiques importantes	Risque de noyage et de création de bouchons d'eau qui bloque la diffusion des gaz, compression de la membrane suite au gonflement dans les conditions humides, augmentation des contaminants en présence de l'eau (ces contaminants attaquent la membrane et les couches catalytiques)
Stœchiométrie anodique	Corrosion du carbone (suite à l'appauvrissement en hydrogène et le cross-over de l'oxygène) Risque de noyage	Risque d'Assèchement
Stœchiométrie cathodique	Baisse du potentiel de la cathode suite à l'appauvrissement en O ₂ , il en résulte une baisse importante du potentiel de la cellule, qui peut atteindre des valeurs négatives, problème de gestion d'eau, diminution de la surface de Pt Risque de noyage	Risque d'assèchement
Courant et HR faible	Accélération de la formation de radicaux qui attaquent la membrane, il en résulte la fragilisation de la membrane ou même la formation de trous	
T et P élevées, fort potentiel et HR basse	Augmentation des attaques de la membrane par les radicaux, assèchement de la membrane	

1.4.2.2.2 Optimisation des conditions de fonctionnement

Comme déjà mentionné dans le paragraphe 1.4.2.2.1, le contrôle optimal des conditions opératoires permet d'allonger la durée de vie de la PàC. Mais afin de rendre notre contrôle viable, il est nécessaire de choisir les paramètres permettant le meilleur contrôle possible à moindre coût. La pression a un impact significatif sur la puissance de sortie de la pile à combustible, mais gérer la variation de pression n'est pas chose aisée et les actionneurs ne sont pas disponibles sur tous les systèmes. Dans la ligne cathodique, la mesure de pression est présente, et son contrôle peut être

réalisé en pilotant une vanne de contre-pression. Cependant, l'augmentation de la pression a un coût. Le compresseur étant alimenté directement par la PEMFC, un coût énergétique vient se greffer en plus. Une augmentation de la pression du gaz implique une demande énergétique plus forte, donc un rendement plus faible sur le système. Ainsi, une pression plus élevée consomme un surplus d'énergie au niveau du compresseur, sans améliorer nécessairement le rendement. C'est pourquoi dans la majorité des cas, la pression est fixée. Par exemple, dans [21], la puissance du compresseur pour une compression à 2,5 bar nécessite plus de deux fois la puissance d'une compression à 1,5 bar. Selon des études réalisées dans James et al., [80], la boucle d'air présente 46% du coût total d'un kWnet. Une réduction du coût du kWnet de 24,62\$ à 21,19\$ pourrait être obtenue juste en diminuant la pression du stack de 2,5 à 1,5 atm. De plus, comparée à la température et aux stœchiométries des gaz, la plage nominale de variation de la pression recommandée par les fournisseurs de PàC est faible. Dans le cas d'une PàC fournie par UBZM par exemple, la plage nominale de puissance est de 1 à 2 bar abs, ceci ne laisse pas une grande marge de manœuvre pour commander la pression avec en plus une mise en œuvre coûteuse et complexe de la vanne de contrepression.

Du côté anodique, pour des applications de type véhicule par exemple, la régulation de pression n'est généralement pas réalisée. La majorité des véhicules PàC dispose d'un réservoir d'hydrogène sous 700 bars de pression, et la ligne d'alimentation anodique consiste en un ou plusieurs étages de détente. Ces détentes sont faites avec des organes mécaniques tarés spécialement pour cet usage. Si en plus, on choisit de ne pas réguler la pression du côté cathodique, on ne peut pas le faire côté anodique car on ne peut plus contrôler le ΔP (le différentiel de pression des gaz entre les compartiments cathodique et anodique). Ceci aura des conséquences lourdes sur la membrane pouvant aller jusqu'à sa rupture.

On observe également que les performances de la cellule dépendent de l'humidification des gaz, en particulier de l'humidification anodique et surtout aux plus faibles densités de courant. Ce comportement peut s'expliquer par l'augmentation de la résistance de la membrane dans des conditions sèches. Les protons sont transférés du côté anodique vers le côté cathodique à travers la membrane et l'humidification côté anode peut améliorer cette opération. Par conséquent, les gaz d'entrée sont humidifiés, mais ils ne font pas partie des paramètres sélectionnés pour la DTC, car il n'est pas facile de contrôler l'humidité des gaz; de plus, sa dynamique est lente et dans un système commercial, ce réglage n'est pas toujours disponible (humidification par une membrane statique par exemple). Le benchmark de la Toyota Mirai par exemple, permet de visualiser les éléments que le constructeur automobile japonais a considérés comme indispensables pour son système PEMFC. On suppose que les constructeurs automobiles vont s'aligner sur cette référence à l'avenir, donc l'architecture de la Mirai est prise comme architecture de référence. La composition du système de la Toyota Mirai, est donnée par la figure ci-dessous:

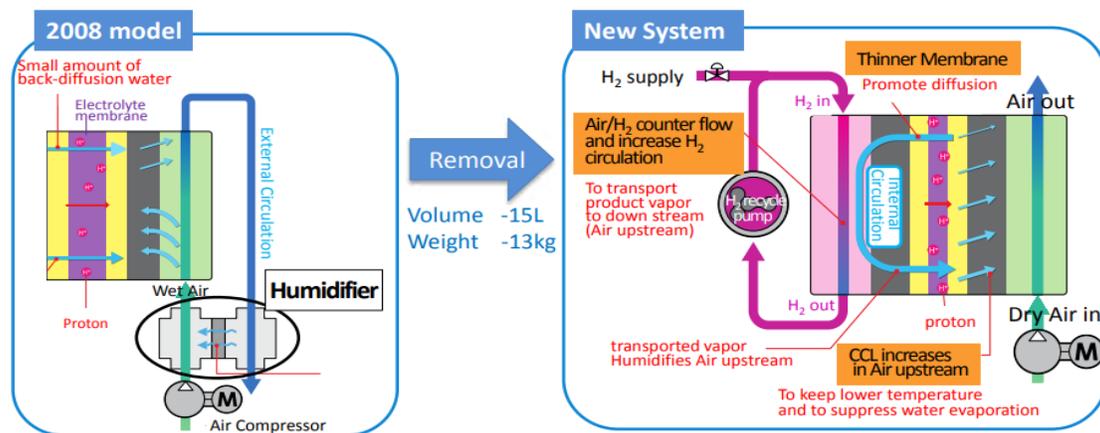


Figure 1-11 : Comparaison du système d’humidification de la Toyota FCHV-adv (modèle de 2008) avec la Toyota Mirai (Hasegawa et al., [81])

Sur la Figure 1-11, l’ensemble du système est représenté. L’analyse de la figure et des articles [81] et [31] permet de remarquer que le système PàC a été rationalisé pour en réduire les coûts. Comparé au système PàC du FCHV-adv de 2008 [31], le système PàC du Mirai est simplifié, moins coûteux et plus performant (la densité de courant de la MIRAI est 2,4 fois supérieure à celle de la FCHV-adv de 2008). La modification la plus importante consiste en la réalisation d’un système sans humidificateur externe. Un humidificateur était présent dans les premiers systèmes PàC de Toyota, comme indiqué dans la Figure 1-11, mais il a été retiré dans la Mirai version 2016. La rétention d’une quantité adéquate d’eau est nécessaire pour l’hydratation de la membrane et par la suite l’obtention de bonnes performances de la PEMFC. Ainsi, Toyota ont conçu un système d’humidification interne décrit dans le paragraphe 1.2.2.2.

Ces informations permettent d’affirmer que la tendance est de réduire les auxiliaires impliqués dans la gestion de l’eau dans les systèmes PEMFC orientés automobile.

Nous nous intéressons particulièrement à l’impact de la température T , au facteur stœchiométrique de la cathode S_c et de l’anode S_a et au courant I sur la puissance de la pile à combustible. Nous avons choisi d’omettre le contrôle de la pression et de l’humidité relative.

1.5 Conclusion

Ce chapitre avait pour but de présenter le contexte dans lequel se déroulaient nos travaux. Nous nous focalisons sur l’amélioration de la durée de vie de la PEMFC en élaborant une stratégie de supervision intelligente, établie à partir de l’estimation de la durée de vie de la PEMFC à l’aide d’un algorithme de pronostic. Ce chapitre a présenté les blocs constituant le module de supervision, ainsi que leurs interactions. En effet, un état de l’art d’approches de contrôle commande et de pronostic a été réalisé, introduisant des notions nécessaires pour la suite du développement de notre outil. Par la suite, il est nécessaire de créer une base de données expérimentales conséquente et de bonne qualité afin d’observer les influences des variations des paramètres d’entrée de la PEMFC

et afin de justifier les actions sur les conditions opératoires. Le chapitre suivant présentera deux bases de données expérimentales dont l'une est réalisée dans le cadre de cette thèse, et une analyse statistique de ces données permettra de hiérarchiser l'influence des paramètres, permettant de mettre en œuvre un contrôle pertinent des conditions opératoires en fonction de leur impact sur le système.

2 Chapitre 2 : Réalisation d'une base de données en vue de définir une stratégie de contrôle

2.1 Introduction

Le paramétrage et la validation du modèle de vieillissement, qui servira à émuler la PàC dans la stratégie de contrôle, nécessitent des bases de données de fonctionnement de la PàC. Ces données doivent être générées à différentes conditions opératoires d'une part, et en cours de vieillissement d'autre part. La performance des PàC dépend fortement des conditions opératoires : la température T de la pile, la pression des gaz à l'entrée, la stœchiométrie de l'oxygène Sc et de l'hydrogène Sa , l'humidité relative des gaz entrants HR et le courant I . L'objectif de la première partie de ce chapitre est donc d'analyser l'effet des conditions opératoires d'intérêt déterminées au chapitre 1 : T (définie comme la température en sortie de PàC de l'eau de refroidissement), Sc , Sa et I sur la tension de la PàC et d'établir une hiérarchisation de ces paramètres en fonction du profil de charge, grâce à une analyse de sensibilité paramétrique. La deuxième partie est consacrée à l'étude des données longue durée réalisées dans des conditions opératoires fixes à charge constante.

2.2 Introduction aux campagnes d'essais utilisées

Dans le cadre de cette thèse, les données expérimentales issues de deux projets différents sont utilisées :

- (i) PHM PAC (*Projet région PHM PAC*, 2012 [82], Morando., [83] et Jouin et al., [84]) : campagne 1
- (ii) et St@RC (*Projet St@RC*, 2016 [85], Mezzi et al., [86]) : campagnes 2 et 3.

Deux campagnes d'essais ont été réalisées pour les besoins de cette thèse (Projet St@RC) à la fédération de recherche FCLAB. L'objectif de la première campagne d'essai est d'étudier l'effet des conditions opératoires notamment la température, les stœchiométries cathodique et anodique et le courant sur les performances de la PEMFC. Pour évaluer les performances de la PEMFC en fonction de ces conditions opératoires, des courbes de polarisation et des spectres d'impédance à différents courants sont enregistrés. Cette étude servira par la suite à élaborer un modèle statique de la pile à combustible en fonction des conditions opératoires. Elle permettra également de nous guider dans le développement de l'algorithme de supervision en vue de ralentir le vieillissement de la PàC en agissant sur les conditions opératoires.

La deuxième campagne d'essai consiste à réaliser un essai de vieillissement à charge constante à conditions nominales fixes. L'évolution temporelle de la tension de la PàC est mesurée jusqu'à ce qu'elle atteigne un seuil de fin de vie. Ce seuil correspond, pour une application automobile, à une chute de 10% de la puissance initiale de la PàC. Cela se traduit par une chute de 10% de tension pour un niveau de courant donné selon le département de l'énergie Américain (DoE). L'objectif de cette campagne d'essais est d'obtenir un modèle de vieillissement de PàC prenant en compte l'effet

des conditions opératoires. La stratégie de contrôle tolérant aux dégradations sera par la suite définie en utilisant ce modèle comme émulateur de PàC.

Nous utilisons, en complément des données issues des deux campagnes 2 et 3 décrites précédemment, les données du projet PHM PAC (2012-2015), où des essais longue durée ont été réalisés sur une PEMFC, 5 cellules, de surface active 100 cm², de fourniture UBzM. Ces essais ont été réalisés sur un banc 1kW, plus de détails seront donnés dans le paragraphe suivant.

2.3 Banc d'essai 1kW

Le banc de test qui a servi à la caractérisation de la PàC UBzM a été conçu au laboratoire. Le contrôle et l'acquisition des données sont réalisés sur la base du logiciel Labview dans un environnement Windows. Le programme de supervision inclut plusieurs routines qui permettent de mener automatiquement et de manière bien définie certaines caractérisations comme les courbes de polarisation. Un schéma simplifié du banc est représenté dans la Figure 2-1.

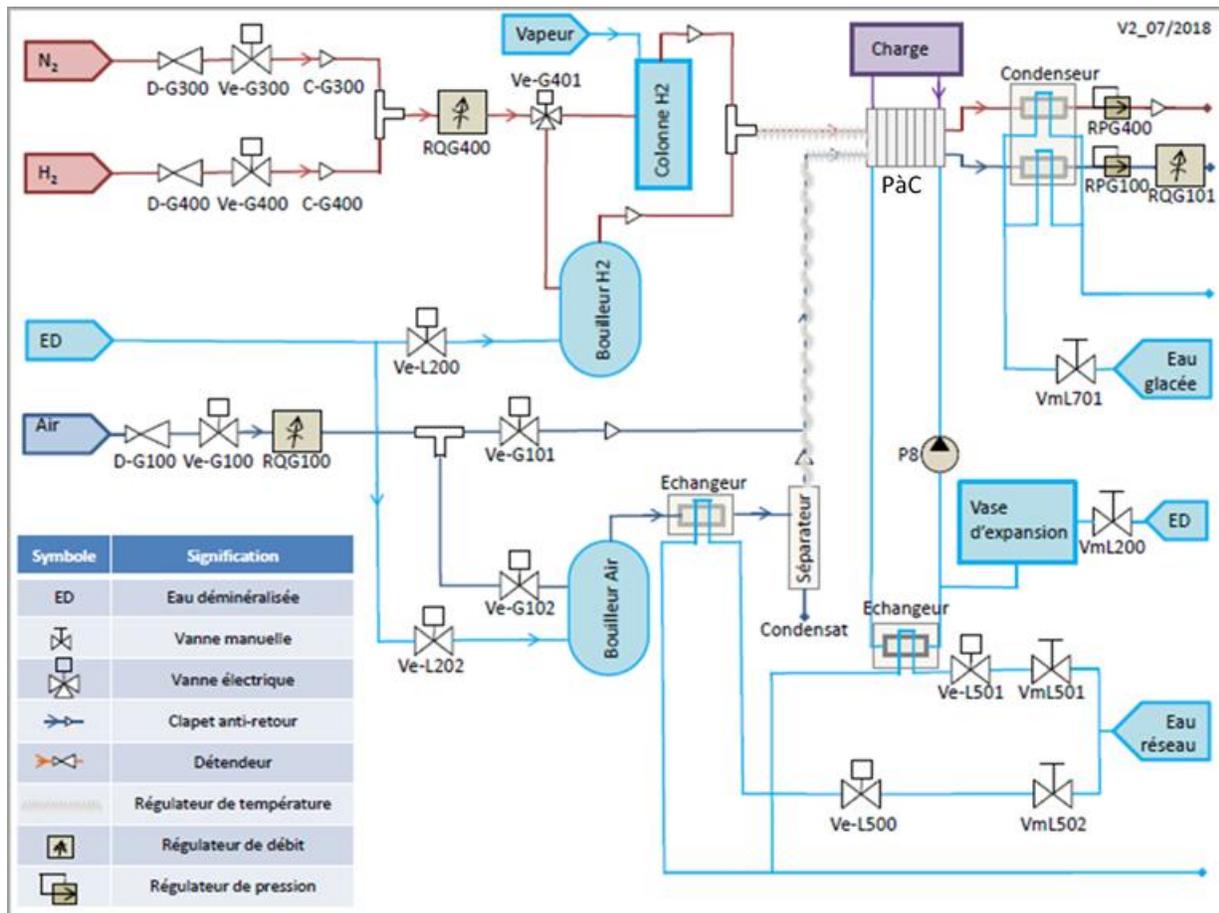


Figure 2-1 : Schéma synoptique du banc 1kW (Curtit, [87])

Les variables régulées et mesurées sur le banc sont les suivantes :

- les pressions anode/cathode mesurées en amont et en aval du stack et régulées en amont ou en aval en agissant sur la vanne de contrepression située en aval,

- la température du stack (correspond à la température du circuit de refroidissement à la sortie de la PàC),
- le débit de l'eau permettant de chauffer ou de refroidir la pile,
- le point de rosée et les températures des bouilleurs, des lignes chauffées anodique et cathodique,
- l'humidité relative des gaz,
- et les débits des gaz ainsi que leurs coefficients de surstœchiométries.

Le banc est dimensionné pour tester des PàCs allant jusqu'à 1 kW de puissance, ce banc est présenté dans la Figure 2-2.



Figure 2-2 : Banc de test 1 kW

Le circuit d'alimentation cathodique peut être alimenté en air/oxygène sec pour les modes de fonctionnements normaux ou en azote lors des phases de purge. Une vanne manuelle assure la commutation entre air et azote. Le circuit anodique est construit sur le même principe, il est alimenté en hydrogène sec en mode de fonctionnement normal et en azote en phase de purge. La commutation entre hydrogène et azote est assurée par une vanne électrique. Le débit de gaz est mesuré et régulé par un contrôleur de débit massique en amont de la PàC. Les pressions dans les circuits anodique et cathodique sont contrôlées par des vannes de contre-pression proportionnelle (déverseurs).

Deux bouilleurs, un sur le circuit anodique et l'autre sur le circuit cathodique, sont responsables de l'humidification aux températures souhaitées des gaz secs en entrée. Le principe de l'humidification consiste à chauffer de l'eau déminéralisée dans une enceinte fermée et à faire transiter le gaz par cette enceinte. Les bouilleurs sont constitués d'une bonbonne en acier inoxydable remplie jusqu'à un certain seuil par de l'eau déminéralisée. Un capteur de niveau permet de contrôler la quantité d'eau et de les réapprovisionner. Ils sont équipés d'éléments chauffants qui permettent de fixer la température de fonctionnement. Le gaz entre en partie basse et sort, saturé en eau, en partie haute. En sortie des humidificateurs, du côté cathodique, l'air saturé est condensé et l'eau liquide drainée par le flux du gaz est séparée du mélange gazeux. Afin de garantir un contrôle de l'hygrométrie relative, les grandeurs qui sont régulées sont la température de condensation (point de rosée) ainsi que la température des gaz à l'entrée de la PàC. C'est pourquoi des lignes chauffantes sont installées depuis les sorties des bouilleurs jusqu'à l'entrée de la PàC.

A proximité de la PàC, le banc est équipé :

- d'un thermocouple pour la mesure des températures des gaz,
- d'un capteur pour la mesure de la pression dans les conduits d'alimentations,
- et d'une mesure de l'hygrométrie relative.

Dans le circuit de refroidissement, le débit du fluide caloporteur (eau déminéralisée) est mesuré. Le circuit de refroidissement comprend une pompe à débit variable, il permet de réguler la température de la PàC en ajustant la quantité d'eau chaude provenant d'un réchauffeur électrique, et la quantité d'eau froide provenant d'un échangeur thermique.

2.4 Présentation de la pile à combustible

Les PàC utilisées dans les campagnes 1, 2 et 3 sont des piles de 5 cellules d'une surface active de 100 cm² provenant de chez UBzM. Chaque cellule est composée de deux plaques bipolaires refroidies à l'eau en graphite-composite, une couche catalytique pulvérisée sur une membrane échangeuse de proton à électrolyte polymère, de deux couches de diffusion rapportées, de deux support de joint et des joints silicone correspondants.

Le stack est alimenté en air côté cathode. L'anode est alimentée en hydrogène, elle pourrait également fonctionner aux reformats ou avec un mélange de gaz contenant de l'hydrogène. La pile est refroidie avec de l'eau déminéralisée. Le Tableau 2-1 résume les conditions opératoires nominales ainsi que les variations tolérées par le constructeur.

Tableau 2-1 : Plages de fonctionnement nominal de la PàC UBzM

Paramètres	Amplitude tolérée	
Température [°C]	Référence	60 à la sortie du stack
	Plage	10-65

Pression anode/cathode [bar abs]	Référence	
	Plage	1-2
Densité de courant [A/cm ²]	Référence	0,66 ¹
	Plage	0-1.2
Tension [V/cell]	Référence	0,6 ¹
	Plage	0,5-0.95
Puissance [W/cell]	Référence	40 ¹
	Plage	0-45
Stœchiométrie anodique	Référence	
	Plage	1,11-2.5
Stœchiométrie cathodique	Référence	
	Plage	2-4
Hygrométrie anodique	Référence	
	Plage	Sec au point de rosée 55°C
Hygrométrie cathodique	Référence	
	Plage	Point de rosée entre 25 et 55 °C

Dans la partie suivante, les résultats de la première campagne expérimentale sont analysés.

2.4.1 Essais réalisés

2.4.1.1 Plan d'expériences

Comme indiqué au préalable, afin de définir l'influence des conditions opératoires sur le fonctionnement du stack, plusieurs essais ont été conduits sur la PàC décrite ci-dessus. Parmi les différents paramètres opératoires susceptibles d'avoir un effet notable sur la performance de la PàC, trois facteurs ont été identifiés et étudiés dans la campagne d'essai : la température de fonctionnement de la PàC, T (°C), la stœchiométrie anodique, Sa et la stœchiométrie cathodique, Sc. Les plages de variation de ces paramètres sont présentées dans le Tableau 2-2. Le choix des

¹ dépend des conditions opératoires

extrema a été réalisé de façon à respecter les plages de fonctionnement nominales recommandées par le constructeur.

Tableau 2-2 : Plages de variation des paramètres

	T [°C]	Sa	Sc
Minimum	50	2	2
Maximum	65	2,5	3,5
Pas	5	0,5	0,75

La pression absolue de fonctionnement ainsi que les humidités relatives anodique et cathodique n'ont pas été prises en compte dans le plan d'expérience. Cela permet de se rapprocher le plus possible d'un système réel, où une régulation de pression et d'hygrométrie ne sont pas systématiquement réalisées comme expliqué dans le chapitre 1. Nous avons choisi de les réguler à la valeur nominale recommandée par le constructeur, soit 1,3 bar de pression absolue à l'entrée de la pile et 0% et 35% d'humidification respectivement dans les lignes anodique et cathodique. On néglige l'effet de la variation de la température de la PàC et des stœchiométries anodique et cathodique sur la pression et l'humidité relative dans un système réel. Le plan d'expérience réalisé est décrit par le Tableau 2-3. Les points de fonctionnement sont ordonnés dans l'ordre de réalisation.

Tableau 2-3 : Plan d'expérience

N°	Sa	T(°C)	Sc
1	2	60	2
2	2	60	2,75
3	2	60	3,5
4	2	65	2
5	2	65	2,75
6	2	65	3,5
7	2,5	50	2
8	2,5	50	2,75
9	2,5	50	3,5
10	2,5	55	2
11	2,5	55	2,75
12	2,5	55	3,5
13	2,5	60	2

14	2,5	60	2,75
15	2	50	2
16	2	50	2,75
17	2,5	60	3,5
18	2,5	65	2
19	2,5	65	2,75
20	2,5	65	3,5
21	2	50	3,5
22	2	55	2
23	2	55	2,75
24	2	55	3,5

2.4.1.2 Description du protocole :

Les procédures sont décrites dans l'ordre chronologique de réalisation à partir d'une pile neuve non activée.

Test en pression :

L'objectif du test en pression est de vérifier s'il n'y a pas de fuite interne dans la PàC. On teste dans un premier temps l'anode, la cathode et puis les deux à la fois. Ce test consiste à alimenter l'électrode en question en azote jusqu'à stabilisation de la pression à 1300 mbar, sans utiliser le système de régulation de pression. Si cette pression est maintenue pendant 20 minutes, alors le circuit testé est considéré comme étant sans fuites.

Rôlage du stack :

Une fois le test en pression est validé à l'anode et à la cathode, un protocole de rodage est appliqué à la PàC pour activer les différents phénomènes physiques se produisant à chaque niveau de courant. Le rodage consiste à appliquer à la PàC des créneaux de courant de différentes amplitudes, jusqu'à atteindre les performances nominales recommandées par le constructeur et décrites dans le Tableau 2-1. Ensuite, on fait fonctionner la PàC pendant 48h dans des conditions nominales : hydrogène sec, $HR_{Air}=35\%$, $P=1,3$ bar, $S_a=2$, $S_c=2,5$, $T=60^\circ C$ et $I=70A$ afin de vérifier la stabilité de son fonctionnement dans ces conditions. Le courant et la tension mesurés sont comparés à ceux donnés par le constructeur. Si la tension à la densité de courant nominale reste stable pendant 48 h, le rodage de la PàC est validé.

Caractérisations du stack :

Des caractérisations statiques consistant à faire des courbes de polarisation ont été enregistrées. Des mesures fréquentielles (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique, EIS) ont été réalisées

également pour trois niveaux de densité de courant : 0,2-0,5-0,7A/cm² pour les 24 points de fonctionnement définis dans le Tableau 2-3. Les étapes décrites ci-dessous sont réalisées pour chacun des points de fonctionnement :

- Augmentation du courant I à 70 A, par pas de 1 A.
- Stabilisation des conditions opératoires à I=70 A pendant 10 à 15 min.
- Augmentation du courant jusqu'à I_{max} (I_{max} varie en fonction des conditions opératoires, I_{max} est le courant correspondant à la tension limite pour chaque cellule (V_{lim} =0,45V/cell)
- Stabilisation des conditions opératoires à I_{max} pendant 10 à 15 min.
- Réalisation d'une courbe de polarisation descendante, en appliquant une rampe de courant de I_{max} à 0 A durant 20 minutes. Les courbes de polarisation sont réalisées en respectant le débit de gaz minimum recommandé par le constructeur. Elles sont tracées en courant décroissant afin de garantir une bonne humidification de la membrane et par la suite une meilleure conductivité.
- Réalisation de 3 spectres d'impédance électrochimique (EIS) à 0,2 A/cm², 0,5 A/cm² et 0,7 A/cm² (avec une stabilisation au niveau du courant désiré pendant 10 à 20 min avant la réalisation des EIS). Les EIS ont été effectuées sur une plage de fréquence comprise entre 5 kHz et 0,1 Hz avec une amplitude de perturbation de 10 % de l'amplitude du courant DC.

2.4.2 Résultats

Les résultats expérimentaux de la caractérisation sont présentés dans cette partie. Les courbes de polarisation réalisées ainsi que les EIS sont comparées pour différentes conditions opératoires.

2.4.2.1 Caractérisation statique de la PEMFC

Les courbes de polarisation sont normalisées : la tension moyenne d'une cellule est calculée en divisant la tension du stack par le nombre de cellules N, dans notre cas, N=5 et tracées en fonction de la densité de courant. Pour avoir une bonne visibilité des courbes réalisées, on a choisi de séparer les courbes de polarisation réalisées à une stœchiométrie anodique de 2 et celles réalisées à une stœchiométrie anodique de 2,5.

Pour désigner les conditions de fonctionnement dans lesquelles une courbe a été tracée, on utilisera l'ordre suivant : S_a, T et S_c.

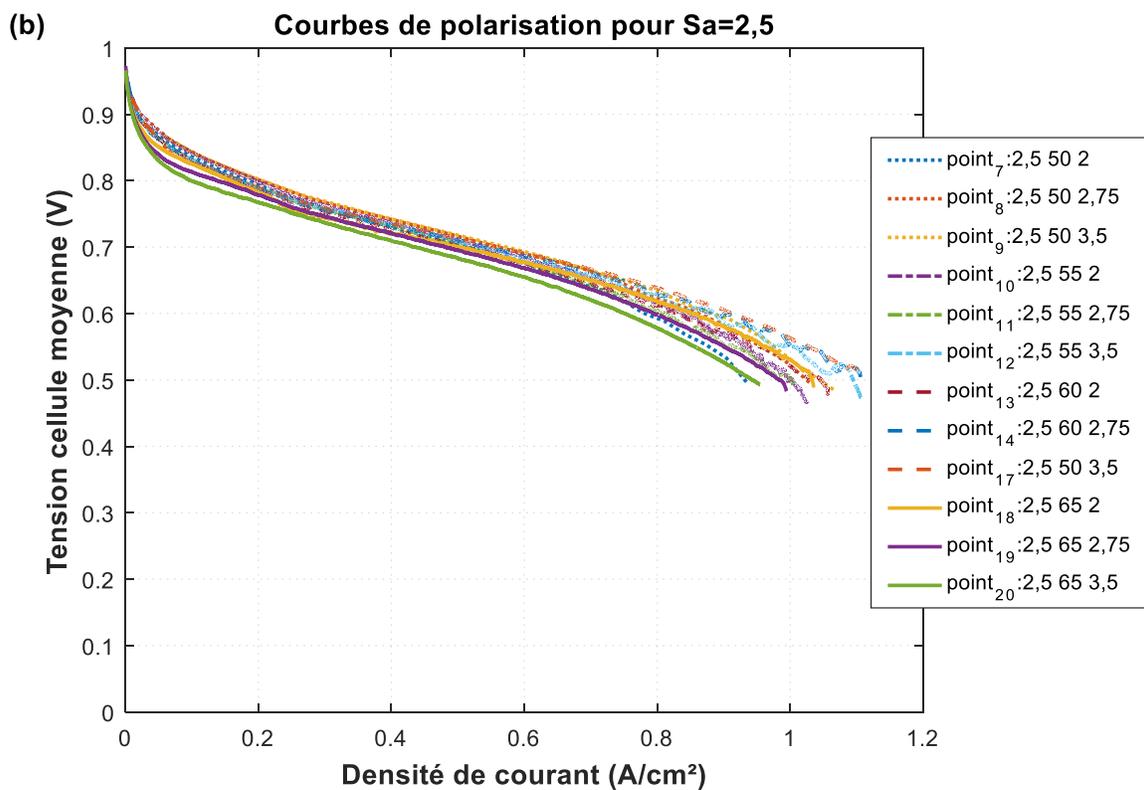
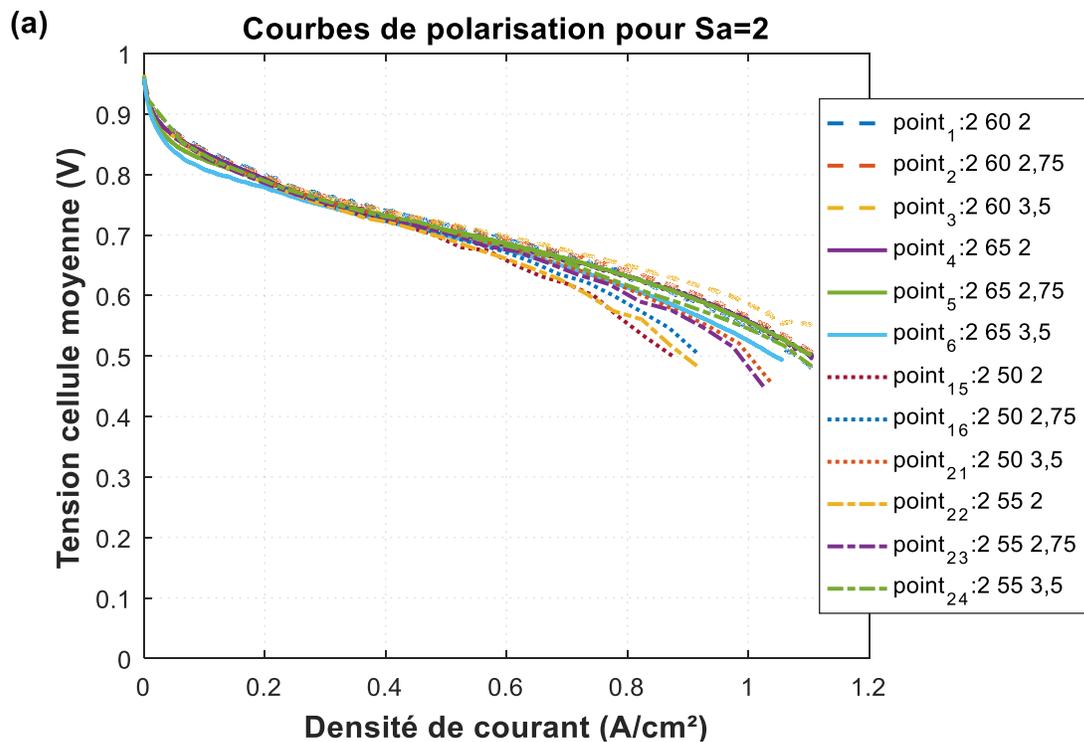
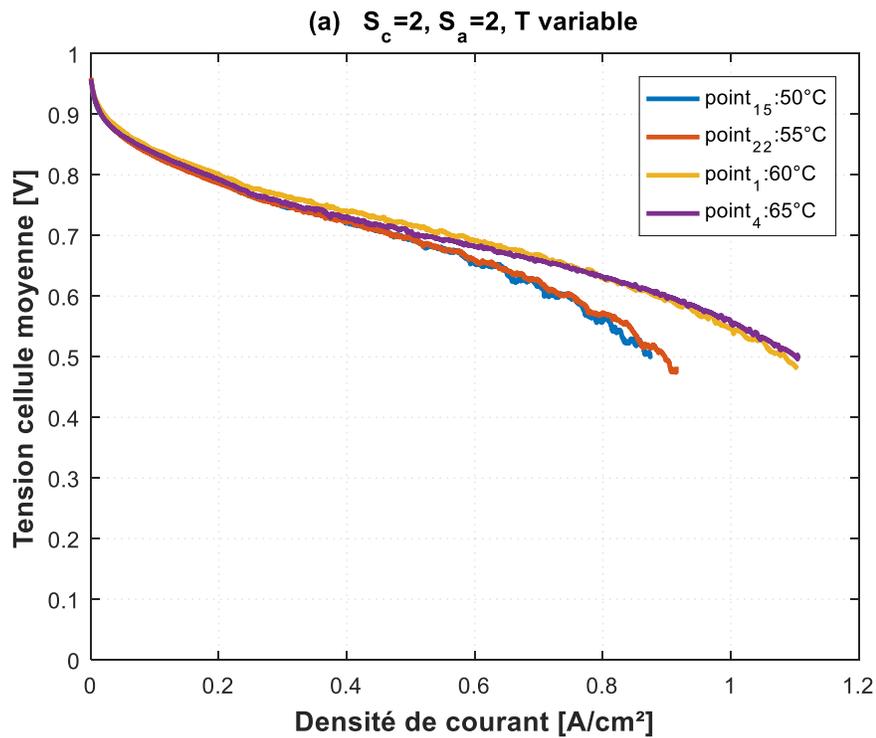


Figure 2-3 : Courbes de polarisation expérimentales obtenues à différents points de fonctionnement (a) Sa=2, (b) Sa=2,5

Comme le montre la Figure 2-3, les résultats expérimentaux confirment la dépendance de la tension de la PàC aux conditions de fonctionnement. L'effet des conditions opératoires testées est plus important pour des densités de courant fortes ($j > 0,3 \text{ A/cm}^2$). A forte densité de courant, des fluctuations apparaissent dans les courbes I – V à cause d'une régulation de température de la PàC pas assez performante.

2.4.2.1.1 Effet de la température

L'effet de la température sur la tension cellule moyennée est étudié pour différentes stœchiométries cathodiques ($S_c=2, 2,75$ et $3,5$) et deux niveaux de stœchiométries anodique ($S_a=2$ dans la Figure 2-6(a), (b) et (c) et $S_a=2,5$ dans la Figure 2-4(a), (b) et (c)).



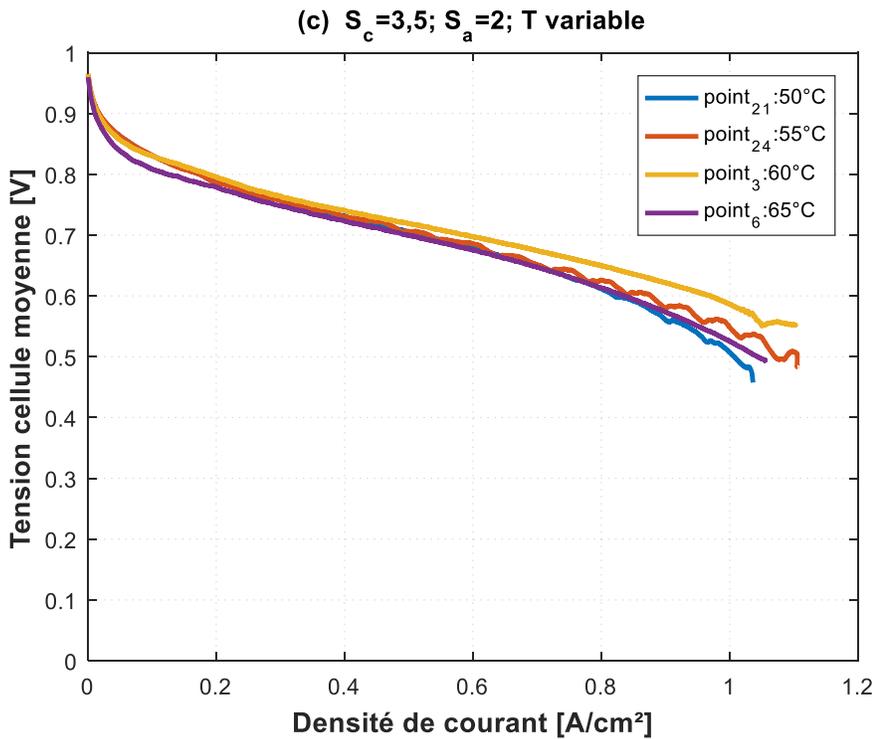
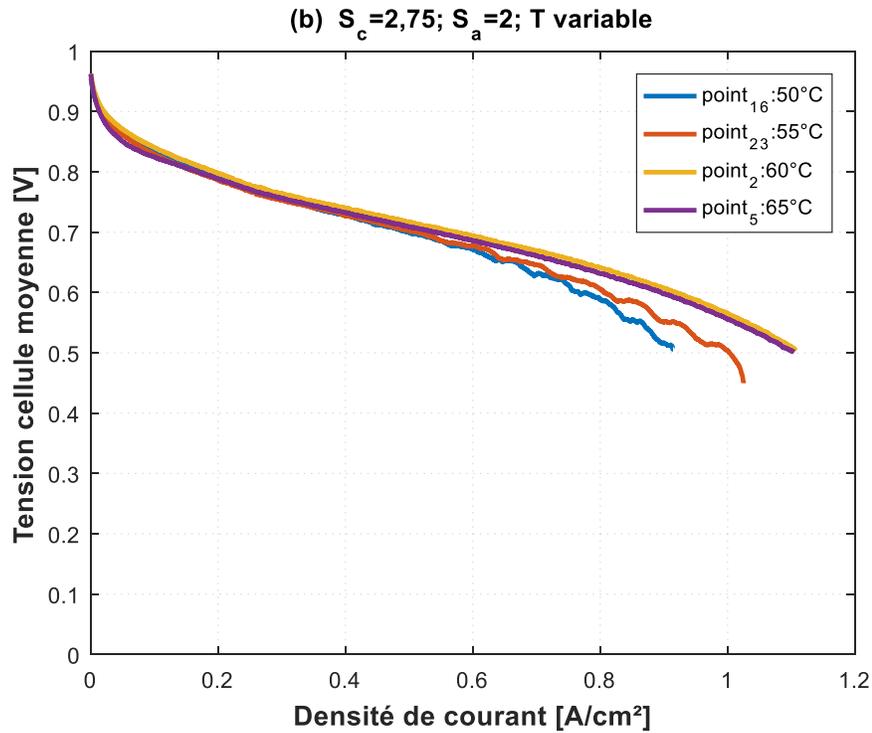
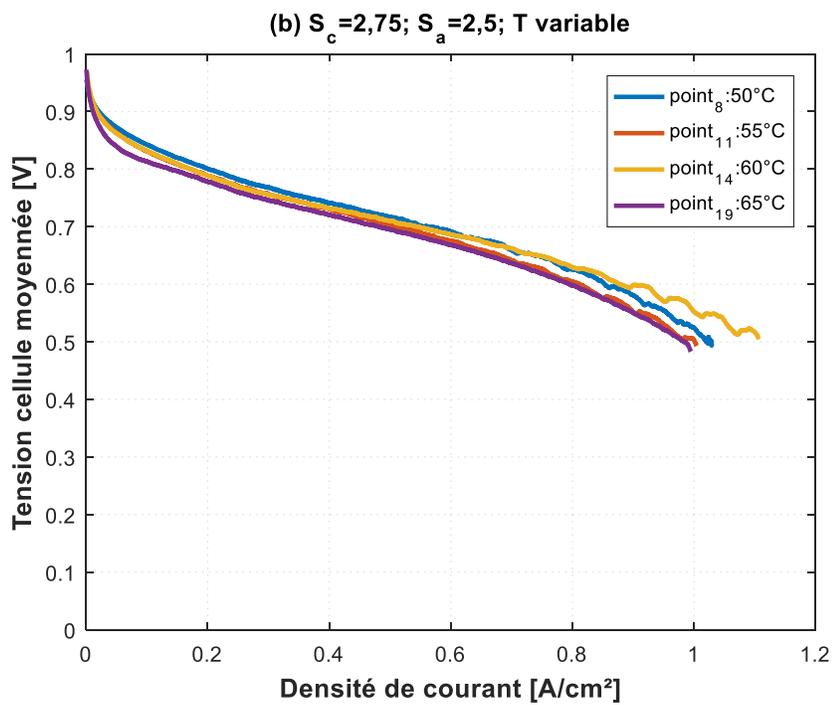
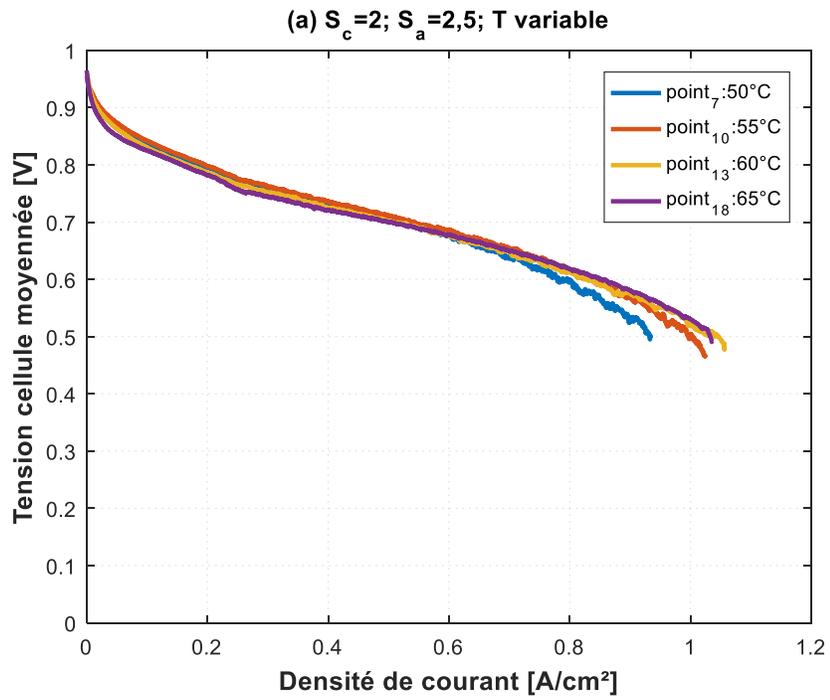


Figure 2-4 : Effet de la température sur les performances de la PàC à $S_a=2$ et différentes S_c ; (a) $S_c=2$; (a) $S_c=2,75$; (a) $S_c=3,5$

L'effet de la température pour une $S_a=2$ est différent selon la valeur de la stœchiométrie cathodique :

1. Pour une stœchiométrie faible ($Sc=2$), l'augmentation de la température de 50 à 55°C a amélioré très légèrement les performances de la PEMFC. Cette amélioration se traduit en une augmentation du courant I_{max} . L'augmentation de la température de 55 à 60°C a un effet notable sur les performances à fort courant ($j > 0,3 A/cm^2$). Cette augmentation de température a engendré une amélioration plus nette de la tension de la PEMFC pour un même courant. Cependant le passage de la température de 60 à 65°C a légèrement diminué la tension de la PàC à faible densité de courant. Une légère augmentation des performances est observée pour les densités de courant supérieures à 0,8A/cm².
2. Pour une stœchiométrie $Sc=2,75$, l'effet de l'augmentation de la température de 50 à 55°C est plus visible. On observe une augmentation de la tension pour les mêmes densités de courant à partir de 0,6 A/cm². Cet effet est amplifié lors du passage de la température de 55 à 60°C. Cependant la tension est restée inchangée lors de l'élévation de la température de 60 à 65°C.
3. Enfin pour $Sc=3,5$, l'augmentation de T de 50 à 55°C a légèrement augmenté les performances de la PEMFC, la plus grande amélioration de performances est observée comme dans les cas précédents en augmentant la température de 55 à 60°C. Cependant l'effet de l'augmentation de la température de 60 à 65 °C a détérioré les performances de la PEMFC pour toutes les densités de courant.

En résumé, pour une stœchiométrie anodique de 2, lorsque la température de la cellule augmente de 50 à 60°C, ses performances sont améliorées. Cependant, une baisse des performances est observée lorsque la température de la PEMFC dépasse 60 °C. Ceci s'explique par le fait que pour une température de PàC supérieure à 60°C, les gaz d'entrée qui sont à 60°C ne sont plus en mesure d'humidifier efficacement la cellule, tandis qu'ils continuent à éliminer l'eau. Ce phénomène est d'autant plus visible pour la stœchiométrie cathodique de 3,5.



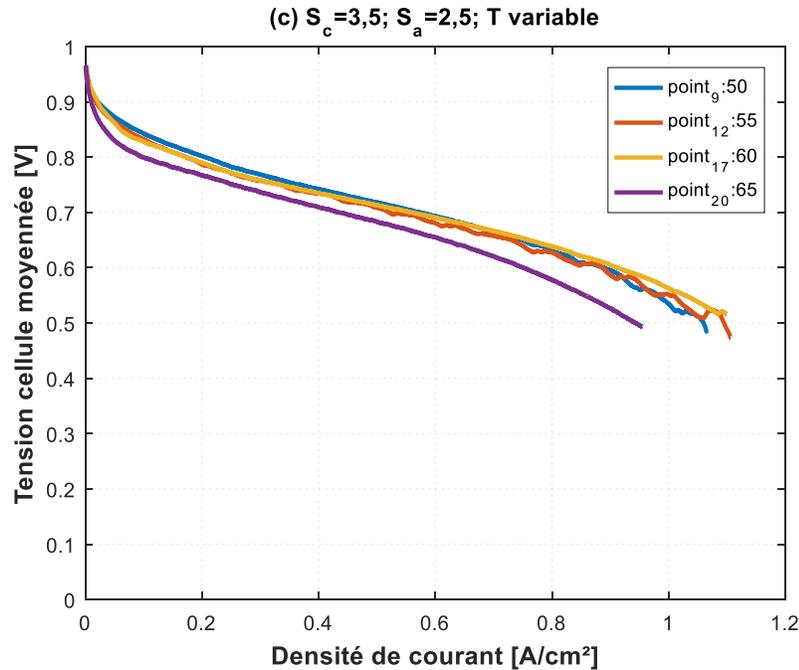


Figure 2-5 : Effet de la température sur les performances de la PàC à $S_a=2,5$ et différentes S_c ; (a) $S_c=2$; (b) $S_c=2,75$; (c) $S_c=3,5$

Les points 10 ($S_a=2/T=55/S_c=2$) et 11 ($S_a=2/T=55/S_c=2,75$) ont été réalisés dans des conditions d'humidification différentes des autres points de fonctionnement, à cause d'un problème de régulation de température des gaz sur le banc d'essai.

Les Figure 2-4 et Figure 2-5 confirment l'existence d'une corrélation entre l'effet de la température et des stœchiométries cathodique et anodique sur les performances de la PEMFC. L'augmentation de T de 50 à 60°C a un effet similaire à celui observé à $S_a=2$. Cependant, l'augmentation de la température de 60 à 65°C à $S_c=2,75$ et 3,5 pour $S_a=2,5$ a engendré une baisse notable des performances. Le meilleur impact de la température correspond à la S_c la plus faible. Pour $S_c=3,5$, l'augmentation de la température au-delà de 60°C a un effet négatif sur la tension de la PàC. L'augmentation de la stœchiométrie anodique a amplifié la détérioration des performances à température et stœchiométrie cathodique élevée. Un assèchement peut expliquer ce comportement.

Etant donné que l'effet des conditions opératoires est faible à bas courant, on se propose, dans ce qui suit, de réaliser l'étude de l'impact de la température et des stœchiométries anodique et cathodique à $j=0,78$ A/cm². On a choisi cette valeur de courant car elle correspond à la tension nominale de la PàC UBZM donnée par le constructeur (0,6 V/cell).

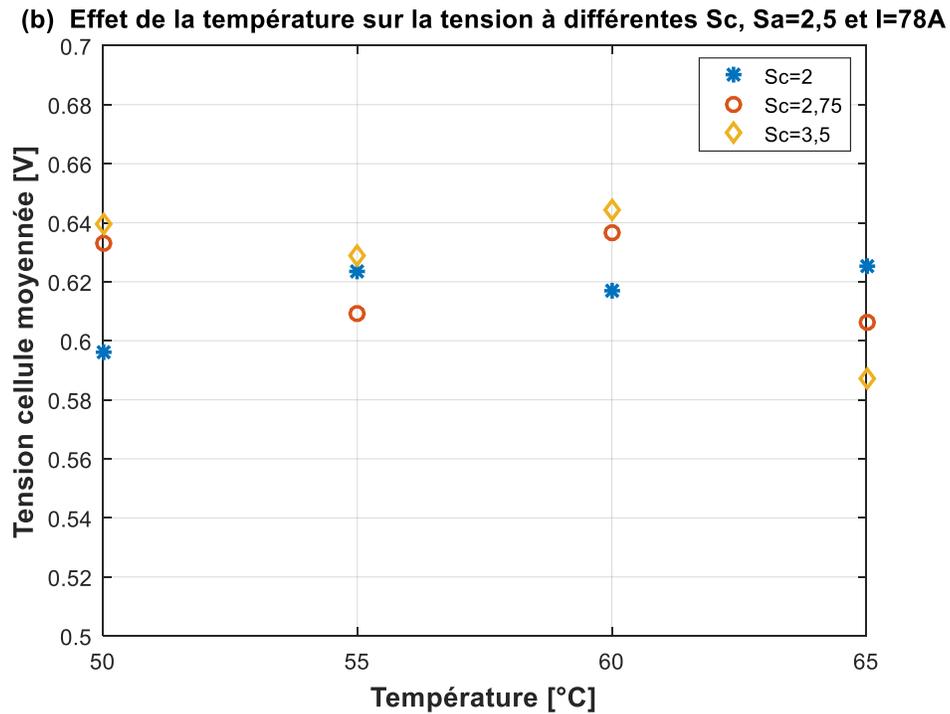
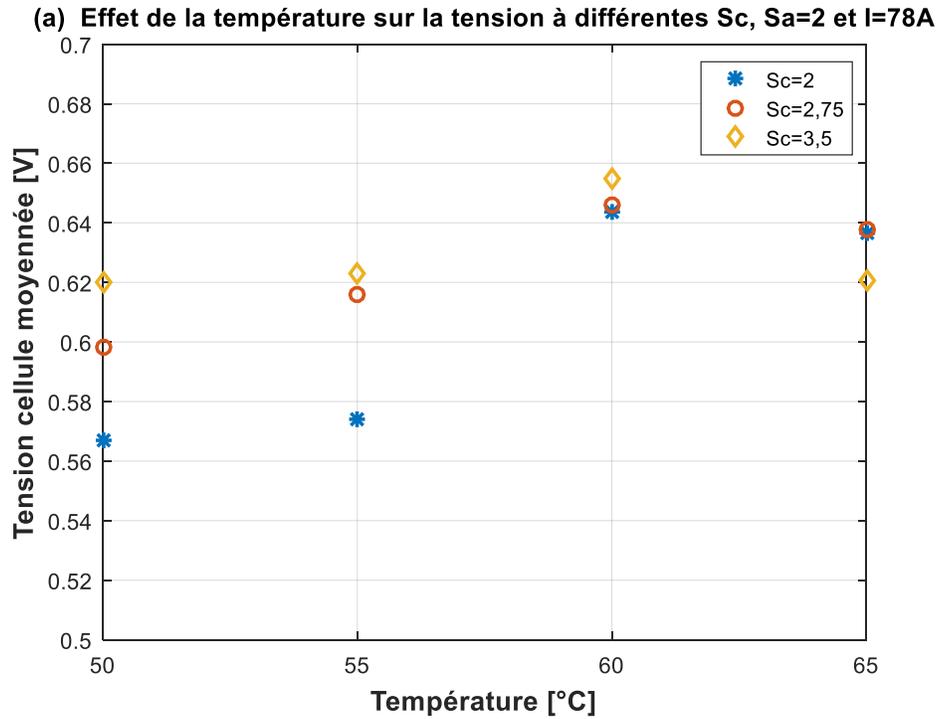


Figure 2-6 : Effet de la température sur la tension cellule moyenne à $j=0,78A/cm^2$ et $Sc=2, 2,75$ et $3,5$. (a) $Sa=2$; (b) $Sa=2,5$

De manière générale, l'augmentation de la température de fonctionnement de la PEMFC dans une certaine plage permet d'améliorer ses performances. Ce phénomène s'explique d'une part par

l'effet de la température sur l'amélioration de la cinétique des réactions et l'augmentation de la diffusivité des gaz (amélioration du transport de matière), et d'autre part, par l'amélioration de la conductivité de la membrane (amélioration du transport ionique dans la PEM (Yan et al., [88])).

Le transport de l'eau dans la membrane est assuré principalement par les phénomènes suivants :

- (i) l'électro-osmose : des molécules d'eau sont transportées avec les protons H^+ de l'anode à la cathode via la membrane
- (ii) et la rétro diffusion : le gradient de concentration entre anode et cathode a pour conséquence la diffusion de l'eau formée à la cathode vers l'anode (Legrand, [89]).

L'électro-osmose ne dépend pas de la température, à l'inverse de la rétro diffusion (Hamel and Fréchette, [90]). Ainsi, à basse température, l'électro osmose est dominante, ce qui pourrait provoquer un assèchement progressif de la membrane côté anode et d'un noyage côté cathode. A l'inverse, à température élevée, la rétro diffusion est prépondérante comparée à l'électro-osmose [90], engendrant ainsi une répartition d'eau plus homogène. La membrane est alors mieux hydratée, la conductivité est donc améliorée et les performances augmentent.

A basse température, l'eau se condense facilement et gêne la diffusion des gaz dans la couche catalytique et la GDL. L'évacuation de l'eau dans les électrodes est plus facile à température élevée (diminution de la viscosité de l'eau). La chance de provoquer un noyage à la cathode est donc plus faible à haute température. Cependant, la conductivité de la membrane diminue au-delà d'une certaine température. La conductivité de la membrane est directement liée à sa teneur en eau. L'augmentation de la température entraîne la réduction de l'humidité relative des gaz et la teneur en eau de la membrane, donc la conductivité de cette dernière diminue. Des températures élevées entraînent également l'évaporation d'une quantité d'eau. Le seuil critique de l'augmentation de la température correspond à la température à partir de laquelle, la quantité d'eau évaporée dépasse la quantité d'eau produite. Cela provoque une augmentation de la résistance de la membrane, entraînant la diminution du courant et de la formation d'eau. Cette diminution de la production d'eau, combinée aux hautes températures de fonctionnement, provoque l'assèchement rapide de la membrane. Les différents mécanismes liés à la gestion d'eau dans la PEMFC se trouvent dans la Figure 2-7.

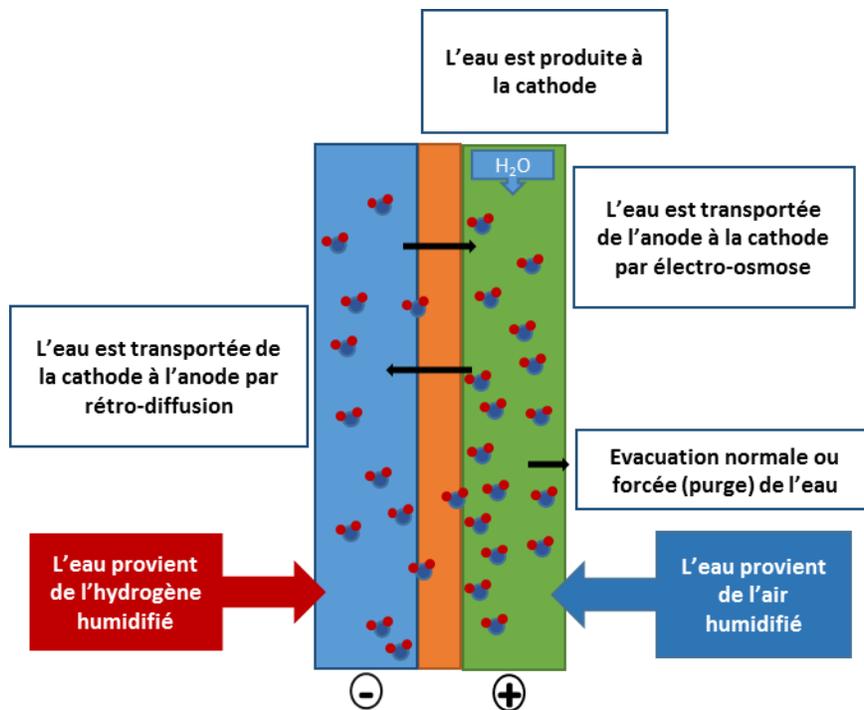


Figure 2-7 : Flux d'eau dans une cellule de PEMFC

2.4.2.1.2 Effet de la stœchiométrie cathodique

Pour des températures allant de 50 à 60°C et une $S_a = 2$, l'augmentation de la stœchiométrie cathodique améliore les performances de la PàC. Cependant, à $T = 65^\circ\text{C}$, l'augmentation de la stœchiométrie cathodique à 3,5 détériore les performances de la PàC. L'inversion de l'effet de la stœchiométrie cathodique sur les performances de la PàC est plus visible pour une stœchiométrie anodique $S_a = 2,5$.

