



HAL
open science

Etude expérimentale des méthodes de démarrage à froid sans assistance de PEMFC à cathode fermée à refroidissement liquide et modélisation par réseau de neurones

Jérémy Villaume

► To cite this version:

Jérémy Villaume. Etude expérimentale des méthodes de démarrage à froid sans assistance de PEMFC à cathode fermée à refroidissement liquide et modélisation par réseau de neurones. Energie électrique. Université Bourgogne Franche-Comté, 2023. Français. NNT : 2023UBFCD071 . tel-04769369

HAL Id: tel-04769369

<https://theses.hal.science/tel-04769369v1>

Submitted on 6 Nov 2024

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.

UBFC

UNIVERSITÉ
BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ



UNIVERSITÉ DE
FRANCHE-COMTÉ

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

PREPAREE A L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE

Ecole doctorale n°37

Ecole Doctorale Sciences Pour l'Ingénieur et Microtechniques

Doctorat de Génie Electrique

Par

Monsieur Villaume Jérémy

Etude expérimentale des méthodes de démarrage à froid sans assistance de PEMFC à cathode fermée à refroidissement liquide et modélisation par réseau de neurones

Thèse présentée et soutenue à Belfort, le 15/12/2023

Composition du Jury :

M. Boulon Loïc
Mme. Cadet Catherine
M. Gualous Hamid
M. Jemeï Samir
Mme. Pahon Elodie
M. Ravey Alexandre
M. Bouquain David
M. Vacquier Christophe

Professeur des universités, UQTR
Maitre de conférences HDR, Université Grenoble Alpes
Professeur des universités, Unicaen
Professeur des universités, Université de Franche-Comté
Maitre de conférences, UTBM
Maitre de conférences, UTBM
Professeur des universités, Université de Franche-Comté
Senior Expert, Symbio

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Codirecteur de thèse
Codirecteur de thèse
Invité
Invité

"Science sans conscience n'est que ruine de l'âme".

François Rabelais

Titre : Etude expérimentale des méthodes de démarrage à froid sans assistance de PEMFC à cathode fermée à refroidissement liquide et modélisation par réseau de neurones

Mots clés : Pile à combustible PEM, démarrage à froid, modélisation basée données, réseau de neurones

Résumé : Afin de réduire les émissions polluantes générées par le secteur des transports, les véhicules à propulsion électrique semblent être une solution pertinente. Une source d'énergie possible pour alimenter ce type de véhicule est la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC).

Les PEMFC ont pour sous-produit de réaction de l'eau, les rendant sensibles aux températures négatives. En effet, si ces dernières sont gelées à la suite d'une phase d'arrêt, il devient nécessaire d'utiliser une stratégie spécifique afin d'assurer leur redémarrage.

Cette problématique fait actuellement l'objet de nombreuses recherches, ainsi un état de l'art approfondi a été effectué afin de comprendre les différents mécanismes régissant le démarrage à température négative d'une PEMFC.

A partir de cette étude, nous avons déterminé que deux étapes sont essentielles afin d'assurer le démarrage d'une PEMFC dans de telles conditions. La première est le conditionnement de la PEMFC préalablement à l'exposition à une température négative. La seconde est la phase de démarrage lorsque la PEMFC est gelée.

Afin de limiter l'impact énergétique de cette procédure, nous avons concentré nos recherches sur le développement d'une stratégie utilisant la chaleur produite par la PEMFC pour élever sa température et l'avons validée expérimentalement.

Afin de modéliser la réponse de la PEMFC durant le démarrage à froid, nous avons utilisé les données obtenues expérimentalement afin d'entraîner un réseau de neurones dont l'objectif est de prédire la durée de démarrage ainsi que la réponse en courant de la PEMFC en fonction de la température.

Title : Experimental study of unassisted cold-start methods for liquid-cooled closed-cathode PEMFCs and neural network modeling

Keywords : PEM fuel cell, cold start, data-based modeling, neural network

Abstract : Electrically propelled vehicles appear to be an appropriate solution for reducing pollutant emissions from the transport sector. One possible energy source to power this type of vehicle is the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC).

The reaction by-product of PEMFCs is water, making them sensitive to sub-zero temperatures. Indeed, if they are frozen following a shutdown phase, a specific strategy is required to ensure their restart.

This issue is currently the subject of a great deal of research, and a thorough review of the state of the art has been carried out to understand the various mechanisms governing the negative-temperature start-up of a PEMFC.

From this study, we have determined that two steps are essential to ensure the start-up of a PEMFC under such conditions. The first is the conditioning of the PEMFC prior to exposure to negative temperature. The second is the start-up phase when the PEMFC is frozen.

In order to limit the energy impact of this procedure, we focused our research on the development of a strategy using the heat produced by the PEMFC to raise its temperature, and validated it experimentally.

To model the response of the PEMFC during cold start-up, we used the data obtained experimentally to train a neural network whose objective is to predict the start-up time and current response of the PEMFC as a function of temperature.

Remerciements

Je remercie le professeur Loïc Boulon d'avoir présidé mon jury de thèse. Je remercie le docteur Catherine Cadet et le professeur Hamid Gualous d'avoir rapporté mes travaux de thèse.

Je remercie mon directeur de thèse, le professeur Samir Jemeï, pour l'opportunité qu'il m'a donnée de faire cette thèse, pour son professionnalisme tout au long de ce parcours et pour la rigueur qu'il m'a inculquée.

Je remercie ma co-directrice de thèse, le docteur Elodie Pahon, pour son encadrement, sa bienveillance et pour m'avoir guidé tout au long de cette thèse.

Je remercie mon co-directeur de thèse, le docteur Alexandre Ravey, pour sa vision et la pertinence de ses remarques.

Merci au professeur David Bouquain, pour le plaisir quotidien de travailler à ses côtés.

Merci à Xavier François et Fabien Harel pour leur précieux soutien technique pour élaborer mes expérimentations.

Je remercie particulièrement Damien Chanal pour son altruisme et pour l'aide qu'il m'a apportée dans mes travaux de thèse.

Merci à toute l'équipe du laboratoire pour ces années passées à vos côtés ; Antony, Fred, Djafar, Pierre, Laurence et tous ceux que j'oublie de citer dans ce manuscrit.

Merci à tous les doctorants avec qui j'ai partagé cette aventure ; Julie, Fabian, Hugo, Méziane, Santiago et tous les autres.

Merci à ma famille qui m'a soutenu durant tout mon cursus de doctorat.

Mes plus grands remerciements vont à mes parents, qui ont toujours été présents, qui ont cru en moi et qui m'ont permis d'obtenir ce doctorat.

Enfin, je remercie du fond du cœur la femme qui partage ma vie, Ferdawse. Ton soutien sans faille a fait de moi l'homme que je suis aujourd'hui.

A mes grands-parents

Table des matières

1	Chapitre 1 : Fondamentaux des méthodes de démarrage à froid des piles à combustible à membrane échangeuse de protons	4
1.1	Introduction.....	4
1.2	La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC).....	4
1.2.1	Description des divers composants d'une PEMFC	5
1.2.2	Différences entre les technologies de PEMFC à cathode ouverte et PEMFC à cathode fermée.....	8
1.3	Système pile à combustible.....	10
1.3.1	Auxiliaires d'un système pile à combustible	10
1.3.2	Mécanismes de dégradation des PEMFC	12
1.4	Démarrage à froid des PEMFCs	13
1.4.1	Contexte et verrous scientifiques.....	13
1.4.2	Stratégies de démarrage à froid.....	17
1.4.3	Synthèse de la revue bibliographique	45
1.5	Conclusion et objectif de recherche de la thèse	46
2	Chapitre 2 : Modélisation des performances de la PEMFC lors de la phase de démarrage à froid	49
2.1	Modèles de démarrage à froid existant dans la littérature	49
2.1.1	Modèles analytiques	51
2.1.2	Modèles numériques.....	57
2.2	Modèles de type boîte noire	60
2.2.1	Introduction aux réseaux de neurones	61
2.2.2	Choix de l'architecture réseau de neurones	63
2.2.3	Entraînement du réseau de neurones.....	65
2.3	Conclusion	72
3	Chapitre 3 : Etude expérimentale des performances de PEMFCs lors du démarrage à froid.....	74
3.1	Campagnes expérimentales de démarrage à froid	74
3.1.1	Objectifs de l'étude	74
3.1.2	Procédure expérimentale développée.....	74
3.1.3	Moyens d'essai	81
3.1.4	Campagne d'essai n°1 : Essais réalisés sur la PAC n°1.....	82
3.1.5	Campagne d'essais n°2 : Essais réalisés sur la PAC n°2	90
3.1.6	Campagne d'essais n°3 : Essais réalisés sur la PAC n°3	112
4	Chapitre 4 : Méthode optimale de démarrage à froid et performances de l'outil de prédiction	128

4.1	Méthode optimale de démarrage à froid.....	128
4.1.1	Durée de purge optimale	128
4.1.2	Potentiel optimal à appliquer pour la phase de démarrage	129
4.2	Résultats de l’outil de prédiction basé sur un réseau de neurones.....	131
4.2.1	Prédiction de la durée de démarrage et prédiction de l’évolution du courant	131
4.3	Choix des données d’apprentissage, de validation et de test.....	131
4.3.1	Augmentation des données et normalisation	133
4.3.2	Résultats de prédiction de la durée de démarrage.....	136
4.3.3	Résultats de prédiction de la courbe de courant	143
4.4	Conclusion	150
5	Conclusion générale	152
6	Perspectives.....	154
7	Bibliographie.....	156

Liste des figures

Figure 1-Illustration de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique	2
Figure 2-Composants d'une PEMFC	6
Figure 3-Topologies générales d'une PEMFC à cathode fermée (gauche) et d'une PEMFC à cathode ouverte (droite)	8
Figure 4-Schéma d'une plaque bipolaire d'une PEMFC à cathode ouverte, côté anodique (gauche), côté cathodique (droite) [16]	9
Figure 5-Schéma de plaque bipolaire de PEMFC à cathode fermée [17]	9
Figure 6-Système pile à combustible pour le cas d'un système embarqué	11
Figure 7-Architecture générale d'un système embarqué dans une application de transport	12
Figure 8-Brevets déposés sur le démarrage à froid des PEMFC par l'industrie automobile depuis 1995 [36]	14
Figure 9-Résumé chronologique et graphique des articles scientifiques et des brevets sur le démarrage à froid des piles à combustible pour l'automobile [36]	15
Figure 10- (a) Variation du temps de démarrage et de la production d'énergie normalisée en fonction du nombre de cellules, de la température initiale $= -20\text{ °C}$ et des conditions de base. (b) Distribution de la température à la fin du démarrage ($t = 69,2\text{ s}$) pour des piles de 10, 20 et 30 cellules [49]	16
Figure 11-Diagrammes de l'état actuel des objectifs des systèmes (à gauche) et des piles à combustible (à droite) pour les applications automobiles par rapport aux objectifs ultimes fixés par le DOE [61]	16
Figure 12-Schéma de l'émergence d'une goutte d'eau dans les canaux de gaz cathodique	18
Figure 13-Etapes de l'évacuation de l'eau résiduelle lors des phases de purge [35]	18
Figure 14-Schéma du transport des protons dans une membrane Nafion	20
Figure 15-Schéma du mécanisme d'assèchement de la membrane [75]	21
Figure 16-Schéma de la résistance haute fréquence (HFR) de la cellule en fonction du temps de purge [76]	21
Figure 17-Evolution de la tension cellule (a) et de la HFR (b) pendant un démarrage à froid à -10 °C et une sollicitation en courant de $0,1\text{ A/cm}^2$ pour différents teneurs en eau initiales [88]	23
Figure 18-Energie totale nécessaire pendant la phase de purge et de démarrage à froid en fonction de la température de la PEMFC pendant la purge [90]	24
Figure 19-Relation entre la pression relative et la température d'ébullition de l'eau [93]	25
Figure 20-HFR avec purge classique à faible et haut débit et faible et forte dépression [91]	25
Figure 21-Mécanismes d'évacuation de l'eau pour une purge classique (gauche) et pour une purge par réduction de pression (droite) [74]	26
Figure 22-Résistance ohmique de la PEMFC mesurée pendant la purge normale, la purge par réduction de pression anodique et la purge par réduction de pression cathodique [74]	27
Figure 23-Schéma des mouvements de l'eau avec la méthode de purge par addition d'hydrogène à la cathode [97]	28
Figure 24-Résistance ohmique de la PEMFC mesurée pendant le processus de purge à 35 °C (a) et à 60 °C (b) [97]	29
Figure 25-Solutions de démarrage à froid	30
Figure 26-Comparaison de la consommation énergétique entre la méthode « garder au chaud » contre la méthode de démarrage gelé [126]	32
Figure 27-Distribution de température avec et sans circulation du fluide caloporteur et pour plusieurs puissances thermiques (simulation) [134]	34
Figure 28-Variations temporelles de la tension cellule pour des démarrages à -10 °C et -15 °C pour des températures de gaz de 60 °C et 80 °C [55]	35
Figure 29-a) Plaque bipolaire avec des résistances chauffantes intégrées [143]. b) Plaques bipolaires avec des caloducs intégrés [144]	36
Figure 30-Chauffage par les plaques bipolaires avec plaques de terminaisons thermiquement isolées de l'assemblage (gauche) et chauffe par les plaques de terminaisons pour une PEMFC de 20 cellules [49]	36
Figure 31-Evolutions de la tension cellule (a), de la fraction de glace dans les couches de catalyse cathodique (b) et de la température (c) pour des simulations de démarrage à -20 °C pour différentes densités de courant [148]	38

Figure 32-Evolutions de la température (a), de la fraction de glace dans les couches de catalyse cathodique (b), de la tension (c) et de la densité de courant (d) pour des simulations de démarrage à -30°C avec différentes pentes de rampes de courant [149]	39
Figure 33-Evolutions du courant (a), de la température (b) et de la fraction de glace dans les couches de catalyse cathodique (c) pour des simulations de démarrage à -30°C pour différents potentiels [121]	40
Figure 34-Comparaison du taux de génération de chaleur (gauche) et de l'évolution de la température et de la fraction de glace dans les couches de catalyse (droite) pendant des démarrages à froid potentiostatiques et galvanostatiques depuis -20°C [121]	41
Figure 35-Evolution de la densité de courant, de la tension et de la fraction de glace pour des démarrages à froid à puissance constante ; (a) à faible densité de courant, (b) à forte densité de courant [153]	42
Figure 36-Courbes de polarisation et de puissance d'une PEMFC [155]	42
Figure 37-Evolution de la température d'une PEMFC pour un démarrage à froid à -20°C avec les méthodes potentiostatique, galvanostatique et de la puissance maximale [154]	43
Figure 38-Illustration de la méthode de réaction catalytique anodique [159]	44
Figure 39-Evolution de la température moyenne de la PEMFC pendant un démarrage galvanostatique avec l'addition d'air à l'anode [159]	44
Figure 40-Principaux phénomènes de transport régissant la phase de démarrage à froid d'une PEMFC [35]	50
Figure 41-Types de modélisations d'une PEMFC	51
Figure 42-Diagramme de l'eau lors de la phase de démarrage à froid	52
Figure 43-Diagramme de la balance énergétique lors de la phase de démarrage à froid	53
Figure 44-Prédiction des performances avec un modèle analytique	55
Figure 45-Performance d'un modèle analytique de démarrage à froid sur une PEMFC monocellule de très faible surface active [120]	57
Figure 46-Schéma illustrant les différents domaines de résolution pour les modèles numériques (1D : y, 2D : x-y ou y-z, 3D : x-y-z) [169]	58
Figure 47-Validation expérimentale d'un modèle numérique multiphysique de démarrage à froid résolu dans les 3 dimensions [183] : Tension cellule et courant (à gauche), Température du fluide caloporteur entrée/sortie (à droite)	59
Figure 48-Schéma d'un neurone biologique	61
Figure 49-Schéma d'un neurone artificiel (Perceptron)	62
Figure 50-Illustration d'un réseau de neurones simple	63
Figure 51-Illustration des architectures de réseaux de neurones [198]	64
Figure 52-Apprentissage par rétropropagation	65
Figure 53-Modification des poids synaptiques par la méthode de rétropropagation	66
Figure 54-Influence de la vitesse d'apprentissage : a) vitesse trop importante, b) vitesse adaptée	67
Figure 55-Comparaison de différents algorithmes d'optimisation de l'apprentissage [207]	67
Figure 56- Représentation graphique des fonctions GELU, RELU et ELU [211]	68
Figure 57-Entrées et sortie du modèle boîte noire	69
Figure 58-Courbes d'apprentissage typiques d'un réseau de neurones	70
Figure 59-Principe de la méthode de dropout	71
Figure 60-Procédure de purge et d'arrêt préalables au démarrage à froid	75
Figure 61-Procédure de démarrage à froid	77
Figure 62-Configurations du circuit de refroidissement du banc d'essai	78
Figure 63-Profil de courant des courbes de polarisation des campagnes expérimentales n°1 et n°3	79
Figure 64-Profil de courant des courbes de polarisation de la campagne expérimentale n°2	79
Figure 65-Banc d'essai pile à combustible de 20 kW (FCLAB, Belfort)	81
Figure 66-Schéma fluide du banc d'essai en configuration démarrage à froid	82
Figure 67- PEMFC 10 cellules dans la chambre thermique pour la campagne d'essai n°1	83
Figure 68-Schéma de la PEMFC 10 cellules	83
Figure 69- Tensions cellules, courant et température mesurés par TFC lors de l'essai n°1	85
Figure 70- Tensions cellules, courant et température mesurés par TFC lors de l'essai n°2	86
Figure 71- Tensions cellules, densité de courant et température mesurés par TFC lors de l'essai n°3	87

Figure 73- Tensions cellule, courant et température mesurés par TFC lors de l'essai n°5	88
Figure 74-Puissances électrique et thermique lors de l'essai n°5	88
Figure 75-Montée aux conditions nominales de fonctionnement après l'essai n°5 : a) Tension cellule, b) Courant et Température de la PEMFC, c) Température des gaz, d) Pression des gaz	89
Figure 76-Courbes de polarisations au début de la campagne d'essai (courbes pleines) et après la campagne d'essai (courbes en pointillés)	89
Figure 77- PEMFC 5 cellules dans la chambre thermique pour la campagne d'essai n°2	92
Figure 78-Schéma de la PEMFC 5 cellules de la campagne n°2	92
Figure 79-Evolution de la température de la PEMFC pour un démarrage à -5°C en fonction du potentiel imposé	94
Figure 80-Evolution de la puissance thermique (PT) et de la puissance électrique (PE) de la PEMFC pour un démarrage à -5°C en fonction du potentiel imposé	95
Figure 81-Evolution de la pression de l'entrée cathodique de la PEMFC pour un démarrage à -5°C en fonction du potentiel imposé	95
Figure 82-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -5°C avec une régulation de tension à 0,6V/cellule	96
Figure 83-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -5°C avec une régulation de tension à 0,5V/cellule	97
Figure 84- Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -5°C avec une régulation de tension à 0,4V/cellule	97
Figure 85-Evolution de la température de la PEMFC pour un démarrage à -10°C en fonction du potentiel imposé	98
Figure 86-Evolution de la puissance thermique (PT) et de la puissance électrique (PE) de la PEMFC pour un démarrage à -10°C en fonction du potentiel imposé	99
Figure 87-Evolution de la pression de l'entrée cathodique de la PEMFC pour un démarrage à -10°C en fonction du potentiel imposé	99
Figure 88-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -10°C avec une régulation de tension à 0,6 V/cellule	100
Figure 89-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -10°C avec une régulation de tension à 0,5 V/cellule	100
Figure 90- Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -10°C avec une régulation de tension à 0,4V/cellule	101
Figure 91-Evolution de la température de la PEMFC pour un démarrage à -15°C en fonction du potentiel imposé	102
Figure 92-Evolution de la puissance thermique (PT) et de la puissance électrique (PE) de la PEMFC pour un démarrage à -15°C en fonction du potentiel imposé	102
Figure 93-Evolution de la pression de l'entrée cathodique de la PEMFC pour un démarrage à -15°C en fonction du potentiel imposé	103
Figure 94-Influence de la température initiale et du potentiel imposé sur la puissance thermique moyenne en fonction du potentiel imposé	105
Figure 95-Ratio Puissance thermique / puissance électrique en fonction du potentiel de régulation	106
Figure 96-Schéma de la distribution de la glace lors du démarrage à froid à faible densité de courant (gauche) et à forte densité de courant (droite) [60]	106
Figure 97-Mécanismes de transport de l'eau et de formation de glace lors du démarrage à froid à a) -10°C et à b) -15°C [50]	107
Figure 98-Evolution de la température de la PEMFC pour un démarrage à -10°C avec un potentiel imposé de 0,4V/cellule	108
Figure 99-Evolution de la puissance thermique de la PEMFC pour un démarrage à -10°C avec un potentiel imposé de 0,4V/cellule	109
Figure 100-Evolution de la pression de l'entrée cathodique de la PEMFC pour un démarrage à -10°C avec un potentiel imposé de 0,4V/cellule	109
Figure 101-Courbes de polarisations réalisées sur la PEMFC 5 cellules	111
Figure 102-PEMFC 5 cellules dans la chambre thermique pour la campagne d'essai n°3	114

Figure 103- Schéma de la PEMFC 5 cellules de la campagne d'essai n°3	114
Figure 104-Evolution de la température de la PEMFC lors des démarrages à -5°C	115
Figure 105-Evolution de la puissance thermique (PT) et de la puissance électrique (PE) de la PEMFC lors des démarrages à -5°C en fonction du potentiel imposé	116
Figure 106-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -5°C avec une régulation de tension à 0,6V/cellule et un temps de purge de 120 secondes	116
Figure 107-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -5°C avec une régulation de tension à 0,5V/cellule et un temps de purge de 120 secondes	117
Figure 108-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -5°C avec une régulation de tension à 0,4V/cellule et un temps de purge de 120 secondes	118
Figure 109-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -5°C avec une régulation de tension à 0,6V/cellule et un temps de purge de 30 secondes	118
Figure 110-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -5°C avec une régulation de tension à 0,5V/cellule et un temps de purge de 30 secondes	119
Figure 111-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -5°C avec une régulation de tension à 0,4V/cellule et un temps de purge de 30 secondes.	119
Figure 112-Evolution de la température de la PEMFC pour des démarrages à -10°C avec un potentiel imposé de 0,4V/cellule et des durées de purge de 120 secondes et 30 secondes	120
Figure 113-Evolution de la puissance thermique (PT) et de la puissance électrique (PE) de la PEMFC pour des démarrages à -10°C avec un potentiel imposé de 0,4V/cellule et des durées de purge de 120 secondes et 30 secondes	120
Figure 114-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -10°C avec une régulation de tension à 0,4V/cellule et un temps de purge de 120 secondes	121
Figure 115-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -10°C avec une régulation de tension à 0,4V/cellule et un temps de purge de 30 secondes	121
Figure 116-Evolution de la température de la PEMFC pour des démarrages à -15°C avec un potentiel imposé de 0,4V/cellule et des durées de purge de 120 secondes et 30 secondes	122
Figure 117-Evolution de la puissance thermique (PT) et de la puissance électrique (PE) de la PEMFC pour des démarrages à -15°C avec un potentiel imposé de 0,4V/cellule et des durées de purge de 120 secondes et 30 secondes	122
Figure 118-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -15°C avec une régulation de tension à 0,4V/cellule et un temps de purge de 120 secondes	123
Figure 119-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -15°C avec une régulation de tension à 0,4V/cellule et un temps de purge de 30 secondes	124
Figure 120-Influence de la température initiale et du potentiel imposé sur la puissance thermique moyenne en fonction du potentiel imposé	125
Figure 121-Potentiel optimal à appliquer en fonction de la température initiale	130
Figure 122-Prédiction de la durée de démarrage et prédiction de la courbe de courant	131
Figure 123-Enveloppes min/max pour l'augmentation des données sur une courbe de courant typique de démarrage à froid	134
Figure 124-Données artificielles créées à partir de la base de données n°1-Essai n°1.1	135
Figure 125-Données artificielles créées à partir de la base de données n°2-Essai n°2.1	135
Figure 126-Architecture du réseau de neurones	136
Figure 127- Courbes d'apprentissage des courbes d'entraînement du réseau de neurones, pour la prédiction de la durée de démarrage pour la base de données n°1	138
Figure 128- Courbes d'apprentissage des courbes d'entraînement du réseau de neurones, pour la prédiction de la durée de démarrage pour la base de données n°2	139
Figure 129- Prédiction de la durée de démarrage sur la base de données n°1	140
Figure 130- Prédiction de la durée de démarrage sur la base de données n°2	142
Figure 131- Courbes d'apprentissage des courbes d'entraînement du réseau de neurones, pour la prédiction de la courbe de courant pour la base de données n°1	144

<i>Figure 132- Courbes d'apprentissage des courbes d'entraînement du réseau de neurones, pour la prédiction de la courbe de courant pour la base de données n°2</i>	145
<i>Figure 133- Prédiction de l'évolution du courant sur la base de données n°1</i>	146
<i>Figure 134- Prédiction de l'évolution de l'énergie thermique sur la base de données n°1</i>	146
<i>Figure 135- Prédiction de l'évolution de la température sur la base de données n°1</i>	147
<i>Figure 136- Prédiction de l'évolution du courant sur la base de données n°2</i>	148
<i>Figure 137- Prédiction de l'évolution de l'énergie thermique sur la base de données n°2</i>	149
<i>Figure 138- Prédiction de l'évolution de la température sur la base de données n°2</i>	149

Liste des tableaux

Tableau 1-Comparaison des PEMFC à cathode ouverte et des PEMFC à cathode fermée.....	10
Tableau 2-Objectifs et statuts pour les systèmes pile à combustibles dédiés aux applications automobiles [61]	16
Tableau 3-Comparaison des méthodes de purge alternatives.....	30
Tableau 4-Comparaison des stratégies garder au chaud et démarrage gelé	33
Tableau 5-Comparaison des stratégies de réchauffement externes.....	37
Tableau 6-Comparaison des stratégies de réchauffement internes.....	45
Tableau 7-Analyse entre un neurone biologique et un neurone artificiel [196].....	62
Tableau 8-Plan d'expérience général.....	80
Tableau 9-Caractéristiques de la PEMFC 10 cellules utilisée pour le démarrage à froid.....	82
Tableau 10-Essais réalisés lors de la campagne de démarrage à froid n°1	84
Tableau 11-Plage de variation des paramètres	91
Tableau 12-Plan d'expérience de la campagne d'essai n°2.....	91
Tableau 13-Caractéristiques de la PEMFC 5 cellules utilisée pour le démarrage à froid	92
Tableau 14-Potentiel réversible maximum pour les piles à combustible à hydrogène [228].....	93
Tableau 15-Tensions cellule moyennes au cours des essais de démarrage à froid de la campagne n°2	104
Tableau 16-Récapitulatif des essais menés sur la PEMFC 5 cellules lors de la campagne n°2.....	104
Tableau 17-Résultats des essais de reproductibilité	108
Tableau 18- Base de données issue de la campagne n°2.....	111
Tableau 19-Plage de variation des paramètres	113
Tableau 20-Plan d'expérience de la campagne d'essai n°3.....	113
Tableau 21-Caractéristiques de la PEMFC 5 cellules utilisées pour la campagne d'essai n°3.....	114
Tableau 22-Tensions cellule moyennes au cours des essais de démarrage à froid n°3.....	124
Tableau 23-Récapitulatif des essais menés sur la PEMFC 5 cellules lors de la campagne n°3.....	125
Tableau 24-Base de données issue de la campagne n°3.....	126
Tableau 25-Bases de données.....	132
Tableau 26-Paramètres optimaux du réseau de neurones pour la prédiction de la durée de démarrage.....	137
Tableau 27-Plage de variation de la durée de démarrage engendré par l'augmentation de données pour la base de données n°1.....	140
Tableau 28- Comparaison des durées de démarrage obtenues avec le réseau de neurones par rapport à l'essai de test pour la base de données n°1	140
Tableau 29- Plage de variation de la durée de démarrage engendré par l'augmentation de données pour la base de données n°2.....	142
Tableau 30- Comparaison des durées de démarrage obtenues avec le réseau de neurones par rapport aux essais de test pour la base de données n°2	142
Tableau 31-Paramètres optimaux du réseau de neurones pour la prédiction de la courbe de courant lors de la phase de démarrage	143
Tableau 32- Durée d'entraînement du réseau de neurones avec les deux bases de données/méthodes avec un processeur Intel core i7-4810MQ.....	150

Introduction générale

Les enjeux du changement climatique sont aujourd'hui cruciaux. Depuis le début de l'ère industrielle, la température moyenne sur Terre a augmenté d'environ 1,2°C [1], à cause notamment des émissions de gaz à effet de serre. Si aucune action n'est prise pour les limiter, la température moyenne à la surface du globe terrestre pourrait augmenter de 4,5°C d'ici la fin du siècle, entraînant des catastrophes climatiques majeures [2]. A la lumière de ces faits, l'accord de Paris sur le climat a été adopté en 2015 et prévoit de limiter la hausse des températures à 2°C par rapport à l'ère préindustrielle. Afin de pouvoir respecter cette limitation, les gouvernements cherchent de nouvelles solutions afin de limiter ces émissions. Une façon d'y parvenir est l'adoption massive des énergies renouvelables (éolien, solaire, hydraulique) pour subvenir aux besoins énergétiques des nations. Ces technologies de production d'énergie électrique ont cependant des limitations, notamment l'intermittence de la production. C'est dans ce contexte que l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique apparaît comme une solution pertinente. En effet, l'hydrogène permet le stockage de l'énergie électrique produite lorsque la demande est faible et de consommer ce dernier pour produire de l'électricité lorsque la demande est forte. Ce vecteur énergétique permet donc d'augmenter la flexibilité du réseau électrique. L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'Univers, mais est très peu présent sur Terre sous sa forme pure. Il dispose d'une énergie massique très importante, mais son énergie volumique est très faible. Il est donc nécessaire de le stocker sous pression ou sous forme liquéfiée, soit à très basse température. Comme illustré par la Figure 1, l'hydrogène peut être utilisé pour stocker l'énergie électrique produite par des systèmes à énergie renouvelable ou par reformage à la vapeur. La conversion de l'électricité est réalisée par l'intermédiaire d'électrolyseurs, convertissant l'énergie électrique produite par des sources renouvelables, en hydrogène. Actuellement, la majeure partie (>90%) de l'hydrogène produit dans le monde est issue du reformage du méthane ou d'autres combustibles fossiles par transformation chimique [3]. Ces méthodes permettent de produire de l'hydrogène à bas coût, notamment pour subvenir aux besoins industriels, mais sont émettrices de CO₂. De plus, l'utilisation de combustibles fossiles n'en fait pas une solution viable à long terme. L'hydrogène produit en utilisant ces méthodes est appelé « hydrogène carboné ». En opposition, « l'hydrogène décarboné » est produit en utilisant la technique de l'électrolyse de l'eau. Afin que la chaîne complète de production n'émette pas de gaz à effet de serre, les électrolyseurs doivent être alimentés par des énergies renouvelables [4]. L'hydrogène ainsi produit peut alors être stocké dans des réservoirs et utilisé pour alimenter directement des systèmes ou être reconverti en électricité à l'aide de piles à combustible [5]–[7] (voir Figure 1). Des investissements considérables et une structuration à l'échelle des territoires sont nécessaires pour construire une chaîne de production d'hydrogène vert à très grande échelle.

