



**HAL**  
open science

# Estimation précise et robuste de l'état de vieillissement de piles PEMFC par observateurs bayésiens dans le cadre d'une approche basée modèle

Andres Jacome

## ► To cite this version:

Andres Jacome. Estimation précise et robuste de l'état de vieillissement de piles PEMFC par observateurs bayésiens dans le cadre d'une approche basée modèle. Energie électrique. Université Bourgogne Franche-Comté, 2021. Français. NNT : 2021UBFCD058 . tel-03592914

**HAL Id: tel-03592914**

**<https://theses.hal.science/tel-03592914v1>**

Submitted on 1 Mar 2022

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

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



THÈSE DE DOCTORAT DE L'ÉTABLISSEMENT  
UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTE (UBFC)

PRÉPARÉE AU SEIN DES UNITÉS DE RECHERCHE  
FEMTO-ST (CNRS) ET LITEN (CEA Grenoble)

École doctorale n° 37

École Doctorale Sciences Pour l'Ingénieur et Microtechniques (SPIM)

Doctorat de Génie Électrique  
**Estimation précise et robuste de l'état de vieillissement  
de piles PEMFC par observateurs bayésiens dans  
le cadre d'une approche basée modèle**

Par  
Andrés JACOME

Thèse présentée et soutenue à Grenoble le 16 décembre 2021

Composition du jury :

Monsieur OUTBIB Rachid, *Professeur à l'Université d'Aix Marseille* Président  
Madame FOULADIRAD Mitra, *Professeure à l'école Centrale de Marseille*, Rapportrice  
Madame MAILHES Corinne, *Professeure à l'Université de Toulouse*, Rapportrice  
Monsieur OUTBIB Rachid, *Professeur à l'Université d'Aix Marseille* Examineur  
Monsieur BRIBIESCA Federico, *Maître de conférences à l'INSA Lyon*, Examineur  
Monsieur HISSEL Daniel, *Professeur à l'Université Bourgogne Franche-Comté*, Directeur de thèse  
Monsieur HEIRIES Vincent, *Ingénieur de recherche au CEA Grenoble*, Codirecteur de thèse  
Monsieur ROSINI Sébastien, *Ingénieur de recherche au CEA Grenoble*, Codirecteur de thèse  
Monsieur GERARD Mathias, *Ingénieur de recherche au CEA Grenoble*, Codirecteur de thèse  
Monsieur SOLANO Javier, *Professeur à Universidad Industrial de Santander*, Invité  
Monsieur VACQUIER Christophe, *Ingénieur de recherche au Symbio*, Invité

## 0.1 Résumé

**Titre :** Estimation précise et robuste de l'état de vieillissement de piles PEMFC par observateurs bayésiens dans le cadre d'une approche basée modèle

**Mots clés :** Pile à combustible PEM, PHM, Pronostic du vieillissement, modèle observateur Bayésien

Le PHM (Prognostics and Health Management) représente une réelle opportunité en vue d'une amélioration des performances des piles à combustibles et d'une augmentation de leur durée de vie. Ce champ d'étude a récemment beaucoup gagné en intérêt. Le but principal est d'utiliser de manière optimale les données mesurées par l'ensemble des capteurs disponibles afin d'évaluer les indicateurs caractéristiques du vieillissement et éventuellement modifier l'opération de la pile afin d'optimiser sa durée de vie. La thèse proposée se place dans le cadre d'une approche basée modèle et s'appuiera sur l'expertise en modélisation des piles à combustible développées au laboratoire de modélisation LMP. Un estima-

teur en-ligne de l'état de vieillissement de la pile sera développé. L'observateur envisagé présente la caractéristique de combiner un modèle d'état dérivé à partir du modèle pile MePHYSTO, avec les différentes données capteurs disponibles (tension, courant, pression, température). Il permet d'opérer de manière conjointe une estimation des variables d'état, et en particulier l'état de vieillissement, ainsi que la mise à jour des paramètres du modèle. Etant donné la nature des variables d'état à estimer, on se dirigera vers des observateurs sophistiqués adaptés aux problèmes non-linéaires et non-gaussiens permettant d'obtenir une solution approchant l'estimé Bayésien optimal.

## 0.2 Abstract

**Title :** Accurate and robust estimation of the PEM Fuel Cells degradation state with Bayesian observers using a model-based approach

**Keywords :** PEMFC, PHM, Ageing prognosis, Bayesian observer model

PHM (Prognostics and Health Management) represents a real opportunity to improve fuel cell performance and extend the life of fuel cells. This field of study has recently gained much interest. The main goal is to make optimum use of the data measured by all available sensors in order to evaluate the specific indicators of PEMFC ageing and possibly modify the operation of the fuel cell in order to optimize its lifetime. The proposed PhD is part of a model-based approach and will be based on the expertise in fuel cell modelling developed at the Modelling Laboratory. An on-line estimator of the ageing state of the fuel cell will be developed. The

proposed observer presents the characteristic of combining a state model derived from the MePHYSTO fuel cell model with the different data sensors available (voltage, current, pressure, temperature). The envisaged method makes it possible to jointly estimate the state variables, and in particular the ageing state, as well as to update the model parameters. Given the nature of the state variables to be estimated, we will move towards sophisticated observers adapted to non-linear and non-Gaussian problems in order to obtain a solution approaching the optimal Bayesian estimate.

# Remerciements

---

Trois années de recherche sur un sujet très intéressant qui s'achèvent dans une période un peu particulière touchée par la pandémie mais qui n'a pas empêché d'échanger et de faire des rencontres dans et dehors le laboratoire CEA Grenoble. Je voudrais donc ici remercier toutes les personnes qui ont pu contribuer d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce travail.

Je souhaite d'abord remercier les membres de mon jury de thèse, Madame Corinne Mailhes, Madame Mitra Fouladirad, Monsieur Rachid Outbib et Monsieur Federico Bri-biesca d'avoir pris le temps à la lecture de mon manuscrit. En même temps je tiens à les remercier pour leurs remarques et les discussions intéressantes lors de ma présentation de thèse. Je remercie aussi Monsieur Javier Solano et Monsieur Christophe Vacquier d'avoir accepté l'invitation de participer à ma soutenance et pour leur regard scientifique, technique et industriel apportés sur les systèmes PEMFC.

Je tiens à remercier le CEA Liten qui a financé le projet qui a donné lieu à ce travail de thèse ainsi que l'école doctorale SPIM de l'Université Bourgogne Franche-Comté de m'avoir accepté en tant que doctorant en génie électrique.

Je remercie également mes encadrants : Daniel Hissel, Vincent Heiries, Mathias Gérard et Sébastien Rosini. Daniel qui malgré la distance et ses nombreuses responsabilités, s'est montré souvent réactif pour répondre à mes questions ainsi que pour suivre l'avancement de mon travail. Vincent pour l'encouragement personnel et le suivi sur le développement des algorithmes de supervision. Mathias pour le temps passé avec moi à échanger sur le modèle MePHYSTO. Sébastien pour la préparation de données expérimentales et les échanges très enrichissants scientifiques et techniques sur les systèmes PEMFC. Je leur remercie énormément pour la relecture, les retours et la réécriture de ce document.

Je voudrais aussi remercier Marion Chandesris, Mathilde Grandjacques Guillaume Serre et Pascal Schott d'avoir eu la patience de répondre à mes innombrables questions, notamment sur la modélisation de la PEMFC, le calage du modèle et d'autres. Un grand merci aussi à tous les personnes (thésard(e)s, salarié(e)s) que j'ai croisé durant ces trois années pour discuter du travail et d'autres du LAP et du LMP, en particulier à mes collègues du L2EP de m'avoir permis m'intégrer à l'équipe, merci pour la bonne ambiance lors des repas à la cantine et les discussions pendant des nombreuses pauses café et qui permettent de changer un peu l'esprit.

Mes derniers mots de remerciements s'adressent à ma famille qui a toujours cru en moi. Mes parents Margoth et Javier pour leur soutien inconditionnel et à distance. Je tiens à remercier aussi mon frère Javier I. et mes belles grand-mamans Melida et Theresa.

# Sommaire

---

0.1	Résumé . . . . .	2
0.2	Abstract . . . . .	3
	<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)</b>	<b>6</b>
1.1	Les piles à combustible de type PEM : Principe de fonctionnement . . . . .	7
1.2	Description d'un système pile à combustible . . . . .	10
1.2.1	Gestion Électrique . . . . .	10
1.2.2	Gestion Thermique . . . . .	11
1.2.3	Gestion de l'eau . . . . .	12
1.2.4	Gestion des gaz réactifs . . . . .	12
1.2.4.1	Gestion de l'air . . . . .	12
1.2.4.2	Gestion de l'hydrogène . . . . .	13
1.3	Applications . . . . .	14
1.3.1	Applications stationnaires . . . . .	14
1.3.2	Applications de transport . . . . .	16
1.4	Avantages et Contraintes . . . . .	18
1.4.1	Coût du système PEMFC . . . . .	18
1.4.2	Durabilité . . . . .	20
1.5	Mécanismes de dégradation des PEMFC en condition opératoires de type transport . . . . .	21
1.5.1	Profil de charge variable de type automobile . . . . .	22
1.5.2	Analyse des mécanismes de dégradation en fonction des phases opératoires d'un système réel . . . . .	22
1.5.2.1	Formes de dégradation réversibles . . . . .	24
1.5.2.2	Formes de dégradation non-réversibles . . . . .	24
1.6	Mécanismes de dégradation retenus . . . . .	26
1.7	Problématique de la thèse . . . . .	27
<b>2</b>	<b>Pronostic et gestion de l'état de santé de piles à combustible de type PEM</b>	<b>30</b>
2.1	Stratégie de gestion de l'état de santé pour des piles PEM . . . . .	31
2.2	Introduction au pronostic . . . . .	32
2.2.1	Définition du pronostic . . . . .	32

2.2.2	Processus du pronostic . . . . .	33
2.2.3	Variables indicatrices de l'état de santé . . . . .	33
2.3	Méthodes de pronostic . . . . .	34
2.3.1	Méthode basée données . . . . .	34
2.3.2	Méthode basée modèle . . . . .	36
2.3.2.1	Modèles Empiriques Basés sur des conditions opératoires (EMBOC) . . . . .	36
2.3.2.2	Modèle de dégradation du composant (CDM) . . . . .	37
2.3.3	Méthode hybride . . . . .	38
2.3.3.1	Observateur filtrage Bayésien (BFA) . . . . .	38
2.4	Synthèse et méthode sélectionnée . . . . .	40
<b>3</b>	<b>Outil de diagnostic et de pronostic des piles PEM</b>	<b>43</b>
3.1	Vers un modèle de dégradation PEMFC . . . . .	44
3.1.1	Partie électro-chimique . . . . .	45
3.1.2	Partie fluidique . . . . .	47
3.1.3	Calage des paramètres $\beta$ du modèle . . . . .	49
3.1.4	Validation du modèle . . . . .	50
3.1.5	Prise en compte du vieillissement . . . . .	54
3.2	Observateur d'état pour l'estimation du vieillissement . . . . .	58
3.2.1	Approche Bayésienne . . . . .	58
3.2.2	Sélection et justification des indicateurs de l'état de santé . . . . .	59
3.2.2.1	Tension de la cellule . . . . .	59
3.2.2.2	ECSA . . . . .	59
3.2.2.3	Résistance électrique de la membrane . . . . .	60
3.2.3	Structure de l'observateur . . . . .	61
3.2.4	Observabilité de l'observateur . . . . .	62
3.2.5	Algorithme de diagnostic et pronostic . . . . .	63
3.2.5.1	Algorithme <i>Sigma-Point Kalman Filter</i> . . . . .	64
3.2.5.2	Vers un algorithme plus précis et robuste . . . . .	67
3.3	Synthèse . . . . .	70
<b>4</b>	<b>Approche hybride pour la prédiction des PEMFC</b>	<b>73</b>
4.1	Introduction . . . . .	74
4.2	Validation de l'estimateur sur des mesures réelles . . . . .	74
4.2.1	Description de la première pile de test . . . . .	74
4.2.2	Conclusion . . . . .	84
4.2.3	Description de la deuxième pile de test . . . . .	84
4.2.4	Conclusion . . . . .	89
4.3	Synthèse . . . . .	90

<b>5</b>	<b>Conclusions</b>	<b>95</b>
5.1	Conclusion générale . . . . .	95
5.2	Apports de la thèse . . . . .	96
5.3	Perspectives . . . . .	97
<b>A</b>	<b>Équations de l'obervateur d'état</b>	<b>98</b>
<b>B</b>	<b>Test d'observabilité</b>	<b>101</b>



# Table des figures

---

1	Émissions CO <sub>2</sub> par secteur Canton (2021) . . . . .	2
2	PEMFC pour des applications d'automobile et assemblage manuelle de cellules PEM . . . . .	7
3	Principe de fonctionnement d'une pile à combustible de type PEM . . . . .	8
4	Courbe caractéristique d'une cellule PEMFC . . . . .	9
5	Images par MEB-FEG prises au CEA et exemple de design de plaque bipolaire (BP) . . . . .	11
6	Différents sous-systèmes de gestion dans un système PEMFC Robin (2015)	12
7	Évolution annuelle du marché des systèmes pile à combustible dans le monde Hart et al. (2020) . . . . .	15
8	Expansion annuelle des systèmes PEMFC par rapport à la puissance demandée par l'application Hart et al. (2020) . . . . .	15
9	Applications stationnaires . . . . .	16
10	Applications de transport . . . . .	19
11	Diagramme de Ragone de différents systèmes de conversion/stockage d'énergie utilisés pour la traction d'une automobile Ragone (2015) . . . . .	20
12	Évolution du coût du stack et de ses composants sur une base de fabrication de 500 000 unités/an Pollet et al. (2019) . . . . .	21
13	Profil de charge de type automobile Jacome et al. (2020b) . . . . .	22
14	Étapes à suivre dans ce travail de thèse . . . . .	28
15	Étapes de la stratégie PHM . . . . .	32
16	Processus de pronostic . . . . .	33
17	Méthodes de pronostic . . . . .	34
18	Étapes de la méthode basée données Jacome et al. (2020b) . . . . .	34
19	Étapes de la méthode basée modèle Jacome et al. (2020b) . . . . .	36
20	Étapes de la méthode hybride Jacome et al. (2020b) . . . . .	39
21	Approche hybride envisagée . . . . .	42
22	Représentation Bond-graph du modèle MePHYSTO-FC . . . . .	46
23	Schéma entrée/sortie des flux du modèle PEMFC proposé . . . . .	49
24	Algorithme de calage des paramètres $\beta$ du modèle MePHYSTO-FC . . . . .	50
25	Résultat du calage du modèle à des courbes polarisation expérimentales correspondants à la pile F . . . . .	52

26	Résultat du calage du modèle à des courbes de polarisation expérimentales correspondants à la pile de technologie récente . . . . .	53
27	Mécanismes de dégradation considérés : (1) Dissolution directe des particules de platine (Pt) (2) Recouvrement des particules de Pt en oxyde . . .	55
28	Evolution temporelle du rayon des particules de Pt . . . . .	56
29	Recouvrement des particules de Pt en oxyde en fonction du potentiel local	57
30	Exemple de spectre d'une PEMFC dans des conditions nominales dans le plan de Nyquist . . . . .	61
31	Principe de fonctionnement de l'algorithme SPKF : propagation de la moyenne et covariance de l'état, adaptée de Wan et al. (2001) . . . . .	65
32	Résumé des étapes de l'algorithme ASR-SPKF pour le diagnostic et le pronostic des PEMFC . . . . .	72
33	Voltampérométrie cyclique sur une cellule PEM . . . . .	76
34	Banc de test Pacific . . . . .	77
35	Profil du courant appliqué sur la PEMFC F . . . . .	78
36	Traitement des données - PEMFC F . . . . .	79
37	Diagnostic ECSA - PEMFC F . . . . .	80
38	ECSA - PEMFC F . . . . .	81
39	Tension cellule - PEMFC F . . . . .	81
40	Erreur d'estimation de l'observation - PEMFC F . . . . .	82
41	Convergence de covariances $S_k$ des variables d'état - PEMFC F . . . . .	83
42	Phase de prédiction - PEMFC F . . . . .	84
43	Courbes densité de puissance Vs densité de courant - PEMFC F . . . . .	85
44	Banc de test Pacmod . . . . .	86
45	Profil du courant appliqué sur la deuxième pile . . . . .	87
46	Traitement de données - Design récent . . . . .	88
47	Diagnostic ECSA - Design récent . . . . .	89
48	ECSA - Design récent . . . . .	90
49	Tension cellule - Design récente . . . . .	91
50	Erreur d'estimation de l'observation - Design récent . . . . .	91
51	Convergence de covariances $S_k$ des variables d'état - Design récent . . . . .	92
52	Phase de prédiction - Design récent . . . . .	93
53	Courbes densité de puissance Vs densité de courant - Design récent . . . . .	93

# Liste des tableaux

---

1.1	Les différents types de piles à combustible : PEMFC (Pile à combustible à membrane échangeuse de protons) - AFC (Pile à combustible alcaline) - DMFC (Pile à combustible à méthanol direct) - PAFC (Pile à combustible à acide phosphorique) - MCFC (Pile à combustible à carbonate fondu) - SOFC (Pile à combustible à oxyde solide) . . . . .	15
1.2	Résumé des effets des modes de fonctionnement d'un véhicule sur la pile PEMFC Jacome et al. (2020b) . . . . .	29
2.1	Résumé - Techniques de pronostic . . . . .	41
3.1	Paramètres $\beta_{1-7}$ calés sur la PEMFC 218Gint . . . . .	51
3.2	Paramètres $\beta_{1-7}$ calés sur la pile de design récente . . . . .	51
4.1	Caractéristiques et conditions de fonctionnement nominales de la pile F utilisée pour les essais . . . . .	75
4.2	Caractéristiques nominales de la pile design récent . . . . .	85
4.3	Paramètres de l'observateur . . . . .	94

# Liste d'abréviations

---

## Abréviation

PEMFC	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons
DoE	Département d'énergie
PHM	Prognostic and Health Management
IOS	International Organization for Standardization
AME	Assembly Membrane Electrodes
GDL	Gaz Diffusion Layer
BP	Plaques bipolaires
CL	Couche active
BoP	Balance of Plant
CdP	Courbe de Polarisation
MEB	Microscope Électronique à Balayage à émission de champ
OCV	Open Circuit Voltage
ECSA	Electro-Chemical Surface Active
EIS	Spectroscopie d'Impédance Electrochimiques
CV	Voltampérométrie Cyclique
SoH	State of health
RUL	Durée de vie utile restante
HI	Indicateur de santé
MO	Modèle Observateur d'état
EMBOC	Modèles Empiriques Basés sur des Conditions opératoires
CDM	Modèle de dégradation du composant
BFA	Observateur par filtrage Bayésien
MePHYSTO-FC	MultiPHYsical Simulation TOol Fuel Cell
NEDC	New European Driving Cycle
FC-DLC	Fuel Cell Dynamic Load Cycle
PDF	Fonction de densité de probabilité
KF	Filtre de Kalman
SPKF	Sigma-Point Kalman Filter
EKF	Extended Kalman Filter
ASR-SPKF	Adaptive Square Root SigmaPoint Kalman Filter

# Introduction générale

Aujourd'hui, près d'un tiers des émissions mondiales de  $CO_2$  provient du secteur des transports (Figure 1) Satyapal (2020); Canton (2021); Abdelkareem et al. (2021). Ce gaz étant le principal responsable de l'effet de serre et donc de la modification du climat planétaire, il est nécessaire, pour ne pas dire indispensable de limiter au maximum ce dégagement et donc de trouver des alternatives à l'utilisation du moteur à combustion directe dans les usages de la mobilité. Parmi les solutions envisageables, les piles à combustible membrane échangeuse de protons (PEMFC), parce qu'elles disposent d'un niveau de maturité important, d'un fonctionnement à basse température et d'une densité énergétique élevée, semblent très prometteuses pour la conception de véhicules électriques.

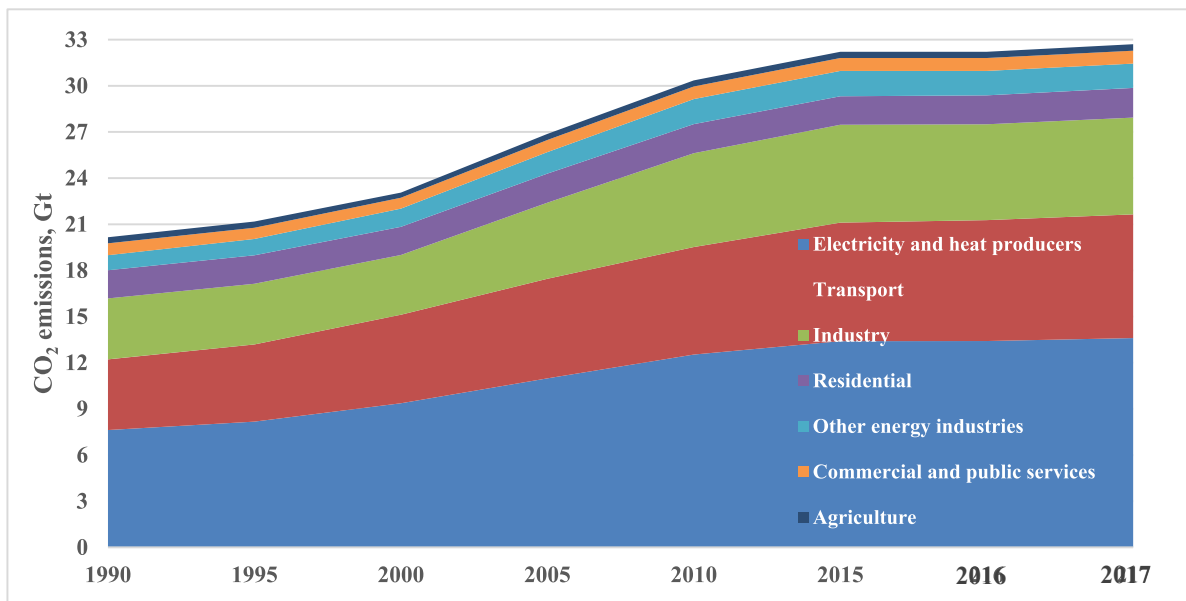


Figure 1 – Émissions  $CO_2$  par secteur Canton (2021)

Malgré ses nombreuses promesses, les systèmes PEMFC souffrent encore de désavantages qui limitent leur déploiement à grande échelle dans la mobilité. Si les coûts des systèmes baissent régulièrement du fait des progrès technologiques et des efforts d'investissement fait par les fabricants de piles, l'augmentation de la durabilité, particulièrement pour des profils de charge dynamiques, reste une des clés qui déploiement massif en conditions réelles. Ainsi, si à l'heure actuelle, la durabilité est de l'ordre de 4000 heures, le Département d'énergie Américain (DOE) qui établit des critères de compétitivité de la technologie face aux systèmes thermiques, estime que la durabilité ciblée se situe à plus de 8000 heures de fonctionnement. La problématique de la dégradation des performances

---

des systèmes fait l'objet de nombreux travaux de recherche et de développement à travers le monde que ce soit dans le monde académique ou chez les industriels du domaine. Deux voies différentes sont explorées en parallèle, la première visant aux développements de matériaux et de composants plus résistants aux conditions de fonctionnement internes du système, la seconde en travaillant à l'optimisation du contrôle du système afin de limiter les conditions de fonctionnement les plus dégradantes. Ce travail de thèse se focalise sur la deuxième voie d'amélioration.

La stratégie *Prognostic and Health Management* (PHM) propose une solution pour assurer une optimisation de la durée de vie d'un système en se basant sur le concept de maintenance prédictive. Cette stratégie est mise en oeuvre en suivant trois étapes primordiales : (1) l'observation (2) l'analyse et (3) la décision. La première étape est dédiée à la mesure et aux traitements des données. La deuxième étape est liée à deux activités fondamentales de la stratégie et concerne le diagnostic et le pronostic des états du système. La dernière étape correspond à la prise d'une décision basée sur les informations fournies par les étapes précédentes qui servira à piloter le système de manière optimale.

La deuxième partie de la stratégie PHM, qui est l'étape la plus importante et critique, peut se réaliser en utilisant trois approches assez bien décrites dans la littérature scientifique : la méthode basée modèle, la méthode basée données et la méthode hybride. La méthode basée modèle utilise un modèle de vieillissement basé sur la connaissance physique du système, c'est-à-dire, sur les mécanismes de dégradation de ces composants. Bien que séduisant, ce type d'approche possède un temps de calcul souvent élevé associé à la complexité du modèle développé. La méthode basée données développe un modèle de détérioration plus léger, sans avoir recours à l'analyse théorique sous-jacente des phénomènes, et en utilisant des techniques statistiques. Cependant, cette méthode a besoin d'une quantité importante de données afin de pouvoir entraîner le modèle. La méthode hybride combine la connaissance physique, qui permet la construction du modèle, et l'utilisation de données pour réaliser son apprentissage.

La méthode hybride proposée dans ce manuscrit pour le diagnostic et pronostic des piles PEM sous des profils d'usage variables se base sur un modèle d'observateur de type Bayésien non-linéaire. Cet observateur d'état combine un algorithme Bayésien non-linéaire et un modèle de dégradation, dérivé d'un modèle semi-empirique de stack de pile à combustible (le modèle MePHYSTO, développé par le Commissariat à l'énergie atomique et aux Énergies Alternatives CEA) et prenant en compte les lois cinétiques des dégradations ayant lieu au sein du stack. La validation de cette approche est effectuée sur deux technologies de stack PEMFC en fonctionnement de type automobile et ce à partir de deux indicateurs de santé.

---

## Structure du manuscrit

Le premier chapitre (1) de ce manuscrit présente le principe de fonctionnement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), son utilisation dans des applications réelles et les principaux verrous limitant l'utilisation de systèmes en conditions réelles de fonctionnement. Les principaux mécanismes de dégradation, réversibles et irréversibles, causés par les profils d'usage de type automobile sont exposés et expliqués. Ce chapitre se conclut par la sélection des mécanismes de dégradation d'intérêt et par la présentation de la problématique de la thèse.

Le deuxième chapitre (2) présente la stratégie *Prognostic and Health Management*, *PHM* pour la gestion de l'état de santé des piles PEM. Ce travail se focalisant sur l'activité de pronostic, la définition du pronostic et des deux étapes essentielles dans le processus du pronostic sont introduites ainsi que la définition de variables indicatrices de santé. Puis, un état de l'art des méthodes de pronostic appliquées à la PEMFC sous profils de charge variables est réalisé. Enfin, ce chapitre se conclut par une synthèse et par la sélection de la méthode de pronostic à mettre en place.

Le chapitre (3) détaille la conception et mise en place de la méthode sélectionnée pour le diagnostic et le pronostic. La méthode choisie est une méthode hybride qui se décompose en deux parties primordiales : la construction d'un modèle de dégradation et le développement d'un observateur et des algorithmes de diagnostic/pronostic avec l'objectif de pouvoir embarquer ceux-ci. Le modèle de dégradation est présenté et calé à l'aide de données expérimentales. Le développement de l'algorithme de diagnostic/pronostic est présenté ainsi que l'intégration du modèle de dégradation dans l'algorithme.

Le quatrième chapitre (4) est consacré à la validation de l'approche proposée face à deux stacks PEM de design différents et sous des profils d'usage de type automobile. Pour ce faire, la stratégie PHM est mise en oeuvre et permettra de déterminer la durée de vie de ces piles.

Dans le chapitre (5) la conclusion générale ainsi que les perspectives de cette thèse sont exposées.

---

## **Contribution scientifique et participation au congrès**

Les résultats obtenus pendant la réalisation de ce travail de thèse ont été le sujet de diverses publications et participation à des conférences :

### **Première année 2019**

- Congrès national (oral) : A. Jacome, D. Hissel, V. Heiries, M. Gerard, and S. Rosini, Accurate estimation of the PEMFC aging with Bayesian observers, Groupe de Recherche Hydrogène et Système Pile à Combustible (GdR HYSPàC 2019), 11-13 juin 2019, Le Croisic, France,
- Conférence Internationale (oral) : A. Jacome, D. Hissel, V. Heiries, M. Gerard, and S. Rosini, A review of model-based prognostic for proton exchange membrane fuel cell under automotive load cycling, IEEE-Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC-2019, 14-17 Octobre 2019, Hanoi, Vietnam

### **Deuxième année 2020**

- Publication de revue : A. Jacome, D. Hissel, V. Heiries, M. Gerard, and S. Rosini, Prognostic methods for proton exchange membrane fuel cell under automotive load cycling : a review, EST-IET Electrical Systems in Transportation, Septembre 2020
- Conférence Internationale (oral) : A. Jacome, D. Hissel, V. Heiries, M. Gerard, and S. Rosini, PEMFC state-of-health estimation using a model-based state Bayesian observer under an automotive load profile, IEEE-Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC-2020, 26-29 Octobre 2020, Gijon, Espagne

### **Troisième année 2021**

- Brevet déposé le 3 janvier 2022 : A. Jacome, D. Hissel, V. Heiries, M. Gerard, and S. Rosini, Méthode de détermination d'un indicateur de dégradation d'une pile à combustible, basée sur un modèle Bayésien hybride
- Publication de revue à soumettre en début de l'année 2022 : A. Jacome, D. Hissel, V. Heiries, M. Gerard, and S. Rosini, Degradation state prognosis of a PEM Fuel Cell based on a Bayesian observer model under an Automotive Load Cycling



# Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

---

## Sommaire

---

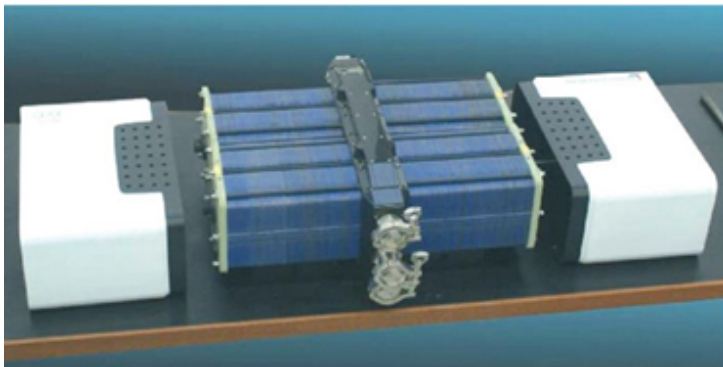
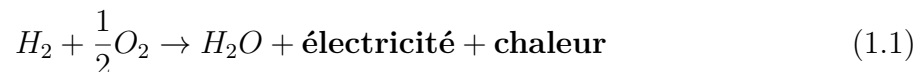
<b>1.1 Les piles à combustible de type PEM : Principe de fonctionnement . . . . .</b>	<b>7</b>
<b>1.2 Description d'un système pile à combustible . . . . .</b>	<b>10</b>
1.2.1 Gestion Électrique . . . . .	10
1.2.2 Gestion Thermique . . . . .	11
1.2.3 Gestion de l'eau . . . . .	12
1.2.4 Gestion des gaz réactifs . . . . .	12
<b>1.3 Applications . . . . .</b>	<b>14</b>
1.3.1 Applications stationnaires . . . . .	14
1.3.2 Applications de transport . . . . .	16
<b>1.4 Avantages et Contraintes . . . . .</b>	<b>18</b>
1.4.1 Coût du système PEMFC . . . . .	18
1.4.2 Durabilité . . . . .	20
<b>1.5 Mécanismes de dégradation des PEMFC en condition opératoires de type transport . . . . .</b>	<b>21</b>
1.5.1 Profil de charge variable de type automobile . . . . .	22
1.5.2 Analyse des mécanismes de dégradation en fonction des phases opératoires d'un système réel . . . . .	22
<b>1.6 Mécanismes de dégradation retenus . . . . .</b>	<b>26</b>
<b>1.7 Problématique de la thèse . . . . .</b>	<b>27</b>

---

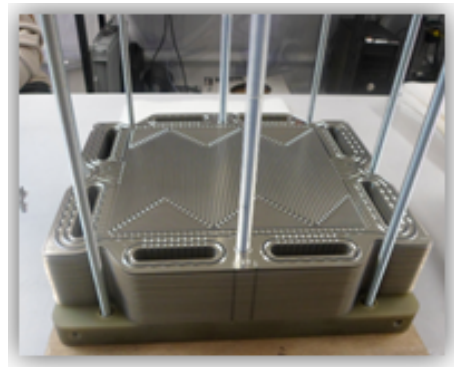
Dans ce premier chapitre le principe de fonctionnement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est décrit. De plus, les composants et les sous-systèmes qui permettent le fonctionnement d'une PEMFC sont présentés. L'intérêt et les verrous principaux à lever des systèmes PEMFC sont aussi donnés. Une révision de l'état de l'art sur les mécanismes de dégradation en condition de fonctionnement de type transport est réalisée. Finalement, les formes de dégradation à suivre sont sélectionnées et la problématique de la thèse est présentée.

## 1.1 Les piles à combustible de type PEM : Principe de fonctionnement

Une pile ou stack (en anglais) à combustible à membrane échangeuse de protons ou PEM (Proton Exchange Membrane), montrée sur la Figure 2a, est un assemblage de cellules élémentaires électriquement connectées en série afin de pouvoir augmenter la tension de service de l'objet (Figure 2b). Chaque cellule est constituée par les électrodes (anode et cathode), l'électrolyte (membrane), les couches de diffusion de gaz (GDL) et les plaques bipolaires (BP). Une pile PEM est donc un convertisseur électro-chimique qui transforme l'énergie chimique contenue dans la réaction entre le dioxygène ( $O_2$ ) et le dihydrogène ( $H_2$ ) en énergie électrique (Figure 3). Cette transformation ou réaction électro-chimique produit aussi de l'eau et de la chaleur :



(a) Exemple de PEMFC Genepac développé par le CEA et PSA



(b) Exemple d'assemblages manuelle des cellules unitaires PEM

Figure 2 – PEMFC pour des applications d'automobile et assemblage manuelle de cellules PEM

Les électrodes divisent la réaction électrochimique globale (Équation 1.1) en deux demi-réactions : l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et la réduction de l'oxygène à la

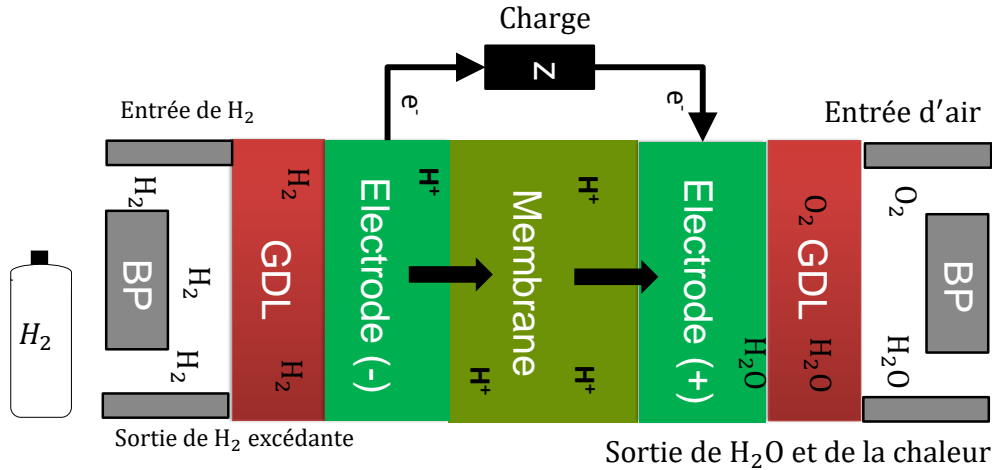
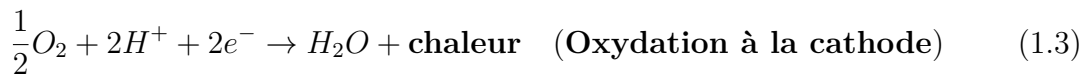
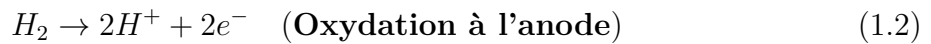


Figure 3 – Principe de fonctionnement d'une pile à combustible de type PEM

cathode. Coté anode, la molécule de dihydrogène est divisée en électrons et en protons (Équation 1.2), coté cathode, les électrons se recombinent avec les protons et l'oxygène présent dans l'air pour former de l'eau (Équation 1.3). Ces deux demi-réactions induisent une différence de potentiel entre les électrodes ( $E_0$ ). Ce potentiel thermo-dynamique, relié à l'énergie de Gibbs  $G$ , est calculé en utilisant l'affinité chimique des espèces (Équation 1.4). Basé sur la loi de Nernst, ce potentiel est ensuite corrigé de l'activité des espèces présentes et la température pour avoir finalement le potentiel idéal d'une cellule ( $E_{Nersnt}$ ) (Équation 1.5).



$$E_0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (1.4)$$

$$E_{Nersnt} = E_0 + \frac{R_{GI}T}{nF} \ln \left( \frac{a_{H_2} \sqrt{a_{O_2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (1.5)$$

Avec :

$\Delta G^0$  L'énergie de Gibbs de la réaction ( $J.mol^{-1}$ )

$n$  Le nombre d'électrons échangés (ici  $n=2$ )

$F$  La constante de Faraday ( $C.mol^{-1}$ )

$R_{GI}$  La constante des gaz parfaits ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ )

$T$  La température (K)

$a_{H_2}$ ,  $a_{O_2}$  et  $a_{H_2O}$  Les activités de l'hydrogène, l'oxygène et l'eau respectivement.

L'équation précédente permet de déterminer la tension théorique maximale que la cellule peut atteindre (1.23V si l'activité des espèces est égale à l'unité). Cette tension est en théorie la valeur de tension à courant nul ou OCV (Open Circuit Voltage). Du

fait des réactions mises en jeu dans le processus de transformation, un certain nombre de phénomènes cinétiques conduisent à une diminution de la tension réelle par rapport à la tension théorique. Ces chutes de tensions sont induites par trois types de phénomènes :

- Les pertes d'activation apparaissent dès les faibles valeurs de courant. Elles sont liées à l'énergie d'activation nécessaire à la réaction électro-chimique.
- Les pertes ohmiques dépendent principalement du courant injecté aux bornes de la cellule. Elles représentent physiquement la résistance interne électrique des composants (GDL, plaques bipolaires) ainsi que la résistance protonique de la membrane.
- Les pertes par diffusion ou autrement appelé par concentration des espèces sont les chutes de tension causées par la limitation du transport des réactifs et des produits dans la couche active (CL), dans la GDL et dans les canaux. Elles deviennent souvent prépondérantes à des valeurs élevées de courant.

Ces mécanismes de perte influent fortement sur la forme de la courbe caractéristique ou Courbe de Polarisation (CdP), montrée sur la Figure 4. Ici, la tension ( $U$ ) est exprimée en fonction de la densité de courant ( $J$ ) imposée à la cellule.

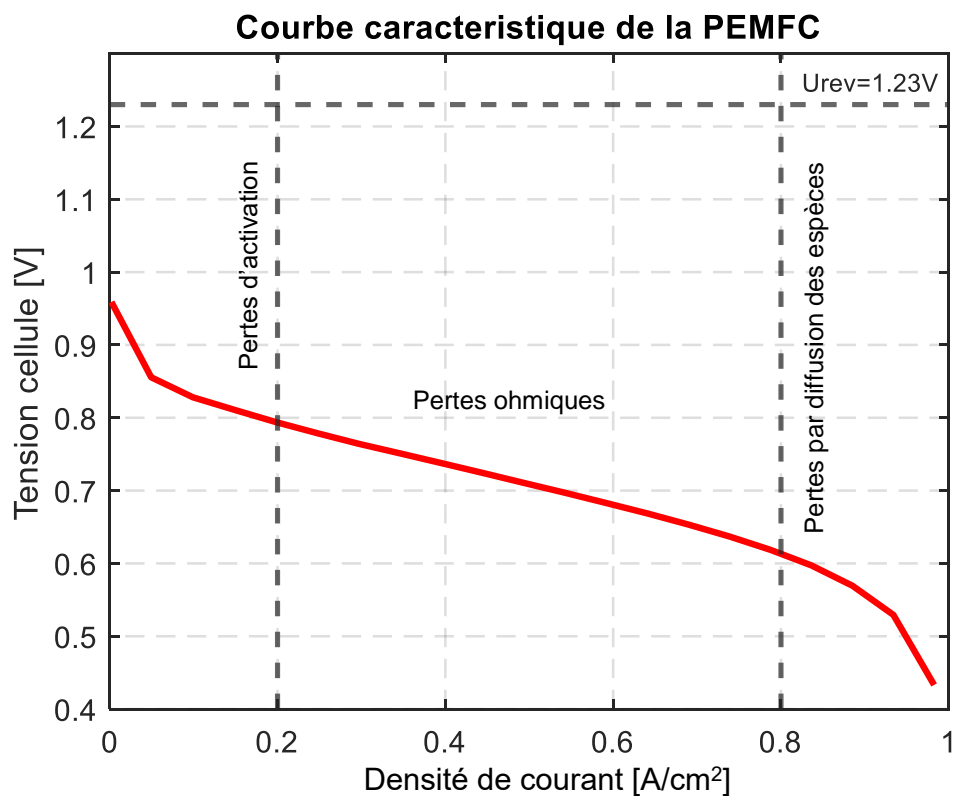


Figure 4 – Courbe caractéristique d'une cellule PEMFC

Comme tout convertisseur électrochimique les cellules de piles à combustible sont composées de deux électrodes, sièges des réactions d'oxydation de l'hydrogène (anode) et de réduction de l'oxygène (cathode), séparées par la membrane électrolytique, conductrice protonique mais isolante électronique. En général, les membranes appartiennent à la fa-

mille des polymères perfluorés sulfonés dont le représentant le plus connu est le Nafion®. Les couches actives (CL) ou couche catalytique ou électrodes sont constituées par un mélange de ionomère et d'agglomérats de carbone sur lesquels des nano-particules de platine sont déposées. Une image obtenue par microscopie électronique est présentée sur la Figure 5a. Ces éléments composent ce que la littérature appelle l'AME *Assemblage Membrane Électrode* ou en anglais la MEA *Membrane Electrode Assembly* (Figure 5b).

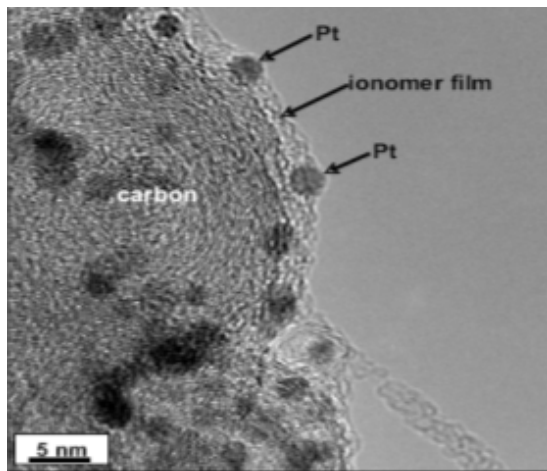
Les couches restantes correspondent à la GDL (Gaz Diffusion Layer) ou couche de diffusion gazeuses (Figure 5c) et aux plaques bipolaires (5d). La couche de diffusion de gaz est normalement composée de fibres de carbone imprégnées de PTFE (polytétrafluoroéthylène) afin de faciliter le transport d'eau. La GDL est placée entre la couche active et les plaques bipolaires. Elle permet la diffusion et l'homogénéisation des gaz ( $H_2$ ,  $O_2$ ) sur la surface des électrodes. La GDL permet aussi l'évacuation de l'eau produite par la réaction électrochimique. Les plaques bipolaires (BP), permettent l'acheminement et l'évacuation des gaz réactifs ( $H_2$  et  $O_2$ ) vers l'AME au travers de leurs canaux de distribution. Elles permettent aussi le passage de l'eau de refroidissement à travers un circuit dédié. Deux types de plaques bipolaires sont classiquement utilisés pour la réalisation de piles PEMFC. Le premier est réalisé à partir de matériaux carbonés (graphite ou mélange carbone polymère). Le second est constitué d'assemblage de feuillard métallique mis en forme afin d'obtenir une plaque bipolaire fonctionnelle.