Le choix de la stœchiométrie cathodique a un effet sur la disponibilité de la quantité d'oxygène nécessaire à la réaction et l'humidité relative de la membrane. Un débit d'air important est nécessaire pour éliminer l'eau formée à la cathode. L'élimination de l'eau est primordiale pour que l'oxygène atteigne les sites actifs. De plus, l'air s'appauvrit en oxygène au fur et à mesure qu'il traverse les canaux de distribution d'air, d'où l'intérêt de choisir une stœchiométrie d'air supérieure à 1. Cependant, un débit d'air important pourrait également éliminer l'eau formée dans la PEMFC et par la suite assécher la membrane et augmenter sa résistance surtout pour des températures importantes. A l'inverse, un débit faible d'air humidifié pourrait augmenter l'humidification de la membrane, et donc par la suite augmenter sa conductivité.

2.4.2.1.3 Effet de la stœchiométrie anodique

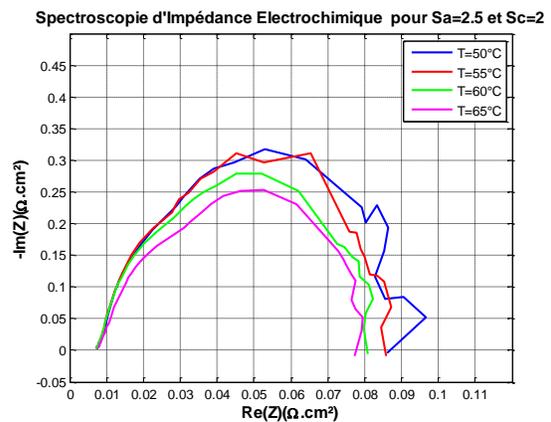
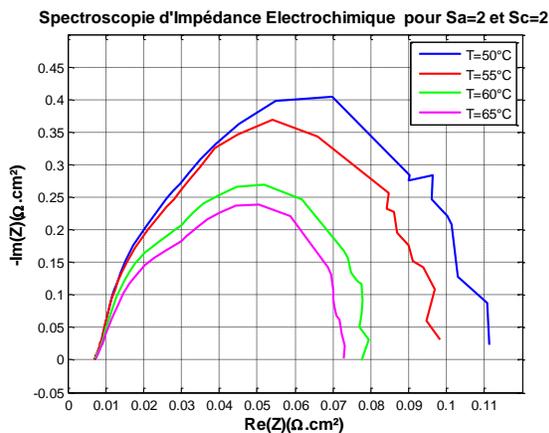
L'augmentation de la stœchiométrie anodique a un effet positif sur les performances de la PàC pour des températures allant de 50 à 55°C. Au-delà de 55°C, l'effet de la stœchiométrie anodique s'est inversé, et la tension moyennée d'une cellule a chuté suite à l'augmentation de la stœchiométrie anodique de 2 à 2,5. Plus la température et la stœchiométrie cathodique sont importantes, et plus la baisse des performances de la PEMFC est importante suite à l'augmentation de la stœchiométrie

anodique. Le fait d'augmenter la stœchiométrie d'hydrogène, à température et stœchiométrie cathodique importante, peut provoquer un assèchement de la membrane côté anode, ce qui pourrait amplifier le gradient de concentration entre l'anode et la cathode. La rétrodiffusion est par la suite augmentée, et l'eau collectée à l'anode également. L'eau transportée à l'anode par rétrodiffusion pourrait ne pas suffire pour hydrater la membrane, car cette eau est évacuée par le débit important de gaz sec. Même si on suppose que le gaz sec est hydraté lors de son passage par l'eau à l'entrée de la cellule, cette hydratation pourrait provoquer une hétérogénéité d'hydratation de la membrane entre l'entrée et la sortie du gaz. Cette hétérogénéité peut être responsable d'un mauvais transport des protons ou même un noyage dans les zones bien hydratées.

Pour confirmer les résultats d'analyses faites à partir des courbes de polarisation, une interprétation des spectroscopies d'impédance pourrait nous apporter plus d'éléments de réponse et nous conforter dans nos analyses.

2.4.2.2 Caractérisation dynamique de la PEMFC

Des spectroscopies d'impédance électrochimiques (EIS) ont été réalisées à différents niveaux de courant 0,2, 0,5 et 0,7 A/cm². Elles sont présentées dans la Figure 2-8. Ces EIS permettent, d'une part, de déterminer la résistance interne de la PEMFC à différents niveaux de courant, et d'autre part, d'analyser l'impact des conditions opératoires sur la conductivité de la membrane. La résistance interne est la partie réelle de l'impédance à haute fréquence, dont la partie imaginaire est nulle. Elle correspond à la somme de la résistance ionique de la membrane, de la résistance électronique des électrodes et de la résistance de contact entre les plaques et les électrodes. Cependant les résistances électronique et de contact sont faibles comparées à la résistance ionique, elle est donc l'image de la résistance de la membrane [21].



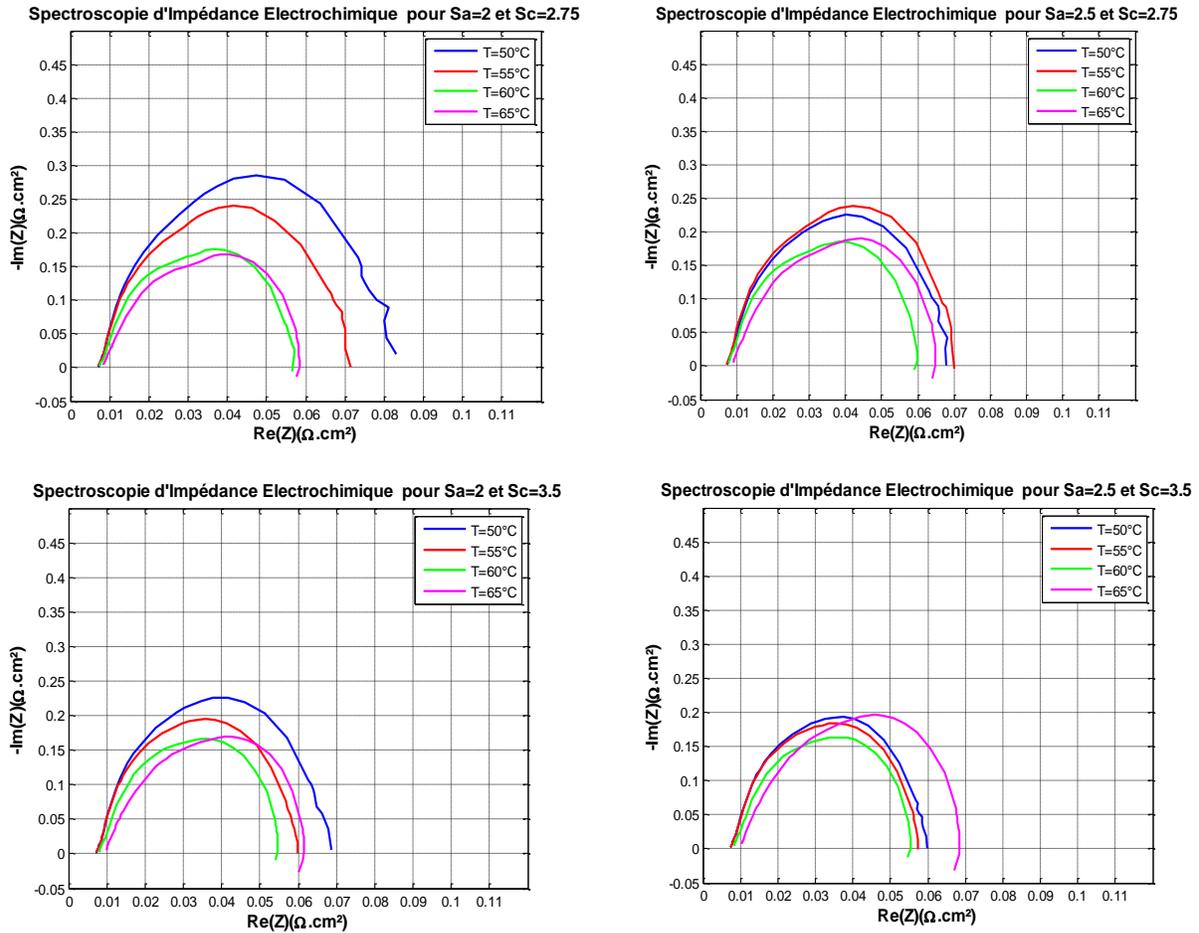


Figure 2-8 : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique réalisées à 0,5A/cm² et différentes conditions opératoires

Les résultats de la spectroscopie d'impédance confirment les analyses faites en exploitant les courbes de polarisation. A haute température (T=65°C), les performances de la PàC se détériorent. Une augmentation de la résistance de la membrane est observée dans les conditions des Points 5, 6, 19 et 20 pour T=65°C, Sc=2,75 et 3,5 et Sa=2 et 2,5 comme le montre la Figure 2-9.

Variation des résistances de membrane en fonction des conditions opératoires pour $j=0,5\text{A/cm}^2$

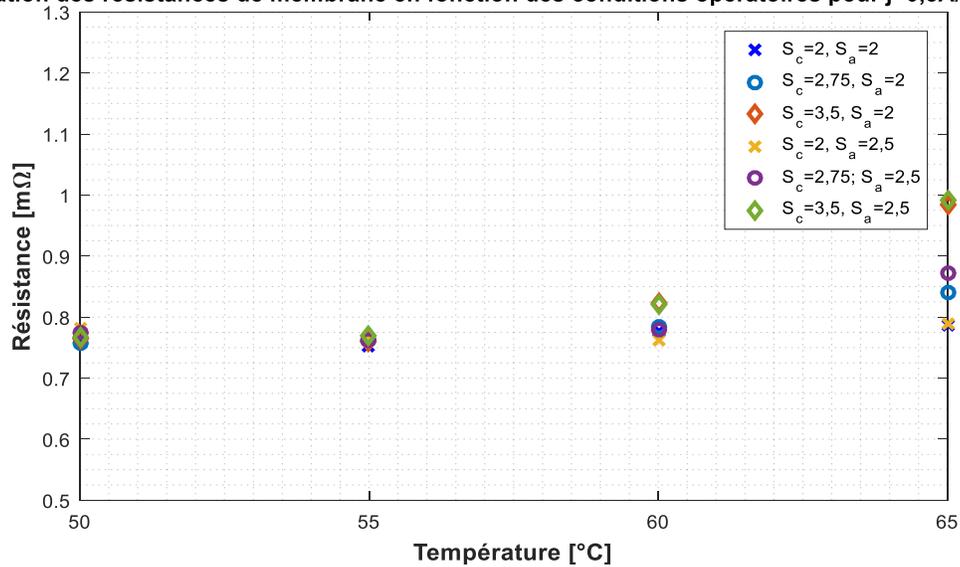


Figure 2-9 : Effet des conditions opératoires sur la résistance membrane pour une densité de courant fixe : $j=0,5\text{ A/cm}^2$

On observe également un problème de diffusion pour une stœchiométrie cathodique de 2. Ce problème est d'autant plus visible pour une combinaison de températures et de stœchiométries cathodiques faibles comme illustré dans la Figure 2-10. Dans ces conditions, des difficultés à évacuer l'eau formée à la cathode engendrent le blocage de l'oxygène, et par conséquent une augmentation des surtensions de transport de masse [21]. Dans ce cas, l'augmentation de la stœchiométrie anodique de 2 à 2,5 a un effet positif, mais tout de même insuffisant pour éliminer ce problème de diffusion.

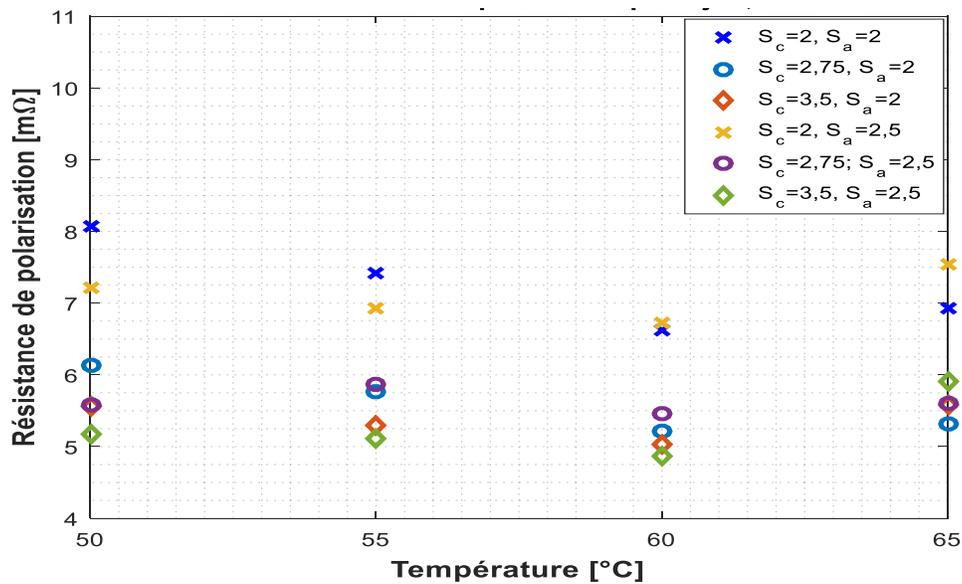


Figure 2-10 : Effet des conditions opératoires sur les surtensions de diffusion pour $j=0,5\text{A/cm}^2$

Une étude de sensibilité paramétrique permettant de définir quelle variation des paramètres est la plus influente sur la tension et donc sur la performance est présentée dans le paragraphe 2.4.2.3. Cette étude permettra de conclure sur le choix des paramètres d'entrée pour notre algorithme de contrôle. Pour réaliser cette étude, la campagne expérimentale 2, dont le plan d'expérience est donné dans le paragraphe 2.4.1.1, est exploitée.

2.4.2.3 Analyse de sensibilité paramétrique ANOVA

2.4.2.3.1 Présentation de la méthode :

Afin de définir quels sont les paramètres les plus influents sur les performances du stack, nous avons choisi de réaliser une analyse de variance. L'analyse de variance, ou ANOVA (pour ANalysis Of Variance), est une méthode statistique permettant d'étudier comment attribuer les variations de la sortie d'un système aux variations des paramètres étudiés afin de déterminer quelles relations significatives lient ces paramètres au résultat. L'utilisation de cette méthode n'est pas nouvelle dans le domaine des PEMFC, avec des travaux déjà relatés entre autres par Wahdame, [91] et son utilisation a été justifiée par Morando et al., [92].

Dans notre cas, cette méthode permet d'analyser les résultats issus du plan d'expérience statistique réalisé précédemment.

La réalisation de l'ANOVA se fait de la manière suivante : prenant comme exemple un système ayant **deux** variables d'entrées A et B, chacune étudiée à **deux** niveaux, un niveau bas et un niveau haut. Le nombre total d'expériences est $n_{exp} = n_{niveaux}^{n_{variables}}$ donc 4 expériences dans ce cas.

2.4.2.3.2 Principe de l'étude :

L'idée de cette étude est de délimiter l'influence de chacun des paramètres sur les performances de la PEMFC. Ces résultats permettront de hiérarchiser les paramètres sur lesquels agir à différentes densités de courant, et donc d'établir un contrôle plus précis et plus adapté au profil de charge en cours de réalisation. L'étude consistera donc à réaliser une analyse de variance pour différentes valeurs de densités de courant, allant de 0,2A/cm² à 1A/cm² par pas de 0,05A/cm². Ces valeurs limites sont justifiées par :

- le manque d'influence des conditions opératoires sur les performances à bas courant ($j < 0,2A/cm^2$),
- la zone où les surtensions de concentration sont très importantes à partir de $j = 1A/cm^2$. Il n'est pas raisonnable d'utiliser cette zone de la courbe de polarisation lors d'un fonctionnement normal de la PEMFC.

Suite à l'analyse des résultats présentés dans les paragraphes 2.4.2.1 et 2.4.2.2 , quelques points de fonctionnement sont supprimés et ne seront donc pas pris en compte lors de l'étude de sensibilité paramétrique basée sur les résultats expérimentaux obtenus dans la campagne d'essai.

Cette étude consiste donc à réaliser 128 études de variance pour déterminer l'influence paramétrique des paramètres suivants :

- la stœchiométrie anodique, prenant comme valeur basse 2 et comme valeur haute 2,5;

- la stœchiométrie cathodique, prenant comme valeur basse 2 et comme valeur haute 3,5;
- et la température, prenant comme valeur basse 50°C et comme valeur haute 60°C.

Cette analyse et cette hiérarchisation des paramètres en fonction de la densité de courant permettra de définir sur quel(s) paramètre(s) il est plus judicieux d'agir en fonction du profil de charge. Cette information est importante, car elle permettra de développer un contrôle efficace à moindre coût.

De plus, l'analyse des résidus permet de visualiser et de quantifier l'impact qu'un algorithme de contrôle basé sur ces paramètres peut avoir en fonction de la densité de courant. Ceci permet ainsi de définir également les bornes optimales d'utilisation de notre algorithme de contrôle, afin d'obtenir la meilleure efficacité possible.

Concrètement, chaque ANOVA réalisée consiste à analyser l'influence du triplet $Sa/Sc/T$ sur les tensions pour une seule valeur de densité de courant. Pour chaque ANOVA, une valeur de j est fixée, et 8 combinaisons des 3 paramètres sont utilisés. Pour chaque combinaison de j et du triplet étudié, on extrait la tension cellule moyenne des courbes de polarisation correspondantes (les courbes de polarisation utilisées sont celles présentées précédemment). Puis, les 128 analyses ANOVA sont réalisées.

2.4.2.3.3 Résultats de l'analyse ANOVA :

Les résultats de l'analyse ANOVA sont présentés dans le Tableau 2-4, Figure 2-11 et Figure 2-12. Dans le Tableau 2-4, pour plus de lisibilité, les données sont représentées pour des densités de courant par pas de 0,05 A/cm². Pour chaque colonne, les deux paramètres les plus influents sont mis en avant en gras et en rouge. La Figure 2-11 permet de visualiser assez facilement l'évolution de l'impact de chaque paramètre en fonction de la densité de courant, tandis que la Figure 2-12 permet de visualiser l'influence des interactions entre paramètres en fonction du courant. Les Figure 2-13(a) et (b) quant à elles montrent l'effet des interactions entre les conditions opératoires sur la tension à deux densités de courant fixe 0,25 A/cm² et 0,78 A/cm² respectivement. L'impact des paramètres calculé en pourcentage est défini par l'Eq 2-1.

$$\text{Influence}_{\text{param}} = \frac{\text{Variance du paramètre}}{\sum \text{de toutes les variances}} \quad \text{Eq 2-1}$$

➤ Influence de la température

Le Tableau 2-4 et les Figure 2-11 et Figure 2-12 montrent que l'influence de la température est très importante, quelle que soit la valeur de j .

En effet, l'influence de la température seule est faible pour $j < 0,5$ A/cm², densité de courant à laquelle l'influence de T sur les performances dépasse 20%. Cette influence ne cesse de s'accroître, pour dépasser le seuil de 50% d'influence à forte densité de courant ($j > 0,9$ A/cm²). Cependant, son effet est également présent à basse densité de courant. En effet, l'interaction de la température et de la stœchiométrie anodique est très forte. La Figure 2-11 montre que cette influence évolue de manière inversement proportionnelle à la densité de courant entre 0,2 et 0,7A/cm², passant de 50% à 20% d'influence.

Son influence forte est un avantage, et la température s'impose donc comme une variable de choix à commander pour notre stratégie de contrôle. Cependant, parmi les paramètres contrôlés, les constantes de temps thermiques sont les plus élevées dans le système PàC, ainsi la dynamique de réponse des paramètres (températures et stœchiométries) doit être prise en compte.

➤ **Influence de la stœchiométrie cathodique**

L'effet de la stœchiométrie cathodique arrive en deuxième position. Son influence n'est pas négligeable, surtout à partir de $0,25\text{A/cm}^2$. A partir de ce seuil, son influence est supérieure à 20% sur les performances, et évolue jusqu'à 40% d'influence.

Malgré une influence plus faible que la température, la rapidité de son temps de réponse permet d'avoir un paramètre sur lequel agir et de prendre une décision en attendant que la température se stabilise. Puis, une fois que la température est stabilisée, la valeur de la stœchiométrie cathodique peut être ramenée à sa valeur nominale.

➤ **Influence de la stœchiométrie anodique**

La Figure 2-11 montre que l'influence de la stœchiométrie anodique seule est faible, avec des valeurs d'influence inférieures à 5% sur les performances du stack. Mais, comme indiqué plus haut, son interaction avec la température est très forte pour des densités de courant inférieures à $0,7\text{A/cm}^2$.

Tableau 2-4 : Résultats de l'influence de paramètres étudiés en fonction de la densité de courant

Densité de courant	[A/cm ²]	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8	0,85
Influence Sa	[%]	1,16	0,02	0,05	0,56	0,69	0,00	0,01	0,08	2,80	1,43	0,25	0,52	2,45	0,86
Influence Sc	[%]	4,06	22,19	22,12	31,39	31,33	26,87	28,89	29,99	31,94	40,05	33,42	37,42	38,21	40,26
Influence T	[%]	0,02	0,02	2,79	5,47	4,59	12,80	14,36	24,27	24,09	28,71	36,84	39,59	35,24	39,68
Influence Sa & Sc	[%]	13,01	6,47	3,60	4,30	6,54	6,91	5,66	2,64	0,01	0,13	0,82	0,30	0,20	0,60
Influence Sa & T	[%]	71,88	64,74	61,06	51,72	52,64	51,19	48,46	38,77	34,08	25,46	22,50	18,23	18,63	13,05
Influence Sc & T	[%]	9,85	5,65	8,31	6,32	2,31	1,20	1,18	2,98	4,03	2,95	4,99	3,51	3,99	4,08
Résidus	[%]	0,02	0,92	2,08	0,24	1,91	1,04	1,45	1,27	3,05	1,27	1,17	0,42	1,28	1,47

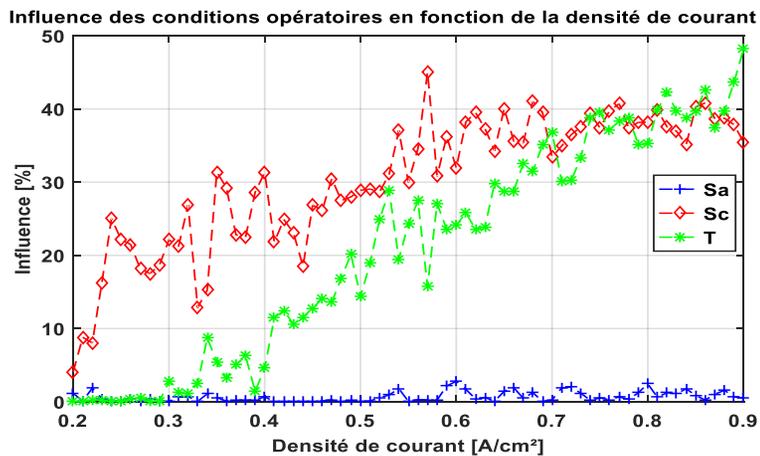


Figure 2-11 : Influence des conditions opératoires en fonction de j

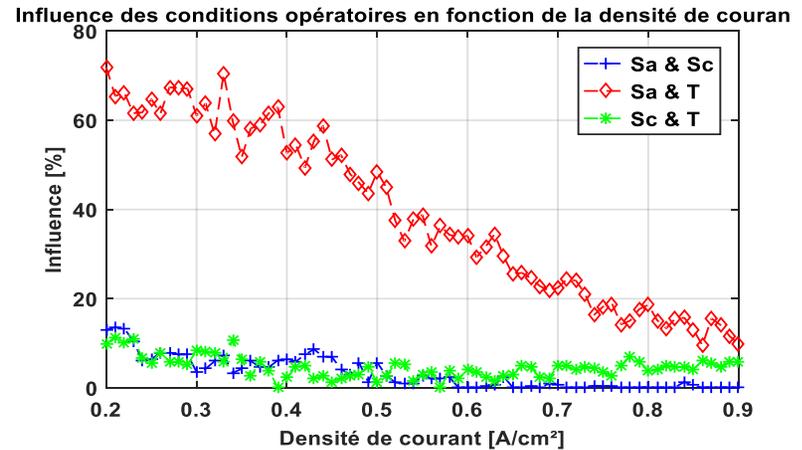


Figure 2-12 : Influence de l'interaction entre les CO en fonction de j

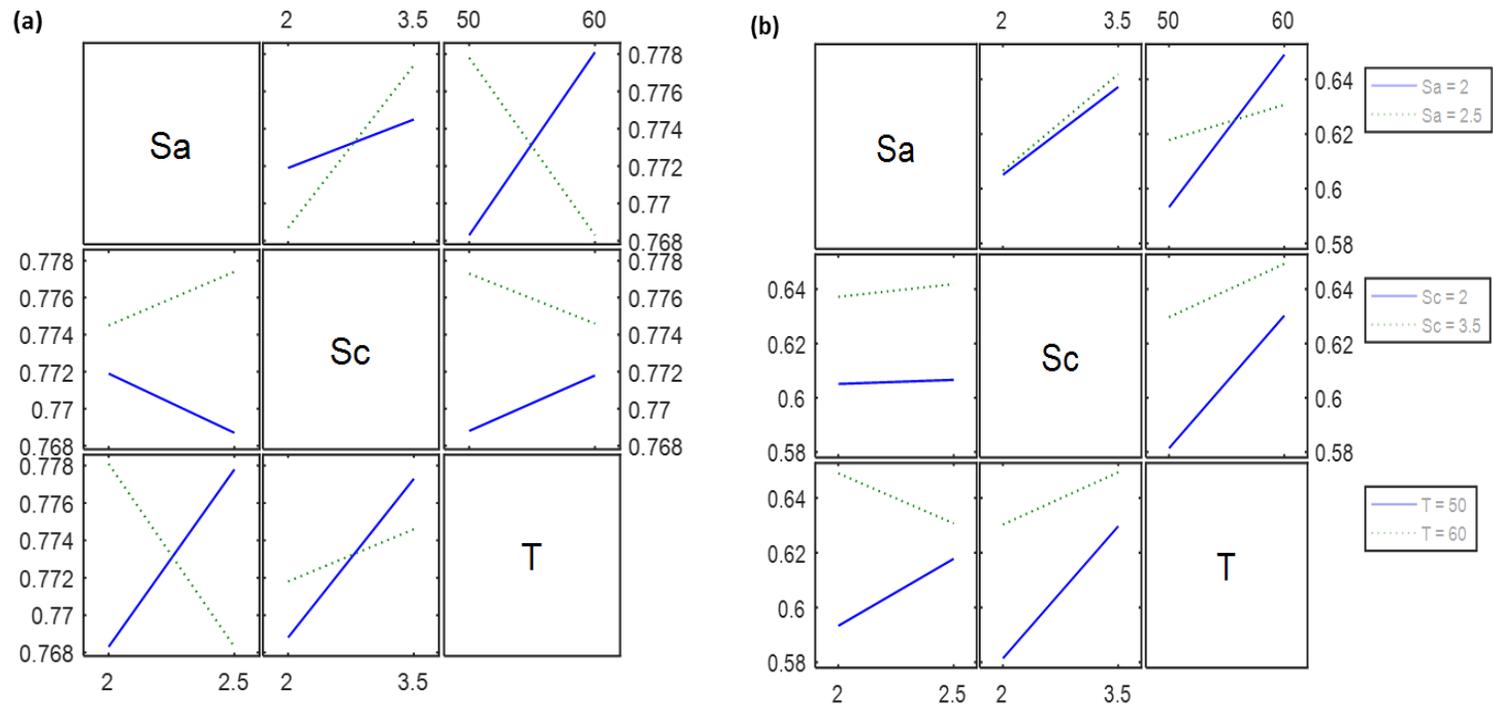


Figure 2-13 : Influence des conditions opératoires sur la tension cellule moyennée. (a) pour $j=0,25\text{A/cm}^2$ et (b) pour $j=0,78\text{A/cm}^2$

2.4.2.3.4 Conclusion de l'étude :

Un des premiers résultats à retenir de cette étude provient de l'analyse des valeurs très faibles des résidus. Ces valeurs permettent de montrer l'efficacité attendue d'un algorithme de contrôle basé sur un triplet $T/Sa/Sc$ en fonction de la densité de courant.

Mais l'intérêt principal de cette étude résulte en la possibilité d'établir une hiérarchisation des paramètres en fonction du profil de charge. Cette hiérarchisation permet de définir sur quels paramètres agir en priorité. Cette étude établit que la priorité est d'agir :

- sur la stoechiométrie cathodique indépendamment des valeurs de j , Sa et T ,
- sur la température pour des valeurs de densités de courant inférieures à $0,5A/cm^2$ et Sa et Sc au minimum. Cependant pour $j > 0,5A/cm^2$ on peut agir sur la température indépendamment de Sa et Sc
- sur Sa pour la température au minimum, Sc au maximum et $j < 0,5A/cm^2$, et indépendamment de la valeur de Sc quand $j > 0,5A/cm^2$. Mais l'effet de Sa sur la tension est faible comparé aux effets de Sc et T . On obtient donc le Tableau 2-5.

Tableau 2-5 : Hiérarchisation des actions de contrôle

J	T	Sc	Sa	Action1	Action2	Action3
0	0	0	0	Sc↗	T↗	
0	0	0	1	Sc↗		
0	0	1	0	Sa↗		
0	0	1	1	Sa↘ & T↗		
0	1	0	0	Sc↗		
0	1	0	1	Sa↘		
0	1	1	0	T↘		
0	1	1	1	Sa↘		
1	0	0	0	T↗	Sa↗	Sc↗
1	0	0	1	Sc↗	T↗	
1	0	1	0	Sa↗	T↗	
1	0	1	1	T↗	T↗ & Sa↘	
1	1	0	0	Sc↗		
1	1	0	1	Sa↘		
1	1	1	0	j↘		
1	1	1	1	Sa↘		

Dans ce tableau, une valeur de 0 signifie que la valeur du paramètre étudié se situe dans l'intervalle inférieur à sa moyenne, tandis qu'une valeur de 1 correspond à un intervalle supérieur à la moyenne, comme indiqué dans le Tableau 2-6.

Tableau 2-6 : Plage de variation des paramètres

	Minimum	Maximum	Valeur 0	Valeur 1
J (A/cm²)	0	1	<0,5	>0,5
T(°C)	50	60	<55	>55
Sc	2	3,5	<2,75	>2,75
Sa	2	2,5	<2,25	>2,25

Les actions 1, 2 et 3 correspondent aux différentes options qui s'offrent à nous, pour agir sur la tension de la PàC. Ce choix est défini en fonction des conditions actuelles imposées à la PàC. L'utilisateur a le choix d'agir en choisissant action 1, 2 ou 3.

2.5 Essais de vieillissement

La première partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude de l'impact des conditions opératoires sur les performances de la PàC sans prendre en compte l'effet du vieillissement. Dans cette partie, on se propose d'étudier l'effet du vieillissement de la PàC à conditions opératoires constantes. Dans le chapitre 1, une étude des différents mécanismes de dégradation ainsi que leurs effets sur les performances de la PàC a été présentée. Les dégradations de la PàC ont un effet notable sur sa puissance et par la suite sur sa tension. Ainsi, à courant fixe, l'évolution de la tension reflète l'effet des dégradations sur la PàC. C'est un indicateur de santé qui ne nécessite pas l'utilisation de capteurs supplémentaires, tout en étant une mesure non-intrusive.

2.5.1 Description du protocole

2.5.1.1 *Projet St@RC*

Une deuxième pile à combustible identique à celle utilisée dans la première campagne d'essai a été utilisée pour des essais longue durée spécifiques pour nos travaux de thèse. L'analyse des données issues de cette campagne est présentée dans l'Annexe A. Compte tenu des pertes réversibles importantes, des interruptions involontaires de fonctionnement et du manque de données pour établir un modèle de vieillissement fiable de la PàC étudiée, d'autres données de vieillissement sont utilisées. Il s'agit des essais de vieillissement à conditions opératoires constantes provenant du projet région PHM PAC, utilisées ici pour la validation du modèle de vieillissement de la PàC. La description et l'analyse des données collectées sont faites en Annexe.

2.5.1.2 *Projet PHM PAC*

Les essais réalisés dans le cadre du projet Région PHM [82] et [83] correspondent à un profil de courant de charge constant, à une densité de courant de 0,6A/cm². Une série de caractérisations est réalisée une fois par semaine (toutes les 168 heures environ). Ce profil a été réalisé pour observer le vieillissement naturel de la PEMFC, donc aucun défaut n'a été

provoqué sur ce profil. La PàC testée et les conditions opératoires sont décrites dans le Tableau 2-7. La PEMC utilisée pour la réalisation de ces essais est la même que celle décrite dans le paragraphe 2.4.

Tableau 2-7 : Caractéristiques des essais

Nom du projet		<i>PHM Région</i>
Pile à Combustible utilisée		UBzM stack
Température		60°C
Hygrométrie relative cathode		entre 60% et 80%
Hygrométrie relative anode		Gaz sec
Profil de charge		60 A constant
Pression anode/cathode [bar abs.]		1,5
Stœchiométrie	anodique	1,5
	cathodique	2

Les données de vieillissement obtenues sont données dans les Figure 2-14 et Figure 2-15. Elles correspondent respectivement à l'évolution temporelle des cinq tensions cellules et de la tension du stack. Une fois par semaine, une courbe de polarisation et trois spectroscopies d'impédance (EIS) sont réalisées, perturbant le signal temporel des tensions, comme indiqué (en cercle bleu) sur la Figure 2-14.

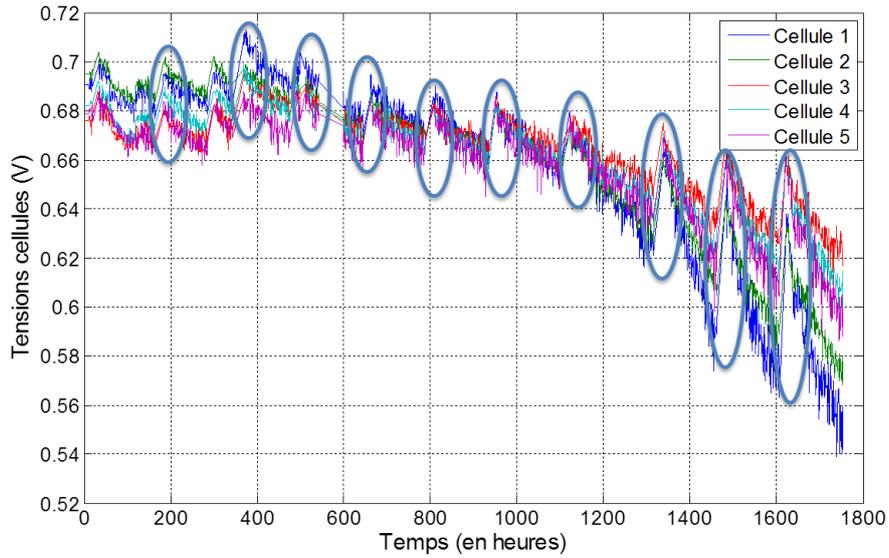


Figure 2-14 : Evolution des tensions cellules d'une PEMFC durant 1750 heures de fonctionnement

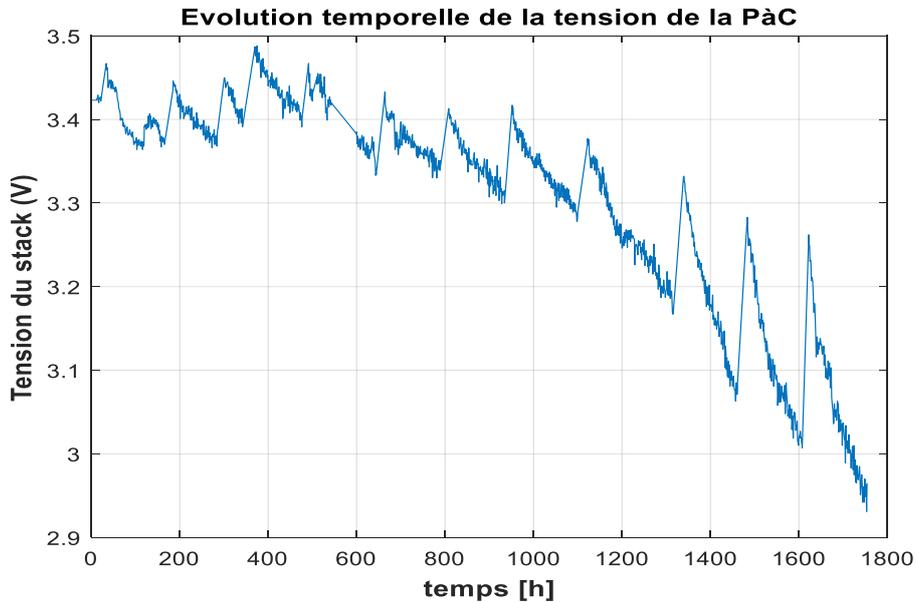


Figure 2-15 : Evolution de la tension de la PàC PHM PAC

Comme indiqué dans la littérature (Pivac and Barbir, [93], Tsodridis et al., [94]), une partie de la chute de tension observée pendant le fonctionnement de la PEMFC, peut être récupérée lors d'une phase d'arrêt/démarrage de la PàC. Cette opération pourrait entraîner un taux de dégradation global réduit, par rapport à un fonctionnement ininterrompu. Ainsi la dégradation globale de la cellule en tension est composée d'une somme de pertes réversibles et irréversibles.

Les pertes réversibles $P_{rév}$ peuvent être récupérées. Prenons une pile à combustible fonctionnant pendant Δt_i , Δt_i étant le temps séparant un démarrage et un arrêt i . La perte de tension réversible $P_{rév}$ de la PàC est la différence entre la tension de la cellule $V(t_{i+1})$ à l'heure du démarrage t_{i+1} et la tension $V(t_i + \Delta t_i)$ à l'heure de fin $t_i + \Delta t_i$ comme suit :

$$P_{rév,i} = V(t_i + 1) - V(t_i + \Delta t_i) \quad \text{Eq 2-2}$$

Quant à la partie irréversible des pertes $P_{irr\acute{e}v}$, c'est la différence entre la tension du stack $V(t_i)$ à l'heure du démarrage t_i et la tension $V(t_{i+1})$ à l'heure de démarrage t_{i+1}

$$P_{irr\acute{e}v,i} = V(t_i) - V(t_{i+1}) \quad \text{Eq 2-3}$$

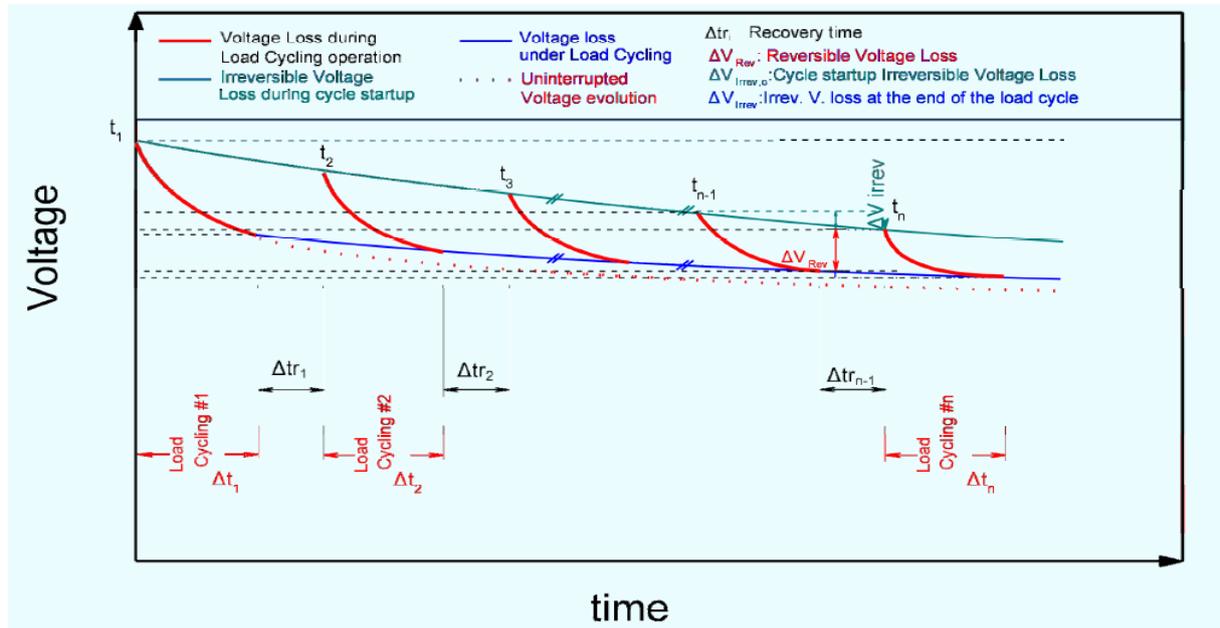


Figure 2-16 : Chutes globales de tension de PàC [94]

La récupération de la tension est due à la suppression des pertes réversibles. Dans le cas de nos essais, cette récupération provient de la réalisation des caractérisations : des mesures de polarisation et de spectroscopie d'impédance ont été réalisées toutes les semaines. La récupération de la tension est due principalement aux phénomènes suivants décrits par Pivac and Barbir [93] :

- l'évacuation de l'eau accumulée dans la PàC,
- la redépôtion du Pt de la surface catalytique, qui s'est détaché au préalable du support carbone,
- la réduction du film d'oxyde de platine qui se forme sous des valeurs de potentiels élevées, et qui engendre une diminution de l'activité catalytique cathodique,
- la purge des éventuels contaminants présents dans la cellule suite à la dégradation de l'ionomère,
- l'élimination du monoxyde de carbone formé suite à l'oxydation du carbone. Le CO se dépose sur la surface catalytique anodique, diminue les sites actifs à l'anode et réduit en conséquence la cinétique de l'oxydation de l'hydrogène.

L'évolution du vieillissement de la PEMFC ainsi que la tension incluant les pertes globales sont présentées dans la Figure 2-17.

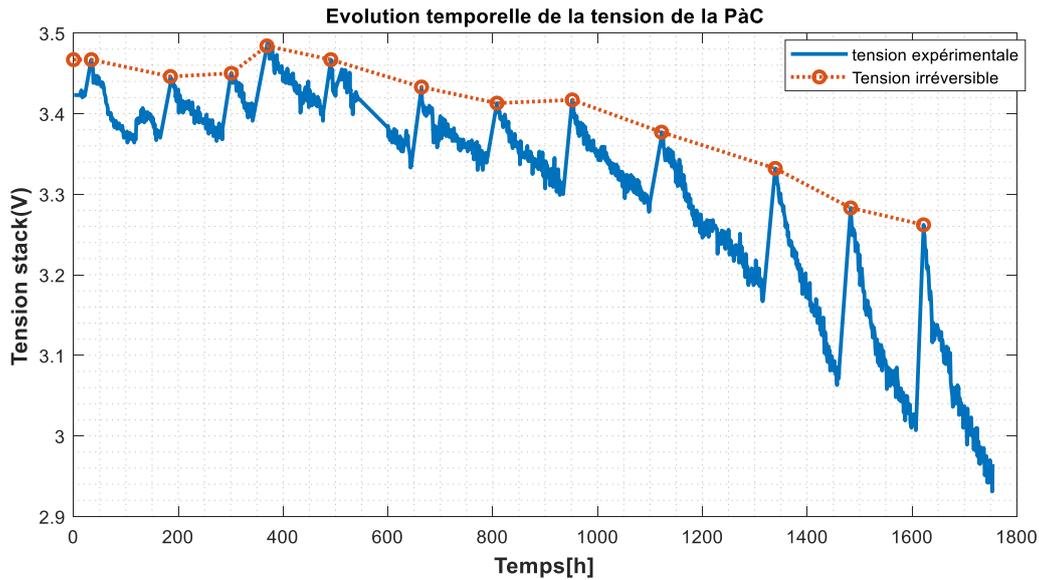


Figure 2-17 : Evolution de la tension mesurée d'un stack sous une charge constante

La Figure 2-17 montre l'évolution temporelle de deux tensions lorsque le stack est soumis à une densité de courant continue de $0,6\text{A/cm}^2$. La tension mesurée du stack est représentée en bleue, et l'évolution de la tension du stack à laquelle on a enlevé les pertes réversibles est représentée en rouge. Cette dernière représente donc le vieillissement réel du stack.

Les différentes courbes de polarisation sont présentées dans la Figure 2-18. On remarque une accélération de la vitesse de chute de tension, accélération encore plus forte lors des 4 dernières semaines d'essais (à partir de ~ 1100 heures d'essais).

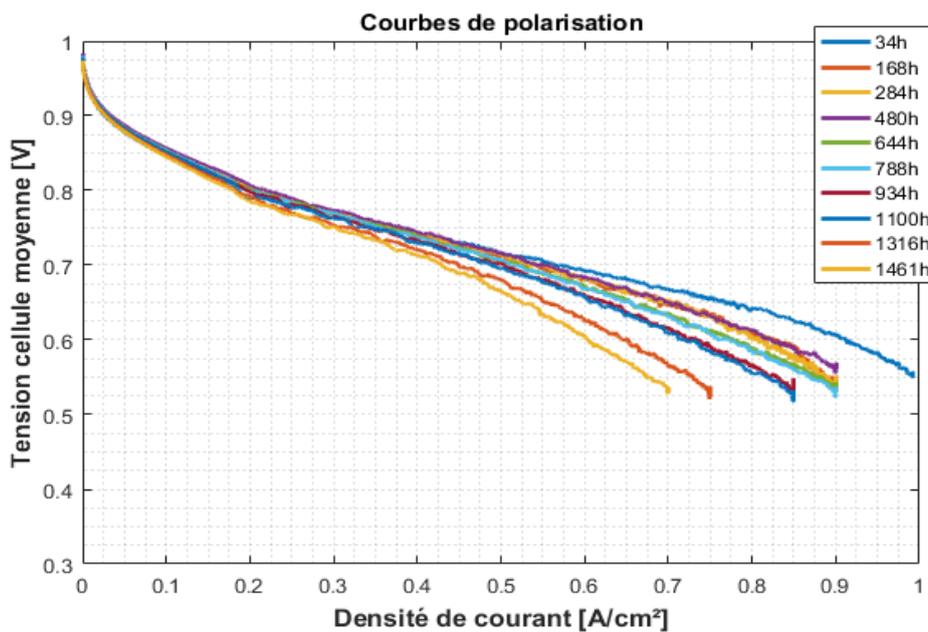


Figure 2-18 : courbes de polarisation réalisées à différents stades de vie de la PàC

Il est intéressant de remarquer que, selon les courbes de polarisation de la Figure 2-18, les chutes de tension se voient principalement dans la partie où les phénomènes de diffusion sont dominants. Les parties où les chutes ohmiques et par activation sont prépondérantes sont

également touchées, mais de moindre manière. Les chutes de tension augmentent également avec le vieillissement. Elles sont d'autant plus visibles à forte densité de courant. La Figure 2-19 montre l'écart des tensions cellules moyenne entre la première et la dernière courbe de polarisation réalisées en fonction de la densité de courant.

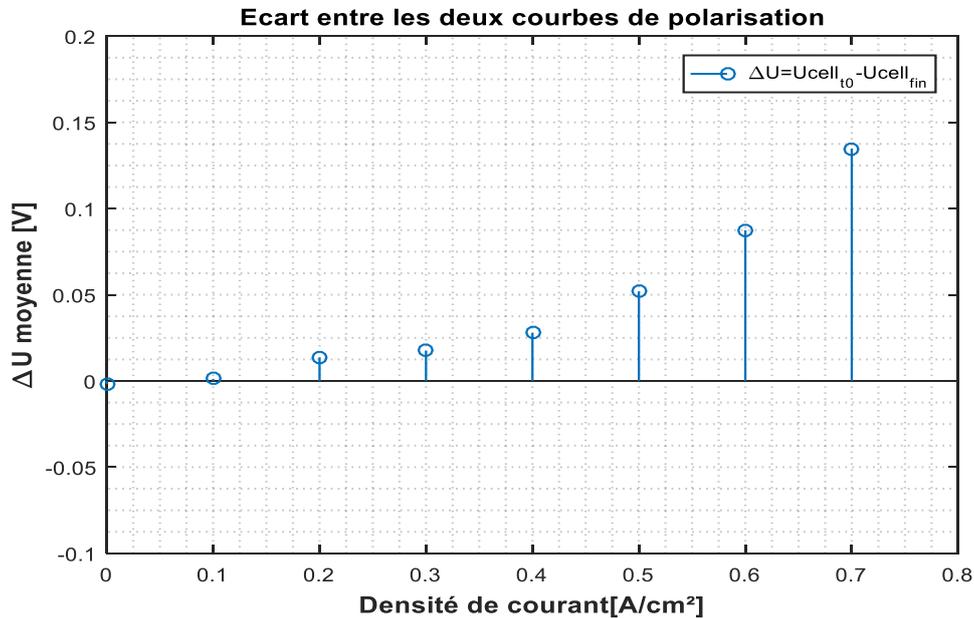


Figure 2-19 : Chute de tension cellule moyenne après 1461 h de fonctionnement

La Figure 2-20 reprend quant à elle les deux tensions décrites précédemment dans la Figure 2-17, auxquelles vient s'ajouter, en jaune, l'évolution des tensions mesurées à partir des courbes de polarisation pour la même valeur de densité de courant que le signal temporel en bleu ($j=0,6A/cm^2$).

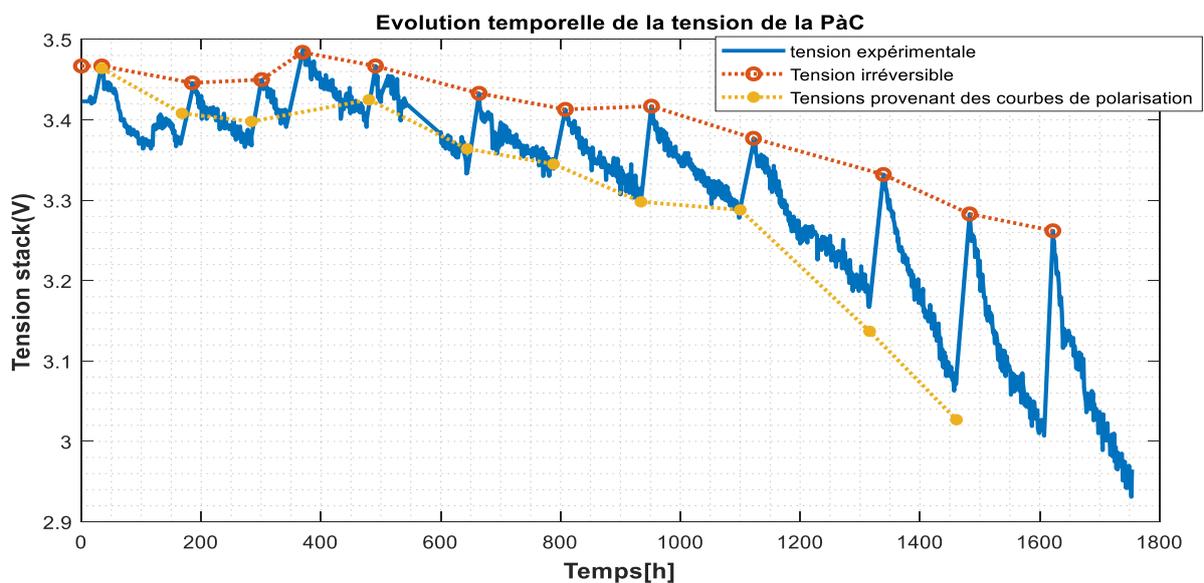


Figure 2-20 : Comparaison des tensions de PàC mesurées lors de l'essai de vieillissement et celles déterminées à partir des courbes de polarisation pour le même courant ($0,6A/cm^2$)

On remarque un décalage entre les tensions obtenues à partir des courbes de polarisation et le signal de tension rouge (sans les pertes réversibles). Cet écart est très certainement dû à la

réalisation des courbes de polarisation sans faire de purges au préalable. Ainsi, le protocole utilisé consistait à réaliser une courbe de polarisation partant des fortes densités de courant $j=1A/cm^2$, et de diminuer progressivement j jusqu'à atteindre $j=0A/cm^2$. La production d'eau n'étant pas évacuée par une purge avant la réalisation de la courbe de polarisation, à laquelle vient se cumuler la production d'eau à forte densité de courant au début de la courbe de polarisation, il en résulte donc une tension à $0,6A/cm^2$ plus faible, probablement à cause d'un phénomène de noyage.

Les données ainsi obtenues sont intéressantes, et permettront d'intégrer le vieillissement au modèle statique de la PEMFC décrit dans le chapitre suivant.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les campagnes expérimentales réalisées dans le cadre de cette thèse. Une campagne sur l'influence des conditions opératoires sur les performances de la PàC, et une autre campagne de vieillissement du stack. A ces deux campagnes s'ajoutent les données de vieillissement issues d'un précédent projet, réalisé au laboratoire. L'analyse de ces données est également proposée.

Les données relatives à l'influence des conditions opératoires sont utilisées pour réaliser une analyse de sensibilité paramétrique, afin de hiérarchiser l'impact des conditions opératoires sur les performances. Ces résultats ont également permis d'établir un tableau basé sur l'influence des paramètres étudiés. Ce tableau donne l'information des conditions opératoires sur lesquelles agir en fonction de la densité de courant et des valeurs actuelles des conditions opératoires. Dans le chapitre suivant, ces données permettront d'identifier et de valider les paramètres du modèle.

3 Chapitre 3 : Le pronostic avec un réseau de neurones à réservoir

3.1 Introduction

Afin de visualiser et de définir un contrôle résistant au vieillissement, un algorithme de pronostic de durée de vie de la PEMFC est utilisé. Cet algorithme donnera en sortie une indication sur la durée de vie résiduelle de notre PàC, et cette estimation de RUL servira d'entrée pour notre algorithme de contrôle. Cet algorithme de pronostic va être développé tout au long des études suivantes.

La structure de ce chapitre est définie de la manière suivante : un état de l'art des différents algorithmes de pronostic appliqués à la pile à combustible est dressé et le choix de l'approche utilisée est justifié. La première étude présentée dans ce chapitre consiste à comparer les performances obtenues par différents types de réseaux de neurones. Le problème étudié vise à réaliser une prédiction directe du comportement des tensions cellules d'une PEMFC. Cette étude permettra de fixer une architecture de réseau de neurones pour notre problématique de prédiction de la durée de vie résiduelle. L'architecture donnant les meilleurs résultats sera choisie pour les études suivantes. Une amélioration des performances, précision et robustesse (dispersion des erreurs) de l'algorithme de pronostic est également proposée. Enfin, deux solutions sont proposées et discutées pour la prédiction de la durée de vie résiduelle de la PàC sous un profil à charge dynamique sans connaissance a priori de celui-ci.

3.2 Pronostic appliqué à la pile à combustible

Différentes approches de pronostic ont été appliquées à la pile à combustible pour prédire sa durée de vie résiduelle (Morando., [83], Jouin [95], Bressel et al., [96]).

Dans le chapitre 1, plusieurs mécanismes de dégradation sont détaillés. Ces dégradations sont à l'origine de la détérioration des performances de la PàC, allant même jusqu'à lui être fatales. Par conséquent, dans la dernière décennie, le pronostic des piles à combustible est devenu naturellement une thématique de recherche majeure. De nos jours, cette thématique est encore en cours de développement : les différentes approches évoquées dans le chapitre 1 ont en effet été appliquées à la PàC au cours des dernières années. Les chercheurs se sont inspirés des méthodes appliquées à des systèmes complexes et les ont importées à la thématique de la pile à combustible. Dans notre travail, une liste des principales méthodes de pronostic appliquées à la pile à combustible est présentée dans les paragraphes suivants.

3.2.1 Pronostic basé modèle

Quelques travaux dans la littérature, Bressel et al., [96], Lee et al., [71], Lechartier et al., [97], et Zhang et al., [68], se sont basés sur l'exploitation de l'évolution des paramètres physiques de la PàC afin de déterminer sa durée de vie restante. Lee et al., [71] et Lechartier et al., [97] ont modélisé le circuit équivalent de la PàC en exploitant les spectroscopies d'impédances électrochimiques (EIS).

Les travaux présentés par Lee et al., [71] consistent à estimer la durée de vie restante d'une monocellule PEMFC HT en surveillant l'évolution temporelle de la constante de temps de la cathode (produit de la résistance de transfert de charge et de la capacité double couche). Pour ce faire, la première étape consiste à estimer la résistance de transfert de charge et la capacité électrique double couche de la cathode à partir des EIS réalisées toutes les 168 heures à différents niveaux de courants. Ces paramètres reflètent l'état de dégradation de la surface active de la cathode, comme indiqué également dans les travaux de Laffly et al., [98]. Par la suite, l'évolution temporelle de ces paramètres ainsi que la constante de temps de la cathode est modélisée. Le circuit équivalent utilisé pour l'identification des paramètres est présenté dans la Figure 3-1.

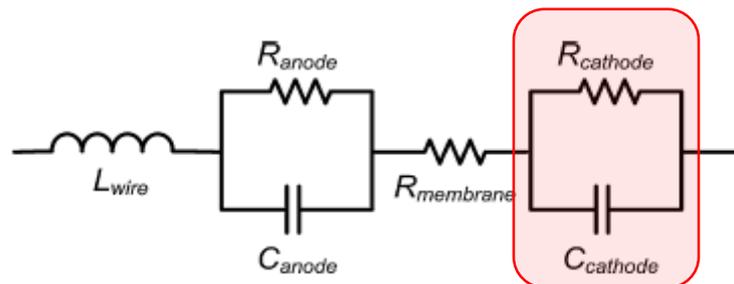


Figure 3-1 : Circuit équivalent d'une PàC

L'inverse de la constante de temps de la cathode est calculé pour plusieurs courants. Etant donné l'absence de données pour d'autres PàC, les auteurs font l'hypothèse d'utiliser les données obtenues à différents courants comme des données provenant d'autres PàC. La fin de vie de la PEMFC est atteinte quand l'inverse de la constante de temps de la cathode atteint 0. Ensuite la durée de vie restante L_{res} est donnée par l'Eq 3-1:

$$L_{res} = \frac{L_{av}}{p_k(t)} - t \quad \text{Eq 3-1}$$

avec L_{av} est la valeur moyenne des durées de vie estimées à différents courants et p_k le ratio entre la constante de temps de la PEMFC testée et la constante de temps calculée à partir du modèle développé dans [71]. La méthode proposée n'a pas été validée expérimentalement.