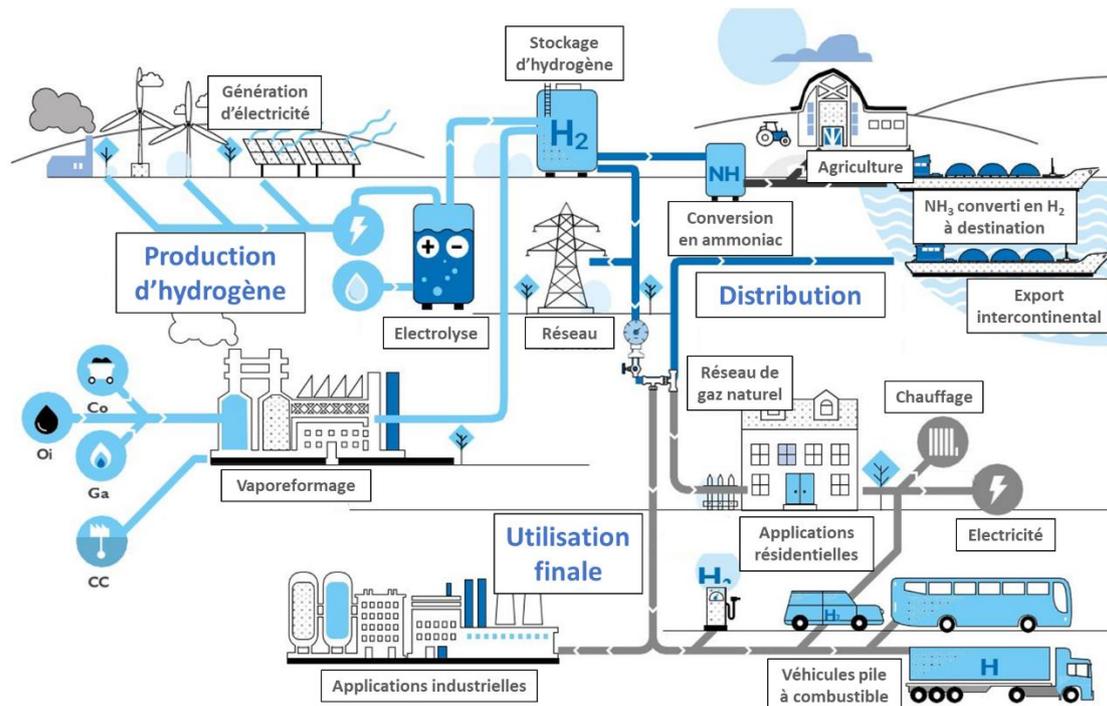


Figure 1-Illustration de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique

Concernant le secteur des transports, utiliser l'hydrogène comme source d'énergie permet de créer des véhicules ne rejetant aucun polluant dans l'atmosphère lors de leur utilisation [8]. Contrairement aux véhicules électriques à batterie, les véhicules électriques utilisant une pile à combustible (FCEVs) peuvent faire le plein d'énergie dans un temps comparable aux véhicules thermiques conventionnels, ce qui en fait une bonne alternative aux véhicules de la première catégorie dont le temps de recharge peut être prohibitif dans certaines applications. De plus, les plans de sobriété énergétique européens s'installant progressivement, ce type de véhicule permet d'être rechargé en énergie sans solliciter le réseau électrique. Les FCEVs ont actuellement une autonomie comprise entre 500 et 650 kilomètres contre 800 à 1000 kilomètres pour un véhicule diesel conventionnel. L'augmentation de l'efficacité énergétique du système et l'augmentation de la pression de stockage de l'hydrogène permettront dans les décennies à venir d'avoir une autonomie similaire aux véhicules légers propulsés par une motorisation diesel. Les FCEVs ont également l'avantage de s'intégrer parfaitement dans l'écosystème hydrogène, comme illustré sur la Figure 1. En effet, cette technologie permet une utilisation directe de l'hydrogène qui peut être distribué par le réseau de gaz conventionnel jusqu'à une station de recharge. Ce type de véhicule nécessite cependant l'amélioration de la durabilité de son système pile à combustible. En effet les systèmes pile à combustible actuellement disponibles pour les applications automobiles ont une durée de vie comprise entre 3000 et 4000 heures. L'objectif est d'atteindre une durée de vie d'au moins 5000 heures dans une utilisation automobile.

Plusieurs défis technologiques et techniques restent à relever afin de permettre l'adoption massive de ce type de véhicule. Le premier défi concerne la production d'hydrogène. En effet, pour réduire l'impact environnemental, l'hydrogène produit doit être décarboné, avec un coût de production compétitif.

Un autre défi est la production de piles à combustible à bas coût. Des matériaux précieux sont actuellement utilisés par les fabricants de piles à combustible, tel que le platine pour la fabrication des couches de catalyse. De nombreuses recherches sont donc menées pour réduire la part de ces

matériaux dans la fabrication des piles à combustible ou pour les substituer par des matériaux plus abondants [9], [10].

La durabilité des piles à combustible, spécialement dans les applications embarquées, constitue également un point critique. La résolution de ce problème passera par le développement de nouveaux matériaux plus durables ainsi que par le développement de stratégies de contrôle préservant la durabilité des piles à combustible.

Enfin, la réaction électrochimique au cœur de la pile à combustible a comme sous-produit l'eau. Or, dans le cas des applications embarquées et plus spécifiquement du transport, le système est susceptible d'être exposé à des conditions de températures négatives. Cela pose donc le problème de la solidification de l'eau produite par la pile à combustible. La formation de glace dans une pile à combustible surviendra lors de l'arrêt du système, en cas d'exposition à une température inférieure à 0°C. L'eau produite par la réaction électrochimique, présente dans les composants de la pile à combustible, se solidifiera lorsque la température de ces derniers devient négative. Pour résoudre cette problématique, des méthodes de purge de l'eau résiduelle lors de l'arrêt du système ont été développées. Elles feront l'objet d'une section dans ce manuscrit.

La problématique de la formation de glace se posera également lors du redémarrage du système. L'eau produite par la réaction électrochimique de la PEMFC lors du démarrage, alors que cette dernière est à une température négative, est également une source de formation de glace. La conséquence fatidique est le blocage de la réaction électrochimique, provoquant un échec du démarrage. Dans cette optique, de nombreuses stratégies ont été développées afin de permettre aux systèmes pile à combustible de pouvoir démarrer et fonctionner dans les environnements froids. Les stratégies de démarrage à froid des piles à combustible sont présentées dans ce manuscrit.

L'objectif de recherche est d'évaluer, de façon expérimentale, la capacité de démarrage à froid de PEMFC développées pour des applications transport. Cette base de données expérimentales est utilisée pour alimenter un modèle boîte noire, basé sur un réseau de neurones dont la finalité est de prédire la durée de la phase de démarrage à partir d'une température négative, ainsi que la puissance électrique produite. L'intérêt de cette prédiction est de pouvoir adapter la stratégie de gestion énergétique d'un système pile à combustible embarqué, en fonction de la température initiale de démarrage. La gestion énergétique d'un système est la stratégie employée pour gérer les différents flux énergétiques de ce dernier. Le réseau développé est conçu pour être embarquable et s'adapter à l'état de santé de la pile à combustible tout au long de la vie du système. En effet, les performances de la PEMFC lors de la phase de démarrage à froid dépendent fortement de l'état de dégradation de la pile à combustible. Pour cette raison, l'outil proposé « apprendra » en tenant compte des dégradations accumulées par la PEMFC.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres. Le premier propose une brève introduction aux piles à combustible à membranes échangeuses de protons, ainsi qu'un état de l'art des différentes méthodes de démarrage à froid. Le second chapitre présente l'outil de prédiction, basé sur un réseau de neurones, de la puissance fournie pendant le démarrage à froid ainsi que de sa durée. Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux des campagnes de démarrage à froid effectuées pour évaluer les performances de PEMFC dans ces conditions et pour créer la base de données destinée à alimenter le réseau de neurones. Le dernier chapitre présente, quant à lui, l'analyse des différents résultats obtenus.

1 Chapitre 1 : Fondamentaux des méthodes de démarrage à froid des piles à combustible à membrane échangeuse de protons

1.1 Introduction

La problématique du démarrage à froid sans apport d'énergie externe reste actuellement un défi technique majeur pour l'adoption à grande échelle de la technologie des piles à combustible dans le secteur des transports. De nombreuses méthodes de démarrage à froid ont été développées pour pallier cette problématique. Ce chapitre propose un état de l'art de ces méthodes.

Dans ce chapitre bibliographique, on s'intéresse aux piles à combustible à membranes échangeuses de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) à basse température (PEMFC-BT) dont la gamme de fonctionnements se situe entre 60°C et 80°C. Cette technologie de pile à combustible est la première candidate pour les applications de transport routier. Dans un premier temps, le fonctionnement général d'une PEMFC ainsi que ses composants principaux sont présentés. Dans un second temps, un état de l'art des stratégies de démarrage à température négative des PEMFC est réalisé. Cet état de l'art se divise en deux sections. La première décrit les méthodes de conditionnement de la pile à combustible lors de l'arrêt du système, préalablement à une exposition à une température négative. Cette phase de conditionnement consiste principalement à évacuer l'eau résiduelle présente dans la pile à combustible. Cette étape indispensable fait partie intégrante des stratégies de démarrage à froid. La seconde partie de l'état de l'art présente les différentes méthodes de démarrage à froid permettant d'élever la température de la pile à combustible au-dessus de 0°C.

1.2 La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

Une pile à combustible (PAC) est un dispositif électrochimique qui convertit de l'énergie chimique en énergie électrique, tout en produisant de l'eau et de la chaleur. Contrairement à une batterie, une PAC a besoin d'être alimentée en réactifs pour fonctionner. Une PEMFC est composée de trois éléments principaux. Une première électrode où se produit une réaction d'oxydation des molécules d'hydrogène appelée anode, une seconde électrode où se produit une réaction de réduction du dioxygène appelée cathode et d'un électrolyte séparateur entre les deux électrodes, imperméable aux gaz, mais conducteur de protons et isolant électronique.

Lorsque l'hydrogène est en contact avec l'anode (électrode négative), une réaction électrochimique survient, décomposant la molécule d'hydrogène en ions chargés positivement protons H^+ et en électrons e^- . Cette réaction est décrite par l'équation (1).



Les ions H^+ migrent vers la cathode (électrode positive) en traversant la membrane et les électrons e^- circulent à l'extérieur de la pile à combustible, créant ainsi un courant électrique. Ce principe de fonctionnement est illustré par la Figure 2.

A la cathode, les électrons, en provenance du circuit extérieur, se combinent avec les molécules de dioxygène et les protons H^+ ayant traversé l'électrolyte (membrane) pour former des molécules d'eau. Cette réaction chimique exothermique est décrite par l'équation (2). Afin d'accélérer les réactions électrochimiques, des catalyseurs, sous forme de couches de platine déposées sur un squelette en carbone, sont intégrés à l'anode et à la cathode.



1.2.1 Description des divers composants d'une PEMFC

Une pile à combustible est un assemblage de plusieurs cellules (voir Figure 2). Les cellules sont assemblées en série et leur nombre détermine le potentiel de l'assemblage. Chaque cellule délivre un potentiel nominal situé aux alentours de 0,6V.

Une cellule de PEMFC est composée d'une membrane (électrolyte), placée entre deux électrodes qui formeront un pôle positif et un pôle négatif. Cet ensemble est appelé Assemblage Membrane Electrodes (AME). Les électrodes sont constituées de matériaux électriquement conducteurs afin d'assurer le transport des électrons. Au plus proche de la membrane se trouvent les couches de catalyse (Catalyst Layer, CL), à l'anode et à la cathode. C'est à cet endroit que la réaction électrochimique a lieu. Ces couches sont composées d'un matériau catalyseur, comme le platine, repartit en une fine couche uniforme sur une ossature microporeuse en carbone. Après les couches de catalyse se trouvent les couches de diffusion des gaz (Gas Diffusion Layer, GDL). Ces couches microporeuses ont pour rôle d'assurer un acheminement uniforme des gaz sur les couches de catalyse.

Cet AME est lui-même placé entre deux plaques sur lesquelles sont usinés des canaux servant à acheminer les gaz. Ces éléments sont appelés plaques bipolaires, car elles permettent de séparer les différentes cellules formant une pile à combustible. Leur nom vient du fait qu'elles verront un potentiel positif sur une de leur face et un potentiel négatif sur l'autre face. Des joints sont également placés entre les différents composants pour en assurer l'étanchéité.

Enfin, des plaques de terminaisons sont disposées aux deux extrémités de l'assemblage de cellules. Ces plaques assurent le maintien mécanique et sous pression (de l'ordre de plusieurs Mpa) de l'ensemble. Les entrées et sorties de gaz de l'assemblage sont placées sur ces plaques.

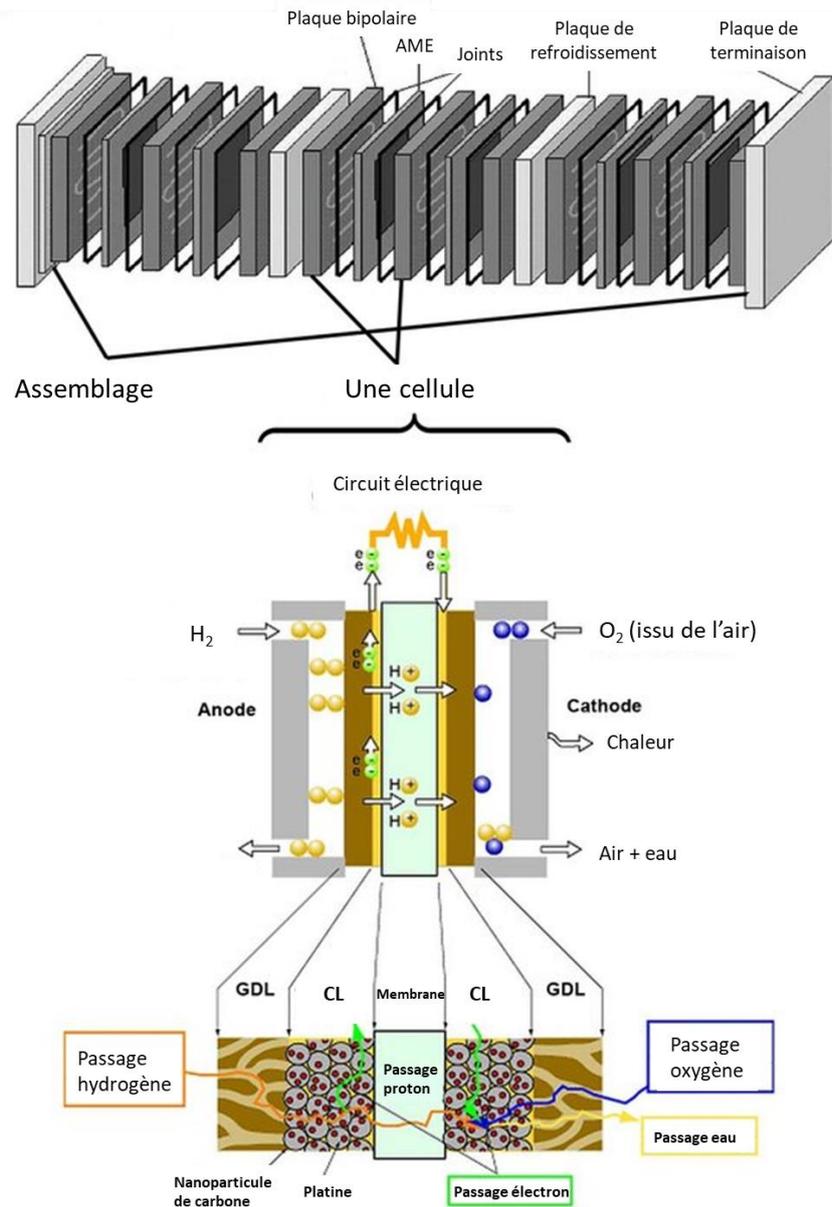


Figure 2-Composants d'une PEMFC

1.2.1.1 Membrane

La membrane ou électrolyte a pour rôle de séparer les gaz, l'oxygène et l'hydrogène dans le cas d'une PEMFC. Son autre fonction est d'assurer la conduction des protons de l'anode vers la cathode. Ce composant a généralement une épaisseur de quelques dizaines de micromètres. Afin d'assurer ces fonctions, une membrane de PEMFC doit avoir les caractéristiques suivantes [11]:

- Bonne conductivité ionique (pour assurer le passage des protons).
- Imperméabilité aux gaz (pour empêcher le mélange O₂/H₂).
- Isolation électrique (pour empêcher le passage des électrons).
- Bonne tenue mécanique face aux sollicitations mécaniques, thermiques et hydriques.

Dans une PEMFC basse température, la membrane est fabriquée dans un matériau polymère de type Nafion®. Ce matériau a été développé par la société DuPont dans les années 1960 pour fabriquer les membranes des piles à combustible utilisées comme source d'électricité dans le programme des missions Apollo de la NASA [12].

1.2.1.2 Couches actives

Les couches actives ou couches de catalyse (Catalyst Layer, CL) sont constituées d'un squelette en carbone sur lequel est déposée une fine couche de platine. Ces couches ont une épaisseur de 5 à 30 micromètres. Les caractéristiques des couches actives dans une PEMFC sont les suivantes [11] :

- Bonne conduction électrique (pour le transport des électrons).
- Bonne perméabilité aux gaz réactifs (Air/Oxygène et Hydrogène).

Afin de maximiser les performances de la pile à combustible, le platine doit être réparti de manière à maximiser la surface active, c'est-à-dire maximiser le nombre de « points triples ». Ces sites sont nommés ainsi, car ils permettent la rencontre des molécules de gaz (H_2 à l'anode, O_2 à la cathode), des ions et des électrons.

1.2.1.3 Couches de diffusion des gaz

Les couches de diffusion des gaz (Gas Diffusion Layer, GDL), sont des couches poreuses servant à assurer une distribution homogène des gaz sur les couches actives. Leur second rôle est d'assurer une bonne évacuation de l'eau, pour cela, un traitement hydrophobe est appliqué sur ces dernières. Les caractéristiques des couches de diffusion des gaz dans une PEMFC sont les suivantes [11]:

- Bonne perméabilité aux gaz.
- Hydrophobicité pour assurer une bonne évacuation de l'eau.
- Bonne conductivité électrique pour assurer le transport des électrons.
- Bonne tenue mécanique et thermique.

Sur les PEMFC modernes, une couche microporeuse (Micro Porous Layer, MPL) est intercalée entre la couche de diffusion des gaz et la couche de catalyse afin d'optimiser l'acheminement des gaz sur les sites actifs [13].

1.2.1.4 Plaques bipolaires

Les plaques bipolaires ou plaques d'alimentation sont les composants constituant les extrémités de chaque cellule. Ces plaques assurent l'alimentation en gaz par des canaux millimétriques usinés sur leur surface. Leur second rôle est de collecter les électrons produits par une cellule, leur résistance ohmique doit donc être faible afin de minimiser les pertes. Ces plaques servent à connecter électriquement les différentes cellules composant une pile à combustible. Enfin, elles forment le squelette de la pile à combustible assurant sa rigidité mécanique. Les caractéristiques des plaques bipolaires dans une PEMFC sont les suivantes [14]:

- Assurer un acheminement des gaz uniforme sur l'ensemble de la surface active.
- Assurer la collecte des électrons produits par une cellule (faible résistance électrique).
- Assurer l'évacuation de l'eau produite par la réaction électrochimique à la cathode.
- Avoir une bonne résistance à la corrosion.
- Avoir une bonne conductivité thermique pour évacuer les calories produites.
- Avoir une bonne tenue mécanique pour assurer la rigidité de la pile à combustible, des résistances électriques de contact faible et assurer l'étanchéité aux gaz des cellules.

1.2.1.5 Joints d'étanchéité

Les joints d'étanchéité sont placés entre l'assemblage membrane/électrode et les plaques bipolaires. Leur rôle est d'assurer l'étanchéité de la pile à combustible pour empêcher les fuites de gaz vers l'extérieur [15].

1.2.2 Différences entre les technologies de PEMFC à cathode ouverte et PEMFC à cathode fermée

Dans la catégorie des piles à combustible de type PEMFC, on distingue deux principales technologies. Les PEMFC à cathode ouverte et les PEMFC à cathode fermée [11]. La première catégorie a sa cathode exposée directement à l'air ambiant à pression atmosphérique pour assurer l'alimentation en air et refroidir le dispositif (voir illustration de droite sur la Figure 3). Un système composé de ventilateurs est généralement utilisé pour forcer l'air à l'intérieur du compartiment cathodique. La seconde catégorie utilise un système d'alimentation en air dédié (compresseur ou air comprimé) pour assurer l'alimentation en air de sa cathode (voir illustration de gauche sur la Figure 3).

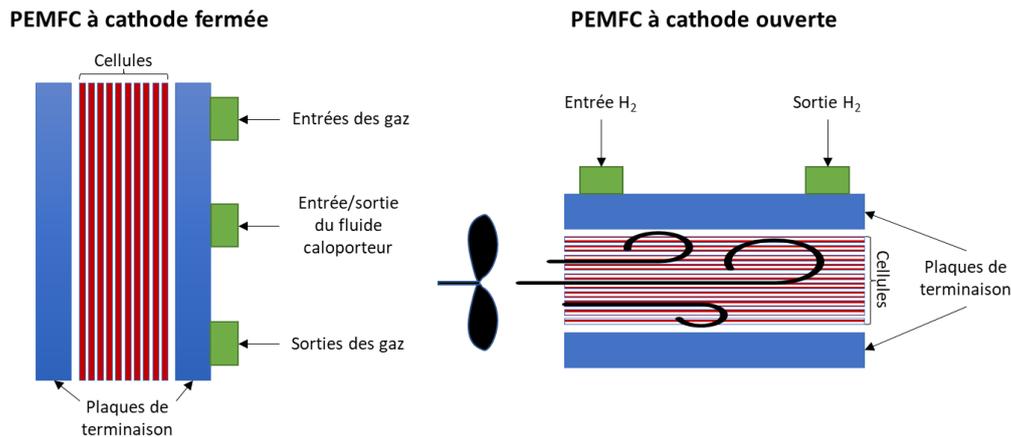


Figure 3-Topologies générales d'une PEMFC à cathode fermée (gauche) et d'une PEMFC à cathode ouverte (droite)

1.2.2.1 PEMFC à cathode ouverte

Les PEMFC de type cathode ouverte ont leurs couches de catalyse cathodique directement exposées à l'air (voir illustration de droite sur la Figure 4) ambiant par l'intermédiaire d'un filtre, destiné à éliminer les particules polluantes. Un simple système de ventilateur est utilisé pour assurer le flux d'air sur les couches de catalyse cathodique. Ce flux d'air sert également à assurer le refroidissement de la PEMFC par convection forcée, et évite ainsi l'intégration au système d'un circuit de refroidissement dédié. La conception de ce type de PEMFC est plus simple que celle des PEMFC à cathode fermée. L'inconvénient principal de cette technologie est sa plus faible densité de puissance comparée aux PEMFC à cathode fermée. En effet, afin de réduire les pertes par concentration à forte densité de courant, on applique une pression dans le compartiment cathodique, ce qui n'est pas possible avec cette technologie. De plus, cette technologie est dépendante du taux d'humidité de l'air ambiant. Des techniques, comme l'humidification par court-circuit, doivent alors être mises place pour assurer une hydratation suffisante des membranes. On utilise les PEMFC à cathode ouverte dans les applications de faible puissance (de quelques centaines de watts à quelques kilowatt).

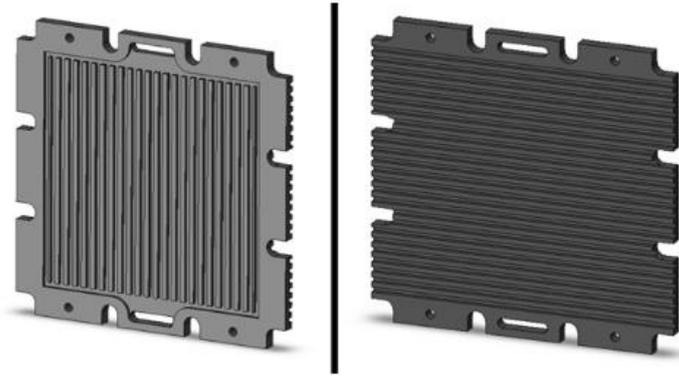


Figure 4-Schéma d'une plaque bipolaire d'une PEMFC à cathode ouverte, côté anodique (gauche), côté cathodique (droite) [16]

1.2.2.2 PEMFC à cathode fermée

Contrairement aux PEMFC à cathode ouverte, les PEMFC à cathode fermée ont leur compartiment cathodique isolé de l'air ambiant de manière étanche (voir Figure 5). L'alimentation en oxygène prélevé dans l'air ambiant est assurée par un compresseur et une vanne de contre-pression est située à la sortie de la cathode. Ces dispositifs permettent d'imposer une certaine pression à l'intérieur du compartiment cathodique afin de pallier les pertes par concentration à forte densité de courant. Cette technologie requiert cependant un système de refroidissement dédié afin d'évacuer les calories produites. Ce circuit de refroidissement consiste à faire parcourir un fluide caloporteur à l'intérieur des plaques bipolaires de la PEMFC. L'ajout de ce troisième circuit rend donc leur conception plus complexe et plus onéreuse que pour une PEMFC à cathode ouverte. L'ajout du circuit de refroidissement complexifie aussi le système. Cette technologie est actuellement préférée pour les applications de transport à cause de sa densité de puissance plus importante, réduisant le volume et la masse de la PEMFC pour une puissance donnée. On s'intéressera dans la suite de ce manuscrit uniquement à la technologie des PEMFC à cathode fermée. Le Tableau 1 présente les avantages et inconvénients des deux technologies.

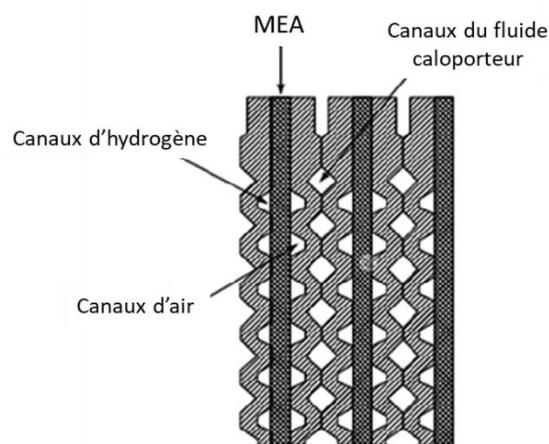


Figure 5-Schéma de plaque bipolaire de PEMFC à cathode fermée [17]

Tableau 1-Comparaison des PEMFC à cathode ouverte et des PEMFC à cathode fermée

	Cathode ouverte	Cathode fermée
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> -Ne nécessite pas de système d'alimentation en air type compresseur. -Le refroidissement est assuré par le flux d'air alimentant la cathode. -Moins complexe à produire. 	<ul style="list-style-type: none"> -Plus forte densité de puissance. -Permet de contrôler la pression dans le compartiment cathodique. -Permet une meilleure régulation de la température de la PEMFC. -Permet le contrôle de l'hygrométrie cathodique.
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> -Plus faible densité de puissance. -Contrôle de température moins précis du fait de l'absence d'un système de refroidissement dédié. -Pas de contrôle de l'hygrométrie cathodique. 	<ul style="list-style-type: none"> -Nécessite un système d'alimentation en air dédié, type compresseur. -Nécessite un système de refroidissement dédié. -Plus complexe à produire.

1.3 Système pile à combustible

Afin de pouvoir faire fonctionner une pile à combustible de types PEMFC à cathode fermée, un certain nombre d'auxiliaires sont nécessaires. L'ensemble de ces sous-systèmes forme un système pile à combustible. Ces différents sous-systèmes serviront à assurer l'alimentation en gaz (air et hydrogène) ainsi que la gestion thermique de la pile à combustible. Une partie d'un système pile à combustible (hors système d'humidification et unité de conversion de puissance) est illustrée sur la Figure 6.

On peut différencier plusieurs types de systèmes pile à combustible. Le premier représente les moyens d'essai utilisés lors de la phase de conception et de qualification d'une pile à combustible. On appellera cette première catégorie bancs d'essais de laboratoire. Le second type comprend les systèmes pile à combustible stationnaires. Ce type de système est donc une source d'énergie électrique fixe, tel qu'un groupe électrogène. Le troisième type regroupe les systèmes pile à combustible embarqués. Cette dernière catégorie est utilisée dans le secteur des transports comme source d'énergie électrique primaire ou auxiliaire. Contrairement aux deux autres catégories, ce type de système est contraint en volume et en masse. Cela impose donc des compromis sur les choix des différents auxiliaires, contrairement à un système type banc d'essai. C'est pour cette dernière catégorie que la problématique de l'exposition à des températures négatives est la plus prégnante, c'est pourquoi un accent particulier est mis sur ce type de système dans la suite de ce manuscrit.

1.3.1 Auxiliaires d'un système pile à combustible

Un système pile à combustible doit remplir des fonctions assurées par différents auxiliaires. La Figure 6 représente les principaux composants d'un système pile à combustible embarqué.

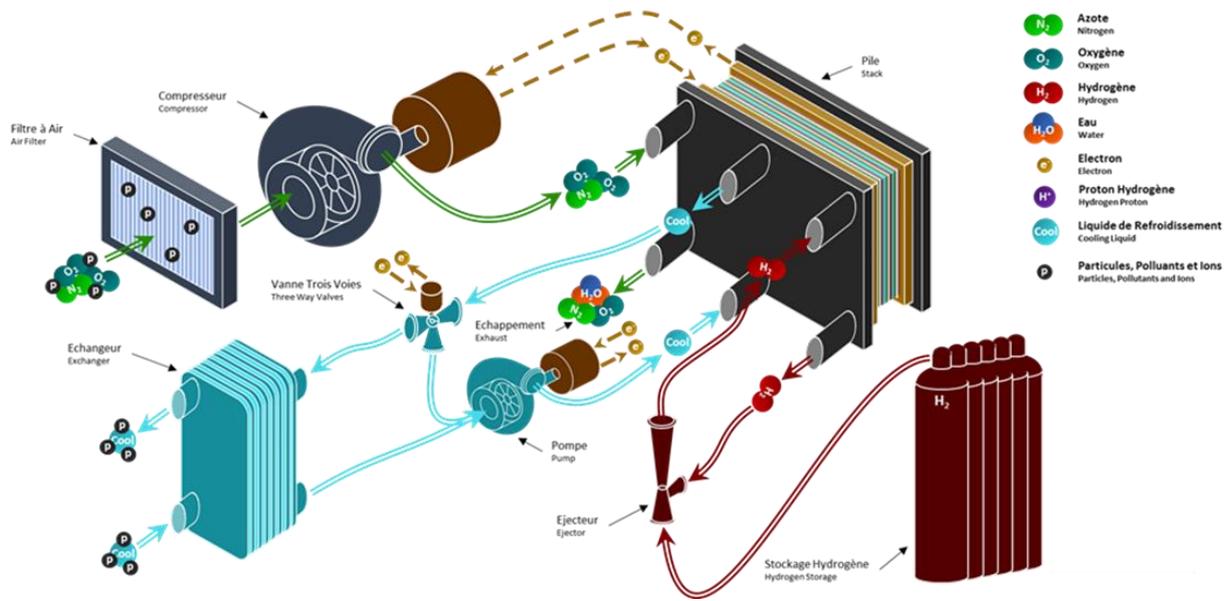


Figure 6-Système pile à combustible pour le cas d'un système embarqué

Le système d'alimentation en air pour un système embarqué est composé d'un compresseur d'air à haute vitesse de rotation qui peut être associé à un débitmètre permettant d'assurer le contrôle du débit d'air nécessaire au fonctionnement de la pile à combustible. Un dispositif de régulation de pression est également nécessaire au système d'alimentation en air. Un filtre est également intégré afin de piéger les polluants contenus dans l'air pour ne pas contaminer les composants de la pile à combustible, notamment les couches de catalyse et la membrane. En effet, des polluants contenus dans l'air, tel que des poussières et des microparticules, pourraient s'accumuler dans la pile à combustible et bloquer les sites actifs (particules de platine), voire les pores de la membrane [18]. Afin de contrôler la pression dans le compartiment cathodique, une vanne de contre-pression est placée à la sortie de ce dernier.