## 1.2 Description d'un système pile à combustible

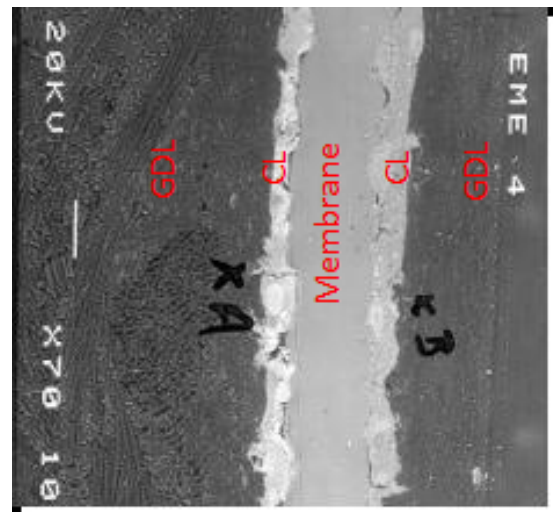
Le stack PEM étant un système ouvert, il nécessite une alimentation constante en gaz réactifs ainsi qu'une évacuation continue des produits de la réaction (eau et chaleur). Dans une application réelle, ils sont donc intégrés dans un système complexe permettant la gestion optimale des fluides d'entrée et de sortie du stack, ainsi que des circuits thermique et électrique. Ce système ou en anglais *Balance of Plant* (BoP) est donc composée d'un ensemble de sous-systèmes (hydrogène, air, thermique et électrique) eux-mêmes composés de différents auxiliaires (compresseur, humidificateur, ventilateurs, pompes, radiateurs, etc.). Un exemple de système pile à combustible est représenté sur la Figure 6.

### 1.2.1 Gestion Électrique

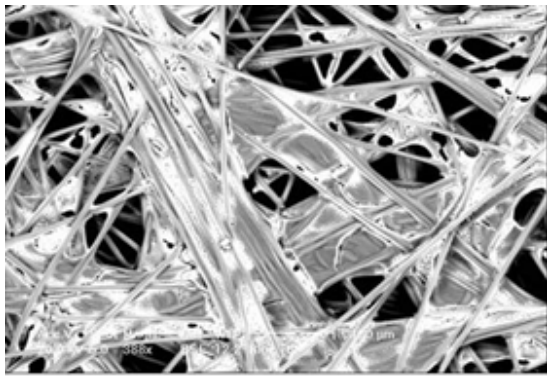
Cette gestion a pour objectif de piloter la demande en énergie (ou en puissance) électrique de la pile et de conditionner cette énergie (ou cette puissance) dans une forme utilisable par le consommateur final. Comme la tension d'un stack dépend du courant imposé, des conditions opératoires (température, pressions partielles des gaz réactifs, humidités relatives, stoechiométries) et de l'état de dégradation de la PEMFC, il est quasiment toujours nécessaire d'intégrer dans ce sous système a minima un convertisseur DC/DC afin



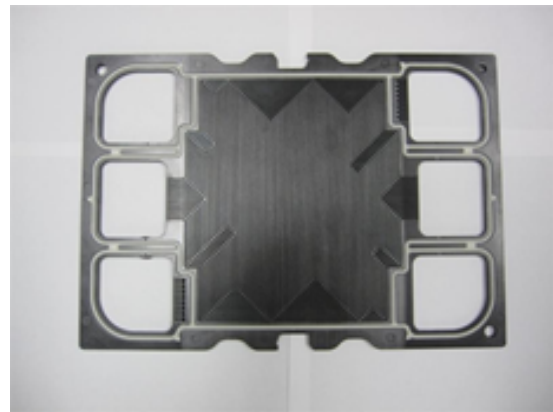
(a) Couche active (CL)



(b) Couches de diffusion GDL et l'AME



(c) Couche de diffusion GDL



(d) Plaque bipolaire BP

Figure 5 – Images par MEB-FEG prises au CEA et exemple de design de plaque bipolaire (BP)

de garantir une tension stable au consommateur final.

## 1.2.2 Gestion Thermique

Ce sous système a pour rôle de maintenir la température du coeur de la pile dans des valeurs optimales de fonctionnement, c'est à dire, entre 60°C et 80°C. Cette température est impactée par le dégagement de chaleur induit par les processus exothermiques ayant lieux dans la cellule. La pile doit donc être refroidie. Pour ce faire, de l'eau refroidie d'abord par des radiateurs, est injectée par une pompe à l'intérieur des plaques bipolaires afin d'homogénéiser et contrôler la température dans l'ensemble du stack.

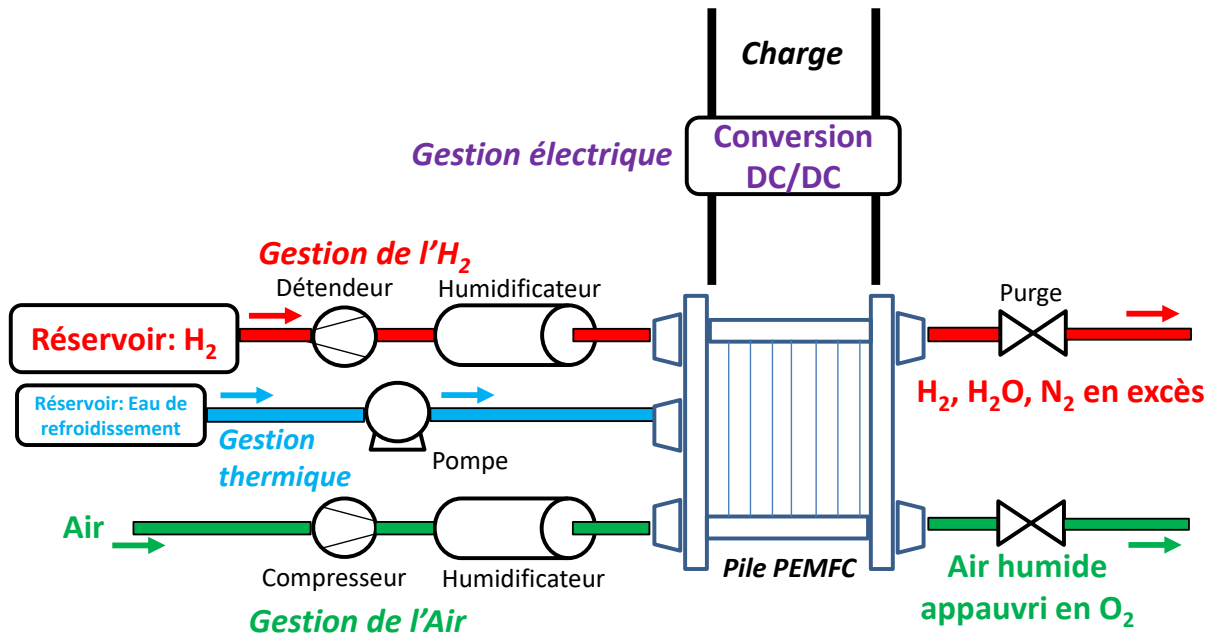


Figure 6 – Différents sous-systèmes de gestion dans un système PEMFC Robin (2015)

### 1.2.3 Gestion de l'eau

L'hydratation de la membrane est fondamentale pour garantir une bonne conductivité protonique et donc pouvoir assurer une bonne performance de la pile PEMFC. L'eau produite à la cathode par la réaction électrochimique, diffuse à travers la membrane jusqu'à l'anode en humidifiant l'électrolyte et maintient donc une activité de l'eau assez importante au sein de la pile. Les gaz en traversant la pile ont en revanche un effet asséchant qui conduit à une diminution de la teneur en eau au sein de la cellule et à une baisse de la conductivité protonique dans la membrane et les électrodes. L'installation d'humidificateur de gaz est donc nécessaire.

### 1.2.4 Gestion des gaz réactifs

Cette partie s'occupe de réguler le débit, la pression et de conditionner l'hygrométrie des gaz réactifs.

#### 1.2.4.1 Gestion de l'air

Les piles PEMFC sont alimentées en air ambiant en général à la pression atmosphérique soit en utilisant des ventilateurs soit en utilisant des compresseurs. Les compresseurs sont communément utilisés pour des applications de transport, où des centaines de *kW* sont demandés. Pour ces types d'applications, l'aspiration naturelle n'est pas suffisante pour garantir le débit d'air nécessaire aux fortes demandes en courant et l'utilisation de compresseurs est donc primordiale. Les ventilateurs quant à eux ne sont utilisés qu'avec des piles ayant des pressions de fonctionnement proche de l'ambiante Mahjoubi et al.

(2019); Sasmito et al. (2012) et un design à cathode ouverte. Le flux d'air ( $F_{O_2,in}$ ), défini par l'équation 1.6, injecté dans la PEMFC est en général contrôlé par deux paramètres principaux : le courant ( $I$ ) et la stoechiométrie ( $St_c$ ).

$$F_{O_2,in} = \frac{I}{4F} St_c n_{cell} \quad (1.6)$$

Avec :

$n_{cell}$  Le nombre de cellules du stack

La stoechiométrie (oxygène/hydrogène) ( $St_{esp}$ ) est définie (Équation 1.7) comme la quantité de gaz injecté ( $n_{esp,in}$ ) par rapport à la quantité de gaz consommé ( $n_{esp,cons}$ ) lors de la réaction. Ce paramètre garantit la présence des espèces sur la surface active des électrodes. Une valeur faible de stoechiométrie en oxygène amène la pile dans des conditions d'appauvrissement de gaz (*Oxygen starvation*) et ensuite à la corrosion du support carbone Chen et al. (2019a). Une valeur élevée de la stoechiométrie d'oxygène implique une augmentation de la consommation électrique du compresseur et donc une perte de rendement du système pile.

$$St_{esp} = \frac{n_{esp,in}}{n_{esp,cons}} \quad (1.7)$$

La pression de l'air en entrée de la PEMFC doit normalement être de l'ordre de 1 à 2,5 *bar*. L'augmentation de cette pression représente une augmentation de la tension du stack et donc du rendement de celui-ci. Néanmoins, cette augmentation de la pression générée par le compresseur cause une consommation d'électricité importante. Un compromis entre la consommation énergétique et l'augmentation du rendement de la pile doit être considéré.

#### 1.2.4.2 Gestion de l'hydrogène

Dans cette partie deux tâches sont essentielles : l'alimentation en hydrogène du compartiment anodique de la pile et la purge de l'azote et de l'eau provenant de la cathode. Le flux d'hydrogène en entrée de la pile ( $F_{H_2,in}$ ) est défini de manière similaire à celui de l'oxygène (Équation 1.8) et dépend aussi du courant ( $I$ ) et de la stoechiométrie ( $St_a$ ). En revanche, les spécificités de l'hydrogène font que le design de l'alimentation anodique et de ses auxiliaires sont différents. D'abord, l'hydrogène est souvent stocké sous forme de gaz comprimé dans un réservoir entre 350 et 700 *bar*. Dans ces conditions, un compresseur n'est pas utile au contraire de l'installation de détendeurs pour réduire la pression et contrôler le flux d'hydrogène.

$$F_{H_2,in} = \frac{I}{2F} St_a n_{cell} \quad (1.8)$$

Afin d'éliminer l'eau et l'azote s'accumulant dans le compartiment anodique, un cer-



tain nombre d'actionneurs (détendeurs, pompes, vannes de purge,...) sont nécessaires à l'implémentation de stratégies de purge. Deux stratégies sont souvent utilisées : le mode *dead-end* et le mode recirculant. La première, commercialisée par exemple par Ballard dans ses systèmes portables Chesalkin et al. (2021), consiste à alimenter la pile avec une stoechiométrie de 1 en hydrogène (tout l'hydrogène injecté est consommé par la pile). Une purge est alors réalisée régulièrement pour évacuer l'azote et l'eau piégé à la sortie anodique. Le second mode consiste à faire recirculer l'hydrogène non consommé de la sortie de la pile vers l'entrée ce qui présente l'avantage de travailler sous de plus fortes stoechiométries. Pour ce faire différents auxiliaires sont utilisés comme des pompes des injecteurs ou des éjecteurs. Une purge périodique est néanmoins réalisée pour évacuer les produits non désirés. Ce mode de fonctionnement présente l'avantage d'obtenir des conditions de fonctionnement stables au sein de la pile et de limiter les pertes en hydrogène lors des phases de purges. En revanche il induit soit une consommation énergétique supplémentaire (pompe, injecteur, etc.) soit une limitation de la gamme de fonctionnement (éjecteur) et est souvent associé à une plus forte complexité du système.

## 1.3 Applications

Actuellement, il existe différents types de piles à combustible classés en fonction des matériaux, de la température de fonctionnement ( $T_{op}$ ), du rendement ( $\eta_{eff}$ ), de la gamme de puissance et des applications. Un résumé de cette classification est présenté dans le Tableau 1.1. Dans ce travail, nous ne considérons que les piles à combustible à basse température (ou LT pour *Low Temperature*) de type *Proton Exchange Membrane* ou PEM, qui représentent la plupart des piles à combustible installée dans le monde. Les systèmes PEMFC commencent à être utilisés à la fois pour des applications stationnaires et pour des applications de type transport. En 2020 environ 80 000 systèmes piles à combustibles dont 55 000 systèmes PEMFC ont été déployés à travers le monde, essentiellement en Asie Hart et al. (2020) (Figure 7). Parmi ces systèmes, la majeure partie est déployée pour des applications stationnaires de faibles puissances répondant aux besoins du secteur résidentiel. En parallèle de ce déploiement dans le domaine stationnaires, un certain nombre de fabricant de système pile à combustible, de constructeur automobile ou d'acteur de la mobilité, notamment de fortes puissances, s'intéresse aussi aux usages possibles de l'hydrogène (Figure 8).

### 1.3.1 Applications stationnaires

Dans les applications stationnaires, le programme Japonais ENE-Farm a par exemple conduit à l'installation de plus de 300 000 systèmes de micro cogénération CHP (*Combined Heat and Power*) allant jusqu'à 1 kW. Le projet Ene.field (2012-2017) a permis la mise en

Tableau 1.1 – Les différents types de piles à combustible : PEMFC (Pile à combustible à membrane échangeuse de protons) - AFC (Pile à combustible alcaline) - DMFC (Pile à combustible à méthanol direct) - PAFC (Pile à combustible à acide phosphorique) - MCFC (Pile à combustible à carbonate fondu) - SOFC (Pile à combustible à oxyde solide)

Types de pile	Électrolyte	$T_{op}$ (°C)	$\eta_{eff}$ (%)	Gamme de puissance (W)	Applications
PEMFC	Nafion	80	50	1-500k	Mobilité, CHP, APU
AFC	Alcalin	23-90	60	10-200k	Militaire, sous-marine, spatiale
DMFC	Nafion	90-120	50	100m-10k	APU, portables, gadgets
PAFC	Acide phosphorique	180	40	50k-1M	Production électrique distribuée
MCFC	Carbonate fondu	550-700	55	1k-1M	APU, production d'électricité
SOFC	Céramique	700-1000	55	5k-3M	Production électrique, bâtiment, CHP

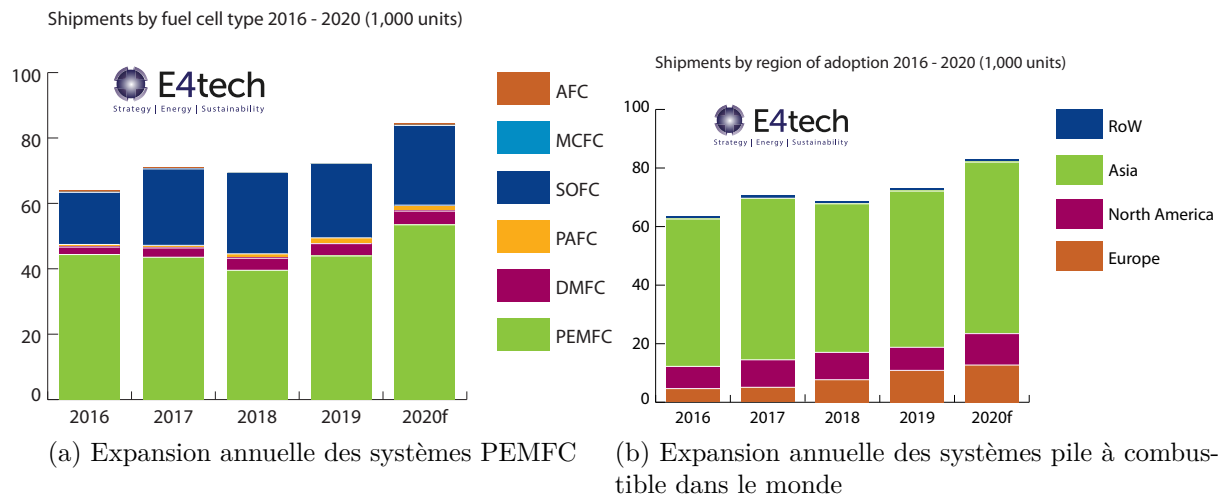


Figure 7 – Évolution annuelle du marché des systèmes pile à combustible dans le monde Hart et al. (2020)

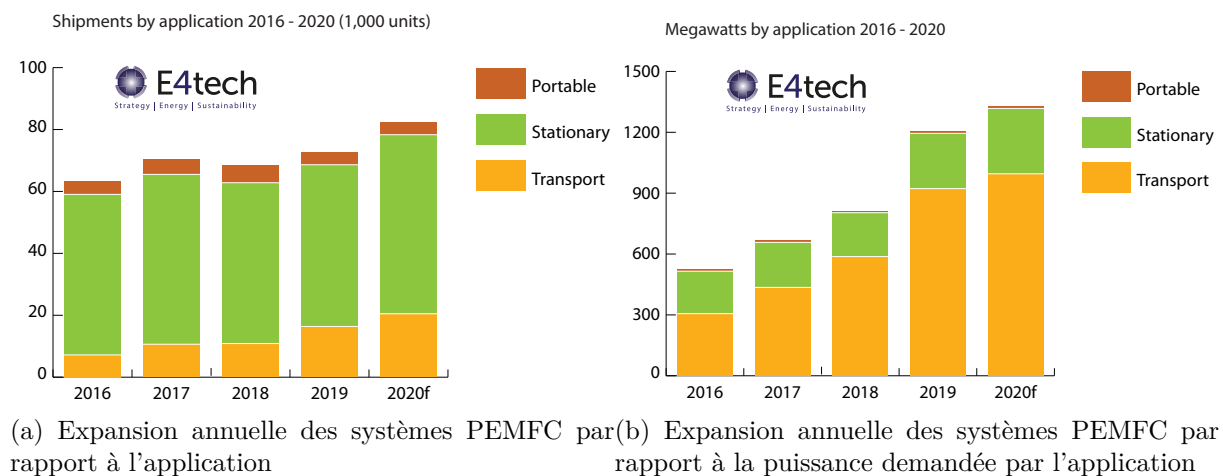


Figure 8 – Expansion annuelle des systèmes PEMFC par rapport à la puissance demandée par l'application Hart et al. (2020)

place de 1000 unités de micro CHP dans 10 pays européens. La compagnie *Toshiba Energy Systems and Solutions*, encore leader dans le marché d'applications CHP, a déjà déployée sa version H2REX (Figure 9a) dans 120 sites différents au Japon ; principalement pour l'alimentation des magasins, d'hôtels et des supermarchés. Toyota aussi intéressé par ce marché continue ses travaux dans l'installation et le test de systèmes stationnaires de 50 kW (Figure 9b) à Shunan. Parallèlement, Panasonic poursuit ses travaux dans la mise en place d'un système PEM de 5 kW à Tokyo. Ces projets ont principalement permis un développement industriel des installations à base de pile PEM et donc une réduction des coûts du système.



(a) Système de micro cogénération CHP H2REx  
Toshiba Hart et al. (2020)



(b) Système stationnaire 50kW - Toyota  
(Source : toyota.com)

Figure 9 – Applications stationnaires

### 1.3.2 Applications de transport

Dans le domaine de la mobilité, au départ, la demande des systèmes PEMFC était focalisée sur des marchés de niche, principalement des chariots élévateurs. Plug Power annonce ainsi avoir fourni, depuis sa création, plus de 10 000 systèmes pour des chariots élévateurs et des engins de levage. On estime aussi à 30 000 le nombre de véhicules légers ou lourds (bus, camions, trains, bateaux) en circulation dans le monde en 2021. Après presque 20 ans de développement et de tests, le bus électrique PEMFC (FCEB) est finalement en passe de se démocratiser (Figure 10a). En Europe près de 115 FCEB sont déjà en service et 350 bus sont prévus pour cette année 2021. En Asie, principalement en Chine, 3600 FCEB circulent en ce moment et en ne considérant seulement que la production de Foton, 600 véhicules ont été livrés en 2020. Le train est un marché en pleine croissance, deux trains Alstom roulent déjà en Allemagne et plus de 64 ont été commandés. En France, la SNCF mets à disposition (TER) le train hybride pile à combustible Regiolis de Alstom avec une

autonomie maximale de 600 km (Figure 10b). Ce train roule dans les régions de Auvergne-Rhône Alpes, Bourgogne Franche Comté, Occitanie et Grand Est. La compagnie française prévoit de supprimer la totalité de sa flotte de trains diesel d'ici 2035. Le camion est aussi un autre secteur de la mobilité hydrogène en train de croître. La compagnie Hyundai Motor a livré plus de 40 unités aux entreprises de logistique et de transport installées en Suisse de sa version appelée Xcient (Figure 10c). Ces camions équipés de deux stack NEXO de 95 kW possèdent une autonomie de 400km. Cette compagnie coréenne s'appuie sur cette expérience pour définir un objectif de vente de 110 000 camions à hydrogène d'ici 2025. D'autres constructeurs comme Volvo, Daimler, Toyota et Hino ont déjà signé des alliances stratégiques pour la production et la commercialisation des camions PEMFC.

Dans le marché maritime, Toyota a aussi développé des systèmes piles dont un se trouve installé dans le système énergétique du catamaran Energy Observer. Energy Observer présenté dans la Figure 10e est un laboratoire flottant propulsé à l'hydrogène et aux énergies renouvelables et à la mission de tester son système énergétique sous des conditions extrêmes de navigation maritimes. Le CEA Liten a participé au projet comme architecte énergétique de ce navire laboratoire. Au Danemark, le centre Ballard de Hobro a présenté son premier module industriel pour la propulsion des bateaux en 2020. Ce module intègre un stack PEMFC de 200 kW avec une durée de vie de plus de 30 000h. En Norvège, le premier ferry au monde à l'hydrogène liquide a été livré en juillet 2021 par l'opérateur norvégien Norled et par la société LMG Marin. Le ferry MH Hydra mesure 82,4m de long, il peut accueillir 300 passagers et jusqu'à 80 voitures. Il est équipé de deux piles PEM de 200kW et d'un générateur de 440kW. Aujourd'hui, 6 navires se trouvent déjà en marche dont 2 en France : l'Hynova 40 (yacht) et le Navibus de Nantes. Les autres navires en fonctionnement portent les noms de Sea Change, Hydroville et Hydrobingo. La filiale EODev d'Energy Observer poursuit aussi d'autres projets comme la mise à disposition de navettes à l'occasion des Jeux Olympiques de Paris 2024. Le secteur aéronautique est moins avancé sur le sujet, cependant, quelques projets ont été déjà dévoilés en 2020 par le constructeur d'avions de ligne, d'avions militaires et d'hélicoptères Airbus. En novembre 2020, cette compagnie a par exemple présenté ses trois projets : le Turbofan, similaire à un A320, le Turboprop, semblable à un ATR et le Blended-Wing Body, alimentés par de l'hydrogène (Figure 10f). L'objectif de l'entreprise est de proposer son premier prototype fonctionnel sur le marché dès 2035.

Concernant le marché des véhicules légers, plus de 8000 unités ont été vendues dans toute la planète en 2020. Parmi ces ventes, la plupart correspondent à la Nexo de Hyundai, cependant, la nouvelle berline Mirai de Toyota (Figure 10d) présentée en Décembre 2020 mets un peu la pression sur le constructeur coréen. Cette nouvelle Mirai, semblable à une voiture Mustang, dispose d'un stack de 128 kW quand l'ancienne version avait un stack de 114 kW. Les améliorations de chaque composant du système ont permis de diminuer la masse et le volume de celui-ci tout en permettant l'augmentation de la quantité d'hydro-

gène embarquée. La compagnie japonaise prévoit d'augmenter sa capacité de production à 30 000 unités par an. Après une longue période d'inactivité, le groupe PSA se lance de nouveau dans le marché cette année avec ses modèles de vans : Le Peugeot Expert, le Citroën Jumpy et l'Opel Vivaro équipés des systèmes PEMFC fournis par Symbio. D'autres fabricants, comme H2X, prévoient participer au déploiement des véhicules PEMFC, avec une version hybride pile à combustible de 60kW et un système de stockage composé par des super-condensateurs. La start-up française a pour objectif de lancer sa version d'automobile nommée Snowy SUV en Australie en 2022. Des voitures de course sont aussi attendues, notamment dans le programme MissionH24 qui est soutenu par les constructeurs Michelin et Symbio. Une catégorie véhicule Hydrogène devrait voir le jour en 2025 au 24 heures du Mans. L'idée principale de cette initiative est de tester la faisabilité et de promouvoir l'usage d'hydrogène dans la mobilité.

## 1.4 Avantages et Contraintes

La pile à combustible de type PEM suscite beaucoup d'intérêt dans le secteur scientifique, industriel et militaire. Cela est dû essentiellement à ses bonnes caractéristiques énergétiques, comme présenté sur le diagramme de Ragone de la Figure 11. Ce diagramme réalise une synthèse comparative des différentes technologies de stockage d'énergie en tenant en compte de la densité massique d'énergie (en ordonnée) et de la densité massique de puissance (en abscisse). Cette synthèse permet la sélection du système qui peut être utilisé pour participer à la traction d'une automobile. D'après le diagramme, le choix de la PEMFC pour le transport est dû principalement au fait de sa haute densité d'énergie. La densité de puissance est son tendon d'Achille mais ce point faible est compensé par une autonomie supérieure à celle des batteries. D'ailleurs, la vitesse de recharge, le statut de système zéro émission, la basse température de fonctionnement et l'absence de bruit pendant celui-ci confèrent un avantage concurrentiel aux systèmes PEMFC par rapport aux batteries.

Si les systèmes piles à combustible possèdent un certain nombre d'avantages indéniables pour une utilisation dans la mobilité décarbonnée, le déploiement à grande échelle est freiné par deux verrous majeurs. Premièrement le coût du système est encore relativement élevé et doit être réduit de manière significative. Deuxièmement sa durabilité et sa fiabilité en conditions réelles d'usage doivent être significativement augmentées afin de pouvoir concurrencer les systèmes basés sur une motorisation thermique.

### 1.4.1 Coût du système PEMFC

Le coût du système et du stack PEMFC est considéré comme le premier frein au déploiement massif de la technologie. Si l'industrialisation et l'automatisation des procédés



(a) Bus électrique PEMFC - West Midlands Hart et al. (2020)



(b) Train PEMFC (Regiolis) - Alstom (Source : alstom.com)



(c) Camion PEMFC (Xcient) - Hyundai Motors Hart et al. (2020)



(d) Vehicule PEMFC (Mirai) - Toyota (Source : toyota.fr)



(e) Catamaran - Energy Observer (Source : liten.cea.fr)



(f) Projets d'avion hydrogène - Airbus (Source : airbus.com)

Figure 10 – Applications de transport

de fabrication devraient permettre une baisse significative des coûts, un effort particulier devra être fait pour limiter l'usage aux matériaux et aux processus les plus pénalisant économiquement. Une étude menée par le département de l'énergie Américain (DOE) Thompson et al. (2018) estime que le coût actuel d'un stack PEMFC, projeté sur une production de 500 000 unités/an, est d'environ 40 US\$/kW (Figure 12) alors qu'un prix d'environ 30 US\$/kW serait nécessaire pour réellement concurrencer les systèmes à combustion interne. Si la répartition du coût, composant par composant, dépend significativement du volume de production, les deux parties du stack considérées comme les plus

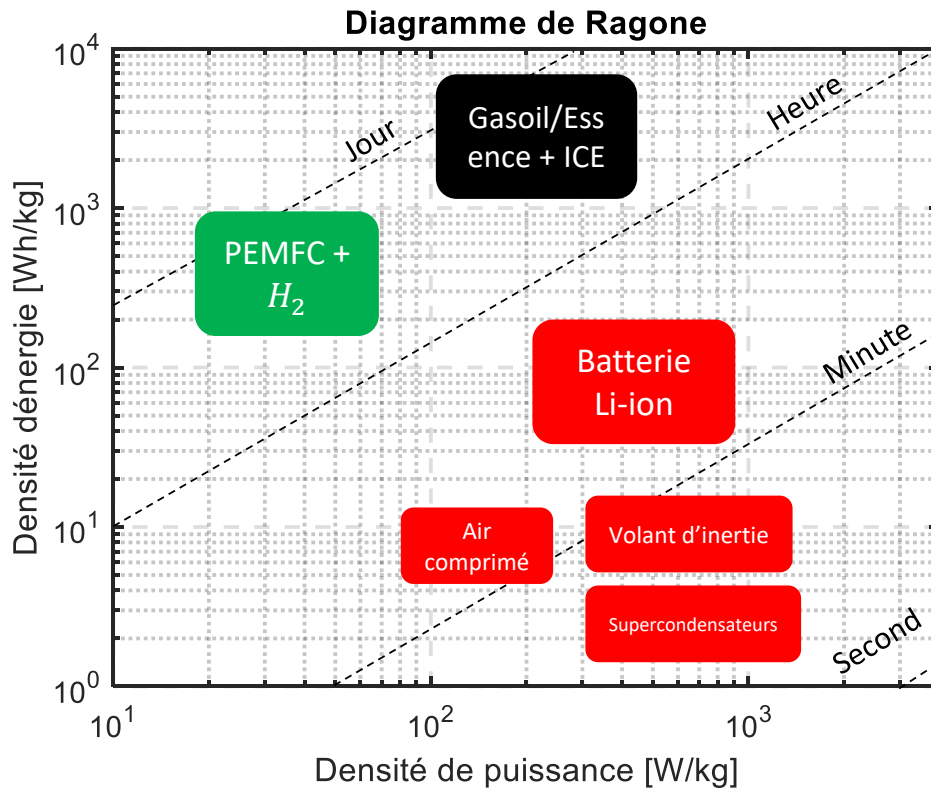


Figure 11 – Diagramme de Ragone de différents systèmes de conversion/stockage d'énergie utilisés pour la traction d'une automobile Ragone (2015)

coûteuses sont toujours les électrodes et les plaques bipolaires Thompson et al. (2018); Pollet et al. (2019); Ogungbemi et al. (2021). Ainsi pour le DOE, toujours sur les mêmes bases de production que précédemment, 41% et 28% du prix total proviennent des électrodes et des plaques bipolaires. La GDL et la membrane n'étant responsables que de 6% et 9 % du coût. Une conclusion semblable a été trouvée dans une autre étude portant sur la fabrication d'une pile PEM de 80kW où 51% du coût total correspondait aux électrodes Ogungbemi et al. (2021). Si des travaux visant à diminuer l'impact économiques associé aux plaques bipolaires sont en cours dans le monde, une attention toute particulière est portée à la diminution du prix des électrodes en travaillant à la réduction de la quantité de catalyseurs platinoïdes au sein des stack. Les travaux actuels cherchent ainsi à réduire la quantité de platine déposée sur les électrodes, notamment à la cathode, de 0.4g/kW à 0.05g/kW en 2030 Satyapal (2020).

### 1.4.2 Durabilité

La durabilité des système PEMFC en conditions réelles d'usage est le second verrou qui limite leurs déploiements massifs. Cette problématique est particulièrement importante pour des applications transports où la pile à combustible est soumise à des sollicitations électriques, fluidiques et thermiques très importantes. Ainsi, alors que dans des cycles

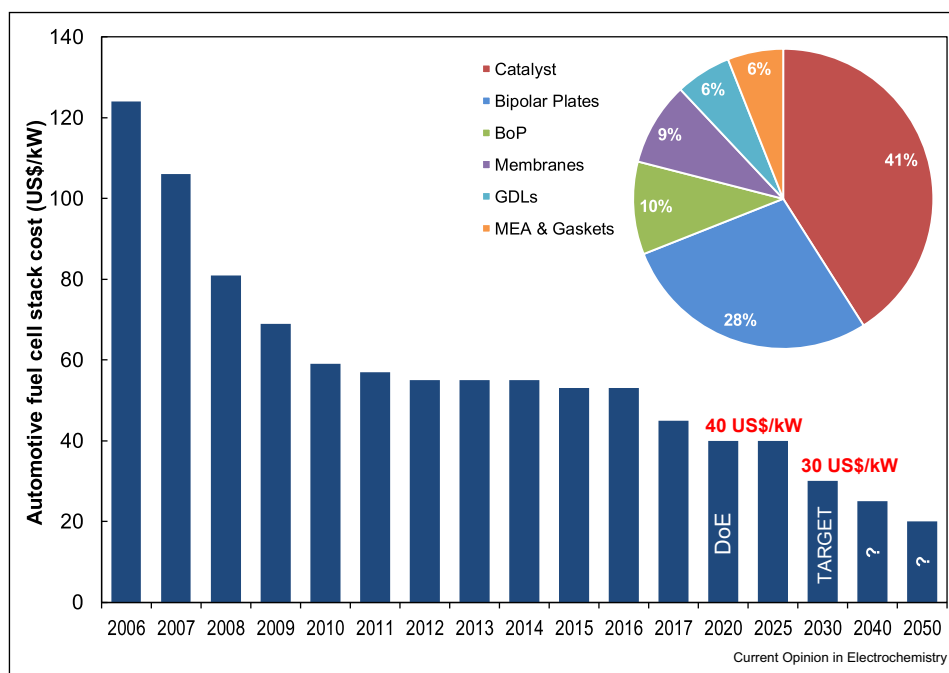


Figure 12 – Évolution du coût du stack et de ses composants sur une base de fabrication de 500 000 unités/an Pollet et al. (2019)

stationnaires, la durée d'un système PEMFC se situe ainsi entre 60 000 et 80 000h Jouin et al. (2014) celle obtenue dans des profils d'usage plus dynamiques (profils automobile) n'est que de 4000h approximativement. Le DoE Satyapal (2020) estime qu'une durée de vie entre 5000 et 8000 heures devrait être atteinte pour rendre le système compétitif avec les solutions déployées actuellement. L'augmentation de la durabilité des système PEMFC en conditions réelles d'usage est donc essentiel aux déploiements massifs de la technologie en particulier pour des applications transports où la pile à combustible est soumise à des sollicitations électriques, fluide et thermique très importantes. Cette thèse se focalise sur la problématique de durabilité sous des cycles de charge variable de type automobile.

## 1.5 Mécanismes de dégradation des PEMFC en condition opératoires de type transport

Les causes de détérioration d'un système pile à combustible de type PEM sont multiples et peuvent essentiellement se classer entre mécanismes de dégradation réversible et non-réversible. Afin d'augmenter la durabilité des piles à combustible en condition réelles d'usage, il est nécessaire de comprendre quels sont les mécanismes responsables de ces dégradations et quels sont les liens entre conditions opératoires, à une échelle globale ou locale, et les phénomènes de vieillissement.



### 1.5.1 Profil de charge variable de type automobile

Un profil de charge variable de type automobile (Figure 13) est caractérisé par 4 phases opératoires : un démarrage, un arrêt, des périodes de fortes demandes de courant instantané et des périodes d'inactivité, par exemple, dans les moments où la voiture doit s'arrêter à cause d'un feu rouge.

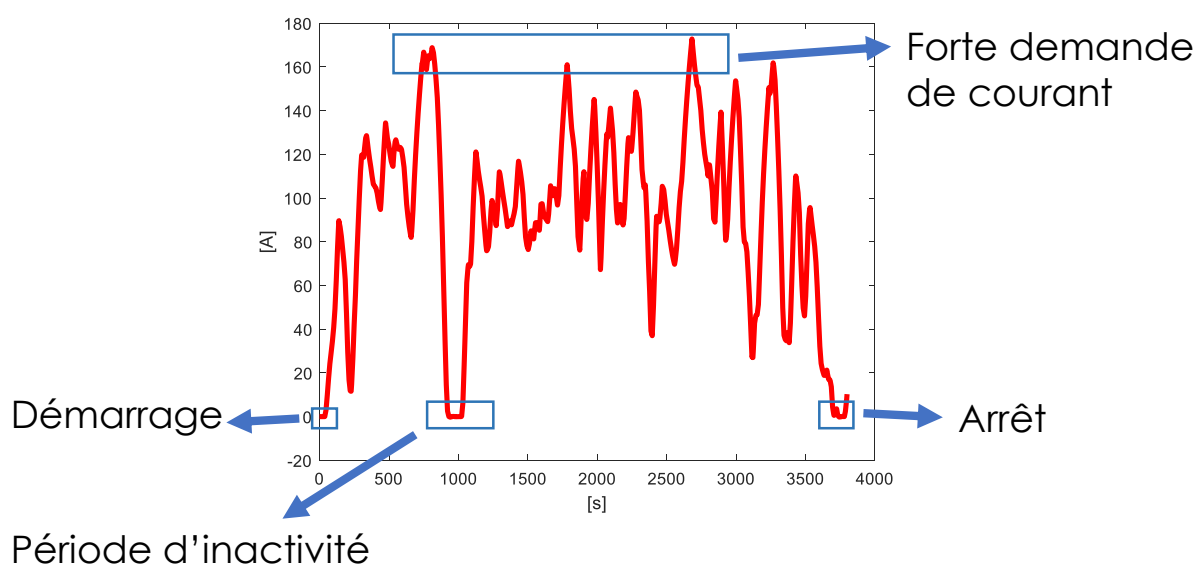


Figure 13 – Profil de charge de type automobile Jacome et al. (2020b)

### 1.5.2 Analyse des mécanismes de dégradation en fonction des phases opératoires d'un système réel

La répétition de démarrages et d'arrêts peut provoquer des potentiels très élevés causant des dégradations du support carbone (C) du catalyseur. Cette dégradation de type irréversible se produit essentiellement en présence d'une atmosphère  $H_2-O_2$  à l'anode induite par des arrêts du système pour de longues durées. Dans ces conditions, l'hydrogène introduit côté anode durant un redémarrage ne peut pas occuper toute la surface théoriquement disponible, du fait de la présence d'oxygène résiduel et seule une partie de la cellule fonctionne correctement en générateur alors que le reste se comporte en récepteur ce qui conduit à une augmentation de la tension cathodique à des valeurs très élevées. De plus, lorsque le stack est démarré le potentiel cathodique augmente naturellement pour atteindre des valeurs élevées, au dessus de 0,95 V. Cette situation déclenche donc une corrosion du support carboné Zhang et al. (2018); Randrianarizafy et al. (2020). Les cycles de repos ou simplement d'inactivité peuvent aussi affecter la durabilité du stack. Par exemple, quand l'automobile s'arrête à cause d'un feu rouge, la pile ne doit plus fournir que la puissance demandée par les auxiliaires. Dans ce cas, la demande du courant est faible et donc la pile se trouve à des potentiels proches de l'OCV. Ces conditions d'OCV

peuvent induire des phénomènes de dégradation de type corrosion du support carboné et dissolution des particules du platine (Pt) à la cathode. Les particules diffusent dans la membrane à travers un mécanisme de type ionique. Les particules se déposent dans la membrane en créant une bande de Platine. Les conditions à hauts potentiel impliquent aussi la formation de radicaux hydroxyle aux alentours de cette bande. Ces radicaux peuvent attaquer les chaînes principales et terminales du polymère et provoquer sa décomposition. Cette dégradation de la membrane augmente continûment le phénomène de crossover de gaz et cause une chute de tension de la pile Jouin (2015); Chandesris et al. (2017).

Les fortes demandes de puissance transitoires affectent aussi la durabilité du système. Dans ces conditions, la dynamique du système peut ne pas être suffisante pour permettre l'alimentation en gaz réactifs et le stack peut se retrouver dans des conditions analogues à celles rencontrées dans une phase de démarrage Chen et al. (2019a). Ce phénomène cause comme précédemment une corrosion du support carboné ainsi qu'une diminution de la surface active électrochimique de catalyseur, qui correspond à la surface développée par les particules de Pt ou ECSA (Electro-Chemical Surface Active). Cette surface active est fortement liée au performance et à la durabilité de la pile Liu et al. (2020).

Les températures locales élevées causées par des pics de courant peuvent provoquer des points chauds sur la surface de la membrane. Ces points chauds peuvent mener à l'apparition de trous dans la membrane. De plus, cette condition d'opération défavorable peut aussi provoquer l'agglomération des particules de Pt et une diminution de l'ECSA. Des cycles à haut potentiel et de fonctionnement à basse humidité relative amènent à la corrosion des électrodes Pt/C ainsi qu'à la dégradation de la GDL Zhang et al. (2017a).

Dans des applications automobiles, les cycles d'humidité et thermique sont imposés par les cycles de charge variable. Les sous-systèmes de gestion d'eau et thermique jouent un rôle indispensable sur le maintien de la température et de l'humidité relative dans les plages de fonctionnement nominales de la pile à combustible. Si ce n'est pas le cas, cela conduit à une dégradation accélérée. En conséquence, si la température de fonctionnement augmente au-delà de la plage nominale (en-dessus de 80°C), le système présentera une réduction de ses performances et une possible détérioration de ses composants. Au niveau des performances, une température de fonctionnement inadaptée va conduire à une réduction de sa réponse dynamique et une augmentation de son temps de démarrage Aricò et al. (2008). En ce qui concerne la détérioration de composants, l'épaisseur de la membrane diminue ainsi que la taille des particules de Pt Hartnig and Schmidt (2011); de Bruijn et al. (2008). La PEMFC est aussi fortement impactée s'il existe une gestion d'eau inadéquate, dans ce cas, on aura des performances réduites du fait des conditions de noyage ou d'assèchement. La condition de noyage, qui est causée principalement par une mauvaise stratégie de purge, peut bloquer les pores de la GDL. Les gaz réactifs restent alors bloqués dans les plaques bipolaires et ne peuvent arriver à la zone catalytique ce

qui revient à une diminution de la surface active se réduit et donc de la performance du système. De plus, l'excès d'eau accélère la corrosion des électrodes, la formation de trous dans la membrane et le blocage des pores de la GDL Hou et al. (2016), Yousfi-Steiner et al. (2008). Une condition d'assèchement est essentiellement liée à une humidification insuffisante, une évaporation d'eau et au phénomène d'électrosmose Ge and Wang (2007). Cette mauvaise situation affecte le comportement normal de la pile en réduisant la conductivité protonique au travers de la membrane. De plus, certains résultats expérimentaux montrent qu'une membrane déshydratée facilite sa fracture avec l'apparition des trous Chandesris et al. (2017). Un résumé des effets principaux de cycles automobiles sur la PEMFC est rassemblé dans le tableau 1.2. Il montre clairement que les composants qui se dégradent le plus lors de l'application de profils de charge variable sont les électrodes. Ce manuscrit s'intéresse donc particulièrement au suivi de la détérioration du catalyseur.