Lechartier et al., [97] ont proposé une combinaison d'un modèle statique et un modèle dynamique. Le modèle statique part d'un modèle basé sur la loi de Butler-Volmer utilisant les paramètres physiques des piles à combustible. Le modèle dynamique est quant à lui basé sur un circuit électrique équivalent. Cette combinaison de modèles permet d'intégrer l'évolution dynamique du vieillissement à des fins de pronostic.

Un filtre de Kalman étendu est utilisé par Bressel et al., [96] et [73] pour la prédiction de l'état de santé et la vitesse de dégradation de deux PàC. La première PàC de 5 cellules a été soumise à un profil à charge constante [96], et la deuxième de 8 cellules a été soumise à un profil à charge dynamique (cogénération) [73]. Pour cela, un modèle empirique de dégradation dont les paramètres ont été déterminés à partir des données expérimentales a été utilisé. Les auteurs considèrent que les paramètres les plus influencés par la dégradation de la PEMFC sont principalement le courant limite et la résistance ohmique estimés en utilisant un algorithme d'optimisation. La variation de ces deux paramètres a été exprimée en fonction d'un seul paramètre $\alpha(t)$, qui est l'indicateur de santé. Les auteurs soulignent la dépendance des résultats

de pronostic du paramétrage initial de l'algorithme (l'initialisation des paramètres). Le critère de fin de vie est défini selon les auteurs comme suit : la fin de vie de la PàC est estimée quand l'état de santé prédit atteint un seuil défini $\alpha_{\max}=10\%$ pour un profil à charge constante et 75% pour un profil de charge dynamique.

La prédiction de la RUL d'une PEMFC sous un profil de charge cyclique, en utilisant un filtre de Kalman, est proposée dans Zhang et al., [68]. Un modèle physique simplifié de premier ordre du vieillissement du catalyseur a été développé. Ce modèle permet d'établir un lien entre les conditions de fonctionnement (la température) et la dégradation de la surface électrochimique. L'évolution de la surface active a été considérée comme un indicateur de dégradation. La fin de vie de la PàC correspond à un pourcentage de perte de la surface active (~50% de la surface active à $t=0$). Les résultats de simulation de l'estimation de la RUL obtenus sont satisfaisants, cependant la diminution de la surface active n'est pas le seul indicateur de dégradation de la pile et le fait de ne surveiller que ce paramètre peut induire le pronostic en erreur.

3.2.2 Pronostic hybride

L'utilisation des filtres particulaire pour des fins de pronostic de PEMFC a eu un certain succès avec des résultats probants Jouin et al., [99] et [100], Kimotho et al., [101], Jha et al., [102] et Zhou et al., [103]. Jouin et al., [99] les ont utilisés pour effectuer le pronostic de la pile à combustible. Trois modèles empiriques d'évolution de la tension y sont comparés : un modèle linéaire, un modèle log-linéaire et un modèle exponentiel. Les paramètres des modèles sont estimés grâce au filtre particulaire. Une partie des données a été utilisée pour l'entraînement du filtre, ses paramètres sont choisis en faisant une analyse de sensibilité et les initialisations des particules suivent une distribution uniforme. Cette méthode a été appliquée à 2 stacks de 5 cellules soumis à un profil à charge constante. Les auteurs affirment que les résultats sont meilleurs en utilisant le modèle log-linéaire. Cependant, les incertitudes et la dispersion des prédictions ne sont pas négligeables [99]. De plus, le modèle ne prend pas en compte les variations de la charge et des conditions de fonctionnement. Ainsi, un quatrième modèle physique de vieillissement décrivant les dégradations de la PEMFC et ayant la capacité de gérer des profils de mission variables a été développé [100]. Les auteurs soulignent l'importance de l'initialisation des paramètres du filtre particulaire pour avoir de bons résultats de prédiction et la nécessité d'avoir des données pour choisir les paramètres initiaux. Le choix des paramètres initiaux, notamment le nombre de particules, leur distribution initiale ainsi que les paramètres du modèle, sont primordiaux pour assurer la convergence du filtre vers l'état réel. Pour évaluer l'effet de l'initialisation des paramètres sur la performance du filtre particulaire, deux filtres particuliers ont été comparés dans les travaux de Baraldi et al., [104]. La valeur exacte des paramètres est utilisée pour le premier tandis que pour le second, seule une distribution est donnée. Le second test correspond à l'introduction de l'incertitude sur le modèle. Les résultats sont meilleurs dans le premier cas, avec des prédictions plus précises.

Les auteurs dans Kimotho et al., [101] ont également utilisé des filtres particuliers pour le pronostic de la PàC, ce qui leur a permis de remporter le challenge de IEEE 2014 PHM [105]. Les mêmes modèles d'évolution de la tension, proposés dans [95], ont été testés en plus de deux autres (un modèle polynomial et un autre logarithmique). Mais la particularité de ces travaux consiste à prendre en compte la récupération des performances de la pile après une

caractérisation en introduisant un facteur de rajeunissement, permettant ainsi d'adapter de manière plus efficace les paramètres du modèle de vieillissement pour suivre l'évolution de la dégradation. L'intégration du rajeunissement dans la prédiction a amélioré les résultats de prédiction et la majorité des erreurs calculées sont inférieures à 5%. Cependant, cette méthode nécessite la connaissance a priori de la périodicité des caractérisations.

Un graphe de liaison (ou boundgraph) a été présenté dans les travaux de Jha et al., [102] pour modéliser la dégradation de la PàC. Seuls le courant limite et la résistance ohmique ont été retenus pour présenter le vieillissement de la PàC. Le modèle obtenu ainsi que les données expérimentales sont les mêmes que ceux utilisés dans les travaux de Bressel et al., [96] et [73]. Le même indicateur de santé $\alpha(t)$ a été également choisi et son estimation a été obtenue sous forme d'une densité de probabilité en utilisant des filtres particulaires. La méthode a été validée par simulation sur des données provenant de deux essais de dégradations (charge constante et charge variable: cogénération). Les résultats obtenus ont été comparés aux travaux de Bressel et al., [96]. Les auteurs confirment que les résultats obtenus en utilisant les filtres particulaires sont meilleurs en terme de précision, cependant ils sont plus coûteux en temps de calcul.

Dans Robin et al., [76], les auteurs ont également proposé deux modèles couplés pour le vieillissement de la PEMFC. Le couplage des deux modèles sert à étudier les interactions entre le système Pile à combustible (PàC+auxiliaires) et la PàC seule. Le premier modèle est physique multi-échelle (couplage des phénomènes se produisant aux échelles nano et micro) décrivant le fonctionnement ainsi que quelques mécanismes de dégradations : la dissolution du platine, la corrosion du carbone et la dégradation de la membrane d'une cellule de PEMFC. Cependant, un seul mécanisme de dégradation a été étudié dans ces travaux, il s'agit de la réduction de la surface de platine à la cathode suite à l'oxydation et la dissolution du Pt. Deux approches différentes sont couplées pour identifier le modèle de dégradation de la PàC, l'une basée sur des équations physiques de l'électrochimie et l'autre sur des lois semi-empiriques. Le deuxième modèle décrit le fonctionnement du système complet PàC. L'influence des conditions de fonctionnement de la pile (la température, les stœchiométries cathodique et anodique, le courant de charge, la pression et l'humidité relative) sur sa durée de vie est également présentée et une comparaison des performances pour deux modes opératoires différents (charge constante et charge cyclique) est proposée. La fin de vie de la PEMFC correspond à une perte de 20% de la surface de l'électrode. Ce choix est motivé par les exigences du secteur automobile (quand la surface de l'électrode est inférieure à 80% de la surface initiale, le potentiel d'une cellule de 0,55V ne peut plus être atteint pour des densités de courant supérieure à 0,7A/cm²).

Plus récemment, dans les travaux de Zhou et al., [103], une approche de pronostic hybride a été développée. Elle consiste à fusionner un outil de pronostic basé modèle (un modèle empirique de dégradation de la tension d'une PàC et des filtres particulaires), une approche basée donnée (réseau de neurones non linéaire autorégressif NARNN) et les techniques de fenêtres glissantes. Les auteurs de cet article soulignent l'importance de trouver un compromis entre une bonne précision et un temps de prédiction relativement long, surtout pour les méthodes basées données (l'erreur de prédiction augmente en fonction de l'horizon de prédiction). L'approche proposée a été validée sur 3 stacks différents fonctionnant sous différents profils de vieillissement. Les résultats ont été également comparés aux résultats d'un modèle autorégressif intégré et moyenne mobile (ARIMA) [106].

3.2.3 Pronostic basé données

La transformation en ondelette a été utilisée dans Ibrahim et al., [106] pour décomposer le profil de puissance de la PEMFC et les prédictions sont faites grâce à un modèle autorégressif intégré et moyenne mobile (ARIMA) et des régressions polynomiales. Ces travaux ont été validés en utilisant des données provenant de deux essais de vieillissement de 1000 h (le 1^{er} pour un profil de charge dynamique et le 2nd correspond à une charge stationnaire).

Pour traduire l'état futur du système, les outils issus de l'intelligence artificielle sont très utilisés. L'une des techniques les plus utilisées est le machine learning Morando et al., [83], Zhou et al., [103], Onanena et al., [107], Silva et al., [108], Wu et al., [109], Javed et al., [110]. Onanena et al., [107] ont proposé une approche basée sur la reconnaissance de formes (a pattern-recognition-based approach) pour estimer la durée de vie restante de la pile à combustible. Des caractérisations dynamiques (spectroscopie d'impédance) ont été utilisées dans un premier temps puis des caractérisations statiques (courbes de polarisation) et dynamiques de la PàC ont été exploitées pour estimer des paramètres de la pile permettant d'avoir une idée sur l'évolution de son état. Parmi les 29 paramètres estimés, 24 ont été sélectionnés pour prédire la durée de vie de la pile à combustible à l'aide d'une régression linéaire. Cette méthode a été validée sur 2 PEMFC différentes pour tester la reproductibilité.

Un modèle de prédiction des performances de la PEMFC utilisant une technique d'apprentissage supervisé, la machine à vecteur de pertinence (RVM), a été proposée dans Wu et al., [109]. Les données expérimentales de vieillissement ont été utilisées pour construire un RVM basé sur les signaux de tension d'une PEMFC. Ce modèle a ensuite été confronté aux données de dégradation de deux essais expérimentaux d'une pile à combustible de 1,2 kW. Les résultats obtenus ont par la suite été comparés à une machine à vecteurs supports classique (SVM). RVM et SVM sont des approches basées données reposant sur la notion de fonctions noyaux. SVM est utilisée principalement pour des problèmes de classification et de régression non linéaire. Bien que peu de différences entre ces deux modèles aient été observées, de meilleures prévisions ont été réalisées en utilisant un modèle RVM modifié par rapport au SVM classiques, en particulier dans le cas d'un nombre de données limité pour la prédiction.

L'algorithme SW-ELM (Summation Wavelet-Extreme Learning Machine) a été proposé par les auteurs dans Javed et al., [110]. ELM est un algorithme d'apprentissage populaire pour les réseaux de neurones à une seule couche cachée SLFN. SW-ELM est une version améliorée de ELM. C'est la combinaison entre les réseaux de neurones et la théorie des ondelettes. Cet algorithme utilise également la chute de tension de la PEMFC comme indicateur de santé en supposant que le processus de vieillissement est irréversible. L'algorithme a été validé en utilisant les données du défi PHM 2014 [105]. Une performance satisfaisante a été observée. Cette approche a été confrontée à deux autres algorithmes de pronostic, à savoir les Extreme Learning Machine (ELM) et les Leaky-Echo State Network (Leaky-ESN). Les algorithmes de pronostic ont été exécutés autour de la période de demie-vie de deux PEMFC d'une durée de vie de 1150 et de 1750 heures sous un profil de charge constante. Cependant, selon les auteurs, les prédictions de l'algorithme SW-ELM étaient plus proches de la valeur réelle que les prévisions des ELM et des Leaky-ESN. Les auteurs ont également utilisé l'algorithme de pronostic développé pour prédire la tension d'un stack sous un profil de charge variable

(cogénération) [111]. Les résultats de prédictions sont encourageants, cependant le profil de charge est une entrée de l’algorithme de pronostic (il est supposé être connu à l’avance).

Silva et al., [112] ont proposé une méthode basée sur l’utilisation d’un système d’inférence flou qui utilise un réseau de neurones acyclique appelé ANFIS (Adaptive Neuro-Fuzzy Inference Systems), pour prédire la variation de la tension des PàCs. Les ANFIS ont déjà été utilisés par Fennie et al., [113] pour le diagnostic des PàCs ainsi que la prédiction de courbes de polarisation dans les travaux de Vural et al., [114]. Les performances de cette approche dépendent fortement de la quantité de données ainsi que leur qualité.

Enfin, dans les travaux de Morando et al., [83], les auteurs ont utilisé le Réservoir Computing (RC) plus précisément les Echo State Network (ESN) afin de prédire le comportement d’une PEMFC et estimer sa durée de vie. Malgré un paramétrage de l’outil plus complexe, les résultats obtenus sont satisfaisants, avec une erreur inférieure à 10% pour une évaluation du comportement des tensions cellules, avec un horizon de prédiction de 1400 heures.

3.3 Choix de la méthode de pronostic pour les PEMFC (Contraintes liées à notre système)

L’utilisation d’une approche analytique pour modéliser une pile à combustible PEM n’est pas une tâche aisée. La PàC est un système multi-physique et multi-échelles avec des phénomènes couplés ; les modèles analytiques sont basés sur la connaissance profonde des phénomènes physico-chimiques et dépendent généralement de beaucoup de paramètres. De plus, la totalité des phénomènes de dégradation qui apparaissent dans les PEMFC ne sont pas encore connus, ce qui rend la création d’un modèle complet de dégradation de la pile à combustible particulièrement délicat. D’ailleurs les travaux décrits précédemment ne s’intéressent qu’à quelques dégradations seulement.

Cependant, les signaux générés par les PàC sont des signaux riches en informations et leur traitement pourrait nous permettre de comprendre les phénomènes de dégradations présents. En effet plusieurs techniques sont utilisées pour acquérir les données de la PEMFC et ainsi avoir une idée sur son état de santé en se basant sur le traitement de ces informations. Une liste des principales techniques de mesures de paramètres est fournie dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3-1 : Paramètres mesurables dans la pile à combustible

Techniques	Paramètre/signal mesuré/défaut
Courbe de polarisation	L’évolution de la tension de la PEMFC en fonction du courant.
Spectroscopie d’impédance électrochimique SIE	Résistance ohmique, capacité de double couche, résistance liée au transport de charges, (empoisonnement-vieillessement-noyage-assèchement...)
Voltamétrie cyclique Taniguchi et al., [115], Ramani et al., [116] et Mohtadi et al., [117]	Surfaces actives de platine développée au sein des électrodes

Echelon/ Interruption de courant [116], Fischer et al.,[118] et Mennola et al., [119]	Conductivité/résistance de l'assemblage membrane électrodes (mesure de la chute ohmique)
Voie magnétique Rallières et al.,[120]	Cartographie des densités de courant
L'émission acoustique+ SIE Ny et al., [121] et Legros et al., [122]	L'hydrophobie de la membrane (en particulier l'assèchement)

Cependant ces techniques ne peuvent pas toutes être utilisées dans une application réelle, donc notre choix devrait respecter la facilité et le coût de mise en œuvre des instruments de mesure. Dans nos travaux, le choix a porté sur l'exploitation de la tension de la PàC afin de déterminer sa RUL, c'est pourquoi nous explorons dans la suite les approches basées données, en particulier les réseaux de neurones, outil ayant déjà fait ses preuves dans ce domaine.

3.4 Utilisation des réseaux de neurones pour le pronostic

3.4.1 Brève présentation des réseaux de neurones artificiels

Un réseau de neurones artificiel (ANN) est l'association d'unités de traitement de l'information appelées neurones formels. La conception du réseau de neurones est inspirée du fonctionnement des neurones biologiques [123]. Un modèle simplifié d'un neurone artificiel est représenté dans la Figure 3-2.

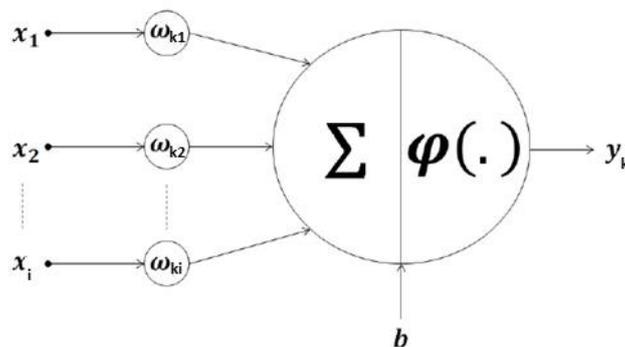


Figure 3-2 : structure d'un neurone formel

Un neurone formel est composé selon Haykin et al., [124]:

- d'un set de poids synaptiques ω_{ki} , permettant de pondérer les entrées en fonction de leur importance dans la modélisation de la sortie y_k , avec k désigne le neurone en question et i l'entrée correspondante,
- d'un opérateur somme, afin d'additionner les entrées pondérées ($\omega_{ki} \cdot x_i$),
- d'une fonction d'activation $\phi(.)$, qui va définir la sortie que va prendre ce neurone en fonction de la somme pondérée de ses entrées. $\phi(.)$ pourrait être la fonction sigmoïde, la tangente hyperbolique, une fonction linéaire, la fonction Heaviside, ReLU (REctified Linear Unit),

- et d'un biais b ayant pour objectif d'augmenter ou de diminuer (selon le signe du biais) l'entrée de la fonction d'activation.

La sortie d'un neurone k s'obtient donc par l'Eq 3-2:

$$y_k = \phi\left(\sum_{j=1}^i \omega_{kj} \cdot x_j + b\right) \quad \text{Eq 3-2}$$

Cette équation montre qu'un neurone unique est une unité de traitement relativement simple. L'addition de plusieurs unités comme celle-ci donne un réseau de neurones. Dans un réseau de neurones classique de type perceptron multi-couches, les neurones agissent de concert dans des couches telles que montrées dans la Figure 3-3. Dans la Figure 3-3, nous avons un ensemble d'entrées (le vecteur d'entrée, (x_1, \dots, x_i)) entrant dans le réseau du côté gauche et se propageant à travers le réseau via les poids jusqu'à ce que l'activation atteigne la couche de sortie. La couche intermédiaire est appelée couche cachée, car elle est invisible depuis l'extérieur du réseau.

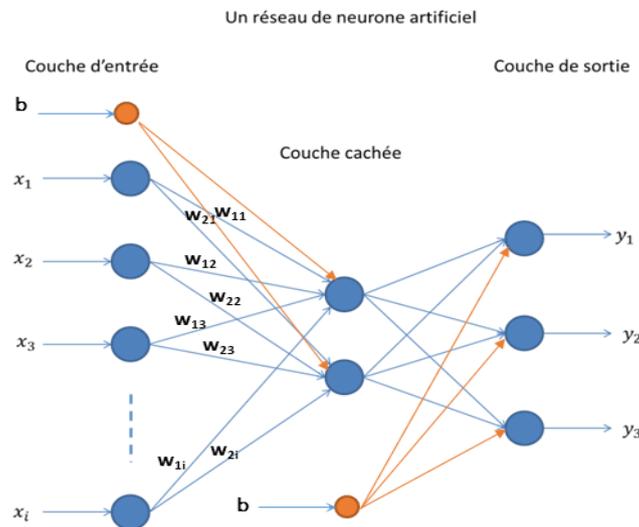


Figure 3-3 : Exemple d'un réseau de neurones artificiels avec une couche cachée (perceptron)

L'idée est d'optimiser les valeurs des ω_{ki} et de b afin de réduire l'erreur entre la sortie réelle du réseau de neurones y_k et la valeur de sortie attendue, généralement appelée y_{target} . Cela se fait lors de la phase d'apprentissage. Les données d'entrée sont propagées à travers le réseau afin d'obtenir les valeurs de sorties estimées. Une comparaison est alors réalisée entre la réponse que le réseau a estimée avec les valeurs cibles. Tant que les estimations ne sont pas en accord avec le signal cible, les poids sont ajustés pour converger vers de bonnes estimations.

Plusieurs architectures de réseaux de neurones ayant des propriétés différentes ont été développées depuis leur apparition en 1943 [123].

3.4.2 Les principales architectures de réseau de neurones

Quelques architectures de réseaux de neurones sont présentées dans cette partie. Elles peuvent être classées selon:

- la manière dont le réseau est organisé: la structure (en couches, réservoir...), le niveau de complexité (le nombre de neurones, la présence ou non de boucles rétroactives (récurrent ou acyclique)...),
- le type de neurones (les fonctions de combinaison et d'activation),
- et le type d'apprentissage.

3.4.2.1 Perceptron multi-couches

Le perceptron est un réseau de neurones acyclique (Feed-Forward Neural Network) composé de couches successives. Une couche d'entrée permettant la lecture des signaux entrant, des couches intermédiaires, dites cachées, connectées entre elles, assurant la propagation de l'information et une couche de sortie fournissant la sortie du système. Le perceptron multi couches est une évolution du perceptron monocouche développé par Rosenblatt [125]. Il a permis de résoudre le problème d'apprentissage des fonctions non linéaires complexes grâce à la technique de rétro-propagation du gradient des erreurs. Ce type d'ANN est souvent utilisé pour des problèmes de classification.

3.4.2.2 ANN cascade

Les réseaux de neurones en cascade sont similaires aux réseaux de neurones Feedforward, mais incluent une connexion directe de la couche d'entrée à la couche de sortie [126]. De plus, l'algorithme d'apprentissage inclut la capacité d'adapter le nombre de couches cachées et le nombre de neurones dans chacune d'elles.

3.4.2.3 ANFIS

ANFIS (Adaptive network-based Fuzzy Logic Inference System) est un système d'inférence flou qui utilise un réseau de neurones acyclique à 5 couches. Il a été introduit par Jang et al [127]. Chaque couche du réseau de neurone est considérée comme un composant d'un système d'inférence flou. Les paramètres d'ANFIS sont optimisés en utilisant les algorithmes d'apprentissage d'un réseau de neurone artificiel : soit un algorithme de rétropropagation du gradient seul ou combiné à la méthode des moindres carrés. La capacité d'apprentissage d'un ANN est exploitée pour définir les règles et les fonctions d'appartenance du système d'inférence flou.

3.4.2.4 Réseaux de neurones récurrents RNN

Un réseau de neurones récurrent, comme son nom l'indique, est un réseau de neurones qui présente des connexions récurrentes, capables de conserver des informations en mémoire. Les neurones sont interconnectés et interagissent non-linéairement pour permettre à l'information de se propager dans les deux sens via le réseau. La particularité des RNN comparé aux réseaux de neurones Feedforward est l'existence de cycles. Ceci permet au RNN de prendre en compte les dépendances temporelles et par la suite traiter des données séquentielles. Néanmoins, cet outil n'est pas adapté aux applications à longs écarts temporels, ces modèles ne prenant en compte que des dépendances à court terme. De plus, les auteurs dans Lukoševičius et al., [128] soulignent que l'entraînement des RNN est difficile, coûteux en temps de calcul et faisable seulement pour des réseaux relativement petits.

3.4.2.5 *Reservoir Computing*

Le Reservoir computing (RC) est une évolution des réseaux neuronaux classiques, par son architecture et par sa méthodologie d'entraînement. Ce paradigme, apparu au début des années 2000, a permis de résoudre le problème de l'entraînement des réseaux de neurones récurrents RNN. Le RC possède la particularité de remplacer les couches cachées d'un réseau de neurones par un réservoir. Le principe selon Jaeger et al., [129] consiste à générer un réservoir aléatoirement, et seuls les poids de sortie sont optimisés par une régression linéaire, ce qui donne l'intérêt majeur du RC : l'algorithme d'apprentissage est très peu coûteux en ressources. Ce gain de ressources permet en un temps raisonnable de créer des réservoirs avec un nombre de neurones conséquent, permettant une décomposition plus fine d'un problème non linéaire en une multitude plus importante de problèmes linéaires. Cela donne le second intérêt majeur du RC, qui est une précision accrue comparée aux réseaux de neurones classiques. Néanmoins, la réduction du temps de calcul et l'augmentation de la précision se font au prix de la complexité du paramétrage de l'outil. Ce paramétrage sera détaillé dans le paragraphe 3.6.2.

Le terme Réservoir Computing comprend principalement les Echo State Network (ESN) et les Liquid State Machines (LSM), ces deux outils ayant été développés indépendamment à la même époque. La première méthode, les ESN, a été proposée par Herbert Jaeger en 2001 [129], tandis que la seconde, les LSM, a été proposée par Wolfgang Maass en 2002 [130].

Les ESNs utilisent généralement des neurones ayant une sigmoïde pour fonction d'activation, tandis que les LSM utilisent des « spiking neurons ». Lorsqu'un « spiking neuron » est soumis à des sollicitations d'entrée, un potentiel, appelé « potentiel membranaire », va évoluer progressivement et de manière relativement linéaire par rapport à l'excitation des entrées, jusqu'à un certain seuil au-delà duquel l'activation du neurone va se réaliser. La description de ce type de neurones existe depuis 1952 et a valu à ses créateurs, A. Hodgkin et A. Huxley, un prix Nobel en 1963. Malgré l'intérêt de la méthode, les critiques les plus courantes portées au modèle de Hodgkin-Huxley concernent la complexité et la lourdeur de manipulation de ces neurones [128]. Par conséquent, les LSM sont difficiles à implanter, à configurer, et généralement plus coûteux numériquement que les ESN. Ainsi, ils sont moins utilisés dans les applications d'ingénierie. Ils ont été développés à l'origine pour l'interprétation du codage neuronal, fournir un cadre général pour effectuer des calculs en temps réel dans des microcircuits neuronaux et apporter des solutions aux problèmes en neurotechnologie [131]. Tandis que les ESN sont à la base des algorithmes de machine learning très efficaces pour des tâches de classification et de prédiction de séries temporelles.

Par la suite, une évolution des ESN a été proposée. L'idée est d'optimiser les poids de la matrice de sortie à l'aide d'un algorithme plus complexe que la régression linéaire : le BPDC, pour Back Propagation DeCorrelation. Le BPDC est un algorithme d'entraînement dérivé mathématiquement de l'optimisation des poids des RNN en utilisant la rétro propagation de l'erreur. Cet algorithme est utilisé pour entraîner les poids de la matrice de sortie seulement [128]. Le BPDC présente comme avantage principal un apprentissage plus rapide que les méthodes d'optimisation des poids traditionnelles. Ces méthodes, dérivées des algorithmes Newtonniens, sont très coûteuses en temps de calcul étant donné que les matrices Jacobienne et Hessienne doivent y être soit calculées, soit estimées. L'utilisation du BPDC présente

quelques inconvénients : l'oubli rapide des données précédentes, l'influence forte des données récentes et un temps de calcul plus important qu'un ESN classique. Ainsi parmi les méthodes du RC présentées précédemment, seul l'ESN sera étudié, ce dernier étant le plus adapté à notre application (prédiction d'une série temporelle à dynamique lente : prédiction du vieillissement d'une PEMFC).

Les différentes structures de réseaux de neurones artificiels sont comparées dans la partie suivante. Le résultat de cette étude comparative permettra de fixer un choix d'architecture, qui fera l'objet de développements en vue de l'incorporer dans la stratégie de contrôle.

3.5 Choix de l'architecture du réseau de neurones

3.5.1 Principe de l'étude

La première étude porte, comme précisé plus haut, sur le choix de l'outil neuronal qui va être ensuite utilisé pour le pronostic de la PEMFC. L'application visée ici est la **prédiction directe** de la puissance d'une PEMFC à plusieurs horizons de prédiction h . L'horizon de prédiction est l'intervalle de temps pendant lequel on souhaite prédire le signal de sortie (la puissance ou la tension dans notre application). Etant donné que les données expérimentales utilisées sont réalisées à courant constant, on pourrait prédire la tension à la place de la puissance comme illustré dans la Figure 3-4. Les horizons de prédiction testés sont 1h, 5h, 10h et 24h. Afin de déterminer la précision de chaque algorithme de prédiction de la tension, les valeurs de l'erreur moyenne en pourcent (MAPE) sont calculées. L'erreur MAPE est obtenue par l'Eq 3-3.

$$MAPE = \frac{100}{n} \cdot \sum \left| \frac{(réel - estimé)}{réel} \right| \quad \text{Eq 3-3}$$

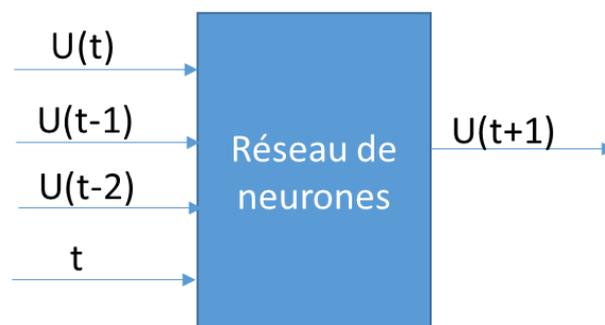


Figure 3-4 : Prédiction directe de la tension pour un horizon de prédiction de 1 heure

Les réseaux de neurones comparés sont ceux préalablement décrits dans le paragraphe 3.4.2, à savoir :

- Les réseaux feed-forward (Perceptron multi couches).
- Les réseaux de neurones en cascade.
- Les réseaux neuro-flous (ANFIS).
- Les réseaux de neurones récurrents (RNN).
- Les réseaux de neurones à réservoir (ESN).

3.5.2 Données utilisées

Les données utilisées pour comparer entre les différents réseaux neuronaux cités dans le paragraphe précédent proviennent des essais réalisés dans le cadre du projet Région PHM [83], [84]. Ces données correspondent à un profil de courant de charge constant, à une densité de courant de 0,6A/cm². Ces données ont été présentées au chapitre 2.

3.5.3 Résultats

La Figure 3-5 représente une boîte à moustaches, permettant de visualiser la répartition des résultats de simulation obtenus via les différentes architectures proposées dans l'étude. Les algorithmes proviennent des toolbox Neural Network et Anfis de Matlab®, ainsi que de notre programme d'ESN. Une boîte à moustache permet de visualiser directement les caractéristiques statistiques de chaque série. En lisant du bas vers le haut, Le rectangle présente le 1^{er} et le 3^{ème} quartile, le trait à l'intérieur du rectangle présente la médiane, les segments à l'extrémité présentent respectivement le minimum et le maximum et les croix rouges sont des points aberrants. Une série représente 100 valeurs d'erreurs MAPE, correspondant à la prédiction de la tension, collectées pour chaque algorithme. La boîte à moustache suivante représente les résultats obtenus pour un horizon de prédiction de 24 heures. Pour h=1, 5 et 10 h, l'écart entre les résultats des différents réseaux de neurones testés n'est pas significatif.

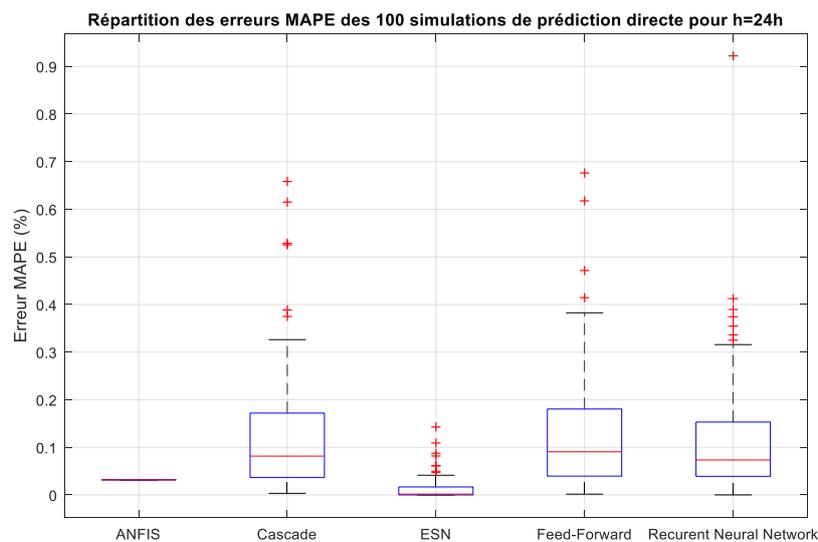


Figure 3-5 : Répartition des erreurs de prédiction de la tension obtenues pour un horizon de prédiction de 24 heures

Les caractéristiques statistiques obtenues sur l'erreur de prédiction de la tension par les ESN sont les suivantes :

- Valeur minimum : 0%.
- Moyenne : 0,013%
- Médiane : 0,001%
- Valeur maximum : 0,04%
- Ecart type : 0,024%

Les résultats obtenus par les ESN sont très encourageants et prometteurs. C'est l'algorithme donnant les résultats les plus précis pour une prédiction directe. Un exemple de résultat de prédiction est montré en Figure 3-6.

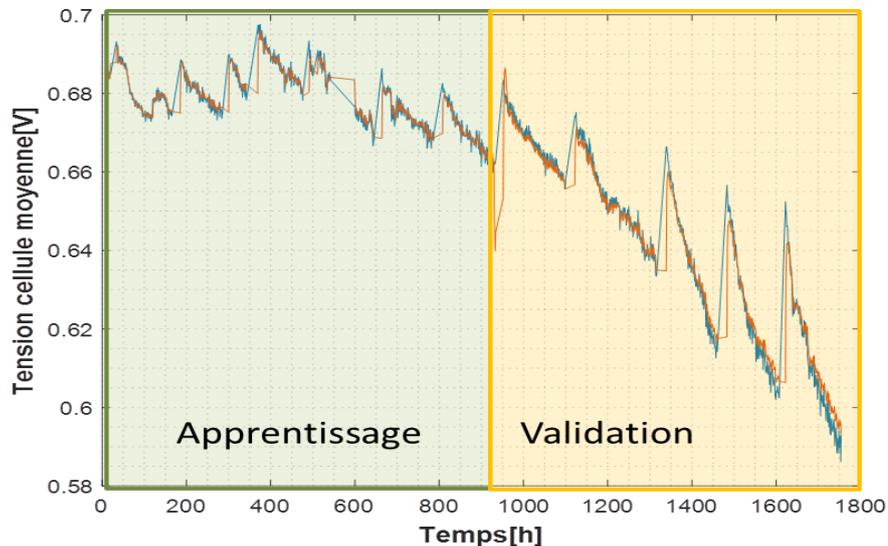


Figure 3-6 : Exemple de résultats de prédiction de tension obtenus pour un horizon de prédiction de 1 heure par les ESN

Pour réaliser une prédiction à long terme il faut réaliser une structure itérative, qui est faite à partir d'une structure directe. En théorie, les réseaux de neurones classiques sont capables d'approcher n'importe quelle fonction dynamique, mais certaines difficultés pratiques limitent leur utilisation. Il en résulte les principaux inconvénients des réseaux de neurones artificiels ANN, qui sont :

- (1) La définition de la topologie, incluant le nombre de neurones dans les couches cachées, dans la couche d'entrée et dans la couche de sortie.
- (2) Tous les poids de l'ANN doivent être optimisés.
- (3) L'utilisation d'algorithmes d'optimisation, dérivés des méthodes Newtoniennes, pouvant mener à un optimum local, et non global.

Ainsi, suite à cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'utilisation des ESN dans le pronostic des systèmes. Dans le cas de la pile à combustible de type PEMFC, des résultats satisfaisants ont été présentés par Morando [83] dans ses travaux de thèse. Ceci confirme la possibilité d'utiliser les ESNs pour estimer la durée de vie résiduelle d'un système multi-physique, multi-échelle et couplé qu'est la PEMFC.

3.6 Les ESN

3.6.1 Généralités

Selon Herbert Jaeger [129], un ESN peut être divisé en trois entités majeures : la première est la couche d'entrée, où les neurones reçoivent l'information provenant des entrées. La seconde entité est le réservoir de neurones. Ce réservoir récurrent permet une propagation des informations issues de la couche d'entrée dans un espace à dimension plus large, permettant

ainsi une séparation des données plus efficace. Différentes topologies de réservoirs ont été proposées dans la littérature, elles ont été comparées dans les travaux de Liebald et al., [132]. Les auteurs confirment que les topologies comparées ne donnent pas de meilleures performances que le réservoir créé aléatoirement. Enfin, les sorties du réservoir passent ensuite par la couche de sortie, autrement appelée matrice de lecture, qui permet de relier les informations issues du réservoir aux sorties de l'ESN. La structure d'un ESN est décrite par la Figure 3-7.

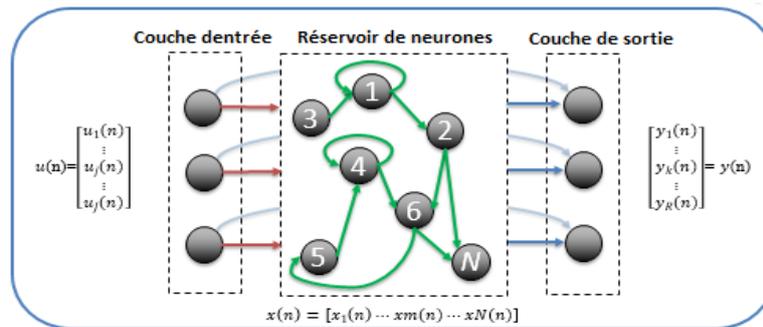


Figure 3-7 : Structure d'un ESN [129]

3.6.2 Paramètres des ESN

Selon Jaeger [129], les paramètres globaux qui définissent le réservoir sont : le nombre de neurones dans le réservoir N_{res} , le pourcentage des poids non nuls c (la connectivité), le rayonnement spectral ρ , la mise à l'échelle de la matrice de poids d'entrée W_{in} et le taux de fuite α (pour les neurones « leaky integrator ») que nous allons détailler.

3.6.2.1 Le nombre de neurones du réservoir N_{res}

Ce paramètre correspond au nombre de neurones dans le réservoir. Il représente l'un des paramètres les plus importants de l'ESN. Selon Jaeger [129], il pourrait aller d'une dizaine à des milliers de neurones, afin d'avoir une meilleure performance, tout en faisant attention aux phénomènes de sur-apprentissage. La possibilité d'aller jusqu'à 10^4 neurones [133] s'explique par un temps de calcul pour l'entraînement et l'exécution des ESNs peu coûteux comparé à celui d'autres approches. En effet, plus les informations issues des entrées sont propagées dans un espace important, plus on a de chances de trouver une combinaison linéaire des signaux pour obtenir une erreur faible et ainsi trouver une valeur de sortie plus proche de y_{target} lors de l'apprentissage. Cependant plus la taille du réservoir est grande plus le temps de calcul est important.

3.6.2.2 La connectivité

La connectivité présente le pourcentage de poids non nuls dans la matrice du réservoir. Dans la littérature, il est recommandé d'utiliser des matrices creuses de façon à avoir une faible connectivité inférieure à 20 % [129]. La matrice du réservoir w_{res} est, en général, creuse et est générée suivant une distribution uniforme symétrique centrée autour de zéro. Les distributions les plus populaires sont la distribution Gaussienne et la distribution Uniforme, et toutes les deux donnent des performances similaires [134].

3.6.2.3 Le rayonnement spectral

Les études de sensibilité paramétrique des ESN faites par les auteurs dans [92] affirment que le rayonnement spectral est l'un des paramètres les plus influents sur les performances de l'ESN. Ce paramètre correspond à la valeur propre maximale de la matrice réservoir. Lors de la création d'une matrice réservoir, cette dernière est créée aléatoirement. Par conséquent, la valeur de rayonnement spectral de cette matrice est également aléatoire. Afin d'obtenir une matrice avec le rayonnement spectral souhaité par l'utilisateur, cette matrice est divisée par son rayonnement spectral. Cela donne, comme résultat, une matrice réservoir intermédiaire avec un rayonnement spectral égal à 1. Il ne reste plus à l'utilisateur qu'à multiplier cette matrice intermédiaire par la valeur de rayonnement spectral souhaitée. Une normalisation de la sorte permet de garder intactes les représentations des informations issues de la couche d'entrée lors de leur propagation dans un espace de dimension supérieure.

Le rayonnement spectral permet de déterminer la vitesse à laquelle l'influence des entrées et des états précédents du réservoirs sur les états actuels disparaît au cours du temps, ainsi que le degré de stabilité des activations du réservoir [133]. Plus le rayonnement spectral est proche de 1, plus la dynamique du réservoir à oublier les états et les entrées est lente. Un bon choix du rayonnement spectral garantie la propriété de l'Echo State (Cette propriété stipule que l'effet des états précédents $x(n)$ et des entrées $u(n)$ sur $x(n+k)$ devrait disparaître graduellement avec le temps). La valeur optimale du rayonnement spectral devrait être choisie en fonction de la quantité de mémoire requise par l'application.

3.6.2.4 Le taux de fuite

On définit le taux de fuite α comme étant le paramètre permettant de régler la dynamique du neurone [135]. Il reflète l'importance des sorties précédentes du réservoir dans le calcul des activations actuelles.

C'est une valeur comprise entre 0 et 1, et plus cette valeur est importante, moins l'écho des sorties précédentes du réservoir a un impact sur le calcul actuel, comme indiqué dans l'Eq 3-4 :

$$x(n+1) = (1 - \alpha) \cdot x(n) + \alpha \cdot f((w_{res} \cdot x(n) + w_{in} \cdot u(n+1) + w_{back} \cdot y(n)) \quad \text{Eq 3-4}$$

Avec $x(n) \in \mathcal{R}^N$ est l'état du réservoir;

$u(n)$ est le vecteur d'entrées $\in \mathcal{R}^k$;

$y(n) \in \mathcal{R}^L$ est la sortie du réservoir ;

$w_{in} \in \mathcal{R}^{N \times k}$ est la matrice de poids entre la couche d'entrée et le réservoir ;

$w_{res} \in \mathcal{R}^{N \times N}$ est la matrice réservoir ;

$w_{back} \in \mathcal{R}^{N \times L}$ est une matrice feedback optionnelle (matrice de poids entre la couche de sortie et le réservoir) ;

et $f(\cdot)$ est une fonction d'activation.

Les ESN utilisent généralement des neurones sigmoïdes simples, c'est-à-dire que les états du réservoir sont calculés en remplaçant α par 1 dans l'Eq 3-4, où la fonction non linéaire $f(\cdot)$ est

une sigmoïde, généralement la fonction tanh. Les modèles de neurones intégrateurs « Leaky integrator neurons » ($0 < \alpha < 1$) représentent une autre option fréquente pour les ESN.

Le taux de fuite pourrait être choisi empiriquement ou bien en utilisant une stratégie évolutionnaire afin de trouver la meilleure valeur pour chaque ensemble de données [136].

Pour la suite de nos travaux, on a choisi de travailler avec un taux de fuite α ($0 < \alpha < 1$) afin d'adapter l'ESN aux dynamiques de notre application.

3.6.3 Description générale de l'algorithme d'apprentissage de l'ESN

Comme déjà mentionné précédemment, les ESN présentent l'avantage de fixer les poids des entrées et des états du réservoir et de n'adapter que les poids de sortie. Cette approche perçoit un réseau de neurones comme une combinaison de deux parties : un réservoir de composants dynamiques interconnectés d'une part, et une sortie du réservoir qui permet d'obtenir la sortie du réseau de neurones par régression linéaire d'autre part.

A chaque pas de calcul, les états internes du réservoir collectent les informations résultantes de la projection des données d'entrée dans un espace plus large, ce qui permet aux sorties du réservoir d'extraire instantanément les informations désirées. Une propriété intéressante des ESN est que le réservoir est obtenu à partir d'un réseau fixe de connexions récurrentes. Par conséquent, l'entraînement d'un ESN se résume à entraîner les poids de sortie.

Les états internes de l'ESN $x(n)$ sont mis à jour en utilisant les données destinées à l'entraînement de l'ESN selon l'Eq 3-4. La sortie de l'ESN $y(n)$ est alors calculée selon l'Eq 3-5.

$$y(n+1) = f^{out}(w_{out} \cdot (u(n+1), x(n+1))) \quad \text{Eq 3-5}$$

Avec $(u(n+1), x(n+1))$ sont concaténés, $w_{out} \in \mathcal{R}^{L \times (k+N)}$ est la matrice de poids des sorties et f^{out} est la fonction d'activation des neurones de sorties.

Toutes les matrices de poids $w_{in}, w_{res}, w_{back}$ sont créées aléatoirement, généralement elles sont initialisées à partir d'une distribution uniforme [129]. w_{res} est ensuite normalisé comme indiqué dans le paragraphe 3.6.2.3, en la divisant tout d'abord par sa valeur de rayonnement spectral, puis en la multipliant par un facteur choisi proche de 1 [137]. Dans [136], les auteurs ont proposé de remettre w_{res} à l'échelle sans la diviser par le rayonnement spectral. Ils proposent d'optimiser les poids de la matrice réservoir en utilisant un algorithme évolutionnaire.

L'entraînement de w_{out} revient à résoudre le système d'équation linéaire ci-dessous :

$$w_{out} \cdot X = Y_{target} \quad \text{Eq 3-6}$$

avec $X=[u \ x]$ et $f^{out} = \text{Identité}$.

L'objectif est de minimiser l'erreur quadratique $E(Y_{target}, w_{out} \cdot X)$. Les solutions à ce problème pourront être trouvées en utilisant :

- La pseudo-inverse de Moore-Penrose :

$$w_{out} = Y_{target} X^+ \quad \text{Eq 3-7}$$

- Ou en résolvant l'Eq 3-6, on obtient l'Eq 3-8 :

$$w_{out} = Y_{target} X^T (X X^T)^{-1} \quad \text{Eq 3-8}$$

La solution présentée dans l'Eq 3-8 est moins stable que l'Eq 3-7. Pour remédier à ça, $(X X^T)^{-1}$ pourrait être remplacé par la pseudo-inverse $(X X^T)^+$, en intégrant la régularisation de Tikhonov connue aussi sous le nom la régression d'arête, on obtient alors l'Eq 3-9.

$$w_{out} = Y_{target} X^T (X X^T + \beta I)^{-1} \quad \text{Eq 3-9}$$

avec I est la matrice identité et β est une variable de régularisation. D'autres alternatives existent dans la littérature comme la régression pondérée, la décomposition de Cholesky, etc. Néanmoins, la solution retenue dans nos travaux est celle décrite par l'Eq 3-9, à cause de sa stabilité numérique et sa faible sensibilité au bruit [128].

Comme souligné précédemment, un des avantages principaux de l'ESN est que seule la matrice de poids de sortie est optimisée par régression linéaire. Cependant, le paramétrage du réservoir, qui est un passage nécessaire pour obtenir des résultats optimaux, est un sujet qui n'a pas été abordé dans les paragraphes précédents. Ainsi, la partie suivante est consacrée à l'optimisation des paramètres du réservoir.

3.7 Optimisation des ESN

Le choix des paramètres des ESNs est primordial pour l'obtention de résultats satisfaisants et ce choix est différent d'une application à une autre. En règle générale, les paramètres des ESN, comme la taille du réservoir ainsi que sa connectivité, sont choisis manuellement par essais et erreurs. Cela peut conduire à utiliser des grandes structures de réservoir en espérant avoir de meilleures performances alors que c'est inutile pour certains problèmes donnés. Ils sont coûteux en temps de calcul et sans effets positifs sur les performances. Pour certaines applications, des ESNs de plus petites tailles pourraient être plus robustes, plus efficaces et plus rapides. Ainsi, quelques travaux dans la littérature se sont penchés sur l'optimisation des paramètres des ESN. En effet, les paramètres des ESN doivent être ajustés selon l'application. Dans [138], les auteurs ont proposé une optimisation des paramètres en utilisant des algorithmes évolutionnaires au lieu d'ajuster les paramètres à la main pour l'application robotique sous-marine « Twin Burger ». Les paramètres optimisés sont (N_{res}, λ, D) avec N_{res} est le nombre de neurones dans le réservoir, λ est le facteur global de contraction et D est la densité moyenne d'interconnexions.

Ishii et al. [138] ont utilisé un algorithme de descente de gradient pour optimiser les paramètres d'apprentissage : le taux de fuite, le rayonnement spectral et la mise à l'échelle des feedbacks des entrées/sorties de l'ESN. Ils ont utilisé l'ESN à neurones intégrateurs qui présente l'avantage de modéliser les systèmes à dynamiques lentes, afin de classifier des séries temporelles relativement lentes et bruitées. Il y a également d'autres méthodes proposées dans la littérature pour optimiser les paramètres de l'ESN comme celle citée par Lukoševičius et al., [128] pour optimiser le taux de fuite, le rayonnement spectral ainsi que la mise à l'échelle des entrées. Ces paramètres ont été considérés comme les paramètres les plus influents selon [128]. Une étude de sensibilité paramétrique afin de déterminer l'influence de chacun des paramètres sur les performances de l'ESN semble être utile pour déterminer les priorités de réglage et éviter

de perdre du temps en optimisant certains paramètres qui ont peu d'influence sur le résultat. C'est dans cette optique que dans Morando et al., [92], la méthode ANOVA (ANalysis Of VAriance) a été utilisée pour déterminer les paramètres qui ont le plus d'impact sur la sortie du modèle. Les paramètres étudiés sont : la taille du réservoir, le rayon spectral, la connectivité, et le taux de fuite. Le résultat de cette étude a montré que le paramètre le plus influent est le rayonnement spectral $\rho(W_{res})$, suivi du nombre de neurones N_{res} et de la connectivité c . Le taux de fuite α semble quant à lui avoir une influence négligeable sur le résultat. Par conséquent, pour être efficace, une priorité de réglage pour la conception des paramètres peut être réalisée en optimisant uniquement les paramètres qui ont une grande influence sur les résultats. Dans un premier temps, et en se basant sur les résultats de cette méthode, les auteurs ont utilisé un algorithme génétique afin d'optimiser le rayonnement spectral, le nombre de neurones ainsi que la structure de la matrice du réservoir. Puis, un algorithme basé sur l'analyse du signal à traiter à l'aide de l'analyse de son coefficient de Hurst a été introduit et une relation mathématique entre ce dernier et le rayonnement spectral a été établie [83]. D'autres méthodes d'optimisation ont aussi été utilisées comme les colonies d'abeilles dans Amaya et al., [139], l'évolution différentielle dans Rigamonti et al., [140], le big bang-big crunch dans Morando et al., [141]. Les auteurs dans Zhong et al., [142] ont également proposé l'algorithme génétique pour l'optimisation d'un double réservoir utilisé pour la prédiction de séries temporelles. Tous les travaux décrits précédemment optimisent les paramètres globaux du réservoir, sans toucher au poids des matrices (seule la matrice de sortie est entraînée). Cependant, Ferreira et al., [136] utilisent un algorithme évolutionnaire pour optimiser la topologie et les paramètres globaux du réservoir (le taux de fuite, la fonction d'activation...), bien que ceci entraîne la manipulation d'un espace de recherche très large.

Comme on peut le constater, différents algorithmes d'optimisation ont été utilisés pour optimiser les paramètres de l'ESN, principalement des méthodes métaheuristiques. Notre première étude consiste à choisir quelle méthodologie nous offre le meilleur compromis précision/robustesse pour notre application.

3.8 Travaux réalisés sur les ESN

3.8.1 Introduction

L'utilisation d'un ESN comme outil de pronostic viable pour notre application a nécessité de s'intéresser en détail au fonctionnement de celui-ci. Puis, afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles pour notre application, une série de développements a été réalisée. Tous ces développements sont évalués et comparés sur des problèmes de pronostic en structure directe et itérative. Les structures utilisées, les entrées et sorties des ESN et les métriques sont présentés ci-dessous dans la Figure 3-8.

3.8.1.1 Les structures directes et itératives

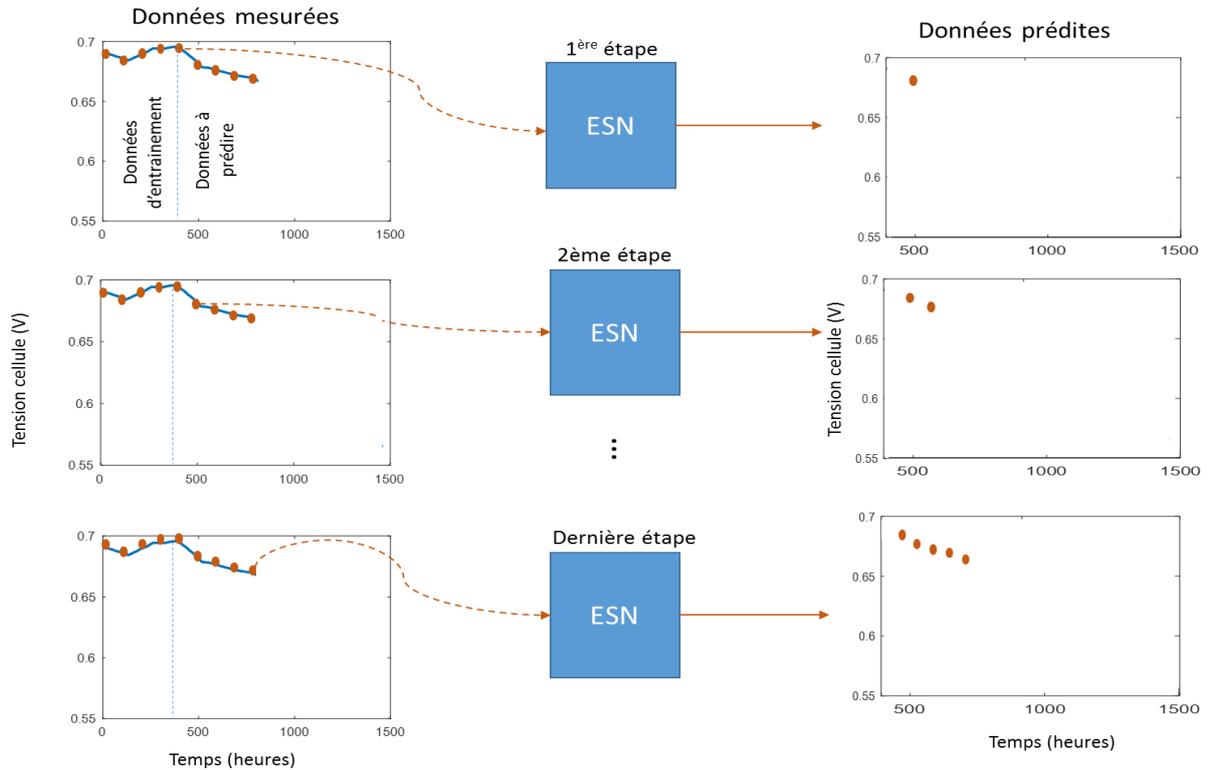


Figure 3-8 : Description des étapes de prédiction lors de la réalisation d'une structure de prédiction directe

La structure directe de pronostic pour un horizon de prédiction $h = 1$ peut être résumée par la Figure 3-8. Dans ce schéma, il est aisé de voir que lors de la première itération, l'estimation de $\tilde{u}(2)$ est réalisée à partir du point de mesure réel $u(1)$. Puis, il en va de même pour la seconde itération, estimant $\tilde{u}(3)$ à partir de la mesure réelle de $u(2)$. Ce procédé se répète jusqu'à la dernière itération, permettant d'estimer la dernière valeur à partir de la valeur de mesure réelle précédente. Cette structure permet d'obtenir des estimations précises à court terme. Cependant, elle ne permet pas d'obtenir une prédiction à long terme précise, étant donné que la valeur réelle à l'instant t est nécessaire pour prédire la valeur à $t + h$. Enfin, plus $t + h$ est éloigné de t , plus il sera difficile d'établir un modèle précis reliant l'entrée et la sortie.

Afin de réaliser une prédiction à un horizon prédictif plus large, nous utilisons la structure de prédiction itérative. Une structure de prédiction itérative est établie à partir d'une structure de prédiction directe, à laquelle la sortie est rebouclée comme nouvelle donnée d'entrée. Ainsi, l'estimation de la tension $\tilde{u}(t + 1)$ remplace l'entrée $u(t)$ lors de l'itération suivante afin d'obtenir $\tilde{u}(t + 2)$.

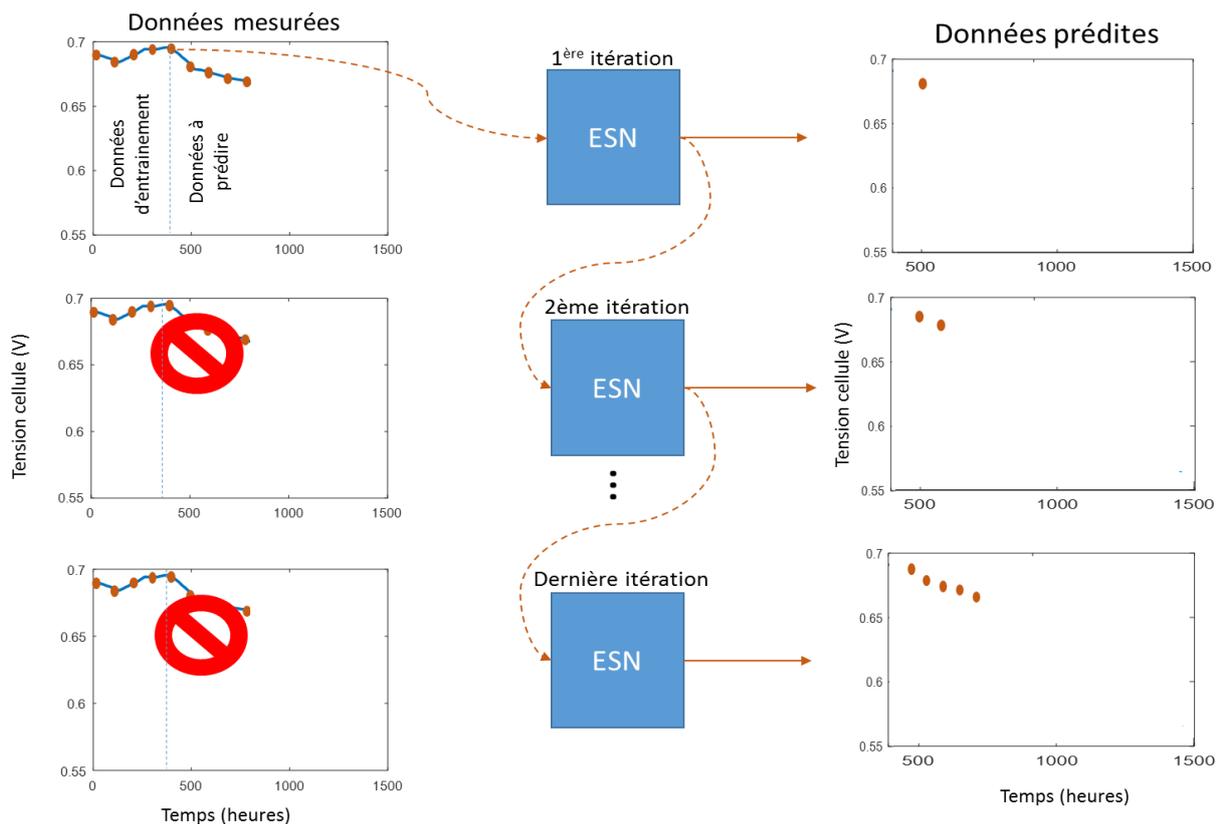


Figure 3-9 : Description des étapes de prédiction lors de la réalisation d'une structure de prédiction itérative

En utilisant la structure itérative décrite dans la Figure 3-9, il est important de noter que les données réelles sont remplacées par les données estimées des itérations précédentes. On a donc un « rebouclage » de la valeur estimée à l'itération actuelle comme entrée de l'itération suivante. Ceci a pour avantage de pouvoir effectuer ce « rebouclage » continuellement jusqu'à un horizon de prédiction souhaité, horizon généralement bien plus élevé qu'avec la structure directe, mais a pour inconvénient d'être sensible à la propagation des erreurs.