Le système d'alimentation en hydrogène est, quant à lui, généralement composé d'un système de gestion de la pression (détendeur) et d'un système de recirculation (composé d'une pompe et d'un éjecteur), afin de garantir la consommation complète de l'hydrogène pour maximiser l'efficacité énergétique du système. L'hydrogène étant stocké sous pression, un compresseur n'est pas nécessaire. Un système de mesure (débitmètre) est également nécessaire afin d'acheminer la juste quantité d'hydrogène pour garantir un rapport stœchiométrique suffisant.

Le système de refroidissement sert à maintenir la pile à combustible à sa température nominale de fonctionnement. Comme pour un véhicule à moteur à combustion interne conventionnel, il est composé d'un circuit rempli de fluide caloporteur, mis en mouvement par l'intermédiaire d'une pompe. L'évacuation des calories produites par la pile à combustible est assurée par un échangeur thermique. Une vanne 3 voies (assurant le même rôle que le calorstat sur un véhicule thermique conventionnel), contrôlant la quantité de fluide caloporteur à acheminer à l'échangeur, est généralement utilisée pour réguler la température de la pile à combustible.

Un système d'humidification des gaz peut également être présent pour contrôler l'hygrométrie des gaz alimentant la pile à combustible. Dans une application embarquée, ce système récupère l'eau produite à la cathode pour humidifier le flux de gaz entrant. Cela permet de maintenir une hydratation convenable de la membrane. Certains systèmes utilisent un humidificateur externe pour humidifier le flux de gaz alimentant la cathode. Ce dispositif a pour rôle de maintenir une hydratation suffisante de la membrane, tout au long du fonctionnement de la PEMFC. L'ajout de cet auxiliaire a cependant pour

désavantage de complexifier le système et de réduire son efficacité énergétique. D'autres systèmes utilisent un système de recirculation du flux de gaz humide sortant de la cathode. Cependant, l'air en sortie du compresseur est chauffé par ce dernier et le mélange avec le flux de gaz sortant, plus froid, peut entraîner des problèmes de condensation. Les performances sont légèrement supérieures avec un humidificateur dédié, mais l'avantage de supprimer ce dernier est important, spécialement dans les applications de transport où la compacité et la fiabilité du système sont des critères prépondérants [19].

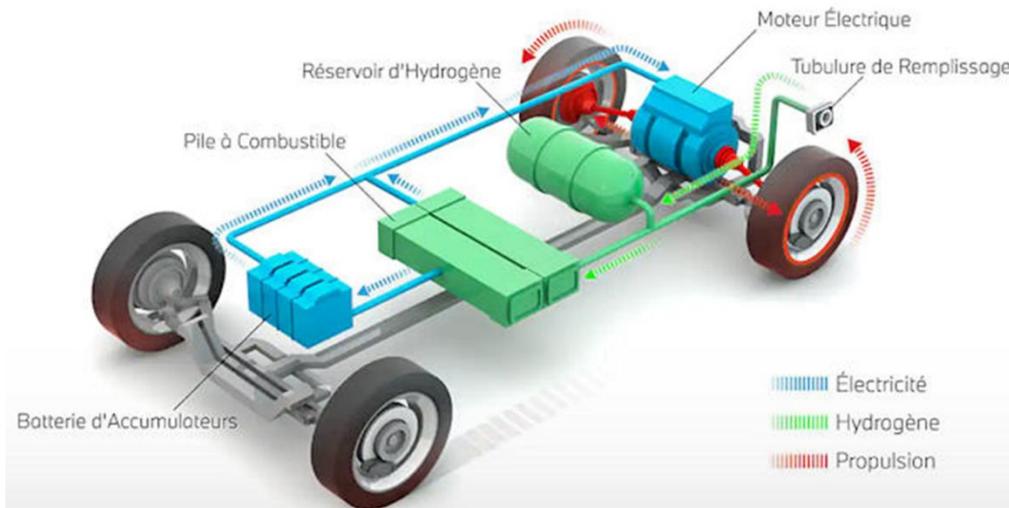


Figure 7-Architecture générale d'un système embarqué dans une application de transport

La Figure 7 présente l'architecture générale d'un système pile à combustible embarqué dans un véhicule. Un réservoir est utilisé pour stocker l'hydrogène sous pression. L'hydrogène est utilisé par la pile à combustible afin de créer de l'énergie électrique. L'énergie électrique ainsi créée sera utilisée pour alimenter un moteur électrique, par l'intermédiaire d'un module d'électronique de puissance, permettant de la transformer en énergie mécanique afin de permettre au véhicule de se mouvoir. Une batterie est également intégrée au système. Son rôle est de fournir l'énergie électrique lors des fortes et dynamiques demandes de puissance du moteur, car ce type de source d'énergie permet de répondre à des demandes de courant avec une pente très raide, contrairement à un système pile à combustible. Elle sera rechargée par la pile à combustible et par la récupération d'énergie au freinage, lorsque le moteur électrique est utilisé en mode génératrice.

1.3.2 Mécanismes de dégradation des PEMFC

Lors de son fonctionnement, les composants de la pile à combustible vont subir différents phénomènes de dégradation. Ces dégradations se traduiront de différentes façons sur la pile à combustible et notamment sur ses performances, c'est-à-dire une diminution du potentiel pour un courant fixé [20], [21]. Ces dégradations pourront également se manifester par une perte d'étanchéité en cas de dégradation des joints et par une mauvaise évacuation de l'eau produite par la réaction électrochimique, en cas de dégradation des traitements hydrophobes des canaux de diffusion des gaz. Les dégradations peuvent être classées en deux grandes catégories : les dégradations dites irréversibles (c'est-à-dire une dégradation définitive d'un composant) et les dégradations dites réversibles. Pour la seconde catégorie, la perte de performance pourra être palliée par des conditions opératoires particulières en fonction du type de dégradation ou se résorbera d'elle-même. Par exemple, une accumulation de monoxyde de carbone entraînera une chute du potentiel de la PEMFC. Afin d'endiguer cette accumulation, une technique consiste à appliquer des courts-circuits d'une très faible durée (quelques dixièmes de seconde) pendant le fonctionnement de la PEMFC [18].

Chaque composant d'une PEMFC subira divers mécanismes de dégradation [22], [23]. Ces dégradations pourront être causées par « l'usure naturelle » des composants en condition normale d'utilisation ou par une mauvaise gestion ou des défaillances du système conduisant à des conditions opératoires dégradantes [24] et également par l'influence de l'environnement [25]. Les défaillances ou dégradations peuvent être détectées et mesurées à l'aide d'algorithmes spécifiques [26]–[30]. En plus de ces algorithmes, des stratégies de gestion du système pile à combustible sont utilisées afin de préserver leur durabilité [31].

La membrane peut subir des contraintes mécaniques engendrées par des gradients de pression entre le compartiment anodique et cathodique, allant jusqu'à sa rupture [32]. Ces contraintes sont généralement engendrées par une défaillance du système d'alimentation en air ou du système d'alimentation en hydrogène. Le cyclage thermique entre les phases de fonctionnement et les phases d'arrêt aura également un impact sur la durabilité des membranes. En effet, lors de chaque phase de démarrage, la PEMFC va chauffer jusqu'à sa température nominale comprise entre 60°C et 80°C, puis va refroidir jusqu'à la température ambiante après les phases d'arrêts. Ces cycles vont donc créer des dilatations et des contractions des matériaux qui vont à terme impacter la durabilité des membranes et des différents composants de la PEMFC. Une surchauffe engendrée par une défaillance du système de refroidissement peut également dégrader fortement la membrane en créant des microperforations et des déchirures. L'acheminement des gaz par les plaques d'alimentation n'étant pas parfaitement homogène, la membrane ne vieillira pas de façon uniforme. Des contaminants, tels que le monoxyde d'azote, peuvent également être absorbés par la membrane et contaminer cette dernière, mais cette contamination peut être endiguée par des conditions opératoires particulières [32], [33].

Les couches de catalyse ont comme principal mécanisme de dégradation, la diminution de leur quantité de platine. Les cyclages thermique et hygrométrique ont pour effet de « décrocher » des particules de platine de leur support en carbone. Les cycles de démarrage et arrêt répétés (notamment dans le cadre d'une utilisation automobile) entraînent la corrosion du support en carbone, due à la présence simultanée d'oxygène et d'hydrogène lors des phases d'arrêt et de démarrage du système. Ces phénomènes de corrosion conduiront mécaniquement à une réduction de la surface active.

Les couches de diffusion des gaz et les couches microporeuses ont, quant à elles, tendance à perdre leurs propriétés hydrophobes du fait des cyclages thermiques et des contraintes mécaniques. Cela provoque une mauvaise évacuation de l'eau produite. Leur structure microporeuse est également modifiée par ces contraintes, augmentant l'hétérogénéité de la distribution des gaz sur les couches de catalyse.

Les joints, quant à eux, perdront leurs propriétés mécaniques dues aux contraintes précédemment citées, provoquant une perte d'étanchéité aux gaz de la pile à combustible.

1.4 Démarrage à froid des PEMFCs

1.4.1 Contexte et verrous scientifiques

Une pile à combustible étant un dispositif de conversion électrochimique produisant de l'eau comme sous-produit de la réaction, la problématique de la formation de glace se pose lors de son exposition à des températures négatives. En effet, il a été déterminé par simulation et expérimentalement dans de nombreuses études, qu'il n'y a formation de glace à l'intérieur des composants d'une PEMFC que lorsque ces derniers sont à température négative est la principale cause de l'échec du démarrage à froid [34]–[43]. La formation de glace a pour conséquence le blocage des sites actifs et éventuellement des canaux d'acheminement des gaz. De plus, les cycles répétés de gel/dégel entraînent des contraintes mécaniques dues à l'augmentation du volume d'eau lors de sa solidification (augmentation d'environ 9% [44]). Ces cycles de contraintes mécaniques non uniformes et de relâchement vont

occasionner des dégâts irréversibles sur la structure des composants. Deux mécanismes de formation de glace dans une PEMFC sont à distinguer. Premièrement, la solidification de l'eau présente dans la PEMFC lors de son exposition à une température négative, après l'arrêt du système. Deuxièmement, la solidification de l'eau produite par la réaction électrochimique lors du fonctionnement de la PEMFC, alors que la température de ses composants est inférieure à 0°C. Pour pallier ces problématiques, différentes stratégies ont été développées. Des stratégies de purge de l'eau résiduelle sont employées pour évacuer l'eau présente à l'intérieur de la PEMFC, préalablement à son exposition à une température négative [45]. Pour la phase de démarrage de la PEMFC à température négative, les stratégies développées consistent principalement à maximiser la production de chaleur afin d'emmener la masse thermique de la pile à combustible au-dessus du point de fonte de la glace avant que cette dernière ne bloque la réaction électrochimique. Des recherches sont également effectuées sur la conception des composants, en termes de formes et de matériaux [38], [46]–[48].

La recherche de solutions pour pallier les problèmes de démarrage à froid est corrélée avec le besoin de l'électrification des véhicules depuis le début de ce millénaire, pour répondre aux exigences des politiques environnementales. En effet, ce type d'application requiert, dans certaines situations, de pouvoir utiliser un système pile à combustible dans un environnement à température négative.

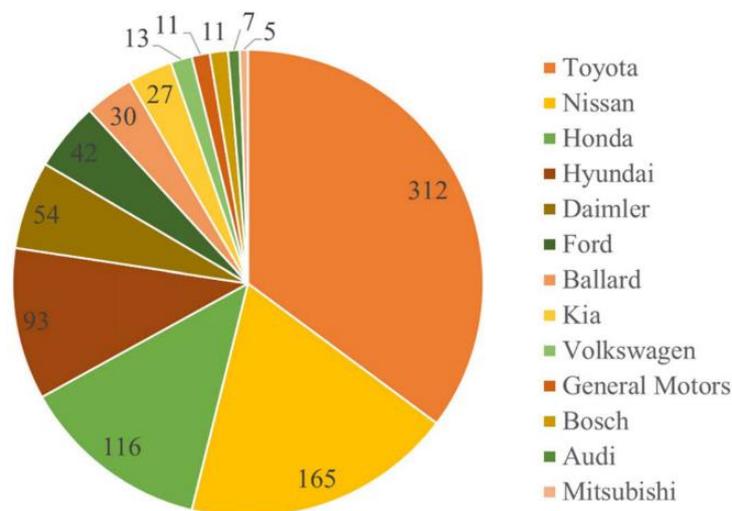


Figure 8-Brevets déposés sur le démarrage à froid des PEMFC par l'industrie automobile depuis 1995 [36]

Comme illustré par la Figure 8, un nombre important de brevets ont été déposés durant les deux dernières décades par les constructeurs automobiles sur le sujet du démarrage à froid des piles à combustible dédiées à une utilisation de transport. On constate que le constructeur automobile japonais Toyota détient la majorité des brevets sur ce sujet. Toyota a en effet commercialisé son premier véhicule fonctionnant avec une pile à combustible pour convertir l'énergie chimique contenue dans l'hydrogène en énergie électrique, la Toyota Mirai, en 2014. La seconde génération de la Mirai a quant à elle été présentée en 2019. On constate donc une nette avance dans ce secteur par Toyota en comparaison des autres constructeurs. On observe qu'environ deux tiers des brevets publiés sont détenus par des entreprises japonaises. Le seul autre constructeur à proposer actuellement une solution commerciale est Hyundai avec la Hyundai IX 35 fuel cell puis avec la Hyundai Nexo. Le démarrage à froid est en effet un sujet majeur pour la commercialisation de ce type de véhicule.

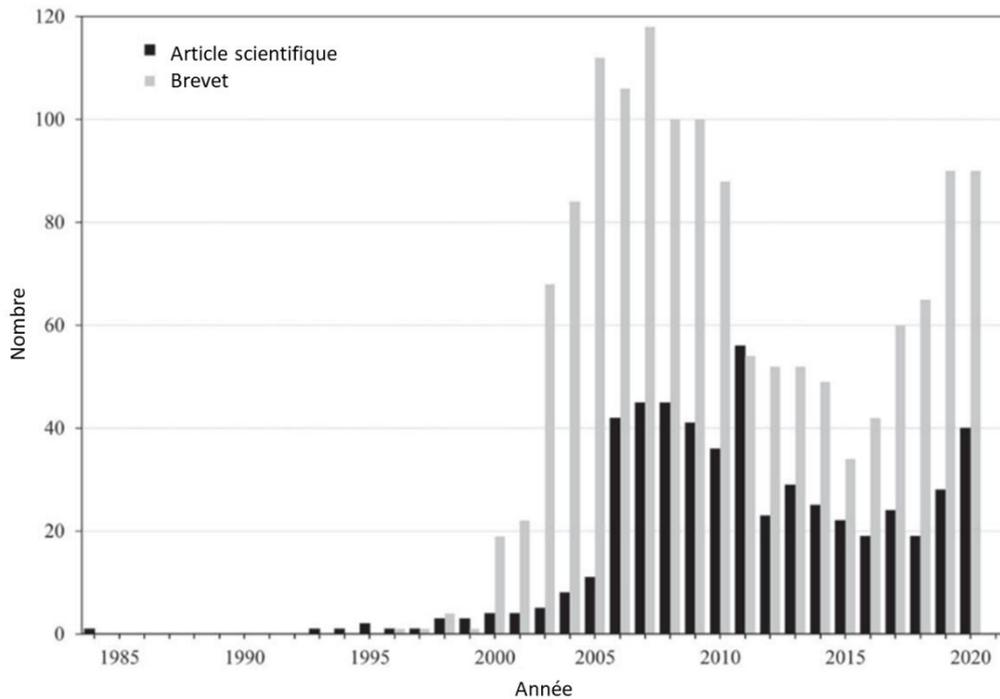


Figure 9-Résumé chronologique et graphique des articles scientifiques et des brevets sur le démarrage à froid des piles à combustible pour l'automobile [36]

La Figure 9 présente le nombre de brevets et d'articles scientifiques sur le sujet du démarrage à froid des piles à combustible dédiées aux applications automobiles. Le nombre de brevets est quasiment trois fois plus important que le nombre d'articles scientifiques publiés sur le sujet. Cela montre un engouement certain de l'industrie pour ce sujet, par sa recherche interne ou par des partenariats avec le monde académique. Cet état de fait est principalement dû aux coûts très élevés de la recherche expérimentale sur le sujet. En effet, les PEMFC utilisées dans le transport sont composées de plusieurs cellules. Lors d'un démarrage à froid, le nombre de cellules doit être supérieur à 20 [49] (voir Figure 10) afin que la chaleur générée soit suffisante pour compenser la masse thermique des plaques de terminaisons et que les résultats obtenus soient représentatifs d'un assemblage complet, utilisé dans une application transport (> 100 cellules). Pour ces raisons budgétaires, les études expérimentales académiques sont majoritairement effectuées sur des PEMFC monocellule et/ou de faibles surfaces actives [50]–[56]. Les essais effectués dans la littérature consistent majoritairement à étudier les mécanismes régissant la formation de glace pendant le démarrage à froid et à déterminer la valeur de paramètres de modélisation. Ces essais consistent principalement en un démarrage à froid isotherme [57]–[60], c'est-à-dire que la masse thermique du spécimen de test est très grande face à la chaleur générée. Ces essais sont généralement conduits à de très faibles densités de courant et les performances observées ne sont pas représentatives d'une PEMFC à l'échelle d'un véhicule (généralement composées de plusieurs centaines de cellules, de grandes surfaces actives et opérant à des densités de courant supérieures à $1\text{A}/\text{cm}^2$).

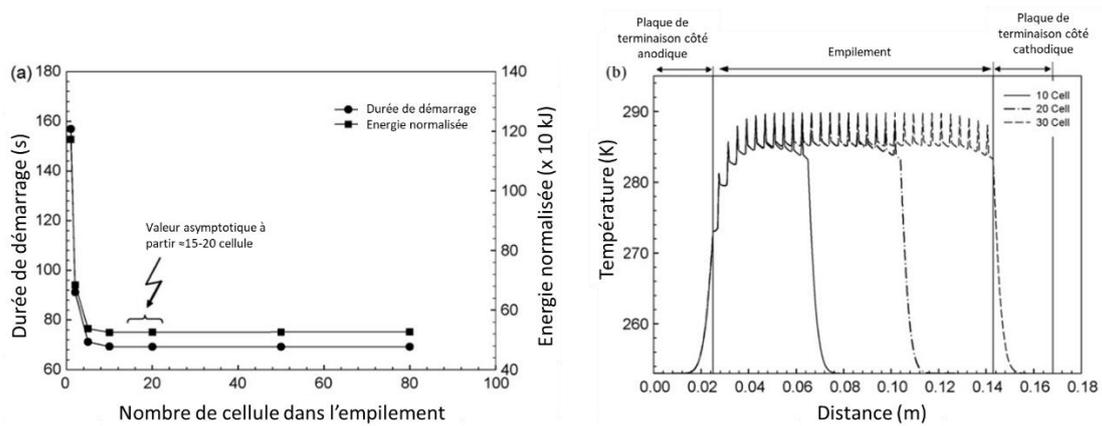


Figure 10- (a) Variation du temps de démarrage et de la production d'énergie normalisée en fonction du nombre de cellules, de la température initiale = -20 °C et des conditions de base. (b) Distribution de la température à la fin du démarrage (t = 69,2 s) pour des piles de 10, 20 et 30 cellules [49]

Tableau 2-Objectifs et statuts pour les systèmes pile à combustibles dédiés aux applications automobiles [61]

Caractéristiques	Unités	Statut	Objectifs 2025	Objectifs ultimes (2030-2035)
Pic d'efficacité énergétique	%	64	65	70
Densité de puissance volumique	W/L	640	650	850
Densité de puissance massique	W/kg	860	650	900
Coût	\$/kW	50	40	30
Durée de démarrage à froid pour atteindre 50% de la puissance nominale :	-20°C	secondes	20	30
	+20°C	secondes	< 10	5
Démarrage sans assistance depuis des températures négatives	°C	-30	-30	-30
Durabilité avec des cycles automobiles	heures	4130	5000	8000

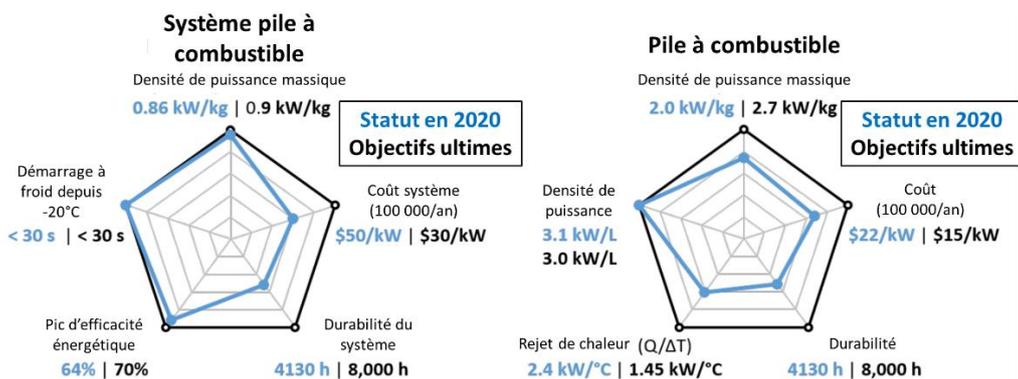


Figure 11-Diagrammes de l'état actuel des objectifs des systèmes (à gauche) et des piles à combustible (à droite) pour les applications automobiles par rapport aux objectifs ultimes fixés par le DOE [61]

Le Tableau 2 et la Figure 11 rassemblent les différents objectifs de performance des systèmes pile à combustible dédiés aux applications automobiles, déterminés par le département de l'énergie des USA (Department of Energy - DOE, United States Of America). Concernant le démarrage à froid, l'objectif est ici d'atteindre 50% de la puissance nominale du système (pour un système de 80 kW) en 30

secondes à partir d'une température de -20°C . Cet objectif est actuellement atteint avec des assistances au démarrage tel que des dispositifs de chauffage. L'objectif ultime en température est de démarrer depuis une température de -30°C sans assistance, c'est-à-dire grâce à la seule réaction exothermique de la pile à combustible. Cet objectif reste cependant discutable pour la commercialisation de FCEVs car les moteurs thermiques actuels démarrent difficilement dans de tels conditions de températures. Les véhicules à pile à combustible actuellement commercialisés utilisent des réchauffeurs électriques lorsque leur système est confronté à une température négative [62].

L'intérêt de l'étude présentée dans ce manuscrit est donc de déterminer expérimentalement les capacités de démarrage à froid sans assistance de PEMFC à cathode fermée.

1.4.2 Stratégies de démarrage à froid

Afin d'atteindre les objectifs de performances et de consommation énergétique lors des phases de démarrage à froid dans les applications transport, différentes stratégies ont été développées et sont présentées dans cette section.

Les stratégies de démarrage à froid comprennent les méthodes de purge de l'eau résiduelle suivant l'arrêt de la PEMFC ainsi que les méthodes employées pour démarrer un système pile à combustible dans un environnement extrême.

1.4.2.1 Méthodes de purge de l'eau résiduelle

Les méthodes de purge d'une PEMFC à cathode fermée peuvent être classées en trois grandes catégories [63]. La première catégorie concerne les méthodes de purges en fonctionnement utilisées pour éliminer les accumulations d'eau et d'azote [64]. Ces purges sont réalisées pendant le fonctionnement du système à intervalles réguliers. Différents indicateurs, détectés par des algorithmes dédiés, servent à définir les instants de purge idéaux. Une instabilité des tensions des cellules peut par exemple traduire un phénomène de noyage. Une chute progressive du niveau de tension peut traduire une accumulation d'azote. La seconde catégorie concerne les méthodes de purge destinées à évacuer l'hydrogène résiduel à l'arrêt de la PEMFC, pour prévenir le phénomène de corrosion du support carboné des couches de catalyse [65]. En effet, si le système n'est pas purgé lors de l'arrêt, les compartiments anodiques et cathodiques seront respectivement remplis d'hydrogène et d'oxygène. Un phénomène naturel de passage des gaz à travers la membrane (crossover) conduira à un mélange H_2/O_2 dans l'anode et la cathode. Ce mélange entraînera la corrosion des supports en carbone des couches de catalyse, en réagissant avec les catalyseurs en platine. La troisième catégorie concerne quant à elle les méthodes de purge utilisées pour évacuer l'eau résiduelle lors de l'arrêt de la PEMFC préalablement à une exposition à une température négative. On s'intéressera dans ce manuscrit à la seconde et à la dernière catégorie, concernant l'évacuation de l'eau résiduelle lors de l'arrêt du système, car les solutions de purge de la première catégorie ne sont pas utiles dans le cadre du démarrage à froid.

Une purge consiste à faire parcourir, à l'intérieur des compartiments anodiques et/ou cathodiques, un flux de gaz sec et possiblement chaud afin d'évacuer l'eau résiduelle. L'eau présente dans les canaux est sous forme liquide et de vapeur. L'eau présente dans les composants sera évacuée par un phénomène d'entraînement mécanique par le flux de gaz et d'évaporation. Le mécanisme de formation des gouttes d'eau dans les canaux des gaz est représenté par la Figure 12.

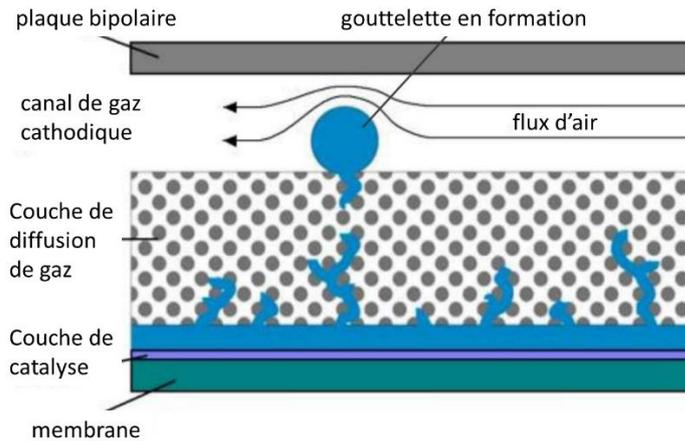


Figure 12-Schéma de l'émergence d'une goutte d'eau dans les canaux de gaz cathodique

Les mécanismes d'évacuation de l'eau résiduelle lors des phases de purge peuvent être représentés par 4 étapes distinctes [35]. Ces différentes étapes sont présentées par la Figure 13.

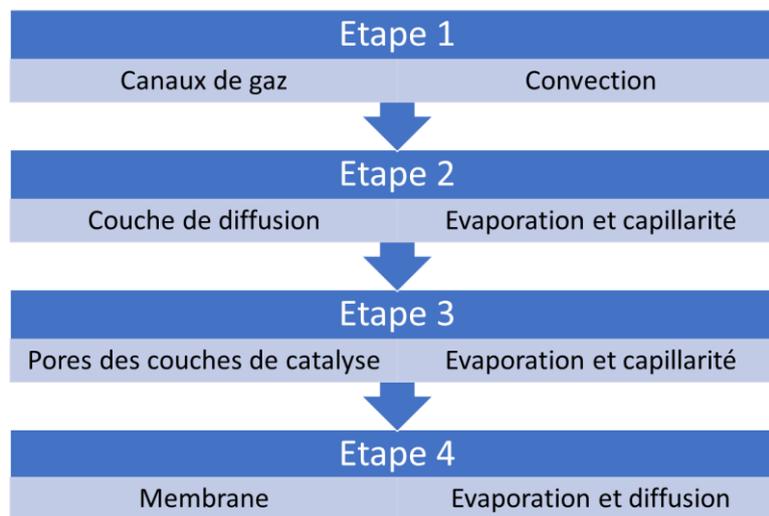


Figure 13-Etapes de l'évacuation de l'eau résiduelle lors des phases de purge [35]

Au début de la purge, l'eau présente dans les canaux de gaz sous forme de gouttelettes est évacuée par un phénomène de convection (voir Figure 12). Ensuite, l'eau sous forme liquide présente dans les couches de diffusion des gaz est évacuée par un phénomène d'évaporation à la surface des couches de diffusion, au contact du gaz de purge. Puis, par un phénomène de capillarité dû à la différence de concentration entre la surface et le cœur des couches de diffusion (voir Figure 12). Une fois les couches de diffusion des gaz asséchées, l'eau est évacuée des pores des couches de catalyse par les mêmes mécanismes que pour l'étape 2 de la Figure 13. La Figure 15 illustre ce phénomène. On peut prendre comme exemple le cas d'une bûche de bois pour représenter les étapes 2 et 3 de la Figure 13. Si on soumet cette dernière à un flux d'air sec alors que les pores du bois sont remplis d'eau, sa surface sèchera dans un premier temps alors que le cœur sera toujours humide. Le gradient de concentration d'eau entre le cœur et la surface de la bûche entraînera l'eau vers les parties les plus sèches pour tendre à l'équilibre. Lors de la dernière étape, lorsque le gaz de purge arrive au contact de la surface de la membrane, l'eau présente dans cette dernière est évacuée par un mécanisme d'évaporation et de diffusion.

1.4.2.1.1 Choix du gaz de purge

Afin d'effectuer la purge de l'eau résiduelle, le gaz utilisé peut être l'hydrogène, l'air, l'azote ou l'hélium. Dans le cadre d'expérimentations sur banc d'essai, l'azote est privilégié pour les expérimentations en laboratoire pour des raisons de sécurité, car il présente l'avantage d'être inerte et donc permet l'évacuation des gaz réactifs encore présents dans le banc d'essai et la PEMFC [66]–[68] et présente un coût moindre que l'hélium qui possède les mêmes propriétés. En utilisations réelles, telles que les applications de transport, il est difficilement envisageable d'ajouter un réservoir d'azote supplémentaire pour des raisons évidentes d'augmentation de masse, de volume et de coût. Dans ces situations, on utilise principalement l'air ambiant pour effectuer les purges.

Utiliser l'hydrogène embarqué est également envisageable, mais cela aura pour conséquence directe de diminuer l'efficacité énergétique du système, c'est-à-dire augmenter la consommation d'hydrogène et donc de créer un surcoût associé à cette méthode. La purge à l'air de la cathode uniquement a été démontrée comme étant peu efficace, à cause du phénomène de diffusion de la cathode vers l'anode [69]. Afin d'effectuer une évacuation correcte de l'eau résiduelle dans la PEMFC sans utiliser l'hydrogène comme gaz de purge à l'anode, plusieurs brevets, développés notamment par Honda Corporation, préconisent la purge de l'anode et de la cathode à l'air ambiant [70]–[72]. Le fait d'injecter de l'air à l'anode a pour conséquence de créer un mélange H_2/O_2 entraînant une réaction catalytique et de possibles dégradations, mais cela sur une courte durée. Ne pas purger l'anode, entraîne davantage de dégradations, car un mélange H_2/O_2 sera présent sur une plus longue durée à l'anode et à la cathode dû au phénomène de crossover. Afin de minimiser ce phénomène, des instants idéaux pour démarrer la purge ont été déterminés [72]. La solution proposée consiste à attendre que le phénomène naturel de passage des gaz à travers la membrane (crossover) survienne avant de commencer la purge. Une simple lecture du niveau de tension de la pile à combustible est suffisante pour déterminer cet instant. Lorsqu'un seuil bas est atteint par le potentiel des différentes cellules, cela indique qu'il ne reste qu'une très faible quantité de molécules d'oxygène et d'hydrogène dans la PEMFC.

Pour les expérimentations présentées dans ce manuscrit, l'azote sera utilisé comme gaz de purge. Il sera considéré comme représentatif d'une purge à l'air étant donné que la valeur de diffusion de l'eau dans l'azote et dans l'air est très similaire, cependant cette procédure ne sera pas représentative des dégradations engendrées par une purge à l'air [73].

1.4.2.1.2 Indicateurs de la quantité d'eau résiduelle

Afin de connaître la quantité d'eau résiduelle à l'intérieur de la PEMFC après la phase de purge, plusieurs indicateurs peuvent être utilisés. La principale technique est la mesure de la résistance haute fréquence (High Frequency Resistance, HFR) [74]–[76] située aux alentours de 1 kHz [77], considérée comme image de la résistance de la membrane. La résistance de la membrane est directement corrélée avec sa teneur en eau, ce qui en fait un indicateur adapté. Une autre méthode consiste à mesurer l'hygrométrie des gaz de purge sortant de la PEMFC [74], [78]. Une autre technique consiste, quant à elle, à mesurer le taux d'évacuation de l'eau, c'est-à-dire mesurer la quantité instantanée d'eau évacuée qui sera décroissante entre le début et la fin de la phase de purge [78]–[80].