### **1.5.2.1 Formes de dégradation réversibles**

En théorie, les formes de détérioration réversible peuvent être contrôlées ou même supprimées en modifiant les conditions opératoires du système. Néanmoins, le défi principal consiste à diagnostiquer la défaillance pour modifier ces mauvaises conditions de la pile à temps, autrement dit avant que ces phénomènes réversibles conduisent à des dégradations de type irréversible.

#### — **Oxydation du platine**

L'oxydation du platine joue un rôle important pour la dégradation du catalyseur car elle impacte fortement le mécanisme de dissolution du Pt. Cette dégradation réversible apparaît quand le système PEMFC fait face à des cycles à haut potentiel, c'est à dire, à des valeurs de tension en-dessus de 1V. L'oxydation des particules de platine est aussi favorisée par des valeurs d'humidités relatives élevées. Étant donné que l'oxydation du Pt est une réaction réversible, le platine en question devrait être pourvoir être réduit en fonctionnement. Néanmoins, ce type de détérioration peut potentiellement déclencher une forme de dégradation permanente en particulier en facilitant les phénomènes de dissolution du Pt Jahnke et al. (2019).

### **1.5.2.2 Formes de dégradation non-réversibles**

Les mécanismes de dégradation de type non-réversible sont liés à des phénomènes physico-chimiques qui contribuent à la détérioration permanente et irréparable des composants de la pile. Ces phénomènes se produisent généralement lorsque le système est soumis à des profils de charge très dynamiques et donc lorsque la pile est amenée à travailler dans des conditions opératoires hors des conditions nominales.

#### — **Dissolution du platine**

La dissolution directe de platine (Pt) représente un mécanisme de détérioration

assez fréquent parmi les formes de dégradation des piles à combustible utilisées dans l'automobile. Cette dissolution conduit à une perte de la surface active (ECSA). Le taux de dissolution augmente proportionnellement au potentiel local, pour des valeurs entre 0,65V et 1,1V Shao et al. (2007). En plus des effets causés par les forts potentiels ou par les conditions de fonctionnement à des tensions proches de l'OCV, cette détérioration est aussi aggravée par des cyclages importants en température. Dans la littérature, le phénomène de maturation d'Ostwald est souvent présenté comme le mécanisme conduisant à la disparition de la surface active du catalyseur. Il consiste simplement à la dissolution des plus petites particules de Pt et à la redéposition du Pt sur les plus grosses. Néanmoins, après quelques dizaines d'heures ce phénomène présente le même comportement que la dissolution classique de Pt Ahluwalia et al. (2014).

— **Corrosion du support carbone**

La corrosion du carbone se produit généralement lors des arrêts/démarrages, c'est-à-dire, à des potentiels élevés (au-dessus de 0,9V). Ce type de dégradation peut aussi se produire en présence de valeurs de température élevées ( $>80^{\circ}\text{C}$ ) Borup et al. (2020). Dans cette condition, le support de carbone se corrode, la structure physique des électrodes se désintègre et les nano-particules de Pt s'agrègent en de plus grandes particules ce qui conduit à la diminution de la surface active Hu et al. (2021).

— **Dégradation physico-chimique de la membrane**

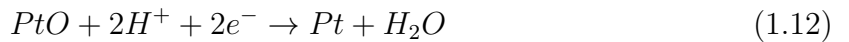
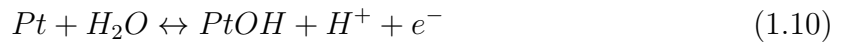
Les pertes de conductivité protonique de la membrane sont essentiellement causées par des valeurs de température élevées au-dessus de  $80^{\circ}\text{C}$  et les valeurs faibles de l'humidité relative en dessous de 50%. Ces pertes sont aussi favorisées par la présence de contaminants provenant des impuretés de l'air, des humidificateurs ou même de la corrosion des composants produisant des ions métalliques  $Fe^{2+}$  ou  $Cu^{2+}$  Huang et al. (2006). Cette dégradation chimique déclenche une dégradation des propriétés mécaniques de la membrane via la formation de radicaux (hydroxyles et hydroperoxiles) à partir des ions métalliques.

— **Dégradation de la couche de diffusion (GDL)**

La dégradation de la couche de diffusion est un paramètre qui impacte aussi la durée de vie de la pile. Ce composant peut perdre sa structure physique à cause de la corrosion du carbone exacerbée par les profils de charge à haut potentiel et par des valeurs élevées de température Zhang et al. (2017b). Les GDL, communément composés de carbone sont donc sensibles à ce mécanisme de dégradation. La corrosion du carbone provoque une perte de performance à cause de la modification de la morphologie des pores de la couche de diffusion Zheng et al. (2020).

## 1.6 Mécanismes de dégradation retenus

Ce travail considère la détérioration de la surface active de l'électrode (ECSA) comme la source principale de dégradation d'un système pile à combustible sous des profils variables d'usage de type automobile. Pour modéliser cette dégradation, deux phénomènes sont considérés : un processus de type irréversible et un autre de type réversible. Le premier est la dissolution directe des particules de platine et le deuxième l'oxydation de surface de ces particules. Une électrode conventionnelle pile PEMFC repose généralement sur l'utilisation de particules de platine. Elles sont dissoutes lorsque le système est sollicité par des fortes demandes du courant Jacome et al. (2020a). Cette détérioration affecte la performance et la durée de vie du système principalement parce que les pertes de concentration ainsi que celles d'activation sont augmentées Jomori et al. (2012). L'oxydation du platine apparaît sous des valeurs de tension élevées, semblables aux conditions d'OCV, qui sont présentes durant les phases de repos ou d'arrêt du véhicule Jahnke et al. (2019); Jacome et al. (2020b). La dissolution directe du platine est modélisée par l'équation 1.9 et l'oxydation peut se modéliser en 4 étapes : une première étape considère une dégradation réversible ( $r_1$ ) (Équation 1.10), une deuxième étape est une oxydation de type irréversible ( $r_2$ ) (Équation 1.11), une troisième étape, une dégradation de type irréversible ( $r_3$ ) (Équation 1.12) et une dernière étape consiste en une adsorption irréversible d'oxygène ( $r_4$ ) (1.13). Il est à noter que la dernière réaction n'est pas toujours prise en compte, en particulier dans les travaux de Jahnke et al. (2019). Cependant, dans des conditions opératoires réelles, la présence d'oxygène doit modifier l'équilibre d'oxydo-réduction à la surface des particules catalytiques.



## 1.7 Problématique de la thèse

Ce chapitre a montré qu'il existe un certain nombre de verrous reste à lever pour permettre l'utilisation des systèmes piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) en particulier dans le domaine automobile. Parmi ceux-ci, la durabilité en conditions réelles d'usage reste une problématique à adresser, soit en augmentant la robustesse des composants du système pile, soit en développant des outils permettant de limiter les phénomènes dégradants et de les anticiper par un contrôle optimal. Cette thèse se focalise sur la deuxième solution. Parmi les phénomènes dégradants, la dégradation du catalyseur (élément le plus coûteux dans le stack) et donc la diminution de la surface active au cours du temps reste commun à la plupart de modes opératoires rencontrés dans des applications de types transports. Il est donc intéressant de pouvoir la suivre en temps réel de la manière la plus précise possible. Ce suivi servira d'indicateur de santé de la pile dans cette étude. Ces variables indicatrices de santé pourraient être suivies à partir de capteurs réels. Cependant, le suivi de ce type de mécanisme de dégradation par des méthodes de mesure intrusives pourrait accélérer fortement la détérioration du système PEMFC. Des méthodes non-intrusives et moins coûteuses, comme par exemple un observateur d'état, devraient donc être envisagées. Nous considérons que le suivi de ces paramètres de santé en temps réel, en utilisant une méthode de pronostic pourraient apporter des informations précieuses afin de pouvoir anticiper les défaillances de la pile et donc d'augmenter sa durée de vie.

L'objectif des travaux présentés dans ce manuscrit est le développement d'outils de prédiction de l'état de vieillissement de piles à combustible à membrane échangeuse de protons. La Figure 14 montre les étapes à suivre pour arriver à cette prédiction sous des profils d'usage réels de type automobile. Une première étape a déjà été réalisée dans ce chapitre 1 et a permis l'identification et la sélection des mécanismes de dégradation ayant le plus d'intérêt pour prédire de manière efficace la durée de vie d'un système pile. Une deuxième étape consistera à sélectionner la méthodologie la plus pertinente pour développer un outil de prédiction viable dans des conditions de fonctionnement non stationnaires (chapitre 2). Une troisième étape fera l'objet du chapitre 3 et concernera la conception et la mise en place de la méthode de pronostic. Enfin, dans le chapitre 4 la validation de la méthode à l'aide de mesures réelles obtenues sur des stacks sera présentée.



Figure 14 – Étapes à suivre dans ce travail de thèse

Tableau 1.2 – Résumé des effets des modes de fonctionnement d’un véhicule sur la pile PEMFC Jacome et al. (2020b)

Cycle	Caractéristique	Type de dégradation	Composant de la PEMFC	Référence
Démarrage / arrêt	Potentiel élevé ou OCV	Corrosion du carbone, Dissolution du Pt	Électrodes	Jung (2018); Shimoi et al. (2009) Zhao and Li (2019); Zhang et al. (2018) Randrianarizafy et al. (2020)
Période d'inactivité	Potentiel élevé ou OCV	Dissolution de particules de Pt Déposition de particules de Pt sur la membrane	Électrodes et membrane	Chandresis et al. (2017); Jouin (2015) Zhang et al. (2013)
Variations rapides de charge	Courant élevé et température élevée	Corrosion du carbone, perte d'ECSA Déformation de la GDL	Électrodes et GDL	Liu et al. (2020); Zhao and Li (2019) Shen (2017)
Demande élevée en courant	Courant élevé et température élevée	Formation de trous dans la membrane Agglomération de particules de Pt	Électrodes et membrane	Zhang et al. (2017a); Borup et al. (2007)
Thermique	Température élevée et humidité relative basse Température basse et humidité relative élevée	Perte de conductivité protonique, fracture de la membrane Blocage des pores de la GDL, perte d'ECSA Corrosion des électrodes	Membrane GDL, Électrodes, membrane	Chandresis et al. (2017); Holton and Stevenson (2013) Hou et al. (2016); Shen et al. (2020)



# Pronostic et gestion de l'état de santé de piles à combustible de type PEM

---

## Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Stratégie de gestion de l'état de santé pour des piles PEM</b>	<b>31</b>
<b>2.2</b>	<b>Introduction au pronostic</b>	<b>32</b>
2.2.1	Définition du pronostic	32
2.2.2	Processus du pronostic	33
2.2.3	Variables indicatrices de l'état de santé	33
<b>2.3</b>	<b>Méthodes de pronostic</b>	<b>34</b>
2.3.1	Méthode basée données	34
2.3.2	Méthode basée modèle	36
2.3.3	Méthode hybride	38
<b>2.4</b>	<b>Synthèse et méthode sélectionnée</b>	<b>40</b>

---

Dans ce chapitre la stratégie de gestion de l'état de santé pour les piles à combustible de type PEM (PEMFC) est présentée. Une étape importante de cette stratégie concerne le pronostic donc la définition et le processus de cette activité sont introduites. De plus, un état de l'art des méthodes de pronostic pour les PEMFC sous profils d'usage d'automobile est réalisé. Finalement, une synthèse de cette révision des techniques de pronostic est présentée ainsi que la méthode envisagée à mettre en place.

## 2.1 Stratégie de gestion de l'état de santé pour des piles PEM

Les activités de maintenance visent en général à garantir la sécurité, la fiabilité et la disponibilité durant toute la durée de vie des systèmes industriels Jouin (2015). Ces activités, traditionnellement centrées sur la correction (Corrective maintenance, CM) ont récemment évoluées vers la maintenance préventive (Preventive maintenance, PM). La stratégie PHM (Prognostic and Health Management) présente l'avantage, comparée aux stratégies précédentes, de positionner le système au point optimal entre coût de maintenance et coût liés aux défaillances Hu et al. (2019). Ce type de maintenance intelligente a la caractéristique de suivre le système en temps réel pour évaluer son état de santé actuel (diagnostic) grâce à différents capteurs et à prédire à quel moment le système tombera en panne (pronostic) si aucune correction n'est réalisée. L'ensemble des informations sert alors à élaborer des algorithmes de contrôle-commande afin de maintenir le système complet au point de fonctionnement optimal en termes de performances et de durée de vie. Pour ce faire, la stratégie PHM s'inspire de celle de la CBM (Condition based maintenance) Sethiya (2006); Ayo-Imoru and Cilliers (2018); Cachada et al. (2018) et propose les étapes suivantes basées sur trois axes : l'observation, l'analyse et la prise de décision (Figure 15).

**Observation :** Cette partie concerne la collecte et le traitement des données.

**Analyse :** La partie analyse porte sur la modélisation des formes de dégradation pour le développement d'un outil de diagnostic et de pronostic.

**Prise de décision :** Cette dernière étape se sert des informations collectées lors des étapes précédentes afin d'opérer le système de manière optimale.

Actuellement, la stratégie PHM est utilisée dans de nombreux secteurs tels que les centrales nucléaires, le pilotage des éoliennes, dans l'aéronautique, dans la gestion des transformateurs de puissance, des batteries Li-ion, des oléoducs, etc. Des compagnies comme General Electric (GE) trouvent aussi un grand intérêt financier à la mise en place de ce type de stratégie. Dans un de ses récents rapports Evans and Annunziata (2012), GE expose les bénéfices économiques obtenus par la mise en place de ce type de stratégie

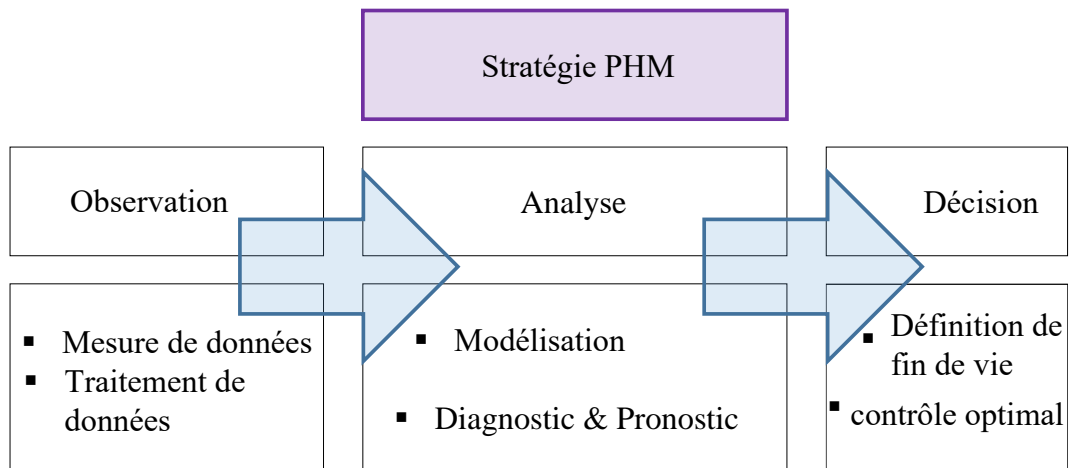


Figure 15 – Étapes de la stratégie PHM

dans le secteur du transport, de la santé, et pétrolier (oil/gas). Par exemple, dans celui du transport et de la santé, le seul fait d'arriver à 1% d'amélioration de l'efficacité de leurs procédés, aurait permis d'économiser entre 5 et 7 milliards de dollars. Étant donné que le PHM fait une analyse de données afin de diagnostiquer et prédire l'état de santé et la durée de vie restante du système et que les informations recueillies durant le processus sont employées pour décider d'une stratégie optimale de la maintenance, la mise en place d'une stratégie PHM à l'échelle d'un système pile à combustible pourrait avoir un énorme impact sur l'augmentation de sa durée de vie. Les travaux présentés ici vont se focaliser sur l'étape de pronostic.

## 2.2 Introduction au pronostic

### 2.2.1 Définition du pronostic

L'objectif du pronostic est de prédire l'état futur d'un système pour anticiper une panne potentielle au lieu d'attendre son apparition pour déclencher une maintenance. Différentes définitions du pronostic existent dans la littérature Sikorska et al. (2011) mais la plupart de ses définitions confondent la définition de diagnostic avec celle de pronostic Brotherton et al. (2002); Katipamula and Brambley (2005). Ce manuscrit prend comme référence la définition donnée par la norme IOS (*International Organization for Standardization*) 13381 ISO (2004) où le pronostic est défini de la manière suivante : le pronostic s'occupe de prédire la durée de fonctionnement avant l'apparition d'un mode défaillance du système. En effet, le pronostic est un processus dont le principal objectif est de prédire la durée de vie restante (*RUL Remaining Useful Life*) basée sur l'état actuel (diagnostic) du système avant que celui ne tombe en panne.

### 2.2.2 Processus du pronostic

Au-delà de la technique à mettre en place, le processus de pronostic est toujours divisé en deux phases : la phase d'apprentissage et celle de prédiction (Figure 16). Durant la phase d'apprentissage, le modèle de dégradation choisi apprend le comportement du système réel à partir des données mesurées. Le modèle sert à estimer l'état de santé (*State of Health* SoH) du système, ce qui représente concrètement l'opération de diagnostic. Dès que la phase d'apprentissage est finalisée, la phase de prédiction ( $tp$ ) peut démarrer et le modèle entraîné est utilisé afin de prédire le comportement futur (RUL) du système étudié jusqu'à une limite de temps considérée comme le seuil de défaillance du système ( $tf$ ). Cette limite indique le moment où le système n'est plus en capacité de répondre aux besoins du cahier des charges. Le temps ou horizon de prédiction peut donc être obtenu à partir de la différence entre  $tf$  et  $tp$ .

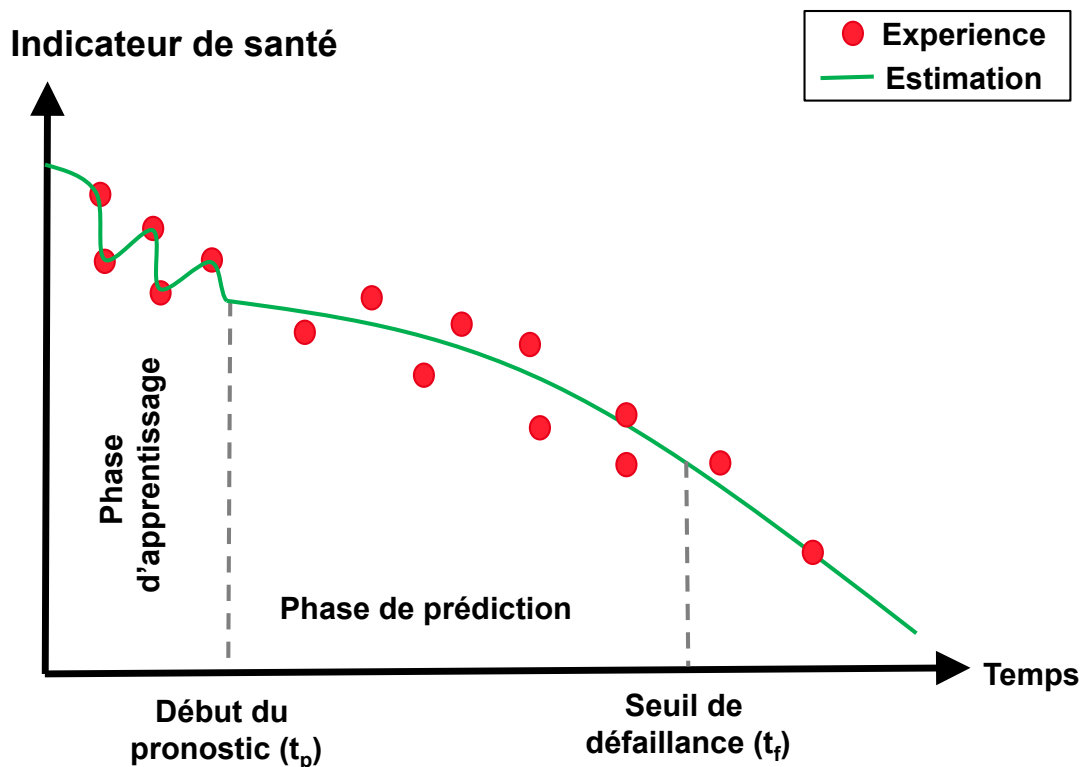


Figure 16 – Processus de pronostic

### 2.2.3 Variables indicatrices de l'état de santé

L'état de santé d'un système est mesuré par des indicateurs ou variables indicatrices de l'état de santé. Ceux-ci peuvent être classés en indicateurs directs et indirects Jacome et al. (2020a) de vieillissement. Une variable indicatrice de l'état de santé directe correspond à la surveillance de la dégradation d'un composant en temps réel. La principale difficulté de ce choix est liée à la possibilité d'une mesure directe du paramètre à l'aide d'un capteur

physique. Une variable indicatrice de santé indirecte est une variable estimée à partir d'une ou plusieurs mesures sur le système, elle est moins coûteuse mais elle peut être affectée d'incertitudes ou de défauts et ce qui rend plus complexe de les identifier et les classer.

## 2.3 Méthodes de pronostic

Les méthodes de pronostic peuvent se décomposer en trois types différents de méthodes : celles basées données, celles basées modèles et les méthodes hybrides (Figure 17).

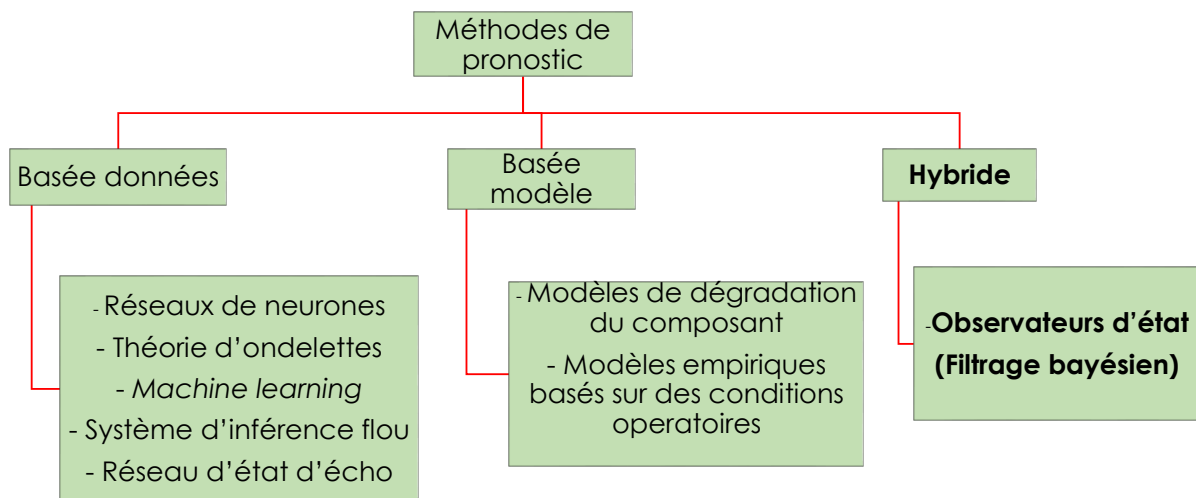


Figure 17 – Méthodes de pronostic

### 2.3.1 Méthode basée données

La méthode basée données, illustrée sur la Figure 18, utilise des mesures expérimentales de vieillissement pour construire un modèle de dégradation en appliquant des techniques statistiques de type intelligence artificielle (*machine learning* (ML), réseaux de neurones, etc.). La principale contrainte de cette méthode est la nécessité d'avoir une base de données réelles suffisamment importante, pertinente et fiable pour pouvoir lancer l'apprentissage du modèle.

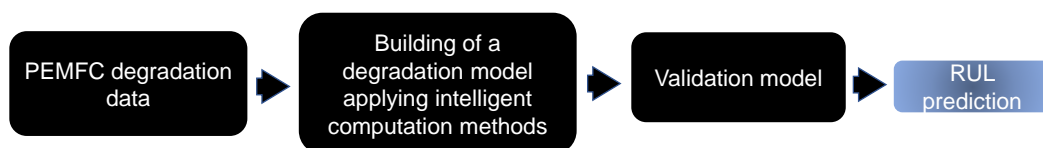


Figure 18 – Étapes de la méthode basée données Jacome et al. (2020b)

Javed et al. (2016) présentent la première application basée données pour faire du pronostic sous des profils de charge dynamiques. Les auteurs développent une approche *machine learning* basée sur des ondelettes (Summation-Wavelet Extreme Machine Learning, SW-ELM) afin de prédire l'état de santé futur d'un stack PEMFC. L'application utilise comme indicateur de santé la puissance de sortie et les résultats montrent que la méthode a une précision d'estimation intéressante lorsque le modèle SW-ELM utilise au moins 800h de données pour la partie apprentissage. En-dessous de cette valeur, la méthode présente une précision limitée. La méthode présente donc un horizon de prédiction de 400h pour un test de vieillissement de 1200h. Deux points faibles sont identifiés : la nécessité de beaucoup d'heures d'enregistrement de données pour la partie apprentissage et un manque de reproductibilité d'une pile à l'autre ce qui nécessite une phase d'apprentissage à chaque changement de technologie.

Li et al. (2016) utilisent un modèle LPV (en anglais Linear Parameter Varying, LPV) pour effectuer le diagnostic et un réseau d'état d'écho (en anglais Echo State Network, ESN) pour la phase de pronostic. Un ESN est un type de réseau neuronal basé sur des algorithmes de ML utilisé principalement pour des tâches de classification et de prédiction de séries temporelles Mezzi (2019). Les résultats sont validés sur des données expérimentales provenant d'un test de vieillissement de 1500h. L'approche est capable de prédire la tendance de dégradation de la pile PEM durant 700h. Néanmoins, elle n'est pas capable de suivre la dynamique du profil.

Ma et al. (2018b,a) proposent d'utiliser un certain type de réseau de neurone récurrent (RNN) appelés Long Short Term Memory (LSTM). Ce type de réseau permet de prendre en compte les corrélations temporelles des différents signaux et d'offrir une solution au problème d'évanouissement de gradient. Ce réseau est utilisé pour estimer la tendance de vieillissement de trois types de technologie PEMFC. Le LSTM-RNN est comparé à un réseau neuronal classique et face à une machine de vecteur de pertinence (Relevance Machine Vector, RVM). Les résultats montrent une claire supériorité de la technique proposée, néanmoins, cette méthode n'utilise que la tension cellule comme variable indicatrice de santé. De plus, ces résultats n'ont pas été validés sous des conditions d'usage de type automobile.

Chen et al. (2019b) proposent une méthode de prédiction basée sur une analyse par ondelettes, ML et algorithmes génétiques (GA). La méthode est appliquée à une voiture électrique alimentée par une pile PEMFC de 1kW (MobyPost) sous des conditions réelles d'opération. L'approche est capable de prédire la tendance et l'évolution dynamique au cours de la dégradation de la PEMFC durant 10h. La limitation de cette méthode concerne la prédiction à long terme (en-dessus de 5000h).

Li et al. (2019) proposent une amélioration des résultats obtenus en Li et al. (2016) en appliquant un ensemble d'ESN. La méthode peut estimer la durée de vie restante avec un horizon de prédiction de 350h sous un profil dynamique. Cependant, au moins 1150h

d'enregistrement de données sont nécessaires pour l'apprentissage du modèle.

Vichard et al. (2020a) utilisent un modèle de dégradation basé sur un réseau d'état d'écho (Echo State Network, ESN) pour prédire le vieillissement d'un stack sous des cycles d'arrêt/démarrage et des conditions variables de température venant d'un test de vieillissement de 5000h. La méthode est capable de reproduire la variation de la tension durant un horizon de prédiction de 2000 heures mais 3000 heures d'apprentissage sont utilisées pour entraîner le réseau.

### 2.3.2 Méthode basée modèle

Les méthodes basées modèle, illustrées sur la Figure 19, sont construites sur un modèle de vieillissement basé sur la connaissance physique du système, sur la résolution des équations mathématiques exactes qui la sous-tendent, et sur des données expérimentales afin de réaliser l'identification des paramètres du modèle obtenu. Ces méthodes peuvent donc se classer entre celles basées sur des conditions opératoires et celles basées sur un modèle de dégradation du ou des composants qui composent l'objet étudié. Le principal inconvénient de cette dernière approche est lié au temps de calcul, dû essentiellement à la complexité des modèles développés.



Figure 19 – Étapes de la méthode basée modèle Jacome et al. (2020b)

#### 2.3.2.1 Modèles Empiriques Basés sur des conditions opératoires (EMBOC)

Plusieurs travaux de recherche réalisent le pronostic de la vie restante de piles PEM à partir d'un modèle basé sur les conditions opératoires typiques d'un véhicule (arrêts, démarrages, périodes d'inactivité et de demande en courant élevé). Cette méthode présente la particularité de mettre à jour le modèle en prenant en compte les mesures expérimentales associées au profil de charge ou au fonctionnement du véhicule.

Pei et al. (2008) proposent un modèle de dégradation linéaire dont les paramètres correspondent aux taux de dégradation dû aux cycles d'arrêt/démarrage, de repos, à haut potentiel. Ces paramètres sont identifiés en laboratoire et les résultats du modèle sont validés grâce à des mesures expérimentales provenant d'un bus pile à combustible. La méthode prédit le nombre d'heures de durée de vie restante sous ces modes d'opération. Elle n'est pas capable de reproduire l'évolution en temps réel de la dégradation et la méthode est limitée par un besoin des campagnes de tests très longues pour faire le calage du modèle.

Chen et al. (2015) considèrent une méthode similaire à celle appliquée par Pei et al. (2008). Les auteurs appliquent un modèle de vieillissement linéaire qui dépend des paramètres empiriques liés aux taux de dégradation induits par les modes de fonctionnement du véhicule. Les paramètres du modèle sont aussi identifiés en laboratoire. Le modèle utilise 30% des données de vieillissement pour entraîner le modèle et les 70% de données restantes sont utilisées pour comparer les résultats de pronostic. La méthode est capable d'estimer la tendance de détérioration de la pile mais elle ne suit pas la dynamique de la tension.

Zhang et al. (2017a) intègrent le modèle de dégradation linéaire appliqué par Chen et al. (2015) avec un modèle électrochimique stationnaire. Les paramètres du modèle correspondent aux taux de dégradation des tensions sous différentes conditions de fonctionnement. La méthode est capable de prédire le taux de dégradation de la pile ainsi que l'évolution du vieillissement de la tension. Le point faible de ce travail réside dans la nécessité d'un calage précis du modèle et le choix de la tension comme seule variable indicatrice de l'état de santé.

Lu et al. (2007) proposent un modèle de détérioration semi-empirique de tension pour prédire le comportement d'une pile PEM de 5kW sous un profil de charge de bus. La méthode sélectionne comme paramètres indicateurs de santé : la résistance interne et la densité du courant due au crossover de gaz réactifs. Le modèle suit l'évolution de la tension durant la partie apprentissage mais seule une dégradation linéaire est obtenue pour la phase de prédiction. De plus, les données expérimentales utilisées pour la validation de la méthode ont été mesurées en laboratoire.

Hu et al. (2018) présentent un modèle de dégradation de tension composé de trois parties : linéaire, logarithme et exponentielle. Ce modèle considère la détérioration du système engendrée par les cycles de démarrage/arrêt et lors des demandes élevées en courant. Le modèle est validé à l'aide de données expérimentales provenant d'un test de vieillissement de 200h réalisé sur un bus hydrogène. Les résultats montrent que la méthode estime correctement l'évolution de la dégradation de la tension.

Pei et al. (2019) proposent une nouvelle méthode de prédiction inspirée par les travaux présentés en Pei et al. (2008). Cette méthode se base sur deux formules non-linéaires : la première considère la variation du crossover d'hydrogène et la deuxième est basée sur la réponse du système dans les conditions opératoires d'un véhicule. Les auteurs utilisent des données expérimentales de différents scénarios pour valider la deuxième formule. La méthode estime correctement la perte de tension de la pile due au vieillissement.

### 2.3.2.2 Modèle de dégradation du composant (CDM)

Cette méthode met à profit la connaissance du comportement physique de la PEMFC et les phénomènes qui causent sa dégradation afin de construire un modèle de prédiction de vieillissement.



Mayur et al. (2015) utilisent un modèle multi-physique 2D pour prédire le vieillissement sous un profil de type NEDC (New European Driving Cycle). Le modèle permet la description de la dégradation de la membrane en termes de diminution de la conductivité protonique. Les auteurs supposent que cette baisse de conductivité est linéairement dépendante de la pression partielle de l'oxygène coté cathode. Cette hypothèse se base sur le fait que le mécanisme de dégradation de la membrane est causé par la passage de l'oxygène dans la membrane Chandesris et al. (2017). Les résultats montrent que l'approche est capable de prédire le vieillissement durant 5000h.

Mayur et al. (2018) reprennent l'approche utilisée précédemment Mayur et al. (2015) et mettent en place une méthodologie basée sur la modification du pas de temps de simulation. Cela a pour but principal de réduire le temps du calcul. La méthode proposée est appliquée à deux profils : le cycle WLTC (World harmonized Light vehicles Test Cycle) et le NEDC. La méthode base leur pronostic sur la modélisation de la dégradation du catalyseur. La fin de vie est déterminée dès que la pile ne peut plus répondre aux profils de charge demandés. La méthode, en utilisant ce type de dégradation arrive à suivre la détérioration dynamique observée sur une pile durant une période de temps de 520h. Cette méthode présente l'inconvénient de se baser sur un modèle de prédiction complexe qui rend difficile l'implémentation sur un système réel. Han et al. (2020a) proposent un modèle de dégradation pour prédire la durée de vie en prenant en compte trois profils de charge variables. La méthode calcule correctement le taux de vieillissement du système.

### 2.3.3 Méthode hybride

La méthode hybride combine les deux caractéristiques principales des méthodes exposées précédemment : l'utilisation d'un modèle physique et de données expérimentales pour faire l'entraînement du modèle. Les observateurs d'état, utilisés en principe pour l'estimation de paramètres internes d'un système Yuan et al. (2020), présentent ce type de caractéristiques. Récemment, les observateurs ont suscité beaucoup d'intérêt pour suivre l'état actuel (diagnostic) et futur (pronostic) de la pile en se basant sur la correction du modèle de dégradation via le traitement des données capteurs.

#### 2.3.3.1 Observateur filtrage Bayésien (BFA)

Dans l'approche d'observateur par filtrage Bayésien (Figure 20) pour prédire la durée de vie restante des PEMFC, deux familles de méthodes sont très présentes dans la littérature : celle basée sur les filtres de Kalman (KF) Bressel (2016) et celle basée sur le filtrage particulaire (PF) Jouin (2015). Par rapport aux algorithmes de type Kalman, l'algorithme de PF présente la particularité d'être capable non seulement de manipuler des modèles non-linéaires mais aussi, de pouvoir s'accommoder d'une distribution de bruit non Gaussienne. Cependant, le coût en temps de calcul de cette technique est très élevé.

Les techniques KF ont aussi la capacité de manipuler des modèles non-linéaires mais avec un temps de calcul de convergence inférieur et a donc l'avantage de s'adapter aux profils variables comme les profils automobiles. De plus, ils paraissent être de meilleurs candidats en termes d'implémentation sur calculateurs embarqués.



Figure 20 – Étapes de la méthode hybride Jacome et al. (2020b)

Bressel et al. (2016) présentent une première application de pronostic basée sur le filtrage de Kalman étendu (EKF). Les auteurs sélectionnent un modèle de dégradation linéaire de la tension. La méthode sélectionne comme variables à estimer la résistance interne et la densité de courant limite (la valeur de courant maximal que la pile est capable de fournir). Les résultats de prédiction sont validés face à un test de vieillissement correspondant à une pile PEMFC de 8 cellules du CEA Liten. Le test de dégradation a été réalisé pour un profil de véhicule dans des conditions de laboratoire. La méthode proposée utilise les premières 175h de données pour l'apprentissage du modèle. L'approche n'arrive qu'à avoir une fenêtre de prédiction de 30h. Les points faibles de ce travail sont la simplicité du modèle, le choix de la tension comme seule variable indicatrice de l'état de santé du système et la quantité de données nécessaires pour effectuer le pronostic.

Zhang et al. (2019) proposent un modèle de dégradation de tension accompagné d'un algorithme PF simple. L'indicateur de santé choisi est la tension cellule de la PEMFC. Les auteurs présentent un horizon de prédiction de 900h en utilisant 100h de données pour l'entraînement du modèle. Néanmoins, les données utilisées pour la phase de validation sont obtenues par simulation.

Chen et al. (2019d) présentent trois modèles empiriques de la dégradation de la tension Jha et al. (2016); Lin et al. (2009) (linéaire, logarithmique et exponentiel) et un algorithme de Kalman de type sans parfum (en anglais Unscented Kalman Filter UKF). L'approche est testée grâce à des données expérimentales mesurées sur un véhicule pile à combustible nommé Mobypost. Les modèles utilisent 80% des données, équivalente à 40h, pour lancer la phase d'apprentissage et les 20% de données restantes pour valider les résultats de pronostic. La méthode est capable de prédire la tendance de vieillissement de la pile avec un horizon de 10h. Néanmoins, cette fenêtre de prédiction est très faible et la tendance estimée est considérée comme linéaire ce qui ne correspond pas à la dégradation réelle d'une pile PEM.

## 2.4 Synthèse et méthode sélectionnée

Dans ce chapitre, différentes stratégies de PHM adaptées aux piles à combustible de type PEM ont été présentées. Un focus sur l'étape de pronostic a été réalisé et une présentation des résultats de la littérature a été faite. Trois approches de pronostic clairement identifiées sont résumées dans le Tableau 2.1 : basée données, basée modèle et hybride.

La méthode basée données présente l'avantage principal de n'avoir pas besoin d'une connaissance approfondie du comportement physique du système pour estimer sa dégradation. Cependant, cette méthode nécessite un ensemble très important de données d'utilisation pour que la prédiction soit fiable. Une autre contrainte concerne la généralisation ou la reproductibilité des résultats sur d'autres technologies PEMFC, c'est à dire, lorsque que la pile correspond à un nouveau design, en provenance d'un autre fournisseur. La méthode basée modèle a la capacité principale d'estimer de manière précise la durée de vie de la pile grâce au modèle de comportement. Le point faible de cette technique est le temps de calcul élevé dû à la complexité de ce modèle. En principe, la méthode hybride semble être le choix idéal car cela combine l'exploitation de données capteurs mesurant les grandeurs physiques d'intérêt en temps réel sur le système et l'utilisation d'un modèle physique simple. Cependant, selon cette étude de l'art les modèles de dégradation utilisés dans la méthode hybride ne présentent pas un rapport avec la dégradation (irréversible et réversible) des composants du stack, la plupart des modèles correspondent aux modèles empiriques. Un autre point à remarquer et trouvé dans le Tableau 2.1 concerne la sélection de la variable indicatrice de santé. La majorité des travaux ne considèrent que la tension en tant que référence de l'état de santé de la pile. Même si c'est une variable facile à mesurer, plusieurs modes de dégradation peuvent induire une même réponse en tension ce qui limite la capacité des approches uniquement basées sur la tension à correctement identifier les sources de dégradation et donc à estimer de manière fiable la durée de vie des piles en fonctionnement.

Nous proposons dans ce travail le développement d'une méthode hybride pour réaliser le pronostic en temps réel des piles PEMFC. L'approche hybride basée données et modèle (observateur d'état M.O.) est présentée sur la Figure 21. Il s'agit d'un algorithme Bayésien de type non-linéaire, qui inclut un modèle physique basé sur des cinétiques de lois de dégradation de type irréversible et réversible. Cet observateur d'état permet de prédire des variables d'état liées au vieillissement sur la base d'un modèle d'état, et ensuite de corriger ces prédictions en utilisant de manière optimale des données mesurées. L'étape de prédiction utilise un modèle physique d'observation qui relie les variables mesurées aux variables d'état. Ce cycle de prédiction-corrrection permet d'obtenir une solution d'estimation précise et robuste. Cela permet de déterminer l'état de santé actuel (diagnostic) et l'état de santé futur (pronostic) en temps réel pour les piles à combustible de type PEMFC, en théorie sans avoir besoin d'une base de données d'apprentissage très importante, et

avec un coût calculatoire suffisamment maîtrisé pour envisager une implémentation sur système embarqué.