3.8.1.2 Les entrées et sorties de l'ESN

Dans ce manuscrit, l'estimation de la durée de vie résiduelle de la PEMFC est représentée par l'application d'un critère de fin de vie sur la puissance estimée. Cependant, deux types de profils sont étudiés ici :

- Les profils à charge constante : l'estimation de la fin de vie de la PEMFC est visualisée directement sur une perte en tension de 10%, étant donné que le courant reste constant le long du profil. Le choix de 10% de pertes provient de la définition du département d'énergie aux Etats Unis (DoE) [143] dans le domaine automobile.
- Les profils à charge dynamique : l'estimation de la fin de vie la PEMFC est également basée sur une perte en tension de 10%, vérifiée pour chaque niveau de courant que présente le profil. Dès qu'une de ces valeurs atteint le seuil de 10% de perte pendant plusieurs prédictions successives (correspondant à 10 heures dans notre cas), on considère que la fin de vie est atteinte. Cela nécessite d'avoir en

mémoire les valeurs nominales de tension pour tous les niveaux de courant parcourus par le profil de charge.

C'est pourquoi le courant n'est pas utilisé comme entrée lorsque l'étude porte sur un profil à charge constante alors qu'il est utilisé comme entrée lorsque l'étude porte sur un profil à charge dynamique. A cela s'ajoute deux valeurs antérieures de la tension. Le choix de deux valeurs antérieures de tension est issu d'une première analyse de l'outil réalisé dans Morando et al., [83]. Ces valeurs antérieures de tensions permettent de suivre la dynamique de la tension afin de mieux la prédire. Enfin, la dernière entrée correspond au numéro de l'itération, représentant le temps qui s'écoule. En conclusion, l'interfaçage entrées/sorties de l'ESN en fonction de chaque cas est résumé dans le schéma ci-dessous.

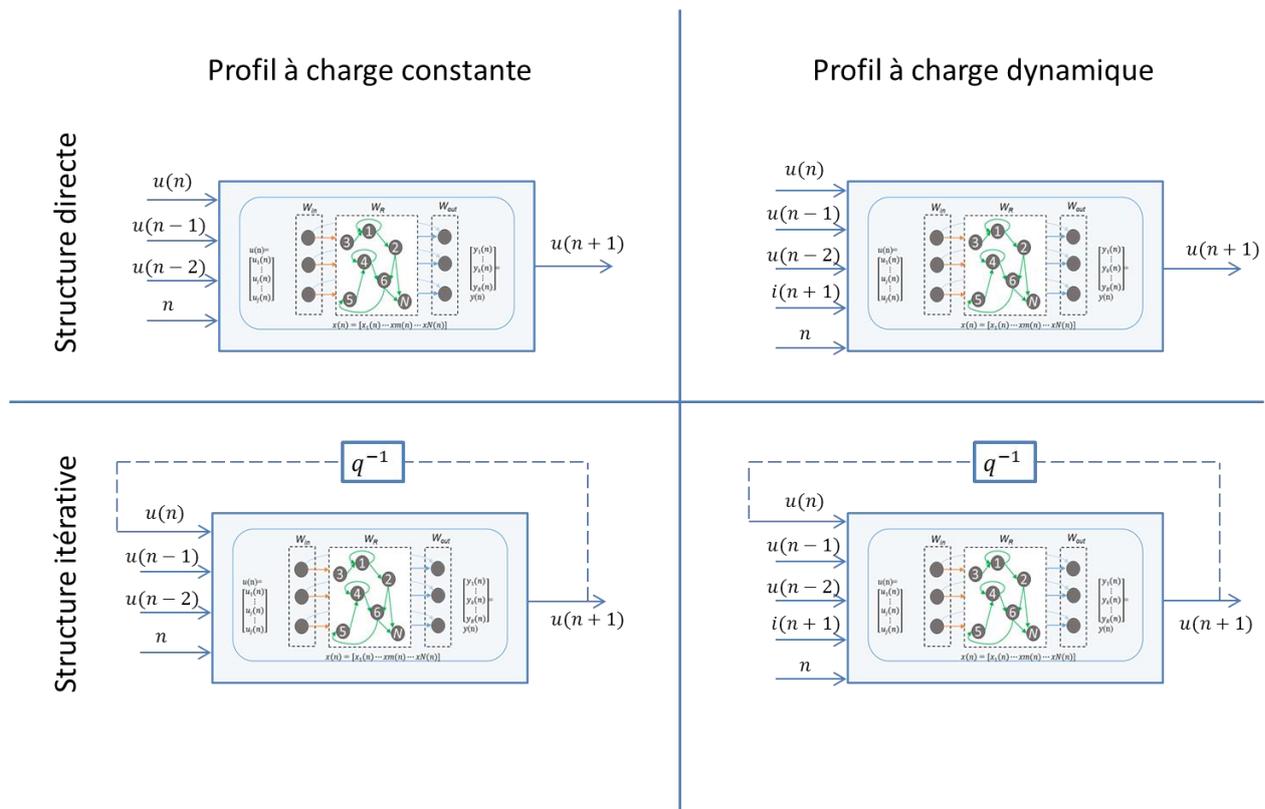


Figure 3-10 : Entrées de l'ESN en fonction de la structure de prédiction et du profil de charge

On peut remarquer que pour la prédiction de la tension de PEMFC soumise à un profil à charge dynamique, la connaissance future du profil de charge est nécessaire, ce qui est une hypothèse très forte qui sera traitée en fin de chapitre.

3.8.1.3 Les métriques utilisées

Afin de déterminer la précision et la robustesse de l'ESN, les valeurs minimale, maximale, moyenne, médiane, l'écart type ainsi que le coefficient de variation appliqué à la RMSE (rapport entre l'écart type et la valeur moyenne de la RMSE) et la MAPE sont utilisées comme métriques.

La RMSE est obtenue par l'équation ci-dessous.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{t=1}^n (r\acute{e}el - estimation)^2} \quad \text{Eq 3-10}$$

La RMSE va donner une erreur en Volts, étant donné que la variable prédite est la tension moyenne de cellule. Elle permet de donner une erreur par rapport à une grandeur physique, et elle est utilisée pour la mesure de la variation des mesures. Cependant, sa valeur peut être difficilement interprétable.

C'est pourquoi, pour l'interprétation des résultats, on utilise la MAPE, qui donne une erreur en %. L'obtention d'une erreur en %, rend l'analyse des performances d'une prédiction plus aisée, indépendamment de l'application. La MAPE doit cependant être utilisée prudemment, étant donné que la valeur "réel" est au dénominateur du calcul, la MAPE donnera des résultats erronés lorsque $r\acute{e}el = 0$.

Le coefficient de variation CV permet quant à lui d'évaluer la dispersion des valeurs de l'erreur autour de la moyenne, donnant une idée sur la robustesse de l'algorithme. Plus le CV est faible, moins les résultats sont dispersés.

Le coefficient de variation correspond à une indication de la dispersion des données issues d'une population. Son calcul correspond au ratio entre l'écart type et la moyenne, multiplié par 100 :

$$C_v = \frac{\sigma}{\mu} \cdot 100 \quad \text{Eq 3-11}$$

Etant une mesure normalisée en %, son interprétation est plus facile et préférée à l'écart-type. Il existe cependant un cas où son utilisation est à proscrire. En effet, dans le cas d'une série de données ayant une moyenne faible, il est aisé de comprendre à partir de l'Eq 3-11 qu'une telle série aura un coefficient de variation très élevé, et une faible variation de l'écart type aura une répercussion élevée sur la valeur du coefficient de variation. C'est pourquoi on préférera utiliser le CV sur la RMSE plutôt que sur la MAPE, afin de ne pas fausser les résultats dans le cas où la prédiction donne une erreur très faible.

De plus, même si cette valeur est sans unité, il est relativement difficile de conclure sur la dispersion des données. Pour cela, on va adopter par la suite les conventions suivantes, établies selon l'organisme de statistique Canadien [144]. Les interprétations des valeurs du coefficient de variation sont définies comme suit :

- excellent → coefficient de variation allant de 0 à 4,9 %
- très bon → coefficient de variation allant de 5,0 % à 9,9 %
- bon → coefficient de variation allant de 10,0 % à 14,9 %
- acceptable → coefficient de variation allant de 15,0 % à 24,9 %

On obtient donc l'analyse des résultats illustrée dans la Figure 3-11.

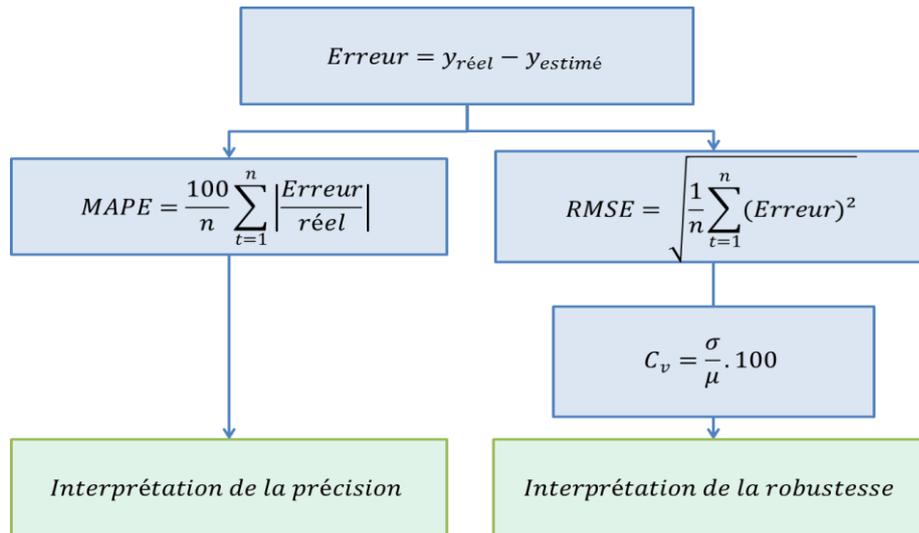


Figure 3-11 : organigramme d'évaluation des résultats de pronostic

3.8.2 Premiers résultats avec un ESN optimisé

Dans ce qui suit, une étude comparative est réalisée. Une confrontation des algorithmes d'optimisation cités précédemment ainsi qu'une version modifiée du BB-BC [141] est proposée. La modification de BB-BC consiste à changer sa façon d'explorer l'espace de recherche. Ces algorithmes sont appliqués à l'ESN pour une prédiction directe de la tension d'une PEMFC.

3.8.2.1 Etude comparative sur structure directe

L'application est une prédiction directe de la tension d'une PEMFC, pour un horizon de prédiction d'une heure, comme indiqué précédemment sur la Figure 3-8. Les paramètres optimisés sont les suivants :

- Rayonnement spectral de la matrice réservoir
- Nombre de neurones dans le réservoir
- Connectivité de la matrice réservoir

Les algorithmes d'optimisation comparés sont l'algorithme génétique GA décrits par Srinivas et al., [145], le recuit simulé SA introduits dans les travaux de van Laarhoven [146], le BB-BC [147] développé par Erol et al., et le BB-BC modifié proposé dans les travaux de Morando et al., [141] et présenté dans le paragraphe 3.8.2.2. Concernant GA et SA, nous avons utilisé la toolbox optimisation de Matlab. Les paramètres de l'ESN classique sont choisis manuellement en respectant les recommandations de Jaeger [129] pour avoir un réservoir adapté à notre application. Ces recommandations sont détaillées dans le paragraphe 3.6.2.

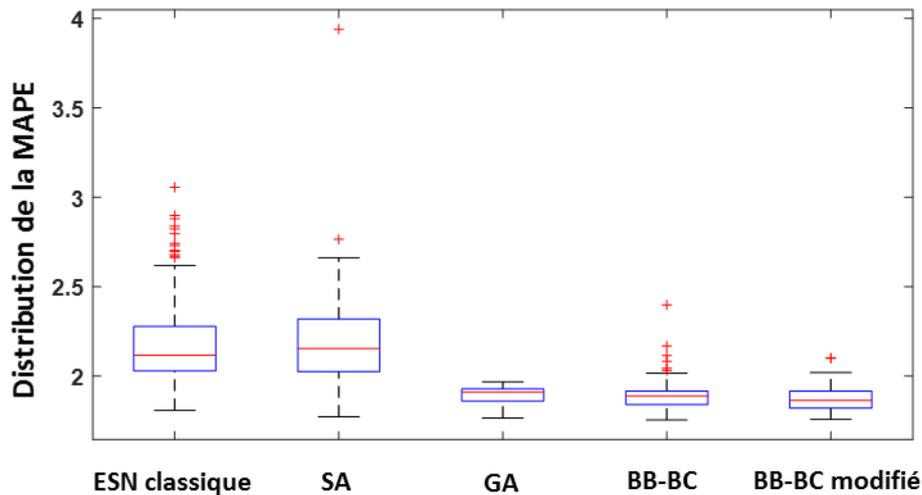


Figure 3-12 : Distribution de la MAPE de prédiction directe de la tension d'une PEMFC pour 100 simulations des différents algorithmes d'optimisation

Tableau 3-2 : Statistiques des résultats obtenus sur une structure directe

Algorithmes d'optimisation	Précision		Robustesse				
	Min [%]	Max [%]	Mode [%]	Moyenne [%]	Médiane [%]	Ecart type	CV (%)
ESN classique (non optimisé)	1,8	3,05	2,04	2,19	2,11	0,24	10
SA	1,77	3,93	1,91	2,18	2,15	0,24	11
GA	1,76	1,96	1,92	1,89	1,91	0,04	2
BB-BC	1,75	2,39	1,90	1,88	1,88	0,08	4
BB-BC modifié	1,75	2,10	1,82	1,87	1,86	0,06	3

Les résultats de la distribution de la MAPE sont représentés dans la Figure 3-12 et les valeurs des métriques utilisées sont détaillées dans le Tableau 3-2.

La comparaison des mesures de performance montre que le BB-BC modifié, GA et le BB-BC original ont une meilleure précision que les autres approches. Cependant, le BB-BC modifié présente le meilleur compromis en termes de précision et de robustesse (notamment la valeur du mode). La partie suivante a pour but de donner plus de détails sur l'algorithme d'optimisation sélectionné à partir des résultats de l'étude ci-dessus.

3.8.2.2 Algorithme d'optimisation utilisé

L'algorithme BB-BC, introduit à l'origine dans les travaux de [147], est un algorithme d'optimisation du domaine de l'intelligence artificielle. Cependant, le paradigme utilisé n'est pas banal : la théorie du Big Bang et du Big Crunch. Bien que la théorie du Big Bang soit relativement connue, celle du Big Crunch l'est beaucoup moins. Cette théorie, basée sur la théorie de la relativité générale d'Einstein stipule que la phase d'expansion de l'univers, initialement due au Big Bang, prendra fin. De plus, l'univers commencera à s'effondrer sur lui-

même pour former le plus grand trou noir existant. Le vieillissement de l'univers peut donc être divisé en deux phases distinctes : la phase du Big Bang et la phase du Big Crunch. L'algorithme d'optimisation BB-BC est donc basé sur la représentation de ces deux phases, et est résumé ci-dessous :

1. Génération aléatoire des N candidats initiaux, tout en respectant les limites de l'espace de recherche.
2. Puis, après l'évaluation de la fonction coût de ces candidats, le centre de masse est défini comme étant l'individu le mieux adapté donnant la solution la plus satisfaisante.
3. Calcul des nouveaux candidats autour du centre de masse. Un nombre aléatoire est généré, compris entre -1 et +1. Cela peut être formalisé en équation :

$$x_{new} = x_c + \frac{l \cdot r}{k} \quad \text{Eq 3-12}$$

où :

- x_c est le centre de masse,
- r est un nombre aléatoire,
- l est la limite supérieure de l'espace de recherche si $r > 0$, et inférieure si $r < 0$,
- k est l'itération en cours.

Chaque nouvel individu x_{new} est compris dans un intervalle situé autour du centre de masse. Cet intervalle se réduit en fonction de l'itération en cours.

4. Retour à l'étape 2 jusqu'à ce que le critère d'arrêt soit atteint.

La contribution présentée par Morando et al., [141] est directement liée à la phase du Big Crunch. Plus précisément, la modification proposée est relative à la dispersion des individus autour du centre de masse. Dans l'algorithme original, elle est représentée par une fonction inversement proportionnelle au nombre d'itérations. Cette fonction réduit considérablement l'espace de recherche à partir de la deuxième itération car en effet, 50% de l'espace de recherche est perdu entre la première et la seconde itération. Cette réduction rapide de l'espace de recherche, et donc cette occultation de potentielles solutions intéressantes, peut conduire à la découverte d'un optimum local et non d'un optimum global. Il peut donc être avantageux de diviser plus lentement l'espace de recherche au début de l'algorithme, puis d'accélérer, afin de parcourir l'espace de recherche plus efficacement. L'idée est donc de changer la division de l'espace de recherche, remplaçant la fonction linéaire originale par une fonction exponentielle

retardée. Les deux fonctions de divisions de l'espace de recherche sont représentées dans la

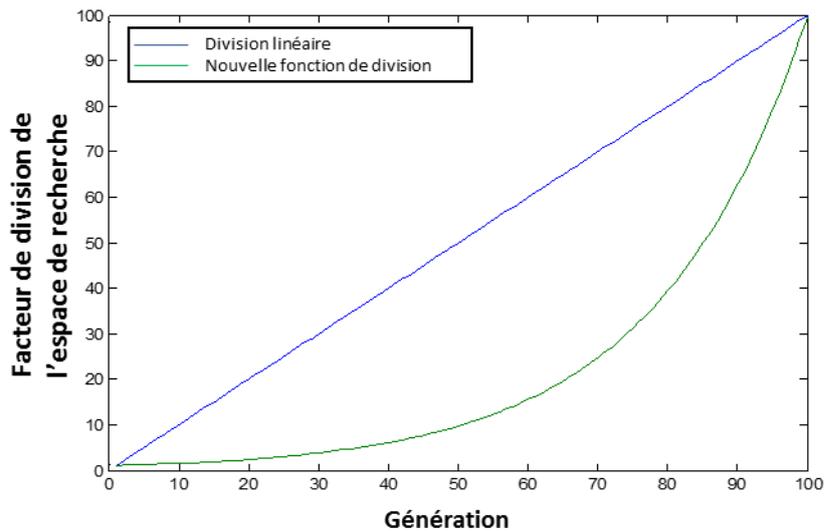


Figure 3-13.

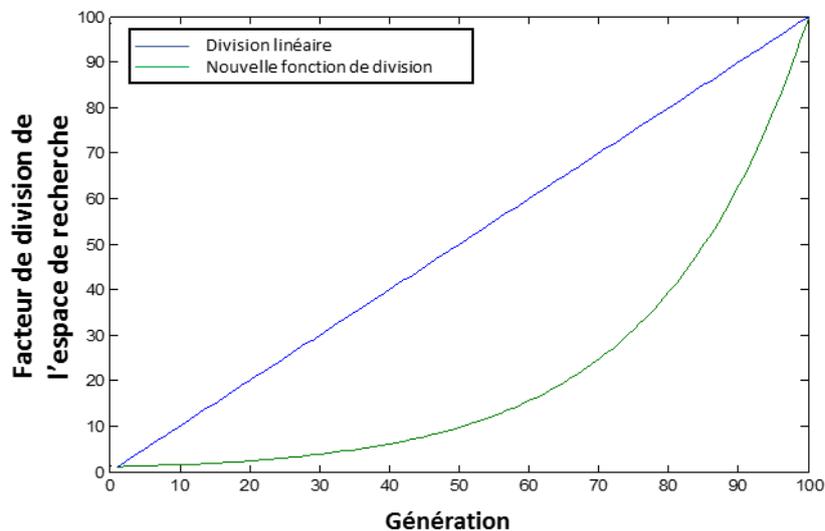


Figure 3-13 : Les deux fonctions différentes de division d'espace de recherche en fonction de la génération

Comme on peut le constater, la division de l'espace de recherche est plus lente dans un premier temps avec la courbe verte. Cela permet d'allouer plus d'itérations à la recherche du voisinage de l'optimum global. Ensuite, une accélération de la division de l'espace de recherche se produit. Cette accélération permet de trouver rapidement l'optimum global de la fonction.

Le BB-BC modifié a montré sa capacité sur une structure de prédiction directe. Il sera par la suite appliqué à une prédiction de la tension d'une PEMFC avec une structure itérative. En effet, afin d'obtenir le pronostic de durée de vie de la PEMFC, il est nécessaire de passer par la structure itérative, afin d'atteindre des horizons de prédiction importants. Cette étude est réalisée dans la partie suivante.

3.8.2.3 Etude comparative sur structure itérative

Les données utilisées pour cette étude proviennent du projet région PHM PAC [83], [84]. Ces essais sont réalisés à courant constant ($I=60A$), donc le courant n'est pas une entrée de l'ESN. 100 simulations ont été réalisées afin de lisser l'effet de l'aléatoire de la création du réservoir. Environ 50% des données sont utilisées pour l'apprentissage et l'objectif est de prédire les 50% restantes. Le total des données correspond à ~ 1754 heures d'essai, dont les 929 premières heures sont utilisées pour l'entraînement, et les 825 heures suivantes sont dédiées à la prédiction du comportement de la tension (base de validation). Les résultats de prédiction de tension obtenus sur la base de validation en utilisant la structure itérative sont représentés dans les Figure 3-14, Figure 3-15 et le Tableau 3-3.

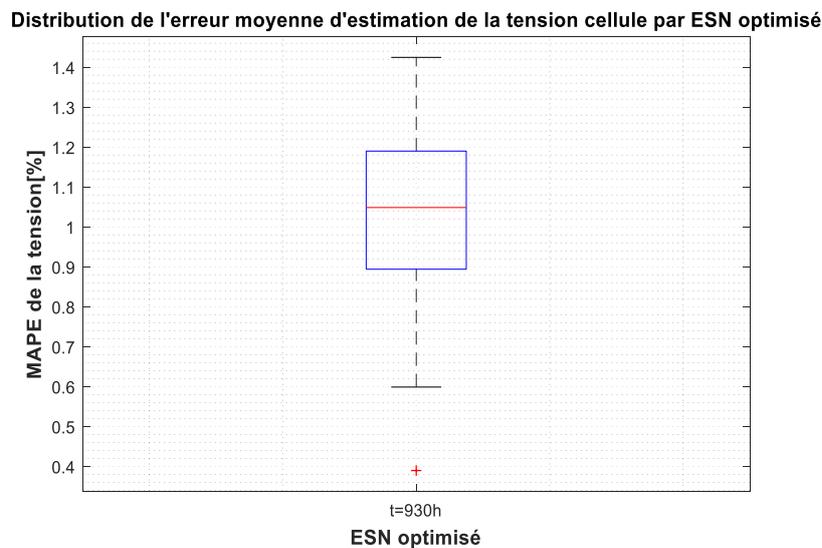


Figure 3-14 : Distribution de la MAPE de 100 simulations pour l'estimation de la tension d'une PEMFC

Tableau 3-3 : Statistiques des résultats obtenus sur une structure itérative pour la prédiction de la tension

	Précision		Dispersion des erreurs			
	Min [%]	Max [%]	Moyenne [%]	Médiane [%]	Ecart type [%]	CV [%]
BB-BC modifié	0,38	1,42	1,048	1,042	0,19	19,10

Ces résultats sont encourageants, avec une erreur moyenne bien inférieure à 5% pour un horizon de prédiction de 877 heures. Cette erreur moyenne faible vient surtout du début de la prédiction, où l'erreur entre estimation et signal réel est la plus faible. On peut remarquer deux choses : la première étant que la dispersion des résultats obtenus est acceptable, avec un CV égale à 19,10%. La seconde porte sur l'analyse de la valeur médiane, qui est relativement bien centrée, très proche de la valeur moyenne et à distance quasiment égale entre les valeurs min et max.

Cela signifie que la série est assez symétrique avec une très légère tendance en faveur des valeurs d'erreurs supérieures à la moyenne.

Ces deux observations sur les statistiques obtenues se vérifient aisément sur la Figure 3-15, représentant les 100 résultats de prédiction de la tension.

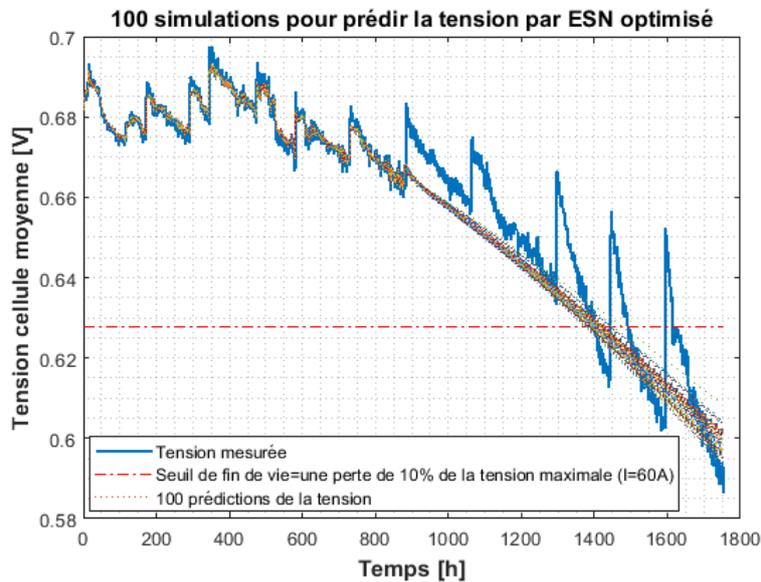


Figure 3-15 : Résultats de prédiction de la tension obtenus avec ESN optimisé sur prédiction itérative. Les 100 simulations de prédictions de tension sur boucle itérative donnent les valeurs d'erreurs d'estimation de la RUL illustrées dans la Figure 3-16 et le Tableau 3-4.

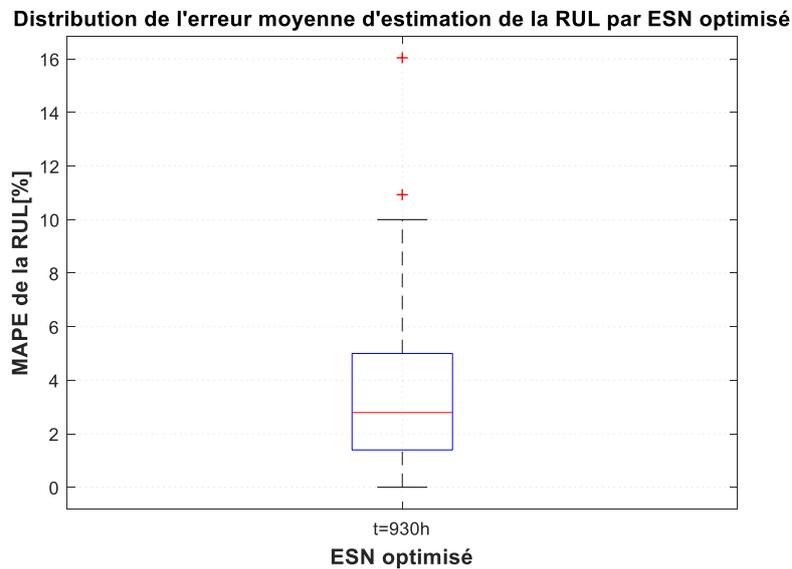


Figure 3-16 : Distribution de la MAPE des RUL obtenues (100 simulations)

Tableau 3-4 : Statistiques des résultats de RUL obtenus sur une structure itérative

Précision		Dispersion des erreurs			
Min [%]	Max [%]	Moy [%]	Médiane [%]	Ecart type [%]	CV (%)

BB-BC modifié	0	16,04	3,39	2,79	2,74	3,63
--------------------------	---	-------	------	------	------	------

L'écart entre les valeurs min et max de la RUL est important. L'erreur minimum vaut 0 heures, tandis que le maximum vaut 82h et correspond à une erreur de 16,04 %. Cependant, les valeurs des extremums (0% et 16,04 respectivement) et du mode (2,09%) permettent de distinguer une distribution asymétrique gauche, donc la majorité des erreurs se rapprochent du minimum. La vraie RUL correspondant à une perte de 10% de la tension initiale mesurée est égale à 516,64h.

Ces études ont permis de mettre en avant deux points clés liés à l'utilisation d'un ESN pour le pronostic de durée de vie de pile à combustible. Le premier point concerne la précision des résultats obtenus, qui sont très encourageants et prometteurs. En effet, les deux précédentes études montrent des erreurs moyennes largement inférieures à 10% pour la prédiction de la tension et de la RUL, ce qui nous conforte dans l'utilisation de cet outil pour notre module de pronostic.

Cependant, le second point mis en avant est lié à la nécessité d'utiliser un algorithme d'optimisation pour le paramétrage de l'ESN. Les résultats semblent en effet être très dépendants du paramétrage de l'outil. L'idée est donc maintenant de se passer de l'étape d'optimisation, tout en gardant une précision et une robustesse élevée pour les résultats obtenus.

3.8.3 L'ESN multi réservoir

Les systèmes complexes comprennent généralement de nombreuses variables. Lorsque des séries temporelles multi-variables sont prédites avec un ESN à un seul réservoir auquel est associée une seule valeur de rayonnement spectral, toutes les dynamiques ne peuvent pas être totalement représentées. Un ESN à un seul réservoir ne permet pas de respecter la totalité des dynamiques d'un système complexe. Dans une certaine mesure, cela limite le degré de liberté du modèle de prédiction et nuit à la précision de la prédiction. Pour résoudre ce problème, une architecture d'ESN à multi-réservoirs (MR-ESN) est introduite. Un MR-ESN consiste en un grand réservoir composé de la concaténation sur sa diagonale de plus petits réservoirs, chacun avec un jeu de paramètres différents. Deux possibilités sont explorées dans cette étude :

- Les petits réservoirs ont un $\rho(W_{res})$ différent, tous les autres paramètres étant définis avec les valeurs par défaut recommandées par Jaeger [129], que l'on nommera MR-ESN.
- Les petits réservoirs ont un nombre de neurones N et un $\rho(W_{res})$ différents, que l'on nommera MR-ESN-Full.

La création d'un MR-ESN contenant Nres réservoirs différents consiste en Nres itération des 4 étapes décrites dans le paragraphe 3.6.3, chaque itération permettant de créer un réservoir avec un jeu de paramètres établi, décrit dans le Tableau 3-5. Le choix des plages de variation des paramètres est fait selon notre connaissance de l'application et les recommandations de Jaeger pour obtenir un réservoir riche [137].

Tableau 3-5 : Paramètres de l'outil de pronostic

Paramètres	ESN optimisé	MR-ESN	MR-ESN-FULL
SR	0,4	0,1 :0,1 :0,5	[0,2 0,3 0,4]
N/réservoir	150	25	[15 20]
c	0,1		

Cela donne une somme totale de 125 neurones pour le MR-ESN et 105 pour le MR-ESN-FULL, ce qui peut être comparé à l'ESN optimisé, possédant quant à lui 150 neurones. Le choix du nombre de réservoirs ainsi que le nombre de neurones par réservoir dans le MR-ESN est fait de manière à ce qu'on puisse comparer entre les trois outils développés. Quant aux taux de fuite α et le paramètre de régularisation β , ils ont été respectivement fixés à 0,11 et 0,004 par la méthode essais/ erreur.

La matrice résultante étant par la suite concaténée aux précédentes. En conséquence, aucun processus d'optimisation n'est nécessaire et cette conception de l'outil est indépendante de l'application, rendant l'outil générique. Le multi-réservoir est représenté dans la Figure 3-17.

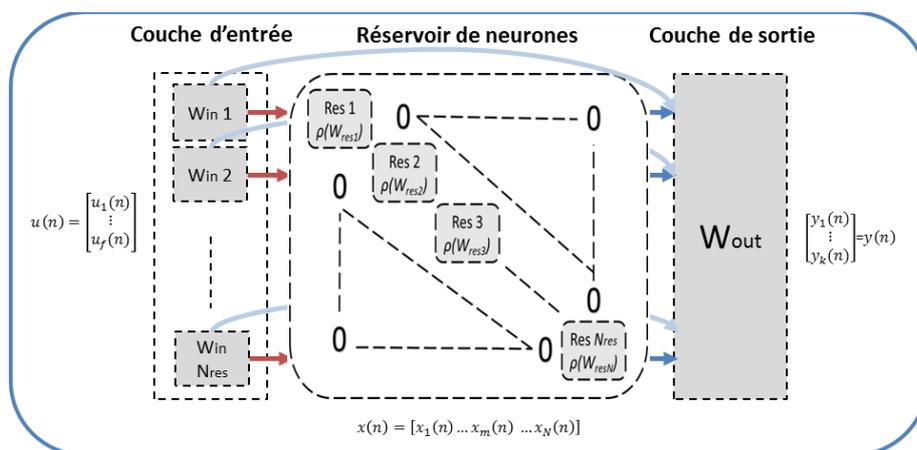


Figure 3-17 : Un ESN multi-réservoir

Dans notre étude, deux structures d'ESN multi réservoir (MR-ESN) sont proposées : un MR-ESN où seul le rayonnement spectral varie et un où le rayonnement spectral, le nombre de neurones et la connectivité varient. Chacun des réservoirs utilise un jeu de paramètres spécifique et figé, permettant de répondre le mieux possible aux besoins de l'application tout en restant générique.

3.8.3.1 Principe de l'étude

L'étude présentée dans cette partie consiste à réaliser la prédiction de la durée de vie de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Comme précédemment, les données utilisées proviennent du projet région PHM PAC Franche-Comté. Les deux algorithmes, le MR-ESN et le MR-ESN-Full, seront comparés sur la structure itérative, avec 50% de données

dédiées pour la phase d'entraînement. Ceci permettra une comparaison avec les résultats obtenus avec l'ESN classique optimisé de l'étude précédente.

3.8.3.2 Résultats du MR-ESN

Les résultats étudiés ici sont ceux portant sur la structure de prédiction itérative, car cela correspond à l'étape cruciale pour l'obtention de la RUL. Tout d'abord, nous analyserons les résultats du MR-ESN, comparés avec l'ESN optimisé par BB-BC. Les Figure 3-18 et Figure 3-19 montrent que les résultats obtenus par les MR-ESN sont très intéressants, avec des erreurs inférieures à 2% pour la prédiction itérative de la tension.

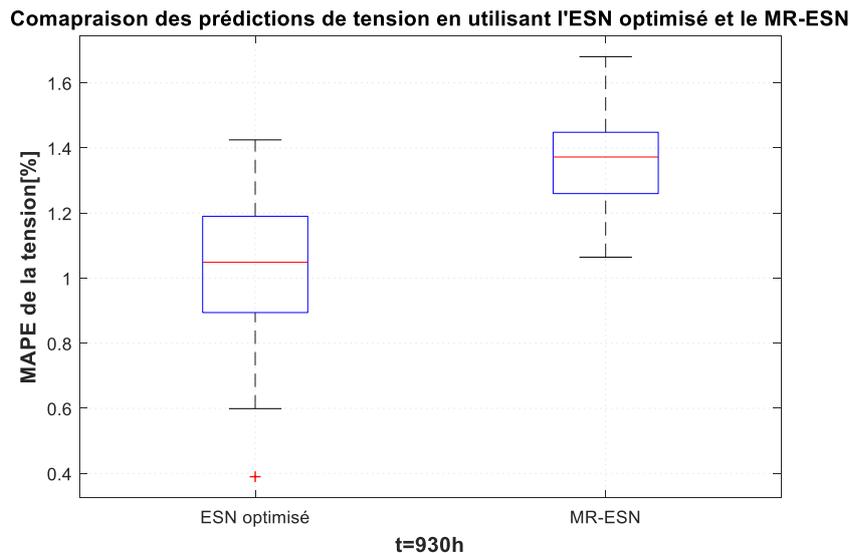


Figure 3-18 : Résultats obtenus avec MR-ESN avec différents $\rho(W_{res})$ sur la prédiction itérative de la tension et comparaison avec les résultats obtenus par ESN optimisé

Les résultats représentés dans la Figure 3-18 sont satisfaisants. Il est aisé de voir que la dispersion avec un MR-ESN est plus faible, **tout en se passant de l'utilisation d'un algorithme d'optimisation**. La Figure 3-19 montre les 100 simulations réalisées avec le MR-ESN pour la prédiction de l'évolution de la tension de la PEMFC pendant 877h.

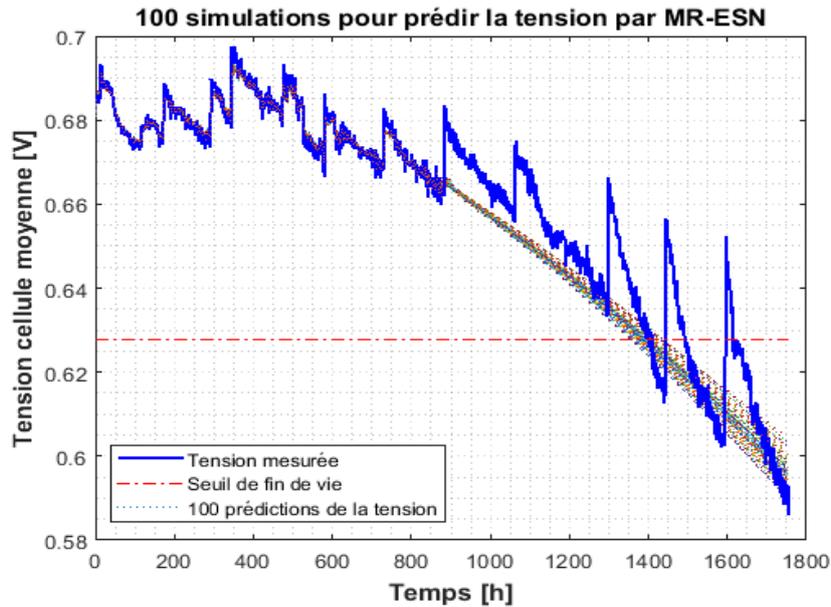


Figure 3-19 : Résultats de prédiction de la tension obtenus avec MR-ESN avec différents $\rho(Wres)$ sur prédiction itérative

Le Tableau 3-6 montre différentes grandeurs statistiques obtenues sur les 100 simulations réalisées avec MR-ESN, comparées avec les résultats de l'étude précédente.

Tableau 3-6 : Statistiques des résultats de prédiction de tension obtenus avec MR-ESN sur une structure itérative

	Précision		Dispersion des erreurs			
	Min [%]	Max [%]	Moyenne [%]	Médiane [%]	Ecart type [%]	CV [%]
BB-BC modifié	0,38	1,42	1,048	1,042	0,19	19,10
MR-ESN	1,06	1,68	1,37	1,36	0,12	9,34

Les résultats sont prometteurs, et il est nécessaire de souligner que la dispersion des résultats obtenus avec un MR-ESN est plus faible qu'avec un ESN optimisé. L'analyse des valeurs statistiques, et notamment de la valeur médiane, démontre une série également bien centrée, donc la série est elle aussi symétrique.

Cependant, cette valeur du CV de 9,34% de dispersion (contre 19,10% de dispersion pour l'étude précédente), est définie que comme étant « très bonne ».

3.8.3.3 Résultats du MR-ESN Full

L'étude précédente donne des résultats encourageants. Cependant, un travail doit encore être réalisé pour que le coefficient de variation soit amélioré. C'est pourquoi la suite des développements porte sur l'amélioration de l'algorithme des MR-ESN présenté précédemment.

Etant donné que l'utilisation des MR-ESN a amélioré la dispersion des résultats, le développement suivant continue dans cette lignée en proposant un MR-ESN plus complet. En effet, le MR-ESN dispose de plusieurs petits réservoirs, différenciés uniquement par leur valeur de rayonnement spectral, alors que le MR-ESN Full disposera de petits réservoirs différenciés non seulement par leurs valeurs de rayonnement spectral, mais également par leur nombre de neurones et leur connectivité. Les paramètres du MR-ESN-FULL sont définis dans le Tableau 3-5. Les Figure 3-20 et Figure 3-21 montrent que les résultats obtenus par le MR-ESN Full sont encore plus intéressants en terme de dispersion des erreurs.

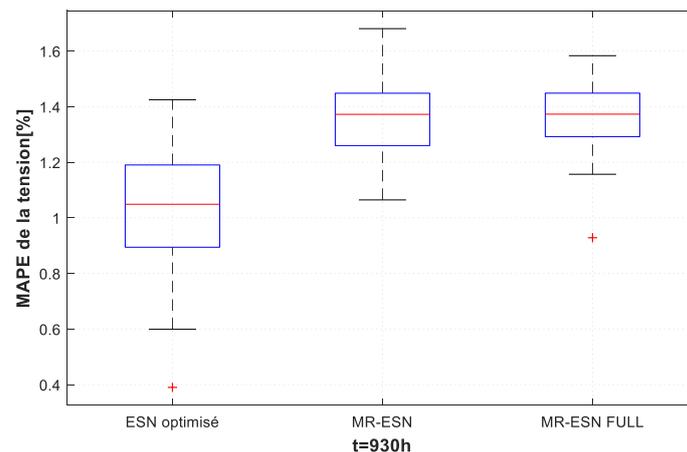


Figure 3-20 : Résultats obtenus avec MR-ESN Full sur prédiction itérative de la tension et comparaison avec les résultats obtenus précédemment

Même si les erreurs de prédiction de la tension ont légèrement augmenté en utilisant le MR-ESN, il est aisé de voir une amélioration de la dispersion des erreurs, les résultats ayant une dispersion plus faible.

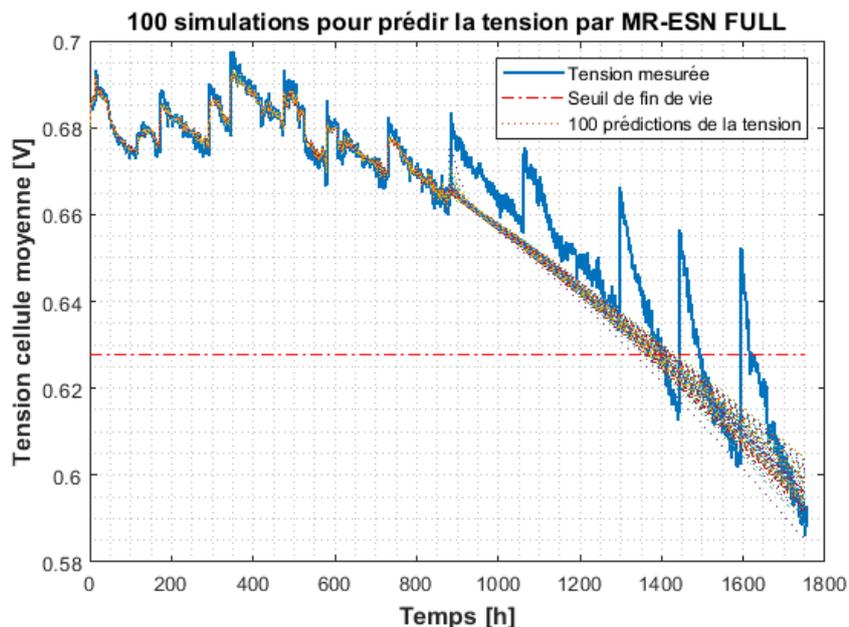


Figure 3-21 : Résultats obtenus avec MR-ESN Full sur prédiction itérative de la tension

Les résultats de prédiction de la tension en utilisant les trois outils de pronostic développés sont résumés par le Tableau 3-7 et la Figure 3-22.

Tableau 3-7 : Statistiques des résultats des trois outils de pronostic pour la prédiction de la tension obtenus sur une structure itérative

	Précision		Dispersion des erreurs			
	Min [%]	Max [%]	Moyenne [%]	Médiane [%]	Ecart type [%]	CV [%]
BB-BC modifié	0,38	1,42	1,048	1,042	0,19	19,10
MR-ESN	1,06	1,68	1,37	1,36	0,12	9,34
MR-ESN Full	0,92	1,58	1,37	1,36	0,11	8,12

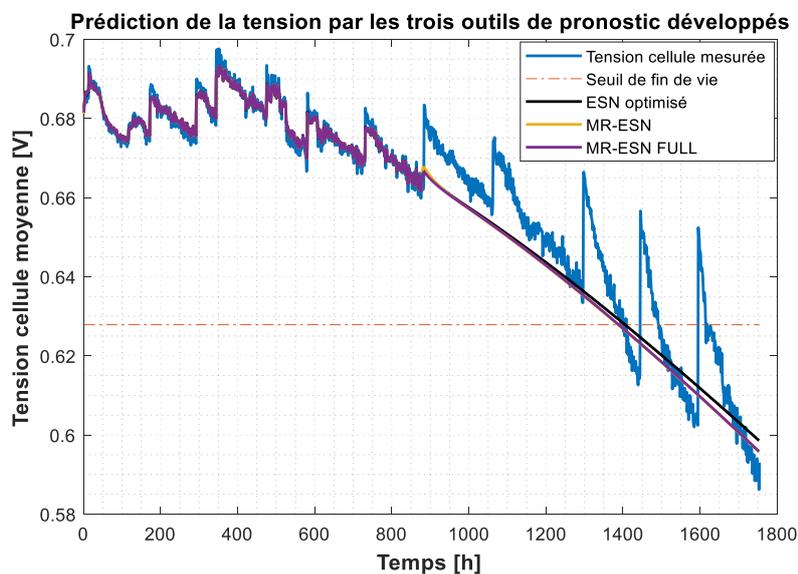


Figure 3-22 : Moyenne des 100 simulations de prédiction de la tension avec MR-ESN Full et comparaison avec les résultats obtenus précédemment

Les résultats obtenus par MR-ESN Full sont satisfaisants, avec un gain sur la précision et sur la dispersion des erreurs relativement faible. La valeur du CV permet d'évaluer la dispersion de la prédiction itérative obtenue comme étant « très bonne », avec un coefficient de variation de 8,12%.

Les courbes moyennes de prédiction de la tension en utilisant les trois outils de pronostic donnent de très bons résultats. Les RUL moyennes déterminées en utilisant le MR-ESN et le MR-ESN Full sont égales et sont légèrement inférieure à la vraie RUL avec une erreur de 11h. Cependant, la RUL moyenne estimée en utilisant l'ESN optimisée est estimée avec un retard de 4h comparée à la RUL réelle.

3.8.3.4 Résultats sur la prédiction de la RUL et conclusion

Afin de définir quel algorithme choisir, nous allons nous focaliser sur les résultats obtenus pour l'estimation de la RUL. Ces résultats sont résumés par la Figure 3-23 et Figure 3-24.

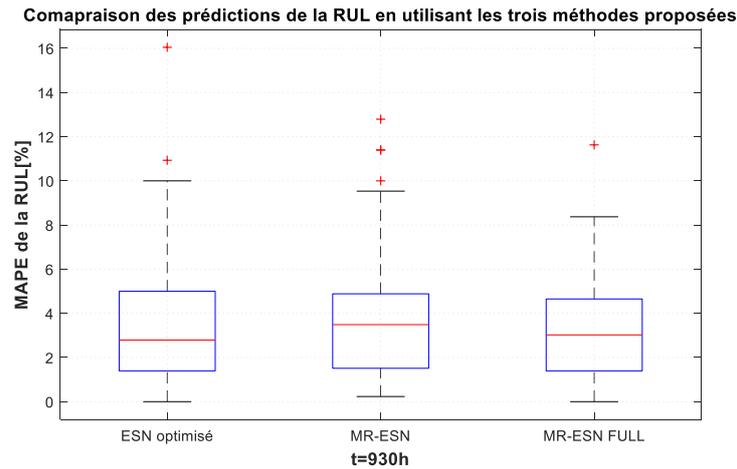


Figure 3-23 : Résultats obtenus sur les erreurs de prédiction de la RUL avec MR-ESN Full et comparaison avec les résultats précédemment obtenus

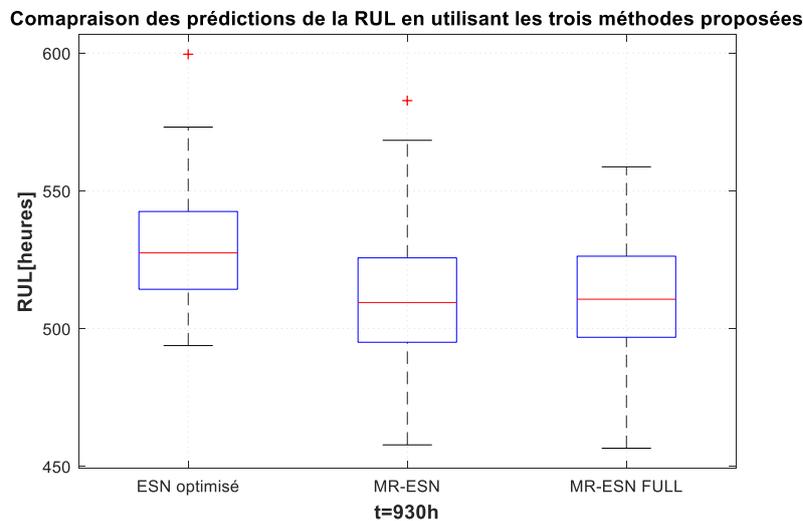


Figure 3-24 : Résultats obtenus de prédiction de la RUL avec MR-ESN Full et comparaison avec les résultats précédemment obtenus

Lors de l'estimation de la RUL, il est intéressant de noter que l'ESN optimisé et le MR-ESN FULL sont les algorithmes donnant l'erreur minimale la plus faible (0%). Cependant, il est important de préciser qu'une RUL prédite avant la fin de vie est plus intéressante qu'une RUL prédite tardivement par rapport à la fin de vie réelle. Selon l'analyse de la Figure 3-24, les résultats obtenus avec le MR-ESN Full respectent ces conditions :

- Une erreur sur la durée de vie estimée faible.
- Une dispersion des erreurs faible.
- Une prédiction de la fin de vie plus tôt que la fin de vie réelle.

C'est pourquoi pour la suite de ces travaux, nous décidons d'utiliser les MR-ESN Full.

3.8.4 Conclusion et problématique liée à la connaissance a priori du profil de charge

Les études réalisées ci-dessus montrent des résultats très encourageants pour le pronostic de durée de vie de PEMFC. Cependant, ces études ont été réalisées sur un signal à charge constante. La suite consiste logiquement à confronter l'algorithme choisi à la prédiction de durée de vie de la PEMFC sous charge dynamique. Dans [83], les résultats à charge dynamique

sont réalisés en ajoutant une entrée à l'ESN : le profil de courant. Nous allons poursuivre sur cette même voie, mais en ajoutant une réflexion supplémentaire : comment estimer la durée de vie de la PEMFC sans avoir de connaissances sur son profil de charge à venir ? Cette question est le point de départ des deux études suivantes.

3.8.5 Pronostic sans connaissance *a priori* du profil de charge

3.8.5.1 Première étude : Répétition du cycle de charge

Les études suivantes ont été réalisées sur un profil à charge constante, ne nécessitant pas de connaissances *a priori* du profil de charge. Cependant, lors d'une étude sur un profil à charge dynamique, la structure itérative va nécessiter la connaissance, ou du moins une estimation, du profil de charge à venir. Dans [83], et [73] les auteurs font l'hypothèse d'utiliser les vraies données du profil de courant pour réaliser leurs estimations de la RUL, même si au moment de réaliser la prédiction, ces données ne sont pas censées être connues. Ici, nous allons nous affranchir de cette connaissance en répétant le profil de charge déjà vécu par la PEMFC, posant ainsi l'hypothèse suivante : la PEMFC va vivre les mêmes événements de manière périodique. 50% des données sont dédiées à l'apprentissage, soit 200 heures. Pour réaliser la prédiction de la tension, le courant collecté pendant ces 200 h est répété de manière cyclique et servira comme entrée de l'algorithme de pronostic. Le cycle de charge réel, la partie du cycle de charge dédiée à l'apprentissage et le cycle de charge reconstruit en répétant la partie dédiée à l'apprentissage sont présentés respectivement en haut, au milieu et en bas de la Figure 3-25.

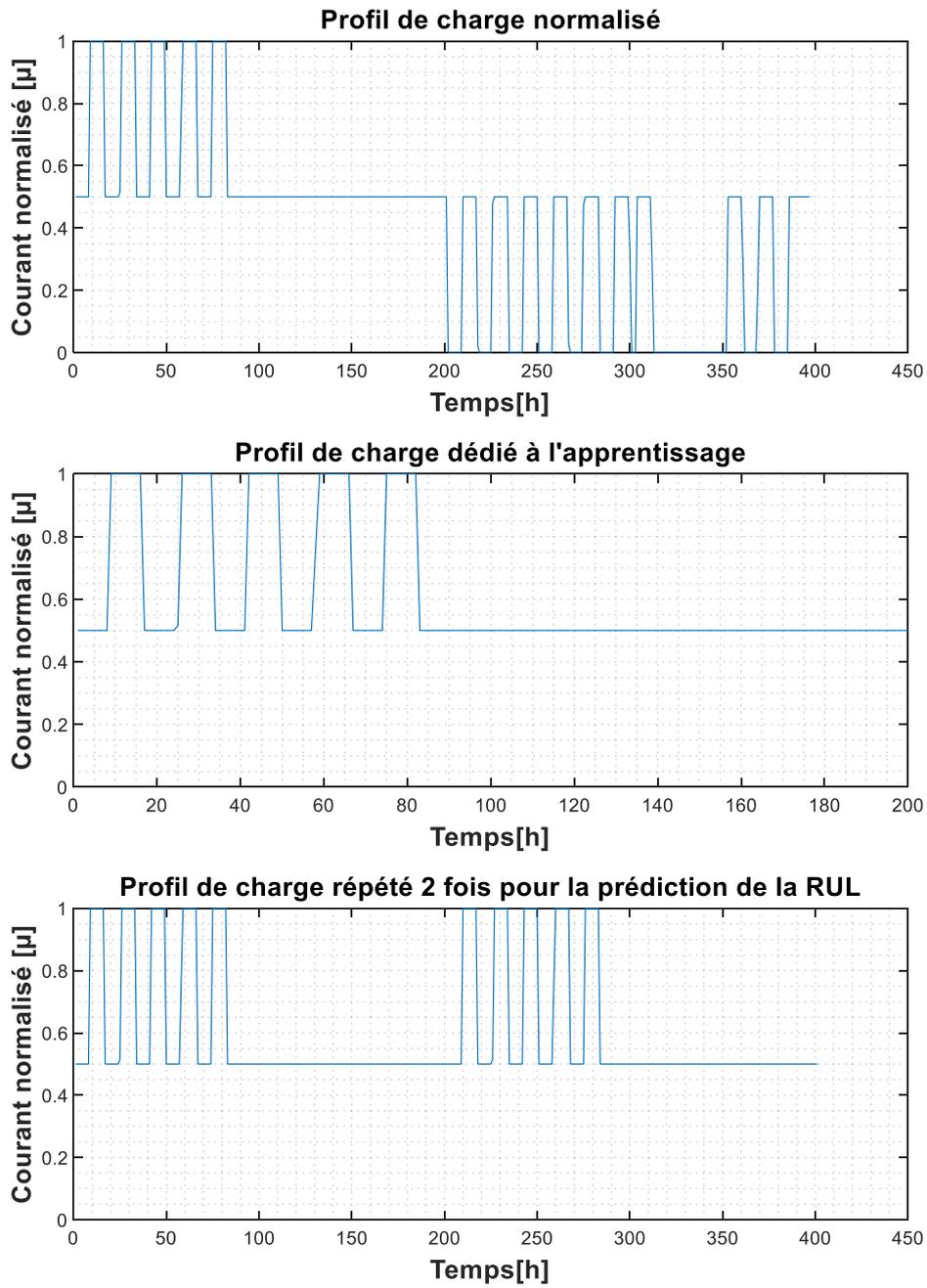


Figure 3-25 : Profils de charge réel (en haut), utilisé pour l'apprentissage (au milieu) et utilisé pour la phase de prédiction (en bas)

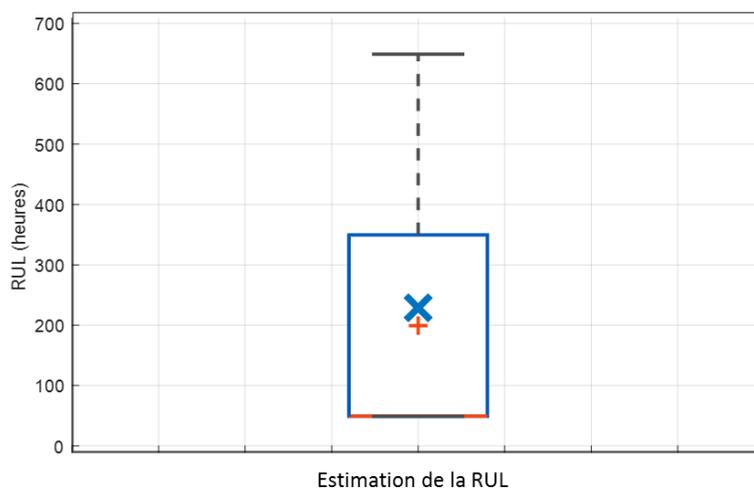


Figure 3-26 : Estimation de la RUL avec répétition du cycle de charge

La croix bleue représente la vraie valeur de la RUL, et vaut ici 230 heures. 100 simulations avec répétition du profil de charge sont réalisées et donnent des valeurs de RUL comprises entre 50 et 650 heures pour les valeurs extrêmes, ce qui correspond à des erreurs extrêmement fortes pour les deux extrêmes. Cependant, la médiane est située à 200 heures, donnant une erreur de 30 heures seulement, soit 15% d'erreur. Ces résultats obtenus de l'estimation de la RUL ne sont cependant pas satisfaisants. Ceci pourrait être expliqué par le fait que le profil de charge utilisé pour la validation de la méthode proposée ne présente pas un cycle répétitif, et les 50% du début du profil dédiés à l'apprentissage diffèrent totalement par la suite, comme on peut le voir sur les données suivantes représentées dans la Figure 3-27, issues du projet ANR Propice [148], dans lequel la tension cellule a été normalisée (en divisant par la valeur maximum de la tension).