La méthode de la purge à l'équilibre peut également être utilisée dans le cadre de la recherche, mais sa durée la rend difficilement utilisable dans le cadre d'une application embarquée. Cette méthode consiste à faire parcourir un flux de gaz partiellement humidifié, dont l'hygrométrie est précisément contrôlée, dans la PEMFC pendant une longue durée (de l'ordre de 3 heures) jusqu'à ce que l'hygrométrie des composants poreux (GDL, CL et membrane) de la PEMFC soit à l'équilibre avec l'hygrométrie du gaz. Cette méthode est principalement utilisée pour étudier l'influence de la quantité d'eau initiale de la membrane sur les performances de démarrage à froid [60].

Dans une application embarquée, le mesure de la HFR est la technique principalement utilisée. En effet, cette méthode ne nécessite pas d'ajout de composant, car cette mesure peut être effectuée par l'intermédiaire du convertisseur de puissance en injectant des harmoniques de courant [81].

1.4.2.1.3 Influence de la quantité d'eau initiale de la membrane préalablement au démarrage à froid
L'eau est nécessaire afin d'assurer un transport efficace des protons de l'anode vers la cathode. Le mécanisme de transport des protons à travers la membrane Nafion est illustré par la Figure 14.

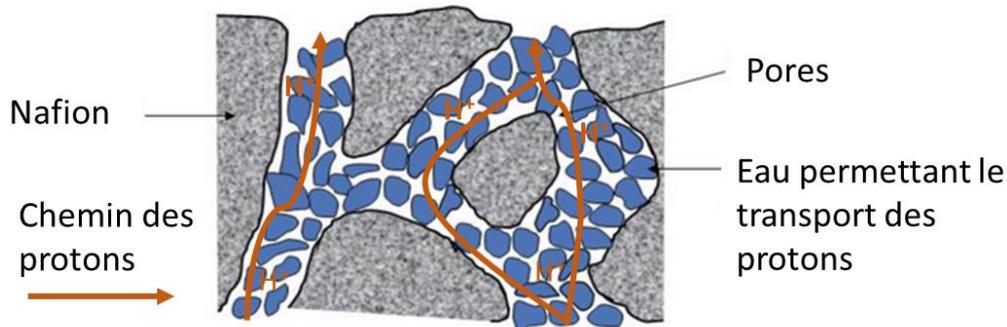


Figure 14-Schéma du transport des protons dans une membrane Nafion

La résistance électrique globale d'une PEMFC est largement dépendante de la teneur en eau de ses membranes. Ainsi, pour garantir des performances élevées lors de la phase de démarrage à froid et donc de générer suffisamment de chaleur, il est important de conserver une hydratation suffisante des membranes.

Lors de la phase de purge, à partir de l'étape 4 de la Figure 13, l'eau va être progressivement retirée de la membrane par un phénomène de diffusion et d'évaporation. Plusieurs phases peuvent être observées en mesurant la résistance haute fréquence de la PEMFC (HFR) [75], [76]. Ces différentes phases sont schématisées sur la Figure 16. On observe une première période de montée lente de la HFR (Slow Rise Period, SRP). Cette première phase correspond aux étapes 1 à 3 de la Figure 13, où les CL et GDL sont encore saturées en eau. Cette période constitue la durée de purge minimale préalablement à une exposition à une température négative. Le point critique correspond au début de l'étape 4 de la Figure 13. Cette étape est atteinte lorsqu'il n'y a plus d'amas d'eau liquide contigu dans les CL et les GDL. Le gaz de purge entre alors en contact avec la membrane. A son contact, l'eau présente à la surface de la membrane va alors s'évaporer créant un gradient de concentration entre la surface et l'intérieur de la membrane. Ce gradient de concentration va alors entraîner l'eau par un phénomène de diffusion. Ce mécanisme est illustré par la Figure 15.

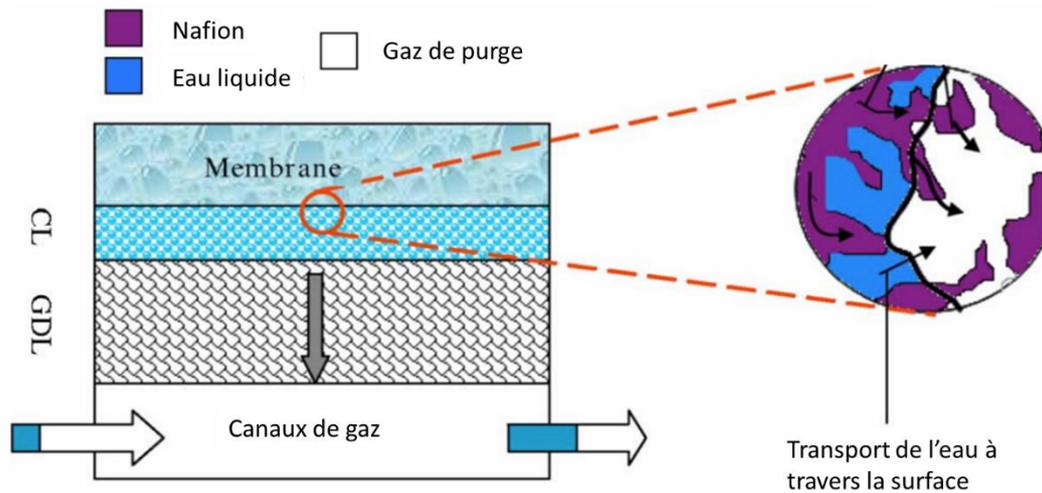


Figure 15-Schéma du mécanisme d'assèchement de la membrane [75]

Pendant cette phase, appelée période de montée rapide (Fast Rise Period, FRP), on observe une augmentation rapide de la HFR. Cette étape est suivie par la période d'équilibre de la membrane (Membrane Equilibrium Period, MEP), où la teneur en eau de la membrane tend vers l'équilibre avec l'hygrométrie relative du gaz de purge [27].

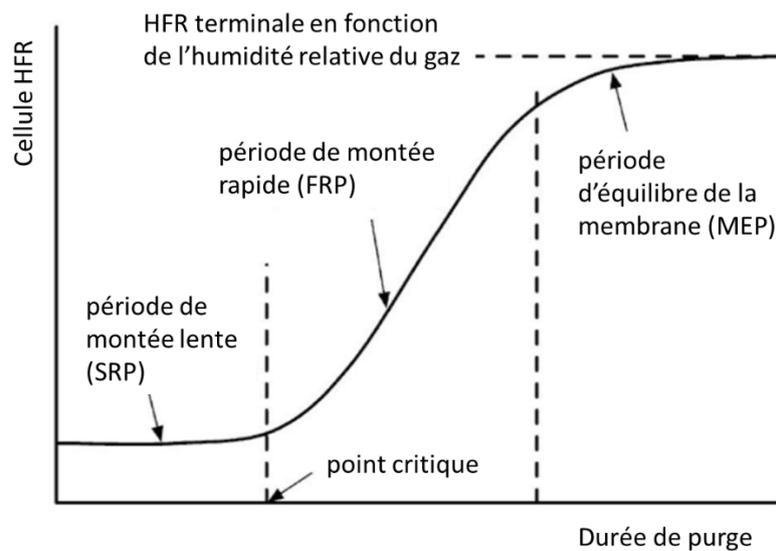


Figure 16-Schéma de la résistance haute fréquence (HFR) de la cellule en fonction du temps de purge [76]

Pour être efficace dans son rôle d'évacuation de l'eau résiduelle, la purge doit donc nécessairement dépasser le point critique. Dans un souci d'efficacité énergétique, la purge devrait donc profiter pleinement de la FRP sans toutefois atteindre la MEP. De plus, si la phase de purge s'attarde trop dans la MEP, cela pourrait conduire à un assèchement trop important de la membrane et donc à de faibles performances lors de la phase de démarrage à froid.

Différentes études ont été réalisées pour déterminer l'influence de la teneur en eau initiale de la membrane sur les performances de démarrage à froid. Il en ressort qu'une teneur initiale en eau moyenne de la membrane est favorable aux performances de démarrage à froid [82], [83]. L'explication se trouve dans la capacité de stockage en eau de la membrane. En effet, lors de la phase de démarrage à froid, l'eau produite par la réaction électrochimique sera stockée dans la membrane. Quand cette dernière sera saturée en eau, l'eau liquide produite aura tendance à geler sur les couches

de catalyse, diminuant mécaniquement la surface active électrochimique (Electrochemical Surface Area, ECSA). La capacité de stockage de l'eau produite durant un démarrage à froid est donc un facteur essentiel.

Cependant, une membrane dont la teneur en eau serait trop faible lors de la phase de démarrage à froid, conduirait à de faibles performances et donc à une génération de chaleur moindre. Dans [84], les auteurs suggèrent qu'une membrane très déshydratée entraîne une diminution de la ECSA. Les auteurs imputent ce phénomène aux changements microstructuraux de la MEA, modifiant l'accessibilité des gaz aux sites réactifs. D'autres études [85], [86] pointent également le fait, qu'en cas de régulation galvanostatique, si la résistance protonique des cellules est trop élevée, un potentiel négatif très dégradant pour la PEMFC peut apparaître aux bornes des cellules, si un courant trop important est demandé.

La quantité d'eau présente dans la membrane peut être calculée selon l'équation (3) et approximée selon l'équation empirique (4) [35]:

$$\lambda = \frac{\text{nombre moles } H_2O}{\text{nombre sites } SO_3^-} \quad (3)$$

$$\lambda = \begin{cases} 0.0043 + 17.81a_w - 39.85a_w^2 + 36a_w^3 & 0 < a_w \leq 1 \\ 14 + 1.4(a_w - 1) & 1 < a_w \leq 3 \end{cases} \quad (4)$$

$$a_w = x_w \frac{P}{P_{sat}} + 2s \quad (5)$$

Avec λ , le contenu en eau de la membrane représentant le rapport entre le nombre de molécules d'eau (H_2O) et le nombre de groupes SO_3^- composant la membrane. a_w représente l'activité de l'eau (voir équation (5)), qui est dépendante de la pression et de la saturation en eau. Pour des températures de $0^\circ C$ et moins, λ_{max} , qui représente une membrane complètement saturée en eau, a une valeur d'environ 14 [87] (Nafion 117).

Une étude expérimentale [88] a été réalisée pour déterminer les performances de démarrage à froid en fonction de $\lambda_{initial}$, en mesurant la réponse en tension et l'évolution de la HFR avec une température initiale de $-10^\circ C$ et une sollicitation en courant de $0,1 A/cm^2$. Les résultats sont présentés sur la Figure 17.

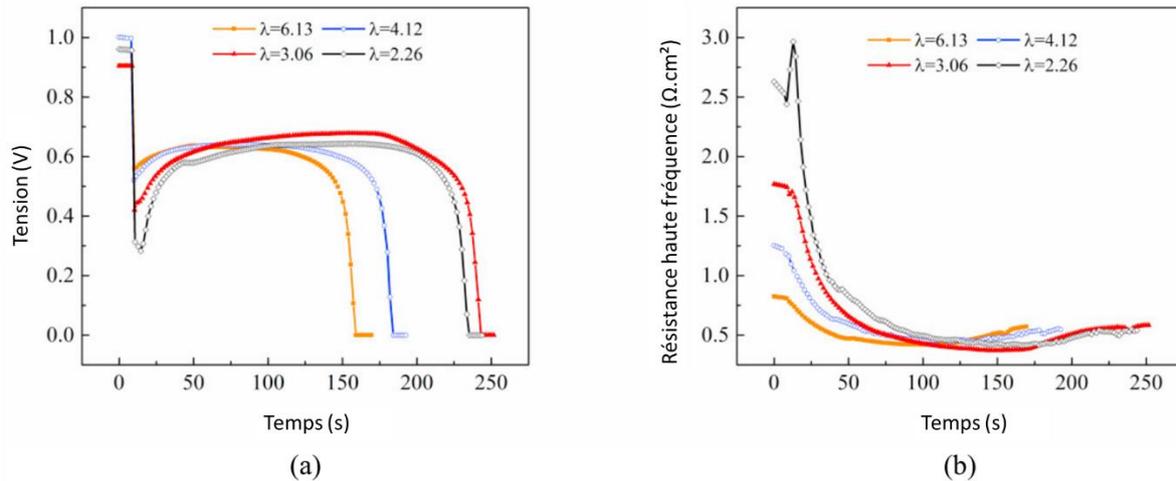


Figure 17-Evolution de la tension cellule (a) et de la HFR (b) pendant un démarrage à froid à -10°C et une sollicitation en courant de $0,1 \text{ A/cm}^2$ pour différentes teneurs en eau initiales [88]

On observe une chute importante de tension lorsque la charge est appliquée, dont l'amplitude sera en relation avec la teneur en eau initiale de la membrane. Ce phénomène est corroboré par une HFR plus élevée lorsque la membrane est plus sèche. On observe ensuite une remontée de la tension et une diminution de la HFR. Cela est dû à l'augmentation de la teneur en eau de la membrane par absorption de l'eau produite par la réaction électrochimique. On observe ensuite une remontée de la HFR ainsi qu'une baisse de la tension. Ces phénomènes sont provoqués par le gel de l'eau produite. En effet, à ce stade, la membrane est saturée en eau et cette dernière ne pouvant être absorbée, elle gèlera sur les couches de catalyse, entraînant une chute brutale de tension et un échec de démarrage. Les deux essais échouant le plus rapidement sont ceux avec le contenu en eau initiale de la membrane le plus élevé ($\lambda=4,12$ et $\lambda=6,13$). Cependant, on observe que l'essai avec la teneur en eau la plus faible ($\lambda=2,26$) échoue avant l'essai avec $\lambda=3,06$. Ces données viennent corroborer le fait qu'une teneur en eau initiale moyenne est favorable au démarrage à froid, mais qu'une teneur en eau trop faible empêchera d'obtenir des performances suffisantes et donc une trop faible génération de chaleur.

1.4.2.1.4 Durée optimale de purge

Dans le cas d'une purge destinée à évacuer l'eau résiduelle dans une PEMFC préalablement à un démarrage à froid, la durée de purge et la quantité d'eau résiduelle de la membrane sont deux facteurs prépondérants. La quantité d'énergie consommée pendant la phase de purge (principalement par le compresseur d'air) sera directement proportionnelle à sa durée. Dans le cas d'une application embarquée, cette durée devra être réduite afin de minimiser l'impact sur l'efficacité énergétique du système. La teneur en eau initiale de la membrane aura quant à elle un impact direct sur les performances de démarrage à froid. En effet, la conductivité protonique de la membrane est directement corrélée avec sa teneur en eau.

Une étude montre que la phase de purge doit être arrêtée lorsque l'eau a été évacuée des canaux et de la couche de diffusion des gaz [89] (ce qui correspond à s'arrêter après l'étape 2 de la Figure 13). Une autre étude suggère que l'on peut assécher les couches de catalyse, mais pas la membrane [78] (ce qui correspond à s'arrêter après l'étape 3 de la Figure 13). D'après ces études, une durée idéale de purge avec un débit important et des gaz secs et chauds est comprise entre 90 secondes et 120 secondes, ce qui est une valeur acceptable pour une application embarquée.

Une valeur de durée de purge de 120 secondes sera choisie pour la suite de ce manuscrit (hors essais destinés à évaluer l'influence de la durée de purge). Cette valeur qu'on peut qualifier de

« conservatrice » permettra d'assurer une évacuation maximale de l'eau préalablement à l'exposition à une température négative. Cela permet d'éviter d'éventuel problème de formation de glace dans la PEMFC ou dans les canaux de gaz, lors de la phase de refroidissement.

1.4.2.1.5 Influence de la température de la PEMFC sur l'efficacité de la purge

La température de la PEMFC pendant la phase de purge a un impact significatif sur son efficacité à évacuer l'eau résiduelle [90]. Une température élevée favorisera l'évaporation de l'eau, permettant aux gaz de purge de l'entraîner hors de la PEMFC. Une température de la PEMFC plus faible pendant la phase de purge obligera à augmenter la durée de cette dernière afin d'évacuer la même quantité d'eau. La Figure 18 présente la quantité totale d'énergie nécessaire pour effectuer la purge et la phase de démarrage à froid en fonction de la température de la PEMFC pendant la phase de purge. On constate que l'énergie nécessaire lorsque la purge est effectuée à 40°C est quatre fois plus importante que pour une purge effectuée avec une PEMFC à 80°C pour une température de démarrage de -10°C. Une haute température de PEMFC pendant la phase de purge est donc recommandée.

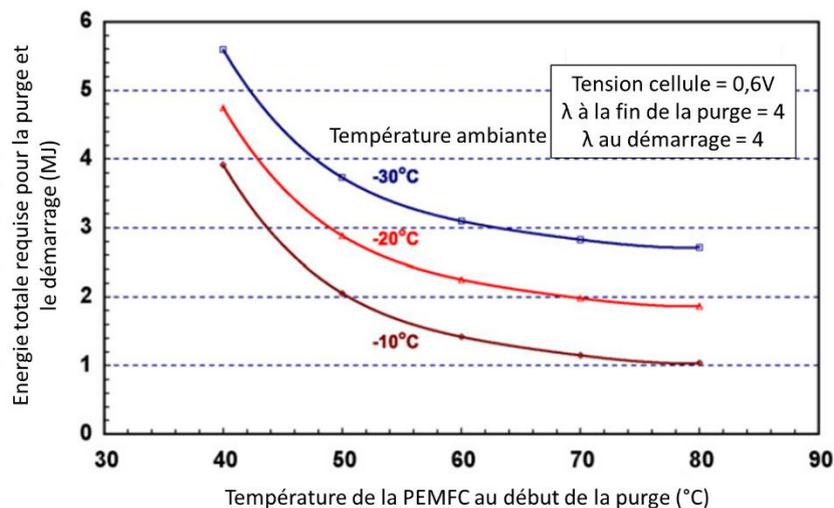


Figure 18-Energie totale nécessaire pendant la phase de purge et de démarrage à froid en fonction de la température de la PEMFC pendant la purge [90]

Il ne faut cependant pas excéder une température d'environ 85°C sous peine de provoquer des dégradations de la membrane [89]. Ces dégradations pouvant prendre la forme de microperforations, voire de microdéchirures liées à des points chauds.

1.4.2.1.6 Méthodes de purge alternatives

Des méthodes alternatives à la purge « classique », consistant à faire parcourir un flux de gaz dans la PEMFC, ont fait l'objet de recherches et sont présentées dans cette section.

1.4.2.1.6.1 Méthode de purge assistée par dépression (PAD)

Le point d'ébullition de l'eau est dépendant de la pression ambiante, plus cette dernière est faible et plus le point d'ébullition de l'eau diminue. La corrélation entre ces deux variables est donnée par le graphique de la Figure 19. En se basant sur ce principe physique, une équipe de recherche [91] a appliqué une dépression à l'aide d'une pompe à vide à l'intérieur de la PEMFC pendant la phase de purge. General Motors a également déposé une demande de brevet dans ce sens [92]. L'objectif est d'accroître le phénomène d'évaporation pour faciliter l'évacuation de l'eau présente dans les composants de la PEMFC.

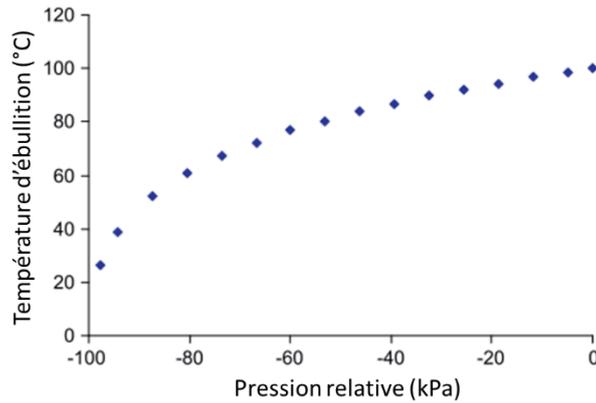


Figure 19-Relation entre la pression relative et la température d'ébullition de l'eau [93]

Dans cette étude, quatre protocoles de purge sont comparés. Deux protocoles de purge classique avec de l'azote sec à 80°C, l'un avec une faible vélocité de gaz (4 m/s) et l'autre avec une vélocité élevée (8 m/s). Les deux autres protocoles ont été réalisés avec une dépression faible (-54 kPa) et une dépression forte (-97 kPa). L'évaluation des performances des différentes méthodes est effectuée par comparaison de la HFR. Chaque essai a une durée de 20 minutes et une mesure de la HFR est effectuée toutes les 5 minutes pendant l'essai puis, 5 minutes après. Les valeurs de la HFR pendant ces différents essais sont présentées sur la Figure 20.

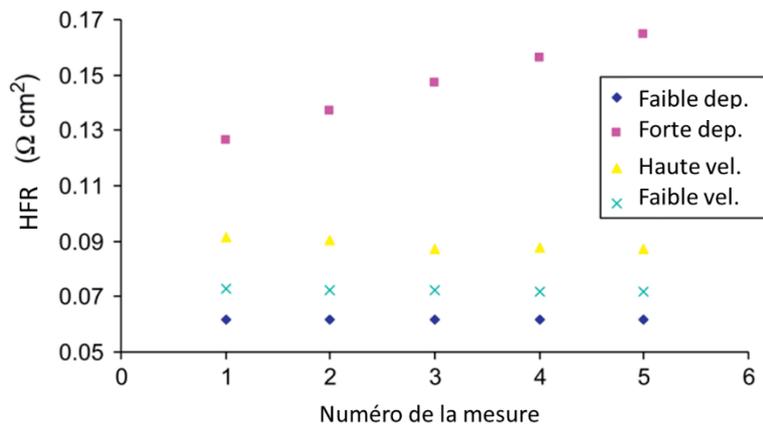


Figure 20-HFR avec purge classique à faible et haut débit et faible et forte dépression [91]

Les résultats indiquent qu'une purge à haute vélocité permet d'augmenter le taux d'évacuation de l'eau comparée à une purge à faible vélocité, cela est corroboré par d'autres études [94]–[96]. Concernant les purges par application d'une dépression, il ressort qu'une faible dépression n'apporte pas d'amélioration quant à l'efficacité de l'évacuation de l'eau. La valeur de dépression est ici de -54 kPa, ce qui correspond à un point d'ébullition de l'eau d'environ 80°C, qui avoisine la température de fonctionnement normal d'une PEMFC et du gaz de purge. Cela n'améliore donc pas sensiblement le phénomène d'évaporation de l'eau. Au contraire, les essais à forte dépression, d'une valeur de -97 kPa, apportent une nette amélioration de l'évacuation de l'eau présente dans la PEMFC. Avec cette valeur, le point d'ébullition de l'eau se situe à environ 25°C, ce qui augmente considérablement le potentiel d'évaporation de l'eau et donc le taux d'évacuation de cette dernière, les vapeurs étant facilement évacuées de la PEMFC par le gaz de purge.

Dans cette étude, effectuée sur une PEMFC monocellule en laboratoire, aucune dégradation significative n'a été observée. Cependant, les contraintes mécaniques engendrées, ainsi que le phénomène d'évaporation rapide de l'eau de la membrane dû à la réduction de la température d'ébullition, nécessitent des essais spécifiques pour quantifier les éventuelles dégradations. Il est également important d'évaluer cette méthode sur une PEMFC multicellules représentative des solutions réelles. Cependant, la complexité de la mise en œuvre d'une telle méthode dans une application de transport réduit ses avantages.

1.4.2.1.6.2 Méthode de purge par réduction de pression soudaine (PRPS)

Une autre méthode de purge consiste à effectuer une réduction de pression soudaine pour créer un phénomène d'aspiration [74]. La méthode consiste à mettre sous pression les compartiments à purger (anode et/ou cathode) et à effectuer une réduction soudaine de pression pour créer un différentiel de pression entre la sortie de gaz de la PEMFC et son « centre », autrement dit l'AME. Ce mécanisme est illustré par la Figure 21.

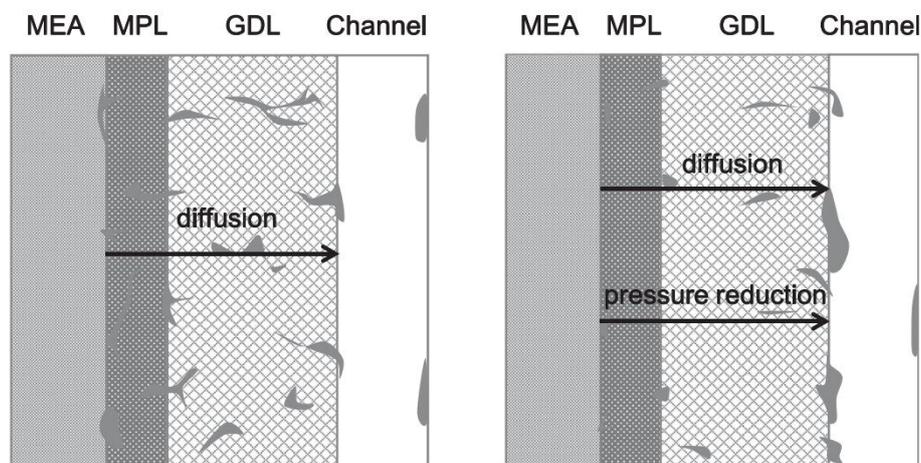


Figure 21-Mécanismes d'évacuation de l'eau pour une purge classique (gauche) et pour une purge par réduction de pression (droite) [74]

Dans le cas d'une purge classique, un mécanisme de diffusion par différence de concentration de l'eau entre la MEA et les canaux de gaz permet l'évacuation de cette dernière (schéma de gauche sur la Figure 21). Cependant, les différences de concentration étant faibles, cette méthode ne permet pas une évacuation de l'eau dans un temps limité. La méthode par réduction soudaine de pression permet d'augmenter le transport de l'eau perpendiculairement à la membrane et donc de réduire la durée de la phase de purge (schéma de droite sur la Figure 21).

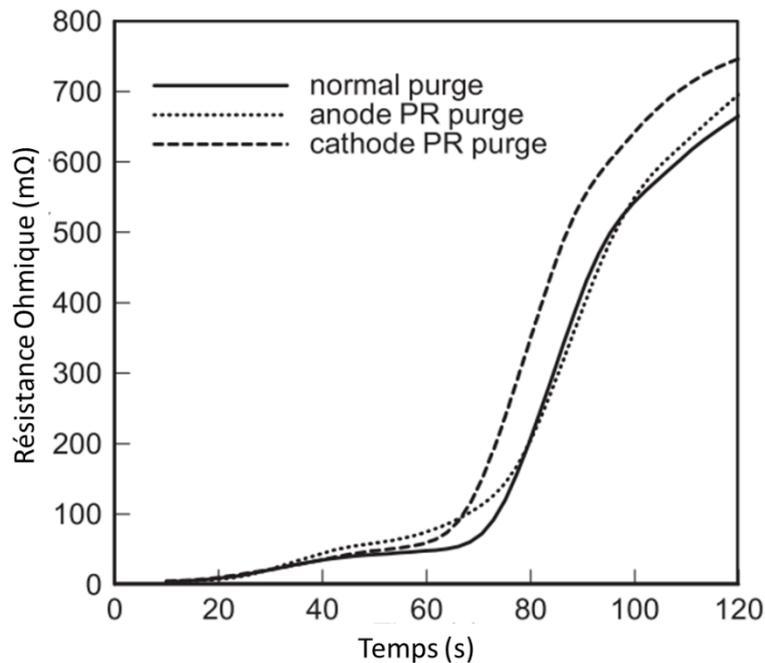


Figure 22-Résistance ohmique de la PEMFC mesurée pendant la purge normale, la purge par réduction de pression anodique et la purge par réduction de pression cathodique [74]

La Figure 22 présente l'évolution de la résistance ohmique de la PEMFC avec la méthode de purge par réduction de pression appliquée à l'anode et à la cathode, comparée à une purge normale. Chaque essai de purge par réduction de pression est composé de 3 cycles de mise en pression et d'ouverture de vanne. On observe une légère amélioration comparée à la purge classique lorsque cette méthode est appliquée à l'anode, mais les résultats ne sont pas significatifs. Cela s'explique par le fait que la majeure partie de l'eau est présente à la cathode dans une PEMFC. En revanche, lorsque cette méthode est appliquée à la cathode, on observe une nette amélioration en comparaison de la méthode de purge classique. Pour cette méthode, les auteurs ont défini une pression de 1,3 bar absolu et un temps d'ouverture de vanne de 3 secondes comme valeurs optimales pour optimiser les performances.

Cette méthode de purge peut cependant engendrer des dégradations de la PEMFC. Les différents composants sont susceptibles de subir des contraintes mécaniques dues aux variations de pression. De plus, la réduction soudaine de pression est gérée par une vanne dotée d'une dynamique très élevée. Un mauvais contrôle ou une défaillance de cette dernière est susceptible de dégrader mécaniquement la PEMFC. Les auteurs de cette étude ont évalué une dégradation de la puissance d'environ 2,4% après 3000 cycles de purge, ce qui peut sembler une valeur négligeable. Cependant, ces essais de dégradation ayant été réalisés dans un environnement contrôlé de laboratoire, une application sur un système en conditions d'usage réel pourrait révéler des dégradations non prises en compte dans cette étude, telles que des déchirures des membranes ou une perte d'étanchéité des joints.

1.4.2.1.6.3 Méthode de purge par réaction catalytique (PRC)

Cette méthode de purge consiste à ajouter une quantité précise d'hydrogène à l'air utilisé pour purger la cathode, afin de provoquer une réaction catalytique ayant comme sous-produit de réaction une forte génération de chaleur (voir Figure 23). Cette méthode a pour objectif d'améliorer l'évacuation de l'eau en comparaison à une purge classique [97]. L'hydrogène ajouté dans le compartiment cathodique va réagir avec l'oxygène avec l'aide des catalyseurs cathodiques. Cette réaction produira de l'eau, mais l'énergie thermique produite est supérieure à la chaleur latente de l'évaporation de l'eau. Ainsi, la chaleur produite permet non seulement l'évaporation de l'eau produite par la réaction catalytique, mais également de l'eau résiduelle présente aux alentours de la couche de catalyse. Le

gradient de concentration va alors entraîner la vapeur d'eau vers les canaux de diffusion des gaz à travers la GDL pour permettre son évacuation. L'augmentation du volume de l'eau lors de sa vaporisation va également participer à l'évacuation de l'eau [98].