Tableau 2.1 – Résumé - Techniques de pronostic

Méthode	Technique	Indic. santé	Référence
Basée modèle	EMBOC	Tension cell	Chen et al. (2019d), Zhang et al. (2019) Pei et al. (2008, 2019), Chen et al. (2015)
		Tension cell	
Basée données	CDM	Tension cell	Lu et al. (2007), Hu et al. (2018), Zhang et al. (2017a) Mayur et al. (2015), Han et al. (2020b)
		Tension cell	
	Wavelet-ML	Tension stack	Mayur et al. (2018)
		Tension cell	Javed et al. (2016)
	RNN	Tension cell	Ma et al. (2018b)
	ESN	Tension cell	Vichard et al. (2020b)
	GNN + WM	Tension cell	Chen et al. (2019c)
	LPV + ESN	Tension cell	Li et al. (2016, 2019)
	ML + GA	Tension stack	Chen et al. (2019b)
	Hybride	BFA	Tension stack
Tension stack			Jouin et al. (2014, 2015)

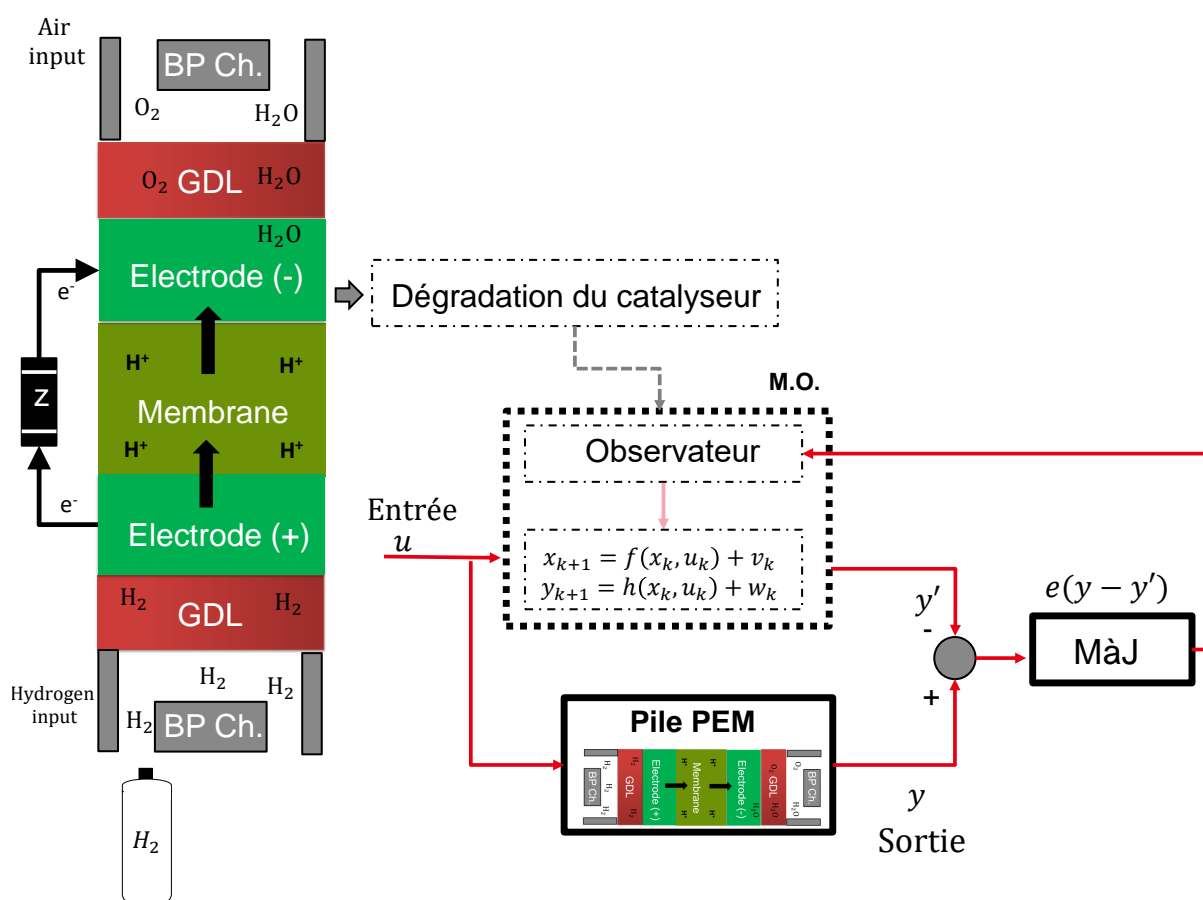


Figure 21 – Approche hybride envisagée

# Outil de diagnostic et de pronostic des piles PEM

---

## Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Vers un modèle de dégradation PEMFC . . . . .</b>	<b>44</b>
3.1.1	Partie électro-chimique . . . . .	45
3.1.2	Partie fluidique . . . . .	47
3.1.3	Calage des paramètres $\beta$ du modèle . . . . .	49
3.1.4	Validation du modèle . . . . .	50
3.1.5	Prise en compte du vieillissement . . . . .	54
<b>3.2</b>	<b>Observateur d'état pour l'estimation du vieillissement . . . . .</b>	<b>58</b>
3.2.1	Approche Bayésienne . . . . .	58
3.2.2	Sélection et justification des indicateurs de l'état de santé . . . . .	59
3.2.3	Structure de l'observateur . . . . .	61
3.2.4	Observabilité de l'observateur . . . . .	62
3.2.5	Algorithme de diagnostic et pronostic . . . . .	63
<b>3.3</b>	<b>Synthèse . . . . .</b>	<b>70</b>

---

Dans ce chapitre la construction d'un modèle d'observation pour le pronostic des piles à combustible de type PEM sera présentée. Dans ce but, deux activités essentielles seront réalisées : une première partie concerne le développement d'un modèle de dégradation et une deuxième partie est dédiée à l'intégration du modèle de détérioration développé avec un algorithme Bayésien non-linéaire pour la construction de l'observateur.

### 3.1 Vers un modèle de dégradation PEMFC

L'idée principale est de développer un modèle simple de pile à combustible dérivé du modèle MePHYSTO, développé au CEA depuis plusieurs années (voir Robin (2015)). MePHYSTO-FC ou MultiPHYSical Simulation TOol Fuel Cell est un modèle de simulation multi-physique en 2D+0D de pile à combustible. Ce modèle diphasique (2D) est basé sur les lois électro-chimiques dans le plan de l'électrode, les lois régissant le transport des gaz réactifs, les lois régissant le transfert de matière et de chaleur. Le transport d'espèces dans le plan des couches de diffusion et actives est négligé, ce qui correspond à la mention 0D. La pile est modélisée par une cellule équivalente de même caractéristique que les cellules intégrant le stack. Ici, l'hypothèse est faite que la température des cellules est homogène et indépendante de leurs positions dans la pile. Les plaques sont modélisées en surface et la géométrie de leurs canaux peut être aussi prise en compte. Le modèle peut être aussi synthétisé sous forme d'un graphique comme présenté dans la Figure 22. Ce graphique correspond à l'application du formalisme *Bond graph* lequel se base sur une succession de blocs de transport (R) et de bilan (C) (Saisset (2004)). Ils correspondent aux phénomènes de transfert (matière et chaleur) et aux phénomènes de bilan (d'énergie, matière et d'enthalpie). Le modèle permet donc de calculer la distribution de courant sur la surface de la cellule et les conditions locales en fonction des conditions opératoires dynamiques et stationnaires.

La simplification du modèle MePHYSTO servira de base à la prise en compte du vieillissement. Le modèle mis en oeuvre doit être facile à paramétrer et avoir une complexité maîtrisée afin de pouvoir être intégré dans l'algorithme d'observation. Ainsi, plusieurs hypothèses sont considérées :

- Le modèle réduit ne prendra pas en compte les hétérogénéités de conditions opératoires le long de l'écoulement gazeux. Cette hypothèse se traduit par la réduction du modèle à une dimension spatiale égale à zéro.
- Les cellules du stack ont toutes le même comportement
- La pression partielle sur les zones catalytiques des espèces correspond à la moyenne entre la pression d'entrée et de sortie
- Le phénomène de diffusion dans les canaux n'est pas considéré
- La température des cellules et donc des électrodes sont égales à la température de refroidissement mesurée au niveau du stack

En considérant les hypothèses exposées ci-dessus, le modèle décrit ne prendra en compte que les phénomènes électrochimiques et les phénomènes fluidiques pour calculer la réponse de la pile en fonctionnement.

### 3.1.1 Partie électro-chimique

La tension cellule de la PEMFC ( $U_{cell}$ ) est modélisée en appliquant la loi semi-empirique (Équation 3.1). Elle est donc formée du potentiel réversible ( $U_{rev}$ ), de la surtension d'activation ( $\eta$ ) et d'un terme résistif ( $R_m$ ). Le potentiel réversible, défini dans l'équation 3.2, est basé sur la loi de Nernst et extraite des travaux de Robin (2015). L'expression de la surtension d'activation ou loi des  $\beta$  est donnée directement dans le modèle MePHYSTO (Équation 3.3). Cette expression est alimentée principalement par la température ( $T$ ), les pressions partielles des gaz réactif ( $P$ ), le courant ( $I$ ) et par des coefficients semi empiriques ( $\beta_{1-7}$ ). Ceux-ci sont les coefficients qui décrivent la réponse électro-chimique de l'électrode. Ils permettent la description du comportement de la cellule de la pile en fonction des différentes conditions locales (humidité relative, température, etc.). Finalement, le terme résistif ( $R_m$ ) est défini comme la somme de la résistance ohmique ou protonique de la membrane ( $R_{mem}$ ) et de la résistance de contact ou électronique ( $R_c$ ) (Équation 3.4). La résistance de contact est faible comparée à la valeur de la résistance membrane.

$$U_{cell} = U_{rev} + \eta - R_m I \quad (3.1)$$

$$U_{rev} = E_{rev}^0 + \frac{\Delta S}{nF}(T - T_0) + \frac{R_{GI}T}{nF} \ln \left( \frac{P_{H_2} \sqrt{P_{O_2}}}{P_{H_2O} \sqrt{P^0}} \right) \quad (3.2)$$

$$\eta = \beta_1 + \beta_2 T + \beta_3 T \ln(I) + \beta_4 T \ln \left( \frac{P_{O_2}}{P^0} \right) + \beta_5 T \ln \left( \frac{P_{H_2}}{P^0} \right) + \beta_6 T \ln \left( \frac{P_{H_2O}}{P^0} \right) + \beta_7 \frac{I}{\sigma} \quad (3.3)$$

$$R_m = R_{mem} + R_c \quad (3.4)$$

Avec :

$E_{rev}^0$  Le potentiel réversible dans des conditions standard à  $T_0=298,15K$  et  $P^0=101325Pa$

$\Delta S$  L'entropie de réaction ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ )

$n$  Le nombre d'électrons échangés (2 dans ce cas)

$F$  La constante de Faraday ( $C.mol^{-1}$ )

$R_{GI}$  La constante des gaz parfaits ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ )



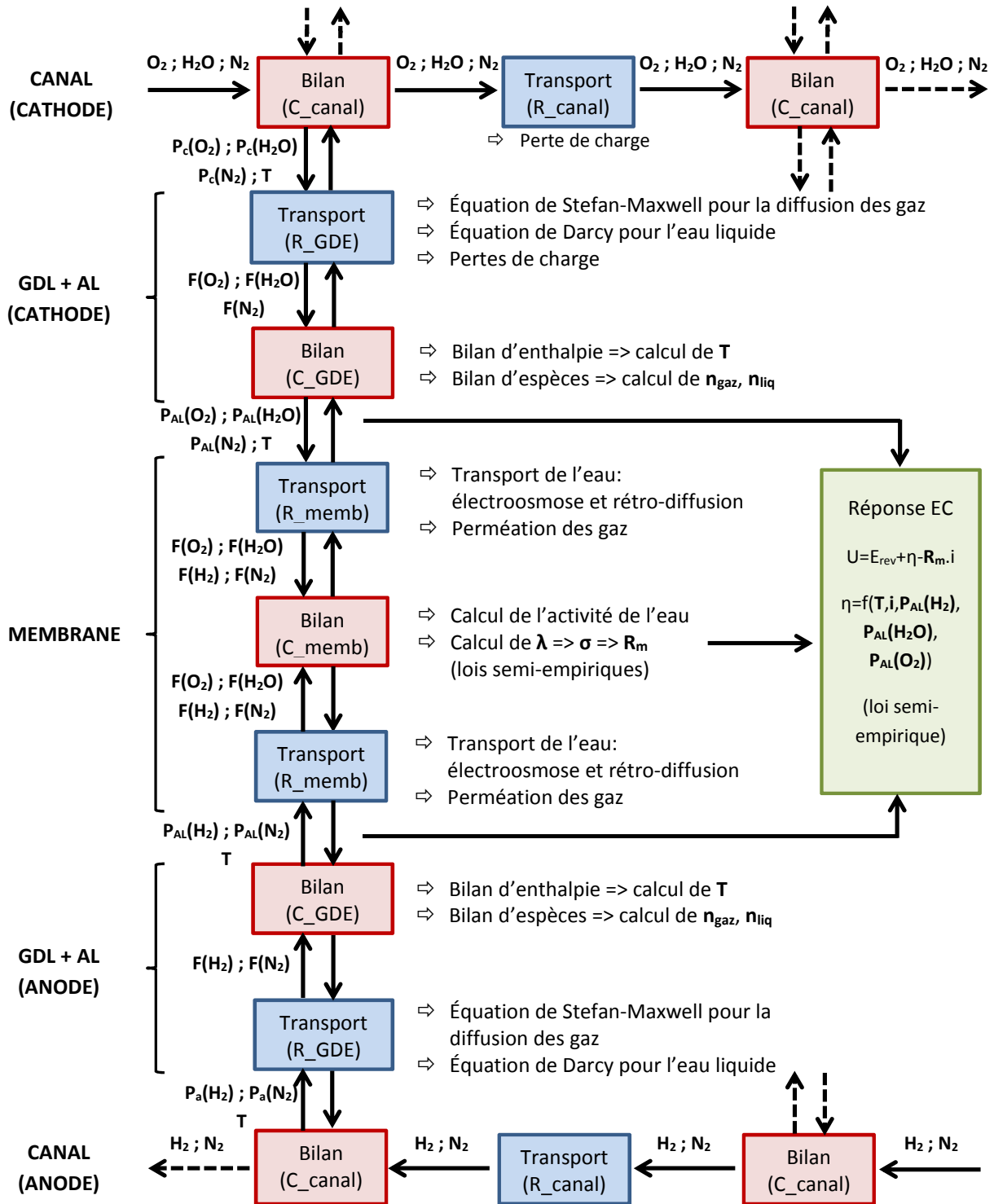


Figure 22 – Représentation Bond-graph du modèle MePHYSTO-FC

- $T$  La température partielle niveau cellule (K)  
 $P$  Pression partielle des espèces (d'hydrogène, d'oxygène et d'eau) (Pa)  
 $I$  Le courant parcourant la cellule (A)  
 $\sigma$  La conductivité protonique ( $S.m^{-1}$ )  
 $\beta_{1-7}$  Paramètres semi empiriques  $\beta$  ( $V.K^{-1}$ )

### 3.1.2 Partie fluïdique

La réponse électrochimique de la pile étant fonction de la pression partielle de l'oxygène à la cathode et de l'hydrogène à l'anode, il est nécessaire de calculer ces valeurs de pression pour chaque condition opératoire. Pour ce faire, un bilan de flux est réalisé pour chacune des espèces présentes au sein du stack. Trois espèces sont attendues à l'anode ( $i : H_2, N_2, H_2O$ ) et trois espèces à la cathode ( $m : O_2, N_2, H_2O$ ) comme illustré sur la Figure 23. Coté anode, l'évolution du flux d'hydrogène sortant ( $F_{H_2,out}$ ) est donnée par la relation 3.5. Le flux d'hydrogène en entrée ( $F_{H_2,in}$ ) est calculé à l'aide de l'équation 3.6 (prise du premier chapitre) et va dépendre du facteur de stoechiométrie ( $St_a$ ) et du courant.

$$F_{H_2,out} = F_{H_2,in} + F_{H_2,cons} \quad (3.5)$$

$$F_{i,in} = \frac{I}{2F} St_a n_{cell} \quad (3.6)$$

Où  $n_{cell}$  est le nombre de cellules du stack. Le flux d'hydrogène consommé ( $F_{H_2,cons}$ ) étant directement fonction du courant parcourant le stack, peut s'écrire selon l'équation 3.7.

$$F_{H_2,cons} = \frac{I}{2F} n_{cell} \quad (3.7)$$

L'azote ( $F_{N_2}$ ), pouvant dans certaines conditions se retrouver dans le compartiment anodique, est ici négligé ce qui conduit à l'équation 3.8.

$$F_{N_2,out} = F_{N_2,in} = 0 \quad (3.8)$$

Le bilan du flux d'eau sortant à l'anode ( $F_{H_2O,out}$ ) s'exprime selon l'équation 3.9 où  $F_{mb}$  représente le flux molaire d'eau passant du compartiment cathodique vers le compartiment anodique. Ce flux est en général complexe à calculer car il dépend des propriétés de transport de la membrane (coefficient de diffusion et d'électro-osmose), de ses paramètres géométriques (surface et épaisseur) et du gradient local de l'activité de l'eau au sein de la pile. Pour des soucis de simplification du modèle, l'équation 3.10 sera utilisée avec  $\alpha$  constant.

$$F_{H_2O,out} = F_{H_2O,in} + F_{mb} \quad (3.9)$$

$$F_{mb} = \alpha \frac{I}{2F} \quad (3.10)$$

L'humidité relative en entrée anode ( $HR_a$ ) est un paramètre de fonctionnement de la pile qui est mesuré et qui permet de calculer la pression partielle d'eau ( $P_{H_2O,in}^*$ ) en utilisant la relation 3.11 et l'évolution de la pression de vapeur saturante ( $P_{sat}$ ) calculée par l'équation 3.12.

$$P_{H_2O,in}^* = \frac{HR_a}{100} * P_{sat} \quad (3.11)$$

$$P_{sat} = \exp\left(23.1961 - \frac{3816,44}{T - 46,13}\right) \quad (3.12)$$

Les valeurs de pression partielle de chaque composants sont calculées à l'entrée ( $P_{i,in}^*$ ) et à la sortie ( $P_{i,out}^*$ ) du stack à l'aide de la loi de Dalton (Équation 3.13 et Équation 3.14) et de la définition des pressions partielles (Équation 3.15 et Équation 3.16).

$$P_{a,in} = P_{H_2,in}^* + P_{H_2O,in}^* + P_{N_2,in}^* \quad (3.13)$$

$$P_{a,out} = P_{H_2,out}^* + P_{H_2O,out}^* + P_{N_2,out}^* \quad (3.14)$$

$$P_{i,in}^* = P_{a,in} \frac{F_{i,in}}{\sum_{i=1}^3 F_{i,in}} \quad (3.15)$$

$$P_{i,out}^* = P_{a,out} \frac{F_{i,out}}{\sum_{i=1}^3 F_{i,out}} \quad (3.16)$$

Pour simplifier le modèle de la pile, une évolution linéaire de l'activité des espèces et donc des pressions partielles est considérée. Ces pressions partielles de l'eau et des réactifs ( $P_i$ ) utilisées dans l'équation 3.3 sont calculées à l'aide de l'équation 3.17.

$$P_i = \text{mean}(P_{i,in}^*, P_{i,out}^*) \quad (3.17)$$

Finalement, le même bilan de flux est réalisé pour la cathode afin d'obtenir les expressions de pressions partielles correspondantes en tenant compte de la loi de Faraday et en considérant l'équation 3.18, l'équation 3.19 et l'équation 3.20 coté cathodique.

$$F_{H_2O,out} = F_{H_2O,in} + F_{mb} + F_{H_2O,prod} \quad (3.18)$$

$$F_{m,in} = \frac{I}{4F} St_a n_{cell} \quad (3.19)$$

$$F_{mb} = (1 - \alpha) \frac{I}{2F} \quad (3.20)$$

Où  $F_{H_2O,prod}$  représente le flux d'eau produit par la réaction.

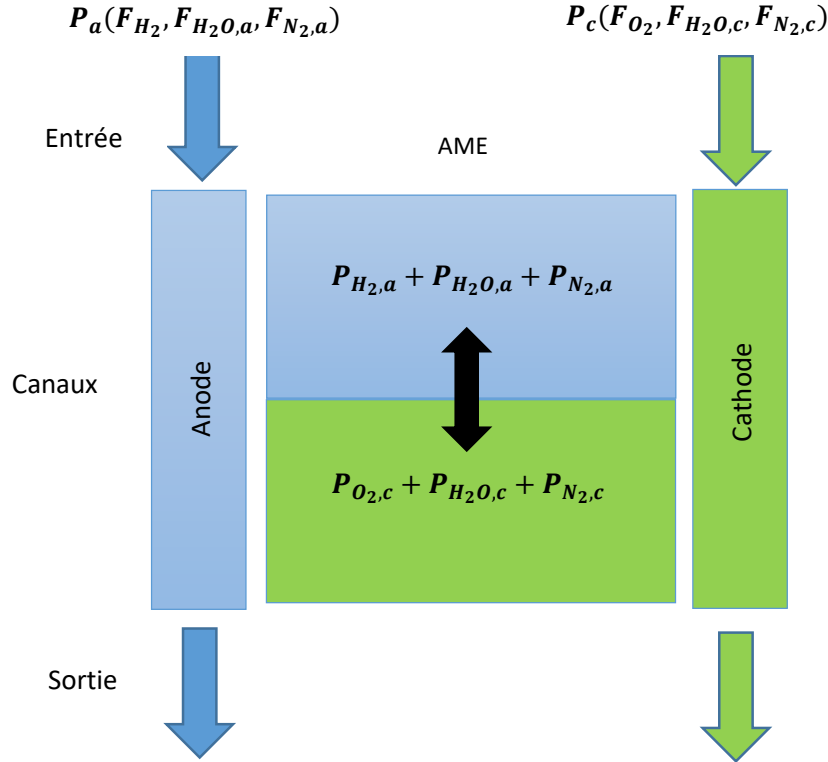


Figure 23 – Schéma entrée/sortie des flux du modèle PEMFC proposé

### 3.1.3 Calage des paramètres $\beta$ du modèle

Les coefficients  $\beta_i$  qui régissent l'équation (3.3) sont des paramètres semi-empiriques essentiels qui vont dépendre principalement de l'activité catalytiques des électrodes et donc des assemblages membranes électrodes utilisés dans le stack. Ces paramètres doivent donc être identifiés pour chaque nouvelle technologie ou composition de couche active. Le calage de ces paramètres est réalisé en appliquant l'algorithme présenté dans les travaux de Robin (2015) (Figure 24) et il dépend fortement des données expérimentales utilisées pour l'alimenter. D'ailleurs, il est nécessaire de pouvoir solliciter tous les termes de l'équation (3.3) indépendamment les uns des autres afin d'obtenir un calage plus fiable et robuste des coefficients  $\beta$ . L'algorithme d'identification des paramètres se base sur une fonction d'optimisation appelée *fmincon Find MINimum of CONstrained nonlinear multivariable function* (voir Cabrera et al. (2015); Solano (2012)). Cet algorithme d'optimisation permet de trouver le minimum d'une fonction multivariable non-linéaire sous contraintes. Ici, les contraintes correspondent aux bornes données aux coefficients  $\beta$  afin de respecter le sens physique associé Poirot-Crouvezier (2000); Gerard (2010). Pour lancer la procédure,

un jeu initial de paramètres  $\beta_i$  et des courbes de polarisation (CdP) expérimentales dans différentes conditions opératoires (I, HR, T, St, P) sont nécessaires. L'algorithme estime ensuite de manière itérative la tension à partir d'une combinaison pseudo-linéaire de paramètres  $\beta_i$ . Le jeu de coefficients  $\beta_i$  obtenu correspondra à celui qui minimise et respecte l'erreur maximale tolérée entre la tension simulée ( $U_{cell}^{calc}$ ) et la tension mesurée ( $U_{cell}^{mes}$ ).

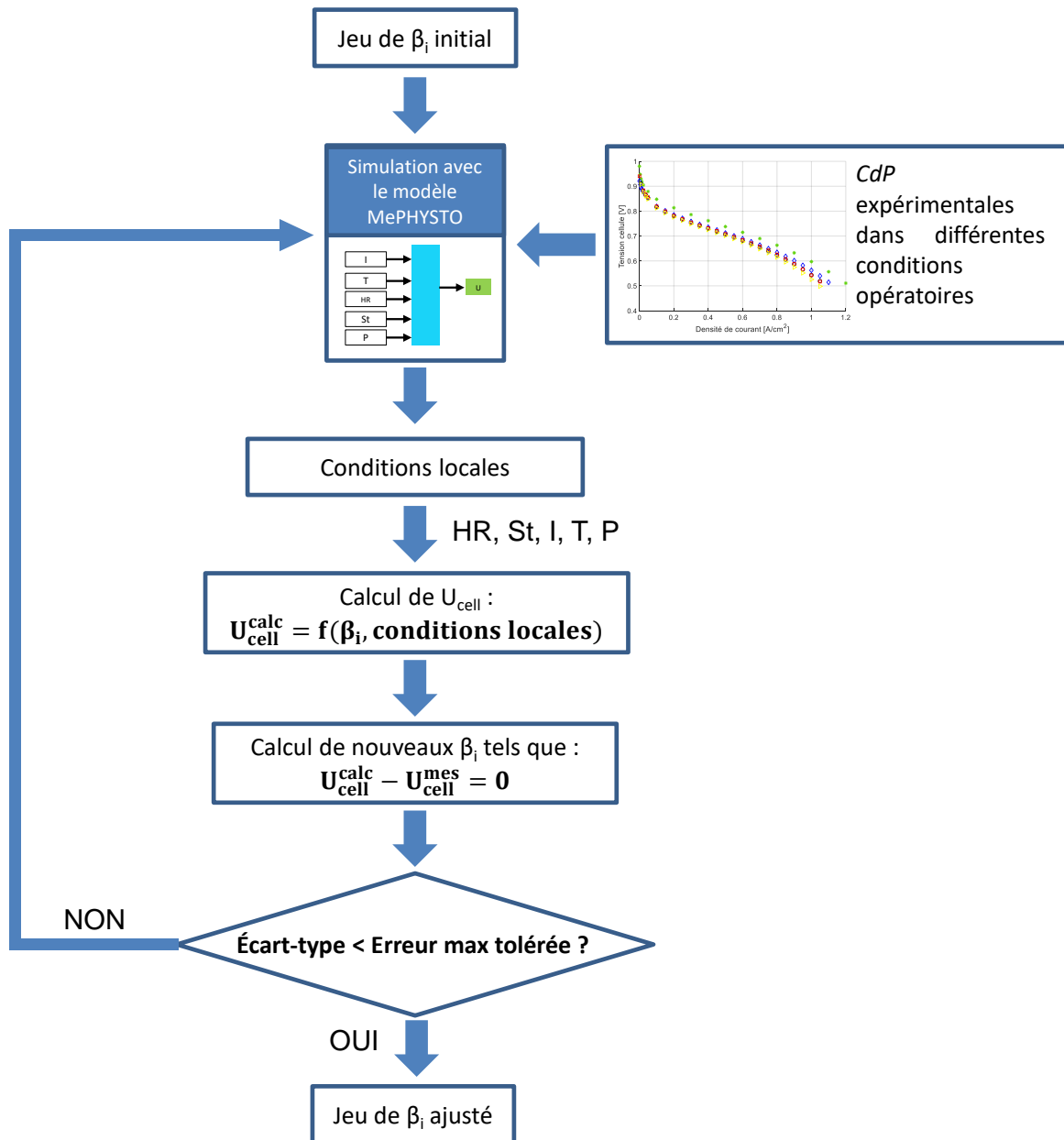


Figure 24 – Algorithme de calage des paramètres  $\beta$  du modèle MePHYSTO-FC

### 3.1.4 Validation du modèle

L'algorithme mentionné précédemment est utilisé afin de paramétrer le modèle sur deux types de design de pile à combustible. Les résultats de calage des coefficients  $\beta_{1-7}$

sont présentés dans le Tableau 3.1 et le Tableau 3.2. Le calage du modèle est effectué sous des conditions de fonctionnement (température, humidité relative, etc.) variables. La Figure 25 et la Figure 26 montrent une bonne corrélation entre les courbes de polarisation  $CdP$  (courbes densité de courant  $J$  vs tension  $U$  en rouge) expérimentales et les courbes de polarisation obtenues grâce au modèle (courbes en noir). Le modèle possède une erreur quadratique moyenne (EMS) de 13,34 mV/cellule pour le premier essai et pour le deuxième de 12,00 mV par cellule environ. Ces erreurs ont principalement deux origines : le modèle utilisé et les données employées pour alimenter ce modèle. Au niveau du modèle, des hypothèses simplificatrices ont été faites sur le modèle de tension cellule semi-empirique (présenté dans la partie 3.1.1), par exemple sur le calcul du transport des fluides. Au niveau des données expérimentales, la procédure appliquée est aussi sensible à l'erreur de mesure, c'est à dire, les conditions opératoires imposées au modèle doivent correspondre aux mêmes endroits (entrée ou sortie du stack) où elles ont été mesurées. Les valeurs d'erreur obtenues restent toutefois faibles par rapport à nos besoins et les modèles avec les paramètres  $\beta$  identifiés seront utilisés pour la suite de l'étude.

Tableau 3.1 – Paramètres  $\beta_{1-7}$  calés sur la PEMFC 218Gint

$\beta_i$	Valeur [-]
$\beta_1$	-0,1313
$\beta_2$	$-1,13997.10^{-3}$
$\beta_3$	$-1,3478.10^{-4}$
$\beta_4$	$1,5021.10^{-4}$
$\beta_5$	$2,2377.10^{-4}$
$\beta_6$	$-1,709.10^{-4}$
$\beta_7$	$-2,6458.10^{-6}$

Tableau 3.2 – Paramètres  $\beta_{1-7}$  calés sur la pile de design récente

$\beta_i$	Valeur [-]
$\beta_1$	-0,3444
$\beta_2$	$-7,7922.10^{-4}$
$\beta_3$	$-1,0287.10^{-4}$
$\beta_4$	$7,324.10^{-5}$
$\beta_5$	$6,8006.10^{-5}$
$\beta_6$	$1,3094.10^{-5}$
$\beta_7$	-0,33781

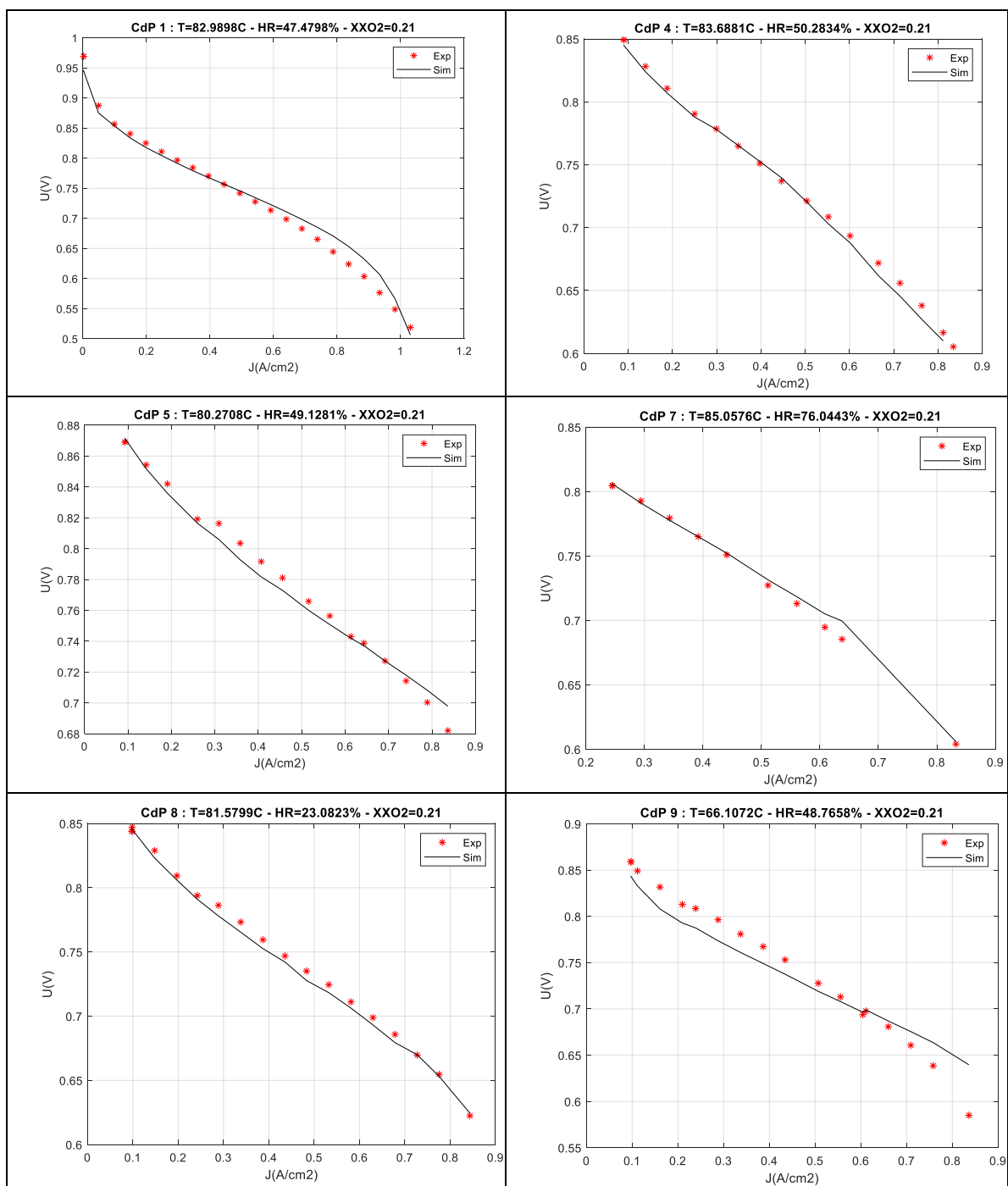


Figure 25 – Résultat du calage du modèle à des courbes polarisation expérimentales correspondants à la pile F

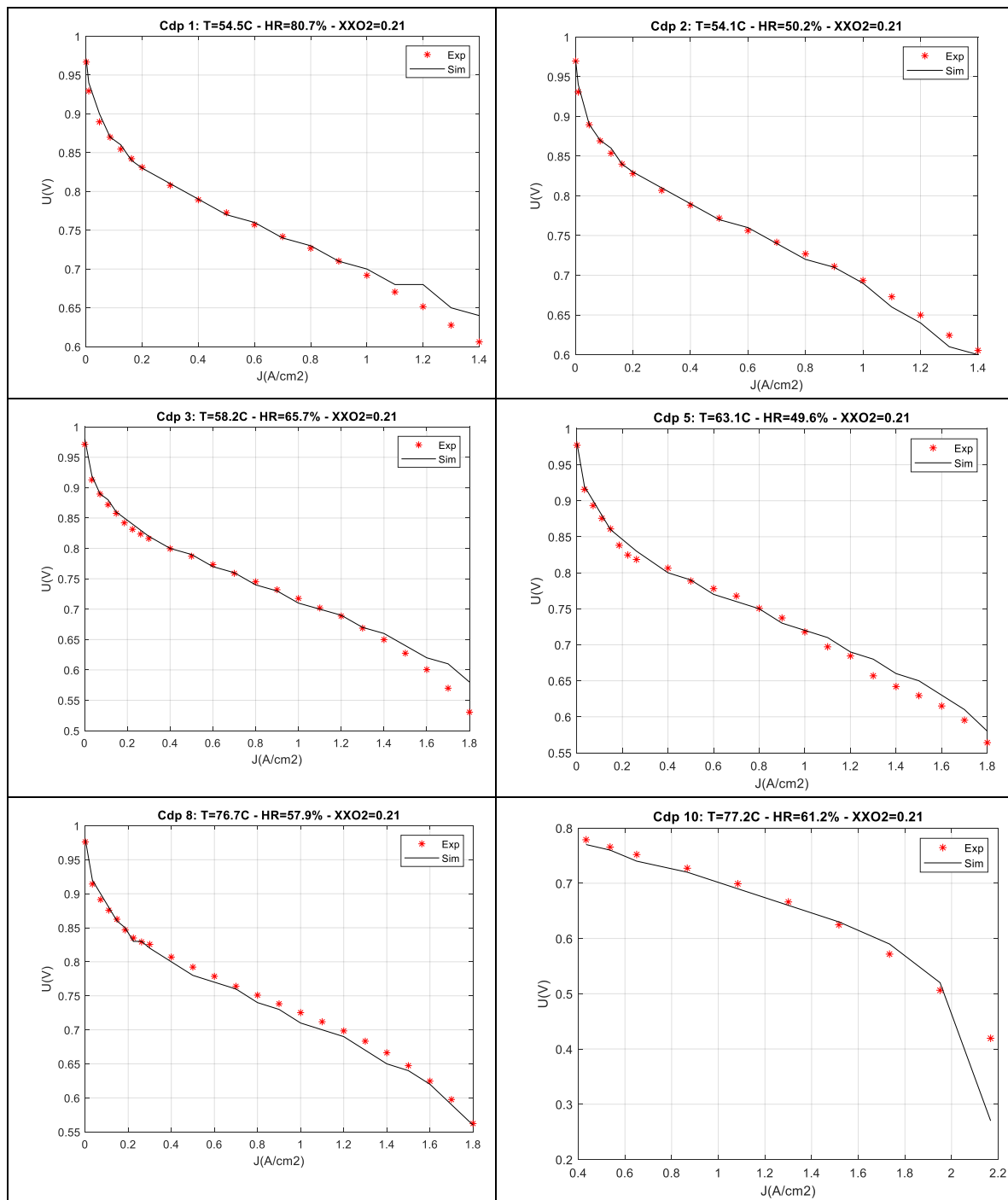


Figure 26 – Résultat du calage du modèle à des courbes de polarisation expérimentales correspondants à la pile de technologie récente



### 3.1.5 Prise en compte du vieillissement

Dans le premier chapitre le choix de deux mécanismes de dégradation a été réalisé essentiellement centré autour du comportement du catalyseur et de sa surface active. Ces mécanismes de type irréversible et réversible correspondent respectivement à la dissolution directe et à l'oxydation du platine (Pt) (Figure 27). Les réactions ( $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$  et  $r_4$ ) décrites dans le premier chapitre, section 1.6 sont traduites en équations mathématiques afin de pouvoir les intégrer dans le modèle de réponse de la pile. La dissolution directe des particules du platine est représentée par l'évolution du rayon de la particule de Pt ( $\dot{r}_{dissPt}$ ). Cette évolution est modélisée par l'équation 3.21 et l'équation 3.22 Robin et al. (2016); Jacome et al. (2020a). Ce phénomène dépend principalement du potentiel local auquel la particule est soumise ( $\Delta_\phi$ ) et de la température ( $T$ ). L'évolution du rayon des particules de platine typiquement décrivant une exponentielle décroissance Jahnke et al. (2019); Ao et al. (2020) (Figure 28) est tracée en prenant en compte les équations mentionnées et en considérant un signal de  $\Delta_\phi$  triangulaire qui oscille entre 0.5V et 0.85V et sous une valeur constante de température locale.

$$\dot{r}_{dissPt} = \frac{dr_{dissPt}}{dt} = -v_{diss} * \frac{M_{Pt}}{\rho_{Pt}} \quad (3.21)$$

$$v_{diss} = k_{dissPt} * \exp^{\frac{1}{RT(t)}(2\alpha_{dissPt}F\Delta_\phi(t) + \beta_{dissPt}E_{GT} - \Delta G_s)} \quad (3.22)$$

L'évolution de la surface active du catalyseur (ECSA) ne dépend pas uniquement du rayon moyen des particules mais est fonction du nombre total de particules présent dans les électrodes. On définit donc un nombre de particules ( $N_{part}$ ) et la surface active du catalyseur est calculée en multipliant le nombre de particules par la surface développée par une particule sphérique de rayon  $r_{dissPt}$  (Équation 3.23).

$$ECSA = \frac{4\pi r_{dissPt}^2 N_{part}}{S_0} \quad (3.23)$$

L'évolution du taux de recouvrement des particules de Pt en oxyde ( $\theta$ ) est le second paramètre de vieillissement pris en compte pour essayer de simuler l'évolution des performances de la pile à combustible au cours du temps. Ce mécanisme réversible d'oxydation et de réduction des atomes de surface est au moins partiellement responsable de l'évolution de la performance des cellules dans le temps et doit donc être pris en compte afin de ne pas surestimer les dégradations irréversibles et de pouvoir suivre de manière la plus précise possible l'évolution des performances au cours du temps. L'évolution du taux d'oxydation des particules de surface de Pt dépend aussi principalement du potentiel et de la température. La Figure 29 montre la forte dépendance du recouvrement en oxyde des particules de Pt au potentiel local. Ici, une croissance logarithmique du recouvrement est présentée en fonction de la tension cellule. Ce résultat a été aussi observé de manière

expérimentale par Conway et al. (1990) et qui attribuent ce comportement à une interaction d'échanges entre les atomes d'oxygène et de platine. Ce résultat est obtenu après modélisation de la formation d'oxydes PtO ( $\theta_{PtO}$ ) et PtOH ( $\theta_{PtOH}$ ) (Équation 3.24 et Équation 3.25). La formation de PtOH est décrite par les équations 3.26, 3.28 et 3.29. La formation de PtO est modélisée par les équations 3.27, 3.29, 3.30 et 3.31 (Jahnke et al. (2019); Maranzana et al. (2015)). Finalement, le modèle de surtension d'activation s'écrit sous la forme de l'équation 3.32. De cette manière l'impact de la perte de surface active ECSA irréversible et réversible au cours du fonctionnement est pris en compte dans notre modèle de réponse électrochimique.