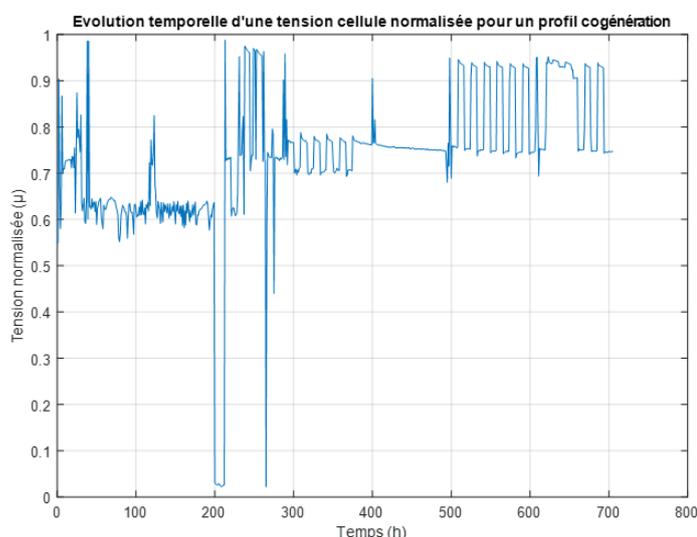


Figure 3-27 : Evolution de la tension normalisée pour un profil de cogénération

3.8.5.2 Seconde étude : Génération de profils de charge par chaîne de Markov

L'idée de répéter le profil de charge présentée précédemment sous-entend une hypothèse relativement forte : la PEMFC va vivre exactement les mêmes événements dans sa vie de

manière périodique. Cela revient à dire qu'une PàC dans un véhicule FC va effectuer jusqu'à la fin de sa vie une répétition périodique du même profil de charge. Et même si, au final, beaucoup de trajets se ressembleront, comme ceux permettant d'aller au travail ou chercher ses enfants à l'école, des variations plus ou moins importantes du cycle de charge vont néanmoins exister entre eux. C'est pourquoi, afin de rendre notre algorithme plus réaliste, une génération de profil par chaîne de Markov est proposée.

Une chaîne de Markov est un procédé mathématique permettant de décrire les transitions d'un état à un autre d'un système selon des règles probabilistes. La caractéristique principale d'une chaîne de Markov est que, peu importe la manière dont le processus est arrivé à son état actuel, les états futurs possibles sont fixes. Cela se traduit par l'hypothèse suivante : la probabilité de passer d'un état à un autre dépend uniquement de l'état actuel et du temps écoulé.

Une chaîne de Markov est un processus stochastique, mais elle diffère d'un processus stochastique classique en ce qu'une chaîne de Markov doit être "sans mémoire". C'est-à-dire que la probabilité que les actions futures se réalisent ne dépend pas des actions qui ont mené à l'état actuel. Cela s'appelle la propriété Markov, et il est généralement dit que cela correspond à faire l'hypothèse que le système est d'ordre 1. C'est une hypothèse forte, étant donné que le comportement d'une PàC est un phénomène hystérétique et que le comportement à l'instant t dépend du chemin parcouru, notamment du fait de la gestion de l'eau. Cependant, dans le cas expérimental décrit, les caractérisations provoquent un rajeunissement de la PàC qui correspond à un effacement partiel de la mémoire.

3.8.6 Génération de profil

Comme indiqué précédemment, tout processus stochastique est connu pour avoir la propriété de Markov si la probabilité de passer à l'état suivant dépend uniquement de l'état actuel et non des états passés.

$$X(1) \rightarrow X(2) \rightarrow X(3) \rightarrow \dots \rightarrow X(t) \rightarrow X(t + 1) \rightarrow \dots$$

D'après l'équation ci-dessus, la propriété de Markov signifierait que le mouvement de $X(t)$ à $X(t + 1)$ ne dépend que de $X(t)$, l'état actuel, et non des états précédents. Si on prend l'exemple suivant illustré dans la Figure 3-28.

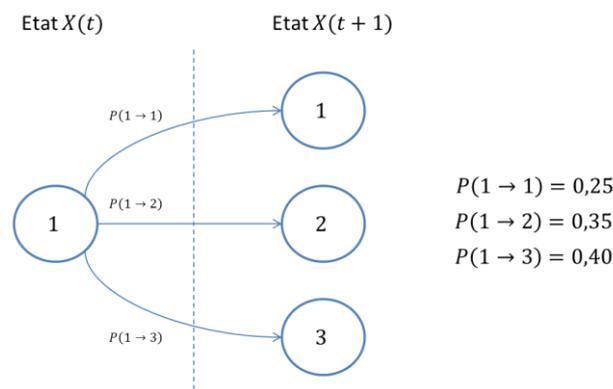


Figure 3-28 : Exemple de succession d'états dans une chaîne de Markov

Dans cet exemple purement aléatoire, on part d'un état 1 à l'instant t . Des analyses statistiques de données précédentes ont permis d'établir que, lorsque l'on part d'un état 1, il y'a :

- $P(1 \rightarrow 1) = 25\%$ de chance de rester dans le même état à l'instant suivant,
- $P(1 \rightarrow 2) = 35\%$ de chance de passer à l'état 2 à l'instant suivant,
- $P(1 \rightarrow 3) = 40\%$ de chance de passer à l'état 3 à l'instant suivant.

Normalement, ces probabilités sont définies à partir d'une étude préalable d'une série temporelle existante, qui va servir de modèle. Puis, après avoir défini un premier état, une suite de tirages aléatoires R_v (rand sous Matlab®) va définir les états suivants et générer un cycle. Par exemple dans notre cas, l'état $X(t + 1)$ est défini de la manière suivante :

- Si $0,00 < R_v < 0,25$, l'état $X(t + 1)$ restera le même
- Si $0,25 < R_v < 0,60$, l'état $X(t + 1)$ sera l'état 2
- Si $0,60 < R_v < 1,00$, l'état $X(t + 1)$ sera l'état 3

Et ainsi de suite pour les états suivants $X(t + 2), X(t + 3), \dots, X(t + n)$, générant ainsi un nouveau profil mais relativement similaire au profil de référence. Cependant, afin d'adapter cette méthodologie à la génération de profil de la PEMFC, une première contrainte est ajoutée. En effet, afin d'avoir un profil cohérent, il est nécessaire de s'assurer que les phénomènes physiques activés dans le profil modèle se produisent également dans les profils générés. Reprenons l'exemple du profil cogénération présenté dans la Figure 3-27. Ce signal peut également être représenté en terme de densité de probabilité, probabilité d'être à un certain niveau de tension, comme représenté dans la Figure 3-29.

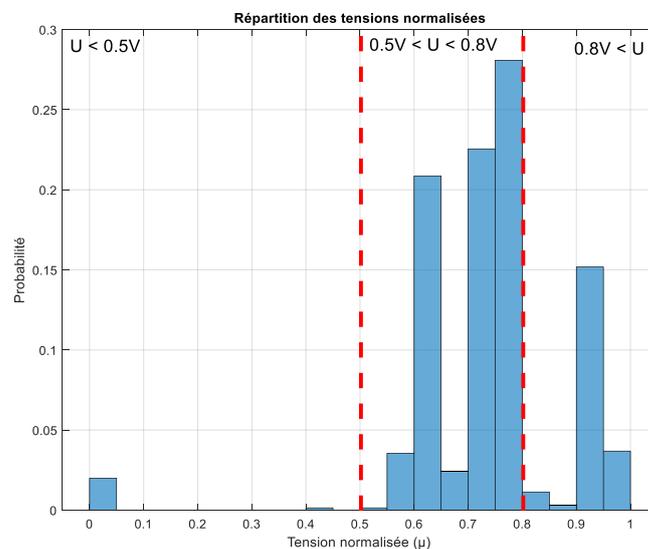


Figure 3-29 : Répartition des tensions normalisées

Cet histogramme est divisé en trois parties différentes. La première, où la tension est inférieure à 0,5V, s'apparente à la partie de la courbe de polarisation où les surtensions de concentration sont dominantes. La seconde, entre 0,5 et 0,8V, correspond à la partie linéaire de la courbe de polarisation et enfin, la troisième partie, avec un potentiel supérieur à 0,8V, correspond à la partie où les surtensions d'activation sont prépondérantes. Ces trois zones correspondent à des phénomènes physiques différents, et l'idée est, une fois qu'un profil est généré, de vérifier que la densité de probabilité sur ces trois zones est également respectée. Pour finir, une dernière

contrainte est ajoutée : l'intégrale du profil généré doit être, à plus ou moins 5%, la même que celle du profil de référence. Un exemple de profil de charge construit par chaîne de Markov est présenté dans la Figure 3-30.

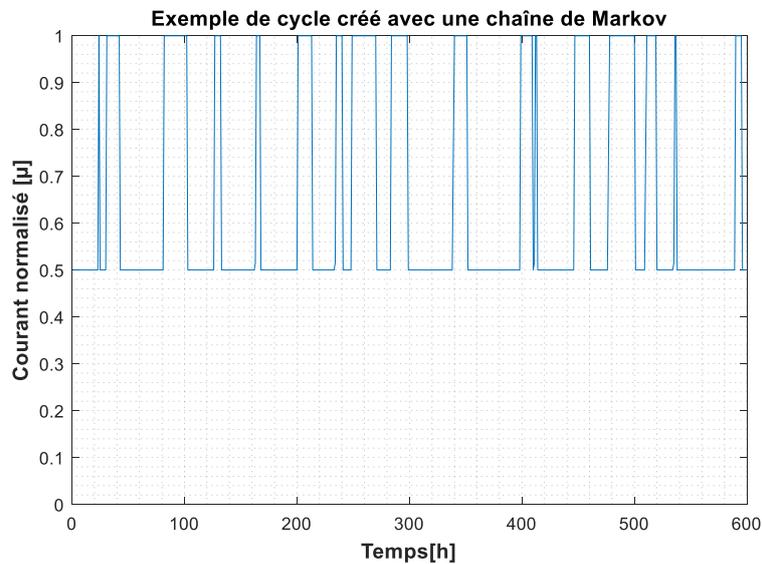


Figure 3-30 : Exemple de profil de charge construit par chaîne de Markov

3.8.6.1.1 Résultats

Pour les résultats suivants, 100 cycles différents ont été réalisés, et 100 MR-ESN ont été lancés pour chaque cycle ainsi créé. Puis, pour chaque cycle, la valeur médiane de la RUL est sauvegardée. Les Figure 3-31, Figure 3-32, Figure 3-33 montrent la répartition des médianes des RUL obtenues pour les 100 cycles sur des bases d'apprentissages variables. L'idée de l'étude est de partir d'une base d'apprentissage de 50%, et de diminuer peu à peu afin d'observer les résultats de prédiction de la RUL. Commençons par l'analyse pour 50% de la base d'apprentissage :

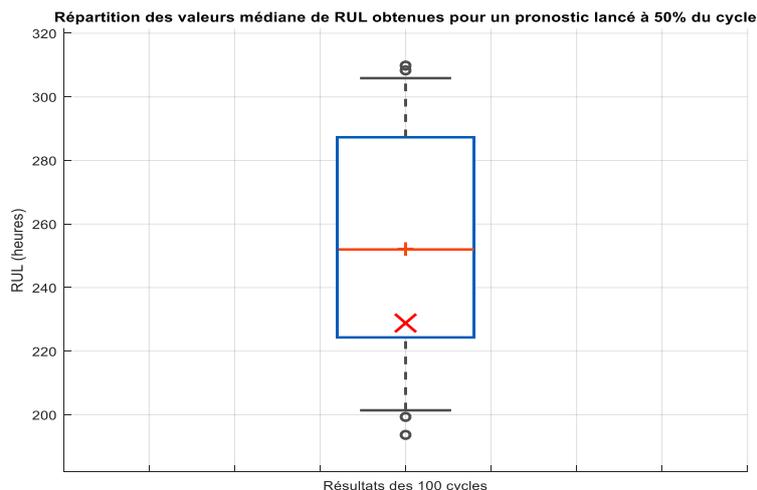


Figure 3-31: Répartition des valeurs médianes de RUL obtenues pour 100 cycles différents avec une base d'apprentissage de 50%

La croix rouge représente la vraie valeur de la RUL, et vaut ici environ 230 heures. Les 100 cycles donnent des valeurs de RUL comprises entre 201 et 305 heures, ce qui correspond à des

erreurs de -29 et de +75 heures, donnant respectivement 12,60% et 32,60% d'erreur, pour les deux extremums. Cependant, la médiane est située à 250 heures, donnant une erreur de 20 heures, soit 8,69% d'erreur. Il s'avère ici que, bien que les valeurs extrêmes donnent une précision mauvaise, la médiane est inférieure à 10% d'erreur.

Essayons maintenant avec une base d'apprentissage de 40% :

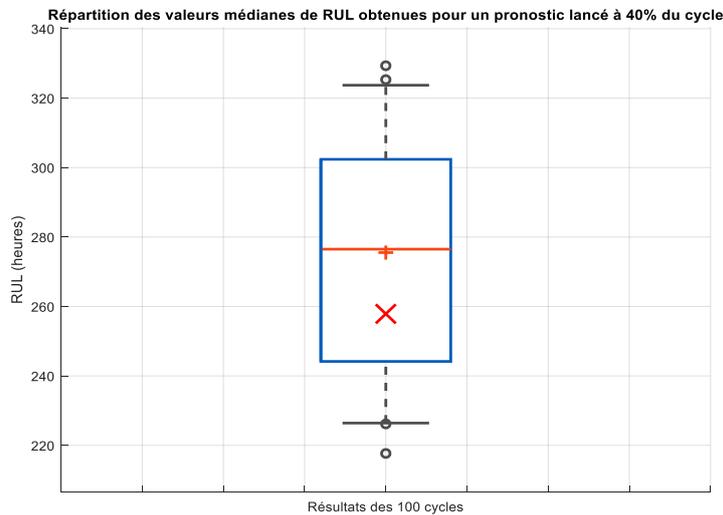


Figure 3-32 : Répartition des valeurs médianes de RUL obtenues pour 100 cycles différents avec une base d'apprentissage de 40%

La croix rouge représente la vraie valeur du RUL, est vaut ici environ 255 heures. Les 100 cycles donnent des valeurs de RUL comprises entre 226 et 323 heures, ce qui correspond à des erreurs de -29 et de +68 heures, donnant respectivement 11,37% et 26,66% d'erreur, pour les deux extrema. Cependant, la médiane est située à 275 heures, donnant une erreur de 20 heures, soit 7,84% d'erreur. Les valeurs extrêmes donnent une mauvaise précision, mais la médiane est inférieure à 10% d'erreur. Enfin, regardons les effets d'une base d'apprentissage fixée à 35%.

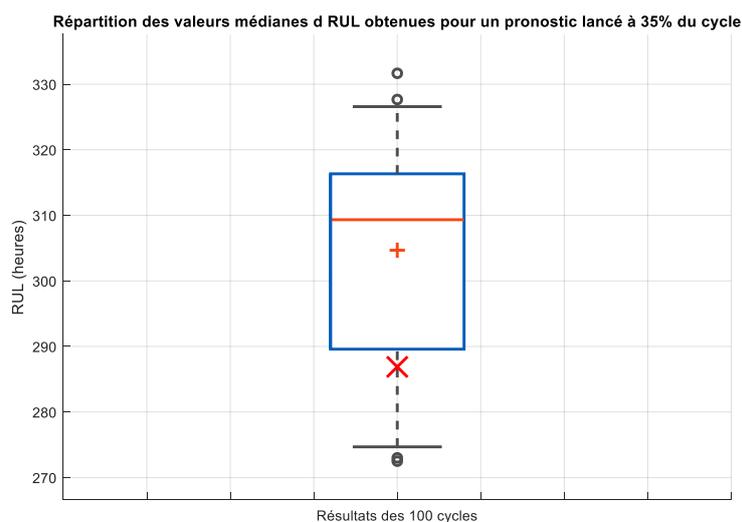


Figure 3-33 : Répartition des valeurs médianes de RUL obtenues pour 100 cycles différents avec une base d'apprentissage de 35%

La croix rouge représente la vraie valeur de RUL, est vaut ici environ 285 heures. Les 100 cycles donnent des valeurs de RUL comprises entre 274 et 326 heures, ce qui correspond à des erreurs de -11 et de +41 heures, donnant respectivement 3,85% et 14,38% d'erreur, pour les deux extrema. Cependant, la médiane est située à 307 heures, donnant une erreur de 22 heures, soit 7,71% d'erreur, ce qui est inférieur à 10% d'erreur. Tous ces résultats obtenus précédemment montrent que ces résultats sont encourageants, donnant une précision intéressante car inférieure à 10% pour les valeurs médianes, tout en se passant de la connaissance du profil de charge. Les études réalisées sont illustrées dans le Tableau 3-8.

Tableau 3-8 : Résultats de prédiction de la RUL sous un profil de charge stationnaire

Taux d'apprentissage	Min [%]	Max [%]	Médiane [%]
35%	3,85	14,38	7,71
40%	11,37	26,66	7,84
50%	12,60	32,60	8,69

3.9 Conclusion

Dans ce chapitre, une première étude comparative a été réalisée. Cette étude compare différentes structures d'ANN dans le cas d'une prédiction directe de l'évolution temporelle des tensions cellules d'une PEMFC. L'horizon de prédiction utilisé ici vaut 24 heures. A l'issue de cette étude, les ESN ont été sélectionnés et plusieurs développements ont été proposés. Le premier développement consiste à optimiser les ESN par l'algorithme BB-BC modifié. Puis, se rendant compte du coût important en temps consacré au choix et au paramétrage de l'outil d'optimisation, il a fallu proposer une méthode se passant d'optimisation des paramètres. C'est ainsi que l'idée des MR-ESN nous est venue. Les résultats sont concluants, et ne nécessitent de plus pas de traitement de données au préalable. Enfin, une réflexion a été portée sur la connaissance a priori du profil de charge. En effet, dans une application réelle, le profil de charge n'est pas connu à l'avance, c'est pourquoi les deux dernières études de ce chapitre ont été réalisées. Une première étude réitère la partie du profil de charge déjà connue tandis qu'une seconde étude est portée sur la génération de profils de charge par chaîne de Markov. Il est néanmoins difficile de conclure quelle méthode est la meilleure. La première méthode sera plus efficace si le profil de charge est totalement cyclique, donc totalement adapté pour des applications stationnaires dans le cas où le nombre de données est suffisant et représentatif. La seconde méthode sera quant à elle plus efficace dans le cadre d'applications de transport, où les demandes de puissance sont sensiblement les mêmes durant la durée de vie du véhicule, mais répartis plus aléatoirement.

4 Chapitre 4 : Stratégie de contrôle tolérant au vieillissement

4.1 Introduction

Ce dernier chapitre consiste à mettre en œuvre la stratégie de contrôle tolérant au vieillissement décrite au chapitre 1 en agissant sur la température, les surstœchiométries anodique et cathodique et le courant. La simulation des différents algorithmes est donc réalisée en émulant la réponse de la PàC grâce à un modèle de vieillissement (développé dans ce dernier chapitre) et en utilisant l'algorithme de pronostic développé dans le chapitre 3 comme indicateur de RUL. La RUL dans ce travail est à la fois une entrée de notre algorithme de contrôle et un moyen d'évaluation de la stratégie développée. Ce chapitre s'organise comme suit. Une première partie est consacrée à la validation du modèle statique de tension de la PàC en fonction des conditions opératoires. Puis, dans un second temps, le développement et la validation d'un modèle de vieillissement de PEMFC en prenant en compte les changements des conditions opératoires est réalisé. Enfin, la dernière partie énumère les variantes des stratégies de contrôle développées.

4.2 Modèle de la PEMFC

Plusieurs modèles décrivant le fonctionnement de la pile à combustible existent dans la littérature. Notre choix a porté sur le modèle quasi-statique développé par Labach dans [149]. Ce modèle présente l'avantage d'être dépendant des conditions de fonctionnement de la pile, notamment la température, la pression, l'humidité relative et le facteur stœchiométrique cathodique.

Certaines hypothèses sont prises en compte pour la mise en équations du modèle [149]:

- Les gaz utilisés sont purs, ils ont un comportement de gaz parfaits
- Les conditions de fonctionnement sont isothermes et isobares
- Phases gaz homogènes comme dans un réacteur agité continu
- La solubilité de l'oxygène et de l'hydrogène dans l'eau est faible
- La structure de la membrane, des électrodes et des GDL est isotropes et homogènes
- La distribution du courant est uniforme
- Le modèle est unidimensionnel selon l'axe perpendiculaire à la surface de la cellule
- La modélisation est faite à l'échelle macroscopique

On suppose également que les caractérisations de la PàC à différentes conditions opératoires n'ont pas provoqué de dégradations sur cette dernière. Ainsi, seuls les effets des conditions opératoires sont à l'origine du changement du comportement de la PàC.

Le modèle de la tension cellule est décrit par l'équation de Butler-Volmer (Eq 4-1):

$$V_{CELL} = E_{rev}(T, P) - \eta_{activation} - \eta_{transport\ matière} - \eta_{ohmique} \quad \text{Eq 4-1}$$

La tension à vide d'une cellule est égale au potentiel réversible de Nernst. Le potentiel de Nernst $E_{rev}(T, P)$ est calculé en fonction de la température T et les pressions partielles P_{O_2} et P_{H_2} selon les Eq 4-2 et Eq 4-3.

$$E^{\circ}_{rev}(T) = 1,229 - 0,9 \cdot 10^{-3}(T - 298) \quad \text{Eq 4-2}$$

$$E_{rev}(T, P) = E^{\circ}_{rev}(T) + \frac{R * T}{2 * F} * \ln(P_{H_2}(P_{O_2})^{1/2}) \quad \text{Eq 4-3}$$

Dès que la PàC commence à débiter du courant, différents phénomènes se produisent et provoquent la diminution de la tension :

- (i) la surtension d'activation est dominante à faible courant. Elle correspond à l'énergie nécessaire pour démarrer les réactions chimiques, à laquelle on rajoute la perméation de l'hydrogène et les courants de fuites internes. La surtension d'activation est donnée par l'Eq 4-4 ;

$$\eta_{activation} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{I + I_n(T, P)}{I_0(T, P)} \right) \quad \text{Eq 4-4}$$

- (ii) les chutes ohmiques qui se produisent principalement dans l'électrolyte sont prépondérantes dans la zone linéaire de fonctionnement ;

$$\eta_{ohmique} = R_{ohm}(T, P, HR_{air}, CSF, I) * I \quad \text{Eq 4-5}$$

- (iii) et les surtensions de transport de matières (ou de concentration), importantes principalement à courant élevé. Elles résultent de la limitation de la diffusion des réactifs vers les sites catalytiques.

$$\eta_{transport\ matière} = \left| \frac{RT}{\beta n F} \ln \left(1 - \frac{I}{I_{lim}(T, P, HR_{air}, CSF)} \right) \right| \quad \text{Eq 4-6}$$

On obtient ainsi l'Eq 4-7 :

$$V_{CELL} = E_{rev}(T, P) - \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{I + I_n(T, P)}{I_0(T, P)} \right) - \left| \frac{RT}{\beta n F} \ln \left(1 - \frac{I}{I_{lim}(T, P, HR_{air}, CSF)} \right) \right| - R_{ohm}(T, P, HR_{air}, CSF, I) * I \quad \text{Eq 4-7}$$

Avec

E_{rev} : Le potentiel de Nernst	α : Le coefficient de transfert de charge
T : La température	β : Le coefficient de diffusion
I_0 : Le courant d'échange	F : La constante de Faraday
I : Le courant	n : Le nombre d'électrons échangés dans la réaction globale
I_n : Le courant de cross-over de l'hydrogène	R : la constante des gaz parfaits $J.mol^{-1}.K^{-1}$
I_{lim} : Le courant limite de diffusion	R_{ohm} : La résistance ohmique

Les surtensions d'activation et les surtensions de transport de masse se passent majoritairement à la cathode. En effet la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) et l'oxydation de l'hydrogène (HOR) ont des cinétiques différentes. L'ORR est beaucoup plus lente que la HOR. Le courant d'échange est un indicateur de la cinétique de ces réactions : plus la réaction est rapide, plus le courant d'échange est grand. Par la suite le courant d'échange à l'anode est nettement plus important que celui à la cathode. Ainsi, les surtensions d'activation à l'anode sont négligeables comparées à celles de la cathode (Reguillet [150], et Barbir [151]).

Concernant les phénomènes de transport de matière, les surtensions engendrées par le transport de l'hydrogène sont négligées. Le transport de l'oxygène dans la cathode est plus complexe surtout quand la pile est alimentée en air. En effet, la présence de mélange gazeux en plus de l'eau formée suite à l'ORR ralentit voire bloque l'O₂ et l'empêche d'arriver aux sites actifs. Ce phénomène est d'autant plus visible à fortes densités de courant, où la quantité d'eau formée est plus importante et peut bloquer la progression de l'oxygène dans les couches de diffusion. Par conséquent, le modèle décrit par l'Eq 4-7 présente principalement les phénomènes se produisant à la cathode. Les surtensions se produisant à l'anode ne sont pas supprimées, mais plutôt intégrées dans les paramètres globaux identifiés.

Les paramètres du modèle peuvent être classés selon leur dépendance ou non aux conditions opératoires :

Paramètres fixes

Les paramètres fixes comprennent le coefficient de transfert de charge α , le coefficient de diffusion β , le courant d'échange de référence I_{ref}° , l'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène γ , et l'énergie d'activation E_a .

- α indique la répartition du potentiel d'activation entre l'anode et la cathode [150]. Ce paramètre dépend du matériau de l'électrode et de la nature de la réaction. En accord avec plusieurs études réalisées dans la littérature, α est supposé constant et prend pour valeur commune 0,5 [151] et [21].
- β est lié aux propriétés géométriques des électrodes et/ou à l'ordre de la réaction, donc il ne varie pas en fonction des conditions opératoires.

Paramètres variables en fonction des conditions opératoires

Les paramètres qui varient en fonction des conditions opératoires sont le courant de cross-over I_n , le courant d'échange I_0 , la résistance ohmique R_{ohm} et le courant limite I_{lim}

- Les courants de fuite interne et les courants de perméation des gaz sont assimilés à I_n le courant de cross-over de l'hydrogène. Le cross-over des gaz dépend principalement des propriétés intrinsèques de la membrane : sa perméabilité et son épaisseur, mais aussi des conditions opératoires dans la cellule : les pressions partielles des gaz de part et d'autre (la concentration des gaz dans l'électrode), l'humidité relative (Jung et al., [152]), la température (Inaba et al., [38]) et la stœchiométrie anodique pour des pressions élevées (Emmanuel et al., [153]). Dans les travaux [149], les auteurs estiment

le courant de cross-over par Voltamétries Cycliques à différentes pressions et températures. L'humidité relative des gaz ainsi que leurs stœchiométries étaient maintenues fixes. Les auteurs affirment que l'effet de la pression sur le courant de cross-over est prépondérant.

- Les courants d'échange dépendent également de la température et de la pression. Ils sont modélisés par l'équation suivante Eq 4-8:

$$I_0(T,P) = I_{ref}^{\circ} * \left(\frac{P}{P_{ref}}\right)^{\gamma} \exp\left(\frac{E_a}{RT} * \left(1 - \left(\frac{T}{T_{ref}}\right)\right)\right) \quad \text{Eq 4-8}$$

γ : L'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène

E_a : L'énergie d'activation en kJ/mol

I_{ref}° : le courant d'échange de référence

- La résistance ohmique permet de décrire tous les phénomènes de transport de charge. C'est la somme de la résistance électronique (résistance des électrodes, de la couche diffusible et des plaques bipolaires au passage des électrons) et la résistance ionique (la résistance de la membrane au passage des protons). La résistance électronique est invariante en fonction des conditions opératoires. Cependant, la résistance de la membrane dépend de sa teneur en eau. Plus celle-ci est élevée, plus la résistance de la membrane est faible. La température, l'humidité relative, la pression et les débits de gaz ont tous un effet sur le taux d'hydratation de la membrane et par la suite sur sa résistance. La résistance électronique est faible comparée à la résistance protonique. Ainsi la résistance ohmique sera représentée par les pertes ioniques dans la membrane.
- Le courant limite I_{lim} permet de modéliser les pertes de transport de masse. Le courant limite de diffusion dépend de la température, de la pression, de l'humidité relative de l'air et de sa stœchiométrie.

4.3 Validation du modèle de la PEMFC

4.3.1 Méthodologies

Les paramètres I_{ref}° , γ , E_a , I_n , I_{lim} , R_{ohm} et β sont identifiés en utilisant la base de données expérimentale décrite dans le chapitre 2 et l'algorithme d'optimisation appelé Big Bang-Big Crunch développé dans les travaux de Morando et al., [154] présenté dans le chapitre 3.

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre ne porte pas sur le choix de la méthode d'optimisation. Ce choix provient de l'étude réalisée entre différents algorithmes d'optimisation dans le paragraphe 3.8.2.1 du chapitre 3. Cette étude, portant sur la précision et la robustesse des résultats obtenus, montrent que les résultats issus de ces optimisations ne divergent pas d'un algorithme à un autre pour nos applications. Le choix final s'est donc porté sur la facilité d'implémentation, le BB-BC étant plus simple que les autres algorithmes présentés dans le chapitre 3. La validation du modèle est faite en trois étapes. Les paramètres utilisés sont normalisés : la densité de courant j est utilisée à la place du courant électrique et les variables centrées réduites sont employées pour normaliser les conditions opératoires (T_n , S_{cn} et S_{an}).

4.3.1.1 Détermination de la résistance ohmique R_{ohm}

La résistance ohmique est principalement égale à la résistance de la membrane (la résistance électronique et la résistance de contact sont négligées comparées à celle de transfert de charge). Elle est estimée en utilisant les spectroscopies d'impédances électrochimiques réalisées à trois niveaux de courant 0,2, 0,5 et 0,7 A/cm². La résistance de la membrane est le point d'intersection entre la courbe de spectroscopie d'impédance et l'axe des réels à haute fréquence. Pour obtenir ces points une extrapolation des spectres est réalisée. Les résistances membrane sont estimées à 3 niveaux de courant pour les 24 points de fonctionnement décrits dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Plan d'expérience

N°	Sa	T(°C)	Sc
1	2	60	2
2	2	60	2,75
3	2	60	3,5
4	2	65	2
5	2	65	2,75
6	2	65	3,5
7	2,5	50	2
8	2,5	50	2,75
9	2,5	50	3,5
10	2,5	55	2
11	2,5	55	2,75
12	2,5	55	3,5
13	2,5	60	2
14	2,5	60	2,75
15	2	50	2
16	2	50	2,75
17	2,5	60	3,5
18	2,5	65	2
19	2,5	65	2,75
20	2,5	65	3,5
21	2	50	3,5
22	2	55	2

23	2	55	2,75
24	2	55	3,5

Ceci nous permet d'obtenir l'évolution de la résistance membrane en fonction du courant pour chacune des conditions opératoires décrites dans le chapitre 2. Les résistances cellules moyennes estimées sont illustrées dans la Figure 4-1.

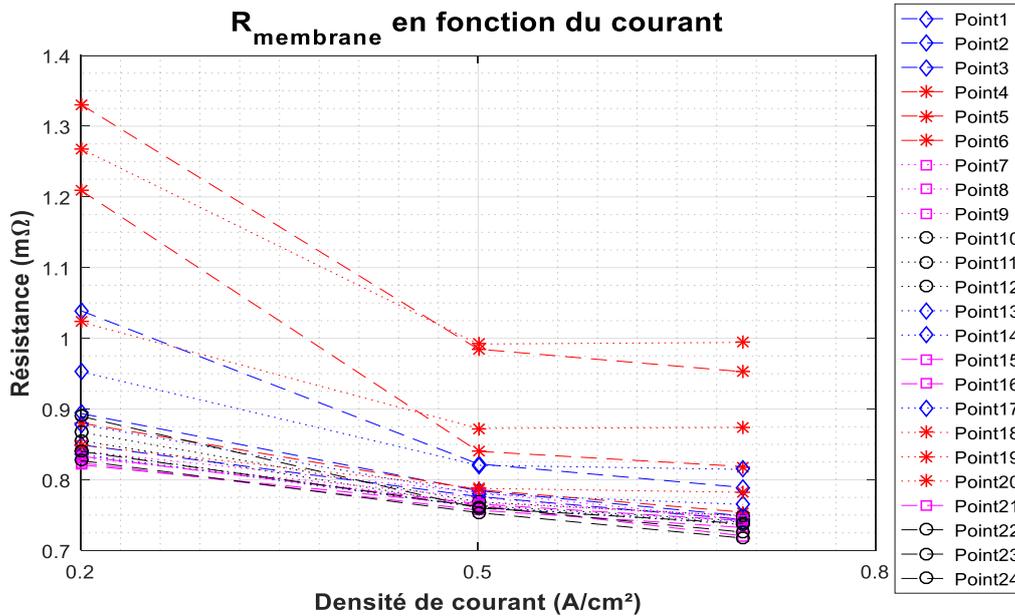


Figure 4-1 : Evolution de la résistance de la membrane (R_{membrane}) en fonction de la densité de courant pour 24 conditions opératoires

Comme on peut le constater, R_{membrane} est inversement proportionnelle au courant et est variable en fonction des conditions opératoires. L'effet des conditions opératoires est plus important à faible courant. Ceci s'explique par le fait qu'à bas courant, la quantité d'eau produite à la cathode est faible. Or la conductivité de la membrane dépend de son niveau d'hydratation : plus la membrane est hydratée, meilleure est la conduction ionique. Ainsi, tout changement de conditions opératoires à bas courant, permettant de l'hydrater, a un effet notable sur sa résistivité. Les paramètres susceptibles d'influencer la résistance de la membrane sont la température, l'humidité relative, le courant et les débits de gaz. L'humidité relative est maintenue constante durant nos essais, par la suite, ce paramètre n'intervient pas dans la modélisation. A fort courant, la production de l'eau à la cathode est importante, ainsi la membrane est plus hydratée.

Les résistances membrane les plus importantes correspondent aux températures les plus élevées 60 et 65°C en particulier pour un débit d'air important ($Sc=2,75$ et 3,5) : Points 3, 5, 6, 17, 18, 19 et 20. Ces conditions provoquent un assèchement de la membrane et par la suite une baisse de performances qui a été observée sur les courbes de polarisation réalisées dans ces conditions (chapitre 2). Ainsi, les résistances identifiées à partir des EIS dans ces conditions n'ont pas été prises en compte dans le modèle d'estimation de la résistance. Ce modèle permet d'exprimer la résistance en fonction du courant, de la température, des stœchiométries anodique et

cathodique. Les auteurs dans [149] ont proposé un modèle linéaire d'évolution de la résistance membrane en fonction du courant. Ce modèle a été comparé aux résultats obtenus en utilisant un polynôme de second degré et les résultats sont illustrés dans la Figure 4-2. En effet, les résistances de la membrane mesurées par EIS à différentes conditions opératoires ne sont pas linéaires comme on peut le constater à partir de la Figure 4-1. Ceci peut être expliqué par la dépendance de la teneur en eau de la membrane à la quantité d'eau formée dans la pile à combustible. Cette quantité est faible pour des basses densités de courant, et importante pour les courants forts. A fort courant, la membrane est saturée en eau, ainsi les effets liés à une augmentation du courant sur la conductivité de la membrane sont atténués. On s'intéresse seulement à la partie décroissante de la parabole.

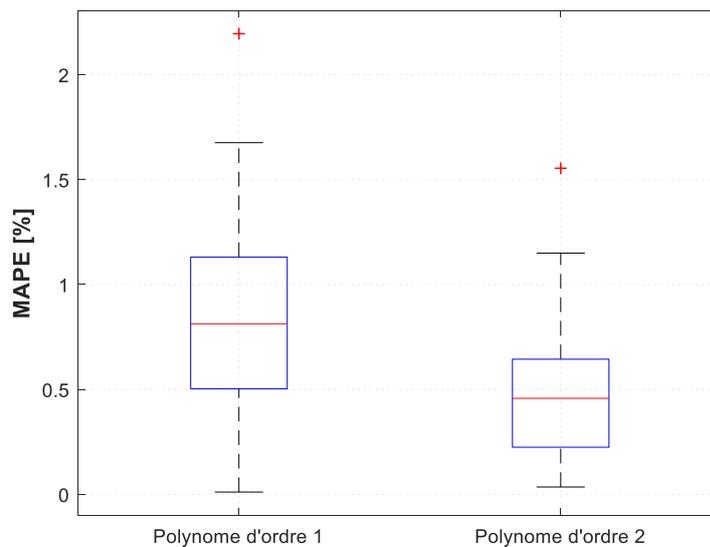


Figure 4-2 : Distribution de l'erreur moyenne en pourcentage des deux modèles proposés pour la résistance membrane

Les erreurs moyennes présentées dans les boîtes à moustaches sont calculées pour chacun des points de fonctionnement restant après suppression des conditions de défauts (Points 3, 5, 6, 10, 17, 18, 19, 20).

Au vu des résultats obtenus, il est aisé de voir que les deux modèles proposés sont satisfaisants. Néanmoins, on a opté pour la modélisation de la résistance membrane par un polynôme de second degré.

T_n , S_{cn} et S_{an} sont obtenus après la normalisation de T , Sc et Sa entre -1 et 1 en utilisant les équations Eq 4-9, Eq 4-10 et Eq 4-11.

$$X_n = \frac{X - \mu}{\Delta X} \quad \text{Eq 4-9}$$

$$\text{avec } \mu = \frac{\min(X) + \max(X)}{2} \quad \text{Eq 4-10}$$

$$\text{et } \Delta X = \frac{\max(X) - \min(X)}{2} \quad \text{Eq 4-11}$$

Le modèle est décrit par les équations Eq 4-12, Eq 4-13, Eq 4-14 et Eq 4-15.

$$R_{membrane}(T_n, S_{cn}, S_{an}) = p_1(T_n, S_{cn}, S_{an}) * j^2 + p_2(T_n, S_{cn}) * j + p_3(T_n, S_{cn}) \quad \text{Eq 4-12}$$

Avec

$$p_1 = 0.029992 * T_n - 0.005551 * S_{an} + 0.020241 * S_{cn} * T_n + 0.022014 * S_{cn} + 0.163707 \quad \text{Eq 4-13}$$

$$p_2 = -0.099683 * T_n - 0.065957 * S_{cn} - 0.064911 * S_{cn} * T_n - 0.404077 \quad \text{Eq 4-14}$$

$$p_3 = 0.058251 * T_n + 0.035985 * S_{cn} + 0.031853 * S_{cn} * T_n + 0.940775 \quad \text{Eq 4-15}$$

Après remplacement des paramètres p_1 , p_2 et p_3 par leurs expressions, les erreurs moyennes obtenues sur le calcul de la résistance membrane pour différentes conditions opératoires sont présentées dans la Figure 4-3.

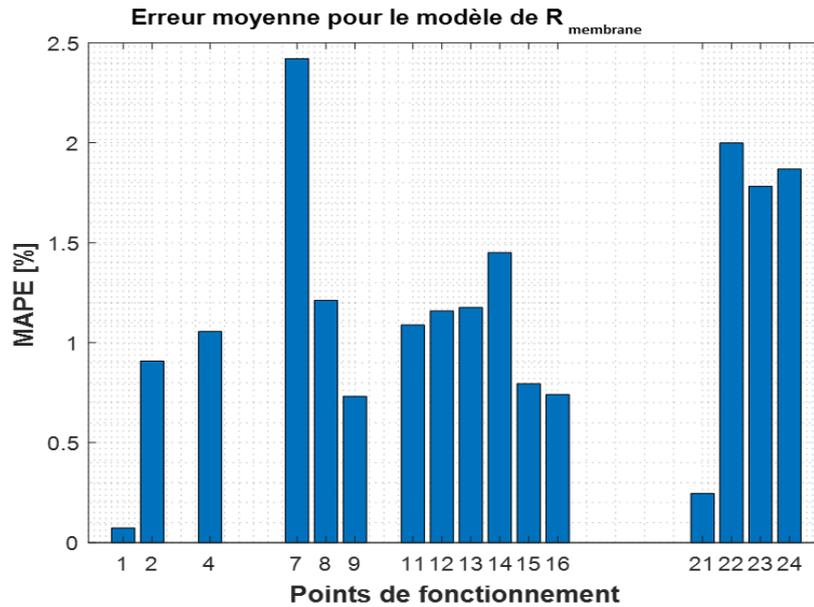


Figure 4-3 : Erreurs moyennes obtenues avec le modèle de la résistance membrane développé en fonction des conditions opératoires

Les erreurs moyennes calculées sont satisfaisantes, la plus grande erreur est de 2,4%. Ainsi le modèle proposé estime bien les résistances membrane en fonction des conditions opératoires.

4.3.1.2 Identification de I_{ref}° , I_n , I_{lim} , γ , β et E_a

L'objectif de cette partie est d'estimer le courant limite I_{lim} , le courant de cross-over I_n , le courant d'échange de référence I_{ref}° , l'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène γ , l'énergie d'activation E_a , et le coefficient de diffusion β .

Afin d'identifier ces paramètres, le choix des bornes limitantes de l'espace de recherche doit être établi. Ce choix n'est pas arbitraire, et est principalement basé sur des valeurs communément trouvées dans la littérature [149], [21]. Les bornes de chaque paramètre sont présentées dans le Tableau 4-2.

Tableau 4-2 : Bornes des paramètres à identifier

Paramètres	Borne inférieure	Borne supérieure
$j_{ref}^{\circ}(\text{A}/\text{cm}^2)$	10^{-9}	10^{-3}
γ	0,5	1

β	0	1
E_a (kJ/mol)	0	100
j_n (A/cm ²)	0,0001	0,004
j_{lim} (A/cm ²)	0,9	1,5

La densité de courant d'échange de référence j_{ref}° correspond à la densité de courant d'échange estimée aux conditions de fonctionnement standard (dans notre cas, on considère que c'est le Point 2 : $Sa=2 \setminus Sc=2,75 \setminus T=60^{\circ}C$).

Les données de polarisation des essais St@RC et l'algorithme d'optimisation BB-BC ont été utilisés afin d'identifier les valeurs de I_n , I_{lim} , γ , β et E_a permettant de faire correspondre le modèle aux données expérimentales pour les différents points de fonctionnement retenus. Les résultats de l'identification des paramètres du modèle sur les 4 premiers points : Points 1, 2, 4 et 7 décrits dans le Tableau 4-1 sont illustrés dans les Figure 4-4. Les erreurs de modélisation sont présentées dans la Figure 4-5.

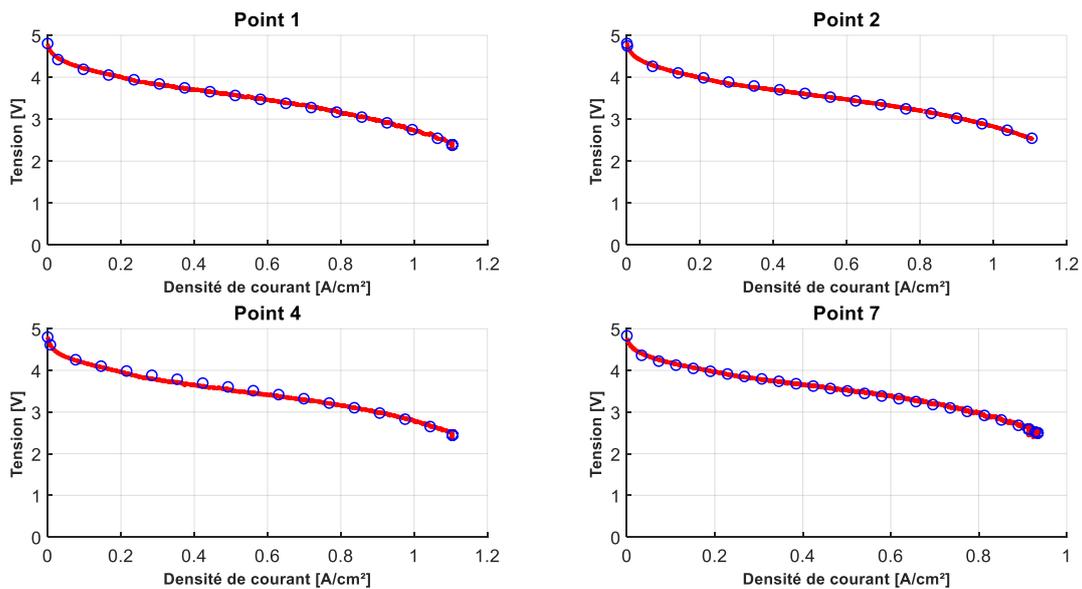


Figure 4-4 : Comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes estimées pour les Points 1, 2, 4 et 7

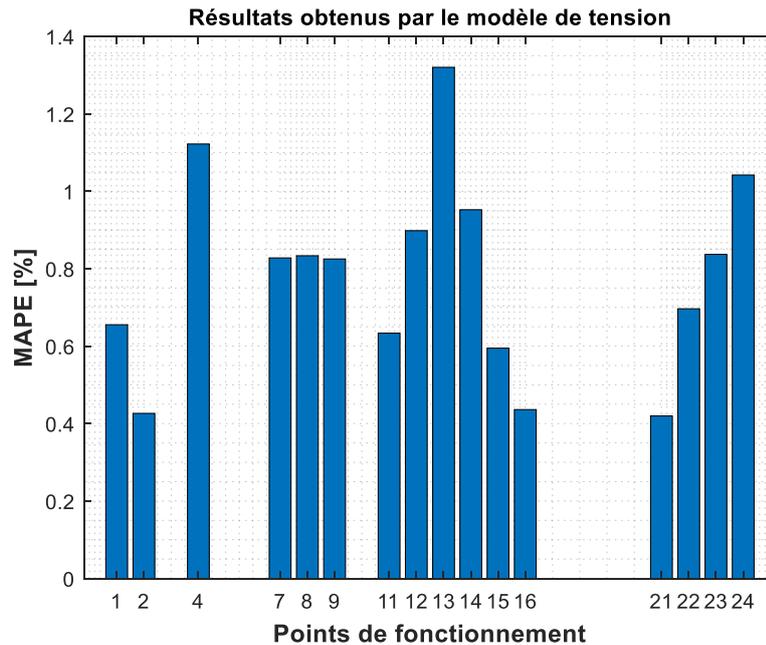


Figure 4-5 : Résultats obtenus après identification des paramètres du modèle de tension selon les conditions opératoires

Le résultat de cette identification paramétrique est satisfaisant, les erreurs moyennes varient entre 0,42% et 1,3%.

A l'issue de cette étape, deux vecteurs composés de 16 points chacun correspondant respectivement à I_n et I_{lim} sont déterminés. Chaque ligne de ces vecteurs correspond à une condition de fonctionnement différente. Etant donné que les seuls paramètres variables durant ces essais sont T , S_a , S_c et I , on peut en déduire que la variation de I_n , et I_{lim} est fonction de ces paramètres. A ce stade, les résistances de membrane sont déjà modélisées en fonction des conditions opératoires.

4.3.1.3 Modélisation de I_n et I_{lim} en fonction des conditions opératoires

Les différents paramètres identifiés au paragraphe 4.3.1.2 dépendent des conditions opératoires, une seconde identification paramétrique est réalisée pour chacune des variables I_n et I_{lim} . Comme expliqué au paragraphe 4.2, le courant de cross-over dépend principalement de la température, de l'humidité relative et de la pression. Etant donné que la pression et l'humidité relative sont fixées dans nos essais, le courant de cross-over est exprimé en fonction de la température et de la stœchiométrie anodique selon l'Eq 4-16.

$$I_n = a_1 * T_n + b_1 * S_{an} + c_1 * T_n * S_{an} + d_1 \quad \text{Eq 4-16}$$

Les paramètres estimés pour représenter le courant de cross-over sont regroupés dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-3 : Paramètres de modélisation du courant de cross-over

Paramètres	
a1 (A)	0,075

b1 (A)	0,022
c1 (A)	0,01
d1 (A)	0,15

Le courant limite dépend de la température, des stœchiométries de gaz et leur interaction. Le modèle du courant limite est présenté par l'Eq 4-17.

$$I_{lim} = a_2 \cdot T_n + b_2 \cdot S_{cn} + c_2 \cdot T_n \cdot S_{an} + d_2 \cdot S_{an} \cdot S_{cn} + e_2 \quad \text{Eq 4-17}$$

Les paramètres estimés afin de représenter le courant limite en fonction des conditions opératoires citées précédemment sont donnés dans le Tableau 4-4.

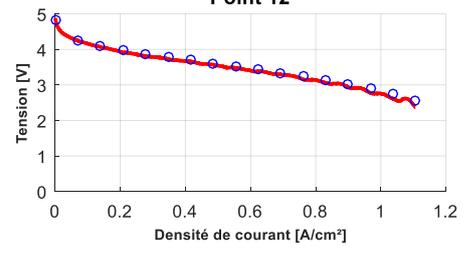
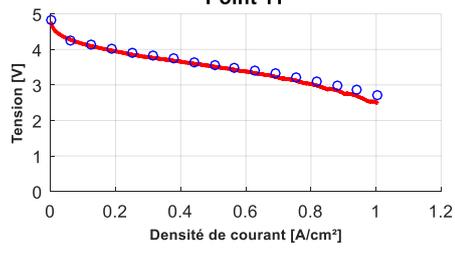
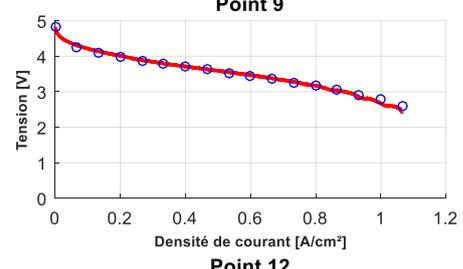
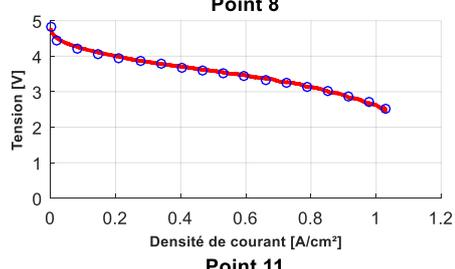
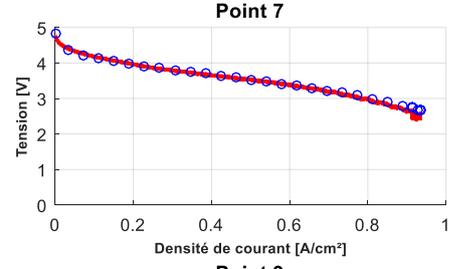
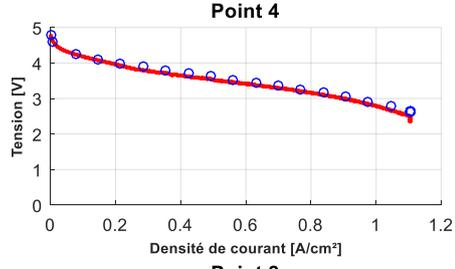
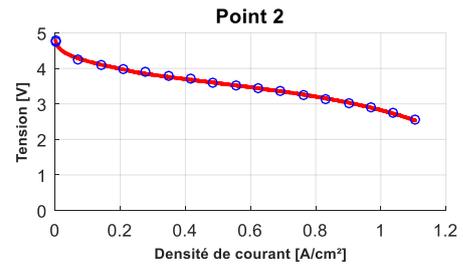
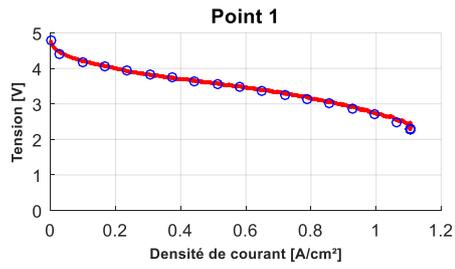
Tableau 4-4 : Paramètres de modélisation du courant limite

Paramètres	
a2 (A)	12,076
b2 (A)	8,135
c2 (A)	-6,126
d2 (A)	-0,699
e2 (A)	123,6

Sans surprise, les conditions les plus influentes sur le courant limite sont respectivement la température et la stœchiométrie cathodique.

4.3.2 Résultat du modèle complet de la tension de PEMFC en fonction des conditions opératoires

Le modèle obtenu permet d'exprimer la tension d'une PEMFC en fonction des conditions opératoires qui lui sont appliquées. Ce modèle prend en compte la température de fonctionnement de la PàC, la pression et les stœchiométries des gaz. Les résultats du modèle de tension complet sont présentés dans la Figure 4-6. Les courbes de polarisation expérimentales et les courbes estimées pour 16 points de fonctionnements y sont comparées.



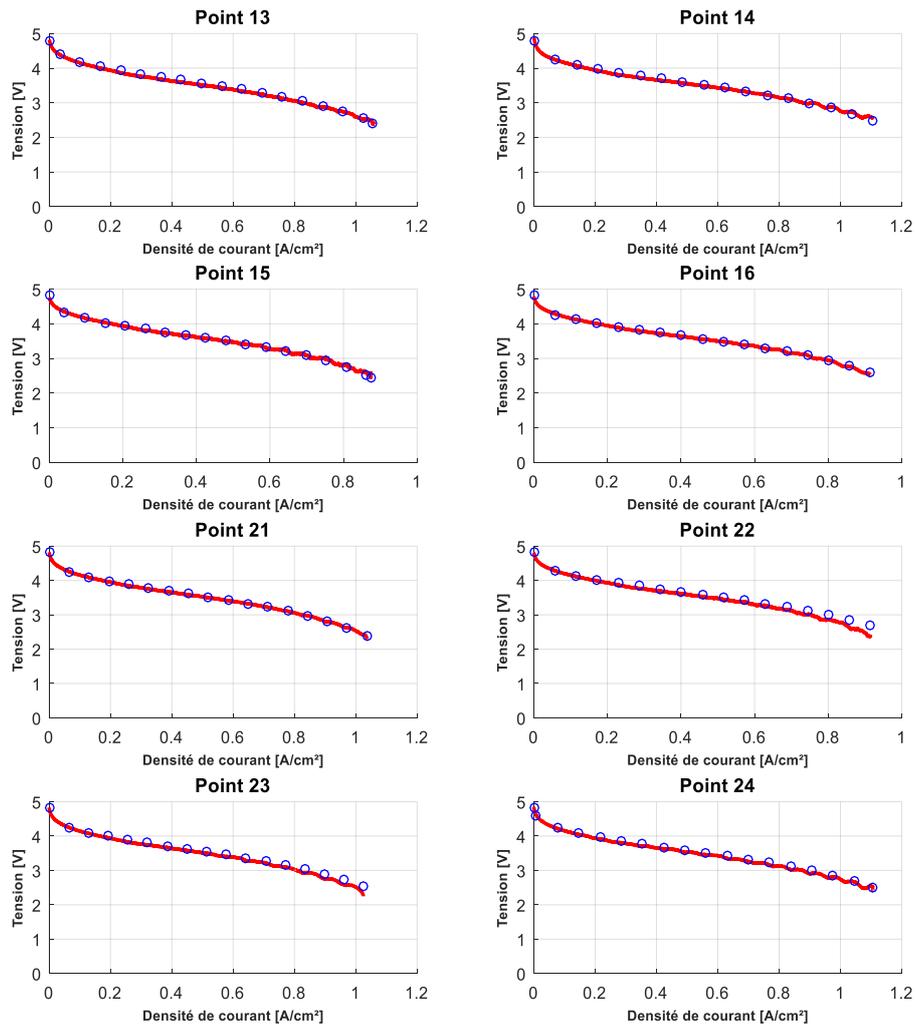


Figure 4-6 : modèle complet de tension d'une PEMFC en fonction de la température, de la pression et des stoechiométries des gaz

Les erreurs moyennes d'estimation sont calculées pour chacune des courbes présentées dans la Figure 4-6, elles sont illustrées dans la Figure 4-7.

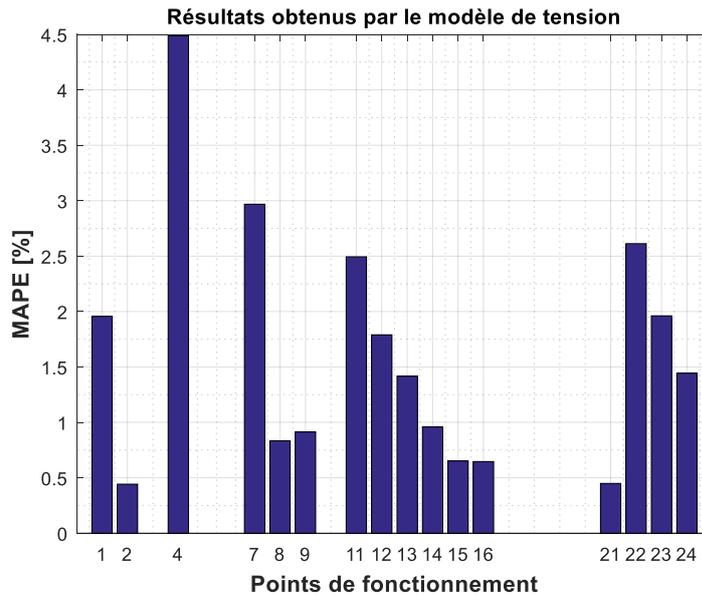


Figure 4-7 : Erreurs moyennes du modèle complet d'estimation de la tension du stack à différentes conditions opératoires

Les erreurs moyennes varient selon les conditions opératoires entre 0,48% et 4,5%. Ces erreurs sont plus importantes que celles obtenues après la 2^{ème} étape d'identification. Ceci est dû à l'accumulation des erreurs de modélisation de I_{lim} , I_0 et I_n en fonction des conditions opératoires et les erreurs de modélisation de la tension en fonction de I_{lim} , I_n , I_0 et R_{ohm} .