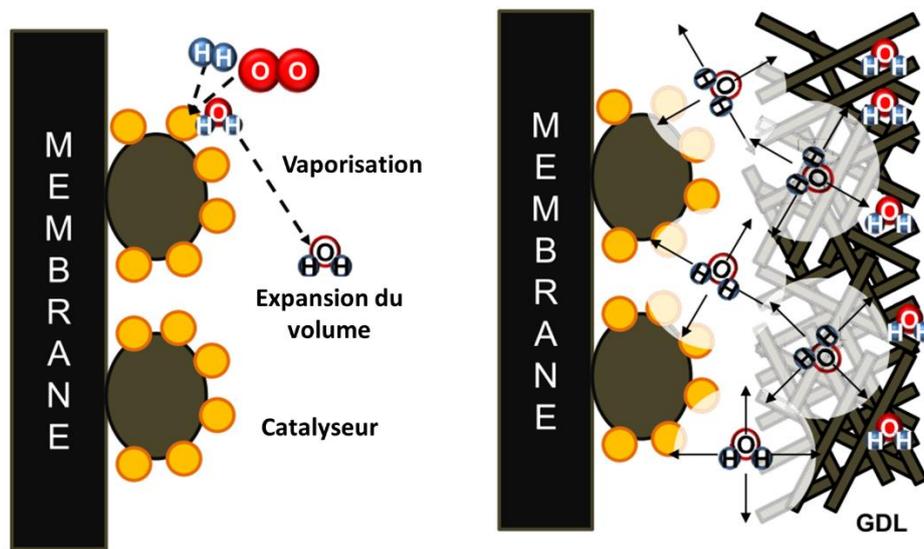


Figure 23-Schéma des mouvements de l'eau avec la méthode de purge par addition d'hydrogène à la cathode [97]

La Figure 24 présente l'évolution de la résistance ohmique de la PEMFC au cours des différents essais de purge. Ces essais ont été effectués à une température de 35°C et 60°C. Lorsqu'une certaine valeur de résistance est atteinte, la méthode consiste à injecter dans le flux d'air un flux d'hydrogène pendant 20 secondes, dont le débit est inférieur à 4% du débit d'air afin d'éviter la création d'une atmosphère explosive à l'intérieur de la PEMFC [99]. On observe sur les essais une chute de la résistance lorsque l'hydrogène est injecté. Cela est provoqué par l'hydratation de la membrane par l'eau générée par la réaction catalytique. Lorsque le flux d'hydrogène est arrêté, on observe une remontée rapide de la résistance de la PEMFC. Cela implique donc l'évacuation d'une quantité d'eau importante à l'aide de la chaleur générée. On constate que cette méthode de purge est efficace à basse (35°C) et haute (60°C) température. Il est également à noter qu'une température plus élevée de la PEMFC lors de la purge permet d'obtenir une résistance finale plus élevée dans un laps de temps plus court. On peut observer une augmentation de la HFR d'environ 12% pour une purge réalisée avec une PEMFC à 75°C comparée à une purge réalisée à 55°C [76].

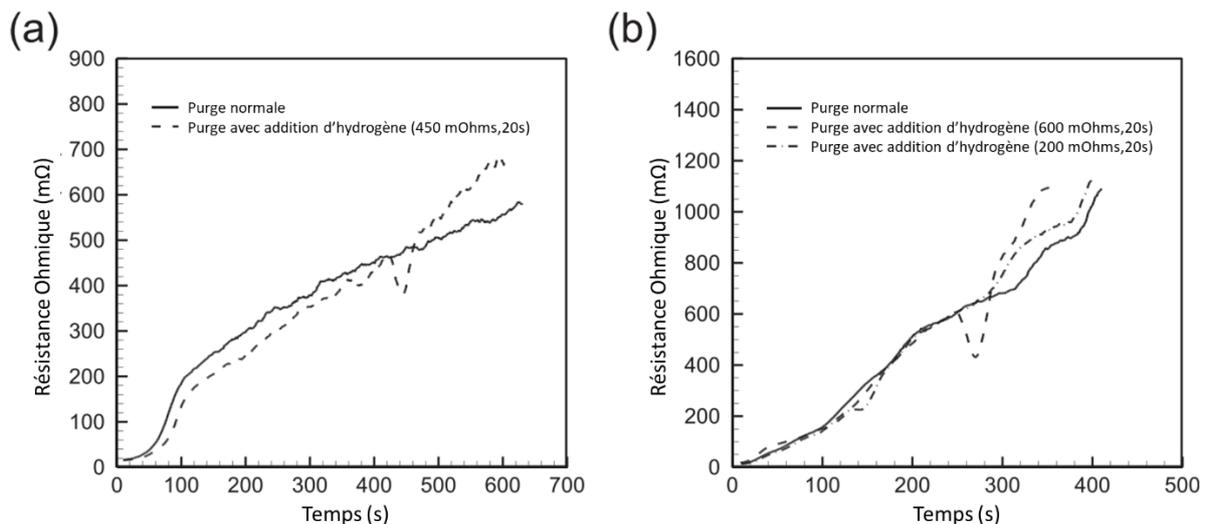


Figure 24-Résistance ohmique de la PEMFC mesurée pendant le processus de purge à 35°C (a) et à 60°C (b) [97]

Bien qu'étant efficace pour améliorer l'évacuation de l'eau résiduelle, cette méthode n'est pas sans occasionner certaines dégradations à la PEMFC, notamment à la couche de catalyse. Les auteurs ont répété un cycle de purge 3000 fois, afin de mesurer les éventuelles dégradations. La perte de puissance est estimée à environ 5%. La quantité de platine sur les couches de catalyse a été réduite de 11,59% et la masse du support en carbone de 4,1%. Au vu du nombre de cycles, ces dégradations peuvent être considérées comme faibles.

1.4.2.1.7 Conclusion sur les méthodes de purge

La purge de l'eau résiduelle à l'arrêt du système, préalablement à une exposition à température négative, fait partie intégrante des stratégies de démarrage à froid et est essentielle pour préserver la durabilité de la PEMFC et garantir le succès du démarrage. Les points essentiels pour garantir l'efficacité de la purge sont les suivants :

- Le compartiment cathodique est le principal site d'accumulation de l'eau, sa purge est donc essentielle.
- Une température élevée de la PEMFC est favorable à l'évacuation de l'eau.
- Un débit important du gaz de purge est bénéfique pour l'évacuation de l'eau sous forme liquide.
- La membrane doit conserver un taux d'hydratation suffisant pour assurer de bonnes performances de démarrage à froid.
- La durée de purge doit avoir une durée acceptable pour une application de transport (90-120 secondes maximum).
- Des méthodes alternatives telles que la purge par réaction catalytique, la purge par réduction de pression ou la purge assistée par dépression, peuvent améliorer l'efficacité de l'évacuation de l'eau.
- L'azote présente l'avantage d'être inerte en comparaison avec l'air ou l'hydrogène et permet une bonne évacuation de l'eau. Son coût réduit en fait le choix privilégié pour les expérimentations en laboratoire, comparativement avec l'hélium.

Le Tableau 3 présente les avantages et inconvénients des méthodes de purge alternatives.

Tableau 3-Comparaison des méthodes de purge alternatives

	PAD	PRPS	PRC
Avantages	-Efficace pour évacuer l'eau résiduelle.	-Efficace pour évacuer l'eau résiduelle.	-Efficace pour évacuer l'eau résiduelle. -Ne nécessite pas d'auxiliaire.
Inconvénients	-Nécessite l'ajout d'une pompe à vide. -Nécessite une dépression suffisamment importante pour abaisser le point d'ébullition de l'eau. -Engendre des contraintes mécaniques.	-Nécessite l'ajout d'une vanne dynamique. -Engendre des contraintes mécaniques.	-Réduit l'efficacité énergétique du système. -Peut entraîner la corrosion des couches de catalyse.

Les méthodes de purge alternatives présentées dans les sections précédentes permettent une évacuation efficace de l'eau résiduelle. Cependant, les deux premières (PAD et PRPS) nécessitent l'ajout de composants supplémentaires, les rendant prohibitives pour une application embarquée. La troisième méthode (PRC) augmente quant à elle la consommation d'hydrogène du système, elle ne sera donc pas non plus le choix à privilégier pour une application embarquée.

Dans le cadre des expérimentations présentées dans ce manuscrit, l'azote sera utilisé comme gaz de purge pour ses différentes propriétés précédemment exposées. La durée de purge choisie sera de 120 secondes et un haut débit de gaz sera appliqué pendant cette phase. Les purges seront effectuées avec une température de la PEMFC de 75°C (température nominale de fonctionnement).

1.4.2.2 Méthode de maintien en température et méthode de démarrage gelé

Les méthodes de démarrage des systèmes PEMFC peuvent être classées en deux grandes catégories [100] comme illustrées par la Figure 25.

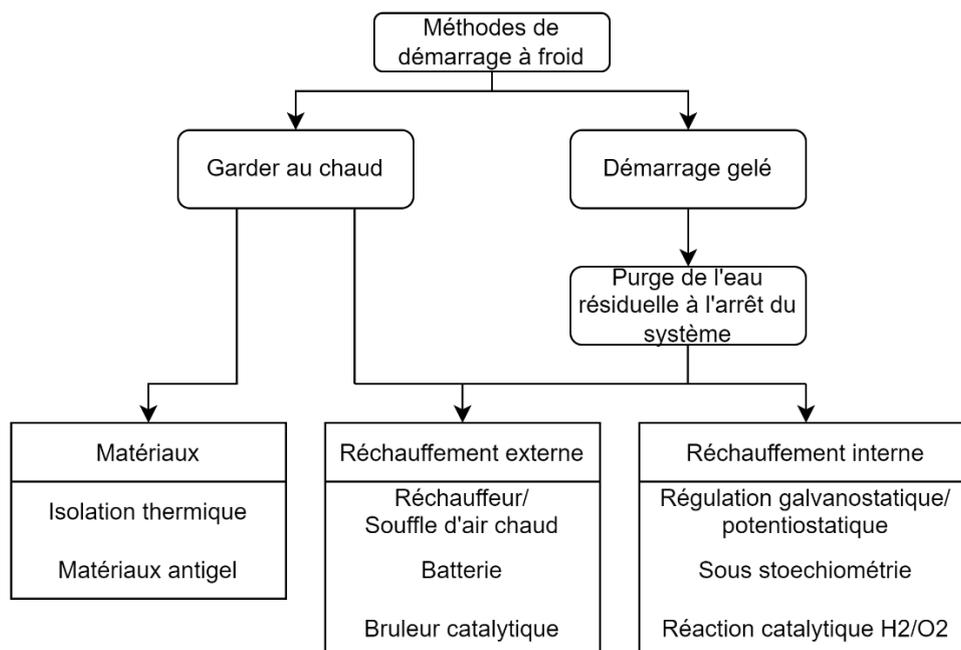


Figure 25-Solutions de démarrage à froid

La première consiste à maintenir la température de la PEMFC au-dessus de 0°C afin de s'affranchir de la problématique de la formation de glace et des éventuelles dégradations associées [49], [101]–[103]. On appellera cette catégorie méthode « garder au chaud » [104]. Afin de maintenir la température de la PEMFC au-dessus du point de congélation de l'eau lorsque cette dernière se trouve dans un environnement à température négative, plusieurs techniques peuvent être employées et combinées.

L'emploi de techniques d'isolation thermique de la PEMFC [49], [103] permet de réduire le phénomène de convection naturelle entre la PEMFC et son environnement, afin de maintenir la température de la PEMFC au-dessus de 0°C. Les matériaux employés peuvent être de la mousse isolante intégrée aux plaques de terminaisons [105], de la silice pyrogénée [106] ou en employant des espaces sous vide entre les composants de la PEMFC et son environnement [107], [108].

Ces techniques d'isolation seules ne sont cependant pas suffisantes, un apport calorifique régulier est nécessaire afin de maintenir la masse thermique de la PEMFC au-dessus de 0°C. Cet apport de chaleur peut être effectué par activation de la PEMFC à intervalles réguliers dans un mode de faible puissance, afin de profiter de la chaleur résiduelle [109]. L'énergie électrique produite pourra, quant à elle, être utilisée pour recharger la batterie du système ou alimenter des éléments chauffants. L'apport de chaleur peut également être effectué par l'intermédiaire d'éléments chauffants, utilisant l'énergie de la batterie, directement intégrés à la PEMFC ou par l'intermédiaire du liquide de refroidissement [110].

Une autre méthode consiste à utiliser une réaction catalytique, c'est-à-dire injecter un mélange d'hydrogène et d'oxygène à la cathode et/ou à l'anode afin de créer une réaction exothermique par réaction de ces deux éléments sur les couches de catalyse de la PEMFC [111]–[114]. Un brûleur catalytique peut également être employé pour réchauffer la PEMFC par injection de gaz chaud ou en chauffant le liquide de refroidissement [102]. Cette méthode a pour avantage de ne nécessiter qu'un faible débit d'air et d'hydrogène et profite donc d'une consommation d'énergie contenue, mais a pour désavantage d'augmenter la complexité du système. Cette méthode nécessite également l'ajout d'une stratégie de détection des conditions de gel, afin de piloter les systèmes de réchauffage. Enfin, étant donné que la température de la PEMFC ne descend pas en dessous de 0°C, il n'est pas nécessaire de purger l'eau résiduelle lors de l'arrêt du système. Cependant si une défaillance survient ou si le système est à court d'énergie alors qu'il se trouve dans un environnement à température négative, l'eau présente dans la PEMFC peut alors geler, occasionnant des dégradations à la MEA [115].

La seconde catégorie consiste à démarrer la pile à combustible lorsque cette dernière est à température négative. On appellera cette seconde catégorie méthode « démarrage à froid ». De nombreuses recherches ont été effectuées sur cette méthode [49], [51], [108], [111], [116]–[125]. L'avantage principal de cette stratégie réside dans le fait qu'elle ne consomme pas d'énergie lorsque le système est à l'arrêt dans un environnement à température négative. En revanche, elle nécessite un apport important de chaleur lors du redémarrage du système, afin d'élever la masse thermique de la PEMFC au-delà du point de fonte de la glace dans un temps réduit.

Comme décrit par le schéma de la Figure 25, l'eau résiduelle présente dans la PEMFC devra être évacuée lors de l'arrêt du système [75], [76], comme détaillé dans la section précédente.

Afin de réchauffer la PEMFC lors d'un démarrage à froid, deux catégories de méthodes peuvent être employées. La première catégorie, dite avec assistance ou avec apport d'énergie extérieur, consiste à utiliser un dispositif extérieur tel qu'un élément chauffant pour réchauffer la PEMFC. La seconde catégorie, dite sans assistance ou sans apport d'énergie extérieur, consiste à utiliser la chaleur produite par la réaction de la PEMFC afin de réchauffer cette dernière. Ces différentes méthodes seront développées dans le paragraphe suivant.

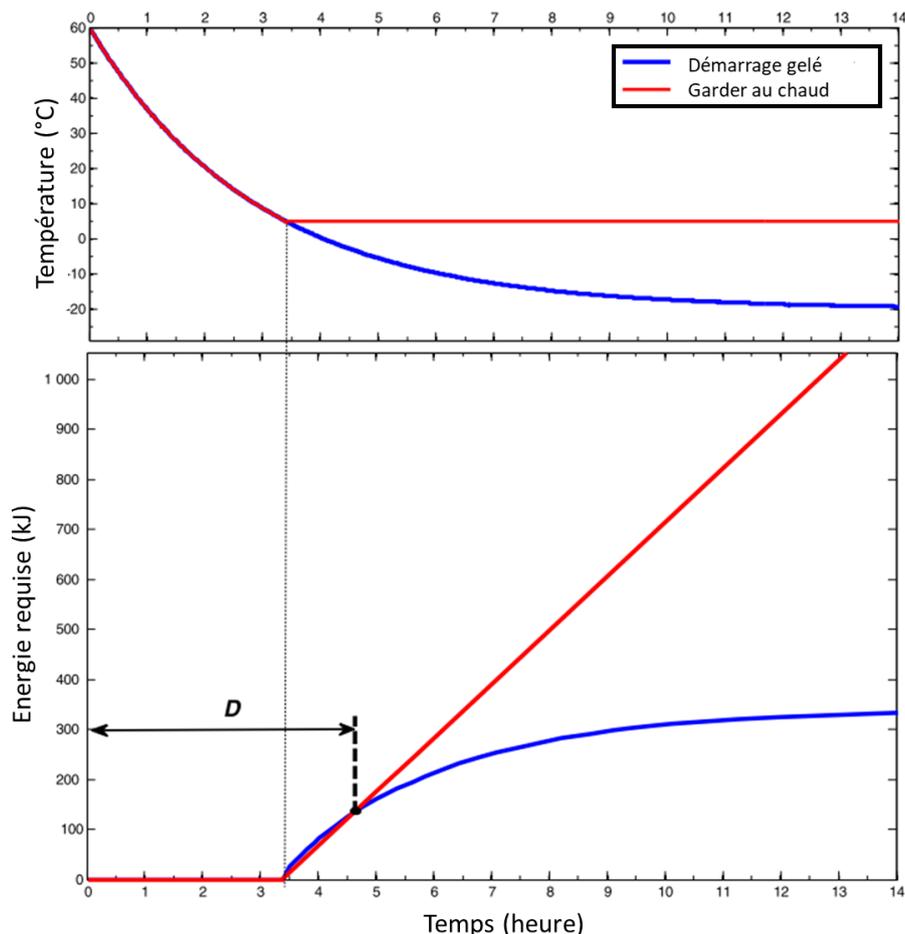


Figure 26-Comparaison de la consommation énergétique entre la méthode « garder au chaud » contre la méthode de démarrage gelé [126]

Une étude a comparé la consommation énergétique de la méthode démarrage gelé et de la méthode « garder au chaud » [126] par simulation. Les résultats sont présentés par la Figure 26. Le graphique supérieur représente l'évolution de température de la PEMFC pour les deux méthodes pendant la phase d'arrêt dans un environnement à -20°C . Le graphique inférieur représente l'énergie cumulée requise pour chaque méthode en fonction de la durée d'arrêt.

Lorsque la durée « D » est dépassée, la méthode « garder au chaud » consomme plus d'énergie que la méthode démarrage gelé. La stratégie « garder au chaud » a pour avantage de permettre un démarrage rapide du système, car la PEMFC est à température positive. Cela permet également de s'affranchir des problèmes liés à la formation de glace, ainsi que d'éventuelles dégradations associées. En revanche, la consommation énergétique de cette méthode est proportionnelle à la durée d'arrêt du système. Dans le cas le plus défavorable, pour une durée d'arrêt longue, le système peut se retrouver à court d'énergie (batterie ou réservoir d'hydrogène) et ne pourra donc plus maintenir la PEMFC à une température positive, ni permettre un redémarrage du véhicule.

La méthode de démarrage gelé, quant à elle, voit sa consommation d'énergie indépendante de la durée d'arrêt lorsque la PEMFC a atteint la température de son environnement. Cette méthode est donc adaptée pour des durées d'arrêt longues (supérieures à 5 heures). Le Tableau 4 résume les avantages et inconvénients des deux méthodes.

Tableau 4-Comparaison des stratégies « garder au chaud » et démarrage gelé

	Garder au chaud	Démarrage gelé
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> -S'affranchit des dégradations causées par des températures négatives. -Durée de démarrage du système réduite. -Consommation énergétique et durée de la phase de démarrage plus faibles. -Ne nécessite pas de purge de l'eau résiduelle lors de l'arrêt du système. 	<ul style="list-style-type: none"> -Consommation énergétique indépendante de la durée d'arrêt lorsque la PEMFC a atteint la température de son environnement. -Requiert moins d'énergie pour de longues durées d'arrêt. -Ne nécessite pas d'isolation thermique.
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> -Consommation d'énergie continue pendant l'arrêt du système. -Inadaptée pour des durées d'arrêt longues. -Requiert l'ajout d'une isolation thermique de la PEMFC pour être efficace. -Requiert l'ajout d'une stratégie de détection des conditions de gel. 	<ul style="list-style-type: none"> -Nécessite une grande quantité d'énergie au démarrage. -Durée de démarrage du système plus importante. -Des dégradations peuvent être engendrées par la formation de glace dans la PEMFC. -Nécessite la purge de l'eau résiduelle lors de l'arrêt du système.

La consommation énergétique de la stratégie « garder au chaud » dépend donc fortement de la durée d'arrêt, alors que la consommation énergétique de la stratégie démarrage gelé est quant à elle fortement dépendante de la température. Pour des raisons de simplification, d'allègement et de réduction des coûts, la stratégie chauffer au démarrage, à l'aide d'éléments chauffants alimentés par la batterie ou par la réaction exothermique de la PEMFC ou sans assistance, présente de nombreux avantages pour un système embarqué. En effet, isoler thermiquement une PEMFC dimensionnée pour une application transport (> 100 kW) peut augmenter la masse et le volume de manière non négligeable. Une stratégie de gestion énergétique dédiée est également nécessaire pour contrôler la température de la PEMFC avec cette méthode. De plus, pour maintenir la température de la PEMFC, la stratégie « garder au chaud » a besoin d'éléments chauffants additionnels ou de redémarrer le système à intervalles réguliers. Cette dernière option impose à la PEMFC des cycles de démarrage et arrêt, impactant la durabilité de la PEMFC [127].

Les deux stratégies sont viables et le choix de l'une ou l'autre sera essentiellement dicté par la durée d'arrêt du système. Cependant en usage réel, ce temps d'arrêt sera une inconnue. Les véhicules actuellement commercialisés par Toyota et Hyundai utilisent actuellement la stratégie « garder au chaud ». A la vue des avantages précédemment exposés, on se focalisera dans la suite de ce manuscrit sur les stratégies de chauffe au démarrage.

1.4.2.3 Démarrage avec apport énergétique extérieur

Les méthodes de chauffage externes peuvent être regroupées en trois catégories (Figure 25). La première utilise un réchauffeur électrique alimenté par la batterie pour réchauffer le liquide de refroidissement et/ou les gaz ou des résistances placées sur les plaques de terminaisons [128]–[130]. La seconde catégorie consiste à appliquer un courant aux bornes de la PEMFC, ayant pour source la batterie du système, afin de déclencher un phénomène d'électrolyse de l'eau [128], [131]. Cependant, cette méthode est très dégradante pour la PEMFC. Enfin, la troisième catégorie utilise un brûleur catalytique afin de réchauffer le liquide de refroidissement et/ou les gaz [102], [132], [133], avec

comme source d'énergie l'hydrogène présent dans le réservoir. Cependant, toutes ces méthodes nécessitent l'ajout d'auxiliaires au système, ce qui les rend peu adaptées pour des applications embarquées, car elles augmentent la masse, le volume, la complexité et le coût du système.

1.4.2.3.1 Chauffage de la PEMFC par le liquide de refroidissement

Réchauffer la PEMFC par l'intermédiaire du liquide caloporteur est une méthode efficace pour élever rapidement la température de cette dernière. Cette méthode a comme principal avantage d'utiliser un élément du système déjà présent, étant donné que le circuit de fluide caloporteur a comme fonction première l'évacuation des calories produites par la réaction exothermique de la pile à combustible. De plus, cet élément du système peut être utilisé pour réchauffer l'habitacle du véhicule dans le cas d'une application transport et sa conception est maîtrisée de longue date, du fait de sa présence sur les véhicules à moteur à combustion interne.

Cette méthode permet d'obtenir une distribution uniforme des températures [134]. En effet, la masse thermique des plaques de terminaisons étant grande devant la masse thermique des autres composants, les cellules situées aux extrémités de l'assemblage se trouvent à une température plus faible que les cellules situées au centre. Un autre avantage de cette méthode est que le liquide caloporteur peut être réchauffé par plusieurs sources, tels qu'un réchauffeur électrique alimenté par la batterie ou par un brûleur catalytique [135]. La masse thermique du liquide de refroidissement étant élevée, certains chercheurs préconisent de ne pas faire circuler le fluide caloporteur pendant la phase de démarrage à froid [136], afin d'exclure la masse thermique du circuit de refroidissement de la masse totale à réchauffer. Cependant, l'absence de circulation du fluide caloporteur ne permet pas de réchauffer la PEMFC en utilisant ce dernier comme convoyeur de calories et conduit à une distribution non uniforme des températures des cellules de la PEMFC (voir Figure 27). L'absence de circulation du fluide caloporteur peut également entraîner un phénomène de surchauffe des cellules centrales de l'assemblage [137]. Cette surchauffe entraîne l'évaporation rapide de l'eau présente à la membrane, diminuant considérablement sa résistance protonique. Cela se traduit par un effondrement de la tension des cellules en état de surchauffe et par de possibles dégradations du Nafion.

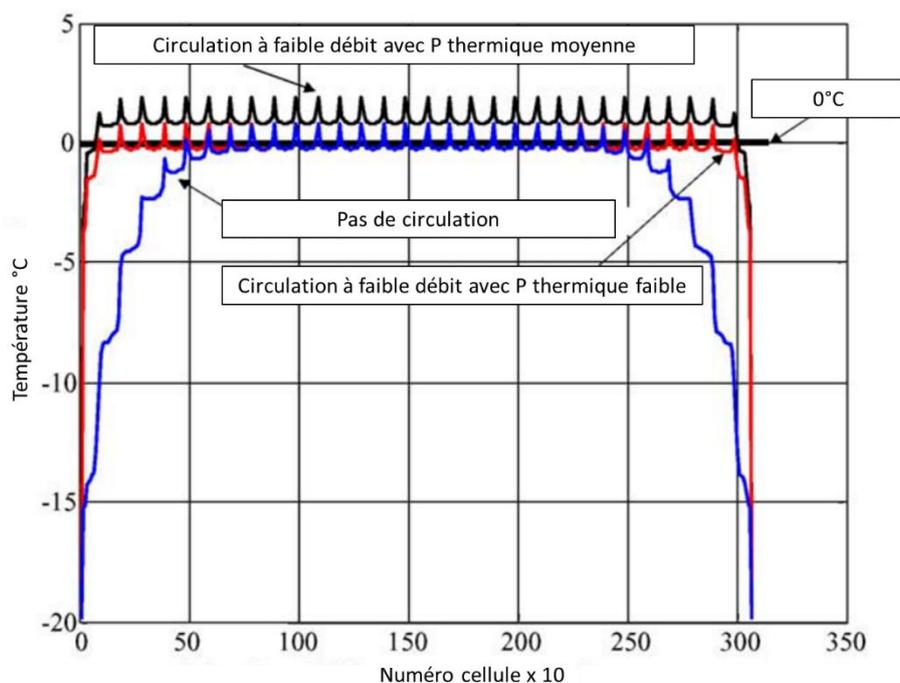


Figure 27-Distribution de température avec et sans circulation du fluide caloporteur et pour plusieurs puissances thermiques (simulation) [134]

1.4.2.3.2 Chauffage de la PEMFC par les gaz

Il est également possible de réchauffer la PEMFC par l'intermédiaire des gaz. Contrairement au chauffage par l'intermédiaire du liquide de refroidissement, réchauffer la PEMFC par l'intermédiaire des gaz est peu efficace malgré des brevets déposés [138], [139]. Plusieurs études ont en effet évalué l'influence de la température des gaz lors du démarrage à froid [49], [55], [140], [141].

Dans la simulation [140], la température des gaz a montré des effets négligeables sur la réponse en courant de la PEMFC lors du démarrage à froid. Dans [141], les auteurs comparent les performances de démarrage à froid pour des températures de gaz comprises entre -20°C et 80°C . Les performances observées sont légèrement supérieures avec une température de gaz de 80°C . Cependant, seul le gaz cathodique (air) a été chauffé dans cette étude, alors que le coefficient de transfert thermique de l'air est plus faible que celui de l'hydrogène [49]. De plus, cette simulation utilise des canaux de gaz droits, réduisant le transfert thermique lorsque le gaz parcourt la PEMFC. Dans [55], la chauffe des gaz a démontré un intérêt. En effet, pour un démarrage à -10°C , le démarrage à froid a été concluant avec des gaz à 80°C alors qu'il a échoué avec des gaz à 60°C . Les résultats de cette étude sont présentés par la Figure 28. Cette méthode peut également trouver son utilité avec la technologie des PEMFC à cathode ouverte. En effet, en l'absence de solution de chauffage, l'air ambiant à température négative pourrait favoriser la solidification de l'eau produite sur les couches de catalyse cathodique. Au contraire, de l'air chaud favorise la fonte de la glace formée.

Bien que pouvant faiblement améliorer les performances lors de la phase de démarrage à froid, cette méthode présente peu d'intérêt dans le cadre d'un système embarqué. Elle nécessite en effet l'ajout d'éléments chauffants dans les lignes d'alimentation des gaz et va sensiblement augmenter la consommation énergétique du système lors de la phase de démarrage à froid pour une faible augmentation des performances de démarrage.

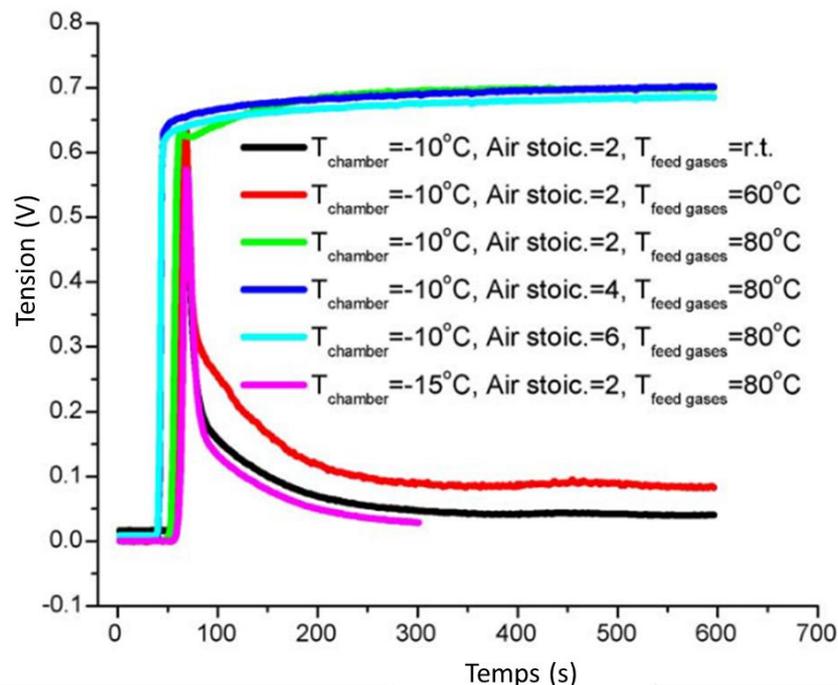


Figure 28-Variations temporelles de la tension cellulaire pour des démarrages à -10°C et -15°C pour des températures de gaz de 60°C et 80°C [55]

1.4.2.3.3 Chauffage de la PEMFC par les plaques de terminaisons/bipolaires

Une autre méthode de chauffage par apport d'énergie extérieure consiste à appliquer un flux de chaleur sur les plaques de terminaisons de l'assemblage ou directement sur les plaques bipolaires [49], [134], [142]. Il a été démontré dans cette étude [19] que le chauffage des plaques bipolaires est plus efficace que le chauffage par les plaques de terminaison. Cependant, l'intégration d'éléments chauffants dans les plaques bipolaires est techniquement compliquée. Deux méthodes sont présentées dans la littérature. La première est l'intégration de résistances électriques dans les plaques bipolaires [143] (voir Figure 31 a)) et la seconde est l'ajout de caloduc dans les plaques bipolaires [144] (voir Figure 31 b)).