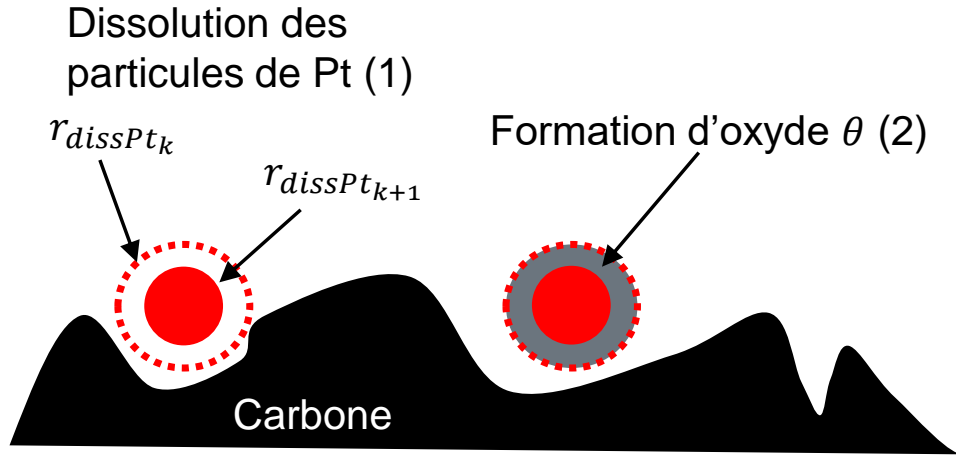


Figure 27 – Mécanismes de dégradation considérés : (1) Dissolution directe des particules de platine (Pt) (2) Recouvrement des particules de Pt en oxyde

$$\theta_{Pt} = 1 - \theta \quad (3.24)$$

$$\theta = 0.5\theta_{PtOH} + \theta_{PtO} \quad (3.25)$$

$$\frac{d\theta_{PtOH}}{dt} = r_1 - r_2 \quad (3.26)$$

$$\frac{d\theta_{PtO}}{dt} = r_2 - r_3 + r_4 \quad (3.27)$$

$$r_1 = k_1 \left[ (1 - \theta_{PtOH}) a_{H_2O} \exp^{-\frac{w_1}{RT(t)} \theta_{PtOH} + \frac{\alpha_1 F}{RT(t)} (\Delta_\phi(t) - E_{01})} - \theta_{PtOH} a_{H_2} \exp^{-\frac{(1-\alpha_1) F}{RT(t)} (\Delta_\phi(t) - E_{01})} \right] \quad (3.28)$$

$$r_2 = k_2 \left[ \theta_{PtOH} * \exp^{\frac{1}{RT(t)} (-w_2 \theta_{PtOH} + \alpha_2 F)} \right] \quad (3.29)$$

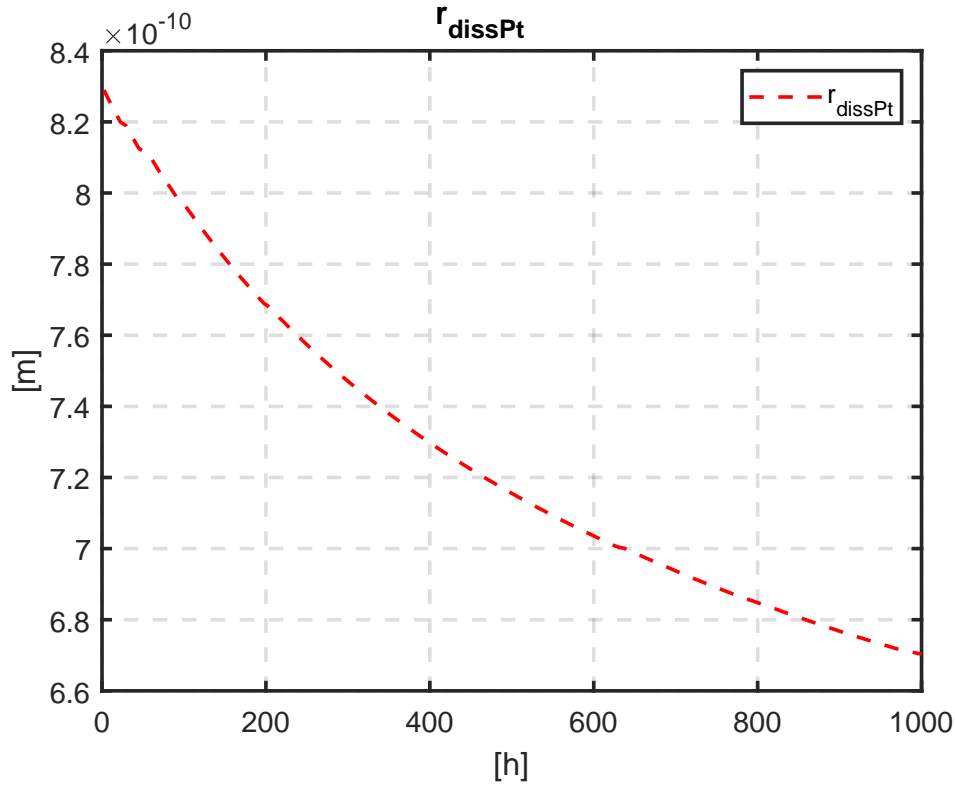


Figure 28 – Evolution temporelle du rayon des particules de Pt

$$r_3 = k_3 \theta_{Pt} a_{H_2}^2 * \exp \frac{-\alpha_3 F \Delta_\phi(t)}{R_G T(t)} \quad (3.30)$$

$$r_4 = k_4 \theta_{Pt}^2 a_{O_2} \quad (3.31)$$

$$\eta = \beta_1 + \beta_2 T + \beta_3 T \ln \left( \frac{I}{ECSA * \theta_{Pt}} \right) + \beta_4 T \ln \left( \frac{P_{O_2}}{P^0} \right) + \beta_5 T \ln \left( \frac{P_{H_2}}{P^0} \right) + \beta_6 T \ln \left( \frac{P_{H_2O}}{P^0} \right) + \beta_7 \frac{I}{ECSA * \theta_{Pt} * \sigma} \quad (3.32)$$

Où :

$M_{Pt}$  La masse molaire de Platine (Pt) ( $\text{kg.mol}^{-1}$ )

$\rho_{Pt}$  La densité de Pt ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$k_{dissPt}$  Le taux de réaction ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )

$\alpha_{dissPt}$  La constante de transfert ( $\text{A.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )

$\beta_{dissPt}$  L'enthalpie (-)

$E_{GT}$  L'enthalpie de Gibbs Thomson ( $\text{J.m}^{-1}$ )

$\Delta_{Gs}$  L'enthalpie libre (J)

$\Delta_\phi$  Le potentiel local (V)

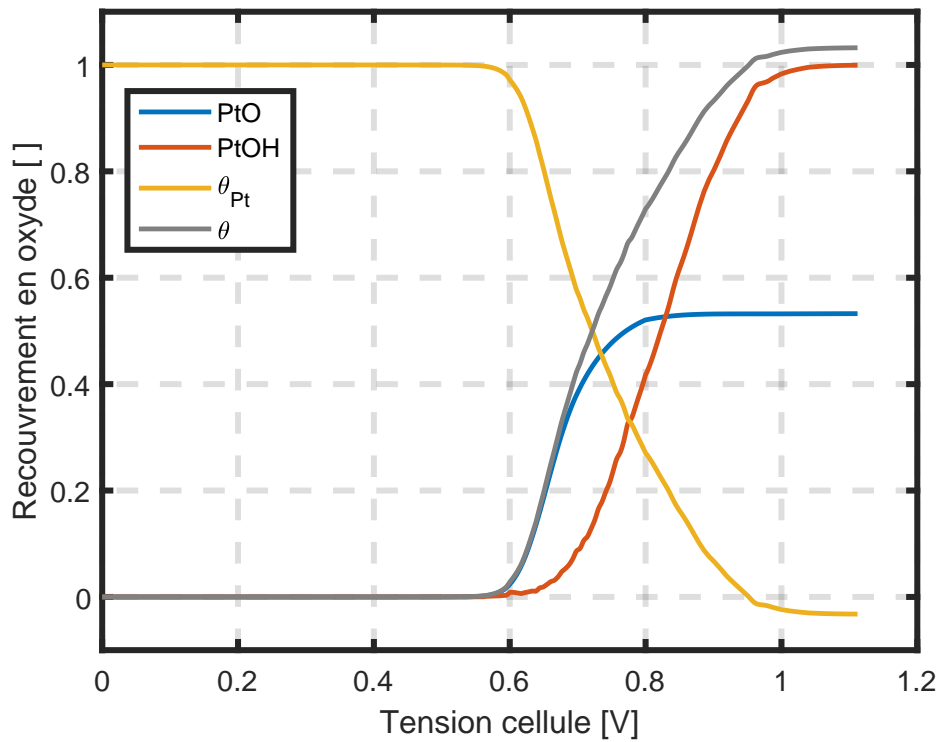


Figure 29 – Recouvrement des particules de Pt en oxyde en fonction du potentiel local

$S_0$  La surface active initiale de l'électrode ( $m^2$ )

$\theta_{Pt}$  La partie restante des particules de Pt sans oxyde []

$a_{H_2O}$  L'activité d'eau (-)

$a_{H_2}$  L'activité d'hydrogène (-)

$a_{O_2}$  L'activité d'oxygène (-)

$w_1$  La constante d'interaction avec la réaction  $r_1$  ( $J.mol^{-1}$ )

$w_2$  La constante d'interaction avec la réaction  $r_2$  ( $J.mol^{-1}$ )

$\alpha_1$  Le coefficient de transfert pour la réaction  $r_1$  (-)

$\alpha_2$  Le coefficient de transfert pour la réaction  $r_2$  (-)

$\alpha_3$  Le coefficient de transfert pour la réaction  $r_3$  (-)

$E_{01}$  Le potentiel de la réaction  $r_1$  (V)

$k_1$  Le taux de oxyde de Pt de la réaction  $r_1$  ( $s^{-1}$ )

$k_2$  Le taux de oxyde de Pt de la réaction  $r_2$  ( $s^{-1}$ )

$k_3$  Le taux de oxyde de Pt de la réaction  $r_3$  ( $s^{-1}$ )

$k_4$  Le taux de oxyde de Pt de la réaction  $r_4$  ( $s^{-1}$ )

## 3.2 Observateur d'état pour l'estimation du vieillissement

### 3.2.1 Approche Bayésienne

Les méthodes d'estimation Bayésienne apportent des solutions très intéressantes, robustes et efficaces au problème de suivi et de prédiction de variables liées aux comportements de systèmes. Ces méthodes peuvent être adaptées avantageusement aux systèmes non-linéaires. Dans la théorie de la statistique bayésienne, un observateur peut être défini à partir d'un modèle espace-état (Équation 3.33). Ce modèle est constitué principalement par des équations d'états ( $f$ ) et d'observations ( $h$ ). Les équations d'état permettent l'estimation en temps réel des variables d'état ( $x$ ), représentatives des phénomènes choisis, et celles d'observation contribuent à la correction de l'estimation ou sortie du modèle ( $y$ ) en prenant en compte les données capteurs disponibles.

$$\begin{cases} x_{k+1} = f(x_k, u_k) + v_k \\ y_k = h(x_k, u_k) + w_k \end{cases} \quad (3.33)$$

Avec :

$u$  Les commandes du modèle

$v_k$  Le bruit d'état

$w_k$  Le bruit de mesure

Le problème du suivi Bayésien est d'estimer la variable d'état ( $x_{k+1}$ ) de manière récursive à partir des mesures injectées par le modèle d'observation ( $h$ ). Cette estimation de l'état est représentée par une distribution de probabilité  $\mathcal{N}$  d'état à l'instant  $k + 1$  en construisant une fonction de densité de probabilité (PDF) ( $p(x_{k+1}|y_{1:k+1})$ ). Pour ce faire, nous supposons que la PDF initiale de l'état est connue ( $p(x_0|y_0) = p(x_0)$ ). La solution optimale du problème de *tracking* est donc obtenue à partir d'un processus itératif en deux étapes :

1. La prédiction. Dans cette première étape la PDF prédite à l'instant  $k$ , notée  $p(x_{k+1}|y_{1:k})$  est estimée à partir de la densité de probabilité précédente en appliquant l'équation de Chapman-Kolmogorov :

$$p(x_{k+1}|y_{1:k}) = \int p(x_{k+1}|x_k)p(x_k|y_k)dx_k \quad (3.34)$$

2. La mise à jour. Dans la deuxième étape la règle de Bayes et les indépendances conditionnelles sont utilisées pour profiter de l'information donnée par l'observation à la date  $k + 1$  :

$$p(x_{k+1}|y_{1:k+1}) = \frac{p(y_{k+1}|x_{k+1})p(x_{k+1}|y_{1:k})}{p(y_{k+1}|y_{1:k})} \quad (3.35)$$

Ces équations représentatives du filtre de Bayes donnent une solution optimale du problème. Néanmoins, dans la plupart des cas, elles ne peuvent pas être résolues de manière analytique et donc l'utilisation de techniques de filtrage (BFA) sont nécessaires pour avoir une solution approchée (cf. Bar-Shalom et al. (2004)). Ici, nous nous concentrons sur le filtrage de type de Kalman (KF) pour les raisons exposées dans le chapitre précédent.

### 3.2.2 Sélection et justification des indicateurs de l'état de santé

Deux indicateurs de santé sont sélectionnés : un de type indirect (tension cellule) et un deuxième de type direct (Surface Active Electro-Chimique, ECSA). Parmi les autres indicateurs de santé, la résistance électrique de la membrane pourrait être un indicateur intéressant pour évaluer les phénomènes de dégradation ayant lieu au sein de l'électrolyte et ainsi obtenir une prédiction plus fiable de la durée de vie d'une pile en fonctionnement. La résistance membrane n'est pas suivie dans ces travaux mais étant donnée la disponibilité de ses données expérimentales et sa contribution d'information par rapport à la dégradation de la pile, elle sera donc ajoutée dans l'observateur en tant que capteur.

#### 3.2.2.1 Tension de la cellule

La tension est une variable du système indirectement représentative de l'état de santé généralement disponible sur les systèmes PEMFC. Elle présente la limitation d'agréger différents phénomènes de dégradation dans le signal mesuré. Toutefois, elle est couramment utilisée dans la littérature comme variable indicatrice de santé pour le pronostic des PEMFC car ce signal de tension permet facilement de visualiser l'évolution du vieillissement de la pile.

#### 3.2.2.2 ECSA

La surface active ECSA est considérée comme une variable d'intérêt primordial dans ce travail car il est possible de suivre la dégradation du catalyseur et donc le vieillissement physique direct du système. Le mécanisme de dégradation d'intérêt est la dégradation des électrodes par la diminution de surface active (ECSA) due à la dissolution et à l'oxydation des particules de platine. Ce mécanisme de vieillissement augmente les pertes d'activation et de concentration de la PEMFC. Ces pertes de concentration liées à la résistance de transfert d'oxygène à la cathode et causées par la dégradation de platine sont deux fois supérieures aux pertes d'activation en conditions de forte demande de courant Jomori et al. (2012). Cette condition de fonctionnement est assez typique dans des profils d'usage d'automobile.

### 3.2.2.3 Résistance électrique de la membrane

La résistance membrane est un paramètre qui est assez exploité dans la littérature Pahon et al. (2021); Lechartier et al. (2015); Lee et al. (2010) pour le diagnostic et le pronostic des PEMFC. Néanmoins, c'est un paramètre qui ne peut pas être mesuré de manière directe. Il existe actuellement deux méthodes pour obtenir la valeur de la résistance interne de la membrane ( $R_{mem}$ ) : la première basée dans le domaine fréquentiel comme la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) Ifrek et al. (2019); Lu et al. (2019); Mitzel et al. (2020) et sa variante la réponse haute fréquence (HFR) Shin et al. (2020), la deuxième se base sur le domaine temporel comme l'interruption du courant (CI) Rubio et al. (2007); Mennola et al. (2002). L'EIS permet de déterminer la résistance interne de la PEMFC à différents niveaux de courant ainsi que d'analyser l'effet des conditions de fonctionnement sur la dégradation de la pile. Ces mesures de type EIS consiste à mesurer la réponse en tension d'une excitation en courant sinusoïdale avec une amplitude inférieure de 5% de sa valeur constante initiale. Ce signal de courant varie des hautes fréquences (normalement 10kHz) aux basses fréquences (typiquement dans l'ordre de 10mHz). L'impédance complexe de la réponse est calculée par l'équation 3.36 :

$$Z = \frac{E_{0_{eis}} e^{j(\omega t - \phi)}}{I_{0_{eis}} e^{j\omega t}} \quad (3.36)$$

Où  $E_{0_{eis}}$  et  $I_{0_{eis}}$  sont les signaux de tension et de courant durant la caractérisation,  $\phi$  est le déphasage entre la consigne en courant et la réponse en tension, et  $\omega$  la pulsation de la sinusoïde.

La Figure 30 montre une mesure typique EIS d'une PEMFC dans des conditions nominales dans le plan de Nyquist. Ici, l'abscisse représente la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée sa partie imaginaire. Cette représentation permet d'identifier certaines caractéristiques de la pile selon l'ordre de fréquence comme :

- La résistance de la membrane (fréquence élevée 1kHz)
- La réponse électrochimique et la résistance de transfert électronique (moyenne fréquence)
- L'adsorption des espèces intermédiaires et des molécules d'eau sur la surface du platine (très basse fréquence 1mHz)

Le principe de la méthode interruption du courant est plus simple et consiste à mesurer la réponse en tension d'une cellule à une interruption de courant. La résistance ohmique de la membrane est donc obtenue en utilisant la variation du potentiel ( $\Delta U$ ) et celle du courant ( $\Delta I$ ) :

$$R_{mem} = \frac{\Delta U}{\Delta I} \quad (3.37)$$

Une étude réalisée par Cooper and Smith (2006) montre que toutes ces méthodes

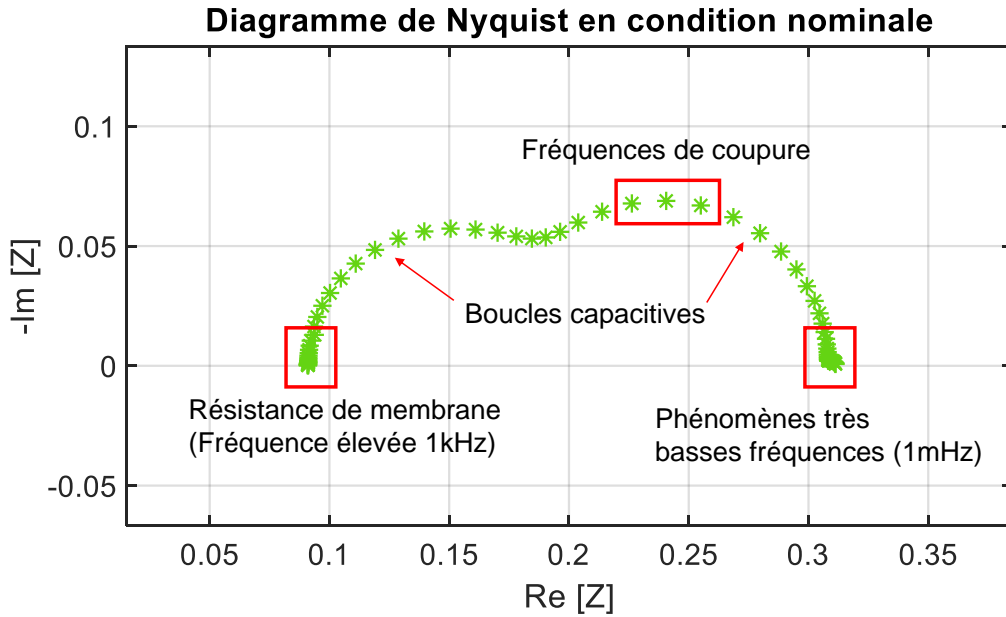


Figure 30 – Exemple de spectre d'une PEMFC dans des conditions nominales dans le plan de Nyquist

permettent l'obtention de la résistance membrane avec une précision d'au moins 3%. Parmi celles-ci, la plus précise correspond à la méthode interruption de courant avec une précision de 1%, en revanche, l'impact sur la durée de vie de la PEMFC dû aux perturbations réalisées en terme du courant n'est pas quantifié. Dans ce travail, les valeurs de la résistance membrane ont été obtenues à partir de la méthode EIS.

### 3.2.3 Structure de l'observateur

L'estimation de l'état actuel et futur de la pile se base sur un système discret non-linéaire. L'approche proposée ici, utilise les modèles présentés dans la section précédente afin de pouvoir définir ce système non-linéaire. Les modèles d'état ( $f(x)$ ) discrétisés sont présentés dans l'équation 3.38 et le modèle d'observation ( $h(x)$ ) discrétisé est présenté en équation 3.39. La structure de ce système non-linéaire est alors composé d'un vecteur d'état ( $x$ ) (Équation 3.40) qui contient trois variables à estimer : La dissolution directe de Platine (Pt) caractérisée par l'évolution du rayon ( $r_{dissPt}$ ), la formation de PtO ( $\theta_{PtO}$ ) et celle de PtOH ( $\theta_{PtOH}$ ). Ces variables estimées sont corrigées par une seule mesure expérimentale d'observation ( $y$ ) : la tension cellule ( $U_{cell}$ ) (Équation 3.41). Finalement, les entrées ( $u$ ) (ou variables de commande) pour alimenter l'observateur sont : le courant ( $I$ ), la température de refroidissement ( $T$ ), l'humidité relative anode/cathode ( $HR_{a,c}$ ), la pression globale anode/cathode ( $P_{a,c}$ ) et la stoechiométrie anode/cathode ( $St_{a,c}$ ) (équation 3.42). Toute l'intégralité des équations de l'observateur se trouvent dans l'annexe 5.3.



$$x_{(k+1)} = f(x_{(k)}) : \begin{pmatrix} r_{dissPt_{(k+1)}} = r_{dissPt_{(k)}} - \Delta t * v_{diss_{(k)}} \frac{MPt}{\rho Pt} \\ \theta_{PtOH_{(k+1)}} = \theta_{PtOH_{(k)}} + \Delta t * (r_{1_{(k)}} - r_{2_{(k)}}) \\ \theta_{PtO_{(k+1)}} = \theta_{PtO_{(k)}} + \Delta t * (r_{2_{(k)}} - r_{3_{(k)}} + 2r_{4_{(k)}}) \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

$$h(x_{(k)}) : U_{cell_{(k)}} = U_{rev_{(k)}} + \eta_{(k)}(x, u, \beta_{1-7}) - R_m(u)I \quad (3.39)$$

$$x = \begin{bmatrix} r_{dissPt} \\ \theta_{PtO} \\ \theta_{PtOH} \end{bmatrix} \quad (3.40)$$

$$y = [ U_{cell} ] \quad (3.41)$$

$$u = \begin{bmatrix} I \\ T \\ HR_{a,c} \\ St_{a,c} \\ P_{a,c} \end{bmatrix} \quad (3.42)$$

### 3.2.4 Observabilité de l'observateur

La plupart des travaux publiés dans la littérature scientifique quant aux méthodes d'observateur d'état considèrent comme hypothèse de départ que le système est complètement observable. Néanmoins, l'évaluation de l'observabilité locale du modèle est une étape importante à ne pas omettre car cela permet de garantir la faisabilité d'observation de l'observateur. Un modèle est observable si son vecteur d'état ( $x$ ) à l'instant initial  $t_0$  peut être déterminé à partir de l'observation ( $h$ ) sur un intervalle de temps fini ( $t_0 \leq t \leq t_1$ ). L'observabilité locale d'un système non-linéaire sous la forme exprimée dans l'équation 3.33), peut se démontrer de manière géométrique ou bien par la méthode proposée par Hermann and Krener (1977) en appliquant les dérivées de Lie ( $L_f^k$ ). La méthode se base sur une évaluation d'observabilité locale faible. Les auteurs affirment que si le modèle est localement observable donc on peut directement déterminer chaque expression de ses point voisins. Par ailleurs, ils garantissent qu'un état ne nécessite que la succession de ses états locaux pour être déterminé au lieu de tout le système entier. Cette notion montre que l'observabilité locale est plus importante que l'observabilité globale Lee et al. (2006). Cette méthode d'observabilité peut se résumer en trois étapes :

1. Calcul de la la dérivée de Lie du modèle d'observation ( $h(x)$ ), qui est définie récursivement de la manière suivante 3.43 :

Pour  $k=0$

$$L_f^0 h(x) = h(x) \quad (3.43)$$

Et pour  $k>0$

$$L_f^k h(x) = \frac{\partial}{\partial x} [L_f^{k-1} h(x)] f(x) \quad (3.44)$$

2. La matrice d'observabilité ( $O(x)$ ) est complétée basée sur les dérivées de Lie en gardant la structure suivante :

$$O(x) = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} [L_f^0 h_1(x)] & \cdots & \frac{\partial}{\partial x_m} [L_f^0 h_1(x)] \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial}{\partial x_1} [L_f^0 h_n(x)] & \cdots & \frac{\partial}{\partial x_m} [L_f^0 h_n(x)] \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial}{\partial x_1} [L_f^{m-1} h_1(x)] & \cdots & \frac{\partial}{\partial x_m} [L_f^{m-1} h_1(x)] \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial}{\partial x_1} [L_f^{m-1} h_n(x)] & \cdots & \frac{\partial}{\partial x_m} [L_f^{m-1} h_n(x)] \end{bmatrix} \quad (3.45)$$

3. Évaluation d'observabilité : La matrice  $O(x)$  doit satisfaire le critère d'être de rang plein, sinon, le système sera considéré comme faiblement non-observable, autrement dit, localement non-observable.

L'application des étapes sur le modèle d'observateur proposé est présentée en détail dans l'annexe 5.3. Le résultat de la troisième étape de cette démonstration sur la PEMFC F indique une matrice  $O(x)$  de rang plein et donc l'observabilité locale du système proposé.

### 3.2.5 Algorithme de diagnostic et pronostic

Le filtre de Kalman (KF) propage à chaque instant les moments statistiques d'ordre un et deux de la fonction de distribution de probabilité (PDF) a posteriori ( $p(x_{k+1}|y_{1:k+1})$ ). Ce filtre se base principalement sur la minimisation de l'Erreur Quadratique Moyenne (EQM) liée à l'estimation du vecteur des variables d'état. Dans le cas linéaire et gaussien, le KF représente l'approche exacte de la récursivité bayésienne. En effet, lorsque les fonctions  $f$  et  $h$  définies en 3.33 sont linéaires et que le bruit du modèle d'état ( $v_k$ ) et de mesure ( $w_k$ ) sont additifs et gaussiens, la PDF a posteriori est gaussienne et sa moyenne et sa covariance peuvent être obtenues récursivement. Le modèle espace-état à temps discret défini en 3.33 peut être réécrit sous la forme :

$$\begin{cases} x_{k+1} = F(x_k, u_k) + v_k \\ y_k = H(x_k, u_k) + w_k \end{cases} \quad (3.46)$$

Où  $F$  correspond à la matrice de transition des états de l'instant  $k$  à l'instant  $k+1$ .  $H$  concerne la matrice de mesure ou d'observation et  $u_k$  les entrées du système discret. Les

bruits du modèle de prédiction d'état ( $v_k$ ) et d'observation ( $w_k$ ) sont considérés comme étant blancs, centrés, gaussiens et indépendants :

$$v_k \sim \mathcal{N}(v_k, 0, Q_k) \quad (3.47)$$

$$w_k \sim \mathcal{N}(w_k, 0, R_k) \quad (3.48)$$

Où  $Q_k$  et  $R_k$  sont les matrices de covariance d'état et de mesure respectivement. Finalement, les densités de probabilité  $\mathcal{N}$  de transition des variables d'état  $p(x_{k+1}|x_k)$  et la vraisemblance de la mesure  $p(y_{k+1}|x_{k+1})$  peuvent être définies comme :

$$p(x_{k+1}|x_k) = \mathcal{N}(x_{k+1}, F(x_k), Q_k) \quad (3.49)$$

$$p(y_{k+1}|x_{k+1}) = \mathcal{N}(x_{k+1}, H(x_k), R_k) \quad (3.50)$$

Différentes variantes de filtres de Kalman existent dans la littérature pour le calcul de ces PDF Urrea and Agramonte (2021). Parmi celles-ci, le filtre de Kalman étendu (*Extended Kalman Filter*, EKF) Wan and Nelson (2001) et le filtre points de Sigma de Kalman (SPKF) Heiries et al. (2021); Wan and Van Der Merwe (2000) restent les plus populaires pour des applications de pronostic, notamment des PEMFC. L'EKF est un algorithme du premier ordre et il a la particularité de linéariser les équations d'état et de mesure à partir d'un développement de Taylor à l'ordre 1 autour du point d'estimation courante. Cet algorithme est assez exploité grâce à sa simplicité de mise en oeuvre et sa faible complexité calculatoire. Cependant, pour des non-linéarités importantes l'approximation au premier ordre ne suffit pas et l'algorithme est susceptible de diverger. Une solution alternative à la linéarisation des modèles consiste à utiliser l'algorithme SPKF, autrement appelé dans la littérature comme *Unscented Kalman Filter* (UKF).

### 3.2.5.1 Algorithme *Sigma-Point Kalman Filter*

L'algorithme Bayésien choisi permettra de faire la mise à jour et la prédiction de l'observateur. La méthode retenue est l'algorithme de type *Sigma-Point Kalman Filter* (SPKF). Cet algorithme évite la linéarisation des équations d'état, contrairement au filtrage de Kalman étendu (*Extended Kalman Filter*, (EKF)). Globalement, l'algorithme estime l'évolution de la moyenne et la variance du processus (l'état) et de l'observation (la mesure). Ensuite, le filtrage sélectionne des points empiriques (points Sigma) qui sont passés au travers de la fonction d'état ( $F_{sp}(x)$ ) et de mesure ( $H(x)$ ). Cela permet de calculer l'amplitude de variation de la moyenne et de la variance (Figure 31). Avec ces nouvelles valeurs estimées de la variance et de la moyenne, les caractéristiques de distribution d'observation et de l'état peuvent être identifiées.

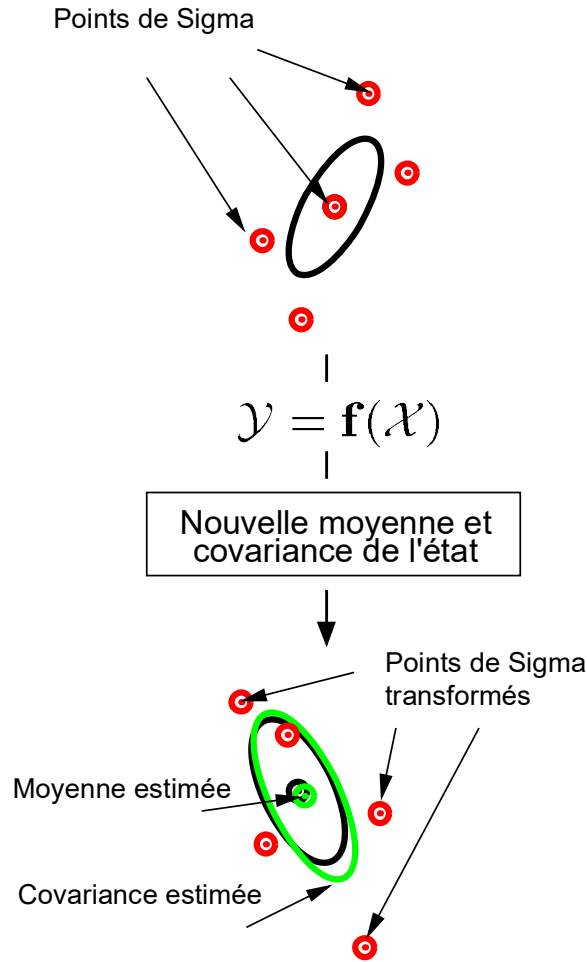


Figure 31 – Principe de fonctionnement de l’algorithme SPKF : propagation de la moyenne et covariance de l’état, adaptée de Wan et al. (2001)

Étant données les équation 3.49 et 3.50, le filtre peut être défini par trois étapes principales : (1) l’initialisation, (2) la prédiction et (3) la mise à jour du processus.

- (1) Initialisation. Dans cette première étape, la moyenne initiale de l’état ( $\hat{x}_0$ ) et la valeur initiale de sa covariance ( $P_0$ ) sont définies.

$$\hat{x}_0 = E[x_0] \quad (3.51)$$

$$P_0 = E[(x_0 - \hat{x}_0)(x_0 - \hat{x}_0)^T] \quad (3.52)$$

- (2) Prédiction du processus. Dans cette deuxième étape, les points Sigma ( $\chi$ ) sont calculés via l’équation 3.53. Ces points estimés sont passés au travers de la fonction d’état  $F_{sp}(x)$  (équation 3.54) et pondérés par l’équation 3.55 afin de calculer la nouvelle moyenne de l’état ( $\overline{\hat{x}_k}$ ). Maintenant, la nouvelle variance de l’état ( $\overline{P_{x_k}}$ ) peut être déterminée via l’équation 3.56. Ici, la matrice de covariance d’erreur ( $Q$ ) apporte l’incertitude sur le modèle de prédiction (ou d’état).

$$\chi_{k-1} = \begin{bmatrix} \hat{x}_{k-1} & \hat{x}_{k-1} + \eta_{sp}\sqrt{P_{k-1}} & \hat{x}_{k-1} - \eta_{sp}\sqrt{P_{k-1}} \end{bmatrix} \quad (3.53)$$

$$\chi_{k-1} = F_{sp}[\chi_{k-1}, u_{k-1}] \quad (3.54)$$

$$\overline{\hat{x}}_k = \sum_{i=0}^{2L} W_i^{(m)} \chi_{i,k|k-1} \quad (3.55)$$

$$\overline{P}_{x_k} = \sum_{i=0}^{2L} W_i^{(c)} [\chi_{i,k|k-1} - \overline{\hat{x}}_k] [\chi_{i,k|k-1} - \overline{\hat{x}}_k]^T + Q \quad (3.56)$$

Avec :

$$\begin{cases} W_0^m = \frac{\lambda}{L+\lambda} \\ W_0^c = \frac{\lambda}{L+\lambda} + (1 - \alpha_{sp}^2 + \beta_{sp}) \\ W_i^m = W_i^c = \frac{1}{2(L+\lambda)} \quad i = 1, \dots, 2L \\ \lambda = L(\alpha_{sp}^2 - 1) \quad \text{et} \quad \eta_{sp} = \sqrt{(L + \lambda)} \\ \alpha_{sp} = 1.10^{-2} \\ \beta_{sp} = 2 \\ L = 3 \end{cases}$$

Où :

$L$  La dimension du vecteur d'état

$W_i^m$  Le poids de la moyenne

$W_i^c$  Le poids de la covariance

$\lambda, \eta_{sp}, \beta_{sp}$  Les paramètres de réglage de la distribution de points sigma

$\alpha_{sp}$  Le coefficient d'étalement du nuage de points sigma

$F_{sp}$  La fonction  $f$

$Q$  La matrice de covariance d'état

- (3) Mise à jour du processus. Dans cette troisième étape, les points Sigma sont passés à travers la fonction de mesure  $H$  (équation 3.57). Ensuite, ces nouveaux points sont pondérés afin d'obtenir la nouvelle variance de la mesure ( $\overline{\hat{y}}_k$ ) (équation 3.58). A ce moment, la variance de la mesure ( $P_{y_k y_k}$ ) peut être calculée grâce à l'équation 3.59. Ici, la matrice de covariance d'erreur ( $R$ ) représente l'incertitude du modèle de mesure (ou d'observation). La covariance de l'innovation ( $P_{x_k y_k}$ ) entre la prédiction ( $F_{sp}$ ) et l'observation ( $H$ ) est déterminée via l'équation 3.60. Ce calcul détermine aussi la fiabilité de l'estimation donnée par l'algorithme. Si  $P_{x_k y_k}$  augmente, l'erreur sera plus grande du fait du bruit d'estimation et le gain de Kalman ( $K_k$ ) augmentera aussi Heiries et al. (2021). Après calcul des nouvelles valeurs de la

moyenne et de la variance, les caractéristiques de distribution d'observation et de l'état peuvent être identifiées. Cela permettra aussi de calculer le gain de Kalman à partir l'équation 3.61. Finalement, la moyenne et la variance sont mises à jour (corrigées) par les équations 3.62 et 3.63, respectivement.

$$\Upsilon_{k|k-1} = H[\chi_{k|k-1}] \quad (3.57)$$

$$\widehat{y}_k = \sum_{i=0}^{2L} W_i^{(m)} \Upsilon_{i,k|k-1} \quad (3.58)$$

$$P_{y_k y_k} = \sum_{i=0}^{2L} W_i^{(c)} [\Upsilon_{i,k|k-1} - \widehat{y}_k] [\Upsilon_{i,k|k-1} - \widehat{y}_k]^T + R \quad (3.59)$$

$$P_{x_k y_k} = \sum_{i=0}^{2L} W_i^{(c)} [\chi_{i,k|k-1} - \widehat{x}_k] [\Upsilon_{i,k|k-1} - \widehat{y}_k]^T \quad (3.60)$$

$$K_k = \frac{P_{x_k y_k}}{P_{y_k y_k}} \quad (3.61)$$

$$\widehat{x}_k = \widehat{x}_k + K_k (y_k - \widehat{y}_k) \quad (3.62)$$

$$\widehat{P}_k = \widehat{P}_k - K_k P_{y_k y_k} K_k^T \quad (3.63)$$

Où :

$H$  La fonction  $h$

$R$  La matrice de covariance d'erreur de mesure

### 3.2.5.2 Vers un algorithme plus précis et robuste

Dans le cadre d'une application en conditions dynamiques de type automobile, deux limitations apparaissent concernant l'algorithme présenté précédemment : (1) l'instabilité numérique et (2) le réglage initial des matrices de covariance QR.

(1) Instabilité numérique.

Comparé à l'algorithme *Extended Kalman Filter (EKF)*, le filtre *SPKF* présente l'avantage de réduire l'erreur de linéarisation des modèles. Cependant, cette approximation de l'erreur par l'algorithme conduit à une perte de la caractéristique définie positive de la variance de l'état et donc à la non-convergence du filtre Yang et al. (2020). Pour pallier cela, l'implémentation du filtre de Kalman en utilisant une décomposition de Cholesky et une factorisation associée (*Square Root Unscented Kalman Filter, SRUKF*) garantit la caractéristique semi-définie positive de

la matrice de covariance des erreurs d'estimation d'état et donc l'amélioration de la stabilité numérique du filtre Van Der Merwe and Wan (2001). Le *SRUKF* est une version améliorée de l'algorithme *SPKF*, il a notamment l'avantage d'être très simple à intégrer dans un système embarqué. Cet algorithme peut aussi être implémenté en trois étapes :

- (a) Initialisation. Dans cette première étape, l'initialisation de la moyenne de l'état ( $\hat{x}_0$ ) est faite de la même manière que dans la version points de sigma mais la valeur initiale de sa matrice de covariance ( $S_0$ ) est calculée à partir de la factorisation de Cholesky.

$$S_0 = chol \left( E \left[ (x_0 - \hat{x}_0)(x_0 - \hat{x}_0)^T \right] \right) \quad (3.64)$$

- (b) Prédiction du processus. Dans cette deuxième étape de prédiction, la variance du facteur de Cholesky mise à jour ( $S_k$ ) est utilisée pour former les points de Sigma ( $\chi$ ) (Équation 3.65). L'estimation de la covariance d'erreur d'estimation d'état est également réalisée comme dans la version initiale de l'algorithme. La nouvelle variance du facteur de Cholesky ( $\overline{S_{x_k}}$ ) est calculée via une décomposition *qr* de la matrice composée par les points sigma propagés puis pondérés et par la covariance du bruit de mesure ( $Q$ ) (équation 3.66). Le point clé de cet algorithme réside dans l'équation 3.67. Cette équation garantit que la matrice composée soit semi-définie positive et ainsi assurer la stabilité numérique du filtre à partir la fonction *cholupdate* déjà implémentée sous Matlab®. Cette fonction réalise la mise à jour du facteur de Cholesky.

$$\chi_{k-1} = [\hat{x}_{k-1} \quad \hat{x}_{k-1} + \eta_{sp} S_k \quad \hat{x}_{k-1} - \eta_{sp} S_k] \quad (3.65)$$

$$\overline{S_{x_k}} = qr \left\{ \left[ \sqrt{W_1^{(c)}} \left( \chi_{1:2L,k|k-1} - \hat{x}_k \right) \quad \sqrt{Q} \right] \right\} \quad (3.66)$$

$$S_{x_k} = cholupdate \left\{ \overline{S_{x_k}}, \quad \chi_{0,k} - \hat{x}_k, \quad sign \right\} \quad (3.67)$$

- (c) Mise à jour du processus. Dans cette troisième étape, la nouvelle variance de la mesure ( $\overline{\hat{y}_k}$ ) est estimée de la même manière que l'algorithme de base. Les étapes réalisées lors de l'étape de prédiction sont mises en place pour obtenir la nouvelle variance de la mesure ( $S_{y_k}$ ) et la covariance d'erreur ( $P_{x_k y_k}$ ) du facteur de Cholesky (Équation 3.68, Équation 3.69 et Équation 3.70). En comparaison de l'algorithme initial, le gain de Kalman  $K_{sr}$  (Équation 3.71) est obtenu via une solution du type moindres carrés à partir de l'équation 3.61. La moyenne de l'état ( $\hat{x}_k$ ) est mise à jour de la même façon que l'algorithme de base (Équation

3.62). Finalement, la covariance de l'état du facteur de Cholesky est mise à jour ( $U$ ) par l'équation 3.72 et l'équation 3.73.

$$\overline{S}_{y_k} = qr \left\{ \left[ \sqrt{W_1^{(c)}} (\Upsilon_{1:2L,k|k-1} - \widehat{y}_k) \quad \sqrt{R} \right] \right\} \quad (3.68)$$

$$S_{y_k} = cholupdate \left\{ \overline{S}_{y_k}, \quad \Upsilon_{0,k} - \widehat{y}_k, \quad sign \right\} \quad (3.69)$$

$$P_{x_k y_k} = \sum_{i=0}^{2L} W_i^{(c)} [\chi_{i,k|k-1} - \widehat{x}_k] [\Upsilon_{i,k|k-1} - \widehat{y}_k]^T \quad (3.70)$$

$$K_{sr} = \frac{P_{x_k y_k}}{S_{y_k} S_{y_k}^T} \quad (3.71)$$

$$U = K_{sr} S_{y_k} \quad (3.72)$$

$$S_k = cholupdate \left\{ \overline{S}_{x_k}, \quad U, \quad -1 \right\} \quad (3.73)$$

(2) Réglage des matrices QR.

Un deuxième inconvénient de la version classique de l'algorithme points de sigma concerne le réglage des matrices d'erreur de modélisation d'état ( $Q$ ) et de mesure ( $R$ ). L'initialisation de la matrice  $R$  peut facilement se faire puisqu'elle dépend des précisions des capteurs et des chaînes d'acquisition. Cependant, le réglage de la matrice  $Q$  reste un vrai défi car il dépend de la précision du modèle de prédiction qui est a priori inconnue. Cette problématique s'intensifie principalement lorsque le filtre est utilisé pour des conditions opératoires dynamiques comme les conditions automobiles. Afin de trouver une solution à cette difficulté, ce travail propose de rendre adaptatif le calcul des matrices de covariance d'état ( $Q$ ) et de mesure ( $R$ ) via les équations 3.74 et 3.75 Song et al. (2020). Ces matrices permettent de rendre le système d'estimation plus adaptatif aux profils de type automobile. Le réglage des matrices de covariance de bruit est basé principalement sur le gain de Kalman  $K_{sr}$ , l'innovation résiduelle  $Innov$  (Équation 3.76) et la taille de la fenêtre glissante  $L_w$  (Équation 3.77). L'innovation représente l'écart entre modèles et données, et informe potentiellement d'une précision des modèles qui diminue, permet de changer les réglages d'incertitudes sur le modèle d'état ou d'observation.

$$Q = K_{sr} * Cv_k * (K_{sr})^T \quad (3.74)$$



$$R = Cv_k + \sum_{i=0}^{2L} W_i^{(c)} [\Upsilon_{i,k|k-1} - \widehat{y}_k + Innov] [\Upsilon_{i,k|k-1} - \widehat{y}_k + Innov]^T \quad (3.75)$$

$$Innov = y_k - \widehat{y}_k \quad (3.76)$$

$$Cv_k = \frac{\sum_{n=k-L_w+1}^k Innov * (Innov)^T}{L_w} \quad (3.77)$$

Où :

$Cv_k$  La covariance de l'innovation

### 3.3 Synthèse

Ce chapitre a décrit la construction d'une méthode d'observateur d'état non-linéaire pour le pronostic de piles à combustible de type PEM. Deux phases ont été exposées, la première concernant le développement d'un modèle de dégradation de pile à combustible de type PEM (PEMFC) dérivé d'un modèle physique complexe (MePHYSTO-FC) et la seconde se concentrant sur la sélection et le développement de l'algorithme *Adaptive Square Root Sigma Point Kalman Filter (ASR - SPKF)* pour des conditions de fonctionnement variables. Un résumé des étapes principales de ce algorithme est présenté dans la Figure 32.

Un observateur d'état de vieillissement d'une PEMFC a été proposé. Ce modèle est composé par des modèles d'état et d'observation. Les modèles d'état basés sur des cinétiques des lois de dégradation irréversibles (dissolution directe de particules de platine) et réversibles (oxydation du platine) représentent le modèle d'évolution d'état de l'observateur. Le modèle d'observation de la tension de cellule dérivé de l'équation de Butler-Volmer (développé dans le cadre du simulateur MePHYSTO-FC) est employé pour corriger l'estimation donnée par les modèles d'état.

L'algorithme *ASR-SPKF* réalise une correction optimale de son estimation par traitement de données capteurs via une méthode Bayésienne d'observateur d'état. Étant donné la non-linéarité des phénomènes de vieillissement à l'intérieur de la pile, ce travail a considéré le développement d'un algorithme *SPKF*. Cependant, deux contraintes ont été identifiées sur l'algorithme : (1) l'instabilité numérique et (2) le réglage des matrices de bruit QR. Afin de pallier ces difficultés et afin d'adapter le système aux contraintes d'une application automobile, ce travail a proposé un observateur non linéaire basé sur l'algorithme SR-UKF adaptatif. Cette technique assurera la convergence de l'algorithme via la factorisation Cholesky et la décomposition QR. De plus, le calcul pour le réglage des matrices de bruit QR permettra l'adaptation de l'observateur à des variations dyna-

miques présentées par la charge. Il est donc adapté pour des applications non stationnaires comme celles de type automobile.