4.3.3 Validation du modèle avec la courbe PHM PAC

Pour valider le modèle et évaluer son caractère prédictif, une estimation d'une courbe de polarisation réalisée dans le cadre du projet PHM PAC est réalisée. Cette courbe a été réalisée dans d'autres conditions opératoires sur une pile UBzM 5 cellules identique à celle utilisée pour nos essais. Les résultats du modèle sont présentés dans la Figure 4-8. L'erreur MAPE entre les données expérimentales et l'estimation du modèle est de 0,77 %.

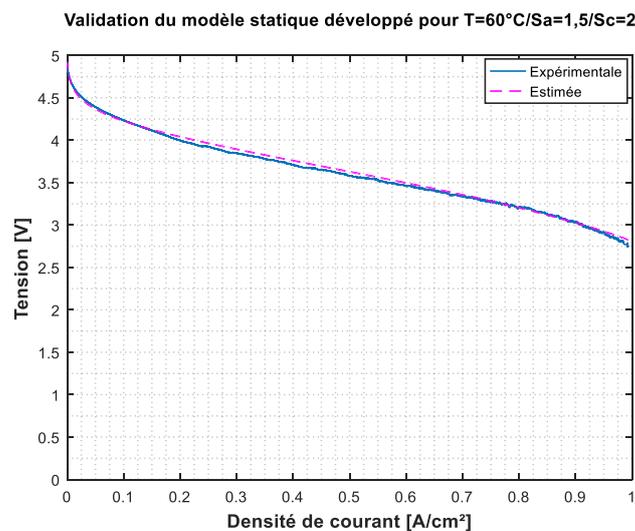


Figure 4-8 : Validation du modèle statique développé sur une courbe réalisée à partir d'une autre PàC dans une autre campagne d'essai

Après validation du modèle statique de fonctionnement de la PàC à différentes conditions opératoires, la partie suivante est dédiée à l'intégration du vieillissement dans ce modèle.

4.4 Modèle de vieillissement d'une PàC

Le modèle statique de la pile à combustible décrit par l'Eq 4-7 permet de reproduire le fonctionnement de la pile à un instant donné, mais il ne tient pas compte des effets du vieillissement sur ses performances.

Les données utilisées pour valider le modèle de vieillissement sont issues du projet région PHM PAC et qui consiste à recueillir des données de vieillissement de la pile à conditions de fonctionnement nominales et pour un profil de charge constant (60 A). Des caractérisation statiques (courbes de polarisation) et dynamiques (des spectroscopies d'impédance) sont réalisées environ toutes les 168 heures (1 courbe de polarisation par semaine). Les données expérimentales réalisées sont présentées dans le chapitre 2.

Pour modéliser le vieillissement de la PàC, les pertes réversibles ne sont pas prises en compte. La tension du stack à laquelle on a enlevé les pertes réversibles est supposée représentée donc le vieillissement réel du stack.

L'évolution du vieillissement de la PEMFC, la tension incluant les pertes globales à laquelle vient s'ajouter, en jaune, l'évolution des tensions mesurées à partir des courbes de polarisation pour la même valeur de densité de courant que le signal temporel en bleu ($j=0,6A/cm^2$) sont présentées dans la Figure 4-9.

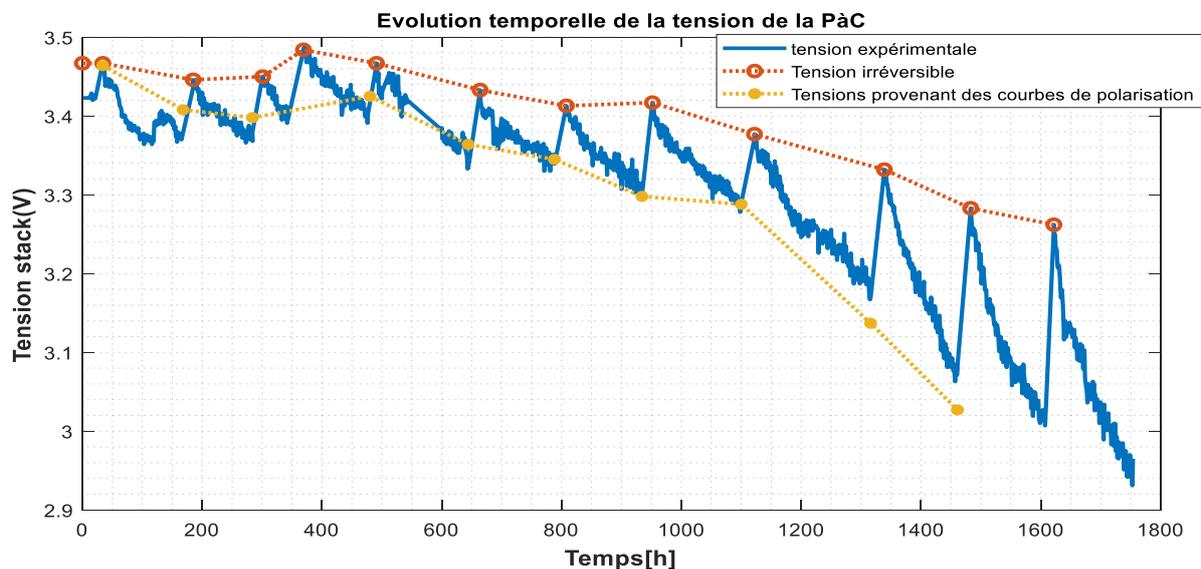


Figure 4-9 : Comparaison des tensions de PàC mesurées lors de l'essai de vieillissement et celles déterminées à partir des courbes de polarisation pour le même courant ($0,6A/cm^2$)

Malgré l'écart entre la courbe de dégradation de la PàC et celle obtenue à partir des courbes de polarisation à $0,6A/cm^2$, on peut remarquer que la courbe rouge et la courbe jaune suivent une même tendance.

Etant donné que ces courbes suivent une même tendance, on va utiliser les données des courbes de polarisation pour identifier comment évoluent $R_{membrane}$, I_{limite} et $I_{crossover}$, même si elles sont entachées de l'influence des pertes réversibles.

4.4.1 Analyse et modélisation du courant limite

Les courbes précédentes représentent donc l'évolution du comportement du stack au cours de son vieillissement. Il est aisé de remarquer que les phénomènes de dégradation sont visibles surtout à haute densité de courant. Les pertes à haute densité de courant reflètent la dégradation de la surface active électrochimique et l'activité catalytique suite à :

- la dissolution du platine,
- l'accroissement des particules de Pt : par maturation d'Ostwald ou par coalescence,
- la corrosion du carbone qui induit une perte de surface active, soit par migration cristalline du Pt qui est fixé sur le support catalytique, soit par la perte du point de triple contact,
- la diminution de l'épaisseur de la membrane, etc.

La dégradation de la surface active implique une augmentation des surtensions d'activation, mais également de la résistance de transport de l'oxygène selon Jomori et al., [155]. Ce phénomène se traduit par la diminution du courant limite.

L'augmentation des pertes à haute densité de courant au cours du temps n'est pas linéaire. En effet, en prenant la courbe de polarisation réalisée à $t_0=34h$ comme référence, il s'avère que dès la semaine suivante, une diminution du courant limite survient. Cette diminution rapide peut s'expliquer par la perte induite par la réorganisation des particules de platine survenant dès le début de la vie du stack, par maturation d'Ostwald ou par coalescence. Par la suite, la diminution du courant limite est ralentie, pendant 7 semaines, ceci peut s'expliquer par la présence d'une couche d'oxyde de platine permettant de protéger ce dernier de la dissolution. Puis une nouvelle accélération survient enfin lors des deux dernières semaines, due probablement à la disparition de la couche d'oxyde de platine. L'évolution temporelle de la densité de courant limite est tracée sur la Figure 4-10(b).

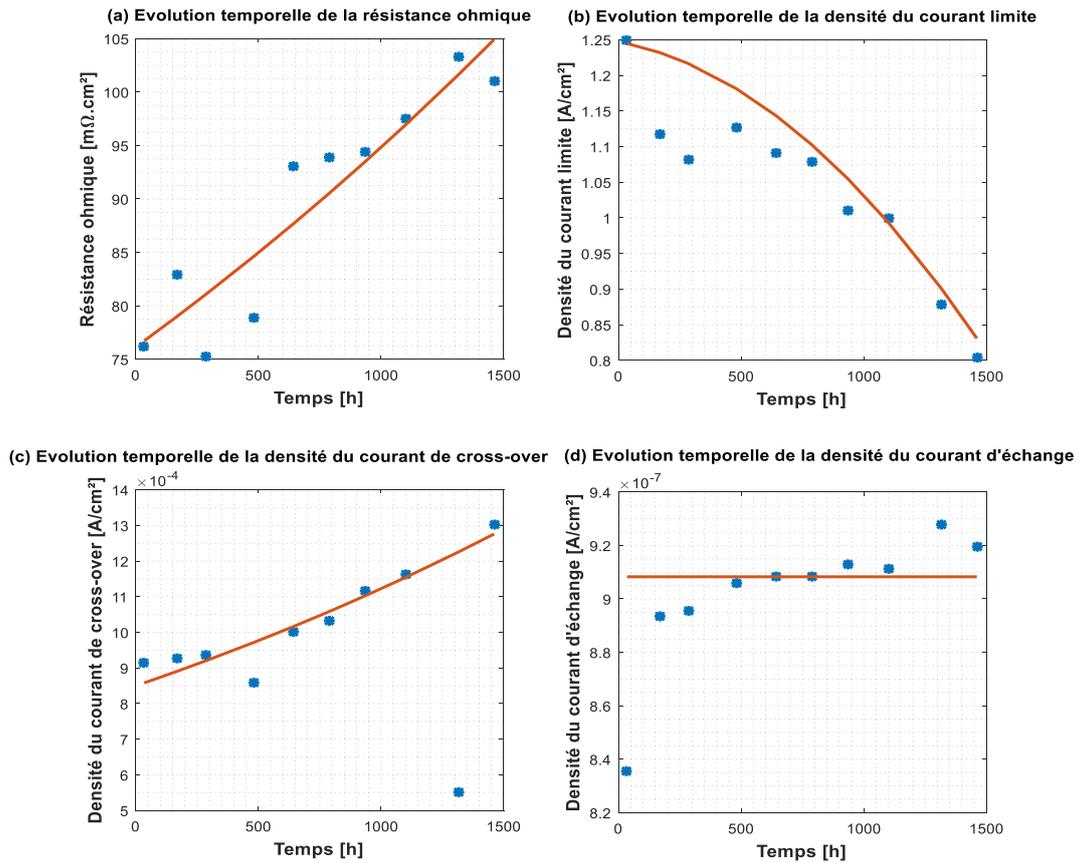


Figure 4-10 : Evolution temporelle des paramètres. (a) R_{memb} , (b) I_{lim} , (c) I_n et (d) I_o

Cette évolution temporelle du I_{lim} est modélisée par l'Eq 4-18 :

$$I_{lim}(T_n, S_{an}, S_{cn}) = I_{lim,0}(T_n, S_{an}, S_{cn}) - a1 * t^2 - a2 * t \quad \text{Eq 4-18}$$

Avec $a1$ et $a2$ des constantes positives à identifier et $I_{lim,0}$ la valeur de courant limite à l'instant $t=0$ exprimée en fonction des conditions de fonctionnement comme décrits dans les équations Eq 4-12- Eq 4-17.

4.4.2 Analyse et modélisation du courant d'échange I_o et le courant de cross-over I_n

L'impact du vieillissement sur le courant d'échange I_o et du courant de cross-over I_n se voit principalement à basse densité de courant. Pour le ressortir, un zoom sur la partie où les pertes par activation sont prépondérantes est réalisé dans la figure ci-dessous.

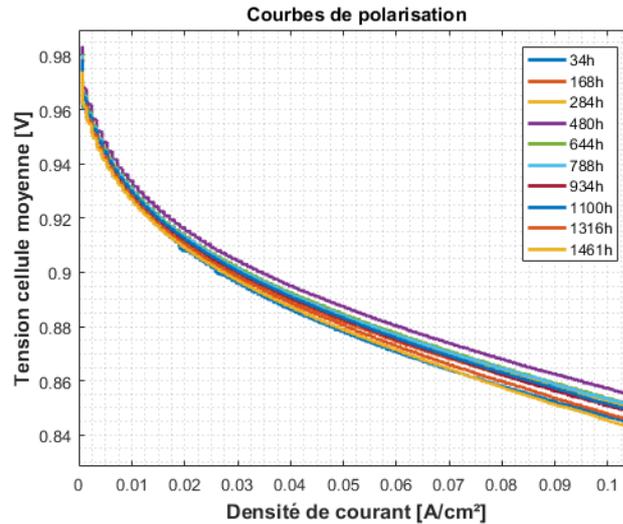


Figure 4-11 : Effets de la dégradation sur les pertes par activation

Pour le courant d'échange, comme pour le courant de cross-over, il est relativement difficile d'expliquer l'origine des dégradations à bas courant. On constate d'après les courbes de polarisation que contrairement aux pertes ohmiques et les pertes de transport de matière, les pertes par activation ne sont pas forcément croissantes en fonction du temps, leur évolution en fonction du vieillissement semble presque aléatoire. Ceci va forcément avoir un effet sur l'identification du courant de cross-over et du courant d'échange.

Les auteurs dans [100] et [73] ont considéré que le courant d'échange est invariant en fonction du temps. Il dépend seulement de la température et de la pression. L'évolution temporelle du courant d'échange identifié en utilisant les courbes de polarisation réalisées à différents stades de la vie de la PàC est présentée dans la Figure 4-10 (d). D'après cette figure, on peut constater que le courant d'échange reste inchangé durant la période d'essai. Ainsi, on considère pour la suite qu'il est constant.

En revanche, après avoir extrait le courant de cross-over des courbes de polarisation, il s'avère qu'il augmente légèrement comme indiqué sur la Figure 4-10 (c).

Cette évolution temporelle du courant de cross-over est modélisée par l'Eq 4-19:

$$I_n(T_n, S_{an}) = I_{n,0}(T_n, S_{an}) * \exp(a3 * t) \quad \text{Eq 4-19}$$

Avec $a3$ une constante positive à identifier et $I_{n,0}$ la valeur de courant de cross-over à l'instant $t=0$ exprimée en fonction des conditions de fonctionnement comme décrits dans les équations Eq 4-12- Eq 4-17.

4.4.3 Analyse et modélisation de la résistance de membrane

Pour la résistance de membrane, on peut remarquer dans les courbes de polarisation une évolution avec une tendance relativement linéaire de la partie où les chutes ohmiques sont prépondérantes. Une représentation temporelle de l'évolution de la résistance membrane est représentée dans la Figure 4-10 (a).

Cependant, on lui préférera un modèle de forme exponentielle. Ce choix provient de notre précédente modélisation du courant de cross-over, que nous avons modélisé par une

exponentielle. Etant donné que l'augmentation de courant de cross-over a un lien direct et fort avec la dégradation de la membrane par attaque de radicaux, il semble plus cohérent de choisir pour la résistance membrane une modélisation s'apparentant à celle du courant de cross-over.

Cette évolution temporelle de la résistance membrane est modélisée par l'Eq 4-20 :

$$R_{ohm}(T_n, S_{an}, S_{cn}, j) = R_{ohm,0}(T_n, S_{an}, S_{cn}, j) * \exp(a4 * t) \quad \text{Eq 4-20}$$

Avec $a4$ une constante positive à identifier et $R_{ohm,0}(T_n, S_{an}, S_{cn}, j)$ la résistance de membrane à l'instant $t=0$ exprimée en fonction des conditions de fonctionnement comme décrit dans les équations Eq 4-12- Eq 4-17.

Après remplacement des variables estimées : I_{lim} , R_{ohm} par leurs modèles, on obtient les courbes de polarisation présentées dans la Figure 4-12.

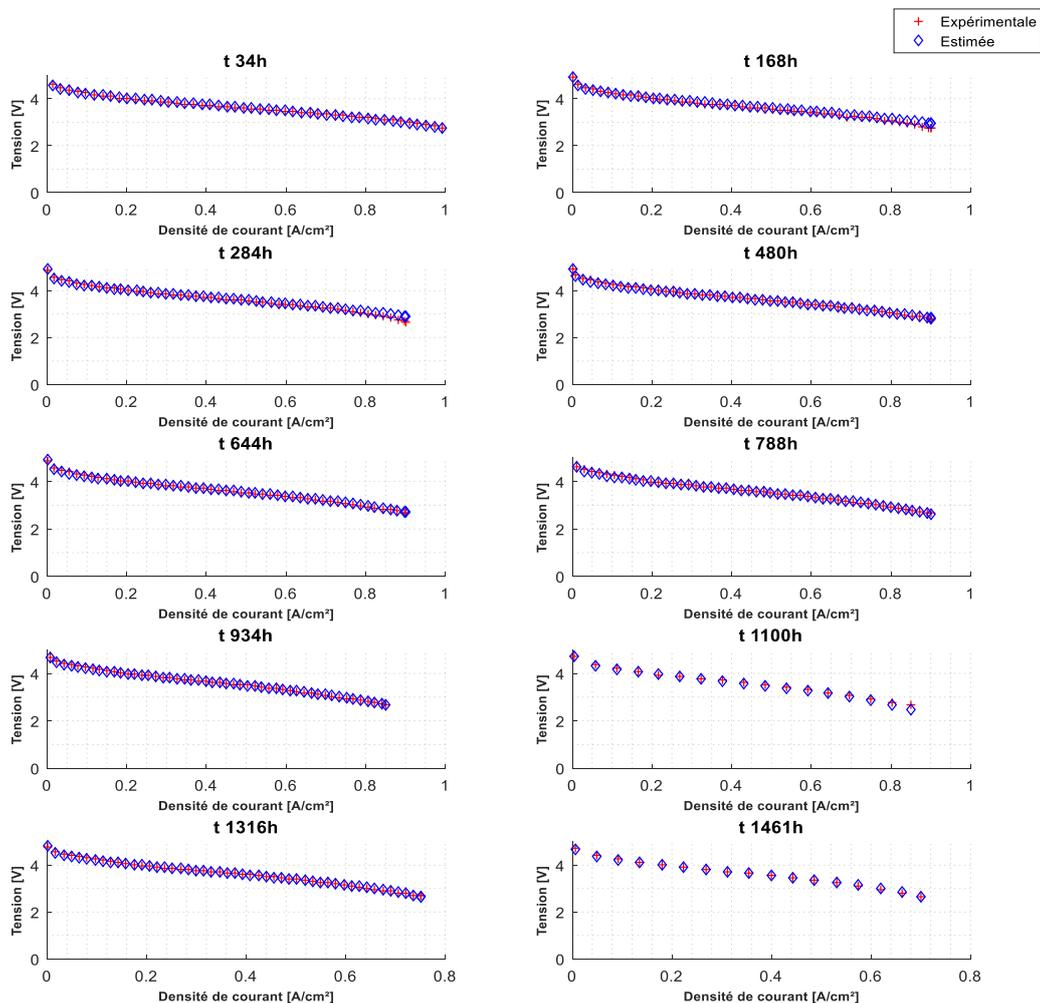


Figure 4-12 : Modélisation des courbes de polarisation mesurée à différents instants de la vie de la PEMFC

Par la suite, les erreurs moyennes de modélisation sont calculées et présentées dans la Figure 4-13. Etant donné les phénomènes de réorganisation du platine, les plus grandes erreurs correspondent à la deuxième et troisième courbe de polarisation, réalisées respectivement à 168 h et 284 h. Pendant les 300 premières heures du fonctionnement on a remarqué une baisse importante de la tension et puis une récupération à partir de 400 h. Entre $t=300h$ et $t=400h$, la

PEMFC a retrouvé ses performances nominales. Ainsi, les pertes vues pendant ces premières heures ne correspondent pas à des pertes irréversibles. La baisse des performances de la PEMFC est provoquée par les processus d'activation et de rôdage. Ces performances ont été retrouvées à partir de 400 h de fonctionnement. Ceci est visible sur l'évolution temporelle de la tension pendant les premières heures de fonctionnement et sur les courbes de polarisation réalisées à 168 et 284 h.

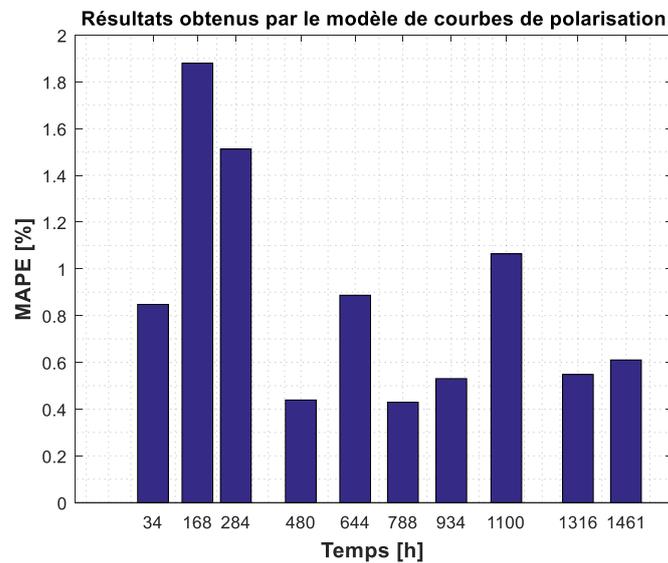


Figure 4-13 : Erreurs moyennes de modélisation des courbes de polarisation mesurées à différents instants

4.5 Validation du modèle de dégradation de la PEMFC

L'analyse des courbes de polarisation et leur modélisation dans le paragraphe 4.4 nous a permis d'obtenir le modèle d'évolution temporelle des paramètres de la PEMFC. Ces modèles ont été validés en utilisant les courbes de polarisation. En revanche, les paramètres obtenus décrivent les chutes de tension totales de la PàC (réversibles et irréversibles). Etant donné qu'on s'intéresse seulement au vieillissement de la PàC afin de déterminer sa RUL, on va utiliser le modèle de vieillissement développé à partir des courbes de polarisation pour modéliser les dégradations seulement. Cela nécessite d'identifier les paramètres a_i des équations 15 à 18 avec $i = 1, \dots, 4$, pour modéliser les pertes irréversibles. Une comparaison entre les paramètres identifiés pour les pertes réversibles (courbes de polarisation) et les pertes irréversibles est illustrée dans la Figure 4-14.

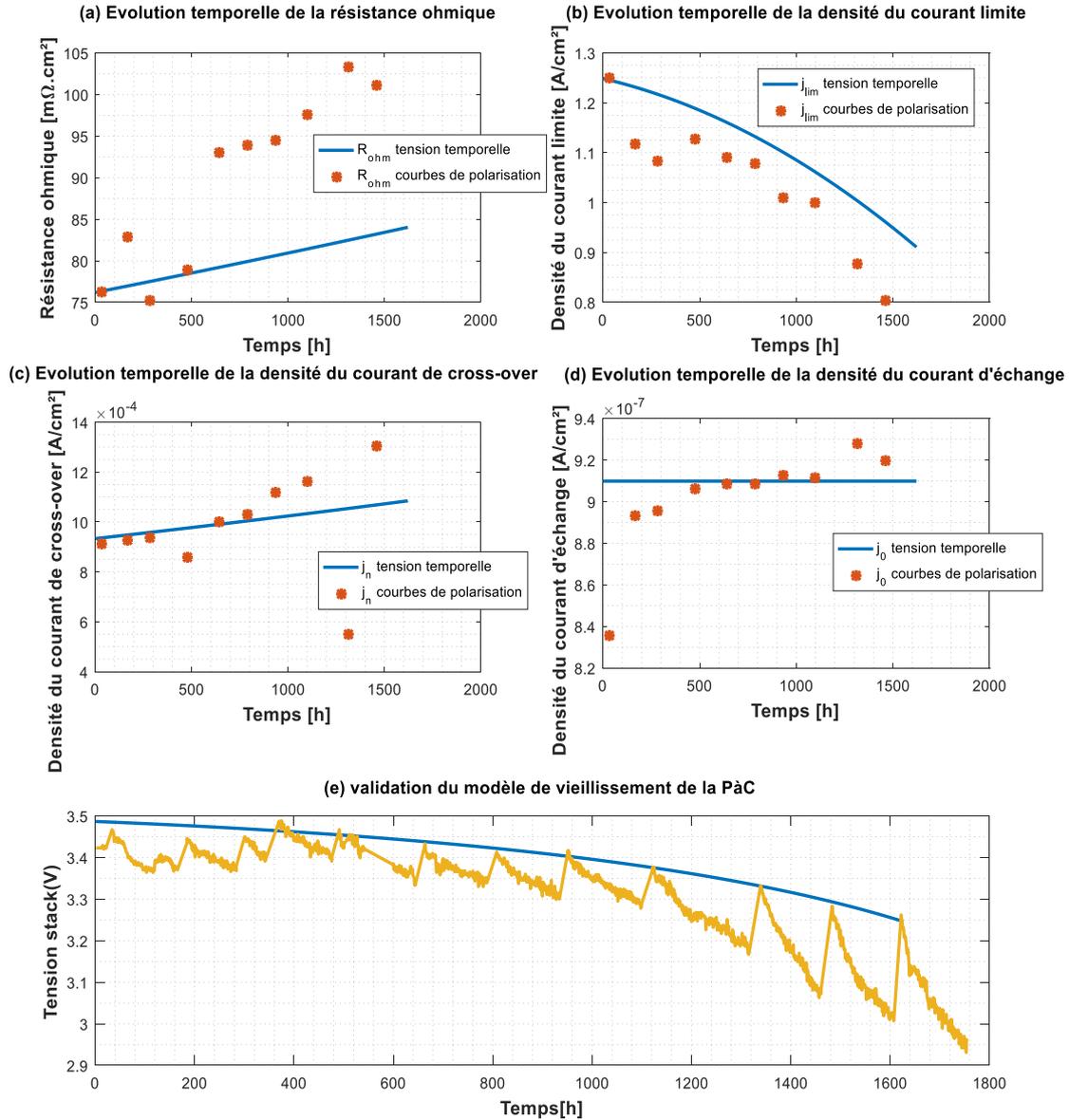


Figure 4-14 : Comparaison entre l'évolution temporelle des paramètres de la PEMFC identifiés à partir des courbes de polarisation et ceux estimés en utilisant la tension de vieillissement de la PàC. (a) la résistance, (b) la densité du courant limite, (c) la densité du courant de cross-over, (d) la densité du courant d'échange et (e) validation du modèle de vieillissement.

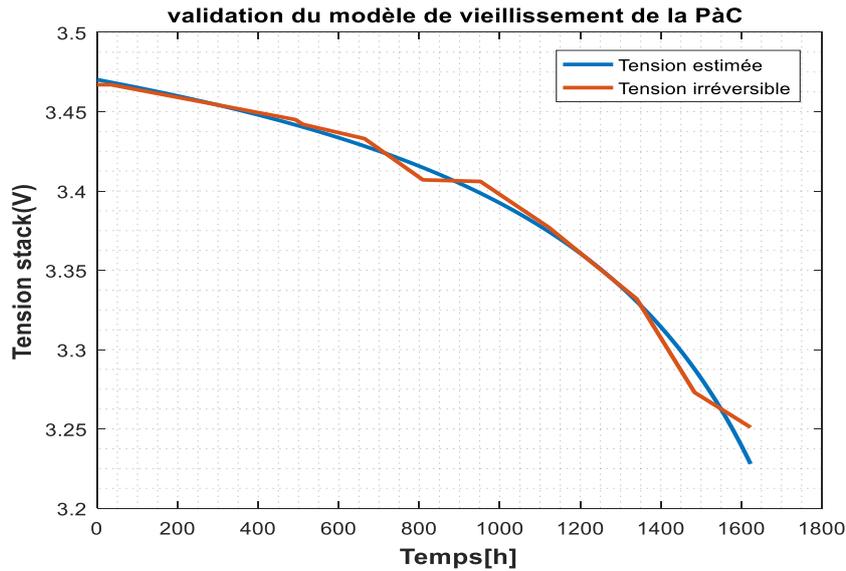


Figure 4-15 : Validation du modèle de vieillissement de la pile

Comme montré dans la Figure 4-15, le modèle de vieillissement développé reproduit la pente de dégradation de la pile et est capable de décrire le comportement de la pile à combustible avec une erreur moyenne de 5%.

Le modèle de vieillissement développé a l'avantage d'intégrer l'effet des conditions opératoires. Par la suite, l'idée est de valider la méthodologie et les modèles précédemment développés sur des données issues d'une campagne expérimentale réalisée dans le cadre du projet St@RC, comprenant un essai de vieillissement sous d'autres conditions opératoires.

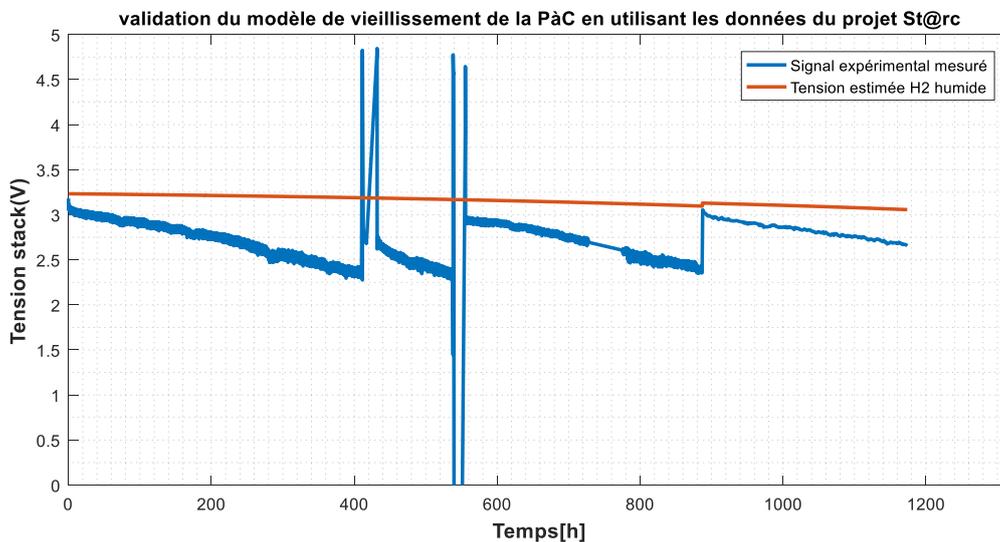


Figure 4-16 : Validation du modèle de vieillissement en utilisant les données du vieillissement de la campagne St@RC

Premièrement, il est important de noter que pour $t=0$, le modèle est paramétré en fonction de la première courbe de polarisation, qui est réalisée en début de vie du stack. Pour rappel, le protocole utilisé pour cette courbe de polarisation était de réaliser une rampe de courant. Cette technique présente comme inconvénient majeur une absence de stabilisation des conditions opératoires. Il en résulte un écart entre la tension issue de cette courbe de polarisation pour

I=78A, et le premier point enregistré de l'évolution temporelle de la tension, lui aussi pour une valeur de courant de 78A. Cette incertitude de mesure a été quantifiée, et vaut environ 2%. Elle sera présente tout le long de l'estimation de la tension par le modèle, et se cumulera aux erreurs de ce dernier. L'estimation de la performance du modèle devra alors se faire en prenant en compte cette incertitude de mesure. La Figure 4-17 représente la répartition de l'erreur à t=0h et à t=887h, date où les pertes irréversibles sont évaluées.

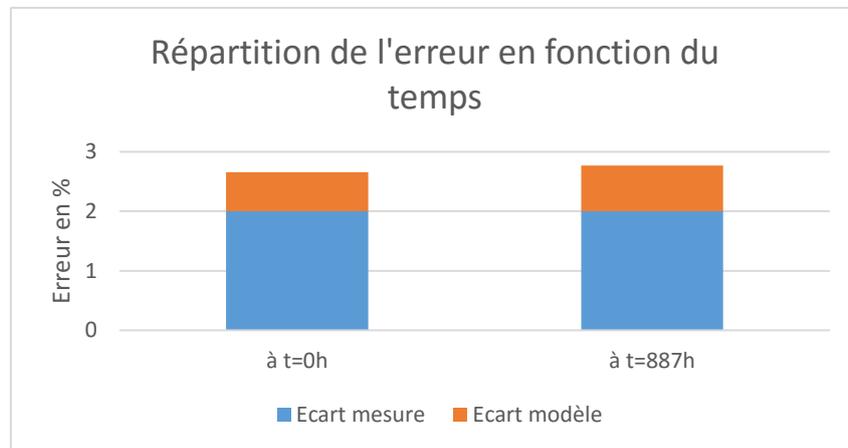


Figure 4-17 : Erreur moyenne d'estimation calculée à t=0 et t=887h après récupération et changement des conditions opératoires

Ainsi l'erreur de modélisation est inférieure à l'incertitude de mesure. Le modèle développé a tendance à surestimer la tension, et donc sous-estime les dégradations irréversibles. On rappelle que les essais à hydrogène sec, débutant à t=887 heures sur la Figure 4-16, ont été réalisés après 70 jours d'arrêt complet de la PàC. Etant donné que notre modèle ne prend pas en compte ni le vieillissement calendaire, ni les arrêts brusques des essais survenant aux alentours de 400 et 500 heures, il est normal de trouver un écart entre le modèle et les données expérimentales.

L'objectif de ce modèle est d'émuler par la suite le comportement de la pile à combustible, afin de valider l'algorithme d'optimisation des conditions de fonctionnement présenté dans la partie suivante. Le domaine de validité du modèle est présenté dans le Tableau 4-5.

Tableau 4-5 : Domaine de validité du modèle de vieillissement de la PàC

Paramètres	Min	Max
J (A/cm ²)	0,2	1,1
Sa	2	2,5
T(°C)	50	60
Sc	2	3,5

Les points correspondant à la température maximale de 60°C et la stœchiométrie cathodique de 3,5 ne font pas partie du domaine de validité du modèle développé quel que soit la stœchiométrie anodique.

4.6 Contrôle tolérant au vieillissement

La partie suivante correspond à la présentation et au test des différentes stratégies de contrôle tolérant au vieillissement. Les stratégies proposées sont au nombre de 6, et elles seront évaluées par rapport à leur valeur de RUL. Ces 6 stratégies peuvent être divisées en 2 familles : (i) les MDPT (Minimum Degradation Point Tracking) qui consistent à suivre un point de fonctionnement à dégradation minimale et (ii) les MDRT (Minimum Degradation Range Tracking) pour le suivi d'un intervalle de tension où la dégradation est minimale.

4.6.1 Justification des valeurs MDP, MDR_{low} et MDR_{high}

La tension est à la fois un indicateur sur l'état de santé de la PàC et une cause de dégradation. Le potentiel des électrodes est responsable de plusieurs mécanismes de dégradations décrits au chapitre 1. On cite principalement la corrosion du carbone et des plaques bipolaires. Les produits de la corrosion des plaques bipolaires attaquent la membrane et la fragilise. Les ions Fe^{2+} et Cu^{2+} réagissent avec l'hydroxyde pour former des radicaux dangereux pour l'électrolyte. La corrosion du carbone entraîne la perte de la surface active et la diminution de la conductivité du support catalytique. La dissolution du Pt, l'accroissement de sa taille (soit par maturation d'Ostwald ou par coalescence) ainsi que l'oxydation du Pt dépendent également du potentiel.

La tension est également un signal riche en informations sur l'état de santé de la PàC, facile à mesurer et pris comme critère d'état de santé dans l'algorithme de pronostic développé dans le chapitre 3. Ainsi, il est naturel de chercher la zone de potentiel limitant le taux de dégradation.

Les valeurs du point de dégradation minimum (MDP), les bornes inférieure (MDR_{low}) et supérieure (MDR_{high}) de l'intervalle de dégradation minimale (MDR) proviennent de la littérature. Dans les articles [156] et [157], on peut trouver des estimations des potentiels cathodiques auxquels se produisent les phénomènes de corrosion du carbone, comme indiqué dans la Figure 4-18, qui provient de l'article [157].

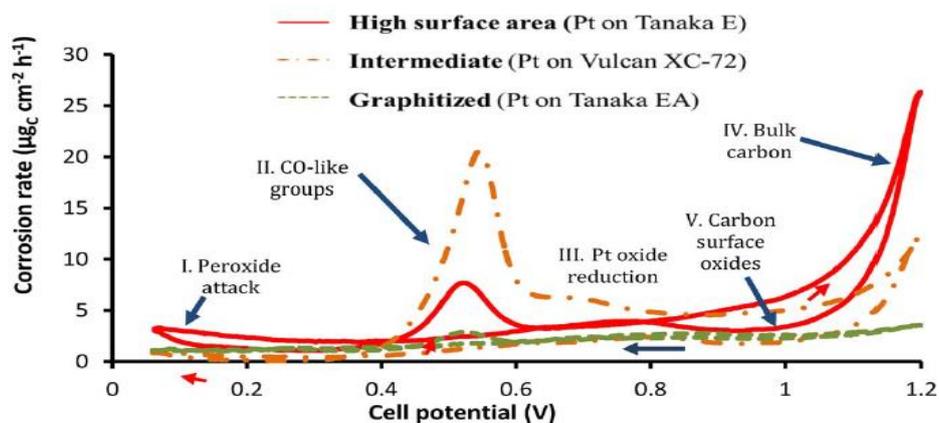


Figure 4-18 : Evolution de la corrosion du carbone pour trois différents supports catalytiques [157]

La Figure 4-18 montre les différents phénomènes de dégradations du support carbone susceptibles de se passer en fonction du potentiel de la cellule pour trois types de supports carbone. Comme on peut le constater, la corrosion du carbone est directement liée au potentiel de la cellule. Le taux de corrosion présenté dans la Figure 4-18 correspond à la quantité de CO et CO₂ mesurée. Les pics I et II sont dus respectivement à l'oxydation chimique du carbone par le peroxyde d'hydrogène et l'oxydation du monoxyde de carbone associé au Pt. Le pic III est dû à la réduction du film d'oxyde de platine pour des potentiels inférieurs à 0,9V. Le pic IV de CO₂ est mesuré à l'anode suite à l'oxydation du carbone par l'eau. La libération de CO₂ à des potentiels élevés est plus rapide à cause de la présence de Pt et/ou d'oxyde de Platine jouant le rôle de catalyseur dans la réaction d'oxydation du carbone. Le pic V quant à lui correspond à l'oxydation des oxydes de la surface de carbone.

Plus loin dans ce même article, les auteurs proposent un modèle de corrosion du carbone, en prenant également en compte la passivation du platine, survenant à cause de son oxydation pour des potentiels supérieurs à 0,7V. Les phénomènes de dégradations associés aux pics I et II n'étaient pas pris en compte étant donné que leur effet sur la corrosion du carbone sous les conditions de fonctionnement de la PàC est négligeable.

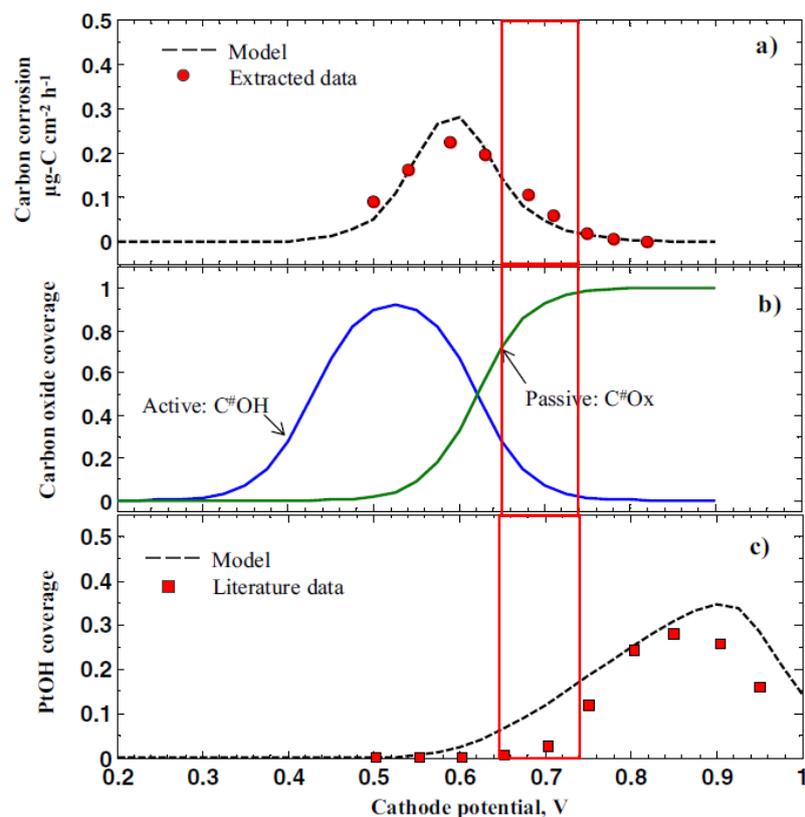


Figure 4-19 : Phénomènes se produisant à la couche catalytique vs le potentiel [157]

Le modèle de corrosion de la Figure 4-19 est présenté dans [157], où les auteurs montrent que :

- a) la formation d'une couche d'oxydation dépend du potentiel ;
- b) le taux de corrosion du carbone atteint son maximum à 0,6 V (basé sur le modèle et les données de la littérature) ;

c) et la formation de PtOH, atteint un maximum à environ 0,9 V (basé sur le modèle et les données de la littérature).

De ces figures, on peut donc faire l'hypothèse que, pour limiter le vieillissement de sa couche catalytique, la PàC doit fonctionner à un potentiel cathodique strictement supérieur à 0,6V, valeur de potentiel au-delà de laquelle le taux de corrosion du carbone diminue, mais également inférieur à 0,75V, valeur de potentiel cathodique à partir duquel l'oxydation du Pt commence à devenir importante.

C'est pourquoi, afin d'équilibrer les effets de ces deux phénomènes chimiques, la valeur de référence qu'on va adopter pour le MDP est de 0,7V, et les valeurs des MDR_{low} et MDR_{high} sont fixées à 0,65V et à 0,75V respectivement. La différence entre ces deux familles, MDPT et MDRT, est résumée dans la Figure 4-20.

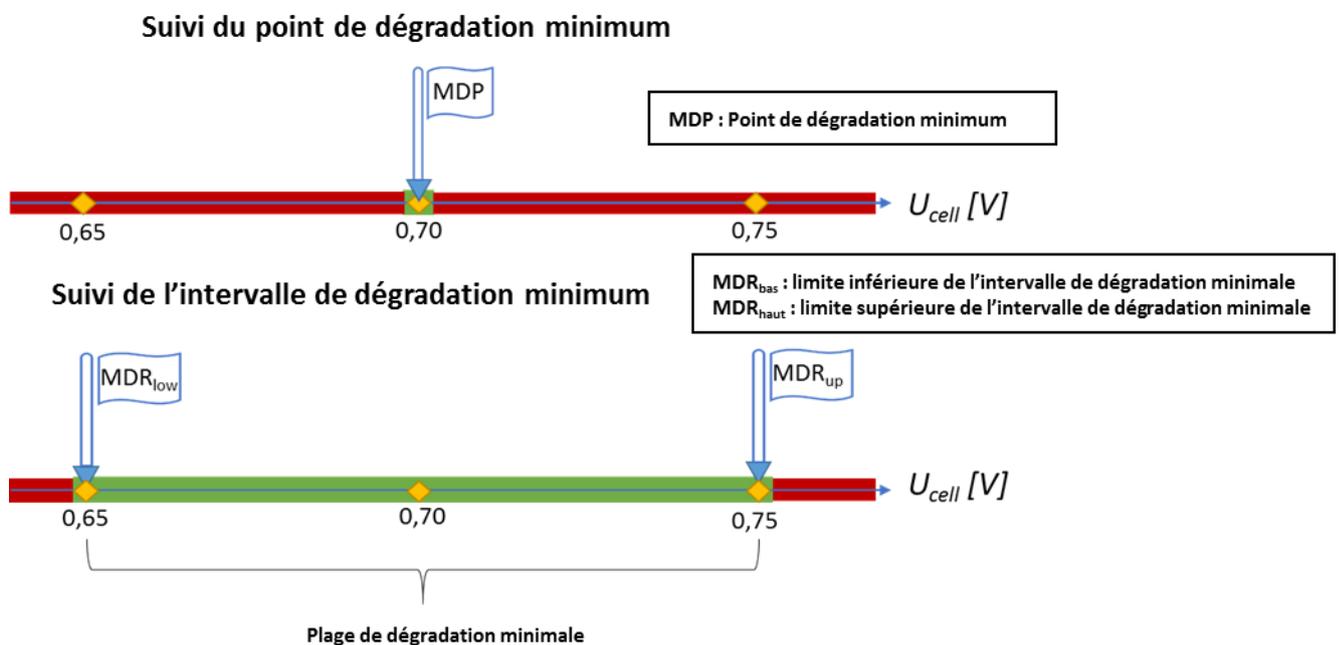


Figure 4-20 : Différence entre MDPT et MDRT

Etant donné que la tension de la PàC dépend des conditions opératoires, une action sur ces dernières permettra d'ajuster le potentiel des électrodes et décélérer par la suite certaines dégradations. L'algorithme de contrôle doit donc définir les valeurs de $[T Sa Sc et I]$ optimales respectant ces objectifs :

1. Assurer la demande issue du profil de puissance.
2. Garantir une valeur de potentiel proche de la valeur de référence, ou comprise dans l'intervalle $MDR_{low} < U_{cell} < MDR_{high}$.

Pour trouver les solutions potentielles du problème posé ci-dessus, $[T Sa Sc et I]$ sont respectivement incrémentées par $[1^{\circ}C 0,1 0,1 et 10mA]$, en partant des valeurs minimales définies dans le Tableau 4-5. La tension et la puissance correspondantes sont calculées en utilisant le modèle de vieillissement développé et validé dans les paragraphes 4.4 et 4.5, et les quadruplets retenus sont ceux qui répondent aux critères 1 et 2. Toutes les solutions obtenues respectent les valeurs extrêmes définies dans le Tableau 4-5.

Cependant, le problème mis sous cette forme n'est pas suffisamment contraint. Plusieurs quadruplets répondent à ces deux objectifs. La question se posant alors est la suivante : comment, et selon quel critère supplémentaire, définir qu'un jeu $[T Sa Sc et I]$ est optimal. Dans ces travaux, nous proposons trois approches, qui correspondront aux trois variantes de l'algorithme de contrôle :

- Suivi du point ou de l'intervalle de tension avec variation des conditions opératoires (C.O.) en fonction du **coût énergétique et économique**.
- Suivi du point ou de l'intervalle de tension avec variation des C.O. en fonction de **l'impact estimé sur les paramètres I_{lim} , I_n et R_{ohm} , représentatifs du vieillissement**.
- Suivi du point ou de l'intervalle de tension avec variation des C.O. en fonction de **l'influence des conditions opératoires** obtenue à partir des résultats de l'ANOVA présentée au chapitre 2.

Ces trois variantes de l'algorithme de contrôle peuvent être classifiées sous deux familles :

- (i) Approche supervisée : on a une connaissance de la façon dont la PàC répond aux changements des C.O. (disponibilité d'une base de données expérimentale de l'effet des C.O. sur la puissance et la tension de la PàC).
- (ii) Approche non supervisée : connaissances limitées de la réponse de la PàC face aux changements des C.O.

Les deux algorithmes de suivi de point ou d'intervalle peuvent donc être paramétrés de trois manières différentes, comme indiqué sur la Figure 4-21.

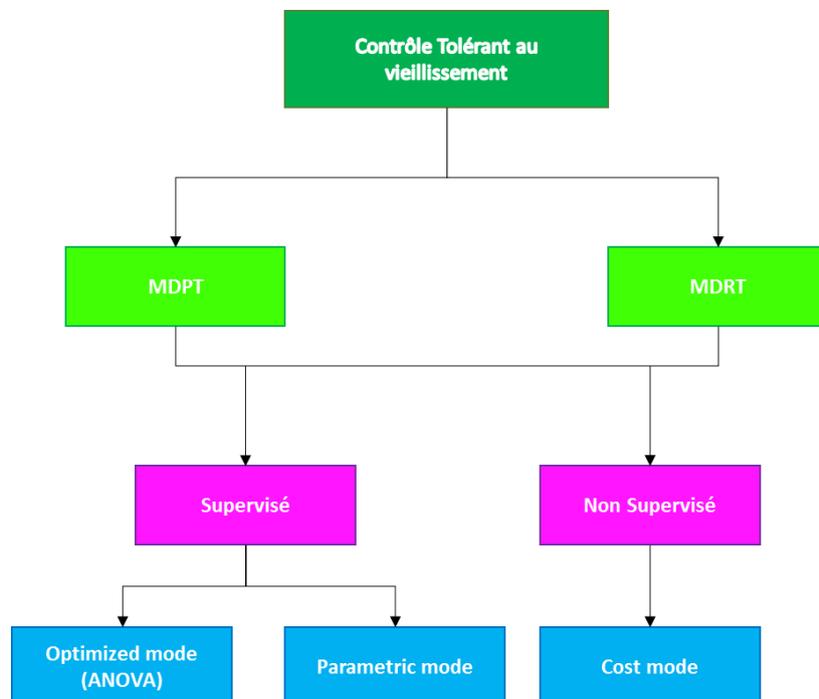


Figure 4-21 : Variantes du contrôle tolérant au vieillissement

La partie suivante va définir les trois variantes du contrôle.

4.6.1.1 « Cost mode » (Choix des C.O. basé sur la minimisation de l'impact économique et énergétique)

Ce mode permet de choisir le triplet idéal en fonction de son impact sur la consommation éventuelle des auxiliaires, et sur la consommation d'hydrogène. Deux cas sont étudiés, correspondant à la présence ou non d'une boucle de recirculation d'hydrogène.

Cas avec recirculation

Une augmentation de la stœchiométrie cathodique nécessite que le compresseur fournisse plus de débit à la pression demandée. Cela se traduit par une augmentation de la puissance requise par le compresseur. La priorité numéro 1 est donc de sélectionner les triplets avec un facteur de sur-stœchiométrie cathodique Sc le plus proche de la valeur nominale.

Une diminution de la température nécessite que la pompe du circuit de refroidissement fonctionne à un débit plus élevé. Cela se traduit par une augmentation de la puissance requise par la pompe, qui est cependant plus faible que celle demandée par le compresseur. La priorité numéro 2 est donc de sélectionner les triplets avec une valeur de T la plus proche de la valeur nominale.

Comme l'hydrogène non consommé est recyclé, une augmentation de la stœchiométrie anodique n'a pas d'effet d'un point de vue économique. Par contre, cette recirculation a un coût énergétique lié à l'augmentation du débit de la pompe de recirculation d'hydrogène. Ce coût est cependant le plus faible des trois.

On obtient donc le choix des conditions opératoires en fonction des priorités suivantes :

- 1- Sc le plus proche de la valeur minimale
- 2- T le plus proche de la valeur minimale
- 3- Sa le plus proche de la valeur minimale

Le choix du triplet $[T Sa Sc]$ s'obtient donc par la minimisation d'une fonction coût f_{cost} pondérée selon la liste des priorités définies ci-dessus. Il s'agit de calculer l'écart entre les valeurs des différents triplets avec le triplet initial $[T_{min} Sa_{min} Sc_{min}]$. Les valeurs des différents triplets sont pondérées en fonction de la liste de priorité selon l'Eq 4-21.

$$f_{cost} = c_1 * \left(\frac{Sc - Sc_{min}}{Sc_{max}} \right) + c_2 * \left(\frac{T - T_{min}}{T_{max}} \right) + c_3 * \left(\frac{Sa - Sa_{min}}{Sa_{max}} \right) \quad \text{Eq 4-21}$$

Avec $c_1=0,5$, $c_2=0,4$ et $c_3=0,1$

Cas de non recirculation d'hydrogène

Dans le cas où l'hydrogène n'est pas recyclé, le surplus d'hydrogène qui n'est pas consommé correspond à un coût d'hydrogène plus élevé. De plus, le rendement de la PàC chute, étant donné que la puissance en entrée augmente avec le débit. Ce surcoût économique et la chute du rendement de la PàC vient changer la liste de priorité, qui devient :

- 1- Sa le plus proche de la valeur minimale
- 2- Sc le plus proche de la valeur minimale

3- T le plus proche de la valeur minimale

Dans ce cas d'étude, c_1 , c_2 et c_3 changent et prennent respectivement les valeurs : 0,4, 0,1 et 0,5.

4.6.1.2 « Parametric mode » (choix des C.O. basé sur la minimisation de l'impact sur le vieillissement)

Ce mode permet de choisir le quadruplet en fonction de son impact sur l'évolution des paramètres du modèle avec l'âge du stack. Ces quadruplets répondent bien évidemment aux objectifs définis dans le paragraphe 4.6.1. Afin de quantifier la contribution de chacun des paramètres dans le processus de vieillissement, l'effet de l'évolution temporelle des surtensions d'activation, de concentration et des chutes ohmiques sur la tension est présenté sur la Figure 4-22.

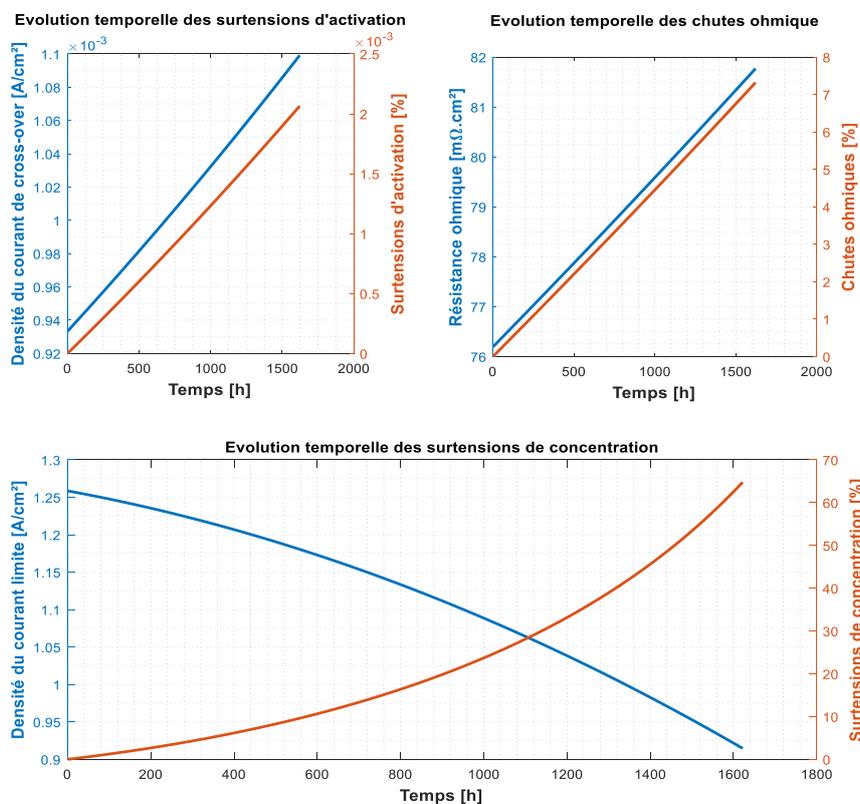


Figure 4-22 : Vieillissement des paramètres de la PàC Ilim, In et Rohm et leurs effets sur les surtensions de concentration, d'activation et les chutes ohmique

Si on prête attention à l'évolution du courant limite, du courant de cross-over et de la résistance membrane en fonction du temps, comme indiqué dans la Figure 4-22 on remarquera que :

- le courant limite a diminué de **27,32%** de sa valeur initiale en 1622 heures, cette diminution du courant limite correspond à une augmentation de **64,77%** des surtensions de concentration,
- le courant de cross-over a augmenté de **17,76%** en 1622 heures, l'augmentation des surtensions d'activation résultante est égale à **0,0021%** et,
- la résistance membrane a augmenté de **7,31%** en 1622 heures entraînant une augmentation des chutes ohmique de **7,31%**.

D'après ces résultats, on peut conclure que les surtensions de concentration sont les plus impactées par le vieillissement du stack. En deuxième position, on trouve les chutes ohmiques et enfin les surtensions d'activation. Etant donné que les surtensions d'activation, ohmique et de concentration dépendent respectivement du courant de cross-over, de la résistance et du courant limite, la stratégie de contrôle va prendre en compte l'effet de Sa , Sc , T et I sur In , R_{ohm} (ou $R_{membrane}$) et I_{lim} .

Pour ce faire, à chaque instant t_{dec} où une prise de décision doit être faite, les paramètres suivants sont calculés pour chaque triplet :

- I_{lim} , calculée en fonction de Sa , Sc , T et t_{dec}
- R_{memb} , calculée en fonction de Sa , Sc , T , I et t_{dec}
- In , calculée en fonction de Sa , T et t_{dec}

Ces calculs sont réalisés à partir des modèles proposés dans le paragraphe 4.4.

On obtient donc le choix des conditions opératoires en fonction des priorités suivantes :

- 1- Triplet $[T, Sa, Sc]$ permettant d'obtenir la valeur de courant limite la plus élevée possible (pour décélérer l'évolution des surtensions de concentration).
- 2- Triplet $[T, Sa, Sc et I]$ permettant d'obtenir la valeur de résistance membrane la plus faible possible (pour décélérer l'évolution des chutes ohmique).
- 3- Triplet $[T, Sa, Sc]$ permettant d'obtenir la valeur de courant de cross-over la plus faible possible (pour décélérer l'évolution des surtensions d'activation).

Ca revient à minimiser la fonction définie par l'Eq 4-22

$$f_{parametric} = c_{11} * \left(\frac{I_{lim_{max}}}{I_{lim}} \right) + c_{12} * \left(\frac{R_{memb}}{R_{memb_{max}}} \right) + c_{13} * \left(\frac{In}{In_{max}} \right) \quad \text{Eq 4-22}$$

Avec $c_{11}=0,5$, $c_{12}=0,4$ et $c_{13}=0,1$

4.6.1.3 « Optimized mode » (choix des C.O. basée sur l'estimation de l'efficacité du contrôle résultant de l'ANOVA)

Ce dernier mode utilise le contrôle défini dans le chapitre 2, et utilise les résultats de l'ANOVA. Cette étude a permis de déterminer sur quels paramètres il était plus judicieux d'agir en fonction de la densité de courant à laquelle on opère. L'idée est donc d'optimiser l'effet de l'algorithme de contrôle en agissant uniquement sur les paramètres les plus pertinents pour une densité de courant donnée. Pour rappel, les priorités d'action définies au chapitre 2 sont présentées dans le Tableau 4-6.