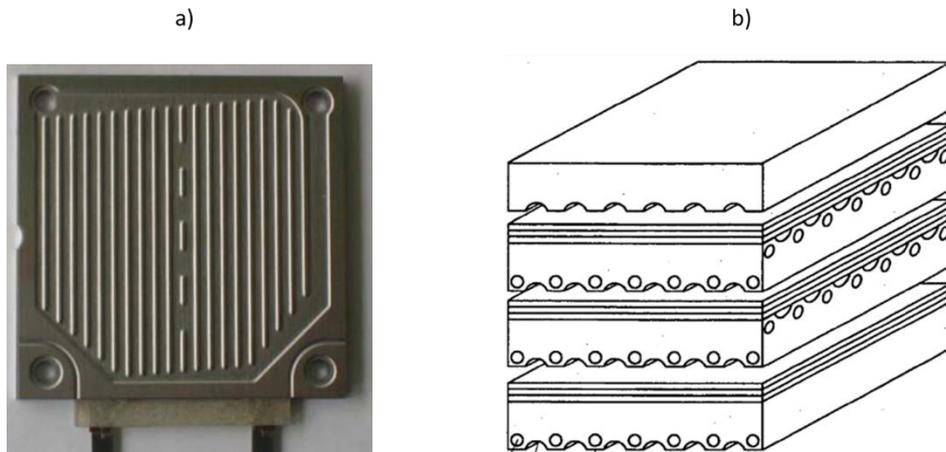


Figure 29-a) Plaque bipolaire avec des résistances chauffantes intégrées [143]. b) Plaques bipolaires avec des caloducs intégrés [144]

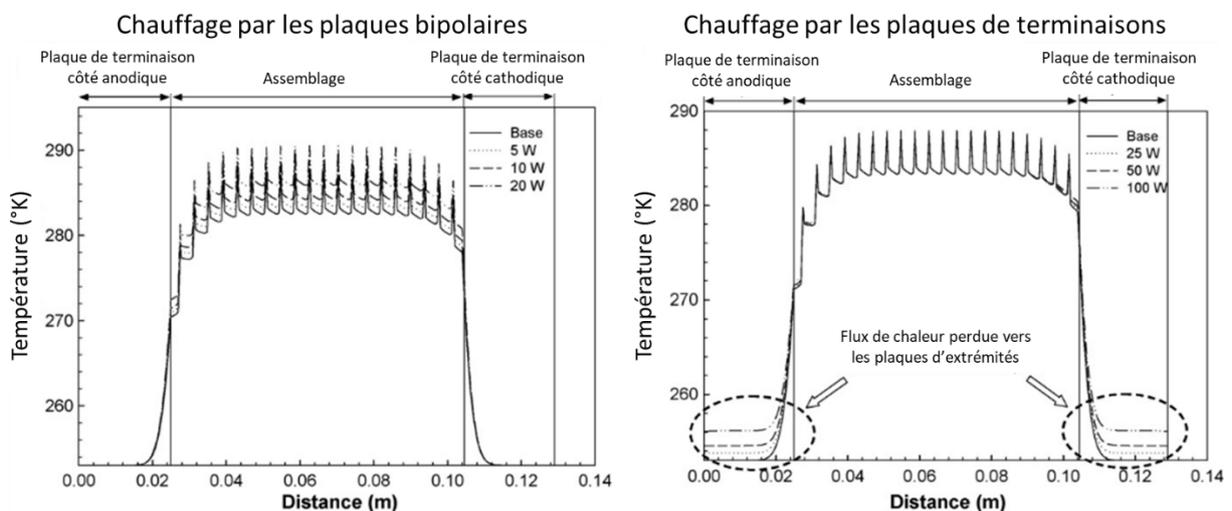


Figure 30-Chauffage par les plaques bipolaires avec plaques de terminaisons thermiquement isolées de l'assemblage (gauche) et chauffe par les plaques de terminaisons pour une PEMFC de 20 cellules [49]

Les résultats de simulation de cette étude sont présentés par la Figure 30. Un flux de chaleur, avec différents niveaux de puissance thermique, est appliqué sur les plaques bipolaires de chaque cellule (graphique de gauche de la Figure 30) ou sur les plaques de terminaisons (graphique de droite de la Figure 30). Lorsque le flux de chaleur est imposé aux plaques de terminaisons, cela n'augmente que très faiblement la température moyenne de l'assemblage et ne permet donc pas de réduire la durée du démarrage à froid. De plus, la majeure partie de l'énergie thermique sert uniquement à élever la

température de l'importante masse thermique des plaques de terminaisons. Il est donc préférable d'appliquer un flux de chaleur directement sur les plaques bipolaires.

Cependant, il est techniquement très difficile d'intégrer des éléments chauffants aux plaques bipolaires, surtout dans le cadre de PEMFC de plusieurs centaines de cellules utilisées dans les applications de transport. Les auteurs de cette étude ont par ailleurs démontré qu'une isolation thermique entre l'assemblage et les plaques de terminaisons permet d'améliorer les performances de démarrage à froid. En effet, une partie de la chaleur produite dans les cellules aux extrémités de l'assemblage va réchauffer la masse thermique des plaques de terminaisons.

Le tableau 5 présente les avantages et inconvénients des différentes méthodes de réchauffement externes.

Tableau 5-Comparaison des stratégies de réchauffement externe

	Liquide de refroidissement	Gaz	Plaques de terminaisons/bipolaires
Avantages	-Très efficace pour réchauffer les composants de la PEMFC. -La circulation du fluide caloporteur permet d'homogénéiser la distribution de température dans la PEMFC.	-Méthode utile dans le cas d'une PEMFC à cathode ouverte.	-Le chauffage des plaques de terminaisons permet d'homogénéiser la température des cellules aux extrémités de l'assemblage avec les cellules centrales. -Le chauffage par les plaques bipolaires est efficace pour réchauffer les composants de la PEMFC.
Inconvénients	-Une quantité non négligeable de chaleur est utilisée pour chauffer l'importante masse thermique du fluide caloporteur.	-Peu efficace pour réchauffer la PEMFC. -Le chauffage de l'air (cathode) est moins efficace que le chauffage de l'hydrogène (anode).	-Le chauffage par les plaques de terminaison est peu efficace pour réchauffer les composants de la PEMFC. -Le chauffage par les plaques bipolaires est techniquement difficile à mettre en œuvre.

Dans le cadre d'une application embarquée, la technique avec apport d'énergie extérieure la plus pertinente est de réchauffer la pile à combustible par l'intermédiaire du liquide de refroidissement. En effet, le circuit caloporteur est déjà présent sur le système et l'intégration d'un élément chauffant à ce dernier est techniquement aisé. La méthode consistant à réchauffer les gaz ne permet pas d'améliorer sensiblement les performances lors du démarrage à froid. Enfin, la méthode consistant à intégrer des éléments chauffants dans les plaques de terminaison et/ou les plaques bipolaires est techniquement difficile à mettre en œuvre.

1.4.2.4 Démarrage sans apport énergétique extérieur

Afin de s'affranchir des auxiliaires nécessaires aux méthodes de chauffage externe et des consommations énergétiques associées, des méthodes utilisant la chaleur produite par la réaction électrochimique de la PEMFC ont été développées. Ces méthodes peuvent être classées en trois grandes catégories. La première catégorie regroupe les méthodes de contrôle du courant/tension [51], [116], [117], [121]–[123], [145]. La deuxième catégorie consiste à faire fonctionner la PEMFC en état de sous stœchiométrie, aussi appelé inanition en réactifs [146], [147]. La troisième et dernière

catégorie consiste à injecter à l'anode et/ou à la cathode un mélange H₂/O₂ aux proportions contrôlées afin de créer une réaction catalytique exothermique au niveau des couches de catalyse. Cette méthode peut cependant provoquer la dégradation des couches de catalyse par oxydation du support en carbone dû à la présence simultanée d'oxygène et d'hydrogène.

1.4.2.4.1 Méthodes de contrôle de charge

Les méthodes de contrôle de charge sont divisées en trois catégories. La première consiste à réguler le courant, soit de manière constante (galvanostatique), soit selon un profil défini. La deuxième consiste à réguler la tension de manière constante (potentiostatique). La troisième consiste à réguler la puissance, soit de manière constante, soit à son point maximum. Dans ces modes de régulation, la tension (pour un contrôle en courant) ou le courant (pour un contrôle en tension) de la PEMFC évolueront en fonction de différents paramètres tels que l'humidité de la membrane, la température de la PEMFC et la fraction de glace sur les couches de catalyse.

1.4.2.4.1.1 Méthode de régulation du courant

Plusieurs méthodes de régulation du courant sont présentées dans la littérature. La plus courante est la méthode de régulation à courant constant ou méthode galvanostatique. Une autre méthode consiste à appliquer une rampe de courant dont la pente peut être variable.

La méthode de contrôle galvanostatique a été étudiée par plusieurs chercheurs dans le cadre du démarrage à froid de PEMFC sans assistance [111], [116], [117], [122], [125]. Cette méthode consiste donc à imposer un courant, la tension évoluant en fonction de la courbe de polarisation de la PEMFC. En fonction de la température de la PEMFC, un courant critique, au-dessus duquel la PEMFC ne peut pas démarrer, peut être identifié [125]. Ce courant est dépendant de l'état de santé de la PEMFC et de l'hydratation de ses membranes.

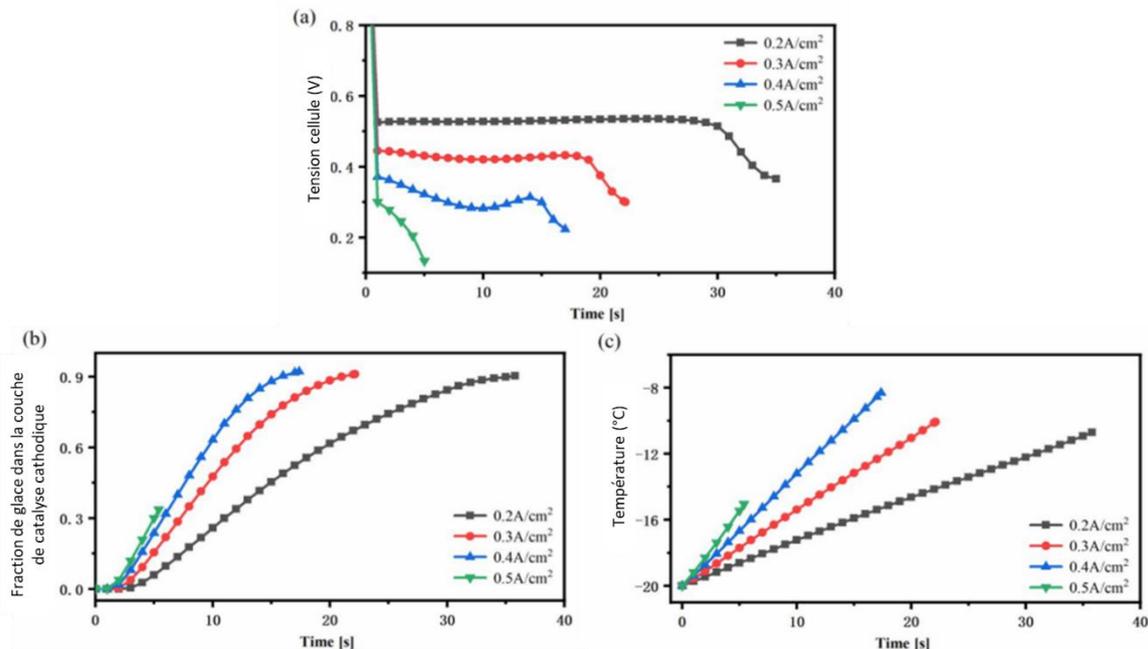


Figure 31-Evolutions de la tension cellulaire (a), de la fraction de glace dans les couches de catalyse cathodique (b) et de la température (c) pour des simulations de démarrage à -20°C pour différentes densités de courant [148]

La Figure 31 représente l'évolution de la tension, de la fraction de glace et de la température de la PEMFC pour des essais de démarrage à froid à -20°C effectués avec des densités de courant allant de 0,2A/cm² à 0,5A/cm². Le contenu en eau initial de la membrane, λ , est fixé à 3,4 pour chacun des essais. On constate sur la Figure 31 (c) que la vitesse de la montée en température est proportionnelle à

l'augmentation de la densité de courant. Cependant, une densité de courant trop importante (ici $0,5\text{A}/\text{cm}^2$), entraîne une chute rapide et brutale de la tension (voir Figure 31 (a)). Cela est expliqué par le fait que la teneur en eau initiale de la membrane est faible et que le taux de migration de protons à travers cette dernière est très élevé. Dans ces conditions, la résistance de la membrane est trop élevée pour maintenir un potentiel suffisant, entraînant l'échec du démarrage à froid.

La Figure 31 (b) montre que le taux de formation de glace dans la CL cathodique est proportionnel au courant. En effet, à forte densité de courant, plus de molécules d'eau sont créées à la cathode. Lorsque la fraction de glace atteint une valeur d'environ 90%, on constate une chute rapide de la tension, car les sites de catalyse ne sont plus accessibles par les molécules d'oxygène, entraînant l'échec du démarrage à froid.

Cette méthode est principalement utilisée à des fins de recherche afin de comprendre les dynamiques des différents phénomènes régissant le démarrage à froid d'une PEMFC. Ces performances, pour élever la température d'une PEMFC, sont en deçà des autres méthodes qui seront présentées par la suite (voir Figure 34 et Figure 37).

Une autre méthode consiste à appliquer une rampe de courant [148]–[150]. Avec cette méthode, la densité de courant évolue de manière linéaire selon une pente dont l'inclinaison est la variable.

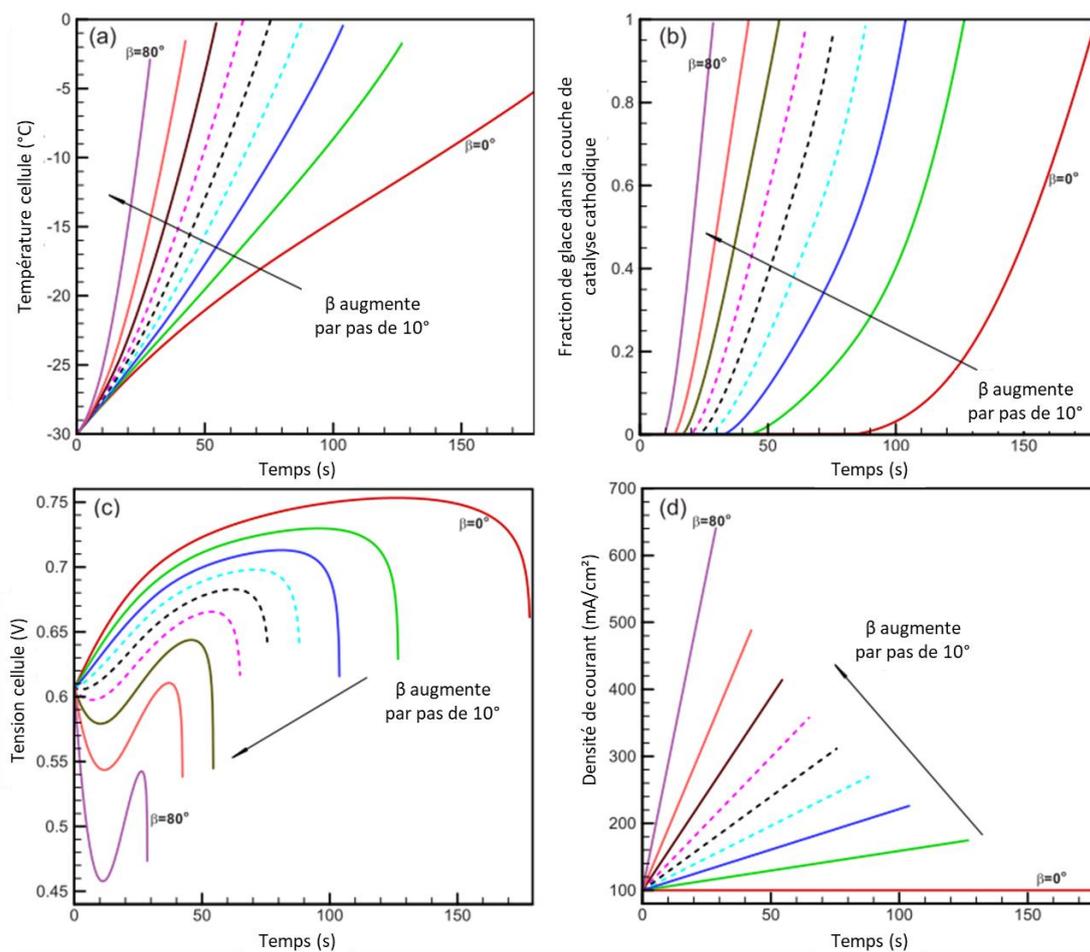


Figure 32-Evolutions de la température (a), de la fraction de glace dans les couches de catalyse cathodique (b), de la tension (c) et de la densité de courant (d) pour des simulations de démarrage à -30°C avec différentes pentes de rampes de courant [149]

La Figure 32 présente l'évolution de température (a), de la fraction de glace dans la couche de catalyse cathodique (b), de la tension (c) et de la densité de courant (d). Les courbes en pointillés représentent les démarrages à froid réussis et les courbes pleines représentent les démarrages échoués. Dans ce cas de figure, une pente comprise entre 30° et 50° a été utilisée sur la rampe de courant. Dans le cas des essais réalisés avec une pente inférieure à 30°, l'échec du démarrage est provoqué par la trop faible production de chaleur, la fraction de glace finissant par recouvrir les couches de catalyse cathodiques. Pour les essais réalisés avec une pente supérieure à 50°, l'échec du démarrage est attribué à une production d'eau trop rapide, empêchant la membrane d'absorber une partie de cette dernière. Cette eau se solidifiant sur les couches de catalyse cathodiques et entraînant un échec du démarrage.

Cette méthode de contrôle du courant permet donc d'obtenir de bonnes performances de démarrage à froid, mais la pente optimale de la rampe de courant doit préalablement être déterminée et sera totalement dépendante des caractéristiques de la PEMFC.

1.4.2.4.1.2 Méthode de régulation de la tension (potentiostatique)

En opposition à la méthode galvanostatique, la méthode potentiostatique consiste à imposer le potentiel de la PEMFC et le courant évoluera en fonction de sa courbe de polarisation [51], [121]–[123], [151].

La Figure 33 présente les résultats de simulation de démarrages à froid potentiostatique à -30°C pour différents potentiels. La Figure 33 (a) présente l'évolution du courant en fonction du potentiel. On observe qu'un faible potentiel favorise une montée rapide du courant, mais provoque également une chute de ce dernier plus rapide. Cette chute est expliquée par une génération d'eau plus importante et donc une formation de glace plus rapide, présentée sur la Figure 33 (c). La Figure 33 (b) présente l'évolution de la température de la PEMFC au cours de ces essais. On observe que la montée en température est proportionnelle au courant. On constate sur ces essais de simulation qu'aucun des quatre potentiels proposés n'a permis d'effectuer un démarrage à froid réussi. L'échec de ces derniers est causé par la formation de glace dans les couches de catalyse cathodiques. Lorsqu'elles se retrouvent complètement recouvertes de glace, les gaz ne sont plus acheminés jusqu'aux sites actifs et par conséquent la réaction électrochimique ne peut avoir lieu. La possibilité de démarrage à froid est donc conditionnée par la compétition entre la génération de chaleur et la formation de glace, c'est-à-dire que la température de la PEMFC doit atteindre une température supérieure à 0°C avant qu'une fraction de glace critique (ici 1 ou 100% sur la Figure 33 (c)) ne soit atteinte.

L'échec de ces démarrages en simulation est toutefois à mettre en relation avec la température initiale, ici -30°C. D'autres simulations numériques avec une masse thermique de la PEMFC plus faible ont cependant donné des résultats concluants depuis -30°C avec la méthode potentiostatique.

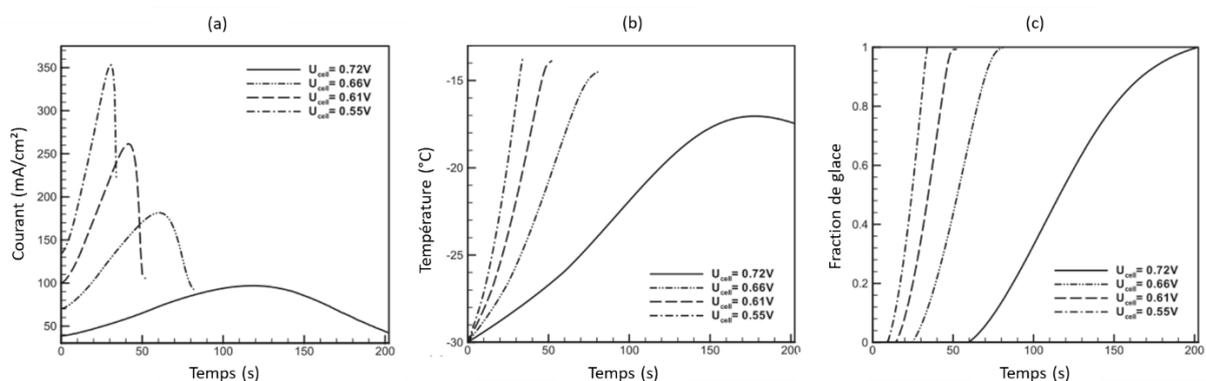


Figure 33-Evolutions du courant (a), de la température (b) et de la fraction de glace dans les couches de catalyse cathodique (c) pour des simulations de démarrage à -30°C pour différents potentiels [121]

On observe également que la méthode potentiostatique présente l'avantage de fournir une génération plus importante de chaleur que la méthode galvanostatique (voir Figure 34). Le courant délivré étant plus important avec cette méthode, la génération de chaleur et d'eau de la réaction électrochimique est également plus importante. Cela entraîne une génération de glace plus importante, mais également une montée en température plus rapide.

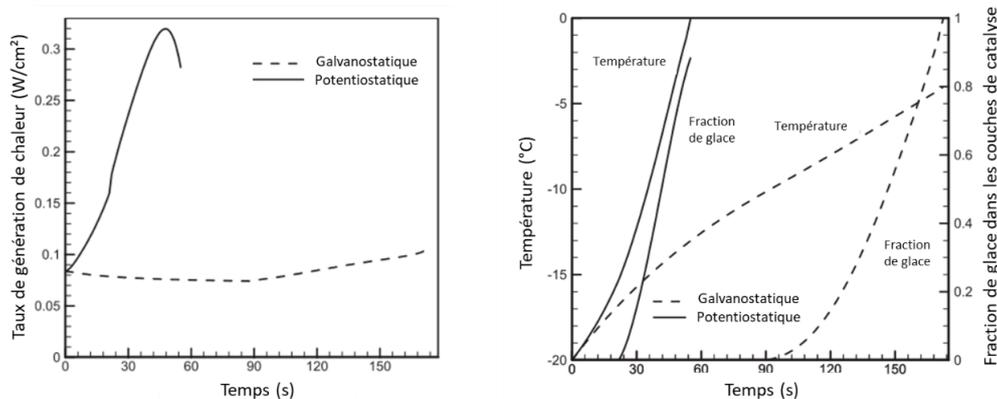


Figure 34-Comparaison du taux de génération de chaleur (gauche) et de l'évolution de la température et de la fraction de glace dans les couches de catalyse (droite) pendant des démarrages à froid potentiostatiques et galvanostatiques depuis -20°C [121]

On observe sur cet exemple que la méthode galvanostatique ne permet pas une génération de chaleur suffisante et que la PEMFC ne dépasse pas le point de fonte de la glace avant qu'une fraction de glace critique soit atteinte, faisant échouer le démarrage à froid. Avec la méthode potentiostatique, plus la tension imposée est basse, plus la génération de chaleur est importante, ce qui permet de réduire la durée de démarrage à froid et d'élever rapidement la température de la PEMFC au-dessus de 0°C.

La méthode de contrôle de charge potentiostatique permet donc d'assurer de bonnes performances de démarrage à froid et a pour avantage sa simplicité de mise en œuvre. Cette méthode permet également de suivre la dynamique d'hydratation de la membrane. En effet, en régulant la tension, le courant évoluera en correspondance avec l'évolution de la résistance de la PEMFC. La méthode potentiostatique, en imposant la régulation sur la tension de la cellule la plus basse, permet également de prévenir une chute de tension profonde d'une ou plusieurs cellules, allant jusqu'à un potentiel négatif très dégradant.

Cette méthode de démarrage à froid sans assistance sera choisie pour les expérimentations présentées dans ce manuscrit. En effet, elle permet d'obtenir une génération de chaleur importante et le fait de réguler les tensions permet d'observer l'évolution du courant durant la phase de démarrage à froid.

1.4.2.4.1.3 Méthode de régulation de la puissance

Il est également possible de contrôler la puissance lors de la phase de démarrage à froid [152]–[154]. La puissance peut être imposée à une valeur constante ou à sa valeur maximale.

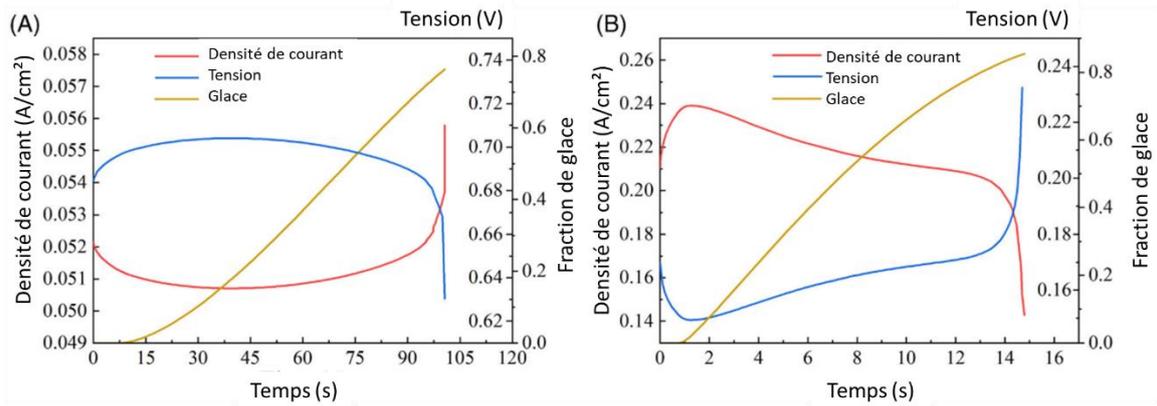


Figure 35-Evolution de la densité de courant, de la tension et de la fraction de glace pour des démarrages à froid à puissance constante ; (a) à faible densité de courant, (b) à forte densité de courant [153]

La Figure 35 présente l'évolution de la densité de courant, de la tension et de la fraction de glace, à faible (a) et forte (b) densité de courant, pour des simulations de démarrage à froid à -20°C . Comme observé avec les autres méthodes, une plus forte densité de courant favorise une création de glace plus rapide. Lorsque la fraction de glace se rapproche de 1 et donc que les couches de catalyse cathodique sont recouvertes de glace, on observe une chute de la tension provoquée par l'appel de courant plus important pour conserver une puissance constante. Dans le cas de la forte densité de courant, on observe le phénomène inverse. Il est également à noter que dans ce cas, les tensions cellules sont très faibles, ce qui peut induire des dégradations à la PEMFC.

Une autre méthode de contrôle de charge consiste quant à elle à imposer en temps réel le point de puissance maximale de la PEMFC pendant le démarrage à froid [154], [155]. Le but est ici de maximiser à chaque instant la chaleur générée. Comme illustré sur la Figure 36, l'objectif de cette méthode est de maximiser la puissance dissipée sous forme de chaleur.

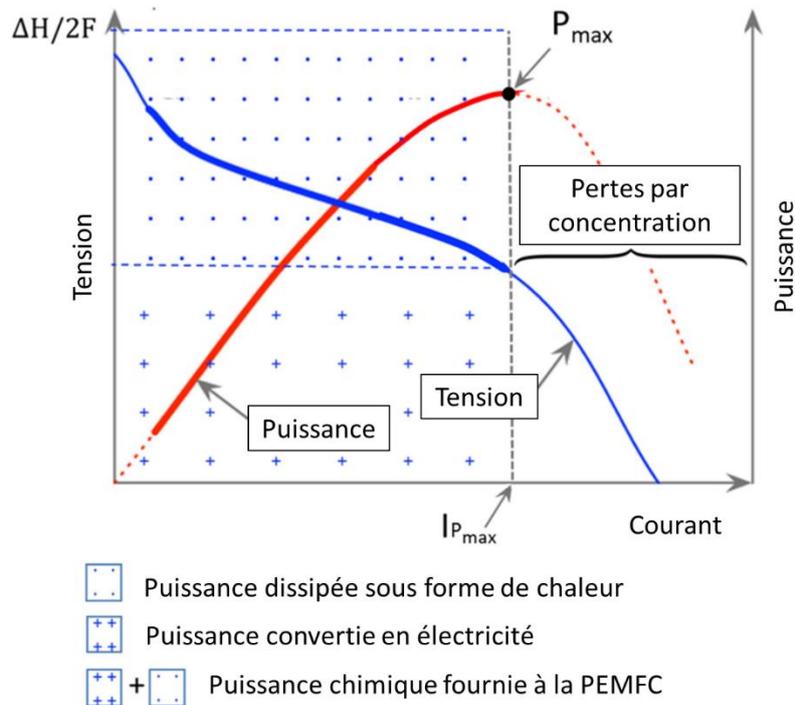


Figure 36-Courbes de polarisation et de puissance d'une PEMFC [155]

Cette méthode présente les meilleures performances de démarrage à froid en comparaison avec les autres méthodes de contrôle de charge [154]. En termes de temps de démarrage et d'énergie consommée, la méthode de la puissance maximale est supérieure (voir Figure 37).

Cependant, afin d'être appliquée, cette méthode requiert la création d'un modèle semi-empirique représentatif de la PEMFC utilisée et dont les paramètres devront être identifiés en temps réel par un contrôleur lors de la phase de démarrage à froid. Cela peut être compliqué dans le cas où l'on ne dispose pas de certains paramètres physiques internes de la PEMFC, généralement non communiqués par le constructeur de cette dernière. Il est également important de noter les possibles dégradations engendrées par ce type de stratégie. En effet, cette méthode n'a pas été évaluée en matière de dégradation. Dans cette méthode, le potentiel des cellules n'est pas maîtrisé et une forte génération de chaleur est susceptible de favoriser une non-homogénéité des densités de courant sur la surface des cellules et par conséquent des distributions de températures hétérogènes [51].

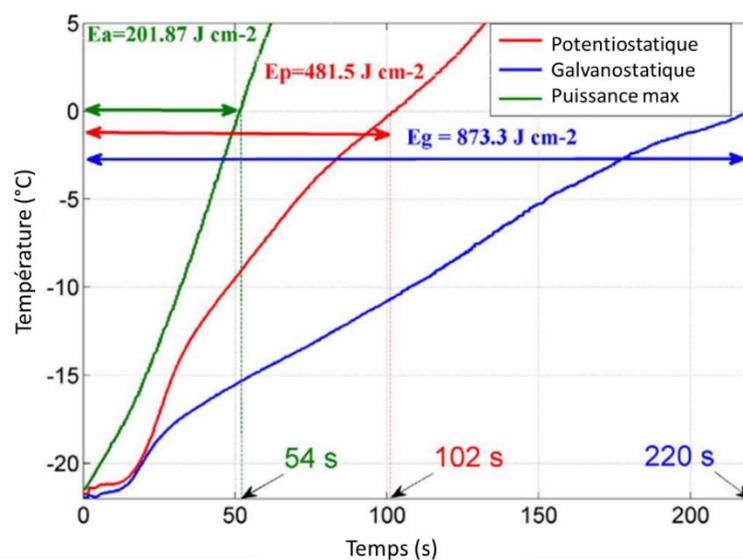


Figure 37-Evolution de la température d'une PEMFC pour un démarrage à froid à -20°C avec les méthodes potentiostatique, galvanostatique et de la puissance maximale [154]

1.4.2.4.2 Méthode d'inanition en réactifs

Une autre méthode, afin de produire de la chaleur pour améliorer les performances de démarrage à froid, est d'opérer la PEMFC en sous-stœchiométrie lors de la phase de démarrage. Ce mode de fonctionnement permet d'augmenter la chaleur générée à cause de la réduction de potentiel, diminuant l'efficacité et augmentant la part de chaleur générée. Pour ce faire, soit le courant est augmenté pour un débit de gaz constant, soit le débit de gaz est réduit pour un courant constant. L'inanition en gaz à une ou aux deux électrodes a pour conséquence d'augmenter localement la surtension et donc de générer plus de chaleur [156]. Cette méthode peut cependant être dégradante pour la PEMFC, notamment si l'acheminement des gaz est non homogène. Cela provoquera des échauffements très localisés et importants pouvant impacter la durabilité de la membrane.

1.4.2.4.3 Méthode de réaction catalytique

Il a été découvert en 1823 que l'hydrogène et l'oxygène peuvent réagir ensemble sur une surface de platine, créant une réaction exothermique [157], [158]. Des équipes de recherche ont donc appliqué ce phénomène pour améliorer le démarrage à froid des PEMFC, étant donné que l'hydrogène et l'oxygène sont intrinsèquement présents dans un système PEMFC [159]. Cette méthode (illustrée sur la Figure 38) peut être appliquée de deux façons.