Maintenant qu'un observateur Bayésien non-linéaire est construit, il est possible de passer à l'étape suivante de validation. Cette étape de validation testera la précision et robustesse de l'observateur sur deux types différents de technologies de pile à combustible.

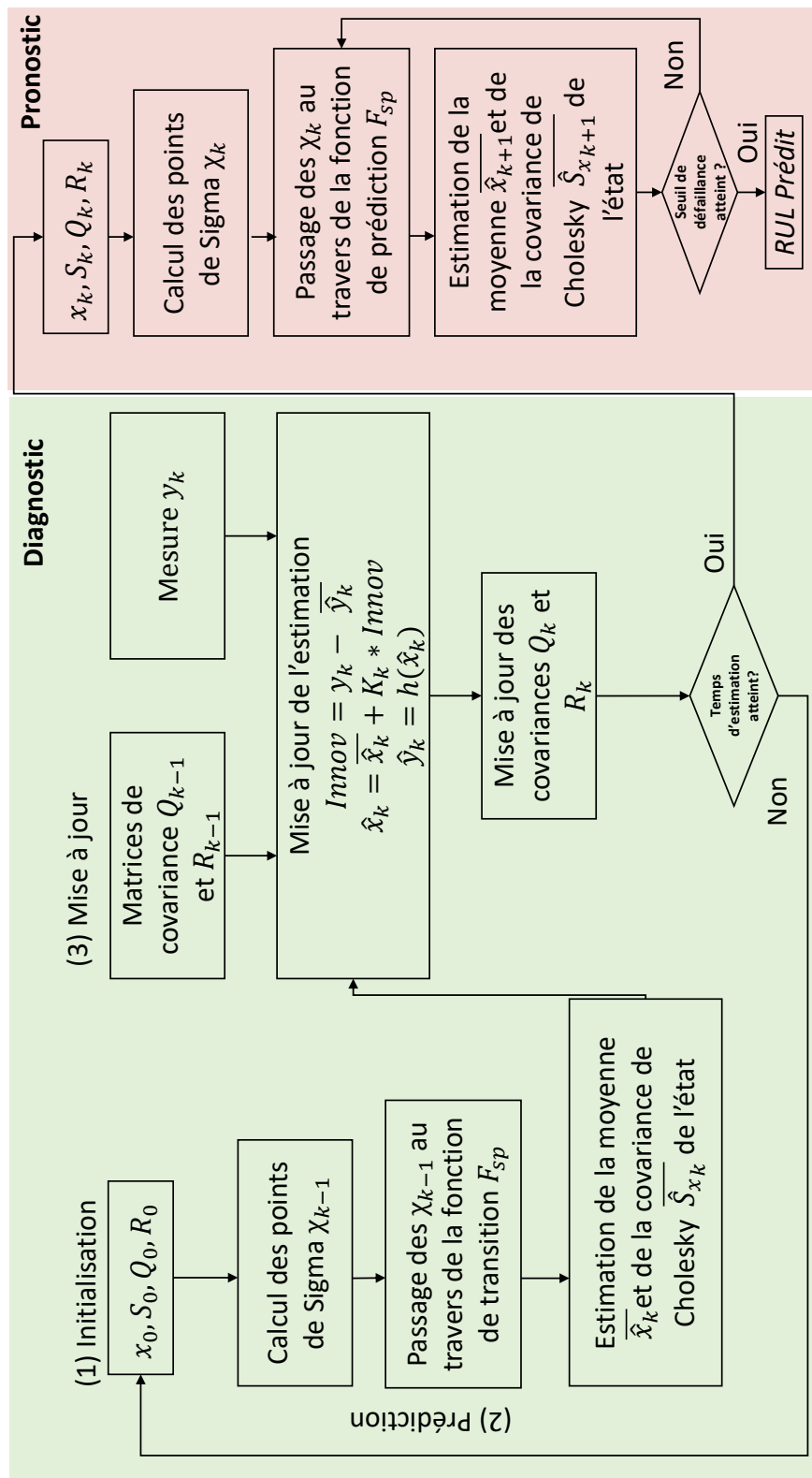


Figure 32 – Résumé des étapes de l'algorithme ASR-SPKF pour le diagnostic et le pronostic des PEMFC

# Approche hybride pour la prédiction des PEMFC

---

## Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction . . . . .</b>	<b>74</b>
<b>4.2</b>	<b>Validation de l'estimateur sur des mesures réelles . . . . .</b>	<b>74</b>
4.2.1	Description de la première pile de test . . . . .	74
4.2.2	Conclusion . . . . .	84
4.2.3	Description de la deuxième pile de test . . . . .	84
4.2.4	Conclusion . . . . .	89
<b>4.3</b>	<b>Synthèse . . . . .</b>	<b>90</b>

---

## 4.1 Introduction

Le chapitre précédant a permis de décrire le modèle d'observateur Bayésien non-linéaire développé pour le pronostic de l'état de vieillissement des piles à combustible de type PEM. Il convient désormais d'estimer la dégradation des PEMFC sous différentes conditions de fonctionnement comme celles typiques d'une application automobile. De plus, il est important de rappeler les étapes à suivre afin d'aboutir aux résultats souhaités. Les étapes retenues se basent principalement sur celles de la stratégie PHM (mentionnée dans la Section 2) qui sont :

(1) Observation.

Cette première étape consiste principalement à la présentation du profil de charge appliqué sur la pile et le pré-traitement des données à utiliser.

(2) Analyse.

L'analyse comprend principalement les activités de diagnostic et pronostic réalisées avec l'observateur d'état sur la pile étudiée.

(3) Décision.

Dans cette dernière étape nous définissons le seuil de défaillance et la durée de vie de la PEMFC basée sur les activités de diagnostic/pronostic.

## 4.2 Validation de l'estimateur sur des mesures réelles

L'objectif de cette partie est de valider les algorithmes décrits précédemment sur des mesures réelles obtenues sur des piles à combustibles en fonctionnement. Pour ce faire, deux types de piles à combustible avec des caractéristiques différentes ont été testées lors de cycles de sollicitation dynamiques et ce sur des bancs de test permettant de limiter la variabilité des conditions opératoires. L'utilisation de deux designs de stack différents permettra de tester la précision, la robustesse et la généralisation de l'approche hybride.

### 4.2.1 Description de la première pile de test

(1) Observation.

#### PEMFC Technologie F

La pile utilisée pour ce premier essai se base sur le design F du CEA décrit dans Nandjou et al. (2015). Elle est composée de 20 cellules de  $220 \text{ cm}^2$  de surface active et a une puissance nominale de  $1,6 \text{ kW}$ . Les AME sont commerciaux et possèdent un chargement total en platine de  $0,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ . Les caractéristiques principales de la pile sont présentées dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 – Caractéristiques et conditions de fonctionnement nominales de la pile F utilisée pour les essais

Paramètre	Valeur
Nombre de cellules	20 cellules
Surface active spécifique	220 $cm^2$
Puissance nominale	1.6kW
Puissance maximale	2200W
Température	80°C
Humidité relative anode/cathode	50%
Stoechiométrie anode/cathode	1.5/2

### Mesure de données

Un banc de test d'une puissance maximale de 4  $kW$ , appelé Pacific (Figure 34) est utilisé pour le contrôle et l'enregistrement des paramètres de fonctionnement de la pile. Celui-ci est composé de trois circuits fluidiques permettant de gérer la température, la pression et l'humidité relative des gaz à l'intérieur de la pile ainsi que la température au sein du circuit de refroidissement. Une charge électronique permet de contrôler les paramètres électriques du stack et d'imposer des cycles de sollicitation dynamiques. L'ensemble de ces paramètres sont mesurés, enregistrés et stockés sur un serveur dédié.

Afin de valider la pertinence des outils de pronostic développés, la pile est soumise durant 1000 heures environ à un cycle dynamique de sollicitation en courant. Ce cycle appelé FC-DLC (pour Fuel Cell Dynamic Load Cycle) est une version dérivée et fortement simplifiée d'un cycle NEDC (New European Driving Cycle) de l'automobile (Figure 35). Les valeurs de courant utilisées durant le test varient entre 0A à 230A. Ponctuellement les cycles de sollicitation sont arrêtés et l'enregistrement d'une courbe de polarisation, d'impédance ainsi que des caractérisations hors fonctionnement sont effectuées afin de mesurer entre autres l'évolution de la surface active en fonction du temps.

La surface active de platine à la cathode est mesurée par voltampérométrie cyclique (CV). Pour ce faire, la pile est maintenue sous hydrogène côté anodique et sous azote côté cathodique. Les débits de gaz utilisés sont les débits correspondants au débits minimaux de fonctionnement. Un balayage en tension ( $U_b$ ) est alors effectué de 80 à 700  $mV$  avec une vitesse ( $v_b$ ) de 50  $mV/s$ . Lors du balayage en tension, deux pics sont observés (durant la réduction et l'oxydation) qui représentent à l'adsorption ou désorption des  $H_s$  sur le platine (Figure 33). L'enregistrement du courant obtenu lors de ce balayage en tension permet de calculer la charge associée à la désorption du proton ( $Q_{H_{des}}$ ) en tenant compte de la valeur du courant ( $I_{H_{des}}$ ) (équation 4.1). La

surface ( $F_{rug}$ ), d'après l'équation 4.2, est alors déterminée en utilisant la valeur de la charge ( $Q_{H_{des}}$ ) calculée et en prenant une valeur théorique de coulométrie d'adsorption et de désorption de  $H_2$  de  $210 \mu C/cm^2$ .

$$Q_{H_{des}} = \frac{\int I_{H_{des}} dU_b}{v_b} \quad (4.1)$$

$$F_{rug} = \frac{Q_{H_{des}}}{2.1 * S} \quad (4.2)$$

Avec :

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

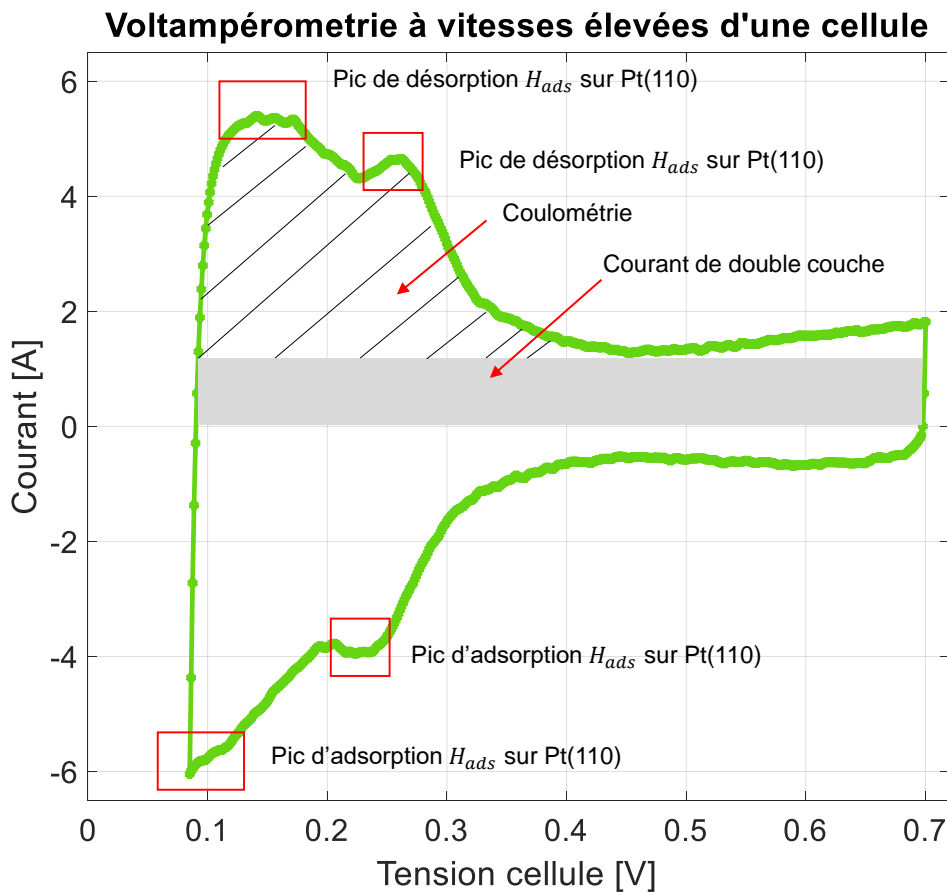


Figure 33 – Voltampérométrie cyclique sur une cellule PEM

### Traitement de données

Parmi les signaux mesurés, celui de tension nécessite un traitement de données. En effet, ce type de signal contient beaucoup d'information, comme par exemple, des phénomènes de détérioration à différentes dynamiques, des régimes transitoires, du bruit et même des points aberrants. Une technique de filtrage permettra de ne garder que l'information pertinente liée au vieillissement de la pile. Ce filtrage peut être réalisé à partir d'une analyse par



Figure 34 – Banc de test Pacific

Moyenne Glissante (MG), équivalente à un filtre passe-bas mais sans introduire aucun déphase ou simplement à un filtre par convolution (voir Lu et al. (2010); Jouin (2015)). Il existe différentes variantes de cette moyenne : MG simple, MG pondérée, MG exponentielle, etc. Dans ce travail, une Moyenne Glissante simple est implémentée pour deux raisons principales. Une première pour augmenter le pas de temps et donc pouvoir réduire le temps de simulation de l'algorithme exécuté. La deuxième basée sur l'hypothèse d'éviter de tomber sur des points de mesure qui par exemple n'ont pas l'information concernant la tendance de la dégradation de la pile. Cela est réalisé à partir d'une moyenne sur les points compris dans la fenêtre. La figure 36 montre le résultat du filtrage mis en place.

## (2) Analyse.

### Définition de paramètres

Le fonctionnement de l'observateur dépend de trois facteurs principaux : le paramétrage des équations d'état et d'observation, le réglage des matrices de covariance et l'initialisation de l'algorithme. Les paramètres liés aux équations de la dissolution directe du platine (Pt) et ceux de l'oxydation du platine ont été extraits des travaux de Robin et al. (2016) et de Jahnke et al. (2019), respectivement. Ces paramètres ont été identifiés sur le même type de pile à combustible utilisé lors des mesures de durabilité (Technologie F du CEA). Dans le même temps, les paramètres de l'équation d'observation, correspondant au jeu de paramètres  $\beta$ , sont aussi identifiés (voir la section précédente, 3.1.3). L'initialisation de l'algorithme est une étape clef



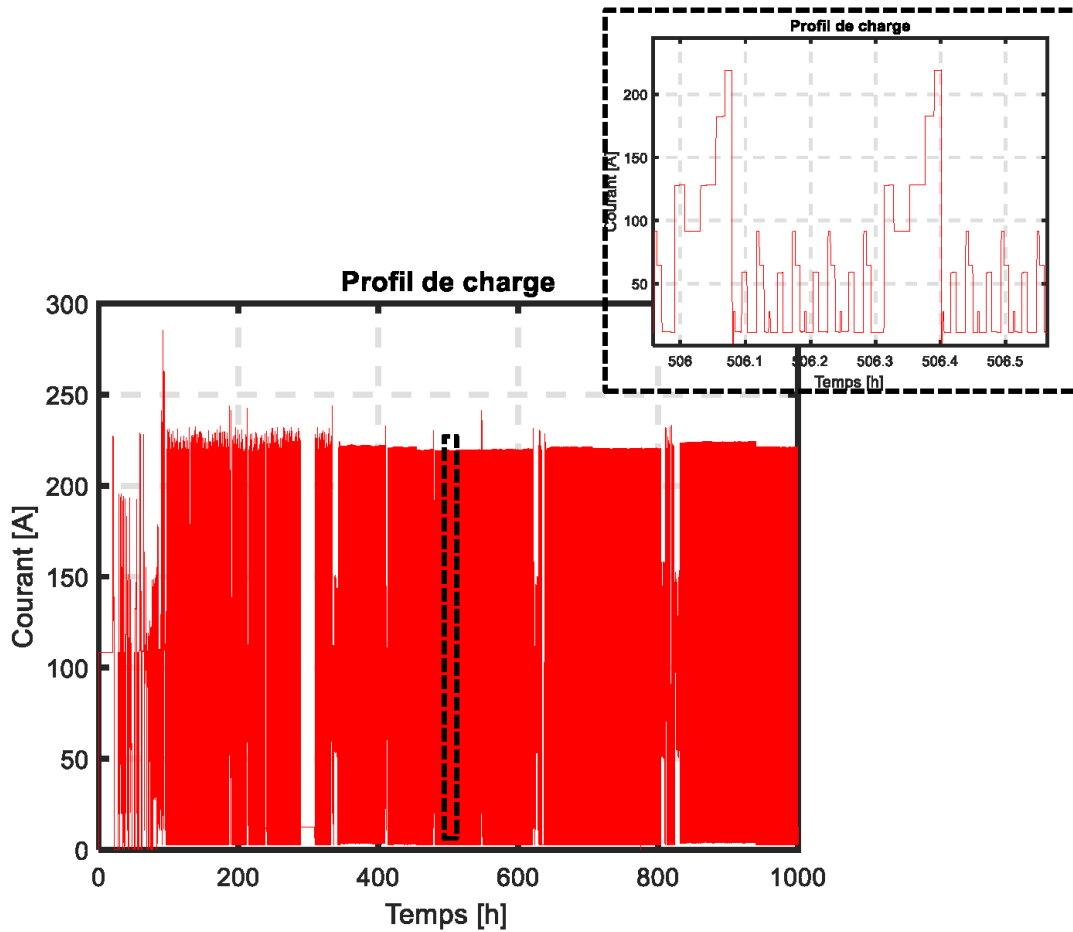


Figure 35 – Profil du courant appliqué sur la PEMFC F

pour la convergence de l'observateur. Les valeurs du vecteur d'état  $\hat{x}_0$  sont sélectionnées par rapport aux conditions initiales du modèle et les termes de la matrice de covariance associés au facteur de Cholesky  $S_0$  sont choisis par rapport à l'ordre de grandeur de la dynamique initiale attendue des variables d'état. La matrice de covariance du modèle de mesure  $R$  correspond à la variance attendue sur un capteur réel de tension. La matrice de covariance d'état (ou incertitude de modélisation)  $Q$  est définie par rapport à la précision attendue des modèles et résulte d'un réglage semi-empirique. La définition de la totalité des paramètres de l'observateur et les valeurs pour initialiser l'algorithme sont présentés sur le tableau 4.3.

### Diagnostic et Pronostic

Une fois l'observateur paramétré, il est alors possible de réaliser les étapes de diagnostic et de pronostic. Nous rappelons que le suivi en temps réel de l'état de dégradation de la pile est fait par deux indicateurs de santé (HI) : la tension cellule et la surface active électro-chimique ECSA. Le diagnostic de la pile via l'indicateur ECSA est donc réalisé en utilisant les deux algorithmes Bayésiens séparément exposés dans le chapitre précédent : l'al-

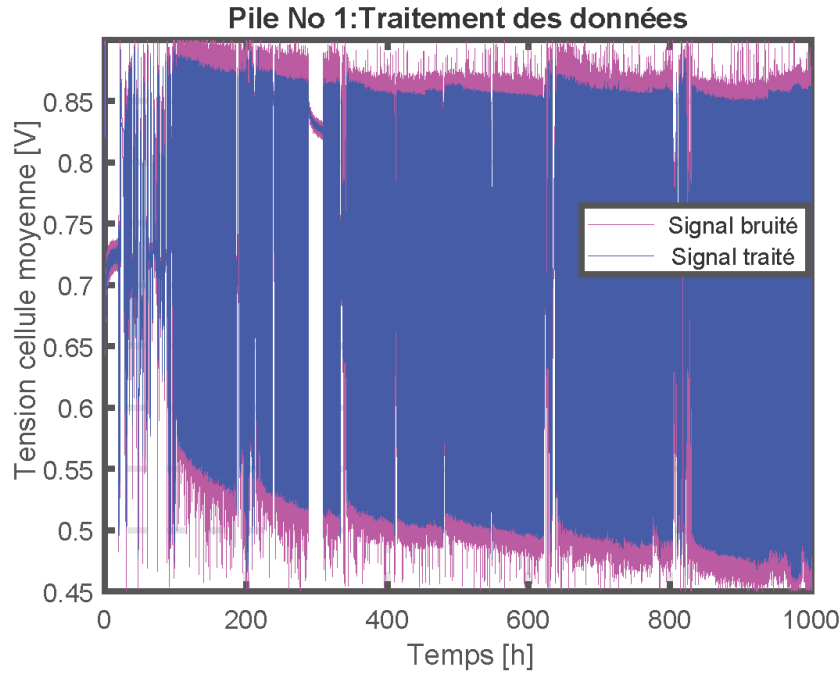


Figure 36 – Traitement des données - PEMFC F

gorithme SPKF *Sigma Points Kalman Filter* et l'algorithme ASR-SPKF *Adaptative Square Root - Sigma Points Kalman Filter* (Figure 37). Ce test permet d'abord de comparer la performance des deux algorithmes sur des données expérimentales réelles. Cette figure montre clairement la supériorité de l'algorithme modifié ASR-SPKF par rapport à la version simple SPKF au moment de suivre la dégradation dynamique ECSA (points verts) présentée par la première pile à combustible PEM. On constate une capacité de filtrage plus intéressante. Par ailleurs, l'observateur SPKF présente deux difficultés principales : la première lorsqu'il est soumis à des conditions opératoires dynamiques et la deuxième concernant le réglage des matrices d'erreur QR afin d'obtenir la convergence.

Les données mesurées sur la pile durant la première étape sont divisées en deux : 50 % des données servent au diagnostic et les 50 % restantes servent à valider les résultats de pronostic. Les résultats du diagnostic, illustrés en Figure 38, montrent le suivi effectué par l'observateur d'état sur les valeurs mesurées de la surface ECSA (points verts). La courbe d'estimation de l'évolution de l'ECSA en phase de diagnostic est tracée en bleu. Pour l'étape de pronostic (en magenta), la correction injectée par l'innovation dans la structure interne du filtre SPKF est déconnectée et donc l'algorithme fonctionne en boucle ouverte et ne réalise que la prédiction durant cette étape. Les résultats de pronostic indiquent une bonne correspondance vis-à-vis des mesures expérimentales. Cela conforte les choix des hypothèses

prises dans la simulation des pertes irréversibles et réversibles d'ECOA.

L'observateur d'état présente une capacité à suivre et prédire l'état futur du comportement de la tension cellule (Figure 39). En même temps, l'évolution de l'erreur absolue de l'estimation de l'observation est affichée sur la Figure 40a. La convergence de l'algorithme, le caractère non biaisé de la solution d'estimation ainsi que la cohérence statistique des valeurs estimées par l'observateur d'état peuvent être facilement évalués par l'observation de variables internes à l'algorithme, comme par exemple l'innovation (histogramme tracée en Figure 40b). Ici les valeurs d'innovation au cours de l'estimation ont une distribution qui ressemble à une fonction gaussienne centrée, et présente une valeur RMSE de 11,38 mV. Une autre manière d'évaluer le caractère non-biaisé de la solution d'estimation est d'analyser les tracés des covariances des variables d'état  $S_k$ . La Figure 41 montre que les covariances des variables estimées diminuent au long de l'estimation ce qui donne confiance aux variables prédites et prouve aussi la convergence de l'algorithme.

Différents tests de simulation ont été lancés afin d'évaluer la répartition des données pour l'étape de diagnostic et celui du pronostic. La Figure 42 montre les résultats de ces simulations. On peut constater que l'observateur présente une performance tout à fait acceptable lorsqu'il utilise au moins 60 % des données pour l'apprentissage du modèle, avant d'être utilisé en prédiction pure.

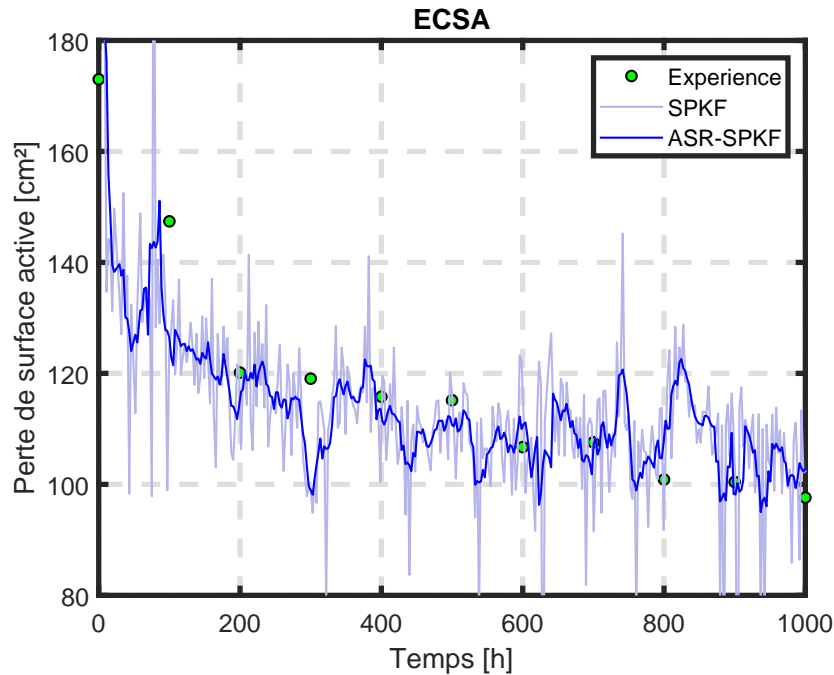


Figure 37 – Diagnostic ECSA - PEMFC F

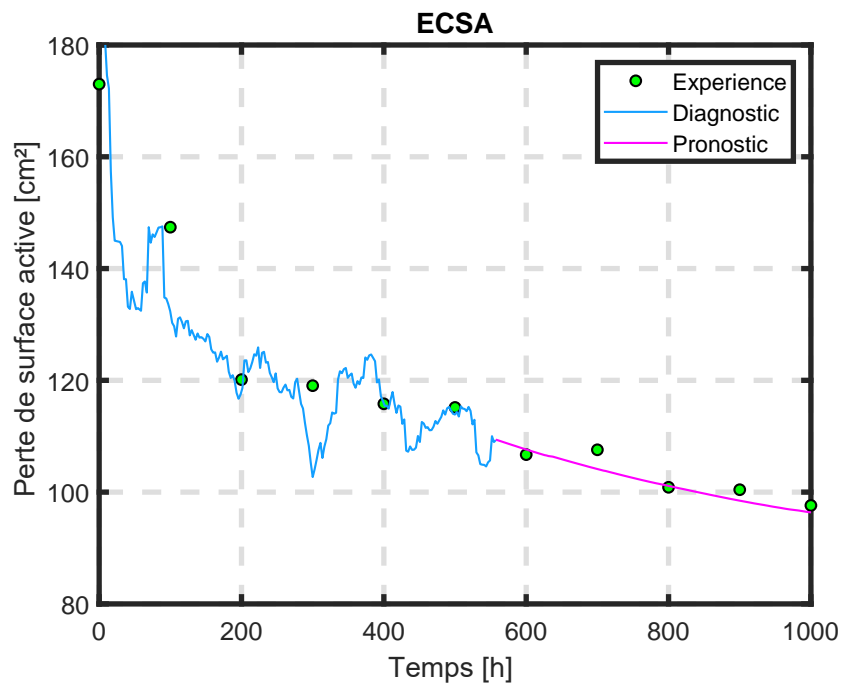


Figure 38 – ECSA - PEMFC F

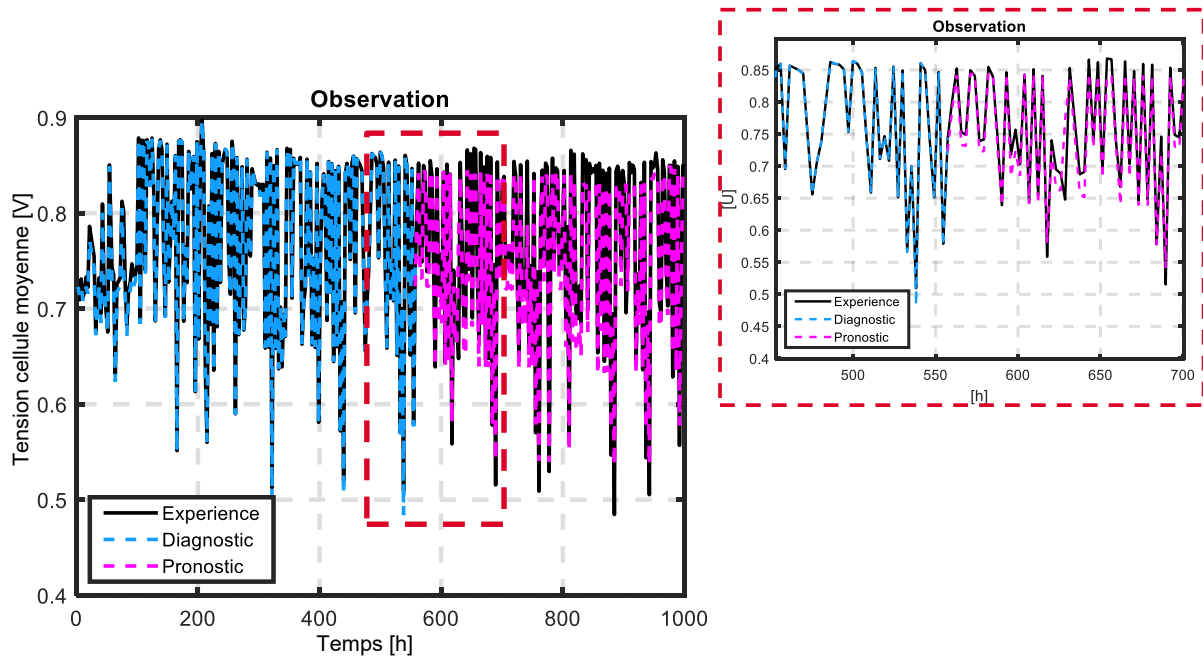


Figure 39 – Tension cellule - PEMFC F

(3) Décision.

### Information donnée à l'opérateur du système

L'information transmise au superviseur chargé d'opérer le système doit être claire et précise. Une manière compréhensible de suivre le comportement d'un système est à travers ses courbes caractéristiques (courbes de densité

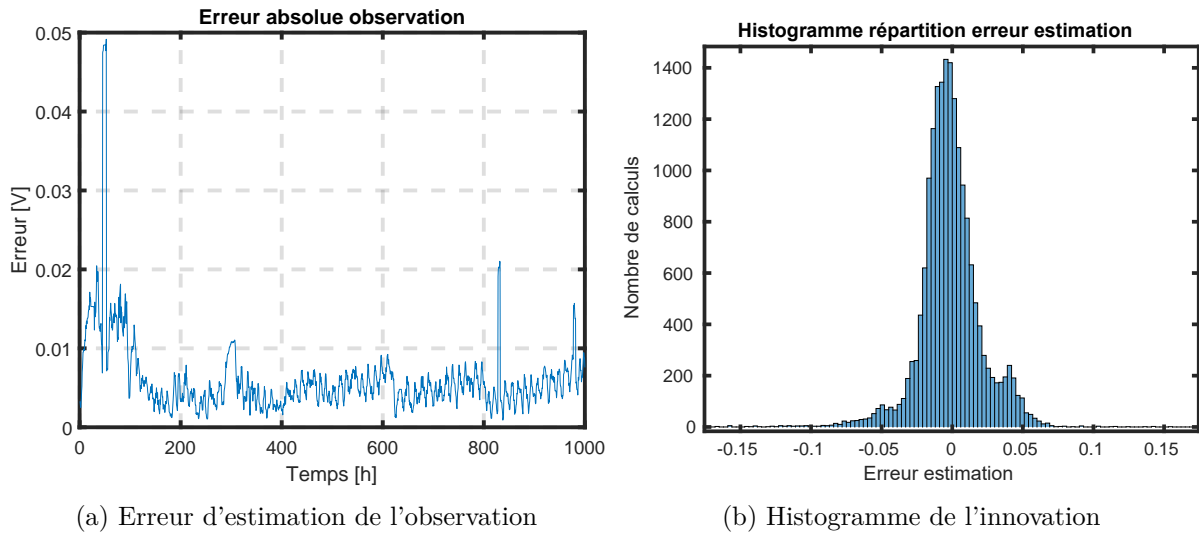


Figure 40 – Erreur d'estimation de l'observation - PEMFC F

de courant  $J$  vs tension  $U$ ). Dans notre cas, le suivi temporel d'ECSA de la pile donné par l'observateur peut facilement être traduit en courbes de polarisation.

### Seuil de défaillance

La définition du seuil de défaillance du système pile à combustible permettra à l'opérateur de connaître l'état de vie utile restante (RUL) de la PEMFC. Le DOE propose de considérer comme limite de fin de vie une perte de puissance du stack de 10% par rapport à sa puissance initiale. Cela fonctionne parfaitement pour des applications stationnaires, en revanche, pour des applications automobiles où les conditions de fonctionnement réelles sont variables, notamment le courant, la perte de puissance sera fonction de la valeur de courant injectée et donc cette proposition n'est plus valide Jouin (2015).

Dans ce travail, le seuil de défaillance est défini par rapport à la puissance maximale de la pile. Ainsi donc, si la PEMFC n'est plus capable de fournir la puissance maximale donnée par le fabricant, le système sera considéré en fin de vie. Pour ce faire, nous utilisons notre modèle de dégradation (défini dans la section 3.1.5 précédente) et les valeurs ECSA estimées pour tracer les courbes de densité de puissance  $P$  en fonction de la densité de courant  $J$  (déduites des courbes  $J$  vs  $U$ ). Dans le cas de la pile F, la puissance maximale par cellule correspond à  $0,5 \text{ W/cm}^{-2}$ . La Figure 43 montre les courbes  $J$  vs  $P$  en prenant en compte les valeurs d'ECSA estimées par l'observateur. On peut remarquer que la pile F, en appliquant le profil de charge présenté dans la partie observation, atteint sa fin de vie vers 3000h de fonctionnement. On constate qu'à ce moment-là la pile n'est plus capable de fournir sa valeur de

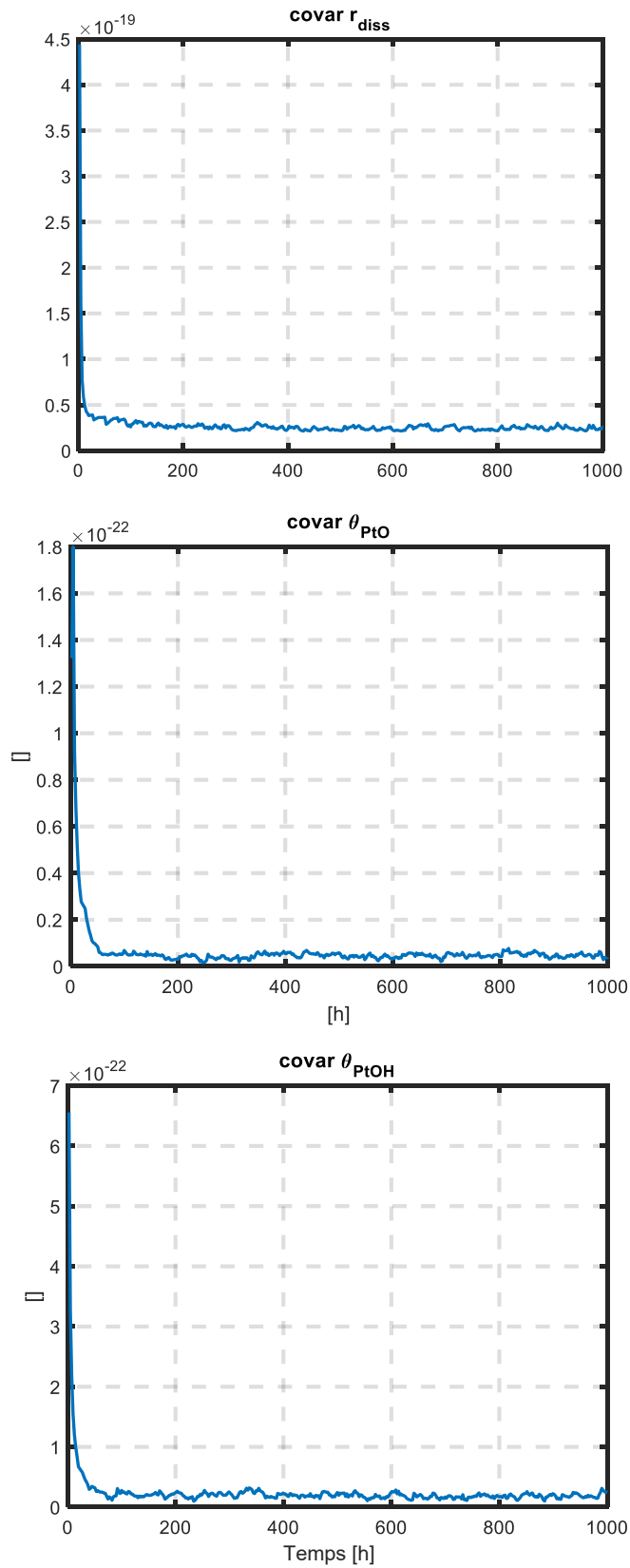


Figure 41 – Convergence de covariances  $S_k$  des variables d'état - PEMFC F

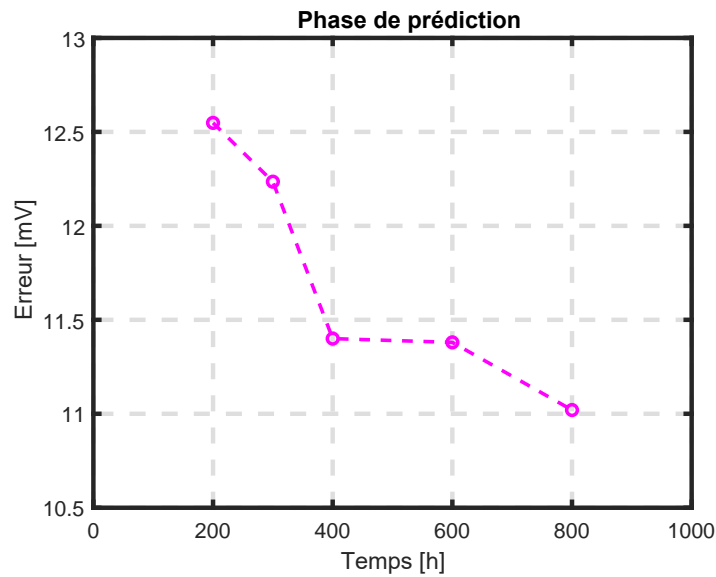


Figure 42 – Phase de prédiction - PEMFC F

puissance maximale et donc la PEMFC est considérée en fin de vie.

## 4.2.2 Conclusion

La première validation de l'observateur Bayésien non-linéaire a été effectuée sur la pile technologie F. Ce test a considéré un profil de charge variable assez représentatif des applications automobiles. Les données mesurées pour alimenter et valider l'observateur correspondent à un test de dégradation avec une durée d'environ 1000h. Les données ont été pré-traitées via une Moyenne Glissante (MG) simple. L'approche hybride montre sa capacité à suivre l'état actuel de la pile via les deux variables d'état de santé lors de la phase de diagnostic. Les prédictions données par l'observateur sont aussi comparées à des données expérimentales mesurées d'un état interne (ECSA) de la pile. L'approche présentée ici a la capacité de prédire le comportement futur du système avec une faible valeur RMSE de 11,386mV. Un seuil de défaillance basé sur la puissance maximale est défini. Dans ce cas, la pile présente une durée de vie maximale d'environ 3000h.

## 4.2.3 Description de la deuxième pile de test

(1) Observation.

### Design récent

La deuxième pile à combustible utilisée afin de valider les performances de notre observateur d'état est basé sur un nouveau design de PEMFC développé pour les applications transports pour une puissance de 100kW. Le stack utilisé dans cette étude possède 17 cellules connectées électrique-

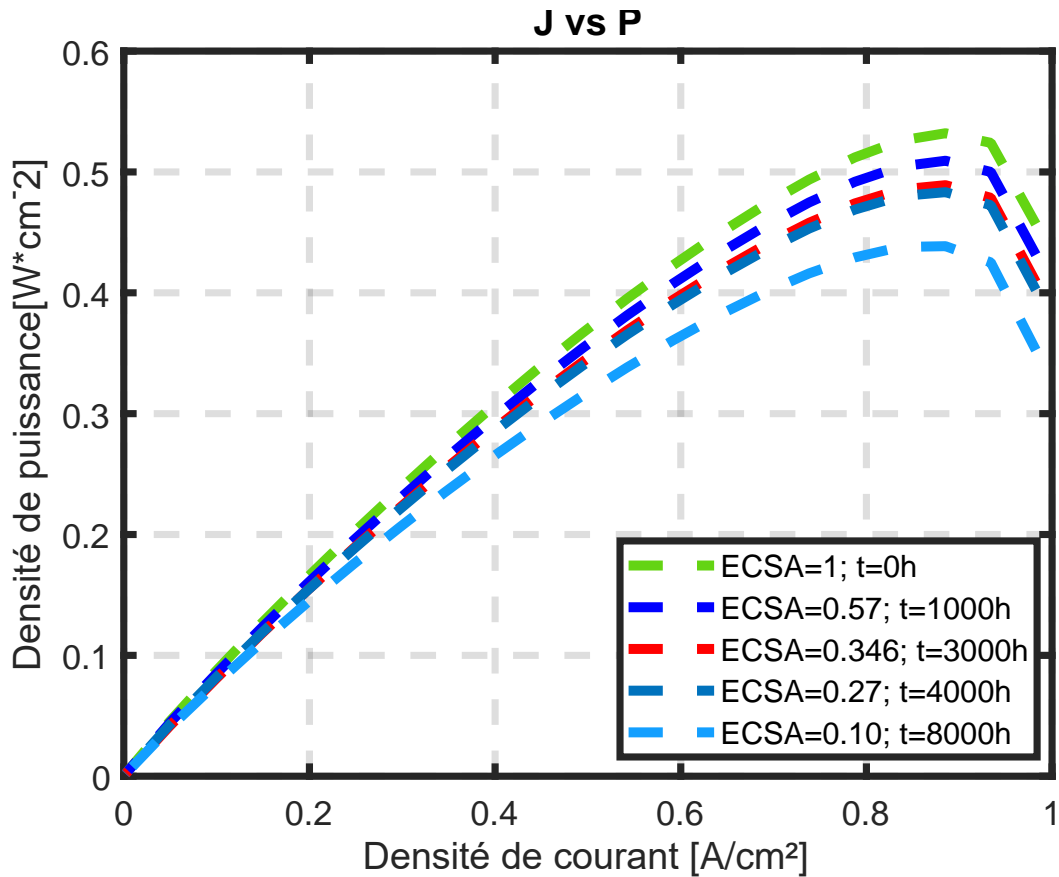


Figure 43 – Courbes densité de puissance Vs densité de courant - PEMFC F

ment en séries. L'ensemble des caractéristiques nominales de la PEMFC se trouvent dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 – Caractéristiques nominales de la pile design récent

Paramètre	Valeur
Nombre de cellules	17 cellules
Puissance maximale	3740W
Température	80°C
Humidité relative anode/cathode	50%
Stoechiométrie anode/cathode	1.5/2

### Mesure de données

Le deuxième test de vieillissement a été lancé sur le banc Pacmod du CEA montré sur la Figure 44. Ce banc de test est composé de sous-systèmes pour l'alimentation des gaz réactifs (hydrogène et oxygène) du stack et le contrôle des températures de fonctionnement (entre 25°C et 90°C). Le banc dispose d'une charge électronique afin de contrôler le courant demandé à la pile. Les valeurs de pression d'entrée à l'anode et à la cathode, de températures et d'humidité relatives sont aussi contrôlées et mesurées durant la totalité de l'essai de durabilité. La tension fournie par le stack et par chaque cellule sont



également mesurées. Le profil de charge illustré sur la Figure 45 représente le courant appliqué à la pile. Le test dure environ 1600h. Le zoom, réalisé sur cette figure aux environs de 400h, montre la dynamique du profil. On remarque que le courant varie de 10A jusqu'à 394A.