Tableau 4-6 : Hiérarchisation des actions de contrôle

J	T	Sc	Sa	Action1	Action2	Action3
0	0	0	0	Sc↗	T↗	

0	0	0	1	Sc↗		
0	0	1	0	Sa↗		
0	0	1	1	Sa↘ & T↗		
0	1	0	0	Sc↗		
0	1	0	1	Sa↘		
0	1	1	0	T↘		
0	1	1	1	Sa↘		
1	0	0	0	T↗	Sa↗	Sc↗
1	0	0	1	Sc↗	T↗	
1	0	1	0	Sa↗	T↗	
1	0	1	1	T↗	T↗ & Sa↘	
1	1	0	0	Sc↗		
1	1	0	1	Sa↘		
1	1	1	0	j↘		
1	1	1	1	Sa↘		

Cependant, plusieurs combinaisons de $[j, T, Sa \text{ et } Sc]$ peuvent permettre de garantir le maintien de la demande en puissance tout en garantissant une valeur de tension proche de celle souhaitée (action 1 ou action 2 ou action 3). Il est donc nécessaire de faire un choix judicieux de la combinaison des paramètres à imposer au stack. Ce choix peut être réalisé soit à partir du coût, comme dans le premier mode, soit à partir de l'impact des conditions opératoires sur le vieillissement comme dans le second mode. Dans ce qui suit, on a choisi d'utiliser l'action 1 pour la stratégie « optimized mode » afin d'atteindre les objectifs définis dans le paragraphe 4.6.1 : respecter la puissance de la charge en garantissant le MDP ou le MDR.

4.7 Etude réalisée

Afin de vérifier et de comparer les effets des différentes stratégies de contrôle tolérant au vieillissement, l'étude suivante est réalisée. A l'aide du modèle de vieillissement et de l'algorithme de pronostic décrit dans les chapitres précédents, une émulation du contrôle tolérant au vieillissement d'une PEMFC est réalisée. Le modèle de vieillissement (chapitre 4)

est utilisé pour émuler une PEMFC et l'outil de pronostic (chapitre 3) est utilisé comme capteur de durée de vie résiduelle. Le pronostic est lancé toutes les 100 heures. Ainsi, 100h d'essais sont dédiées à chaque fois à l'entraînement de l'algorithme de pronostic. Afin d'estimer la durée de vie résiduelle, l'algorithme de pronostic est lancé 20 fois pour lisser l'effet de l'aléatoire, seuls les poids des matrices entrée et réservoir varient, la RUL retenue correspond à la médiane de la distribution des RUL estimées. L'écart type de cette distribution est utilisé comme incertitude. Le critère de fin de vie choisi correspond à une perte de 10% de la tension du stack à un niveau de courant donné. Les variations du courant pour garantir la puissance demandée par la charge sont très faibles (1 A/h au maximum). Le courant est alors considéré comme fixe. Cette durée de vie résiduelle servira d'entrée de l'algorithme de décision, et un changement de contrôle est effectué uniquement lorsque la durée de vie résiduelle chute sous un certain seuil. Une variable est définie afin de déterminer si un changement de contrôle est nécessaire ou non. Cette variable, nommée C_{change} , est un paramètre binaire qui indique si un changement de condition opératoire doit être réalisé ($C_{change} = 1$) ou non ($C_{change} = 0$) lors de l'itération suivante.

$$C_{change} = 1 \text{ si } RUL(i) < RUL(i - 1) - Tp - \sigma_{RUL}$$

Avec :

- $RUL(i)$ l'estimation de la durée de vie résiduelle lors de l'itération en cours
- $RUL(i - 1)$ l'estimation de la durée de vie résiduelle lors de l'itération précédente
- Tp l'intervalle de temps séparant deux évaluations de la RUL
- σ_{RUL} l'écart type de la distribution des 20 RUL obtenues lors de l'évaluation de l'algorithme de pronostic à l'itération ($i - 1$) afin de tenir de la dispersion des résultats liée au tirage aléatoire des poids du réseau.

L'algorithme testé est représenté dans la Figure 4-23.

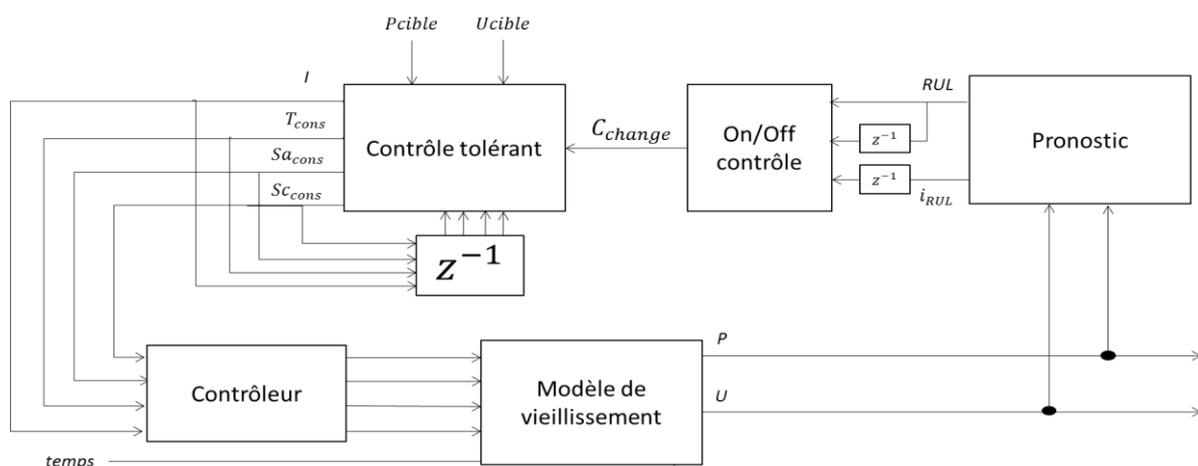


Figure 4-23 : Stratégie de contrôle tolérant au vieillissement

La comparaison entre les différentes stratégies de décision sera réalisée en fonction du gain en durée de vie sur la PàC, mais également en fonction du coût provoqué sur le système par le changement des conditions opératoires demandé par l'algorithme.

Pour chaque simulation, une estimation de la puissance de compression requise est donnée. Le calcul suivant (Eq 4-23), issu de «Fuel Cell Systems explained » écrit par Larminie et Dicks [21], permet d'estimer la puissance de compression nécessaire.

$$P_{comp} = \dot{m} C_p \frac{T_1}{\eta} \cdot \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \text{Eq 4-23}$$

Avec :

- T_1 la température d'air entrant dans le compresseur en [$^{\circ}K$]
- P_1 la pression d'air entrant dans le compresseur en [bar]
- P_2 la pression d'air souhaitée en sortie de compresseur en [bar]
- η le rendement de compression du compresseur [-]
- $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, qui est une propriété physique de l'air [-]
- \dot{m} le débit d'air entrant dans la pile en [$\frac{kg}{s}$]
- C_p , qui est la chaleur spécifique de l'air en [$\frac{J}{kg.K}$]
- P_{comp} , la puissance requise par le compresseur en [W]

4.8 Résultats des différentes stratégies de contrôle

Tout d'abord, afin de pouvoir comparer les différents résultats obtenus en utilisant les stratégies de contrôle tolérant au vieillissement, il est nécessaire de définir une référence en termes de durée de vie (RUL) et de coût énergétique (consommation du compresseur). Ces références sont déterminées à partir d'une émulation de PàC soumise à un profil de charge de 200W à laquelle vient s'ajouter la puissance demandée par le compresseur. La stratégie développée vise à assurer le maintien du profil de charge (P_{tot}) sans se préoccuper de la tension dans laquelle on opère (critère défini pour les stratégies DTC). Autrement dit l'objectif de ce contrôle est de minimiser la fonction coût décrite par l'Eq 4-24.

$$f_{coût} = |P - P_{tot}| \quad \text{Eq 4-24}$$

Plusieurs combinaisons de [I, T, Sa et Sc] sont capables d'assurer la puissance de la charge. Le choix a été réalisé à partir du mode coût.

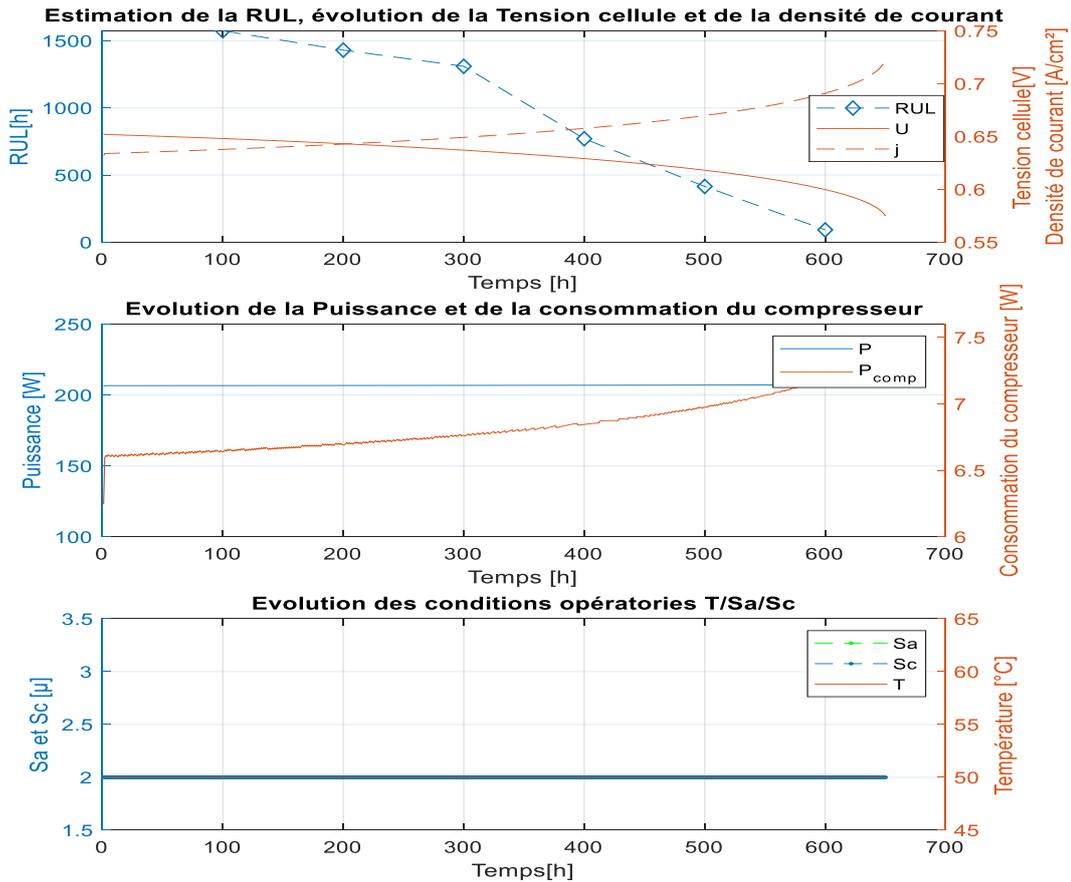


Figure 4-24 : Evolution temporelle de la tension, la puissance, le courant et les C.O.

Evaluation de la durée de vie résiduelle de référence de la PEMFC sans contrôle tolérant au vieillissement

Dans la Figure 4-24, on peut voir que la PàC suit le profil de charge en ajustant uniquement la valeur du courant, sans changer ni les stœchiométries (cathodique ou anodique), ni la température. Ceci est logique étant donné que la stratégie du mode coût implique un minimum de changements de C.O.. L'algorithme n'étant plus contraint à suivre un intervalle de tension, l'action sur le courant seulement est suffisante pour assurer le profil de charge. La durée de vie résiduelle estimée en utilisant cet algorithme de contrôle et de 691,5 heures. Pendant, ces 691,5 heures, le profil de puissance est correctement suivi. Ce résultat servira de référence et sera confronté aux différentes stratégies de contrôle tolérant au vieillissement proposées dans les parties suivantes. La consommation du compresseur est de 4,44kW.h. En considérant que la consommation lors des 691,5 premières heures est représentative, si on ramène cette consommation totale sur 1500 heures, qui sera la durée de référence pour les simulations suivantes, cela donne une consommation totale de référence de **10,21kW.h**. La suite de ce chapitre est dédiée à la présentation des résultats obtenus avec des stratégies de contrôle tolérant au vieillissement et à leur comparaison avec ces valeurs de références (durée de vie de 691,5 heures et consommation totale du compresseur de 10,21 kWh).

4.8.1 MDPT : Cost mode

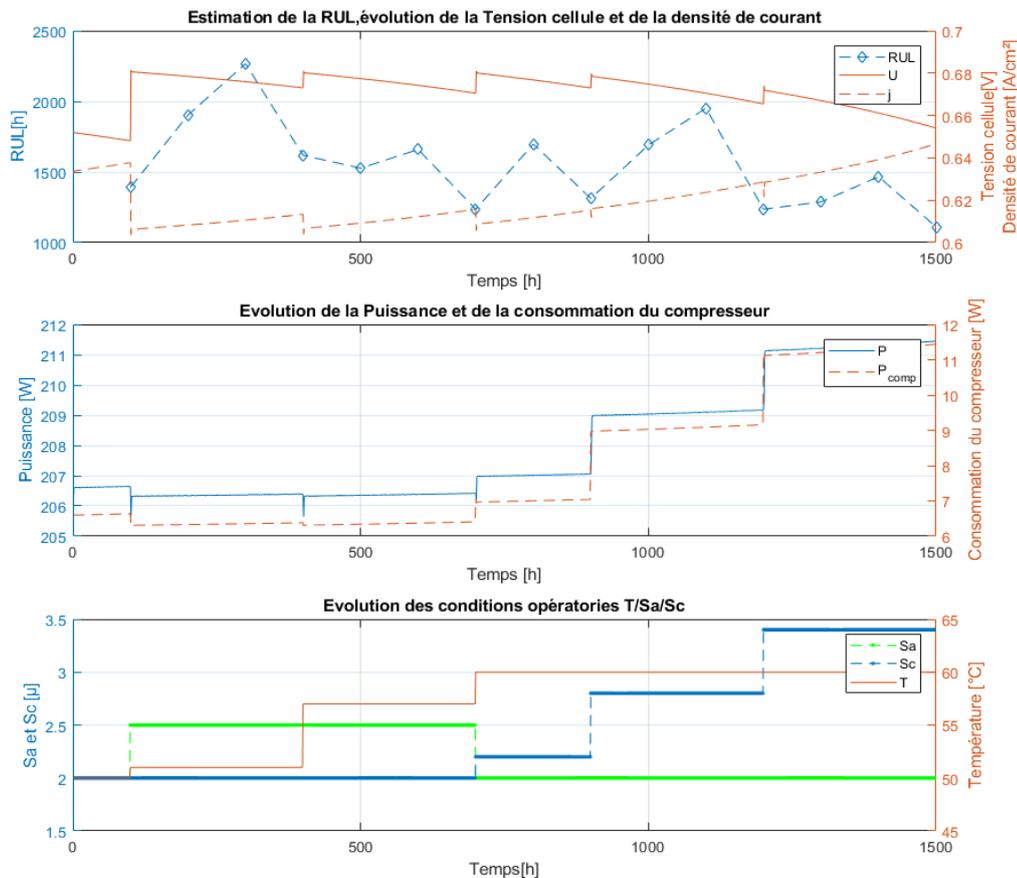


Figure 4-25 : Evolution temporelle de la tension, la puissance, le courant et les C.O. imposés par la stratégie MDPT/Cost mode

Les résultats présentés dans ce paragraphe correspondent au suivi du point de tension à 0,7V (MDPT), et le choix des conditions opératoires est réalisé à partir du coût estimé du changement des conditions opératoires sur un système (Cost mode) avec recirculation d'hydrogène.

Dans la Figure 4-25, le premier changement de contrôle est réalisé à partir de $t=100$ heures. En effet, cette stratégie étant basée sur la minimisation du coût provoqué par le changement des conditions opératoires, l'algorithme a tendance à retarder une augmentation de la stœchiométrie cathodique. La priorité de l'algorithme est de changer la température, en priorité à $t=100$ heures, et la stœchiométrie anodique, qu'il fait au même moment, en la fixant directement à sa valeur maximale. Enfin, à $t=700$ heures, l'algorithme n'a plus d'autre choix que d'agir sur la stœchiométrie cathodique. A ce moment, la stœchiométrie anodique redescend à sa valeur nominale, et l'algorithme agit dès lors sur la stœchiométrie cathodique tout en continuant à agir sur la température.

Concernant le profil de charge, la figure médiane montre l'évolution de la puissance brute du stack, qui correspond à la somme des 200 W de puissance demandée par la charge (puissance nette) et la puissance requise par le compresseur. L'évolution de la consommation du compresseur est due au changement de la stœchiométrie cathodique et du courant tout au long du profil, et correspond à **+75%** de consommation entre le début et la fin de profil (6W de consommation au début de profil, puis 11W de consommation en fin de profil). Afin de pouvoir

comparer avec les stratégies suivantes, on va parler de l'énergie consommée par le compresseur sur 1500 heures, qui vaut ici **11,9 kW.h** soit 1,69 kW.h (13%) de plus que la consommation de référence.

Enfin, la figure du haut nous renseigne sur la durée de vie résiduelle estimée en fin de profil, qui est de 901 heures, donnant une durée de vie totale estimée de 2611 heures au lieu de 691.5 heures, soit un gain de **+277,58%** sur la durée de vie. On remarque que dès que l'algorithme de contrôle change les conditions opératoires, la RUL estimée augmente, s'adaptant ainsi au changement des conditions de fonctionnement et aux nouvelles valeurs de tension induites par ce changement. Cette figure indique également les changements de densité de courant, qui évolue en conséquence pour maintenir le profil de puissance. La valeur de courant change également en fonction de la nouvelle définition du triplet [T,Sa,Sc] sortant du bloc de contrôle tolérant au vieillissement.

4.8.2 MDPT : Parametric mode

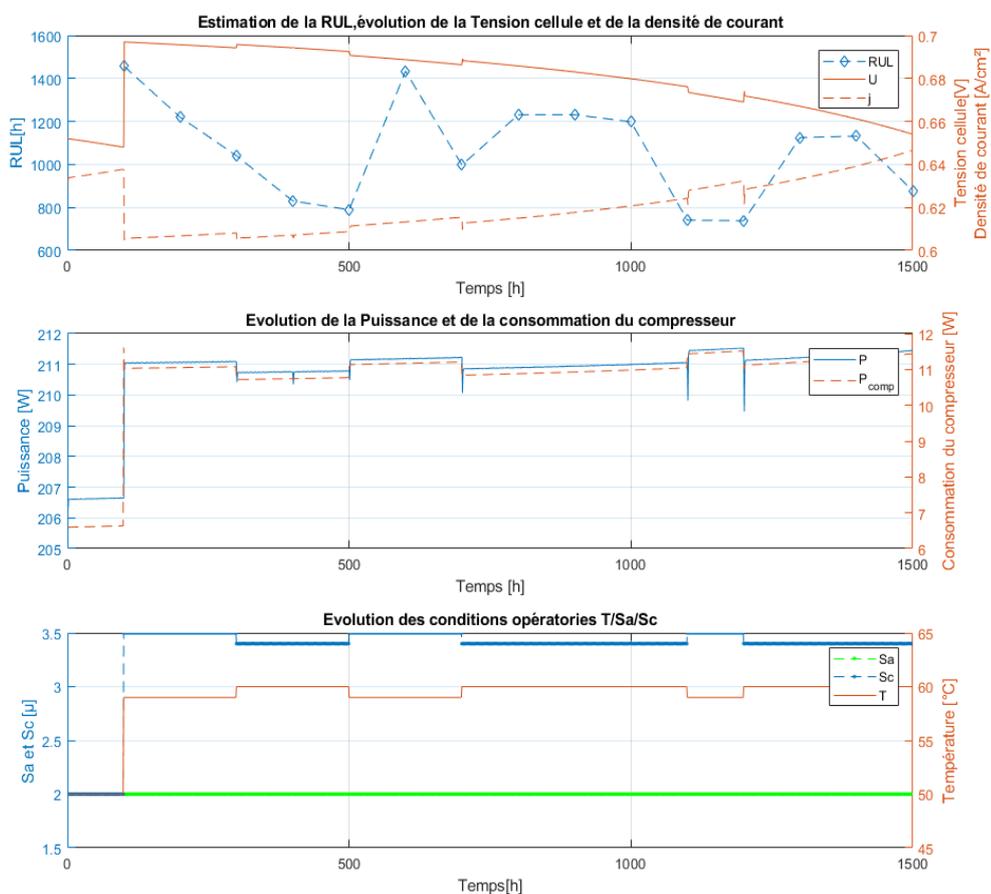


Figure 4-26 : Evolution temporelle de la tension, la puissance, le courant et les C.O. imposés par la stratégie MDPT/Parametric mode

Les résultats présentés dans ce paragraphe correspondent au suivi du point de tension à 0,7V (MDPT), et le choix des conditions opératoires est réalisé à partir du vieillissement induit par le changement de conditions opératoires sur un système (Parametric mode).

Dans la Figure 4-26, on peut remarquer que, comme pour la stratégie précédente, dès les 100 premières heures, un changement des conditions opératoires est réalisé. Cela signifie que les

conditions nominales imposées à $t = 0$ h ne sont pas celles garantissant un vieillissement minimal de la PEMFC. Ce changement implique une augmentation de la stœchiométrie cathodique jusqu'à sa valeur maximale, avec des ajouts sur la température tout au long du profil. Ceci est logique, étant donné l'importance de l'influence de la stœchiométrie cathodique à haute densité de courant. La stœchiométrie anodique ayant, tant qu'elle reste à une valeur suffisante, peu d'influence sur le vieillissement à haute densité de courant, l'algorithme ne change pas sa valeur tout le long de l'émulation.

La figure médiane montre, comme la simulation précédente, que le profil de charge est maintenu à 200W, et le stack délivre cette puissance à laquelle s'ajoute celle du compresseur. Comme on peut s'y attendre, dès $t=100$ h, la consommation du compresseur est fixée à sa valeur maximale. Ceci vient de la décision prise par l'algorithme de maximiser la valeur de stœchiométrie cathodique. L'énergie consommée par le compresseur vaut ici **16,16 kW.h**, soit **58,8%** de plus que la consommation de référence.

Enfin, la durée de vie résiduelle estimée en fin de profil est de 667 heures, donnant une durée de vie totale estimée de 2377 heures au lieu de 691,5 heures, soit un gain de **+243,74%** sur la durée de vie. Cette stratégie de gestion basée sur l'estimation de l'influence des conditions opératoires sur l'évolution du vieillissement est une stratégie MDPT efficace pour le prolongement de la durée de vie. Néanmoins, le passage de la stœchiométrie cathodique à 3,5 dès $t=100$ h en fait également une stratégie plus coûteuse sur la compression que la stratégie précédente, étant donné que le passage à $Sc=3,5$ s'est effectué bien plus tôt.

4.8.3 MDPT : Optimized mode

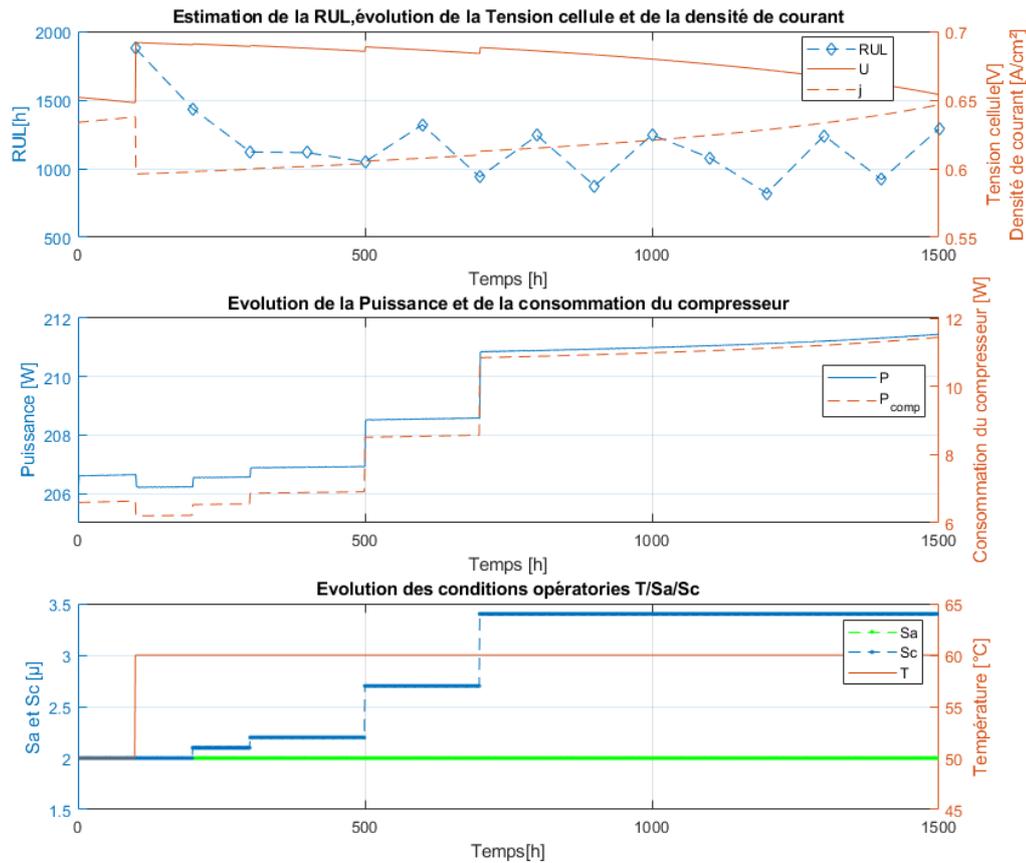


Figure 4-27 : Evolution temporelle de la tension, la puissance, le courant et les C.O. imposés par la stratégie MDPT/Optimized mode

Les résultats présentés dans cette partie correspondent au suivi du point de tension à 0,7V (MDPT), et le choix des conditions opératoires est réalisé à partir des résultats de l'analyse ANOVA du chapitre 2 (Optimized mode).

La densité de courant est supérieure à $0,5A/cm^2$, le changement des conditions opératoires est réalisé comme établi par les résultats de l'ANOVA illustrés dans le Tableau 4-6. On peut voir ici que le nombre de changement de la stœchiométrie cathodique est plus important que les deux simulations précédentes. Ceci est dû au fait que, contrairement aux deux autres simulations, l'évolution des conditions opératoires se fait petit à petit, afin d'optimiser les conditions opératoires le plus finement possible pour maximiser l'efficacité de la stratégie de contrôle. Dans les deux stratégies précédentes, l'objectif était de minimiser un coût ou un vieillissement en agissant sur les conditions opératoires, sans avoir une information a priori sur l'effet des conditions opératoires sur la tension de la PàC. Cependant, en exploitant les résultats de l'ANOVA, on a réussi à établir un ordre des conditions sur lesquels il faut agir pour être le plus efficace possible.

Au niveau de la puissance du compresseur, on se retrouve en fin de profil avec une consommation augmentée de +35,94% par rapport à la consommation de référence. Cependant, la valeur maximale de stœchiométrie est obtenue plus tardivement dans le profil. La consommation du compresseur est ici de **13,88 kW.h** au cours des 1500 heures. Cette stratégie

est plus chère d'un point de vue énergétique que la 1^{ère} présentée (13,88 kW.h contre 11,90 kW.h soit une augmentation de 16%), mais le gain en durée de vie est plus intéressant. La durée de vie résiduelle estimée en fin de profil est de 1082 heures. Cela donne une durée de vie totale estimée de 2792 heures au lieu de 691 heures, soit un gain de **+303,75%** sur la durée de vie, soit **+26,17%** par rapport à la première stratégie.

4.8.4 MDRT : Cost mode

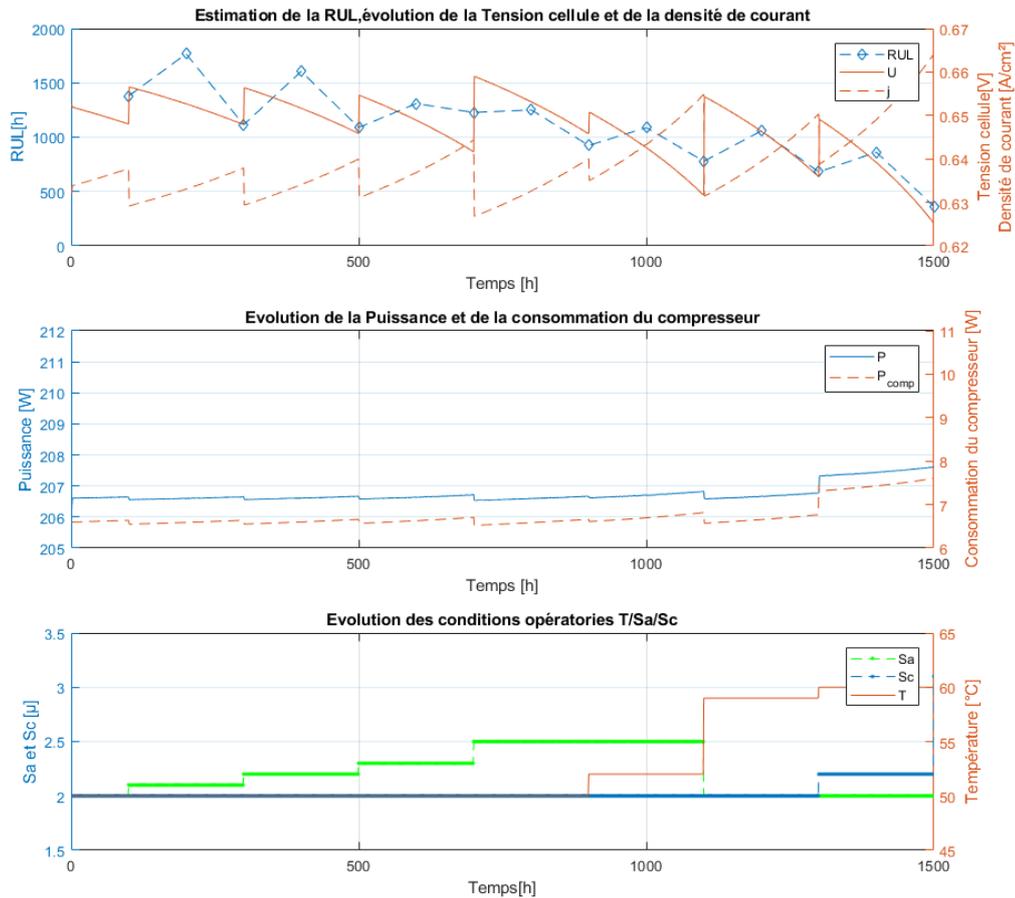


Figure 4-28 : Evolution temporelle de la tension, la puissance, le courant et les C.O. imposés par la stratégie MDRT/Cost mode

Les résultats présentés dans cette section correspondent au suivi de l'intervalle de tension entre 0,65 et 0,75V (MDRT), et le choix des conditions opératoires est réalisé à partir du coût estimé du changement de conditions opératoires sur un système (Cost mode) avec recirculation d'hydrogène.

Comme l'idée ici n'est plus de suivre un point mais de rester dans un intervalle de tension, le nombre de possibilité qu'a l'algorithme pour rester dans cet intervalle est plus important. Ainsi, il est possible pour l'algorithme d'agir sur la stœchiométrie cathodique plus tardivement que son homologue MDPT (ici, à t=1300 heures). Le choix des conditions opératoires est basé dans un premier temps majoritairement sur un changement de stœchiométrie anodique, puis, vers t=900 heures, l'algorithme agit sur la température. La stœchiométrie anodique et la température seules peuvent suffire pour maintenir les conditions de charge et de tension demandées plus longtemps qu'avec un algorithme MDPT. Cela signifie également que cet algorithme sera celui

présenté avec la consommation compresseur la plus faible, car sa consommation tout le long du profil est de **10,1 kW.h** soit 1,077% de moins que la consommation de référence.

Cependant, étant donné que l'on agit peu sur la stœchiométrie cathodique, c'est également l'algorithme avec le gain en durabilité le plus faible. La durée de vie résiduelle estimée en fin de profil n'est que de 152 heures, donnant une durée de vie totale estimée de 1862 heures au lieu de 691,5 heures, soit un gain de **+169,26%** seulement sur la durée de vie.

4.8.5 MDRT : Parametric mode

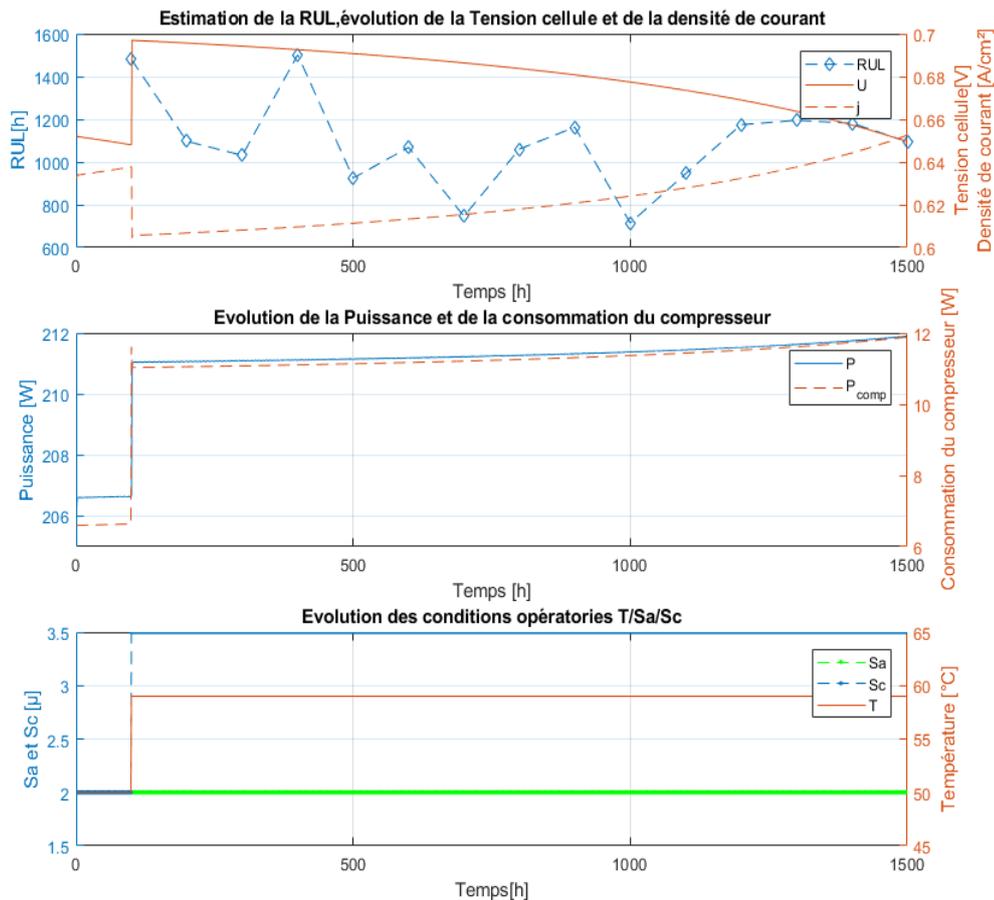


Figure 4-29 : Evolution temporelle de la tension, la puissance, le courant et les C.O. imposés par la stratégie MDRT/Parametric mode

Les résultats présentés dans cette partie correspondent au suivi de l'intervalle de tension entre 0,65 et 0,75V (MDRT), et le choix des conditions opératoires est réalisé à partir du vieillissement induit par le changement de conditions opératoires sur un système (Parametric mode).

Pour cette stratégie de contrôle basée sur le vieillissement, le seul changement de conditions opératoires réalisé ici se produit très vite, dès les premières 100 heures, à l'instar de sa version MDPT, amenant la valeur de stœchiométrie cathodique et de température à leurs maximums. Comme pour la version « Parametric » du MDPT, cette consigne sur la stœchiométrie cathodique confirme que les stratégies de contrôle basées sur le vieillissement seront plus coûteuses pour le système PàC. Par la suite, grâce au fait que l'on suive un intervalle et non une valeur précise de tension, on se retrouve dans le cas où il n'est plus nécessaire d'agir sur les

C.O. pour garantir le profil de charge et le respect de la plage de tension définie pour décélérer le vieillissement.

La consommation du compresseur ici est la plus élevée de toutes les stratégies confondues, elle vaut **16,50 kW.h**, ce qui équivaut à **61,60%** de la consommation de référence.

Ici, la durée de vie résiduelle estimée en fin de profil est de 890 heures, donnant une durée de vie totale estimée de 2600 heures au lieu de 691,5 heures, soit un gain de **+275,99%** sur la durée de vie, ce qui en fait malgré tout un algorithme efficace pour prolonger la durée de vie.

4.8.6 MDRT : Optimized mode

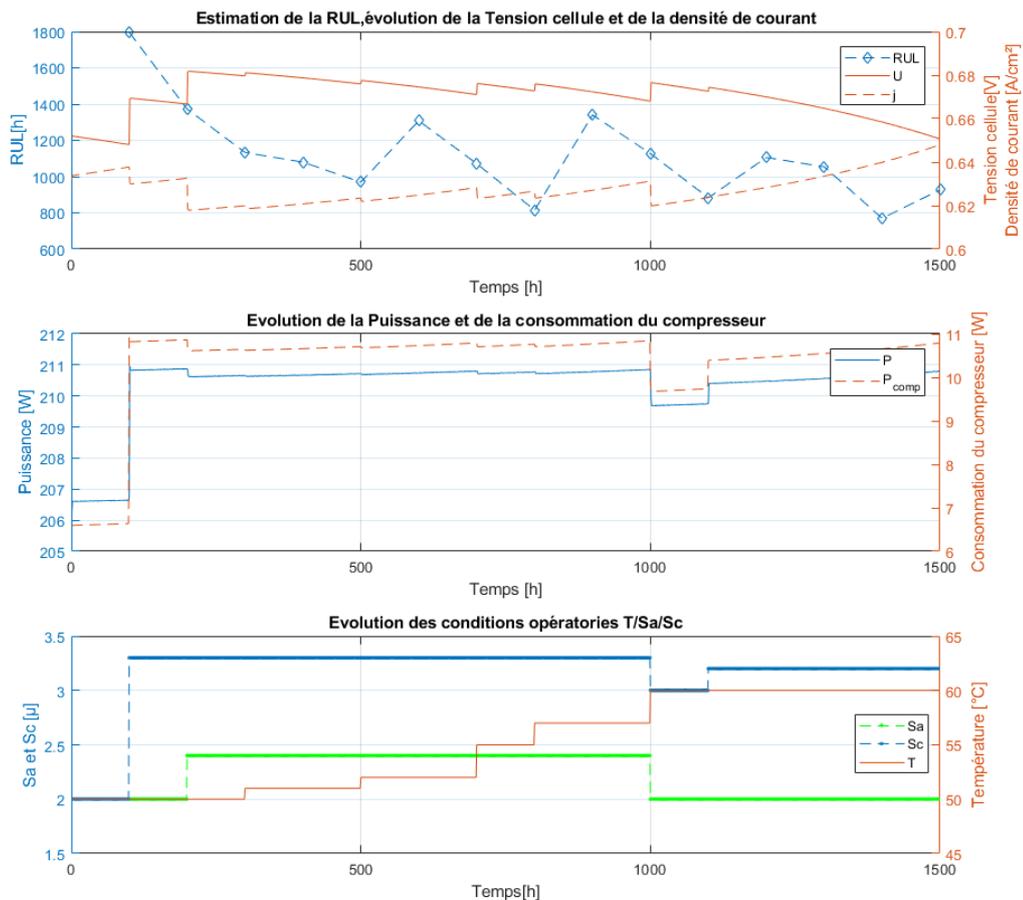


Figure 4-30 : Evolution temporelle de la tension, la puissance, le courant et les C.O. imposés par la stratégie MDRT/Optimized mode

Les résultats présentés dans ce paragraphe correspondent au suivi de l'intervalle de tension entre 0,65 et 0,75V (MDRT), et le choix des conditions opératoires est réalisé à partir des résultats de l'analyse ANOVA du chapitre 2 (Optimized mode).

De même que pour la version MDPT, les changements de conditions opératoires sont plus nombreux que pour les autres stratégies, avec un ajustement des conditions opératoires tout au long du profil. A partir de $t=100$ heures, la stœchiométrie cathodique va s'approcher de sa valeur maximale. A $t=1000$ heures, il est intéressant de remarquer qu'à cet instant, l'algorithme choisi de diminuer la stœchiométrie cathodique et anodique, et de passer la température à sa valeur maximale.

La consommation du compresseur induite par l'utilisation de cette stratégie est ici plus importante que son homologue MDPT, avec **15,51kW.h** de consommation.

Enfin, concernant la durée de vie résiduelle estimée en fin de profil est de 690 heures, donnant une durée de vie totale estimée de 2400 heures au lieu de 691,5 heures, soit un gain de **+247,07%** sur la durée de vie.

4.9 Conclusion

Dans ce chapitre, un modèle statique a été développé en fonction des conditions opératoires de la PEMFC. Ce modèle a ensuite été complété en intégrant les effets du vieillissement. Ce modèle a ensuite été intégré comme émulateur de PEMFC, auquel est ajoutée une évaluation de sa durée de vie résiduelle (algorithme de pronostic). Ce module de pronostic sert d'entrée du bloc de stratégie de contrôle tolérant au vieillissement.

Avant de conclure sur ce dernier bloc, il est important de préciser que les valeurs de gain en termes de durée de vie proviennent d'une estimation réalisée à partir d'une émulation d'une pile à combustible. Il est probable que les gains sur la durée de vie sur système réel soient plus faibles. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 4-7.

Tableau 4-7 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus suite à l'utilisation des différentes stratégies de contrôle

Famille	Mode	Durée de vie estimée [heures]	Gain en durée de vie[%]	Consommation compresseur [kW.h]	Surplus consommation compresseur par rapport à la référence [%]	Rendement [%]
MDPT	Cost	2611	277,58	11,90	16,55	43,58
	Parametric	2377	243,75	16,16	58,27	43,55
	Optimized	2792	303,75	13,88	35,94	43,76
MDRT	Cost	1862	169,26	10,10	-1,07	42,30
	Parametric	2600	275,99	16,50	61,60	43,41
	Optimized	2400	247,07	15,51	51,90	43,03

Le rendement système est calculé en utilisant l'Eq 1-4 : $\eta_{sys} = \frac{P_{PaC} - P_{aux}}{P_{H2,PCS}}$, présentée au chapitre

1. La puissance de compression représente 93,5% de la consommation totale des auxiliaires. Ainsi, la puissance des auxiliaires est considérée comme étant la puissance consommée par le compresseur.

On constate que les rendements des différentes stratégies présentées sont très proches, malgré la différence de la puissance du compresseur. En effet l'augmentation de Sc a tendance à augmenter la tension, et entraîne donc une diminution du courant. Il en résulte une diminution

de la consommation de l'hydrogène et par la suite une augmentation du rendement. Cependant l'objectif de la stratégie coût est de minimiser la consommation du compresseur, et donc de garder Sc à sa valeur minimale le plus longtemps possible. Pour compenser cela, le contrôle a tendance à augmenter le courant et donc la consommation d'hydrogène. Ceci cause la baisse du rendement malgré la diminution de la consommation de compresseur. L'effet de la diminution de la consommation du compresseur n'est pas très visible sur le calcul du rendement vu qu'il s'agit de puissances de compression très faibles (faible rapport de pression 1,3 bar et faibles débits).

Il est intéressant de voir que la stratégie donnant l'amélioration de durée de vie la plus intéressante tout en gardant un niveau de consommation du compresseur correct est la MDPT basée sur les décisions optimales définies par l'ANOVA du chapitre 2. De plus, comme indiqué dans le Tableau 4-7, c'est certes une stratégie qui augmente la stœchiométrie cathodique jusqu'à sa valeur maximale $Sc=3,5$, mais elle ne le fait qu'en fin de profil, ramenant donc la consommation moyenne à une valeur à peine supérieure que les stratégies basées sur le coût. Cette stratégie aura donc un faible impact sur le coût énergétique, mais elle nécessite quand même un compresseur surdimensionné, étant donné que le compresseur doit être capable de délivrer cette sur-demande de débit.

La MDRT basée sur l'ANOVA donne également une durée de vie intéressante, mais une consommation énergétique du compresseur relativement élevée.

En bleu, on retrouve les stratégies de contrôle basées sur le coût, qui donnent comme résultat des durées de vies finales moins homogènes. En effet, le suivi d'intervalle donne un gain de durée de vie inférieur à celui trouvé par le MDPT. Cette stratégie est très intéressante dans le cas de suivi de point, car l'augmentation de la durée de vie est supérieure à +161%. De plus, cette stratégie cherche à limiter l'action sur la stœchiométrie cathodique. Elle peut donc être plus facilement implémentée dans un système qui n'a pas été spécialement conçu et défini pour faire du contrôle tolérant au vieillissement. Cette stratégie permet donc de prolonger raisonnablement la durée de vie de la PàC et à moindre coût. Néanmoins, l'utilisation de la stœchiométrie anodique ne rend ces stratégies viables que lorsque qu'une boucle de recirculation d'hydrogène est mise en place.

Enfin, les stratégies basées sur les paramètres de vieillissement donnent des résultats intéressants, mais avec une contrainte plus forte sur le compresseur. Par conséquent, ces stratégies donnent les consommations de compresseur les plus importantes, et nécessitent donc un surdimensionnement conséquent de ce dernier. Enfin, même si les défauts ne sont pas pris en compte dans ces travaux, le fait de fixer la stœchiométrie cathodique à sa valeur maximale longtemps peut, lors d'utilisation sur système réel, provoquer des défauts sur la PEMFC. Ces stratégies sont donc à éviter.

On peut donc établir un classement des stratégies à utiliser selon les cas de figures suivants :

- Application à un système **déjà existant** avec système **non surdimensionné** : MDPT mode coût si recirculation d'hydrogène, MDPT mode optimisé si non.
- Application à un système **déjà existant** avec système **légèrement surdimensionné** : MDPT mode optimisé (recirculation d'hydrogène ou non).

- Application à un système avec **objectif majeure le gain de durée de vie** : MDPT mode optimisé (recirculation d'hydrogène ou non).
- Application à un système avec **objectif majeure le gain de performances** : MDPT mode coût si recirculation d'hydrogène, MDPT mode optimisé si non.

Conclusions et perspectives

Conclusions

Les principales contributions réalisées au cours de cette thèse sont :

- le développement d'un modèle de vieillissement de pile à combustible en fonction des conditions opératoires,
- la présentation et le développement d'une architecture de pronostic adaptée pour le stack,
- et la proposition d'une stratégie de contrôle tolérant au vieillissement.

Après un premier chapitre permettant de situer les travaux de thèse dans le contexte scientifique actuel, les chapitres suivants portent sur le développement d'une stratégie de contrôle tolérant au vieillissement. Il est admis que les conditions opératoires ont un effet notable sur le fonctionnement de la Pile à Combustible (PàC) et, pour des valeurs bien déterminées de la température, des stœchiométries cathodique et anodique et du courant, une optimisation de son fonctionnement est possible. Ainsi un modèle de pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) dépendant des conditions opératoires a été développé.

Afin de valider ce modèle et le corréliser avec des données réelles, une campagne expérimentale et une analyse de l'impact des conditions opératoires sur les performances de la Pile à Combustible à membrane échangeuse de protons a été menée. Deux séries d'essais expérimentaux ont été réalisées. Une base de données expérimentale avec des conditions opératoires variables est générée. Cette dernière a servi par la suite pour valider le modèle statique de la PàC. Une étude de sensibilité paramétrique ANOVA des données collectées est développée pour hiérarchiser l'effet des conditions opératoires sur les performances de la PàC. L'analyse de ces données montre que l'influence de la température et des stœchiométries anodique et cathodique sur la PàC étudiée est notable pour des courants supérieurs à $0,4 \text{ A/cm}^2$. Pour les courants faibles, l'effet de la variation de la température, la stœchiométrie cathodique et anodique et le courant sur la puissance de la PàC est faible. A l'aide de ces données, un premier modèle statique de la pile à combustible a été implanté sur Matlab Simulink. Ce modèle est capable de reproduire la réponse de la pile à combustible suite au changement des conditions opératoires et est corrélé expérimentalement avec les données générées avec une erreur moyenne maximale inférieure à 4,5%. Il est donc possible d'observer l'influence de ces paramètres sur la puissance de la PàC. Le modèle développé est, dans un premier temps, un modèle statique, ne tenant pas compte du vieillissement.

A partir du modèle statique de début de vie, un nouveau développement a été apporté. Une deuxième campagne expérimentale de vieillissement de la Pile à Combustible à conditions opératoires constantes a été réalisée, afin d'intégrer le vieillissement à ce modèle. Ces données ont été également utilisées lors du développement d'un algorithme de pronostic. Pour ce faire, une étude des phénomènes de dégradation de la PEMFC a été réalisée. Les PEMFC sont des systèmes multi-physiques (plusieurs phénomènes interviennent : électrique, électrochimique, fluide, thermique et mécanique) et multi-échelles. Les constantes de temps des phénomènes qui s'y produisent peuvent varier de la seconde à plusieurs heures, voire plusieurs jours. La

compréhension du processus de vieillissement est difficile étant donné que l'accès aux paramètres internes est compliqué. C'est pour cette raison qu'il n'existe pas de modèle physique de la PàC qui tient compte de tous les phénomènes de dégradations qui pourront apparaître durant un cycle de vie. Ainsi, le modèle développé pour étudier l'influence de la température, des stœchiométries anodique et cathodique et du courant sur les performances de la Pile à Combustible a évolué par la suite pour intégrer son vieillissement. Le modèle de vieillissement développé est semi empirique, et présente l'avantage de prendre en compte l'effet des conditions opératoires. Ce modèle sert d'émulateur du comportement de la Pile à Combustible et est adapté à la stratégie de contrôle tolérant au vieillissement.

La suite des travaux porte sur le développement d'un algorithme de pronostic de durée de vie de Pile à Combustible. Une étude et le développement d'une architecture de pronostic adaptée à notre application sont réalisés. L'outil développé est basé sur l'utilisation du Reservoir Computing, et plus précisément les Echo State Network. Les développements réalisés sont nombreux. Dans un premier temps, les paramètres de l'ESN ont été optimisés en utilisant un algorithme d'optimisation appelé Big Bang- Big Crunch, qui permet d'obtenir une optimisation fiable des paramètres plus rapidement qu'avec les autres métaheuristiques étudiées (l'algorithme génétique et le recuit simulé). Cependant, l'utilisation d'un algorithme d'optimisation nous semblait tout de même contraignante. C'est pourquoi un autre outil à base d'Echo State Network a été développé, le Multi Réservoir-Echo State Network qui est, comme son nom l'indique, formé par plusieurs petits réservoirs avec un paramétrage différent. Cette approche a permis de résoudre la difficile question du paramétrage des ESN, paramétrage réalisé ici sans l'utilisation d'algorithme d'optimisation. En effet, au lieu d'optimiser un seul réservoir, nous avons proposé de créer plusieurs réservoirs à paramètres fixes. Ces petits réservoirs sont créés avec différentes combinaisons des paramètres intrinsèques des ESN, balayant les valeurs min et max de chacun. Au vu de ces résultats très satisfaisants, auxquels s'ajoute la suppression de la contrainte liée à l'utilisation de métaheuristique, cette solution a été retenue pour la suite des travaux. La sortie du pronostic est utilisée par la suite pour reconfigurer le contrôle des conditions de fonctionnement afin d'assurer la continuité de service du système Pile à Combustible ainsi que l'augmentation de sa durée de vie.

Enfin, des stratégies de contrôle tolérant au vieillissement sont proposées. Comme déjà indiqué préalablement, c'est au verrou relatif à la durée de vie des PEMFC que l'on se confronte. L'idée est d'optimiser le fonctionnement de la PEMFC afin de la faire fonctionner dans des zones de fonctionnement optimales pour prolonger sa durée de vie. C'est ainsi que dans l'algorithme de contrôle on s'est intéressé à la tension de référence. En effet, il est possible de décélérer la vitesse de dégradation des composants en agissant sur la tension, tout en maintenant la puissance demandée par la charge. Dans ce but, nous avons proposé et développé plusieurs stratégies de contrôle, divisées en deux familles. La première famille (MDPT) consiste à suivre une valeur unique de tension cellule, définie à 0,7V, tandis que la seconde (MDRT) offre plus de flexibilité en suivant un intervalle de tension cellule compris entre 0,65 et 0,75V.

Puis, pour chaque famille, des stratégies permettant d'améliorer la durée de vie sont définies et étudiées :

- en minimisant la puissance consommée par le compresseur,

- en maximisant la durée de vie de la PEMFC quel qu'en soit le coût,
- en se basant sur les résultats de l'analyse ANOVA du chapitre 2.

A partir de l'émulation, l'augmentation minimum de durée de vie est estimée à 169,26%, ce qui est un résultat extrêmement prometteur, et le maximum est estimé à plus de 303,75%, ce qui prouve que l'optimisation des conditions opératoires est une méthode très efficace pour améliorer la durée de vie de la PEMFC. Par la suite, une préconisation de l'utilisation des différentes stratégies de contrôle selon différents cas de figures est proposée, permettant une application de ces algorithmes sur des systèmes déjà existants. Il reste néanmoins à valider ces résultats sur système réel.

Perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont très prometteurs et les développements suivants pourront améliorer ces résultats. Trois axes d'améliorations sont proposés dans ce qui suit.

Axe 1 : Intégration de la dynamique des paramètres

Tout d'abord, dans les travaux présentés, on suppose que le changement de la température et des stœchiométries cathodique et anodique est instantané alors qu'en réalité la température est un phénomène plus lent comparé aux stœchiométries. La prochaine étape consistera à **intégrer la dynamique de ces paramètres dans le modèle de la Pile à Combustible et dans le contrôle tolérant au vieillissement**. Les décisions sur les paramètres optimaux intégreront alors cette contrainte liée aux différentes constantes de temps d'une PEMFC.

Axe 2 : Modèle de vieillissement de la PàC et module de pronostic

Le second axe d'amélioration concerne le choix d'utiliser un modèle de vieillissement semi empirique prenant en compte quelques dégradations. Ce modèle a permis de décrire le vieillissement de la Pile à Combustible utilisée avec une erreur moyenne inférieure à 2%. Ce résultat est très encourageant, surtout que le modèle est utilisé par la suite pour émuler le comportement de la Pile à Combustible. L'utilisation de ce modèle est très facile et recommandée quand on ne possède pas de mesures intrusives des paramètres intrinsèques de la Pile à Combustible (le courant de cross-over, la résistance interne, la surface active, etc). Mais dans la réalité, le fonctionnement du système Pile à Combustible est plus complexe, et fait intervenir beaucoup plus de phénomènes de dégradations. Ainsi certaines parties du modèle doivent être modifiées pour en tenir compte. Une amélioration de ce modèle pourrait être réalisée en **intégrant plus de dégradations et en se basant sur des lois physiques, ou en l'hybridant avec de l'intelligence artificielle**.

Puis, une troisième amélioration portera sur la génération d'autres bases de données à différentes conditions opératoires. L'idéal sera de réaliser **des données expérimentales de vieillissement à différentes conditions opératoires**, permettant de lier les conditions opératoires au vieillissement naturel de la PEMFC.

Axe 3 : Module de décision

Une perspective de travail importante concerne **l'implantation en temps réel des algorithmes de contrôle développés**, ainsi que le module de pronostic pour avoir une idée de l'efficacité sur système de contrôle embarqué.

Enfin, une **évolution des stratégies de contrôle tolérant au vieillissement développée pourrait être réalisée, en intégrant également un contrôle tolérant aux défauts**. Ce système permettra de reconfigurer en temps réel le contrôle dans un objectif de maintien de la continuité de fonctionnement du système Pile à Combustible, d'amélioration de ses performances et d'augmentation de sa durée de vie.

Références

- [1] « Climate change ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.iea.org/topics/climatechange/>. [Consulté le: 03-juin-2019].
- [2] « Faurecia ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.faurecia.com/>. [Consulté le: 14-juin-2019].
- [3] « Accueil | Bosch en France ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.bosch.fr/>. [Consulté le: 14-juin-2019].
- [4] « About Alstom ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.alstom.com/>. [Consulté le: 14-juin-2019].
- [5] S. Curtin et J. Gangi, « Fuel Cell Technologies Market Report », US Department of Energy.
- [6] « Fact of the Month March 2019: There Are More Than 6,500 Fuel Cell Vehicles On the Road in the U.S. », *Energy.gov*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fact-month-march-2019-there-are-more-6500-fuel-cell-vehicles-road-us>. [Consulté le: 03-juin-2019].
- [7] « Alstoms hydrogen fuel cell train wins 2018 GreenTec Mobility Award », *Alstom*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.alstom.com/press-releases-news/2018/5/alstoms-hydrogen-fuel-cell-train-wins-2018-greentec-mobility-award>. [Consulté le: 14-juin-2019].
- [8] « Pile à combustible Vitovalor : rentable et écologique », *Viessmann*, 10-avr-2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.viessmann.fr/fr/chauffage-maison-individuelle/cogeneration/pile-a-combustible/vitovvalor-pt2.html>. [Consulté le: 14-juin-2019].
- [9] « H2SYS - Concepteur de générateurs électriques à hydrogène ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.h2sys.fr/fr/>. [Consulté le: 14-juin-2019].
- [10] « JAQ Hybrid - Turns Water into green energy », *myFC - Instant Green Power*. [En ligne]. Disponible sur: <https://myfcpower.com/our-products>. [Consulté le: 14-juin-2019].
- [11] « SFC Energy AG - Immer und überall sauberer Strom », *SFC Energy*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.sfc.com/>. [Consulté le: 14-juin-2019].
- [12] « Alteryg », *Alteryg*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.alteryg.com/>. [Consulté le: 14-juin-2019].
- [13] « HYMERA® Hydrogen Fuel Cell Generator », *BOConline UK*. [En ligne]. Disponible sur: [//www.boconline.co.uk/en/products-and-supply/industrial-products/hymera-generator/hymera-generator.html](http://www.boconline.co.uk/en/products-and-supply/industrial-products/hymera-generator/hymera-generator.html). [Consulté le: 14-juin-2019].
- [14] « Fuel Cells », *Energy.gov*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells>. [Consulté le: 03-juin-2019].
- [15] « DOE Technical Targets for Fuel Cell Systems and Stacks for Transportation Applications », *Energy.gov*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-fuel-cell-systems-and-stacks-transportation-applications>. [Consulté le: 22-mai-2019].
- [16] N. Briguglio, L. Andaloro, M. Ferraro, et V. Antonucci, « Fuel Cell Hybrid Electric Vehicles », in *Electric Vehicles - The Benefits and Barriers*, 2011.