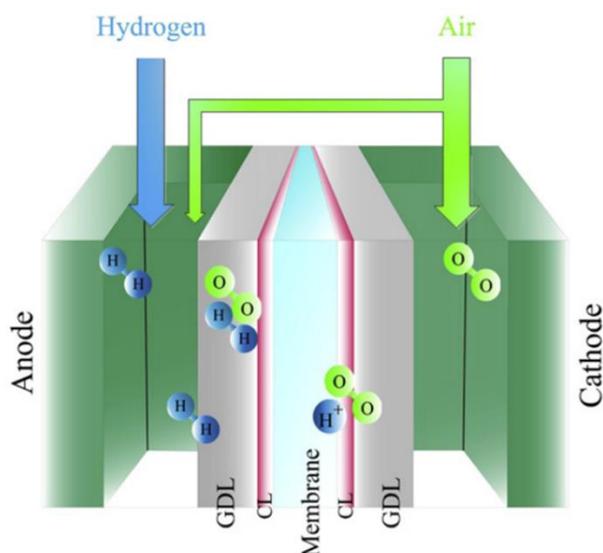


Figure 38-Illustration de la méthode de réaction catalytique anodique [159]

La première consiste à injecter un mélange H₂/O₂ à l'anode et/ou la cathode avant le démarrage à froid de façon à préchauffer les composants. La PEMFC est alors démarrée lorsque sa température atteint 0°C [112]. La deuxième façon d'appliquer cette méthode est de coupler l'injection du mélange H₂/O₂ à la phase de démarrage à froid pour augmenter le dégagement de chaleur [111]. Un pourcentage d'oxygène plus élevé dans le mélange injecté à l'anode favorise un plus fort dégagement de chaleur, il faudra cependant rester au-dessus de la limite supérieure d'explosion de l'hydrogène (4-75%) [99]. L'humidification de l'anode par la réaction catalytique va également hydrater la membrane lors du démarrage à froid, permettant d'augmenter les performances.

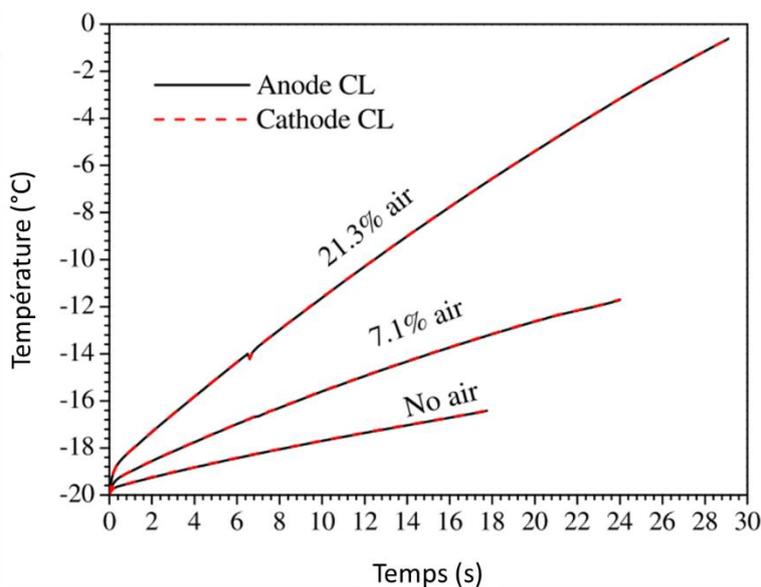


Figure 39-Evolution de la température moyenne de la PEMFC pendant un démarrage galvanostatique avec l'addition d'air à l'anode [159]

La Figure 39 présente l'évolution de la température d'une PEMFC pendant trois démarrages à -20°C avec un mélange d'air et d'hydrogène à l'anode. On observe que plus le pourcentage d'air est élevé, plus l'augmentation de la température est importante. Les auteurs ont confirmé dans cette étude que le mélange H₂/O₂ peut être appliqué à l'anode et à la cathode avec des résultats similaires. Dans les

deux cas, cette méthode permet d'obtenir des températures homogènes entre l'anode et la cathode. Ils notent cependant que la formation de glace dans les couches de catalyse cathodique peut entraver la réaction catalytique. Il est donc préconisé d'effectuer la réaction catalytique à l'anode.

Le Tableau 6 présente les avantages et inconvénients des stratégies de réchauffement interne.

Tableau 6-Comparaison des stratégies de réchauffement internes

	Régulation courant/tension/puissance	Sous stoechiométrie	Réaction catalytique (mélange H ₂ /O ₂)
Avantages	-Efficace pour réchauffer les composants de la PEMFC. -Aucun auxiliaire nécessaire. -N'impacte pas l'efficacité énergétique du système.	-Efficace pour réchauffer les composants de la PEMFC. -Aucun auxiliaire nécessaire. -N'impacte pas l'efficacité énergétique du système.	-Très efficace pour réchauffer les composants de la PEMFC. -Permet un réchauffage rapide des couches de catalyse. -L'eau produite peut hydrater la membrane.
Inconvénients	-Le démarrage peut échouer si une fraction de glace trop importante se forme. -Un échec de démarrage dû à la formation de glace impacte négativement la durabilité de la PEMFC.	-Peut créer des échauffements localisés et dégradants. -La privation d'hydrogène est dégradante pour la PEMFC.	-Impacte négativement l'efficacité énergétique du système (H ₂ consommé pour produire uniquement de la chaleur). -Nécessite un dispositif de mélange H ₂ /O ₂ . -Risque de créer un mélange explosif si les proportions de gaz sont mal maîtrisées. -L'eau produite peut geler dans les composants de la PEMFC.

1.4.3 Synthèse de la revue bibliographique

Cette étude bibliographique a pour objectifs de présenter les différentes stratégies développées pour résoudre la problématique du démarrage à froid des piles à combustible de type PEMFC. Les méthodes de démarrage à froid sont développées dans l'optique d'assurer un démarrage rapide et économe en énergie, tout en préservant la durabilité de la PEMFC.

Afin de prévenir la formation de glace et de s'affranchir des problèmes liés aux températures négatives, il est possible de maintenir la PEMFC à une température positive par différentes méthodes de chauffage (stratégie « garder au chaud »). Cette méthode a cependant l'inconvénient d'avoir une consommation énergétique proportionnelle à la durée d'arrêt du système. D'autres méthodes consistent à laisser la PEMFC atteindre la température de son environnement (stratégie « démarrage gelé »). Les méthodes de démarrage gelé comprennent deux phases distinctes. La première phase a pour objectif d'évacuer l'eau résiduelle de la PEMFC lors de l'arrêt du système pour prévenir sa solidification lors d'une exposition à température négative. Cette phase va également permettre d'accroître la capacité de stockage de l'eau produite lors du démarrage à froid. La seconde phase consiste à démarrer la PEMFC lorsque cette dernière est à température négative. La phase de démarrage consiste à élever la température de la PEMFC au-dessus de 0°C avant qu'une fraction de glace critique soit atteinte dans ses composants, particulièrement les couches de catalyse. Afin de

chauffer la masse thermique de la PEMFC, plusieurs méthodes qu'on classera en deux catégories peuvent être utilisées.

La première catégorie utilise une source d'énergie externe pour chauffer la PEMFC. Cette source d'énergie peut être une batterie ou de l'hydrogène et elle servira à alimenter un dispositif chauffant tels que des résistances électriques ou un brûleur catalytique. Ces méthodes permettent également le préchauffage de la PEMFC avant son démarrage, permettant de réduire la durée de cette phase et de limiter la formation de glace. Cependant, elles ont comme inconvénients d'ajouter de la masse, du volume et d'augmenter le coût du système. Cela peut être prohibitif pour un système embarqué, notamment pour une application transport où la compacité et la légèreté sont des critères prépondérants.

La seconde catégorie utilise quant à elle la chaleur produite par la réaction exothermique de la PEMFC. Pour ce faire, plusieurs méthodes ont été développées tels qu'un contrôle de charge spécifique ou la création d'une réaction catalytique dans les compartiments cathodique et/ou anodique de la PEMFC. Parmi les méthodes de contrôle de charge, on peut distinguer trois catégories. La première consiste à opérer la PEMFC à courant constant (régulation galvanostatique), la seconde à opérer la PEMFC à tension constante (régulation potentiostatique) et la dernière à opérer la PEMFC à son point de puissance maximale. Ces méthodes ont été l'objet de nombreuses recherches, car elles offrent de bonnes performances de démarrage à froid tout en permettant de s'affranchir des inconvénients des méthodes de démarrage à l'aide de solutions de chauffage externes et sont donc très adaptées dans le cadre d'un système embarqué.

Afin de satisfaire aux exigences énergétiques et de performances des applications de mobilité, la recherche doit se focaliser sur l'identification des faiblesses et l'optimisation des méthodes de démarrage à froid.

Les travaux de recherche actuels se sont concentrés sur la compréhension des phénomènes de transport de l'eau et de formation de glace et leur modélisation. La majeure partie des travaux expérimentaux effectués ont été réalisés sur des PEMFC monocellule de laboratoire, de faible surface active et dans des conditions isothermes à faible courant. L'étude expérimentale du démarrage à froid sur des PEMFC à cathode fermée représentatives d'une PEMFC pour la mobilité n'a que très peu été étudiée dans la littérature. Un autre aspect fondamental peu présent dans la littérature est l'étude de l'impact de ces méthodes sur la durabilité des PEMFC.

1.5 Conclusion et objectif de recherche de la thèse

Les enjeux de la transition énergétique ont naturellement développé l'intérêt pour le vecteur énergétique que représente l'hydrogène. Dans ce contexte, l'utilisation des piles à combustible comme source d'énergie pour le secteur des transports s'est imposée comme une solution pertinente pour répondre à la problématique de la décarbonation des transports.

Le fait d'embarquer un système pile à combustible dans un véhicule engendre plusieurs problématiques tels que des auxiliaires limités, des vibrations liées au mouvement du véhicule, des arrêts et démarrages fréquents et une exposition à des températures extrêmes. Cette dernière problématique représente un enjeu technique pour l'adoption à grande échelle de cette technologie, en particulier les températures négatives. En effet, l'eau produite par une pile à combustible pose la problématique de sa solidification, en cas d'exposition à une température inférieure à 0°C.

Les véhicules pile à combustible actuellement commercialisés utilisent différentes méthodes pour maintenir la pile à combustible à une température positive en cas d'arrêt du véhicule dans un environnement froid. Ces méthodes ont pour principal inconvénient de consommer de l'énergie de

façon continue. Cependant, les scientifiques ont développé des méthodes afin de permettre de démarrer la pile à combustible alors que cette dernière est à une température négative. Ces méthodes se divisent en deux catégories ; la première utilisant des auxiliaires consommateurs d'énergie pour chauffer la pile à combustible et la seconde utilisant la réaction exothermique de la pile à combustible. Cette seconde catégorie présente comme principal avantage de ne pas nécessiter d'équipements supplémentaires et de ne pas réduire l'efficacité énergétique du système.

Parmi ces méthodes sans assistance, plusieurs techniques sont présentées dans la littérature. Celle que l'on retient pour les expérimentations présentées dans ce manuscrit est la méthode potentiostatique (consistant à imposer un potentiel à la pile à combustible) qui présente de nombreux avantages. Elle offre une génération de chaleur importante, qui peut être maximisée en réduisant le potentiel imposé, permettant d'élever rapidement la température de la PEMFC au-dessus de 0°C. Cette méthode permet également de prévenir une chute de potentiel importante, susceptible de dégrader la pile à combustible, contrairement aux méthodes galvanostatiques (consistant à réguler le courant de la pile à combustible) et aux méthodes de contrôle de la puissance. Sa mise en place est également aisée, en effet elle ne nécessite pas d'algorithme spécifique, contrairement à la méthode de régulation de puissance. La méthode d'inanition en réactif et la méthode de réaction catalytique peuvent se montrer très dégradantes pour la pile à combustible, elles n'ont donc pas été retenues.

Afin de réaliser un démarrage à température négative, la phase de conditionnement préalable à l'exposition à une température négative est également très importante. Cette étape consiste à évacuer l'eau résiduelle pour prévenir sa solidification. Pour y parvenir, la littérature propose plusieurs méthodes telles que la purge assistée par dépression, la purge par réduction de pression soudaine et la purge par réaction catalytique. Bien qu'efficaces pour évacuer l'eau résiduelle, ces trois méthodes sont possiblement dégradantes pour la pile à combustible. De plus, elles nécessitent toutes l'ajout d'éléments auxiliaires, qui devront être limités dans un système embarqué. Une purge par souffle de gaz sec est donc choisie pour les expérimentations présentées dans la suite de ce manuscrit. Le gaz de purge choisi est l'azote pour des raisons de sécurité. Ce gaz sera représentatif d'une purge à l'air, car le coefficient de diffusion de l'eau dans ces deux gaz est très proche, seules les dégradations possiblement occasionnées par une purge à l'air ne seront pas représentatives. Une durée de purge de 120 secondes est choisie, permettant de favoriser de bonnes performances de démarrage à froid. Un haut débit de gaz est imposé dans la pile à combustible durant cette phase. Afin de maximiser l'évacuation de l'eau résiduelle, la purge se fera à la température nominale de la pile à combustible avec de l'azote chaud et sec.

Les essais de démarrage à froid sont réalisés à différentes températures et avec différents potentiels de régulation afin de constituer une base de données. Cette dernière est utilisée afin de réaliser l'apprentissage d'un réseau de neurones. Ce réseau ainsi entraîné est capable de prédire la courbe de puissance thermique de la pile à combustible en fonction de la température de démarrage détectée et du potentiel de régulation imposé. Ce réseau se veut embarquable sur un système afin de pouvoir adapter la stratégie de gestion énergétique lors de la phase de démarrage à froid. De plus, son apprentissage continuera sur le système afin d'intégrer le vieillissement de la pile à combustible. Ce dernier point est important, car l'état de santé de la pile à combustible détermine la puissance qu'elle est capable de délivrer durant la phase de démarrage à froid.

Ce premier chapitre a présenté une étude bibliographique des méthodes de démarrage à froid des PEMFC. Le deuxième chapitre présente un outil de prédiction de la durée de démarrage par froid. Ce dernier est basé sur un réseau de neurones. Afin d'entraîner ce réseau, une base de données issue d'essais expérimentaux a été constituée et est présentée dans le troisième chapitre. Au cours des essais effectués, l'étude de l'influence de la circulation du fluide caloporteur, de l'influence de la durée

de purge et des capacités de démarrage à froid de PEMFC est réalisée. Le quatrième et dernier chapitre présente quant à lui, une analyse des résultats obtenus.

2 Chapitre 2 : Modélisation des performances de la PEMFC lors de la phase de démarrage à froid

Nous avons vu dans le chapitre précédent les différents mécanismes régissant le démarrage à froid des piles à combustible. Afin de réaliser la modélisation de ces phénomènes, plusieurs approches sont envisageables et un état de l'art non exhaustif est présenté dans la suite de ce chapitre. La connaissance des différents phénomènes régissant le démarrage à froid est nécessaire pour effectuer le choix d'un type de modélisation.

Afin d'anticiper la durée de la phase de démarrage à froid et la réponse électrique de la PEMFC, par exemple pour la gestion énergétique dans une application embarquée de type automobile, il est important de disposer d'un modèle permettant de prédire cette valeur de manière fiable. Afin de sélectionner un type de modélisation, une revue non exhaustive des modèles de démarrage à froid présent dans la littérature est proposée dans ce chapitre.

Comme nous le verrons, les modèles existants, basés sur une résolution analytique ou numérique, sont efficaces pour réaliser une étude de sensibilité paramétrique, mais comportent de nombreuses simplifications hypothétiques. Une autre approche consiste à utiliser une modélisation de type boîte noire. Ce type d'approche nécessite des données représentatives du comportement de la PEMFC. De telles données sont dans notre cas disponibles et seront présentées dans le chapitre suivant.

Ce chapitre se décompose en deux parties. La première propose une revue non exhaustive des modèles de démarrage à froid d'une PEMFC analytiques et numériques ainsi que leurs principales caractéristiques et limitations. La seconde partie propose la présentation d'une modélisation de type boîte noire (basée données) pour notre application. Nous verrons les avantages d'une modélisation basée données et la façon de mettre en œuvre une telle méthode.

2.1 Modèles de démarrage à froid existant dans la littérature

La modélisation des phénomènes régissant le démarrage à froid des PEMFC a été largement étudiée dans la littérature. Ces modèles permettent l'étude des facteurs influençant les performances de démarrage à froid. Ces modèles sont de type analytique ou numérique. Les modèles analytiques permettent la mise en lumière de l'influence des facteurs clefs (telle que la formation des molécules d'eau et de glace). Les modèles numériques permettent quant à eux une quantification précise des valeurs des variables de sorties du modèle si ce dernier est assez fin, telle que la réponse en courant et en tension de la PEMFC lors de la phase de démarrage à froid.

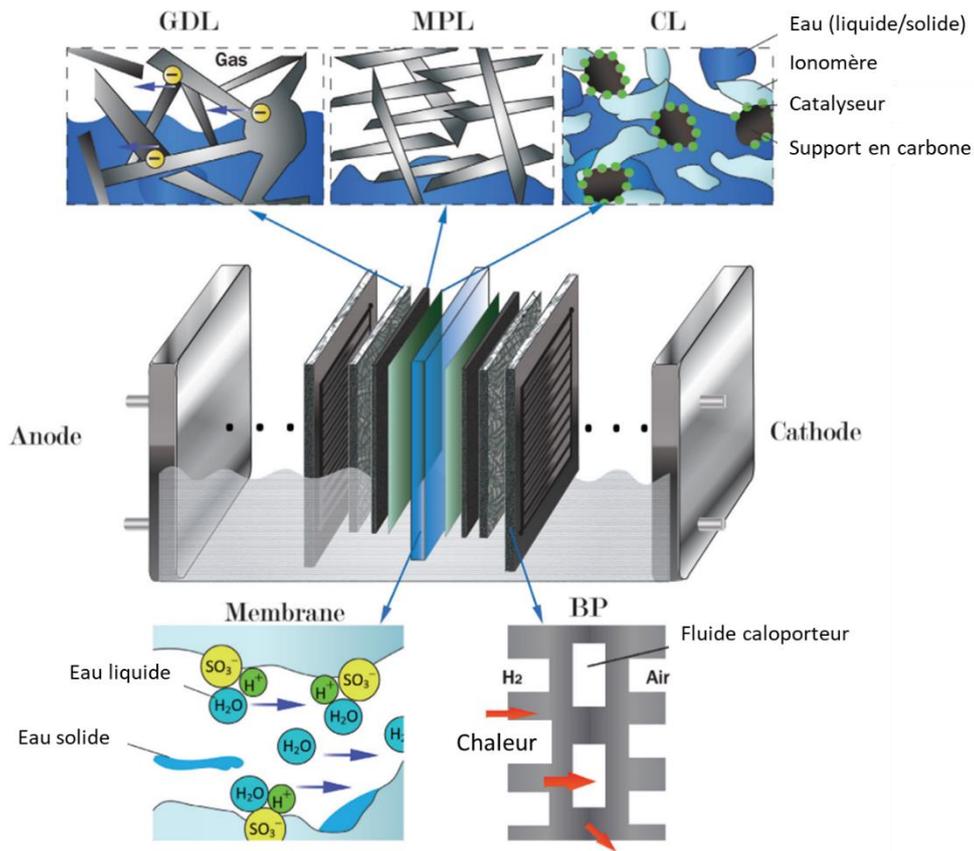


Figure 40-Principaux phénomènes de transport régissant la phase de démarrage à froid d'une PEMFC [35]

La Figure 40 présente les principaux phénomènes de transport dans les différents composants à modéliser pour le démarrage à froid d'une PEMFC. Les changements de phase de l'eau ainsi que son transport dans les différents composants constituent l'un des principaux phénomènes influençant les performances lors de cette phase. La modélisation de ces différents phénomènes sera développée dans la suite de ce chapitre.

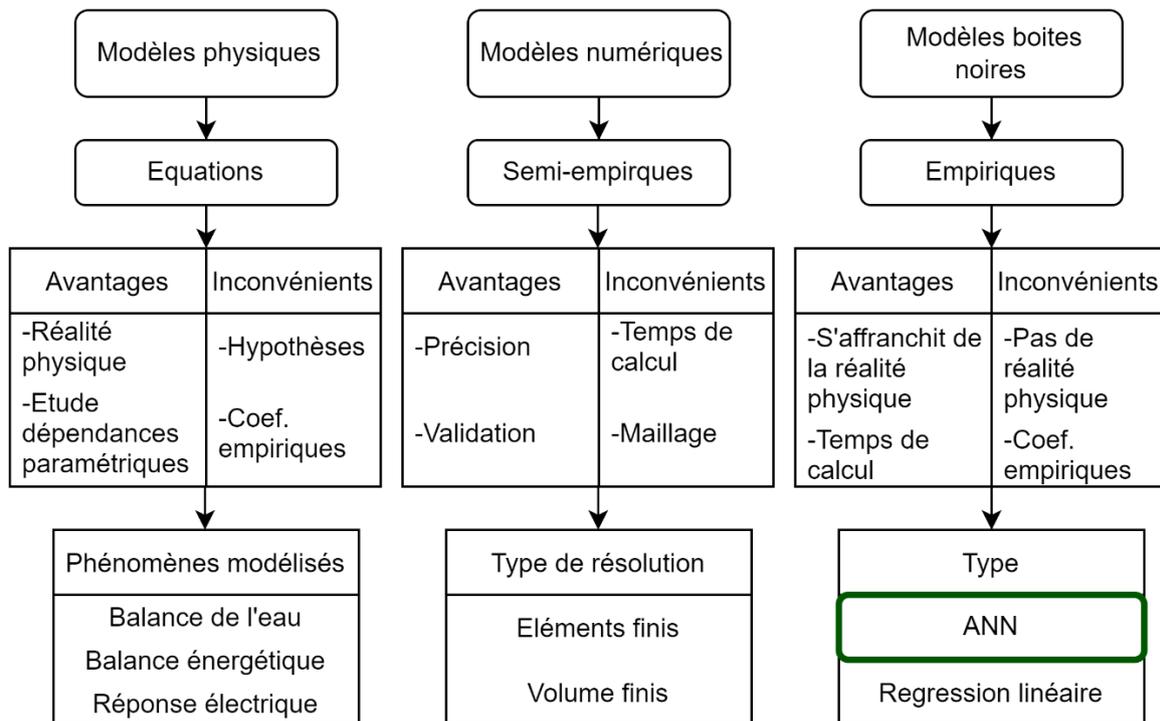


Figure 41-Types de modélisations d'une PEMFC

La Figure 41 présente les différentes approches de modélisation d'une PEMFC, plus particulièrement pour le démarrage à froid. Les types de modélisation peuvent être classés en trois grandes catégories. La première catégorie est la modélisation physique ou analytique, consistant à la mise en équation des phénomènes physiques avec des simplifications hypothétiques plus ou moins importantes. La seconde catégorie est la modélisation numérique, consistant à représenter l'objet physique par un maillage, dont chaque maille est constituée des équations régissant les phénomènes physiques dans cette dernière. La précision de ce type de modélisation est donc dépendante de la finesse du maillage. Enfin la dernière catégorie correspond aux modèles de type boîte noire, comprenant des relations mathématiques entre les entrées et les sorties, mais ne tenant pas compte des phénomènes physiques. Parmi cette dernière catégorie, on trouve les réseaux de neurones artificiels. Dans notre approche, comme nous disposons de bases de données créées expérimentalement, nous verrons que cette dernière approche présente de nombreux avantages pour modéliser la phase de démarrage à froid. En effet, comme nous le verrons dans ce chapitre, les deux premiers types de modélisation requièrent de nombreuses simplifications hypothétiques limitant leur précision. Ces deux approches peuvent toutefois être complémentaires. En effet, un modèle numérique assez fin permet la validation de l'approche analytique quant à la validité de la mise en équations des différents phénomènes physiques.

2.1.1 Modèles analytiques

Les modèles analytiques décrivant la phase de démarrage à froid sont composés de trois éléments majeurs [35]. L'équilibre de l'eau, composé des équations qui régissent la formation d'eau, de vapeur et de glace. La balance énergétique, dont les équations régissent les sources de chaleur ainsi que les échanges avec l'environnement. Et enfin, la prédiction des performances est effectuée, dans la plupart de ces modèles, en se basant sur le modèle de Buttler-Volmer. Ces modèles sont principalement développés et appliqués sur des piles à combustible monocellule [160]–[162].

2.1.1.1 Equilibre de l'eau

L'eau créée au niveau des couches de catalyse cathodique peut emprunter deux chemins : elle peut être absorbée par la membrane ou s'évaporer et être acheminée hors de la pile à combustible par l'intermédiaire du flux de gaz (voir Figure 42). L'excès d'eau accumulé au niveau des couches de catalyse pourra quant à lui se solidifier sous température négative. L'eau sous forme liquide ou de vapeur va ensuite transiter dans les couches de diffusion des gaz et dans les canaux de diffusion des gaz. Elle peut également entraîner une formation de glace dans ces composants.

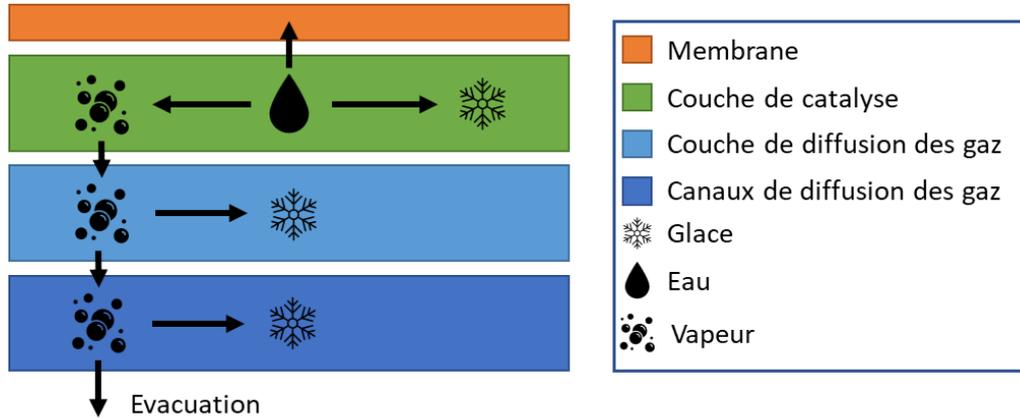


Figure 42-Diagramme de l'eau lors de la phase de démarrage à froid

La balance de l'eau peut alors être décrite par l'équation (6).

$$n_{acc}^{H_2O} = n_{CL}^{H_2O} - n_{mem}^{H_2O} - n_{GDL}^{H_2O} \quad (6)$$

Avec :

- $n_{acc}^{H_2O}$: taux de production d'eau totale (mol/s).
- $n_{CL}^{H_2O}$: taux de production d'eau dans les couches de catalyse (mol/s).
- $n_{mem}^{H_2O}$: Eau migrant dans la membrane (mol/s).
- $n_{GDL}^{H_2O}$: Eau migrant dans les couches et canaux de diffusion des gaz (mol/s).

La formation de glace dans les couches de catalyse est décrite par l'équation (7).

$$\int_0^{t_0} n_{acc}^{H_2O} dt = \frac{\rho_{dry}(\lambda_{sat} - \lambda_0)}{EW} \varepsilon_e \delta_{CL} A \quad (7)$$

Avec :

- ρ_{dry} : Densité de la membrane sèche (kg/m³).
- λ_{sat} : Contenu d'eau dans la membrane (saturée).
- λ_0 : Contenu d'eau dans la membrane (initial).
- EW : Poids équivalent de la membrane (kg/kmol).
- ε_e : Fraction volumique de la membrane.
- δ_{CL} : Epaisseur des couches de catalyse (m).
- A : Surface active (m²).

Ensuite, la fraction de glace totale est définie par l'équation (8).

$$s = s_0 + \int_t^{t_0} \frac{n_{acc}^{H_2O} v_{ice}}{\varepsilon_{CL} \delta_{CL} A} dt = s_0 + \int_t^{t_0} \frac{(n_{CL}^{H_2O} - n_{mem}^{H_2O} - n_{GDL}^{H_2O}) v_{ice}}{\varepsilon_{CL} \delta_{CL} A} dt \quad (8)$$

Avec :

- s_0 : Fraction de glace initiale dans la PEMFC.
- v_{ice} : Volume molaire de glace (m³/mol).
- ε_{CL} : Porosité des couches de catalyse.

Ces modèles analytiques se basent sur les hypothèses suivantes :

- Le système est bouclé.
- Les gaz sont idéaux.
- Les matériaux sont isotropiques et homogènes.
- La vapeur d'eau saturée se transforme instantanément en glace.
- Pas de formation de glace dans les GDL et dans les canaux de diffusion des gaz.
- Le flux de gaz sortant est saturé en vapeur.

Les modèles analytiques requièrent donc la connaissance précise des conditions initiales telle que la quantité d'eau initiale de la membrane [120], ce qui, dans notre cas, n'est expérimentalement pas mesurable. En effet, l'estimation de la quantité d'eau dans la membrane nécessite la mesure de la résistance haute fréquence de la PEMFC [88]. Dès lors, il ne serait pas possible d'effectuer la validation de ce type de modèle. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, ces paramètres sont prépondérants quant aux performances de la PEMFC lors de la phase de démarrage à froid [88].

De plus, le fait de ne pas prendre en compte la formation de glace dans les GDL et dans les canaux de gaz limite l'intérêt de ce type de modèle. En effet, comme évoqué au chapitre précédent, des expérimentations ont démontré que la solidification de l'eau dans ces composants peut être une source d'échec de démarrage. Nous constaterons ce phénomène dans les expérimentations présentées dans le chapitre suivant. Ces modèles ne prennent pas non plus en compte l'eau en état de surfusion [163] (eau à température négative sous forme liquide). De plus, l'hypothèse de l'homogénéité des matériaux ne permet pas de prendre en compte les aléas de fabrication et les dégradations hétérogènes des composants.

2.1.1.2 Balance de l'énergie

Comme illustrée sur la Figure 43, la balance énergétique du système comprend l'énergie apportée au système à laquelle on soustrait l'énergie échangée avec son environnement.

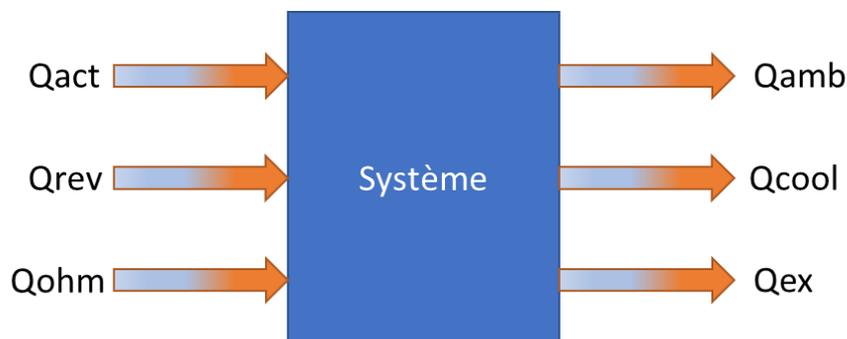


Figure 43-Diagramme de la balance énergétique lors de la phase de démarrage à froid

Avec :

- Q_{act} : Chaleur générée par les pertes par activation.

- Q_{rev} : Chaleur générée par les pertes réversibles.
- Q_{ohm} : Chaleur générée par les pertes ohmiques.
- Q_{amb} : Chaleur échangée avec l'environnement extérieur.
- Q_{cool} : Chaleur échangée avec le fluide caloporteur.
- Q_{ex} : Chaleur échangée avec les gaz.

La balance énergétique globale peut être exprimée par l'équation (9).

$$m_{therm} \cdot \frac{dT}{dt} = Q_{gen} + Q_{loss} \quad (9)$$

Avec :

- m_{therm} : Masse thermique (kg).
- T : Température (K).
- Q_{gen} : Chaleur générée (W).
- Q_{loss} : Chaleur perdue (W).

La chaleur totale générée est définie par l'équation (10).

$$Q_{gen} = (U_0 + \frac{h_{pc}}{2F} - T \frac{\partial U_0}{\partial T} IA - U_{cell} IA) \quad (10)$$

Avec :

- U_0 : Potentiel en circuit ouvert (V).
- h_{pc} : Chaleur latente du changement de phase (J/kg).
- F : Constante de Faraday (96 487 C/mol).
- I : Densité de courant (A/cm²).
- U_{cell} : Tension cellule (V).