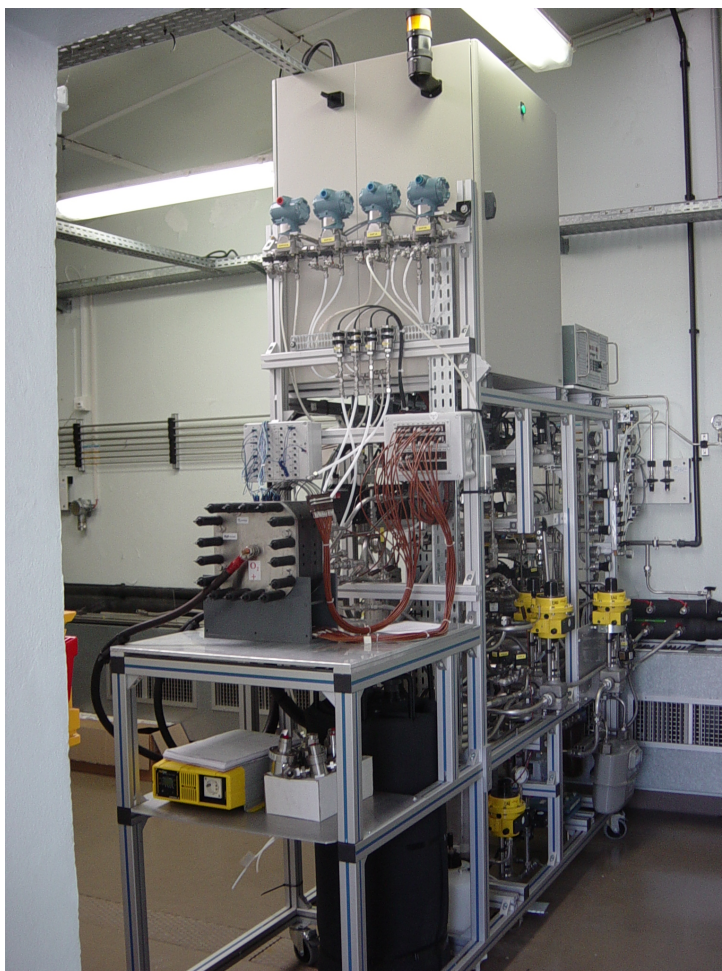


Figure 44 – Banc de test Pacmod

### Traitement de données

La même technique utilisée précédemment pour pre-traiter le signal de tension cellule est appliquée sur la deuxième pile. Le résultat de ce traitement de données est présenté sur la Figure 46.

(2) Analyse.

### Définition de paramètres

Un des avantages majeurs de l'approche hybride proposée ici est la généralisation de la méthode pour différentes technologies de piles à combustible. Dans ce deuxième test, les seuls paramètres modifiés sont le jeu de paramètres  $\beta$  du modèle d'observation (Tableau 4.3), tandis que ceux des équations d'état restent identiques à ceux utilisés durant le premier test.

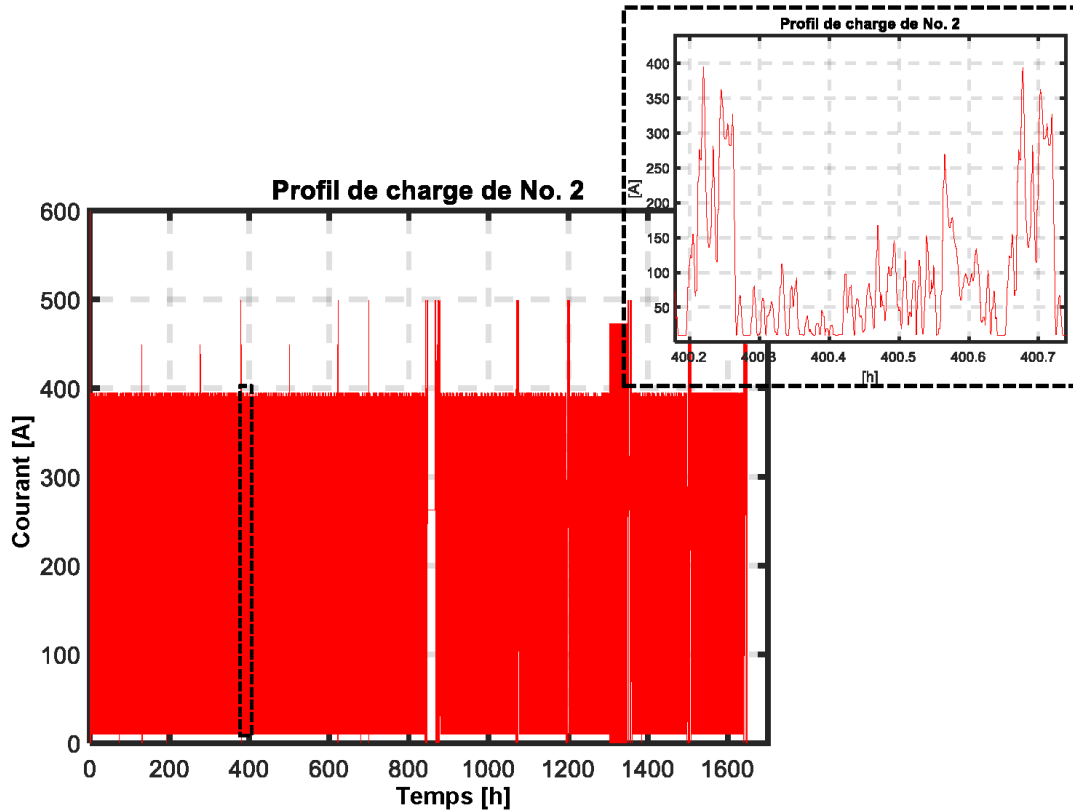


Figure 45 – Profil du courant appliqué sur la deuxième pile

### Diagnostic et Pronostic

Le diagnostic et le pronostic sont également effectués par l'observateur sur la nouvelle pile en prenant en compte les deux indicateurs de santé utilisés précédemment : l'ECSA et la tension cellule. Comme sur la pile No. 1, un premier test est lancé pour visualiser la performance des algorithmes ASR-SPKF et SPKF sur les données expérimentales correspondantes à la deuxième pile. La Figure 47 montre le diagnostic opéré via la variable indicatrice de santé ECSA effectué par les deux algorithmes. Pareillement au résultat avec la première PEMFC, l'algorithme ASR-SPKF présente une meilleure performance en terme de précision du suivi de la dégradation dynamique de la PEMFC.

Un deuxième test ne considère que 50% des données pour réaliser le diagnostic et 50% des données restantes pour valider les résultats de pronostic. Les résultats montrent le suivi réalisé par l'observateur sur les valeurs de dégradation mesurées d'ECSA. Au niveau ECSA (Figure 48), l'observateur diagnostique (courbe bleue) une détérioration rapide jusqu'à 600h et une stabilisation de ce mécanisme entre 600h et 1000h. Par rapport au pronostic (courbe violette), l'observateur prédit une perte d'ECSA linéaire et monotone entre 1000h et 1600h.

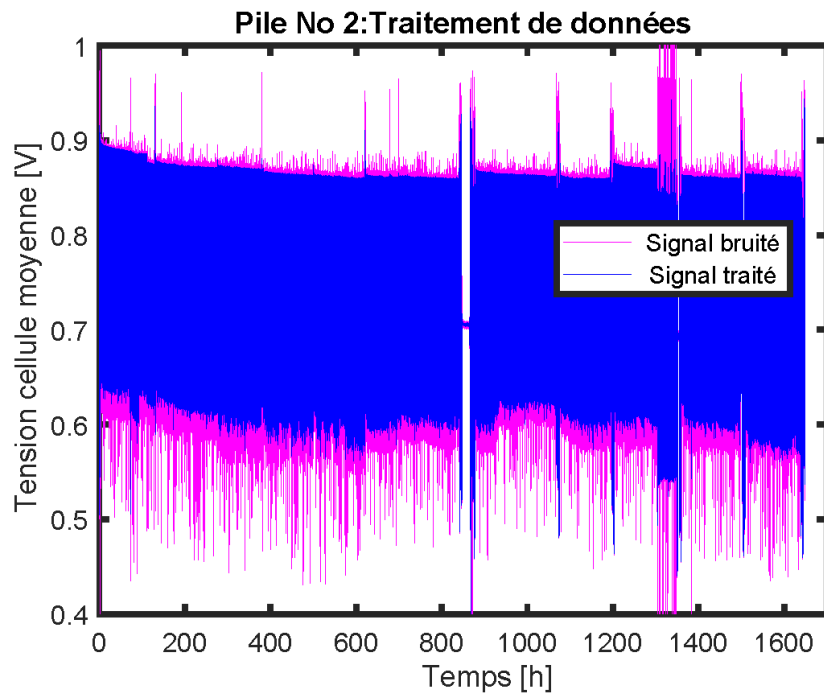


Figure 46 – Traitement de données - Design récent

Au niveau tension de cellule (Figure 49), l'observateur d'état est capable de suivre cet indicateur durant la partie apprentissage (diagnostic) ainsi que lors de la phase de pronostic effectuée par le modèle. En même temps, est tracée sur la Figure 50a l'erreur absolue de l'observation (tension cellule) au cours de l'estimation, qui apparaît être faible et du même ordre que lors de l'estimation faite sur la pile F. Ici, on constate une valeur moyenne en dessous de 10 mV. On a tracé de nouveau en Figure 50b l'histogramme des valeurs de l'innovation calculée au cours de l'estimation. L'histogramme présente une valeur RMSE de 10,99 mV en considérant une répartition des données égale pour les deux phases (diagnostic et pronostic). De plus, les covariances du facteur de Cholesky  $S_k$  au cours de l'estimation, tracées sur la Figure 51, montrent la convergence de l'algorithme.

La Figure 52 montre que l'observateur en mode prédiction affiche le même comportement que celui présenté pour la première pile. Plus on utilise des données pour le diagnostic et l'apprentissage du modèle, plus l'erreur donnée par l'observateur d'état lors de la prédiction sera faible.

(3) Décision.

### Seuil de défaillance

Comme sur la première pile, nous considérons la puissance maximale comme la valeur de référence. Cette valeur nous permettra de définir la fin de vie de la pile. Dans ce cas, la valeur minimale que devrait fournir cette deuxième pile correspond

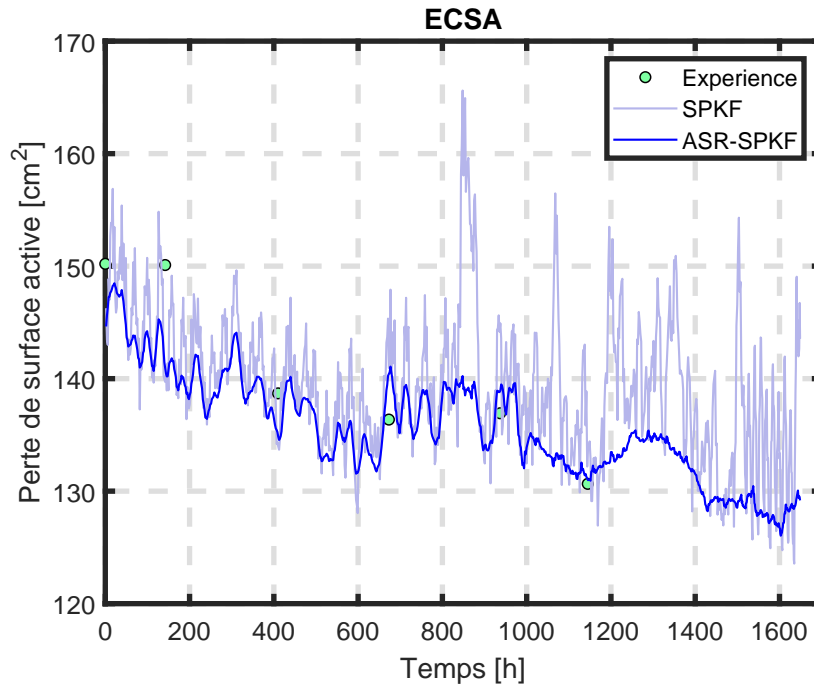


Figure 47 – Diagnostic ECSA - Design récent

à  $0,83 \text{ W/cm}^2$ . La Figure 53 présente les courbes de polarisation simulées avec les valeurs estimées d'ECSA. D'après la figure, nous constatons que la pile ne peut plus fournir cette valeur de puissance maximale à partir de 5000 h de fonctionnement.

#### 4.2.4 Conclusion

Un deuxième test a été effectué afin de démontrer la robustesse de l'approche hybride proposée. Cette validation a été faite sur une technologie de pile à combustible différente de celle utilisée lors du premier test et dans des conditions différentes d'utilisation. Le profil de courant employé augmente avec la pression d'entrée appliquée de 10A jusqu'à 394A et de 1,5 à 2bar respectivement. Le traitement des données a été réalisé en appliquant la même technique que précédemment. Les paramètres utilisés pour le réglage du modèle d'observateur n'ont pas été modifiés entre les deux essais de validation sur les deux piles, seule la mise à jour des coefficients  $\beta$  correspondants à la nouvelle pile a été réalisée. Ainsi donc, les résultats obtenus montrent la capacité de l'observateur à se généraliser sur différentes technologies, et ce sans avoir à effectuer de complexes réglages de paramètres d'algorithmes. Pour cette deuxième pile, l'observateur est capable de suivre l'état de santé actuel de la PEMFC et présente une erreur RMSE de 10,99mV. De plus, l'observateur est utilisé pour prédire l'état futur du système. Des simulations à long terme ont été lancées pour déterminer à quel moment la pile franchissait le seuil de défaillance. Les résultats montrent que la pile a une durée de vie de 5000h de fonctionnement.

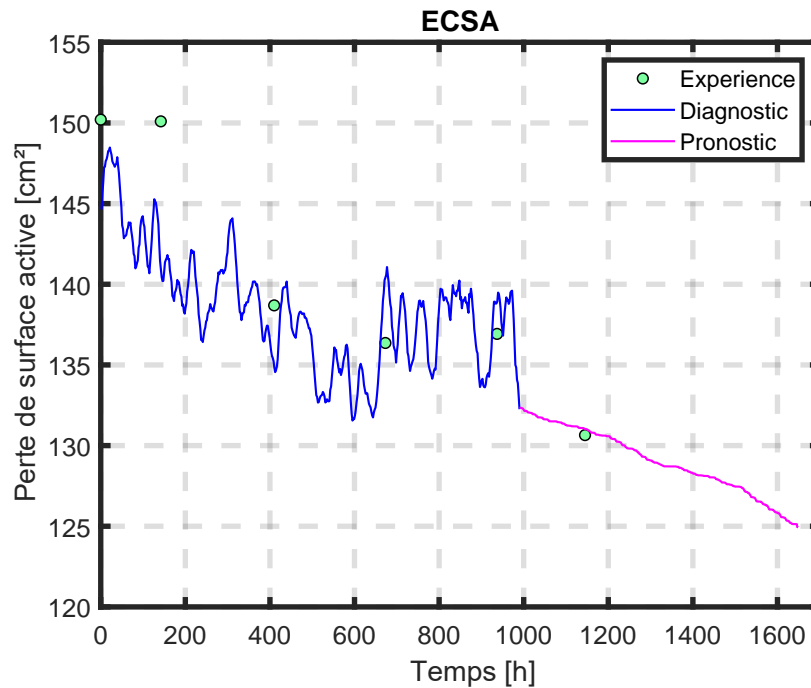


Figure 48 – ECSA - Design récent

### 4.3 Synthèse

La stratégie proposée pour déterminer la fin de vie des piles à combustible a été mise en place sur deux technologies différentes de type PEM. Étant donnée l'intérêt d'améliorer la durée de vie des PEMFC sous des profils de charge dynamiques, ces deux tests ont été lancés en prenant en compte des cycles de charge de type automobile. L'observateur d'état Bayésien non-linéaire proposé a permis de démontrer une grande précision d'estimation des deux indicateurs de santé sélectionnés durant les deux phases (diagnostic et pronostic). Nous constatons que la valeur RMSE est un peu inférieure lorsque l'observateur est appliqué sur la deuxième pile. Une explication pourrait être qu'une quantité plus importante de données étaient disponibles sur la PEMFC No. 2 (600h de plus). En même temps, l'algorithme fait aussi preuve de robustesse lorsqu'il a été testé pour deux types de design différents de PEMFC. Les résultats estimés par l'observateur concernant la première pile montrent un vieillissement plus fort et donc une durée de vie plus faible que celle estimée pour la deuxième pile.

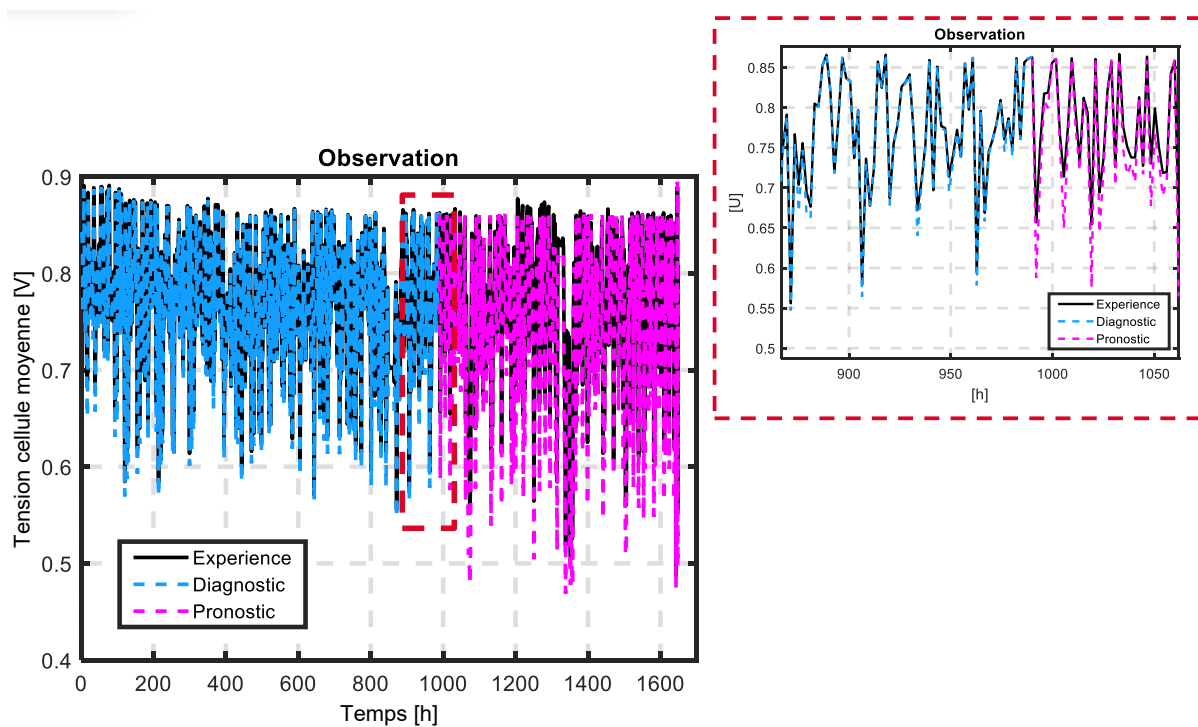
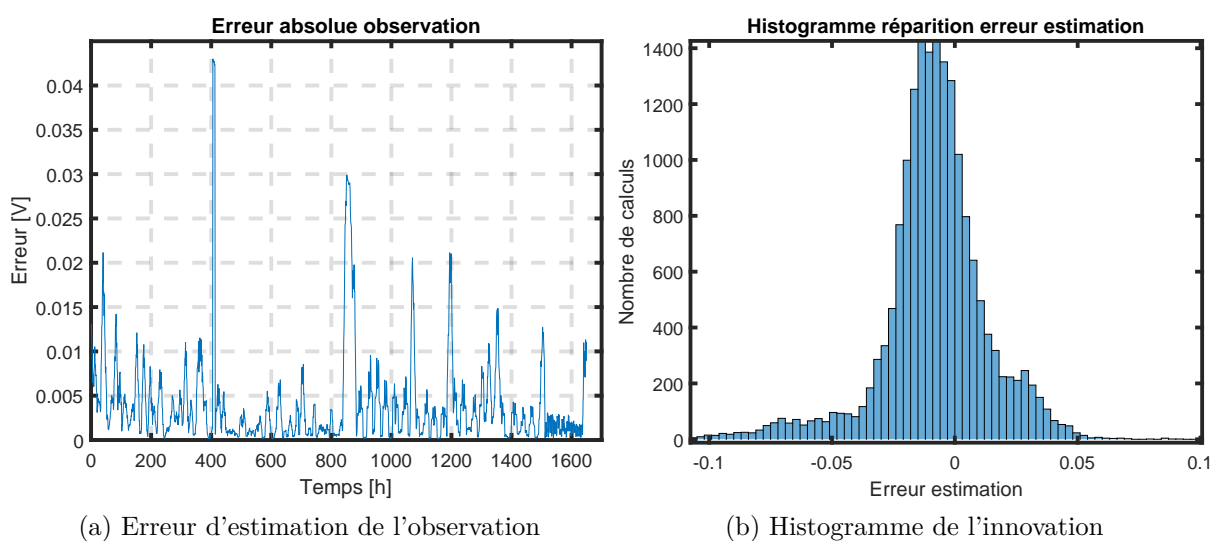


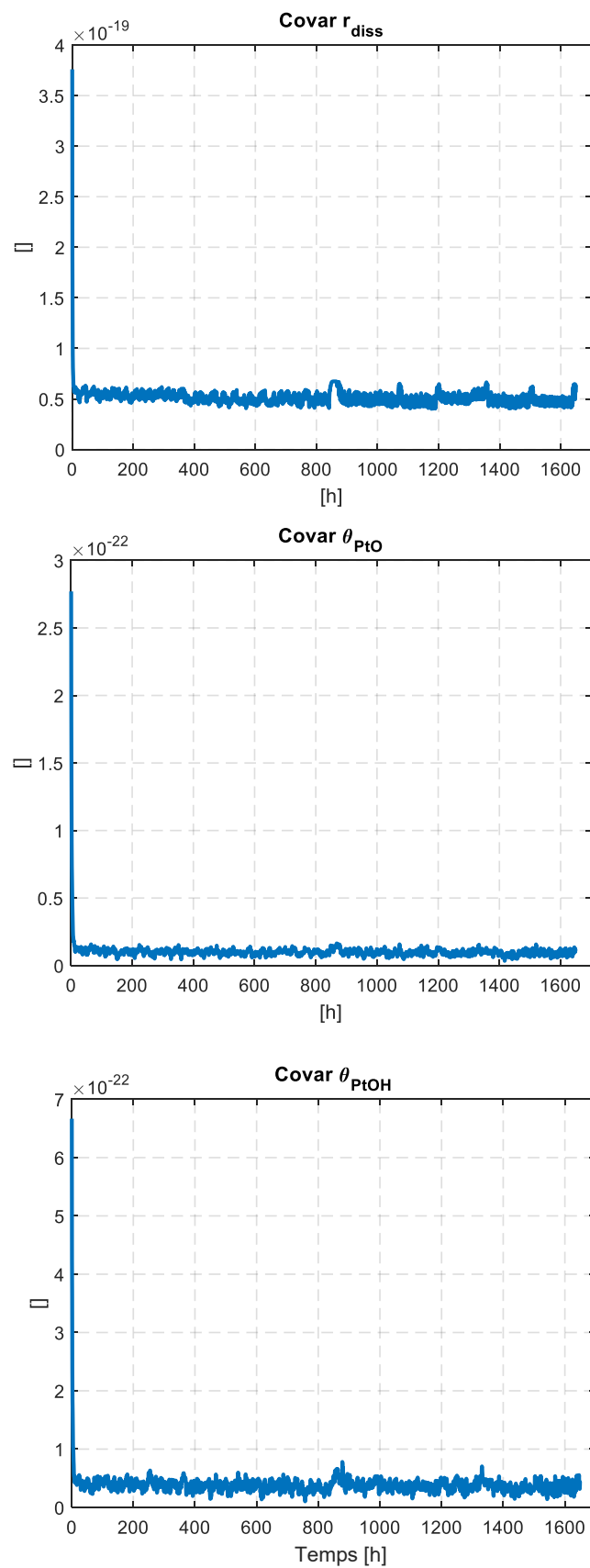
Figure 49 – Tension cellule - Design récente



(a) Erreur d'estimation de l'observation

(b) Histogramme de l'innovation

Figure 50 – Erreur d'estimation de l'observation - Design récent

Figure 51 – Convergence de covariances  $S_k$  des variables d'état - Design récent

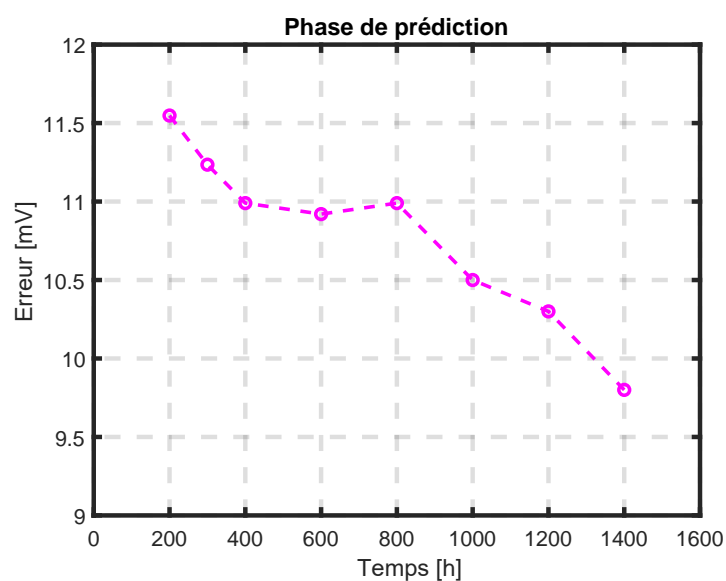


Figure 52 – Phase de prédiction - Design récent

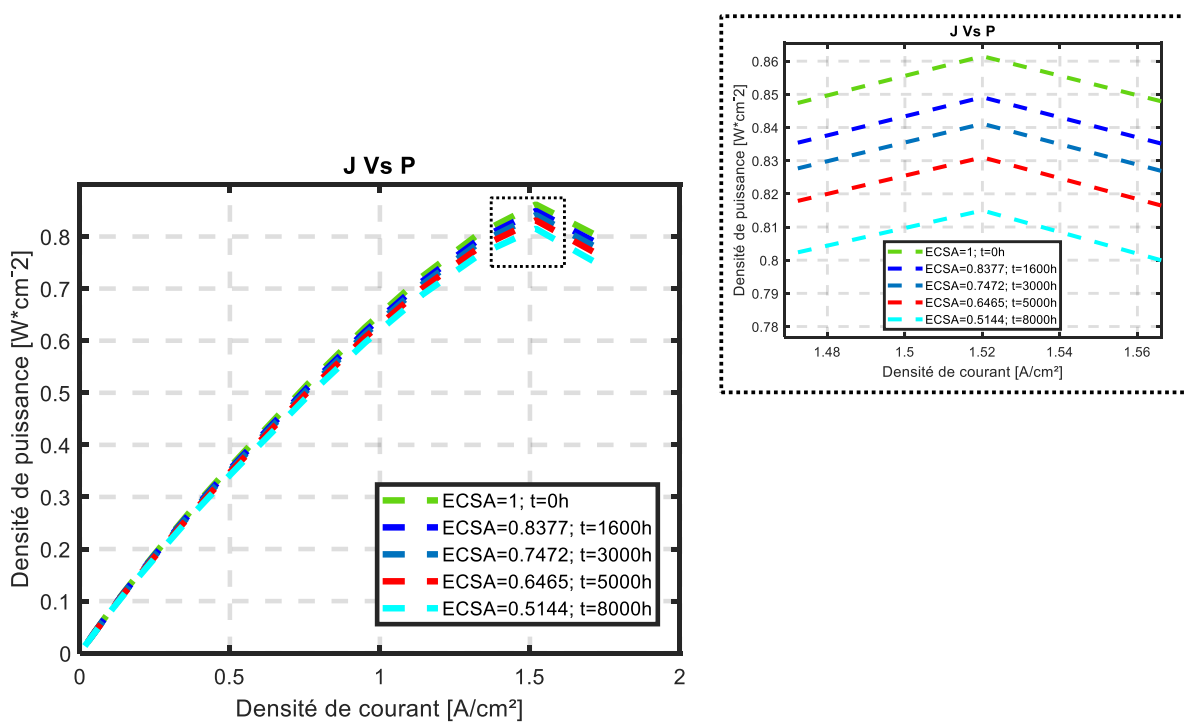


Figure 53 – Courbes densité de puissance Vs densité de courant - Design récent



Tableau 4.3 – Paramètres de l'observateur

Paramètre	Valeur
<b>Modèle observateur</b>	
<i>Entrées</i>	Profil
Courant (I)	Variable
Température de refroidissement (T)	Variable
Stoechiométrie stack (St)	Variable
Humidité relative stack (HR)	Variable
Pression globale (P)	Variable
<i>Sorties</i>	Initiale
Rayon particule ( $r_{dissPt}$ )	1nm
Formation PtOH ( $\theta_{PtOH}$ )	0,1
Formation PtO ( $\theta_{PtO}$ )	0,1
<i>Mesure</i>	Profil
Tension cellule ( $U_{cell}$ )	Variable
Résistance membrane ( $R_m$ )	Variable
<i>Équations d'état</i>	
<i>Dissolution directe de Pt</i>	
$V_{diss}$	
Taux de réaction ( $k_{dissPt}$ )	$2,2 \cdot 10^{-4}$ [mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
Constante Gaz idéale ( $R_{GI}$ )	8,31 [J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
Constante de transfert ( $\alpha_{dissPt}$ )	96485,3329 [A.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
Enthalpie ( $\beta_{dissPt}$ )	0,5
Enthalpie de Gibbs Thomson ( $E_{GT}$ )	10904,5179 [J.m <sup>-1</sup> ]
Enthalpie libre ( $\Delta_{Gs}$ )	7500 [J]
Masse molaire de Pt ( $M_{Pt}$ )	0,1951 [kg.mol <sup>-1</sup> ]
Densité de Pt ( $\rho_{Pt}$ )	21470 [kg.m <sup>-3</sup> ]
<i>Oxydation de Pt</i>	
$r_1, r_2, r_3, r_4$	
k <sub>1</sub>	50 [s <sup>-1</sup> ]
k <sub>2</sub>	$8,75 \cdot 10^{-5}$ [s <sup>-1</sup> ]
k <sub>3</sub>	$2,8 \cdot 10^{18}$ [s <sup>-1</sup> ]
k <sub>4</sub>	$1,5 \cdot 10^{-2}$ [s <sup>-1</sup> ]
w <sub>1</sub>	$1,1 \cdot 10^4$ [J.mol <sup>-1</sup> ]
w <sub>2</sub>	$1,3 \cdot 10^5$ [J.mol <sup>-1</sup> ]
$\alpha_1$	0,5
$\alpha_2$	0,25
$\alpha_3$	2
E <sub>01</sub>	0,75 [V]
<i>Équations d'observation</i>	
Pile No. 1 $\beta_{1-7}$	Tableau 3.1
Pile No. 2 $\beta_{1-7}$	Tableau 3.2
<b>Initialisation ASR-UKF</b>	
Vecteur d'état $\hat{x}_0$	[ $1 \cdot 10^{-9}$ ; 0,1; 0,1]
Dimension du vecteur d'état $L$	3
Paramètre de réglage $\beta_{sp}$	2
Paramètre de réglage $\alpha_{sp}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Elem. Diag. ppale de matrice $S_0$	[ $1 \cdot 10^{-16}$ , $1 \cdot 10^{-18}$ , $1 \cdot 10^{-18}$ ]
Elem. Diag. ppale de matrice Q	[ $1 \cdot 10^{-10}$ , $1 \cdot 10^{-2}$ , $1 \cdot 10^{-2}$ ]
Elem. Diag. ppale de matrice R	[ $1 \cdot 10^{-3}$ ]

# Conclusions

## Sommaire

<b>5.1 Conclusion générale . . . . .</b>	<b>95</b>
<b>5.2 Apports de la thèse . . . . .</b>	<b>96</b>
<b>5.3 Perspectives . . . . .</b>	<b>97</b>

## 5.1 Conclusion générale

Les systèmes piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) permettent de convertir de l'énergie chimique contenue dans une réaction de combustion en énergie électrique. Ce sont des systèmes ouverts qui échangent de la matière (le combustible et le comburant) et de l'énergie sous forme de chaleur et d'électricité avec l'extérieur. Actuellement, leurs performances permettent un déploiement limité dans des démonstrateurs ou dans certains marchés de niche. Cependant, il y a encore des verrous à lever pour permettre une utilisation grand public. Parmi ceux-ci la durabilité en conditions réelles d'usage reste une problématique à adresser. Cette dernière peut être adressée soit en augmentant la robustesse des composants du système pile soit en développant des outils permettant de limiter les phénomènes dégradants et de les anticiper par un contrôle optimal. Ce travail de thèse s'est focalisé sur le diagnostic/pronostic de vieillissement d'un système pile à combustible, étape préalable et indispensable au contrôle optimal du système, en développant une sous partie dédiée à la prédiction de la durée de vie restante (RUL) des systèmes de type PEMFC pour des applications de mobilité électrique.

Le premier chapitre présente le principe de fonctionnement de la PEMFC, ses avantages, ses inconvénients et ses principales applications dans divers secteurs comme l'industriel ou le militaire. De plus, les formes de dégradation principales et le lien avec le mode de fonctionnement classique d'un véhicule (arrêt/démarrage, périodes d'inactivité et de forte demande de courant) sont exposées. Le deuxième chapitre présente la stratégie *Prognostic and Health Management* (PHM) appliquée à l'estimation de l'état de dégradation des systèmes PEMFC sous des profils dynamiques rencontrées dans les véhicules. Une des étapes clés de cette stratégie est le pronostic. La définition de pronostic est alors introduite ainsi que ses deux principales étapes. Dans ce chapitre, est aussi réalisé un état de l'art des principales méthodes de pronostic pour les piles PEM.

Dans le troisième chapitre la définition et la mise en place de la méthode choisie sont réalisées. Cette méthode est une approche hybride basée sur un observateur Bayésien d'état non-linéaire qui intègre un modèle de dégradation basé sur deux formes vieillissements (réversible et irréversible). Une fois l'observateur d'état implémenté, le quatrième chapitre aborde la validation correspondante avec des données réelles de deux piles PEM de design différents pour des applications de transport. Pour ce faire, la stratégie PHM est mise en oeuvre et la durée de vie utile des piles est finalement déterminée.

## 5.2 Apports de la thèse

Les travaux réalisés dans cette thèse ont permis d'apporter un certain nombre de solution pour franchir les obstacles auxquels la pile à combustible PEM (PEMFC) est confrontée :

- La difficulté d'identifier des variables indicatrices de santé assez représentatives pour le vieillissement des piles à combustible (PEMFC).
- La nécessité de mettre en place une méthode robuste et précise pour le pronostic de l'état de dégradation des piles PEM de design différents sous profils d'usage automobile.
- La définition d'un seuil de défaillance pour déterminer la durée de vie utile des PEMFC.

Les contributions de cette thèse pour l'estimation de la durée de vie des piles à combustible de type PEM peuvent être résumées ainsi :

- (1) Le développement d'un modèle simplifié de vieillissement de PEMFC basé sur des cinétiques de lois de dégradation irréversible (dissolution directe du platine) et réversible (oxydation du platine).
- (2) Le développement d'un algorithme Bayésien non-linéaire robuste et adaptatif de type Kalman *Adaptive Square Root Unscented Kalman Filter* (ASR-UKF) pour la correction optimale du modèle de vieillissement.
- (3) L'intégration du modèle de vieillissement au sein de l'algorithme Bayésien pour le développement d'un observateur pour le diagnostic et le pronostic des PEMFC.
- (4) La validation de l'observateur développé avec des mesures réelles enregistrées avec deux technologies PEM conçues pour des applications de transport.
- (5) L'application de la stratégie *Prognostic and Health Management* (PHM) pour déterminer la durée de vie des piles à combustible PEM basée sur la puissance maximale nominale donnée par le fournisseur.

## 5.3 Perspectives

Ce travail de thèse a principalement porté sur le développement d'un observateur d'état non-linéaire pour le pronostic des piles à combustible de type PEM pour des applications embarquées. En même temps, les activités réalisées au cours de ce travail ont permis d'identifier des perspectives d'amélioration. Plusieurs pistes sont ici proposées et méritent d'être discutées.

### (1) Modèle de vieillissement

La valeur RMSE d'environ 11mV donnée par le modèle d'observation est une valeur à améliorer. Le modèle calculant la tension des cellules pourrait être approfondi, par exemple en proposant un modèle thermique, mais sans que cela rende plus complexe la convergence de l'algorithme Bayésien.

L'identification des paramètres des modèles d'état sur des essais expérimentaux pourrait être réalisée. Cela pourrait apporter une diminution de l'erreur de modélisation des modèles de prédiction.

Des autres mécanismes de dégradation, en complément à la dégradation du catalyseur, comme la dégradation de la membrane pourraient être explorés en gardant la viabilité de l'observateur d'état pour une application en temps réel sur des calculateurs légers.

### (2) Intégration d'une loi de gestion

L'intégration du modèle d'observateur à une stratégie de contrôle pour la modification optimale des conditions de fonctionnement de la pile pourrait permettre une optimisation de la durée de vie du système.

### (3) Simulation *Hardware in the Loop* (HiL)

Une Simulation HiL peut être intéressante afin de montrer la faisabilité de la mise en place de la méthode proposée dans un contexte d'application réelle embarquée pour le transport.

### (4) L'implémentation de l'observateur Bayésien dans un système réel embarqué

Après validation HiL, la méthode proposée pourrait éventuellement être implémentée et validée dans un contexte d'application embarquée pour des véhicules. L'approche proposée devrait fonctionner sur le calculateur FCMS afin d'informer en temps réel au pilote du véhicule de l'état actuel et futur de son système PEMFC.

### (5) Définition fin de vie

Dans ce travail la fin de vie des systèmes PEMFC a été basée sur la puissance maximale fixée par le fournisseur, cependant, il faudrait aussi prendre en compte lors de l'estimation que la puissance maximale nominale est souvent en dessous de sa capacité réelle en fonctionnement.