- [17] « DOE Hydrogen and Fuel Cells Program: Program Records ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.hydrogen.energy.gov/program_records.html. [Consulté le: 06-juin-2019].
- [18] E. Dijoux, « Contrôle tolérant aux défauts appliqué aux systèmes pile à combustible à membrane échangeuse de protons (pemfc) », thesis, UNIVERSITE DE LA REUNION, 2019.
- [19] S. Satyapal, « U.S. Department of Energy Hydrogen and Fuel Cell Technology Overview », présenté à FC Expo 2018, Tokyo, Japan, 01-mars-2018.
- [20] « Proton exchange membrane, polymer electrolyte membrane, PEM, PEMFC ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.fuelcelltoday.com/technologies/pemfc>. [Consulté le: 18-sept-2018].
- [21] J. Larminie et A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, 2nd ed. Chichester, West Sussex: J. Wiley, 2003.
- [22] J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, J. J. Linares, et J. A. Aguilar, « Improved polybenzimidazole films for H₃PO₄-doped PBI-based high temperature PEMFC », *J. Membr. Sci.*, vol. 306, n° 1, p. 47-55, déc. 2007.
- [23] « Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells - Section for Proton Conductors », <http://www.pro.energy.dtu.dk>. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.pro.energy.dtu.dk/Research/Fuel-cells>. [Consulté le: 24-avr-2018].
- [24] M. Yandrasits, « V.C.1 New Fuel Cell Membranes with Improved Durability and Performance », *DOE Hydrogen and Fuel Cells Program, FY 2017 Annual Progress Report*, p. 1-5, 2017.
- [25] R. K. Ahluwalia, X. Wang, et J.-K. Peng, « V.E.4 Performance and Durability of Advanced Automotive Fuel Cell Stacks and Systems with Dispersed Alloy Cathode Catalyst in Membrane Electrode Assemblies », *DOE Hydrogen and Fuel Cells Program, FY 2017 Annual Progress Report*, p. 1-8, 2017.
- [26] S. Ohyagi et T. Sasaki, « Durability of a PEMFC Pt–Co cathode catalyst layer during voltage cycling tests under supersaturated humidity conditions », *Electrochimica Acta*, vol. 102, p. 336-341, juill. 2013.
- [27] « Zenyatta - Zenyatta Ventures Ltd & Ballard Power Systems Make Significant Progress Using Albany Graphite in Fuel Cells Technology ». [En ligne]. Disponible sur: <http://zen.zenyatta.ca/article/press-release-1404.asp>. [Consulté le: 30-avr-2019].
- [28] R. Taherian, « A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection », *J. Power Sources*, vol. 265, p. 370-390, nov. 2014.
- [29] « Pile à combustible : une mini usine électrochimique », www.largus.fr. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.largus.fr/actualite-automobile/pile-a-combustible-une-mini-usine-electrochimique-65929.html>. [Consulté le: 30-avr-2019].
- [30] D. Candusso, R. Glises, D. Hissel, J.-M. Kauffmann, et M.-C. Péra, « Piles à combustible PEMFC et SOFC - Description et gestion du système », *Ref: TIP142WEB - « Chimie verte »*, 10-oct-2007. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/chimie-verte-et-nouvelle-gestion-de-l-energie-42494210/piles-a-combustible-pemfc-et-sofc-be8595/>. [Consulté le: 18-sept-2018].

- [31] T. Yoshida et K. Kojima, « Toyota MIRAI Fuel Cell Vehicle and Progress Toward a Future Hydrogen Society », *Interface Mag.*, vol. 24, n° 2, p. 45-49, janv. 2015.
- [32] H. T. Hwang et A. Varma, « Hydrogen storage for fuel cell vehicles », *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 5, p. 42-48, août 2014.
- [33] « Comment stocker l'hydrogène ? », *Air Liquide Energies*, 11-avr-2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://energies.airliquide.com/fr/mediatheque-planete-hydrogene/comment-stocker-lhydrogene>. [Consulté le: 17-janv-2019].
- [34] F. Ly, Z. Simeu-Abazi, et J. B. Leger, « Terminologie Maintenance : bilan ». .
- [35] R. Isermann, « Supervision, fault-detection and fault-diagnosis methods — An introduction », *Control Eng. Pract.*, vol. 5, n° 5, p. 639-652, mai 1997.
- [36] N. Yousfi-Steiner, Ph. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, et A. Aslanides, « A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization », *J. Power Sources*, vol. 183, n° 1, p. 260-274, août 2008.
- [37] X. Huang *et al.*, « Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and PEM fuel cell durability », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 44, n° 16, p. 2346-2357, août 2006.
- [38] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, et Z. Ogumi, « Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 26, p. 5746-5753, août 2006.
- [39] L. Dubau *et al.*, « A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies », *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.*, vol. 3, n° 6, p. 540–560, 2014.
- [40] I. M. Lifshitz et V. V. Slyozov, « The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 19, n° 1, p. 35-50, avr. 1961.
- [41] B. Vion-Dury, « Mécanismes de vieillissement des électrocatalyseurs de pile à combustible de type PEMFC », thesis, Université de Grenoble, 2011.
- [42] W. Schmittinger et A. Vahidi, « A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 180, n° 1, p. 1-14, mai 2008.
- [43] Y. Shao, G. Yin, et Y. Gao, « Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell », *J. Power Sources*, vol. 171, n° 2, p. 558-566, sept. 2007.
- [44] X. Wang, R. Kumar, et D. J. Myers, « Effect of Voltage on Platinum Dissolution Relevance to Polymer Electrolyte Fuel Cells », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 9, n° 5, p. A225-A227, janv. 2006.
- [45] R. Borup *et al.*, « PEM fuel cell durability », présenté à DOE Hydrogen Program, FY 2004 Progress Report.
- [46] K. H. Kangasniemi, D. A. Condit, et T. D. Jarvi, « Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n° 4, p. E125-E132, janv. 2004.
- [47] J. Wu *et al.*, « A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies », *J. Power Sources*, vol. 184, n° 1, p. 104-119, sept. 2008.

- [48] J. Scherer, D. Münter, et R. Ströbel, « Influence of Metallic Bipolar Plates on the Durability of Polymer Electrolyte Fuel Cells », in *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, F. N. Büchi, M. Inaba, et T. J. Schmidt, Éd. New York, NY: Springer New York, 2009, p. 243-255.
- [49] F. A. de Bruijn, V. a. T. Dam, et G. J. M. Janssen, « Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components », *Fuel Cells*, vol. 8, n° 1, p. 3-22, 2008.
- [50] M. Becherif et D. Hissel, « MPPT of a PEMFC based on air supply control of the motocompressor group », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n° 22, p. 12521-12530, nov. 2010.
- [51] S. Abdi, K. Afshar, N. Bigdeli, et S. Ahmadi, « A Novel Approach for Robust Maximum Power Point Tracking of PEM Fuel Cell Generator Using Sliding Mode Control Approach », *Int J Electrochem Sci*, vol. 7, p. 18, 2012.
- [52] N. Karami, R. Outbib, et N. Moubayed, « Fuel flow control of a PEM Fuel Cell with MPPT », in *2012 IEEE International Symposium on Intelligent Control*, 2012, p. 289-294.
- [53] Z. Zhong, H. Huo, X. Zhu, G. Cao, et Y. Ren, « Adaptive maximum power point tracking control of fuel cell power plants », *J. Power Sources*, vol. 176, n° 1, p. 259-269, janv. 2008.
- [54] N. Karami, N. Moubayed, et R. Outbib, « General review and classification of different MPPT Techniques », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 68, p. 1-18, févr. 2017.
- [55] C. Cabal *et al.*, « Adaptive digital MPPT control for photovoltaic applications », in *2007 IEEE International Symposium on Industrial Electronics*, 2007, p. 2414-2419.
- [56] H. Zhao et A. Burke, « Optimization of Fuel Cell System Operating Conditions for Fuel Cell Vehicles », oct. 2008.
- [57] J. Wu, Q. Liu, et H. Fang, « Toward the optimization of operating conditions for hydrogen polymer electrolyte fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 156, n° 2, p. 388-399, juin 2006.
- [58] J. A. Salva, A. Iranzo, F. Rosa, E. Tapia, E. Lopez, et F. Isorna, « Optimization of a PEM fuel cell operating conditions: Obtaining the maximum performance polarization curve », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, n° 43, p. 19713-19723, nov. 2016.
- [59] Y. Ruan, Y. Wen, P. Li, et W. Shen, « Design of control methods for a portable PEMFC power system », in *2008 7th World Congress on Intelligent Control and Automation*, 2008, p. 7874-7878.
- [60] Y. Zhang, J. Sun, L. Du, et Y. Zhang, « An Intelligent Control Strategy for Power and Voltage of PEMFC Generator », in *2008 Fourth International Conference on Natural Computation*, 2008, vol. 4, p. 458-462.
- [61] Z. Li, R. Outbib, S. Giurgea, et D. Hissel, « Diagnosis for PEMFC Systems: A Data-Driven Approach With the Capabilities of Online Adaptation and Novel Fault Detection », *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 62, n° 8, p. 5164-5174, août 2015.
- [62] M. Niane, M. Zerrougui, et R. Outbib, « Fault diagnosis based on nonlinear adaptive observer: Application to fuel cell process », in *2017 25th Mediterranean Conference on Control and Automation (MED)*, 2017, p. 407-412.
- [63] V. Puig, D. Feroldi, M. Serra, J. Quevedo, et J. Riera, « Fault-Tolerant MPC Control of PEM Fuel Cells », *IFAC Proc. Vol.*, vol. 41, n° 2, p. 11112-11117, janv. 2008.

- [64] L. Xu, J. Li, M. Ouyang, J. Hua, et X. Li, « Active fault tolerance control system of fuel cell hybrid city bus », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n° 22, p. 12510-12520, nov. 2010.
- [65] C. Lebreton *et al.*, « Fault Tolerant Control Strategy applied to PEMFC water management », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, n° 33, p. 10636-10646, sept. 2015.
- [66] G. Niu, *Data-Driven Technology for Engineering Systems Health Management: Design Approach, Feature Construction, Fault Diagnosis, Prognosis, Fusion and Decisions*. Springer, 2016.
- [67] J. Lee, J. Ni, D. Djurdjanovic, H. Qiu, et H. Liao, « Intelligent prognostics tools and e-maintenance », *Comput. Ind.*, vol. 57, n° 6, p. 476-489, août 2006.
- [68] X. Zhang et P. Pisu, « An Unscented Kalman Filter Based Approach for the Health-Monitoring and Prognostics of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell | PHM Society », *Annual conference of the prognostics and health management society*, vol. 3, p. 9, août 2012.
- [69] T. Sutharssan, D. Montalvao, Y. K. Chen, W.-C. Wang, C. Pisac, et H. Elemara, « A review on prognostics and health monitoring of proton exchange membrane fuel cell », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 75, p. 440-450, août 2017.
- [70] M. Pecht et R. Jaai, « A prognostics and health management roadmap for information and electronics-rich systems », *Microelectron. Reliab.*, vol. 50, n° 3, p. 317-323, mars 2010.
- [71] J. Lee, J.-H. Lee, W. Choi, K.-W. Park, H.-Y. Sun, et J.-H. Oh, « Development of a method to estimate the lifespan of proton exchange membrane fuel cell using electrochemical impedance spectroscopy », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 18, p. 6001-6007, sept. 2010.
- [72] Y. Lei, N. Li, L. Guo, N. Li, T. Yan, et J. Lin, « Machinery health prognostics: A systematic review from data acquisition to RUL prediction », *Mech. Syst. Signal Process.*, vol. 104, p. 799-834, mai 2018.
- [73] M. Bressel, M. Hilairret, D. Hissel, et B. O. Bouamama, « Remaining Useful Life Prediction and Uncertainty Quantification of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Under Variable Load », *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 63, n° 4, p. 2569-2577, avr. 2016.
- [74] N. Herr, « Contribution à l'ordonnancement post-pronostic de plateformes hétérogènes et distribuées : approches discrète et continue », thesis, Université de Franche-Comté, 2015, 2015.
- [75] R. Roshandel et T. Parhizgar, « A new approach to optimize the operating conditions of a polymer electrolyte membrane fuel cell based on degradation mechanisms », *Energy Syst.*, vol. 4, n° 3, p. 219-237, sept. 2013.
- [76] C. Robin, M. Gerard, A. A. Franco, et P. Schott, « Multi-scale coupling between two dynamical models for PEMFC aging prediction », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 11, p. 4675-4688, avr. 2013.
- [77] J. A. Salva, A. Iranzo, F. Rosa, et E. Tapia, « Validation of cell voltage and water content in a PEM (polymer electrolyte membrane) fuel cell model using neutron imaging for different operating conditions », *Energy*, vol. 101, p. 100-112, avr. 2016.
- [78] S. D. Knights, K. M. Colbow, J. St-Pierre, et D. P. Wilkinson, « Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC », *J. Power Sources*, vol. 127, n° 1, p. 127-134, mars 2004.
- [79] R. A. Antunes, M. C. L. Oliveira, G. Ett, et V. Ett, « Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n° 8, p. 3632-3647, avr. 2010.

- [80] B. D. James, J. M. Huya-Kouadio, C. Houchins, et Strategic Analysis Inc., « 2017 DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Review Fuel Cell Systems Analysis », juin 2017.
- [81] T. Hasegawa, H. Imanishi, M. Nada, et Y. Ikogi, « Development of the Fuel Cell System in the Mirai FCV », SAE International, Warrendale, PA, SAE Technical Paper 2016-01-1185, avr. 2016.
- [82] « Projet région PHM PAC », 2015 2012.
- [83] S. Morando, « Contribution au Pronostic de Durée de Vie d'une Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons Approche par réseaux de neurones à réservoir (Reservoir Computing) », thesis, Université de Franche-Comté, 2015.
- [84] M. Jouin *et al.*, « Estimating the end-of-life of PEM fuel cells: Guidelines and metrics », *Appl. Energy*, vol. 177, p. 87-97, sept. 2016.
- [85] « Projet St@RC », 2019 2016.
- [86] R. Mezzi, N. Yousfi Steiner, M. C. Péra, D. Hissel, et L. Larger, « Validation expérimentale d'un modèle quasi-statique d'une pile à combustible sous différentes conditions de fonctionnement », présenté à Symposium de Génie Electrique (SGE), Nancy, France, 2018, p. 1-5.
- [87] J. Curtit, « Dossier banc 1kW ». avr-2018.
- [88] Q. Yan, H. Toghiani, et H. Causey, « Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes », *J. Power Sources*, vol. 161, n° 1, p. 492-502, oct. 2006.
- [89] P. Legrand, « Influence des conditions de fonctionnement de la pile à combustible sur les performances du dispositif et la durabilité de la membrane », thesis, Grenoble, 2012.
- [90] S. Hamel et L. G. Fréchette, « Critical importance of humidification of the anode in miniature air-breathing polymer electrolyte membrane fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 15, p. 6242-6248, août 2011.
- [91] B. Wahdame, « Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences », phdthesis, Université de Franche-Comté ; Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2006.
- [92] S. Morando, S. Jemei, D. Hissel, R. Gouriveau, et N. Zerhouni, « ANOVA method applied to proton exchange membrane fuel cell ageing forecasting using an echo state network », *Math. Comput. Simul.*, vol. 131, p. 283-294, janv. 2017.
- [93] I. Pivac et F. Barbir, « Rejuvenation Techniques for PEM Fuel Cells », Liverable, févr. 2019.
- [94] G. Tsodridis, A. Pilenga, G. De Marco, et T. Malkow, « EU HARMONISED TEST PROTOCOLS FOR PEMFC MEA TESTING IN SINGLE CELL CONFIGURATION FOR AUTOMOTIVE APPLICATIONS », Text, déc. 2015.
- [95] M. Jouin, « Contribution au pronostic d'une pile à combustible de type PEMFC : approche par filtrage particulière », thesis, Besançon, 2015.
- [96] M. Bressel, M. Hilairret, D. Hissel, et B. Ould Bouamama, « Extended Kalman Filter for prognostic of Proton Exchange Membrane Fuel Cell », *Appl. Energy*, vol. 164, p. 220-227, févr. 2016.

- [97] E. Lechartier, E. Laffly, M.-C. Péra, R. Gouriveau, D. Hissel, et N. Zerhouni, « Proton exchange membrane fuel cell behavioral model suitable for prognostics », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, n° 26, p. 8384-8397, juill. 2015.
- [98] E. Laffly, M. Pera, et D. Hissel, « Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Modelling and Parameters Estimation for Ageing Consideration », in *2007 IEEE International Symposium on Industrial Electronics*, 2007, p. 180-185.
- [99] M. Jouin, R. Gouriveau, D. Hissel, M.-C. Péra, et N. Zerhouni, « Prognostics of PEM fuel cell in a particle filtering framework », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, n° 1, p. 481-494, janv. 2014.
- [100] M. Jouin, R. Gouriveau, D. Hissel, M.-C. Péra, et N. Zerhouni, « Degradations analysis and aging modeling for health assessment and prognostics of PEMFC », *Reliab. Eng. Syst. Saf.*, vol. 148, p. 78-95, avr. 2016.
- [101] J. K. Kimotho, T. Meyer, et W. Sextro, « PEM fuel cell prognostics using particle filter with model parameter adaptation », in *2014 International Conference on Prognostics and Health Management*, 2014, p. 1-6.
- [102] M. S. Jha, M. Bressel, B. Ould-Bouamama, et G. Dauphin-Tanguy, « Particle filter based hybrid prognostics of proton exchange membrane fuel cell in bond graph framework », *Comput. Chem. Eng.*, vol. 95, p. 216-230, déc. 2016.
- [103] D. Zhou, F. Gao, E. Breaz, A. Ravey, et A. Miraoui, « Degradation prediction of PEM fuel cell using a moving window based hybrid prognostic approach », *Energy*, vol. 138, p. 1175-1186, nov. 2017.
- [104] P. Baraldi, F. Cadini, F. Mangili, et E. Zio, « Model-based and data-driven prognostics under different available information », *Probabilistic Eng. Mech.*, vol. 32, p. 66-79, avr. 2013.
- [105] « PHM Data Challenge | PHM Society ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.phmsociety.org/events/conference/phm/14/data-challenge>. [Consulté le: 06-mai-2019].
- [106] M. Ibrahim, N. Y. Steiner, S. Jemei, et D. Hissel, « Wavelet-Based Approach for Online Fuel Cell Remaining Useful Lifetime Prediction », *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 63, n° 8, p. 5057-5068, août 2016.
- [107] R. Onanena, L. Oukhellou, D. Candusso, F. Harel, D. Hissel, et P. Aknin, « Fuel cells static and dynamic characterizations as tools for the estimation of their ageing time », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, n° 2, p. 1730-1739, janv. 2011.
- [108] R. E. Silva *et al.*, « Proton exchange membrane fuel cell degradation prediction based on Adaptive Neuro-Fuzzy Inference Systems », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, n° 21, p. 11128-11144, juill. 2014.
- [109] Y. Wu, E. Breaz, F. Gao, et A. Miraoui, « A modified relevance vector machine for PEM fuel cell stack aging prediction », in *2015 IEEE Industry Applications Society Annual Meeting*, 2015, p. 1-8.
- [110] K. Javed, R. Gouriveau, N. Zerhouni, et D. Hissel, « Data-driven Prognostics of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack with constraint based Summation-Wavelet Extreme Learning Machine. », 2015.
- [111] K. Javed, R. Gouriveau, N. Zerhouni, et D. Hissel, « PEM fuel cell prognostics under variable load: A data-driven ensemble with new incremental learning », in *2016*

International Conference on Control, Decision and Information Technologies (CoDIT), 2016, p. 252-257.

- [112] R. E. Silva *et al.*, « Proton exchange membrane fuel cell degradation prediction based on Adaptive Neuro-Fuzzy Inference Systems », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, n° 21, p. 11128-11144, juill. 2014.
- [113] C. J. Fennie, D. E. Reisner, et J. Barbetta, « Fuzzy Logic-Based State-of-Health Determination of PEM Fuel Cells », 2002.
- [114] Y. Vural, D. B. Ingham, et M. Pourkashanian, « Performance prediction of a proton exchange membrane fuel cell using the ANFIS model », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, n° 22, p. 9181-9187, nov. 2009.
- [115] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, et Y. Miyazaki, « Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation », *J. Power Sources*, vol. 130, n° 1, p. 42-49, mai 2004.
- [116] V. Ramani, H. R. Kunz, et J. M. Fenton, « Investigation of Nafion®/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation », *J. Membr. Sci.*, vol. 232, n° 1, p. 31-44, mars 2004.
- [117] R. Mohtadi, W.-K. Lee, et J. W. Van Zee, « The effect of temperature on the adsorption rate of hydrogen sulfide on Pt anodes in a PEMFC », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 56, n° 1, p. 37-42, mars 2005.
- [118] A. Fischer, J. Jindra, et H. Wendt, « Porosity and catalyst utilization of thin layer cathodes in air operated PEM-fuel cells », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 28, n° 3, p. 277-282, mars 1998.
- [119] T. Mennola, M. Mikkola, M. Noponen, T. Hottinen, et P. Lund, « Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack », *J. Power Sources*, vol. 112, n° 1, p. 261-272, oct. 2002.
- [120] O. Rallières, « Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM », thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2011.
- [121] M. L. Ny, « Diagnostic non invasif de piles à combustible par mesure du champ magnétique proche », phdthesis, Université de Grenoble, 2012.
- [122] B. Legros, « Contribution à la gestion de l'eau dans les piles à combustible basse température par émission acoustique et bruit électrochimique », thesis, Institut polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2010.
- [123] W. S. McCulloch et W. Pitts, « A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity », *Bull. Math. Biophys.*, vol. 5, n° 4, p. 115-133, déc. 1943.
- [124] S. Haykin, *Neural Networks and Learning Machines*. Pearson, 2009.
- [125] F. Rosenblatt, « The perceptron: A probabilistic model for information storage and organization in the brain », *Psychol. Rev.*, vol. 65, n° 6, p. 386-408, 1958.
- [126] B. Warsito, R. Santoso, Suparti, et H. Yasin, « Cascade Forward Neural Network for Time Series Prediction », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1025, n° 1, p. 012097, 2018.
- [127] J.-R. Jang, « ANFIS: adaptive-network-based fuzzy inference system », *IEEE Trans. Syst. Man Cybern.*, vol. 23, n° 3, p. 665-685, mai 1993.
- [128] M. Lukoševičius et H. Jaeger, « Reservoir computing approaches to recurrent neural network training », *Comput. Sci. Rev.*, vol. 3, n° 3, p. 127-149, août 2009.

- [129] H. Jaeger, « The “echo state” approach to analysing and training recurrent neural networks – with an Erratum note », janv. 2010.
- [130] W. Maass, T. Natschläger, et H. Markram, « Real-time computing without stable states: a new framework for neural computation based on perturbations », *Neural Comput.*, vol. 14, n° 11, p. 2531-2560, nov. 2002.
- [131] W. Maass, « Liquid State Machines: Motivation, Theory, and Applications | Computability in Context », *World Sci. Rev. Vol.*, p. 275-296, mars 2010.
- [132] B. Liebald, « Exploration of effects of different network topologies on the ESN signal crosscorrelation matrix spectrum », thesis, INTERNATIONAL UNIVERSITY BREMEN, 2004.
- [133] D. Verstraeten, J. Dambre, X. Dutoit, et B. Schrauwen, « Memory versus non-linearity in reservoirs », in *The 2010 International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN)*, 2010, p. 1-8.
- [134] M. Lukoševičius, « A Practical Guide to Applying Echo State Networks », in *Neural Networks: Tricks of the Trade*, vol. 7700, G. Montavon, G. B. Orr, et K.-R. Müller, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012, p. 659-686.
- [135] D. Verstraeten, B. Schrauwen, M. D’Haene, et D. Stroobandt, « An experimental unification of reservoir computing methods », *Neural Netw.*, vol. 20, n° 3, p. 391-403, avr. 2007.
- [136] A. A. Ferreira, T. B. Ludermit, et R. R. B. de Aquino, « An approach to reservoir computing design and training », *Expert Syst. Appl.*, vol. 40, n° 10, p. 4172-4182, août 2013.
- [137] H. Jaeger, « A tutorial on training recurrent neural networks , covering BPPT , RTRL , EKF and the " echo state network " approach », présenté à Technical Report GMD Report 159, German National Research Center for Information Technology, 2002.
- [138] K. Ishii, T. van der Zant, V. Becanovic, et P. Ploger, « Optimization of parameters of echo state network and its application to underwater robot », in *SICE 2004 Annual Conference*, 2004, vol. 3, p. 2800-2805 vol. 3.
- [139] E. J. Amaya et A. J. Alvares, « Prognostic of RUL based on Echo State Network Optimized by Artificial Bee Colony », *International Journal of Prognostics and Health Management*, vol. 7, p. 12, mai 2016.
- [140] M. Rigamonti, P. Baraldi, E. Zio, I. Roychoudhury, K. Goebel, et S. Poll, « Echo State Network for the Remaining Useful Life Prediction of a Turbofan Engine », *Eur. Conf. Progn. Health Manag. Soc.*, vol. 7, p. 15, 2016.
- [141] S. Morando, M. C. Pera, N. Y. Steiner, S. Jemei, D. Hissel, et L. Larger, « Reservoir Computing Optimisation for PEM Fuel Cell Fault Diagnostic », in *2017 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, 2017, p. 1-7.
- [142] S. Zhong, X. Xie, L. Lin, et F. Wang, « Genetic algorithm optimized double-reservoir echo state network for multi-regime time series prediction », *Neurocomputing*, vol. 238, p. 191-204, mai 2017.
- [143] « DOE Hydrogen and Fuel Cells Program: Program Plans, Roadmaps, and Vision Documents ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.hydrogen.energy.gov/roadmaps_vision.html. [Consulté le: 10-mai-2019].

- [144] « Statistique des sciences : Information pour l'utilisateur ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www150.statcan.gc.ca/n1/pub/88-001-x/2011004/userinfo-usagerinfo-fra.htm>. [Consulté le: 22-oct-2019].
- [145] M. Srinivas et L. M. Patnaik, « Genetic algorithms: a survey », *Computer*, vol. 27, n° 6, p. 17-26, juin 1994.
- [146] P. J. M. van Laarhoven et E. H. L. Aarts, « Simulated annealing », in *Simulated Annealing: Theory and Applications*, P. J. M. van Laarhoven et E. H. L. Aarts, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987, p. 7-15.
- [147] O. K. Erol et I. Eksin, « A new optimization method: Big Bang–Big Crunch », *Adv. Eng. Softw.*, vol. 37, n° 2, p. 106-111, févr. 2006.
- [148] « Projet PROPICE: Prognostics et Health Management de systèmes Piles à Combustible de type PEMFC », 2015 2012.
- [149] I. Labach, « Caractérisation et Modélisation de Piles à Combustible et d'Electrolyseurs PEM à Conditions Opératoires Variables En Vue De Leur Association », thesis, Université Fédérale Toulouse Midi-Pyrénées, 2016.
- [150] V. Reguillet, « Caractérisation d'un système pile à combustible en vue de garantir son démarrage et fonctionnement à température ambiante négative », thesis, Université de Franche-Comté, 2013.
- [151] F. Barbir, « Chapter Three - Fuel Cell Electrochemistry », in *PEM Fuel Cells (Second Edition)*, F. Barbir, Éd. Boston: Academic Press, 2013, p. 33-72.
- [152] A. Jung, J. Oh, K. Han, et M. S. Kim, « An experimental study on the hydrogen crossover in polymer electrolyte membrane fuel cells for various current densities », *Appl. Energy*, vol. 175, p. 212-217, août 2016.
- [153] B. O. Emmanuel, P. Barendse, et J. Chamier, « Effect of Anode Stoichiometry and Back Pressure on the Performance of PEMFCs », in *2018 IEEE PES/IAS PowerAfrica*, 2018, p. 1-6.
- [154] S. Morando, M. C. Pera, N. Y. Steiner, S. Jemei, D. Hissel, et L. Larger, « Reservoir Computing Optimisation for PEM Fuel Cell Fault Diagnostic », in *2017 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, 2017, p. 1-7.
- [155] S. Jomori, N. Nonoyama, et T. Yoshida, « Analysis and modeling of PEMFC degradation: Effect on oxygen transport », *J. Power Sources*, vol. 215, p. 18-27, oct. 2012.
- [156] Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby, et D. Morgan, « Instability of Supported Platinum Nanoparticles in Low-Temperature Fuel Cells », *Top. Catal.*, vol. 46, n° 3, p. 285-305, déc. 2007.
- [157] N. Macauley *et al.*, « Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells and the Development of Accelerated Stress Tests », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, n° 6, p. F3148-F3160, janv. 2018.

Annexe A

Analyse des données de vieillissement réalisées dans le cadre de cette thèse

Les essais de vieillissement menés dans le cadre du projet St@rc sont réalisés dans les conditions suivantes : la température de la PàC a été fixée à 60 °C, la pression à 1,3 bar, les stœchiométries anodique et cathodique ont pour valeurs respectives 2 et 2,5 et l'hydrogène a été humidifié à 35% et l'air à 50%. L'hydrogène a été humidifié pour réduire le risque d'assèchement.

Une courbe de polarisation descendante a été réalisée en début de vie de la PàC « Pile2 » dans ces conditions. Cette courbe a été comparée à celle d'une autre PàC « Pile1 », réalisée en début de vie dans les mêmes conditions à l'exception de l'hydrogène qui était sec. Cette comparaison a pour but de vérifier si les performances des deux PàC sont similaires après la procédure de rodage dans les plages de fonctionnement qui nous intéressent (partie linéaire de la courbe de polarisation), et les résultats sont illustrés dans les Figure 0-1 et Figure 0-2.

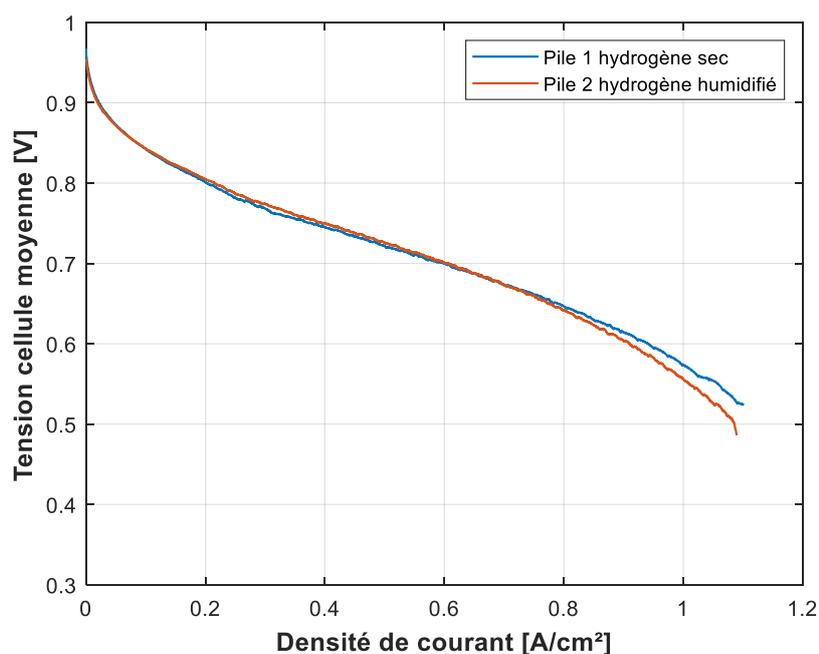


Figure 0-1 : Comparaison des courbes de polarisation des piles 1 et 2 à hydrogène sec et humidifié

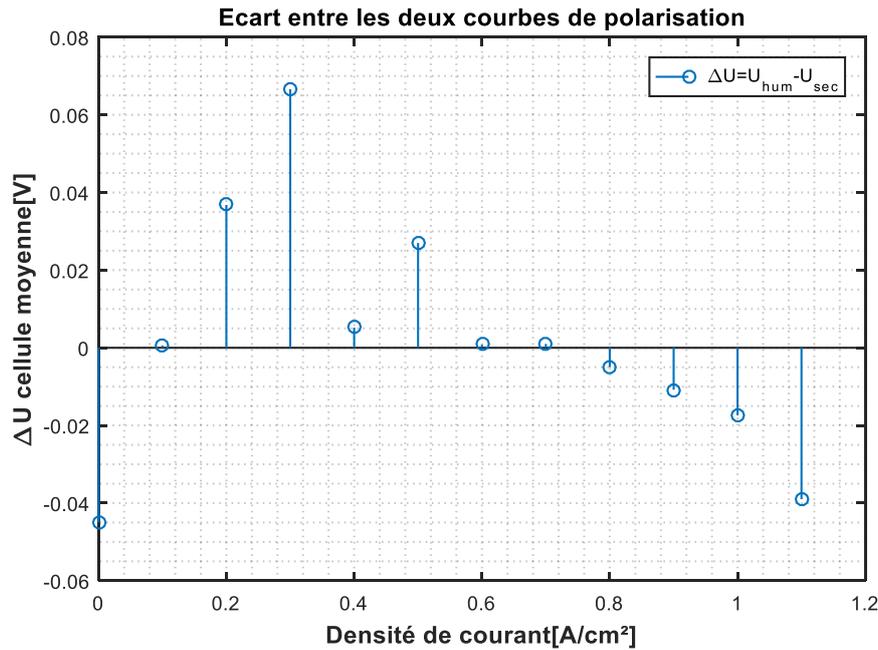


Figure 0-2 : Ecart entre la courbe de polarisation à hydrogène humidifié et celle réalisée à hydrogène sec ($\Delta U = U_{hum} - U_{sec}$)

En comparant les deux courbes de polarisation, on observe une légère amélioration des performances tout le long de la partie linéaire. L'humidification de l'hydrogène a légèrement augmenté les performances de la PEMFC dans la zone linéaire de fonctionnement. Dans cette partie, les chutes ohmiques sont prépondérantes. Cette amélioration se traduit donc par une baisse de la résistance ohmique. Cette baisse résulte de l'homogénéisation de l'humidification de la membrane. Puis, pour les forts courants, une chute de tension suite à l'augmentation des surtensions de concentration a été remarquée.

Après cette vérification, les essais longue durée sont lancés. La PàC a fonctionné dans les conditions dans lesquelles la courbe de polarisation est réalisée. Le courant de la charge est fixé à 78A. Ces essais ont duré 886 heures sans caractérisations. Cependant une baisse de performances remarquable est observée comme présenté dans la Figure 0-3. La chute de la tension est très importante, de l'ordre de 1790 $\mu\text{V/h}$. La fin de vie de la PàC, selon le critère défini par le département d'énergie Américain DoE, pour une application automobile, est atteinte après 150 h de fonctionnement.

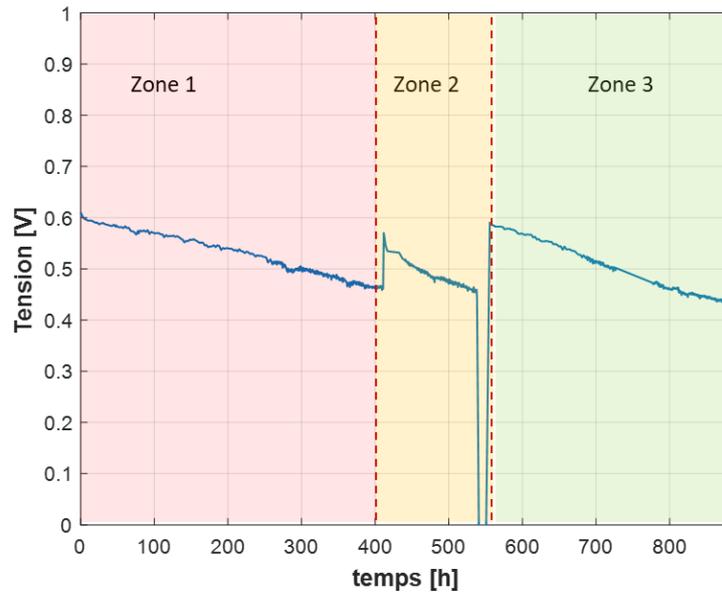


Figure 0-3 : Evolution temporelle de la tension cellule moyenne à $T=60^{\circ}\text{C}$, $Sc=2,5$, $Sa=2$ et des gaz humides

Un problème sur le circuit d'hydrogène a provoqué la coupure du banc à la fin de la Zone 1 par le déclenchement de la sécurité sur le différentiel de pression entre anode et cathode. La pression anodique a augmenté après la formation d'eau glacée à la sortie du banc d'essai. Les essais ont été relancés après cette coupure. Mais un autre arrêt suite à la coupure de l'alimentation de la cellule d'essai en hydrogène a eu lieu après 537 h de fonctionnement à la fin de la Zone 2. Cette coupure a duré 18 heures, avant de relancer les essais, une purge à l'azote du circuit a été réalisée pour évacuer l'eau formée suite au refroidissement de la PEMFC. Cette dernière partie d'essai a duré 330 heures. Une courbe de polarisation a été réalisée après les 886 heures de fonctionnement dans les mêmes conditions opératoires que la courbe faite avant le démarrage des essais longue durée. La Figure 0-4 présente cette courbe de polarisation avec celle réalisée avant le démarrage des essais. La Figure 0-5 présente l'écart entre la courbe de polarisation réalisée en début de vie et celle réalisée après 886h de fonctionnement.

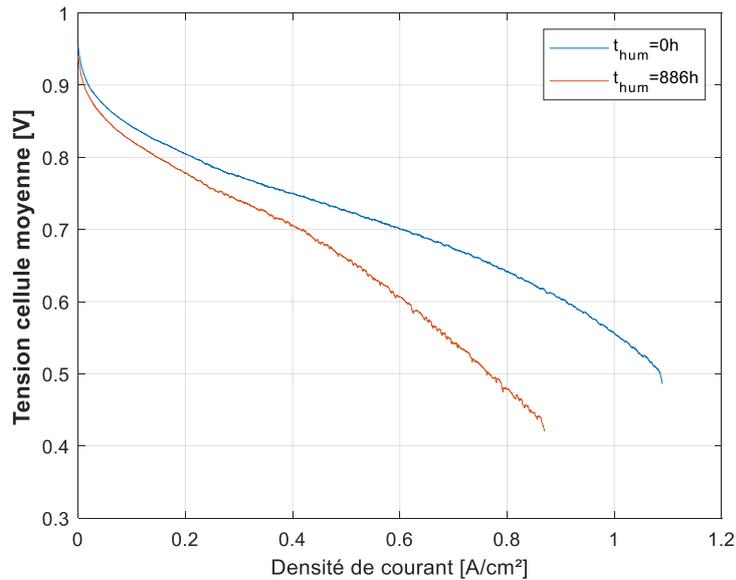


Figure 0-4 : Courbes de polarisation avant et après 886 h de fonctionnement à conditions opératoires fixes

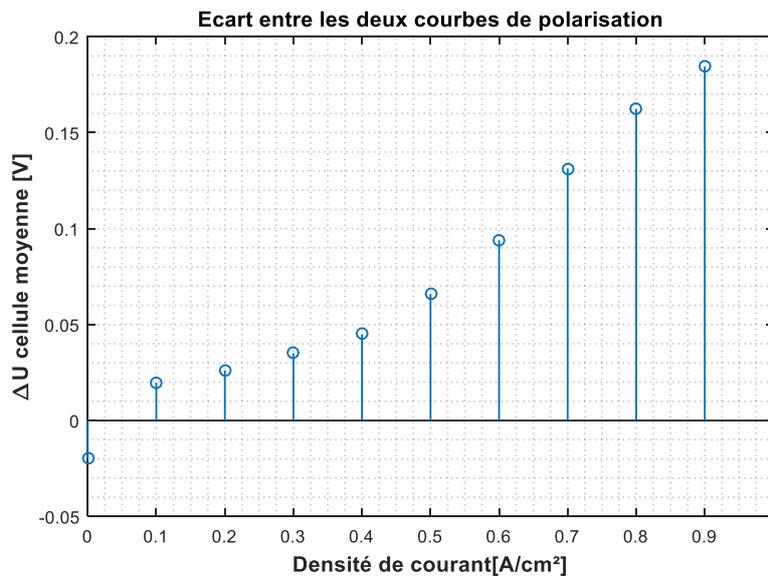


Figure 0-5 : Ecart entre deux courbes de polarisation, l'une est réalisée en début de vie et l'autre après un fonctionnement de 886h

Après 886 h de fonctionnement à $T=60^{\circ}\text{C}$, $S_a=2$, $S_c=2, 5$ et des gaz humidifiés côté anode et cathode, une baisse importante des performances a été constatée pour une même densité de courant. Ceci est d'autant plus visible à fort courant. Une accumulation d'eau peut expliquer cette chute de tension. Pour conclure sur la nature de ces pertes (réversibles ou pas), un inertage à l'azote a été fait pour évacuer l'eau formée. Ensuite, une autre courbe de polarisation a été réalisée, après deux mois d'arrêt, mais cette fois-ci avec de l'hydrogène sec. Les résultats obtenus sont illustrés par la Figure 0-6.

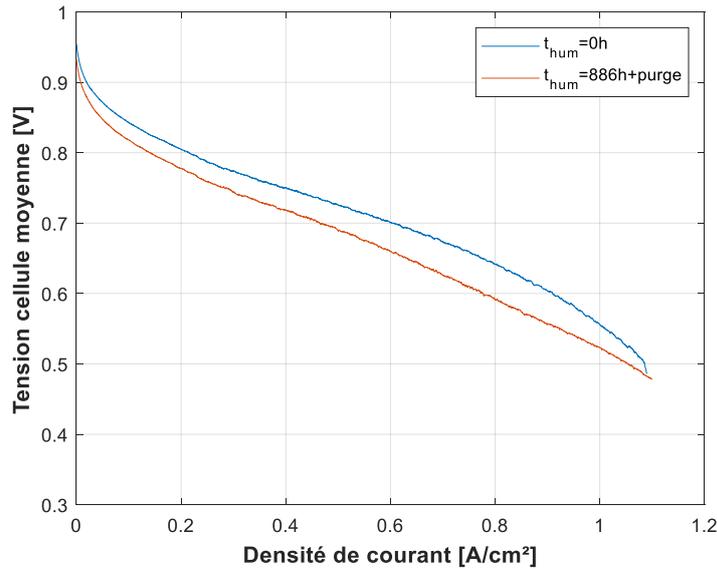


Figure 0-6 : Courbes de polarisation avant et après 886 h de fonctionnement après une purge par azote et utilisation de l'hydrogène sec

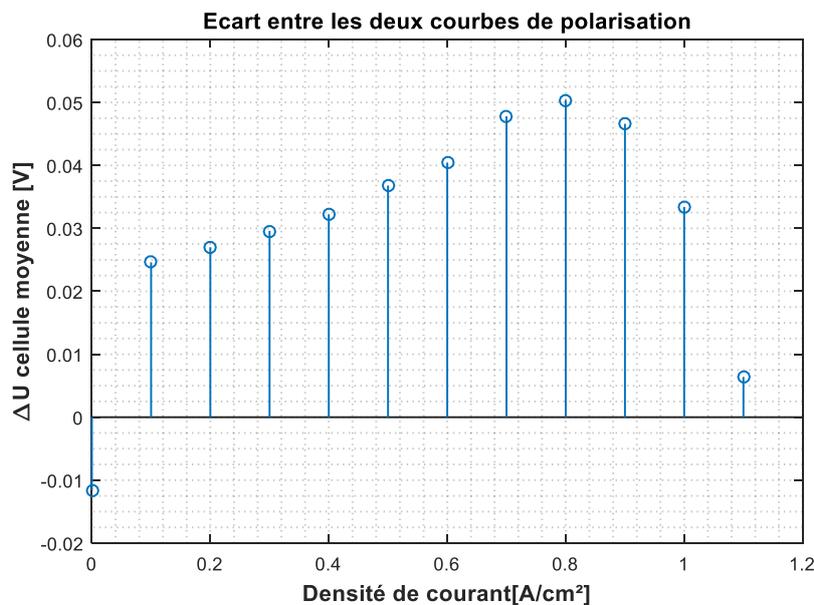


Figure 0-7 : Ecart entre deux courbes de polarisation, la première est réalisée après un fonctionnement de 886h de fonctionnement en hydrogène humidifié, et l'autre après un arrêt de deux mois et de l'hydrogène sec

La réalisation de la purge avec de l'azote a permis de récupérer un maximum de pertes réversibles. Ainsi on considère qu'une bonne partie des pertes observées sur la courbe de polarisation réalisée après 886h de fonctionnement dans la Figure 0-4 vient des pertes réversibles très importantes. L'écart entre les deux courbes de polarisation présenté dans la Figure 0-7 peut être expliqué par les pertes irréversibles et le changement de conditions d'humidification du stack.

Pour les essais suivants réalisés sur cette PàC, l'hydrogène sera sec. Cette décision est prise car on pense que l'humidification anodique a été la source des pertes réversibles importantes constatées lors de cet essai, malgré le respect des consignes sur les conditions opératoires fixées

par le constructeur. Ce constat est motivé par deux raisons : la première est l'eau trouvée à la sortie du banc de test sur le circuit de l'hydrogène, et qui pourrait provenir de la PàC elle-même. La deuxième est la diminution de la chute de tension après utilisation de l'hydrogène sec (malgré que ces essais sont réalisés après 900 h de fonctionnement du stack).

Dans ce qui suit une comparaison entre les performances de la PàC pendant 250 heures de fonctionnement à hydrogène humidifié et sec est présentée dans la Figure 0-8.

La tension mesurée de la PàC en utilisant de l'hydrogène sec après 886 h de fonctionnement est présentée à $t_{sec}=0h$. t_{sec} est décrit par l'Eq 0-1, $t_{sec}=0h$ est l'instant auquel les essais à hydrogène sec commencent. t_{sec} est la durée pendant laquelle la PàC a fonctionné à hydrogène sec et non pas sa durée de fonctionnement totale $t_{réel}$.

$$t_{sec} = t_{réel} - 886 \quad \text{Eq 0-1}$$

La présentation de l'évolution temporelle de la tension en utilisant de l'hydrogène humide et sec à partir de 0h nous permet de voir clairement l'écart entre les deux.

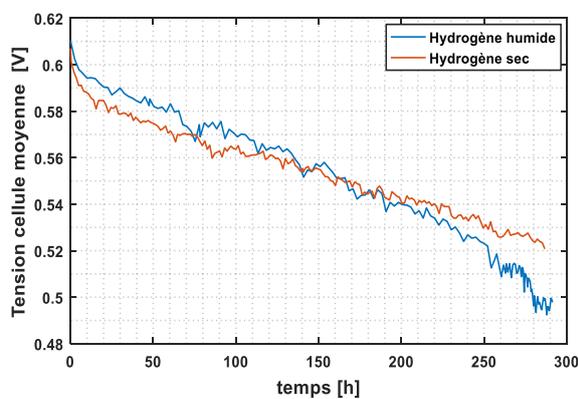


Figure 0-8 : Evolution temporelle de la tension de la PàC à hydrogène sec et humidifié

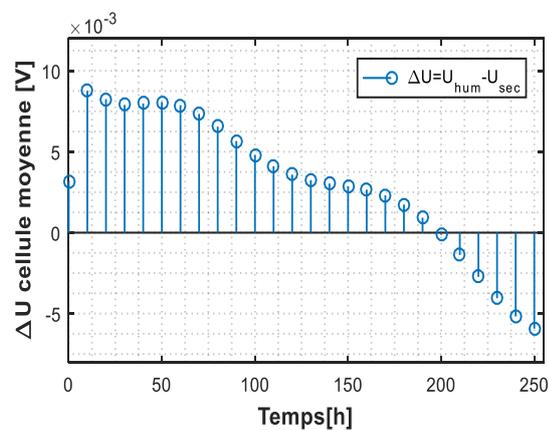


Figure 0-9 : Ecart entre la tension mesurée avec de l'hydrogène humide en début de vie de la PàC et celle mesurée après 886h de fonctionnement à hydrogène sec

On constate que le comportement de la PàC est meilleur en utilisant de l'hydrogène sec. Pendant les 120 premières heures de fonctionnement, la tendance de l'évolution de la tension est quasiment la même, les deux tensions mesurées en utilisant de l'hydrogène humidifié puis sec évoluent parallèlement. L'écart entre les deux tensions mesurées est causé par les pertes irréversibles que la PàC a subi pendant les 886 premières heures de fonctionnement avec de l'hydrogène humidifié. Cependant, au-delà de 120 heures de fonctionnement, la tension mesurée en utilisant de l'hydrogène sec dépasse celle mesurée avec de l'hydrogène humidifié. Ceci confirme nos analyses précédentes concernant le noyage qui a été provoqué suite à l'humidification de l'hydrogène. Les pertes réversibles cette fois sont moins importantes, étant donné qu'on a changé les conditions de fonctionnement. Les performances de la PàC sont meilleures à hydrogène sec.

Un calcul de la vitesse de la chute de tension pendant différents instants de fonctionnement est fait par la suite. Les vitesses de la chute de tension calculées pour la PàC fonctionnant à hydrogène humidifié et sec sont comparées dans la Figure 0-11. Pour le calcul de la vitesse de

chute de la tension, un lissage des signaux de tension est nécessaire pour supprimer les fluctuations. Les tensions mesurées et lissées dans les conditions de l'hydrogène humidifié et sec sont présentées dans la Figure 0-10.

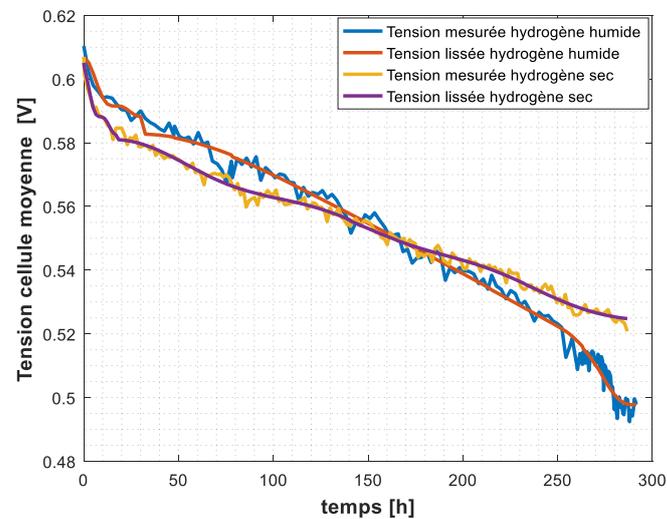


Figure 0-10 : Tendence de l'évolution de la tension de la PàC en hydrogène humidifié et sec
 Les tensions lissées servent à calculer l'écart entre la tension à l'instant t et la tension initiale par unité de temps à différents instants. La vitesse de la chute de tension de la PàC est calculée toutes les 24 heures. Cette chute est provoquée principalement par des pertes réversibles.

Vitesse de chute de la tension du stack dans deux conditions d'humidification différentes

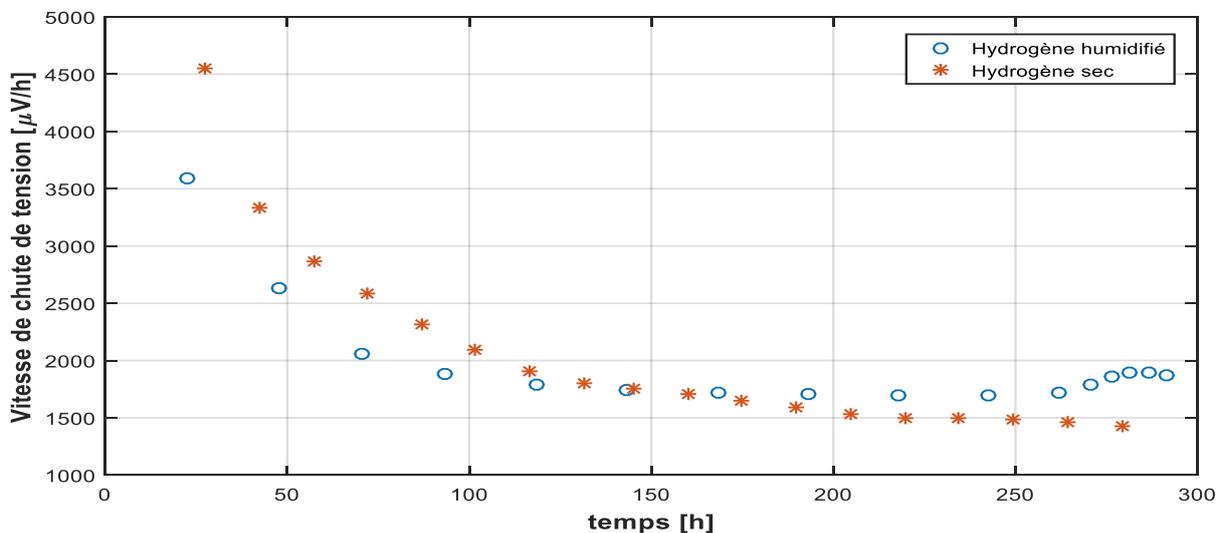


Figure 0-11 : Evolution du taux de dégradation de la tension à courant constant

Le calcul de la vitesse de chute de tension nous permet de voir que pendant les 120 premières heures de fonctionnement, les performances de la PàC fonctionnant à hydrogène sec sont moins bonnes que celles mesurées à hydrogène humidifié. Cependant, il est important de signaler que cet écart est faible, surtout après 886 h de fonctionnement en présence d'un défaut. De plus, l'écart entre les vitesses de chute de tension diminue en fonction du temps. A 130 h, cet écart est nul. Au-delà de 130 h, la tendance s'est inversée et la vitesse de la chute de tension à hydrogène humidifié a dépassé celle de la PàC fonctionnant avec de l'hydrogène sec. Cet écart

a continué à augmenter surtout au-delà de 150 h d'essai : la vitesse de chute de tension à hydrogène sec a continué à diminuer alors que celui calculé pour l'hydrogène humidifié a augmenté. Les pertes totales et pertes irréversibles produites pendant les essais à hydrogène sec sont illustrées dans les Figure 0-12 et Figure 0-13.

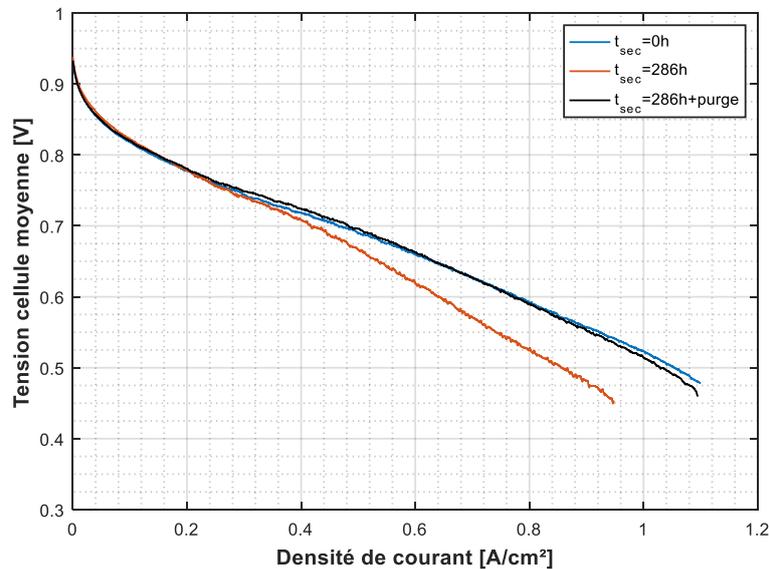


Figure 0-12 : Courbes de polarisation réalisées au début et à la fin des essais à hydrogène sec

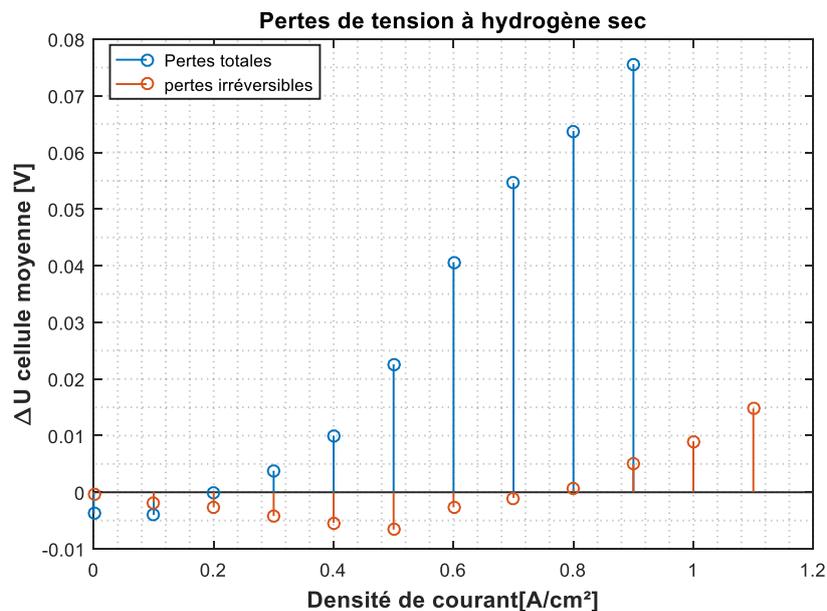


Figure 0-13 : Pertes totales et pertes irréversibles après 286 h de fonctionnement en hydrogène sec

La courbe de polarisation rouge montre les pertes totales résultantes du fonctionnement de la PàC pendant 286h sans arrêt. La perte maximale de tension vaut 0,37V, elle s'est produite à 0,9A/cm². La courbe noire est réalisée après une purge à l'azote, ce qui a permis de récupérer une bonne partie des pertes réversibles. Comme on peut le voir dans la Figure 0-12, les deux courbes réalisées avant et à la fin des essais à hydrogène sec après la purge sont presque confondues. Une perte maximale de 0,075 V à 1,1 A/cm² est observée. Cette perte correspond à un taux de dégradation de 262,2378 $\mu\text{V/h}$ à 1,1 A/cm². Cependant le taux de dégradation à 0,78 A/cm² est 6,993 $\mu\text{V/h}$.