# Équations de l'observateur d'état

---

Fonction  $F_{sp}$  :

$$x_{(k+1)} = f(x_{(k)}) : \begin{pmatrix} r_{dissPt_{(k+1)}} = r_{dissPt_{(k)}} - \Delta t * v_{diss_{(k)}} \frac{M_{Pt}}{\rho_{Pt}} \\ \theta_{PtOH_{(k+1)}} = \theta_{PtOH_{(k)}} + \Delta t * (r_{1_{(k)}} - r_{2_{(k)}}) \\ \theta_{PtO_{(k+1)}} = \theta_{PtO_{(k)}} + \Delta t * (r_{2_{(k)}} - r_{3_{(k)}} + 2r_{4_{(k)}}) \end{pmatrix} \quad (A.1)$$

Dégradation Irréversible (Dissolution directe des particules de Platine (Pt))

La vitesse de dissolution des particules de Pt ( $v_{dissPt}$ ) :

$$v_{diss} = k_{dissPt} * \exp^{\frac{1}{R_{GIT}(t)}(2\alpha_{dissPt}F\Delta\phi(t) + \beta_{dissPt}E_{GT} - \Delta G_s)} \quad (A.2)$$

Dégradation réversible (Oxydation des particules de Pt)

Oxydation réversible ( $r_1$ ) :

$$r_1 = k_1 \left[ (1 - \theta_{PtOH}) a_{H_2O} \exp^{-\frac{w_1}{R_{GIT}(t)}\theta_{PtOH} + \frac{\alpha_1 F}{R_{GIT}(t)}(\Delta\phi(t) - E_{01})} - \theta_{PtOH} a_{H_2} \exp^{-\frac{(1-\alpha_1)}{R_{GIT}(t)}F(\Delta\phi(t) - E_{01})} \right] \quad (A.3)$$

Oxydation irréversible ( $r_2$ ) :

$$r_2 = k_2 \left[ \theta_{PtOH} * \exp^{\frac{1}{R_{GIT}(t)}(-w_2\theta_{PtOH} + \alpha_2 F)} \right] \quad (A.4)$$

Réduction irréversible ( $r_3$ ) :

$$r_3 = k_3 \theta_{PtO} a_{H_2}^2 * \exp^{\frac{-\alpha_3 F \Delta\phi(t)}{R_{GIT}(t)}} \quad (A.5)$$

Adsorption irréversible d'oxygène ( $r_4$ ) :

$$r_4 = k_4 \theta_{Pt}^2 a_{O_2} \quad (A.6)$$

La partie restante des particules de Pt sans oxyde ( $\theta_{Pt}$ ) :

$$\theta_{Pt} = 1 - \theta \quad (A.7)$$

Le recouvrement d'oxyde sur les particules de Pt ( $\theta$ ) :

$$\theta = 0.5\theta_{PtOH} + \theta_{PtO} \quad (\text{A.8})$$

La formation d'oxyde PtOH ( $\theta_{PtOH}$ ) :

$$\frac{d\theta_{PtOH}}{dt} = r_1 - r_2 \quad (\text{A.9})$$

La formation d'oxyde PtO ( $\theta_{PtO}$ ) :

$$\frac{d\theta_{PtO}}{dt} = r_2 - r_3 + r_4 \quad (\text{A.10})$$

l'ECSA :

$$ECSA = \frac{4\pi r_{dissPt}^2 N_{part}}{S_0} \quad (\text{A.11})$$

l'ECSA restante ( $ECSA_{rem}$ ) :

$$ECSA_{rem} = ECSA * \theta_{Pt} \quad (\text{A.12})$$

Fonction  $H_{sp}$  :

$$h(x) : \left( U_{cell(k)} = U_{rev(k)} + \eta_k(x, u, \beta_{1-7}) - R_m(u) i_k \right) \quad (\text{A.13})$$

La tension d'activation ( $\eta$ ) :

$$\eta = \beta_1 + \beta_2 T + \beta_3 T \ln \left( \frac{I}{ECSA_{rem}} \right) + \beta_4 T \ln (P_{O_2}^*) + \beta_5 T \ln (P_{H_2}^*) + \beta_6 T \ln (P_{H_2O}^*) \\ + \beta_7 \frac{I}{ECSA_{rem} * \sigma} \quad (\text{A.14})$$

Où :

$r_{dissPt}$  Le rayon de la particule de Pt

$v_{dissPt}$  La vitesse de dissolution des particules de Pt ( $mol.m^{-2}.s^{-1}$ )

$M_{Pt}$  La masse molaire de Platine (Pt) ( $kg.mol^{-1}$ )

$\rho_{Pt}$  La densité de Pt ( $kg.m^{-3}$ )

$k_{dissPt}$  Le taux de réaction ( $mol.m^{-2}.s^{-1}$ )

$\alpha_{dissPt}$  La constante de transfert ( $A.mol^{-1}.s^{-1}$ )

$\beta_{dissPt}$  L'enthalpie (-)

$E_{GT}$  L'enthalpie de Gibbs Thomson ( $J.m^{-1}$ )

$\Delta_{Gs}$  L'enthalpie libre (J)

$\Delta_\phi$  Le potentiel local (V)

---

$S_0$  La surface active initiale de l'électrode ( $m^2$ )  
 $\theta_{PtO}$  La formation de PtO  
 $\theta_{PtOH}$  La formation de PtOH  
 $\theta_{Pt}$  La partie restante des particules de Pt sans oxyde []  
 $a_{H_2O}$  L'activité d'eau (-)  
 $a_{H_2}$  L'activité d'hydrogène (-)  
 $a_{O_2}$  L'activité d'oxygène (-)  
 $w_1$  La constante d'interaction avec la réaction  $r_1$  ( $J.mol^{-1}$ )  
 $w_2$  La constante d'interaction avec la réaction  $r_2$  ( $J.mol^{-1}$ )  
 $\alpha_1$  Le coefficient de transfert pour la réaction  $r_1$  (-)  
 $\alpha_2$  Le coefficient de transfert pour la réaction  $r_2$  (-)  
 $\alpha_3$  Le coefficient de transfert pour la réaction  $r_3$  (-)  
 $E_{01}$  Le potentiel de la réaction  $r_1$  (V)  
 $k_1$  Le taux de oxyde de Pt de la réaction  $r_1$  ( $s^{-1}$ )  
 $k_2$  Le taux de oxyde de Pt de la réaction  $r_2$  ( $s^{-1}$ )  
 $k_3$  Le taux de oxyde de Pt de la réaction  $r_3$  ( $s^{-1}$ )  
 $k_4$  Le taux de oxyde de Pt de la réaction  $r_4$  ( $s^{-1}$ )  
 $N_{part}$  Le nombre de particules de Pt (-)  
 $U_{cell}$  La tension cellule (V)  
 $U_{rev}$  La tension réversible (V)  
 $R_m$  Le terme résistif ( $\Omega$ )  
 $E_{rev}^0$  Le potentiel réversible dans des conditions standard à  $T_0=298,15K$  et  $P^0=101325Pa$   
 $\Delta S$  L'entropie de réaction ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ )  
 $n$  Le nombre d'électrons échangés (2 dans ce cas)  
 $F$  La constante de Faraday ( $C.mol^{-1}$ )  
 $R_{GI}$  La constante des gaz parfaits ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ )  
 $T$  La température partielle niveau cellule (K)  
 $P^*$  Pression partielle des espèces (d'hydrogène, d'oxygène et d'eau) (Pa)  
 $I$  Le courant parcourant la cellule (A)  
 $\sigma$  La conductivité protonique ( $S.m^{-1}$ )  
 $\beta_{1-7}$  Paramètres semi empiriques  $\beta$  ( $V.K^{-1}$ )

# Test d'observabilité

---

(1) Cartographie d'observabilité ( $\phi$ ) donnée par les dérivés de Lie

$$\phi = \begin{bmatrix} h(x) \\ \mathcal{L}^1(h(x)) \\ \mathcal{L}^2(h(x)) \end{bmatrix} \quad (\text{B.1})$$

Où  $h(x)$ ,  $\mathcal{L}^1(h(x))$  et  $\mathcal{L}^2(h(x))$  sont :

$$h(x) = U_{rev}(u) + \eta(x, u, \beta_{1-7}) - R_m(u)I$$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^1(h(x)) = & \left[ \frac{2\beta_3 T}{r_{dissPt}} + \frac{r_{dissPt}^{-3} \beta_7 I S_0}{2\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} \right] [r_{dissPt}] + \\ & \left[ \frac{\beta_3 T}{2(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 I S_0}{8\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right] [\theta_{PtOH}] + \\ & \left[ \frac{\beta_3 T}{(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 I S_0}{4\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right] [\theta_{PtO}] \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
\mathcal{L}^2(h(x)) = & \left[ \left( -2r_{dissPt}^{-3}\beta_3T - \frac{\beta_7IS_0}{\pi N\sigma(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} \right) \left( \frac{3}{2r_{dissPt}^4} + \frac{1}{2r_{dissPt}^5} \right) \right. \\
& (r_{dissPt}) - \left( \frac{r_{dissPt}^{-3}\beta_7IS_0}{4\pi(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) (\theta_{PtOH}) - \left( \frac{\beta_7IS_0}{2\pi\sigma N(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} \right) \\
& (\theta_{PtO}) \left. \right] [r_{dissPt}] + \left[ \left( \frac{1}{(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) \left( \frac{\beta_7IS_0r_{dissPt}^{-3}}{4\pi\sigma N} r_{dissPt} + 0.25\beta_3Tr_1 \right) + \right. \\
& k_1 \left( -\exp^{-\frac{w_1}{RT}\theta_{PtOH} + \frac{\alpha_1 F}{RT}(\Delta_\phi - E_{01})} - (1 - \theta_{PtOH}) \frac{w_1}{RT} \exp^{-\frac{w_1}{RT}\theta_{PtOH} + \frac{\alpha_1 F}{RT}(\Delta_\phi - E_{01})} - 1 \right) \\
& \left( \frac{0.5\beta_3T}{1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO}} + \frac{r_{dissPt}^{-2}\beta_7IS_0}{8\pi N\sigma(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) + \frac{r_{dissPt}^{-2}\beta_7IS_0r_1}{8\pi N\sigma(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \\
& + k_2 \left( \exp^{-\frac{w_2}{RT}\theta_{PtOH} + \frac{\alpha_2 F \Delta_\phi}{RT}} - \theta_{PtOH} \frac{w_2}{RT} \exp^{-\frac{w_2}{RT}\theta_{PtOH} + \frac{\alpha_2 F \Delta_\phi}{RT}} \right) \left( \frac{\beta_3T}{2(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} \right. \\
& \left. + \frac{r_{dissPt}^{-2}\beta_7IS_0}{8\pi N\sigma(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) + \left( \frac{\beta_3T}{4(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} - \frac{3r_{dissPt}^{-2}\beta_7IS_0}{8\pi N\sigma(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) \\
& (r_2) - \left( \frac{\beta_3T}{2(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} + \frac{r_{dissPt}^{-2}\beta_7IS_0}{4\pi N\sigma(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) (r_3) \left. \right] [\theta_{PtOH}] + \\
& \left[ \left( \frac{\beta_3T}{2(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} + \frac{r_{dissPt}^{-2}\beta_7IS_0}{4\pi N\sigma(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) (r_2) - \frac{3\beta_3Tr_3}{2(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right. \\
& \left. + \left( \frac{\beta_3T}{(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} + \frac{r_{dissPt}^{-2}\beta_7IS_0}{4\pi N\sigma(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) (r_1) - \left( \frac{\beta_3T}{(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{r_{dissPt}^{-2}\beta_7IS_0}{4\pi N\sigma(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) (k_3) + \frac{r_{dissPt}^{-2}\beta_7IS_0r_{dissPt}}{2\pi N\sigma(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right] [\theta_{PtO}]
\end{aligned}$$

(2) Matrice d'observabilité ( $O(x)$ ) :

$$O(x) = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial r_{dissPt}}[h(x)] & \frac{\partial}{\partial \theta_{PtOH}}[h(x)] & \frac{\partial}{\partial \theta_{PtO}}[h(x)] \\ \frac{\partial}{\partial r_{dissPt}}[\mathcal{L}^1 h(x)] & \frac{\partial}{\partial \theta_{PtOH}}[\mathcal{L}^1 h(x)] & \frac{\partial}{\partial \theta_{PtO}}[\mathcal{L}^1 h(x)] \\ \frac{\partial}{\partial r_{dissPt}}[\mathcal{L}^2 h(x)] & \frac{\partial}{\partial \theta_{PtOH}}[\mathcal{L}^2 h(x)] & \frac{\partial}{\partial \theta_{PtO}}[\mathcal{L}^2 h(x)] \end{bmatrix} \quad (\text{B.2})$$

Où,

$$\frac{\partial}{\partial r_{dissPt}}[h(x)] = \frac{2\beta_3T}{r_{dissPt}} + \frac{r_{dissPt}^{-3}\beta_7IS_0}{2\pi N\sigma(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta_{PtOH}}[h(x)] = \frac{\beta_3T}{2(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} + \frac{r_{dissPt}^{-2}\beta_7IS_0}{8\pi N\sigma(1-0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta_{PtO}} [h(x)] = \frac{\beta_3 T}{(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{4\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_{dissPt}} [\mathcal{L}^1 h(x)] &= \left( -2r_{dissPt}^{-3} \beta_3 T - \frac{\beta_7 IS_0}{\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} \right) \left( \frac{3}{2r_{dissPt}^4} + \frac{1}{2r_{dissPt}^5} \right) \\ (r_{dissPt}) - &\left( \frac{r_{dissPt}^{-3} \beta_7 IS_0}{4\pi (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) (\theta_{PtOH}) - \left( \frac{\beta_7 IS_0}{2\pi \sigma N (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} \right) (\theta_{PtO}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \theta_{PtOH}} [\mathcal{L}^1 h(x)] &= \left( \frac{1}{(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) \left( \frac{\beta_7 IS_0 r_{dissPt}^{-3}}{4\pi \sigma N} r_{dissPt} + 0.25\beta_3 T r_1 \right) + \\ k_1 &\left( -\exp^{-\frac{w_1}{RT} \theta_{PtOH} + \frac{\alpha_1 F}{RT} (\Delta\phi - E_{01})} - (1 - \theta_{PtOH}) \frac{w_1}{RT} \exp^{-\frac{w_1}{RT} \theta_{PtOH} + \frac{\alpha_1 F}{RT} (\Delta\phi - E_{01})} - 1 \right) \\ &\left( \frac{0.5\beta_3 T}{1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO}} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{8\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0 r_1}{8\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \\ + k_2 &\left( \exp^{-\frac{w_2}{RT} \theta_{PtOH} + \frac{\alpha_2 F}{RT} \Delta\phi} - \theta_{PtOH} \frac{w_2}{RT} \exp^{-\frac{w_2}{RT} \theta_{PtOH} + \frac{\alpha_2 F}{RT} \Delta\phi} \right) \left( \frac{\beta_3 T}{2(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} \right) \\ + &\frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{8\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \left( \frac{\beta_3 T}{4(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} - \frac{3r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{8\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) \\ &\left( r_2 \right) - \left( \frac{\beta_3 T}{2(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{4\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) \left( r_3 \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \theta_{PtO}} [\mathcal{L}^1 h(x)] &= \left( \frac{\beta_3 T}{2(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{4\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) \left( r_2 \right) \\ - &\frac{3\beta_3 T r_3}{2(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} + \left( \frac{\beta_3 T}{(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{4\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) \left( r_1 \right) \\ - &\left( \frac{\beta_3 T}{(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{4\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) \left( k_3 \right) \\ &+ \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0 r_{dissPt}}{2\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial r_{dissPt}} [\mathcal{L}^2 h(x)] = \\
& \frac{\partial}{\partial r_{dissPt}} \left[ \left[ \left( -2r_{dissPt}^{-3} \beta_3 T - \frac{\beta_7 IS_0}{\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} \right) \left( \frac{3}{2r_{dissPt}^4} + \frac{1}{2r_{dissPt}^5} \right) \right. \right. \\
& (r_{dissPt}) - \left. \left( \frac{r_{dissPt}^{-3} \beta_7 IS_0}{4\pi (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) (\theta_{PtOH}) - \left( \frac{\beta_7 IS_0}{2\pi \sigma N (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} \right) \right. \\
& \left. (\theta_{PtO}) \right] [r_{dissPt}] + \left[ \left( \frac{1}{(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) \left( \frac{\beta_7 IS_0 r_{dissPt}^{-3}}{4\pi \sigma N} r_{dissPt} + 0.25\beta_3 T r_1 \right) + \right. \\
& k_1 \left( -exp^{-\frac{w_1}{RT} \theta_{PtOH} + \frac{\alpha_1 F}{RT} (\Delta_\phi - E_{01})} - (1 - \theta_{PtOH}) \frac{w_1}{RT} exp^{-\frac{w_1}{RT} \theta_{PtOH} + \frac{\alpha_1 F}{RT} (\Delta_\phi - E_{01})} - 1 \right) \\
& \left. \left( \frac{0.5\beta_3 T}{1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO}} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{8\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0 r_1}{8\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right. \\
& + k_2 \left( exp^{-\frac{w_2}{RT} \theta_{PtOH} + \frac{\alpha_2 F \Delta_\phi}{RT}} - \theta_{PtOH} \frac{w_2}{RT} exp^{-\frac{w_2}{RT} \theta_{PtOH} + \frac{\alpha_2 F \Delta_\phi}{RT}} \right) \left( \frac{\beta_3 T}{2(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} \right. \\
& \left. + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{8\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) + \left( \frac{\beta_3 T}{4(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} - \frac{3r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{8\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) \\
& \left. (r_2) - \left( \frac{\beta_3 T}{2(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{4\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) (r_3) \right] [\theta_{PtOH}] + \\
& \left[ \left( \frac{\beta_3 T}{2(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{4\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) (r_2) - \frac{3\beta_3 T r_3}{2(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right. \\
& + \left. \left( \frac{\beta_3 T}{(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{4\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) (r_1) - \left( \frac{\beta_3 T}{(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{4\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) (k_3) + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0 r_{dissPt}}{2\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right] [\theta_{PtO}]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial \theta_{PtOH}} [\mathcal{L}^2 h(x)] = \\
& \frac{\partial}{\partial \theta_{PtOH}} \left[ \left[ \left( -2r_{dissPt}^{-3} \beta_3 T - \frac{\beta_7 IS_0}{\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} \right) \left( \frac{3}{2r_{dissPt}^4} + \frac{1}{2r_{dissPt}^5} \right) \right. \right. \\
& (r_{dissPt}) - \left. \left( \frac{r_{dissPt}^{-3} \beta_7 IS_0}{4\pi (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) (\theta_{PtOH}) - \left( \frac{\beta_7 IS_0}{2\pi \sigma N (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} \right) \right. \\
& \left. (\theta_{PtO}) \right] [r_{dissPt}] + \left[ \left( \frac{1}{(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) \left( \frac{\beta_7 IS_0 r_{dissPt}^{-3}}{4\pi \sigma N} r_{dissPt} + 0.25\beta_3 T r_1 \right) + \right. \\
& k_1 \left( -exp^{-\frac{w_1}{RT} \theta_{PtOH} + \frac{\alpha_1 F}{RT} (\Delta_\phi - E_{01})} - (1 - \theta_{PtOH}) \frac{w_1}{RT} exp^{-\frac{w_1}{RT} \theta_{PtOH} + \frac{\alpha_1 F}{RT} (\Delta_\phi - E_{01})} - 1 \right) \\
& \left. \left( \frac{0.5\beta_3 T}{1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO}} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{8\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0 r_1}{8\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right. \\
& + k_2 \left( exp^{-\frac{w_2}{RT} \theta_{PtOH} + \frac{\alpha_2 F \Delta_\phi}{RT}} - \theta_{PtOH} \frac{w_2}{RT} exp^{-\frac{w_2}{RT} \theta_{PtOH} + \frac{\alpha_2 F \Delta_\phi}{RT}} \right) \left( \frac{\beta_3 T}{2(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} \right. \\
& \left. + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{8\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) + \left( \frac{\beta_3 T}{4(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} - \frac{3r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{8\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) \\
& \left. (r_2) - \left( \frac{\beta_3 T}{2(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{4\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) (r_3) \right] [\theta_{PtOH}] + \\
& \left[ \left( \frac{\beta_3 T}{2(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{4\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) (r_2) - \frac{3\beta_3 T r_3}{2(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right. \\
& + \left. \left( \frac{\beta_3 T}{(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{4\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) (r_1) - \left( \frac{\beta_3 T}{(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0}{4\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) (k_3) + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 IS_0 r_{dissPt}}{2\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right] [\theta_{PtO}]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial \theta_{PtO}} [\mathcal{L}^2 h(x)] = \\
& \frac{\partial}{\partial \theta_{PtO}} \left[ \left[ \left( -2r_{dissPt}^{-3} \beta_3 T - \frac{\beta_7 I S_0}{\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} \right) \left( \frac{3}{2r_{dissPt}^4} + \frac{1}{2r_{dissPt}^5} \right) \right. \right. \\
& (r_{dissPt}) - \left( \frac{r_{dissPt}^{-3} \beta_7 I S_0}{4\pi (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) (\theta_{PtOH}) - \left( \frac{\beta_7 I S_0}{2\pi \sigma N (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} \right) \\
& \left. \left. (\theta_{PtO}) \right] [r_{dissPt}] + \left[ \left( \frac{1}{(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) \left( \frac{\beta_7 I S_0 r_{dissPt}^{-3}}{4\pi \sigma N} r_{dissPt} + 0.25\beta_3 T r_1 \right) + \right. \right. \\
& k_1 \left( -\exp^{-\frac{w_1}{RT} \theta_{PtOH} + \frac{\alpha_1 F}{RT} (\Delta_\phi - E_{01})} - (1 - \theta_{PtOH}) \frac{w_1}{RT} \exp^{-\frac{w_1}{RT} \theta_{PtOH} + \frac{\alpha_1 F}{RT} (\Delta_\phi - E_{01})} - 1 \right) \\
& \left( \frac{0.5\beta_3 T}{1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO}} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 I S_0}{8\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 I S_0 r_1}{8\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \\
& + k_2 \left( \exp^{-\frac{w_2}{RT} \theta_{PtOH} + \frac{\alpha_2 F \Delta_\phi}{RT}} - \theta_{PtOH} \frac{w_2}{RT} \exp^{-\frac{w_2}{RT} \theta_{PtOH} + \frac{\alpha_2 F \Delta_\phi}{RT}} \right) \left( \frac{\beta_3 T}{2(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} \right. \\
& \left. + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 I S_0}{8\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) + \left( \frac{\beta_3 T}{4(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} - \frac{3r_{dissPt}^{-2} \beta_7 I S_0}{8\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) \\
& \left( r_2 \right) - \left( \frac{\beta_3 T}{2(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 I S_0}{4\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) \left( r_3 \right) \left] \left[ \theta_{PtOH} \right] + \right. \\
& \left[ \left( \frac{\beta_3 T}{2(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 I S_0}{4\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) \left( r_2 \right) - \frac{3\beta_3 T r_3}{2(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right. \\
& \left. + \left( \frac{\beta_3 T}{(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 I S_0}{4\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^3} \right) \left( r_1 \right) - \left( \frac{\beta_3 T}{(1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 I S_0}{4\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right) \left( k_3 \right) + \frac{r_{dissPt}^{-2} \beta_7 I S_0 r_{dissPt}}{2\pi N \sigma (1 - 0.5\theta_{PtOH} - \theta_{PtO})^2} \right] \left[ \theta_{PtO} \right] \left. \right]
\end{aligned}$$

- (3) A titre d'exemple, le rang de la matrice  $O(x)$  a été calculé à chaque pas de temps en considérant les valeurs expérimentales de la PEMFC F et celui correspond à une valeur de 3. Pour ce cas-là, la matrice  $O(x)$  est de rang plein cependant, l'observabilité du système reste inconnue pour les valeurs qui n'ont pas été simulées ou testées.

# Bibliographie

---

- Abdelkareem, M. A., Elsaid, K., Wilberforce, T., Kamil, M., Sayed, E. T., and Olabi, A. (2021). Environmental aspects of fuel cells : A review. *Science of The Total Environment*, 752 :141803.
- Ahluwalia, R. K., Arisetty, S., Peng, J.-K., Subbaraman, R., Wang, X., Kariuki, N., Myers, D. J., Mukundan, R., Borup, R., and Plevaya, O. (2014). Dynamics of particle growth and electrochemical surface area loss due to platinum dissolution. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(3) :F291.
- Ao, Y., Laghrouche, S., Depernet, D., and Chen, K. (2020). Lifetime prediction for proton exchange membrane fuel cell under real driving cycles based on platinum particle dissolve model. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(56) :32388–32401.
- Aricò, A., Stassi, A., Modica, E., Ornelas, R., Gatto, I., Passalacqua, E., and Antonucci, V. (2008). Performance and degradation of high temperature polymer electrolyte fuel cell catalysts. *Journal of Power Sources*, 178(2) :525–536.
- Ayo-Imoru, R. and Cilliers, A. (2018). A survey of the state of condition-based maintenance (cbm) in the nuclear power industry. *Annals of Nuclear Energy*, 112 :177–188.
- Bar-Shalom, Y., Li, X. R., and Kirubarajan, T. (2004). *Estimation with applications to tracking and navigation : theory algorithms and software*. John Wiley & Sons.
- Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y. S., Mukundan, R., Garland, N., Myers, D., Wilson, M., Garzon, F., Wood, D., et al. (2007). Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical reviews*, 107(10) :3904–3951.
- Borup, R. L., Kusoglu, A., Neyerlin, K. C., Mukundan, R., Ahluwalia, R. K., Cullen, D. A., More, K. L., Weber, A. Z., and Myers, D. J. (2020). Recent developments in catalyst-related pem fuel cell durability. *Current Opinion in Electrochemistry*, 21 :192–200.
- Bressel, M. (2016). Modélisation graphique pour le pronostic robuste de pile à combustible à membrane échangeuse de proton.
- Bressel, M., Hilairet, M., Hissel, D., and Bouamama, B. O. (2016). Fuel cell remaining useful life prediction and uncertainty quantification under an automotive profile. In *IECON 2016-42nd Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society*, pages 5477–5482. IEEE.

- Brotherton, T., Grabill, P., Wroblewski, D., Friend, R., Sotomayer, B., and Berry, J. (2002). A testbed for data fusion for engine diagnostics and prognostics. In *Proceedings, IEEE Aerospace Conference*, volume 6, pages 6–6. IEEE.
- Cabrera, J., Jacome, A., Rey, J., and Solano, J. (2015). Modeling and parameter identification of photovoltaic modules. In *Simposio Internacional sobre Calidad de la Energia Electrica*.
- Cachada, A., Barbosa, J., Leitño, P., Gcraldcs, C. A., Deusdado, L., Costa, J., Teixeira, C., Teixeira, J., Moreira, A. H., Moreira, P. M., et al. (2018). Maintenance 4.0 : Intelligent and predictive maintenance system architecture. In *2018 IEEE 23rd international conference on emerging technologies and factory automation (ETFA)*, volume 1, pages 139–146. IEEE.
- Canton, H. (2021). International energy agency—iea. In *The Europa Directory of International Organizations 2021*, pages 684–686. Routledge.
- Chandesris, M., Vincent, R., Guetaz, L., Roch, J.-S., Thoby, D., and Quinaud, M. (2017). Membrane degradation in PEM fuel cells : From experimental results to semi-empirical degradation laws. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(12) :8139–8149.
- Chen, H., Pei, P., and Song, M. (2015). Lifetime prediction and the economic lifetime of proton exchange membrane fuel cells. *Applied Energy*, 142 :154–163.
- Chen, H., Zhao, X., Zhang, T., and Pei, P. (2019a). The reactant starvation of the proton exchange membrane fuel cells for vehicular applications : A review. *Energy conversion and management*, 182 :282–298.
- Chen, K., Laghrouche, S., and Djerdir, A. (2019b). Degradation prediction of proton exchange membrane fuel cell based on grey neural network model and particle swarm optimization. *Energy Conversion and Management*, 195 :810–818.
- Chen, K., Laghrouche, S., and Djerdir, A. (2019c). Degradation prediction of proton exchange membrane fuel cell based on grey neural network model and particle swarm optimization. *Energy Conversion and Management*, 195 :810–818.
- Chen, K., Laghrouche, S., and Djerdir, A. (2019d). Fuel cell health prognosis using unscented kalman filter : Postal fuel cell electric vehicles case study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(3) :1930–1939.
- Chesalkin, A., Kacor, P., and Moldrik, P. (2021). Heat transfer optimization of nexa ballard low-temperature pemfc. *Energies*, 14(8) :2182.

- Conway, B., Barnett, B., Angerstein-Kozłowska, H., and Tilak, B. (1990). A surface-electrochemical basis for the direct logarithmic growth law for initial stages of extension of anodic oxide films formed at noble metals. *The Journal of chemical physics*, 93(11) :8361–8373.
- Cooper, K. and Smith, M. (2006). Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement. *Journal of Power Sources*, 160(2) :1088–1095.
- de Bruijn, F. A., Dam, V. A. T., and Janssen, G. J. M. (2008). Review : Durability and degradation issues of PEM fuel cell components. *Fuel Cells*, 8(1) :3–22.
- Evans, P. C. and Annunziata, M. (2012). Industrial internet : Pushing the boundaries. *General Electric Reports*, pages 488–508.
- Ge, S. and Wang, C.-Y. (2007). Liquid water formation and transport in the PEFC anode. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(10) :B998.
- Gerard, M. (2010). *Étude des interactions pile/système en vue de l’optimisation d’un générateur pile à combustible :-interactions cœur de pile/compresseur–interactions cœur de pile/convertisseur*. PhD thesis, Université de Franche-Comté.
- Han, J., Han, J., and Yu, S. (2020a). Investigation of fcvs durability under driving cycles using a model-based approach. *Journal of Energy Storage*, 27 :101169.
- Han, J., Han, J., and Yu, S. (2020b). Investigation of FCVs durability under driving cycles using a model-based approach. *Journal of Energy Storage*, 27 :101169.
- Hart, D., Jones, S., and Lewis, J. (2020). The fuel cell industry review 2020.
- Hartnig, C. and Schmidt, T. J. (2011). On a new degradation mode for high-temperature polymer electrolyte fuel cells : How bipolar plate degradation affects cell performance. *Electrochimica Acta*, 56(11) :4237–4242.
- Heiries, V., Michel, P.-H., Delaille, A., and Karoui, F. (2021). 15 définition des algorithmes d’état d’un système batterie et méthodes de calcul associées. In *Batteries Li-ion*, pages 355–370. EDP Sciences.
- Hermann, R. and Krener, A. (1977). Nonlinear controllability and observability. *IEEE Transactions on automatic control*, 22(5) :728–740.
- Holton, O. T. and Stevenson, J. W. (2013). The role of platinum in proton exchange membrane fuel cells. *Platinum Metals Review*, 57(4) :259–271.
- Hou, Y., Hao, D., Shen, J., Li, P., Zhang, T., and Wang, H. (2016). Effect of strengthened road vibration on performance degradation of PEM fuel cell stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(9) :5123–5134.



- Hu, C., Youn, B. D., Wang, P., et al. (2019). *Engineering design under uncertainty and health prognostics*. Springer.
- Hu, Z., Xu, L., Gan, Q., Du, X., Dai, W., Wang, Q., Zheng, W., Ding, Y., Li, J., and Ouyang, M. (2021). Carbon corrosion induced fuel cell accelerated degradation warning : From mechanism to diagnosis. *Electrochimica Acta*, 389 :138627.
- Hu, Z., Xu, L., Li, J., Ouyang, M., Song, Z., and Huang, H. (2018). A reconstructed fuel cell life-prediction model for a fuel cell hybrid city bus. *Energy Conversion and Management*, 156 :723–732.
- Huang, X., Solasi, R., Zou, Y., Feshler, M., Reifsnider, K., Condit, D., Burlatsky, S., and Madden, T. (2006). Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and pem fuel cell durability. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 44(16) :2346–2357.
- Ifrek, L., Rosini, S., Cauffet, G., Chadebec, O., Rouveyre, L., and Bultel, Y. (2019). Fault detection for polymer electrolyte membrane fuel cell stack by external magnetic field. *Electrochimica Acta*, 313 :141–150.
- ISO (2004). Condition monitoring and diagnostics of machines prognostics part1 : General guidelines.
- Jacome, A., Hissel, D., Heiries, V., Gerard, M., and Rosini, S. (2020a). Pemfc state-of-health estimation using a model-based state bayesian observer under an automotive load profile. In *2020 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, pages 1–4. IEEE.
- Jacome, A., Hissel, D., Heiries, V., Gerard, M., and Rosini, S. (2020b). Prognostic methods for proton exchange membrane fuel cell under automotive load cycling : a review. *IET Electrical Systems in Transportation*.
- Jahnke, T., Futter, G. A., Baricci, A., Rabissi, C., and Casalegno, A. (2019). Physical modeling of catalyst degradation in low temperature fuel cells : Platinum oxidation, dissolution, particle growth and platinum band formation. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(1) :013523.
- Javed, K., Gouriveau, R., Zerhouni, N., and Hissel, D. (2016). 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)*, pages 252–257, St. Julian’s) Malta.

- Jha, M. S., Bressel, M., Ould-Bouamama, B., and Dauphin-Tanguy, G. (2016). Particle filter based hybrid prognostics of proton exchange membrane fuel cell in bond graph framework. *Computers & Chemical Engineering*, 95 :216–230.
- Jomori, S., Nonoyama, N., and Yoshida, T. (2012). Analysis and modeling of pemfc degradation : Effect on oxygen transport. *Journal of Power Sources*, 215 :18–27.
- Jouin, M. (2015). *Contribution au pronostic d’une pile à combustible de type PEMFC- approche par filtrage particulaire*. PhD thesis, Université Bourgogne Franche-Comté.
- Jouin, M., Gouriveau, R., Hissel, D., Péra, M.-C., and Zerhouni, N. (2014). Prognostics of pem fuel cell in a particle filtering framework. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(1) :481–494.
- Jouin, M., Gouriveau, R., Hissel, D., Péra, M. C., and Zerhouni, N. (2015). Prognostics of pem fuel cells under a combined heat and power profile. *IFAC-PapersOnLine*, 48(3) :26–31.
- Jung, W. S. (2018). Study on durability of pt supported on graphitized carbon under simulated start-up/shut-down conditions for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Energy Chemistry*, 27(1) :326–334.
- Katipamula, S. and Brambley, M. R. (2005). Methods for fault detection, diagnostics, and prognostics for building systems—a review, part i. *Hvac&R Research*, 11(1) :3–25.
- Lechartier, E., Laffly, E., Péra, M.-C., Gouriveau, R., Hissel, D., and Zerhouni, N. (2015). Proton exchange membrane fuel cell behavioral model suitable for prognostics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(26) :8384–8397.
- Lee, J.-h., Lee, J.-H., Choi, W., Park, K.-W., Sun, H.-Y., and Oh, J.-H. (2010). Development of a method to estimate the lifespan of proton exchange membrane fuel cell using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 195(18) :6001–6007.
- Lee, K. W., Wijesoma, W. S., and Guzman, J. I. (2006). On the observability and observability analysis of slam. In *2006 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems*, pages 3569–3574. IEEE.
- Li, Z., Jemei, S., Gouriveau, R., Hissel, D., and Zerhouni, N. (2016). Remaining useful life estimation for pemfc in dynamic operating conditions. In *2016 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, pages 1–6, Hangzhou) China.
- Li, Z., Zheng, Z., and Outbib, R. (2019). Adaptive prognostic of fuel cells by implementing ensemble echo state networks in time-varying model space. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 67(1) :379–389.

- Lin, R., Li, B., Hou, Y., and Ma, J. (2009). Investigation of dynamic driving cycle effect on performance degradation and micro-structure change of PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(5) :2369–2376.
- Liu, H., Chen, J., Hissel, D., Lu, J., Hou, M., and Shao, Z. (2020). Prognostics methods and degradation indexes of proton exchange membrane fuel cells : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 123 :109721.
- Lu, H., Chen, J., Yan, C., and Liu, H. (2019). On-line fault diagnosis for proton exchange membrane fuel cells based on a fast electrochemical impedance spectroscopy measurement. *Journal of Power Sources*, 430 :233–243.
- Lu, L., Ouyang, M., Huang, H., Pei, P., and Yang, F. (2007). A semi-empirical voltage degradation model for a low-pressure proton exchange membrane fuel cell stack under bus city driving cycles. *Journal of Power Sources*, 164(1) :306–314.
- Lu, X., Tok, W. H., Raissi, C., and Bressan, S. (2010). A simple, yet effective and efficient, sliding window sampling algorithm. In *International Conference on Database Systems for Advanced Applications*, pages 337–351. Springer.
- Ma, R., Breaz, E., Liu, C., Bai, H., Briois, P., and Gao, F. (2018a). Data-driven prognostics for pem fuel cell degradation by long short-term memory network. In *2018 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC)*, pages 102–107, Long Beach) USA.
- Ma, R., Yang, T., Breaz, E., Li, Z., Briois, P., and Gao, F. (2018b). Data-driven proton exchange membrane fuel cell degradation predication through deep learning method. *Applied energy*, 231 :102–115.
- Mahjoubi, C., Olivier, J.-C., Skander-mustapha, S., Machmoum, M., and Slama-belkhodja, I. (2019). An improved thermal control of open cathode proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(22) :11332–11345.
- Maranzana, G., Lamibrac, A., Dillet, J., Abbou, S., Didierjean, S., and Lottin, O. (2015). Startup (and shutdown) model for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(7) :F694.
- Mayur, M., Gerard, M., Schott, P., and Bessler, W. (2018). Lifetime prediction of a polymer electrolyte membrane fuel cell under automotive load cycling using a physically-based catalyst degradation model. *Energies*, 11(8) :2054.
- Mayur, M., Strahl, S., Husar, A., and Bessler, W. G. (2015). A multi-timescale modeling methodology for PEMFC performance and durability in a virtual fuel cell car. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(46) :16466–16476.

- Mennola, T., Mikkola, M., Noponen, M., Hottinen, T., and Lund, P. (2002). Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a pemfc stack. *Journal of power sources*, 112(1) :261–272.
- Mezzi, R. (2019). *Contrôle tolérant au vieillissement dans des systèmes pile à combustible PEMFC*. PhD thesis, Université Bourgogne Franche-Comté.
- Mitzel, J., Sanchez-Monreal, J., Garcia-Sanchez, D., Gazdzicki, P., Schulze, M., Häußler, F., Hunger, J., Schlumberger, G., Janicka, E., Mielniczek, M., et al. (2020). Fault diagnostics in pemfc stacks by evaluation of local performance and cell impedance analysis. *Fuel Cells*, 20(4) :403–412.
- Nandjou, F., Poirot-Crouvezier, J., Chandesris, M., and Bultel, Y. (2015). A physic-based model to predict the local current and temperature in pemfcs at the cell scale. In *Proceedings for the 6th international conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells, in Toulouse (France)*, volume 36, pages 44–62.
- Ogungbemi, E., Wilberforce, T., Ijaodola, O., Thompson, J., and Olabi, A. (2021). Selection of proton exchange membrane fuel cell for transportation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(59) :30625–30640.
- Pahon, E., Hissel, D., Jemei, S., and Steiner, N. Y. (2021). Signal-based diagnostic approach to enhance fuel cell durability. *Journal of Power Sources*, 506 :230223.
- Pei, P., Chang, Q., and Tang, T. (2008). A quick evaluating method for automotive fuel cell lifetime. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(14) :3829–3836.
- Pei, P., Chen, D., Wu, Z., and Ren, P. (2019). Nonlinear methods for evaluating and online predicting the lifetime of fuel cells. *Applied Energy*, 254 :113730.
- Poirot-Crouvezier, J.-P. (2000). *Modélisation dynamique des phénomènes hydrauliques, thermiques et électriques dans un groupe électrogène à pile à combustible destiné à l'application automobile*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble.
- Pollet, B. G., Kocha, S. S., and Staffell, I. (2019). Current status of automotive fuel cells for sustainable transport. *Current opinion in Electrochemistry*, 16 :90–95.
- Ragone, D. (2015). Ragone plot. *Case Western Reserve University*.
- Randrianarizafy, B., Schott, P., Gerard, M., and Bultel, Y. (2020). Modelling carbon corrosion during a pemfc startup : Simulation of mitigation strategies. *Energies*, 13(9) :2338.
- Robin, C. (2015). *Développement d'un modèle prédictif de durée de vie d'une pile PEMFC pour une application aéronautique : étude des interactions entre le cœur de pile et les conditions d'opération du système*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes.

- Robin, C., Gérard, M., Quinaud, M., d'Arbigny, J., and Bultel, Y. (2016). Proton exchange membrane fuel cell model for aging predictions : Simulated equivalent active surface area loss and comparisons with durability tests. *Journal of Power Sources*, 326 :417–427.
- Rubio, M., Urquia, A., and Dormido, S. (2007). Diagnosis of pem fuel cells through current interruption. *Journal of Power Sources*, 171(2) :670–677.
- Saisset, R. (2004). *Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques. Formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible, accumulateurs Lithium-Ion, Véhicule Solaire*. PhD thesis.
- Sasmito, A., Birgersson, E., Lum, K., and Mujumdar, A. (2012). Fan selection and stack design for open-cathode polymer electrolyte fuel cell stacks. *Renewable Energy*, 37(1) :325–332.
- Satyapal, S. (2020). Us department of energy hydrogen and fuel cells program : 2019 annual merit review and peer evaluation report ; april 29-may 1, 2019, arlington, virginia. Technical report, National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States).
- Sethiya, S. (2006). Condition based maintenance (cbm). *Secy. to CME/WCR/JBP*.
- Shao, Y., Yin, G., and Gao, Y. (2007). Understanding and approaches for the durability issues of pt-based catalysts for pem fuel cell. *Journal of Power Sources*, 171(2) :558–566.
- Shen, J., Xu, L., Chang, H., Tu, Z., and Chan, S. H. (2020). Partial flooding and its effect on the performance of a proton exchange membrane fuel cell. *Energy Conversion and Management*, 207 :112537.
- Shen, Y. (2017). Mechanical degradation of membrane electrode assemblies in proton exchange membrane fuel cells. *University of Waterloo*.
- Shimoi, R., Aoyama, T., and Iiyama, A. (2009). Development of fuel cell stack durability based on actual vehicle test data : current status and future work. *SAE International Journal of Engines*, 2(1) :960–970.
- Shin, D., Yoo, S., and Lee, Y.-H. (2020). On-line water contents diagnosis of pemfc based on measurements. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 7 :1085–1093.
- Sikorska, J., Hodkiewicz, M., and Ma, L. (2011). Prognostic modelling options for remaining useful life estimation by industry. *Mechanical systems and signal processing*, 25(5) :1803–1836.

- Solano, J. (2012). *Energy management of a hybrid electric vehicle : an approach based on type-2 fuzzy logic*. PhD thesis, Université de Franche-Comté.
- Song, K., Wang, Y., Hu, X., and Cao, J. (2020). Online prediction of vehicular fuel cell residual lifetime based on adaptive extended kalman filter. *Energies*, 13(23) :6244.
- Thompson, S. T., James, B. D., Huya-Kouadio, J. M., Houchins, C., DeSantis, D. A., Ahluwalia, R., Wilson, A. R., Kleen, G., and Papageorgopoulos, D. (2018). Direct hydrogen fuel cell electric vehicle cost analysis : System and high-volume manufacturing description, validation, and outlook. *Journal of Power Sources*, 399 :304–313.
- Urrea, C. and Agramonte, R. (2021). Kalman filter : Historical overview and review of its use in robotics 60 years after its creation. *Journal of Sensors*, 2021.
- Van Der Merwe, R. and Wan, E. A. (2001). The square-root unscented kalman filter for state and parameter-estimation. In *2001 IEEE international conference on acoustics, speech, and signal processing. Proceedings (Cat. No. 01CH37221)*, volume 6, pages 3461–3464. IEEE.
- Vichard, L., Harel, F., Ravey, A., Venet, P., and Hissel, D. (2020a). Degradation prediction of pem fuel cell based on artificial intelligence. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(29) :14953–14963.
- Vichard, L., Harel, F., Ravey, A., Venet, P., and Hissel, D. (2020b). Degradation prediction of PEM fuel cell based on artificial intelligence. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Wan, E. A. and Nelson, A. T. (2001). Dual extended kalman filter methods. *Kalman filtering and neural networks*, 123.
- Wan, E. A. and Van Der Merwe, R. (2000). The unscented kalman filter for nonlinear estimation. In *Proceedings of the IEEE 2000 Adaptive Systems for Signal Processing, Communications, and Control Symposium (Cat. No. 00EX373)*, pages 153–158. Ieee.
- Wan, E. A., Van Der Merwe, R., and Haykin, S. (2001). The unscented kalman filter. *Kalman filtering and neural networks*, 5(2007) :221–280.
- Yang, S., Feng, S., Sun, K., Wang, S., and Cao, Y. (2020). Square-root unscented kalman filter for ammonia coverage ratio and input ammonia estimations in diesel-engine urea-scr system. *ISA transactions*, 96 :299–308.
- Yousfi-Steiner, N., Moçotéguy, P., Candusso, D., Hissel, D., Hernandez, A., and Aslanides, A. (2008). A review on pem voltage degradation associated with water management : Impacts, influent factors and characterization. *Journal of power sources*, 183(1) :260–274.

- Yuan, H., Dai, H., Wei, X., and Ming, P. (2020). Model-based observers for internal states estimation and control of proton exchange membrane fuel cell system : A review. *Journal of Power Sources*, 468 :228376.
- Zhang, D., Baraldi, P., Cadet, C., Yousfi-Steiner, N., Bérenguer, C., and Zio, E. (2019). An ensemble of models for integrating dependent sources of information for the prognosis of the remaining useful life of proton exchange membrane fuel cells. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 124 :479–501.
- Zhang, H., Haas, H., Hu, J., Kundu, S., Davis, M., and Chuy, C. (2013). The impact of potential cycling on PEMFC durability. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(8) :F840–F847.
- Zhang, T., Wang, P., Chen, H., and Pei, P. (2018). A review of automotive proton exchange membrane fuel cell degradation under start-stop operating condition. *Applied Energy*, 223 :249–262.
- Zhang, X., Yang, D., Luo, M., and Dong, Z. (2017a). Load profile based empirical model for the lifetime prediction of an automotive PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(16) :11868–11878.
- Zhang, X., Yang, D., Luo, M., and Dong, Z. (2017b). Load profile based empirical model for the lifetime prediction of an automotive pem fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(16) :11868–11878.
- Zhao, J. and Li, X. (2019). A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability for vehicular applications : Degradation modes and experimental techniques. *Energy Conversion and Management*, 199 :112022.
- Zheng, Z., Yang, F., Lin, C., Zhu, F., Shen, S., Wei, G., and Zhang, J. (2020). Design of gradient cathode catalyst layer (ccl) structure for mitigating pt degradation in proton exchange membrane fuel cells (pemfcs) using mathematical method. *Journal of Power Sources*, 451 :227729.