Enfin, les pertes sont définies par l'équation (11).

$$Q_{loss} = (mC_p)_{outlet} T - (mC_p)_{inlet} T_0 + h_0 A (T - T_0) \quad (11)$$

Avec :

- m : Masse (kg).
- C_p : Capacité thermique (J/kg.K).
- $outlet$: sortie.
- $inlet$: entrée.
- T_0 : Température initiale (K).
- h_0 : Coefficient de transfert thermique (W/m².K).

Les hypothèses posées sont les suivantes :

- La température est uniforme dans l'ensemble du système.
- La chaleur latente de l'absorption de l'eau par la membrane est négligée.

L'hypothèse que l'évolution de température est homogène au sein de la pile à combustible n'est pas représentative de la réalité des distributions de températures au cours du démarrage à froid [164]. En effet, la masse thermique des différents composants n'est pas identique et la réaction exothermique

a principalement lieu au niveau de la MEA [165]. Cela implique une température plus importante de la MEA comparée aux canaux de diffusion des gaz. De plus, les densités de courant ne sont pas homogènes sur la surface active [51], [166], impliquant une création d'eau et une formation de glace hétérogène sur la surface active.

2.1.1.3 Prédiction des performances

La prédiction des performances est ensuite réalisée à l'aide des équations de Butler-Volmer, comme illustré sur la Figure 44.

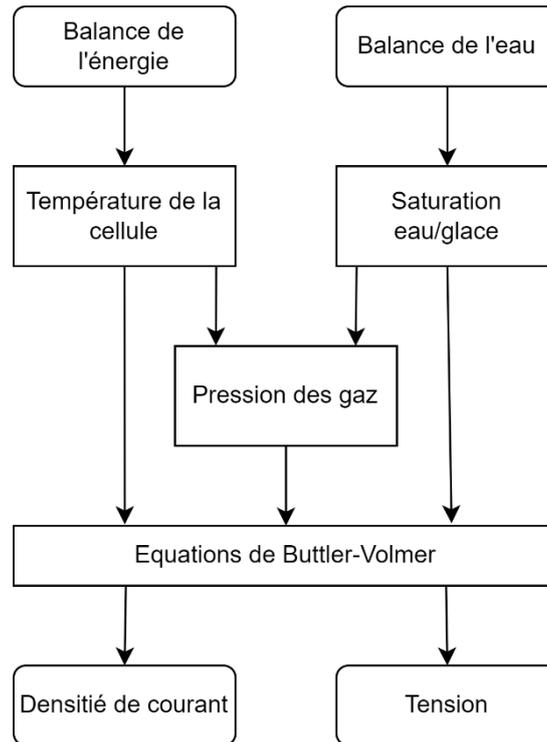


Figure 44-Prédiction des performances avec un modèle analytique

Le potentiel délivré par la pile à combustible s'écrit selon l'équation (12).

$$V_{out} = V_{nernst} + V_{act} + V_{conc} + V_{ohmic} \quad (12)$$

Avec :

- V_{nernst} : Potentiel de Nernst (V).
- V_{act} : Pertes par activation (V).
- V_{conc} : Pertes par concentration (V).
- V_{ohmic} : Pertes ohmiques (V).

Le potentiel en circuit ouvert est défini par l'équation (13).

$$V_{nernst} = 1,23 - 0,9 \cdot 10^{-3}(T - T_0) + \frac{RT_0}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}}{p_{H_2O}} \right) \quad (13)$$

Avec :

- R : Constante universelle des gaz parfaits ($\approx 8,314$ J/mol.K).
- p_{H_2} : Pression hydrogène (Pa).
- p_{O_2} : Pression air (Pa).
- p_{H_2O} : Pression de l'eau (Pa).

Les pertes par activation sont décrites par l'équation (14).

$$V_{act} = -b \cdot \ln \left(\frac{I}{(1 - s_{ice} - s_{lq})^{0.5} j^h} \right) \quad (14)$$

Avec :

- s_{ice} : Fraction volumique d'eau solide (glace).
- s_{lq} : Fraction volumique d'eau liquide.
- j^h : Densité de courant d'échange (A/cm²).
- b : Rapport entre la température et la constante de Faraday.

Les pertes par concentration sont décrites par l'équation (15).

$$V_{conc} = b \cdot \ln \left(1 - \frac{I}{j_D} \right) \quad (15)$$

Avec :

- j_D : Vitesse de réaction de diffusion (A/m³).

Enfin, les pertes ohmiques sont décrites par l'équation (16).

$$V_{ohmic} = - \left[(ASR_{BP} + ASR_{GDL} + ASR_{mem})I + \frac{ASR_{CL}I}{3} \right] \quad (16)$$

Les hypothèses posées sont les suivantes :

- La glace entrave le transport des gaz et réduit la surface active des sites catalytiques de manière uniforme, entraînant une chute de tension proportionnelle (voir équation (14)).
- On assume une relation linéaire entre la surface de la glace sur les couches de catalyse et le volume de la fraction de glace totale.
- On néglige la résistance électrique entre les couches de catalyse, les couches de diffusion des gaz et des plaques bipolaires.
- L'état de surfusion de l'eau n'est pas considéré.

Les hypothèses ci-dessus assument donc une relation linéaire entre la fraction de glace et la réduction de la surface active, or il est montré dans le chapitre précédent que la glace peut également se former dans les couches microporeuses et dans les canaux de diffusion des gaz. De plus, les différentes résistances électriques entre les composants d'une pile à combustible sont dépendantes de la pression exercée entre les différents composants [167], [168]. La faible température des matériaux entraîne un phénomène de contraction de la matière, influençant la pression entre les composants et donc la résistance électrique entre ces derniers.

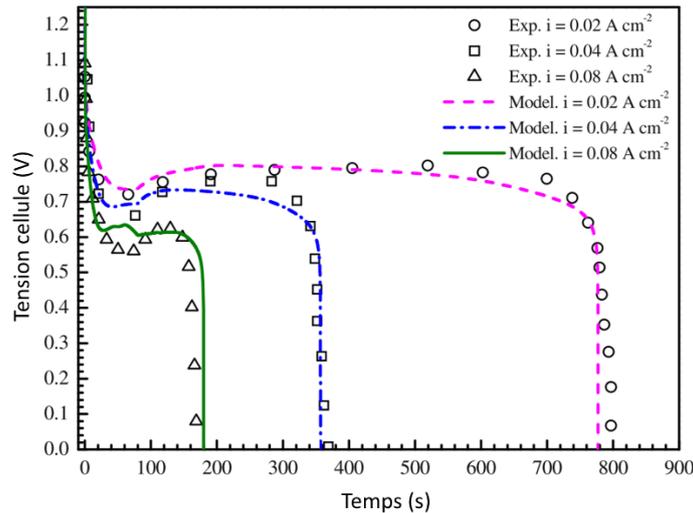


Figure 45-Performance d'un modèle analytique de démarrage à froid sur une PEMFC monocellule de très faible surface active [120]

La Figure 45 présente la comparaison entre les performances du modèle analytique présenté dans [120] et une étude expérimentale réalisée sur une PEMFC monocellule de très faible surface active. On observe que le modèle prédit de manière assez précise les performances de la PEMFC lors de la phase de démarrage à froid ainsi que la durée avant l'échec de ce dernier. Cependant, ce modèle a été paramétré en fonction de conditions initiales connues de la PEMFC et sur une PEMFC monocellule de très faible surface active, non représentative d'un empilement comprenant plusieurs cellules de grande surface active utilisé dans les applications de transport.

Les modèles analytiques permettent donc de comprendre les phénomènes régissant le démarrage à froid des piles à combustible. Ils permettent également d'étudier les dépendances paramétriques, les rendant très utiles dans l'élaboration de stratégies de démarrage à froid.

Cependant, les hypothèses posées rendent compliquée une modélisation fine et quantitativement représentative des phénomènes régissant le démarrage à froid, car elles négligent des phénomènes physiques exerçant une influence significative. Surtout, ce type de modélisation, présenté dans la littérature, décrit principalement des modèles monocellule. Les interactions thermiques entre les différentes cellules ne sont donc pas prises en compte dans ce type de modèle, or nous avons vu que le nombre de cellules a un impact significatif sur les performances de démarrage à froid. L'influence du circuit de refroidissement n'est généralement pas prise en compte.

Les conditions initiales, telles que le taux d'hydratation de la membrane, vont également exercer une grande influence sur les performances de démarrage à froid. Dans l'optique d'effectuer une validation expérimentale de ce type de modèle, il est nécessaire de pouvoir effectuer une mesure précise ou une estimation de ces paramètres, or cela est rendu techniquement difficile (surtout dans une application embarquée). Par exemple, la mesure du taux d'hydratation de la membrane ne peut être effectuée que de manière indirecte comme présentée dans le chapitre précédent.

2.1.2 Modèles numériques

Les modèles numériques trouvent leur utilité dans la quantification fine des phénomènes régissant le démarrage à froid des piles à combustible [169]. Ce type de modèle est résolu à l'aide d'un logiciel de mécanique des fluides numérique (Computational Fluid Dynamics, CFD) [170], [171]. Le schéma utilisé

pour la discrétisation de ce type de modèle est basé sur la méthode des volumes finis (Finite Volume Method, FVM) ou sur la méthode des éléments finis (Finite Element Method, FEM) [172].

Concernant les gaz, la résolution des équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et des espèces en phase gazeuse est réalisée dans ce type de modèle. Les hypothèses posées concernant les équations régissant les gaz sont :

- Les équations sont résolues dans les couches de catalyse, dans les couches microporeuses et dans les canaux de diffusion des gaz.
- Les gaz sont incompressibles et idéaux.
- Les matériaux ont des propriétés isotropiques et homogènes.
- Le flux des gaz est laminaire.

La résolution des équations de conservation de l'eau est effectuée selon l'état physique de l'eau. Plusieurs hypothèses sont posées. La première suppose un passage instantané de l'eau de l'état gazeux à l'état solide (désublimation ou sublimation inversée). La deuxième suppose que l'eau de la membrane se transforme en glace ou en vapeur dépendamment de l'humidité du gaz. La troisième hypothèse suppose que l'eau dans un état de surfusion (eau à température négative sous forme liquide) est l'état intermédiaire entre l'eau de la membrane et la glace. Les deux premières hypothèses sont communément admises dans les modèles de démarrage à froid, mais l'eau en état de surfusion lors de cette phase n'a été observée expérimentalement qu'au cours des deux dernières décennies [173][174] et les mécanismes la régissant ne font pas encore consensus. La modélisation de la transition de l'eau en état de surfusion à l'état solide est réalisée par l'intermédiaire d'algorithmes statistiques en appliquant une probabilité de solidification [163].

Pour les équations de conservation des charges, l'hypothèse est que l'eau présente sous forme de glace dans la membrane ne participe pas au transport des ions. Les équations de conservation de l'énergie traitent quant à elle de la conduction et de la convection de la chaleur dans les différents composants. L'hypothèse est que les différentes phases sont en équilibre thermodynamique local.

Ces modèles peuvent être résolus selon 1, 2 ou 3 dimensions. Le choix du nombre de dimensions dépend de la complexité souhaitée et des phénomènes que l'on désire observer.

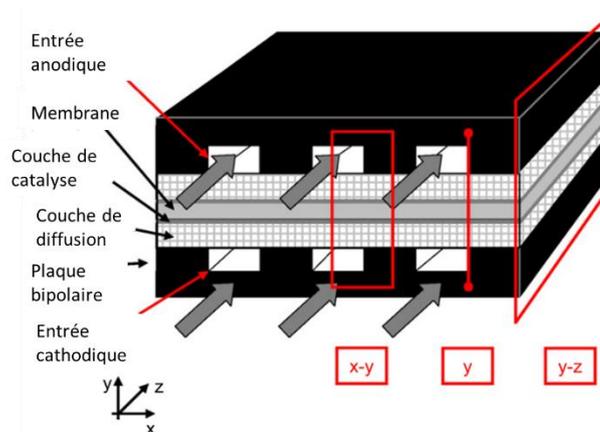


Figure 46-Schéma illustrant les différents domaines de résolution pour les modèles numériques (1D : y, 2D : x-y ou y-z, 3D : x-y-z) [169]

Les modèles 1D sont les plus simples et les premiers à avoir été utilisés lors du début de la modélisation des piles à combustible [175], [176]. Ces modèles sont résolus selon la direction y (voir Figure 46). Ils permettent une analyse des flux, des concentrations, des températures et des potentiels électriques

dans des conditions limites données. Ces modèles sont particulièrement utiles pour la modélisation des couches de catalyse. Pour le démarrage à froid, ces modèles permettent de prédire la distribution de température des différentes couches de l'empilement [49], [134].

Les modèles 2D sont considérés comme une amélioration des modèles 1D [177], [178]. En effet, ils permettent d'observer de façon plus réaliste certains phénomènes du fait de la prise en compte des variations spatiales. Ces modèles peuvent être résolus selon l'axe x-y pour visualiser les phénomènes se produisant sur l'ensemble de l'empilement ou selon la direction y-z pour observer les variations selon l'axe des canaux. La résolution de ces modèles selon l'axe x-y permet l'analyse des flux, des transferts de chaleur et de masses et des concentrations des différentes espèces. Selon l'axe y-z, ils permettent d'analyser les quantités (concentrations de gaz, répartition de température) le long des canaux. Les modèles 1D et 2D peuvent utiliser les mêmes équations de conservation que les modèles 3D. Ils fournissent donc de nombreuses informations, et ce, avec une bonne précision si les conditions initiales sont bien choisies. Dans le cadre du démarrage à froid, ces modèles sont utilisés pour la compréhension du changement d'état de l'eau, notamment dans les canaux de gaz et permettent l'optimisation des conditions opératoires [172], [179].

Les modèles 3D sont quant à eux résolus dans toutes les directions, soit selon les axes x-y-z [180], [181]. Ils sont les mieux adaptés lorsqu'on s'intéresse au comportement global de la pile à combustible. Ils sont donc une combinaison de l'étude des deux domaines possibles des modèles 2D. Ils permettent l'étude de la distribution des densités de courant et de la répartition de la température. Ils sont très utiles pour étudier différentes architectures des canaux de gaz. En effet, ils permettent d'étudier l'influence de l'eau sous ses différentes formes dans les canaux (vapeur, liquide ou solide dans le cas du démarrage à froid). Il est également possible de prendre en compte l'eau dans un état de surfusion par l'utilisation d'un facteur de probabilité de solidification de cette dernière [163]. Dans le cadre du démarrage à froid, ces modèles offrent la meilleure précision de résolution dans toutes les directions [182].

La Figure 47 présente les résultats d'un modèle numérique 3D de démarrage à froid [183]. Ce modèle obtient une déviation sur le calcul des températures du fluide caloporteur de l'ordre de 6% dans des conditions de courant constant. On remarque également que les phases transitoires de la tension sont difficilement modélisées.

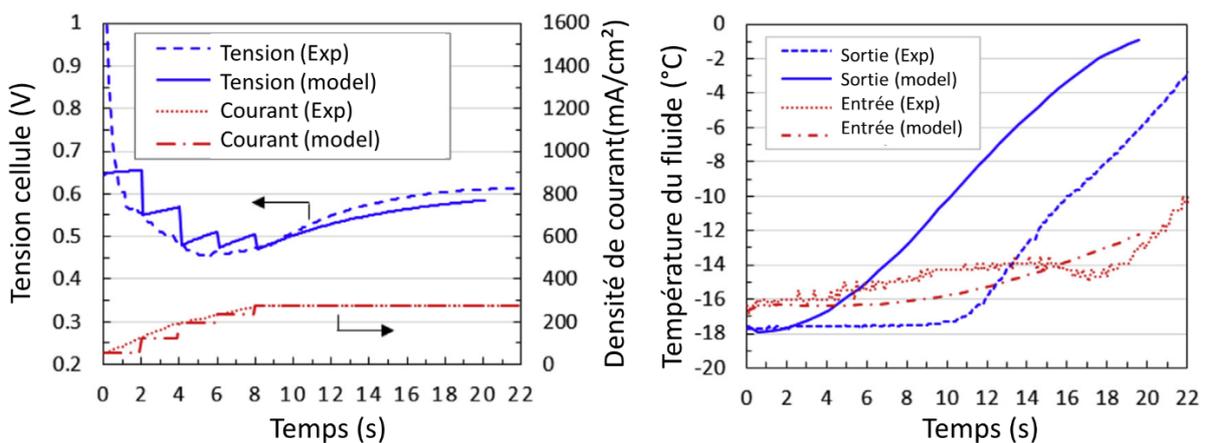


Figure 47-Validation expérimentale d'un modèle numérique multiphysique de démarrage à froid résolu dans les 3 dimensions [183] : Tension cellule et courant (à gauche), Température du fluide caloporteur entrée/sortie (à droite)

Les modèles numériques permettent donc une modélisation efficace du démarrage à froid des piles à combustible. Cependant, comme pour les modèles analytiques, les hypothèses posées ne permettent pas de prendre en compte toutes les interactions se produisant dans le cadre du démarrage à froid, pouvant entraîner une erreur importante par rapport aux données de validation.

De plus, afin de réaliser un maillage représentatif, il est nécessaire de connaître avec précision la géométrie et la composition des composants, cela réduit donc l'intérêt de ce type de modélisation dans un cadre générique. Il est également à noter que la mesure des paramètres telles que la porosité des matériaux et les résistances de contact entre ces derniers sont difficilement mesurables avec précision [184]. Comme nous le présenterons dans le chapitre suivant, nous disposons d'une base de données expérimentales. Cela nous permet de considérer une troisième approche qui est la modélisation de type boîte noire. La modélisation de type boîte noire permet de s'affranchir des inconvénients des modèles numériques et analytiques, à condition de disposer de suffisamment de données représentatives et est présentée dans la section suivante.

2.2 Modèles de type boîte noire

Les modélisations analytiques et numériques se basent sur de nombreuses hypothèses pour estimer les performances lors du démarrage à froid. La modélisation de type boîte noire [185] d'un système est une méthode ne nécessitant pas de connaissances préalables des relations en jeu dans le système. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, tous les phénomènes physiques régissant le démarrage à froid ne sont pas complètement maîtrisés et leur mise en équation requiert d'importantes simplifications. La modélisation boîte noire consiste à reproduire les relations entre les entrées et les sorties par des relations mathématiques. Contrairement aux modélisations analytiques et numériques, ces relations mathématiques n'ont pas de sens physique.

Afin d'obtenir les bonnes relations entre les entrées et les sorties du système, ce type de modèle devra être entraîné avec des données (entrées/sorties) représentatives du système à modéliser. Ce type d'approche permet donc d'effectuer une modélisation réaliste du système en se passant du calcul, de la mesure ou de l'estimation des différentes variables le régissant. Cette méthode permet également de s'affranchir des hypothèses posées dans les types de modélisation présentés précédemment.

Différents types d'algorithmes peuvent être utilisés pour réaliser ce type de modèle dans le contexte des piles à combustible [186] pour effectuer l'estimation de différents paramètres. Ces modèles utilisent des algorithmes pour réaliser les relations attendues des sorties par rapport aux entrées. Ces algorithmes sont entraînés avec des données du système. Un type de modèle boîte noire pour les piles à combustible a grandement été utilisé [187] ces deux dernières décennies ; il s'agit d'utiliser un réseau de neurones artificiels comme algorithme du modèle. Ce type d'approche appliquée aux piles à combustible a été utilisé principalement pour estimer les performances futures en fonction du taux de dégradation [188]. A notre connaissance, cette approche n'a pas été utilisée dans le cadre de la prédiction des performances de démarrage à froid, principalement car elle nécessite une quantité de données expérimentales couvrant la plage de fonctionnement à modéliser de façon exhaustive.

Ces modèles permettent d'obtenir de bons résultats et de présenter une grande flexibilité si l'architecture de ce dernier est choisie de manière adaptée. Ce type de modèle peut également présenter la qualité de ne nécessiter qu'une faible puissance de calcul. Dans le cadre de notre application, cela permettrait de l'embarquer sur un système dans une application transport [189]–[193] où la puissance de calcul est intrinsèquement limitée. L'intérêt serait alors de réentraîner le modèle à intervalles réguliers afin de prendre en compte l'impact du vieillissement sur l'évolution des performances de la pile à combustible. L'impact du vieillissement exerçant une influence non négligeable sur les performances de démarrage à froid [194]. De plus, les dégradations étant

hétérogènes, l'ajout d'un simple coefficient de dégradation linéaire ne serait pas représentatif de l'impact réel des démarrages à froid sur les performances de la PEMFC ; un modèle entraîné à intervalles réguliers permettrait donc de prendre en compte de manière réaliste les dégradations.

Une modélisation de type boîte noire par réseau de neurones semble donc être une bonne alternative aux modèles analytiques ou numériques pour notre application. A notre connaissance, la littérature ne présente pas d'auteur utilisant cette méthode pour la prédiction de la durée de démarrage.

Afin d'alimenter ce type de modèle, une base de données, présentée dans le prochain chapitre, est produite. L'objectif est ici de prédire la durée de la phase de démarrage à froid (durée pour que la masse thermique de la PEMFC atteigne une température positive) en fonction des conditions initiales.

2.2.1 Introduction aux réseaux de neurones

Les réseaux de neurones ont été développés par analogie au fonctionnement du cerveau humain. Ces derniers sont donc en mesure de reproduire la manière dont les informations sont apprises, traitées et stockées par le cerveau.

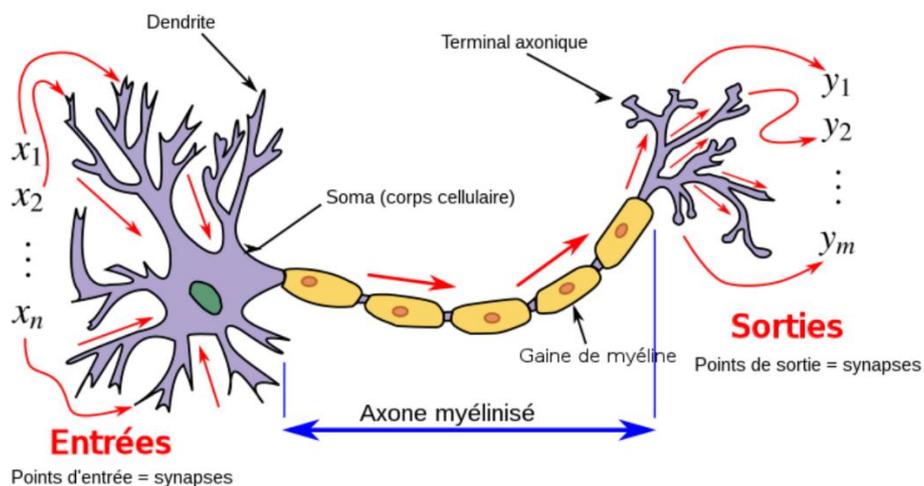


Figure 48-Schéma d'un neurone biologique

Un neurone biologique (voir Figure 48) est composé d'un corps cellulaire sur lequel sont attachées une série de dendrites. Au corps cellulaire est attaché un axone qui transmet l'information émise par la cellule. La terminaison de cet axone est constituée de dendrites. Un réseau de neurones biologique (composant le cerveau humain) est donc composé de milliards de neurones reliés entre eux aléatoirement par l'intermédiaire de leur dendrite. Ces connexions sont appelées synapses. Lors de l'échange d'information entre deux neurones, cette dernière peut être plus ou moins pondérée par l'intermédiaire des synapses. C'est par la modification de ces poids synaptiques liés à l'information que l'apprentissage se réalise.

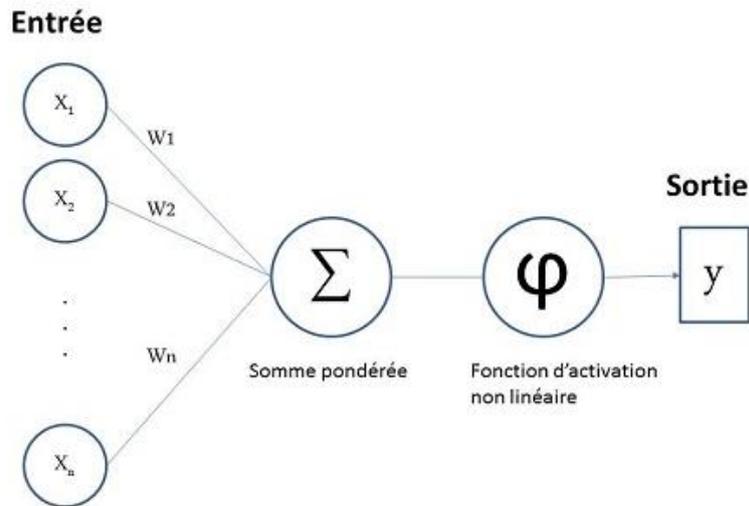


Figure 49-Schéma d'un neurone artificiel (Perceptron)

Par analogie avec un neurone biologique, un neurone artificiel (voir Figure 49) est composé d'entrées et de sorties. Les entrées sont pondérées par un poids numérique faisant analogie au poids synaptique. A la différence du fonctionnement du cerveau humain, les poids d'un neurone artificiel peuvent prendre des valeurs négatives. Une somme des informations de chaque entrée pondérée de leur poids respectif est alors effectuée. Un biais est également ajouté à la somme. Le résultat de cette somme passe alors au travers d'une fonction d'activation. Cette fonction d'activation peut par exemple être un échelon ou une sigmoïde. De nombreuses fonctions existent et le choix de l'une d'entre elles dépend du type d'application [195]. Une analogie entre un neurone biologique et un neurone artificiel est proposée dans le Tableau 7.

Tableau 7-Analyse entre un neurone biologique et un neurone artificiel [196]

Neurone biologique	Neurone artificiel
Synapses	Poids des connexions
Axones	Signal de sortie
Dendrites	Signal d'entrée
Noyau	Fonction d'activation

La valeur de la sortie du neurone artificiel est calculée par la formule (17).

$$y = \varphi\left(\sum w_n x_i + b\right) \quad (17)$$

Avec :

- φ : Fonction d'activation.
- w_n : Poids synaptiques.
- x_i : Entrées du neurone.
- b : Biais.

Un réseau de neurones est donc composé d'une multitude de neurones agencés en couches comme illustré sur la Figure 50.

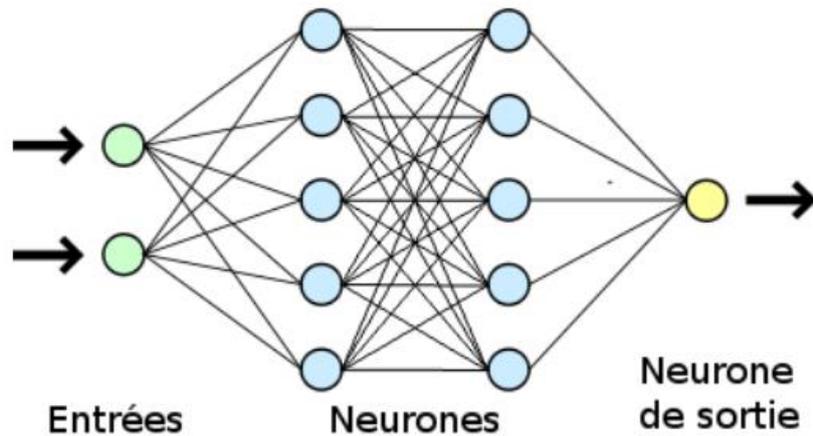


Figure 50-Illustration d'un réseau de neurones simple

Les neurones schématisés en vert constituent la couche d'entrée. Les neurones en bleu constituent la ou les couches cachées. Enfin le neurone schématisé en jaune représente la sortie de ce réseau (qui peut être multiple). La structure d'un réseau de neurones est définie par :

- Le nombre de neurones constituant la couche d'entrée.
- Le nombre de couches cachées.
- Le nombre de neurones constituant les couches cachées.
- Le nombre de neurones de sortie.

Lors de la phase d'apprentissage d'un réseau de neurones, les valeurs à optimiser sont donc les poids de chaque entrée et le biais de chaque neurone. Le nombre de neurones composant la couche d'entrée dépend du nombre de variables à prendre en compte pour la modélisation d'un système donné et de la complexité des relations liant ces dernières. De la même façon, le nombre de neurones en sortie du réseau dépend du nombre de variables que ce dernier doit prédire. Le nombre de couches cachées ainsi que le nombre de neurones les composant sont des paramètres à optimiser lors de la création de la structure du réseau de neurones. Un compromis temps de calcul/précision est donc à définir. Une méthode d'essai/erreur est utilisée lors de cette phase pour optimiser la structure du réseau de neurones.

Ce type d'approche de modélisation peut être utilisé dans de nombreux domaines composant la discipline du « machine learning ». On peut citer les exemples d'application suivants [197]:

- Traitement d'image (classification, reconnaissance de forme, ...).
- Traitement du signal (classification, reconnaissance de la parole, filtrage, ...).
- Traduction linguistique, générateur de texte, ...
- Contrôle (diagnostique, commande de processus, ...).
- Optimisation.
- Approximation d'une fonction inconnue ou complexe.
- Modélisation de type boîte noire ou hybride.

2.2.2 Choix de l'architecture réseau de neurones

Plusieurs architectures de réseau de neurones sont présentées dans la littérature. Parmi celles-ci, quatre grands types se distinguent. Ces différentes architectures sont illustrées par la Figure 51.

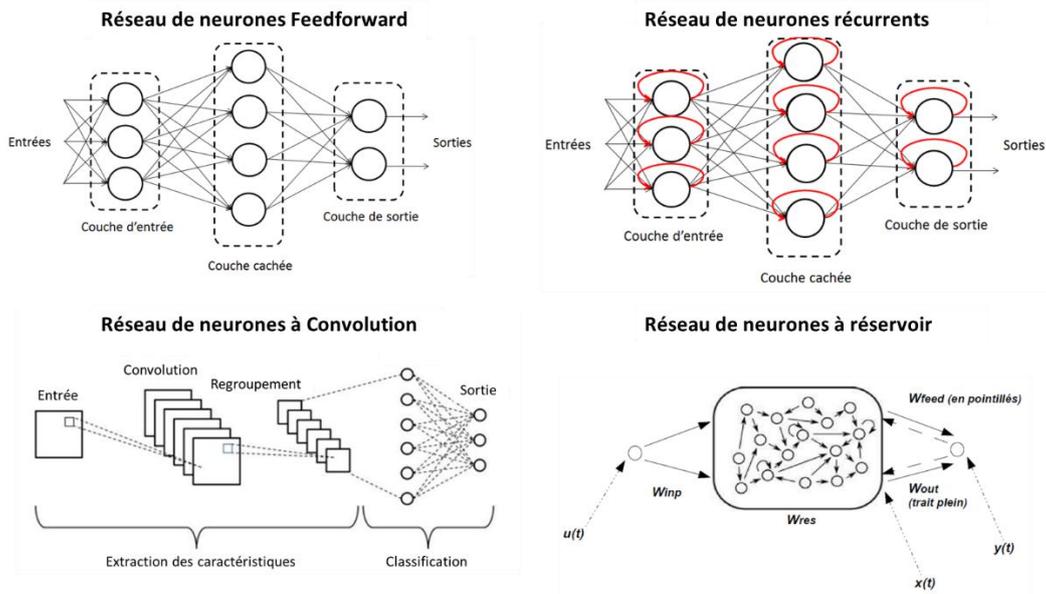


Figure 51-Illustration des architectures de réseaux de neurones [198]

Le premier est l'architecture « Feedforward » [199]. Ce type de réseau permet de résoudre des problèmes non linéaires complexes en les décomposant en une multitude (selon le nombre de neurones et de couches) de problèmes linéaires simples. Cependant, l'information ne transitant que dans une direction dans ce type de réseau, cela limite sa « mémoire » interne. De ce fait, ils sont mal adaptés au traitement de séries temporelles.

Afin de pallier au problème des réseaux feedforward, les réseaux récurrents ont été développés [200]. A la différence du premier type de réseau, dans les réseaux récurrents, des connexions sont ajoutées entre la couche N et la couche N-1. Ces connexions supplémentaires permettent ainsi de créer un effet « mémoire » en prenant en compte l'information au temps précédent. Ce type de réseau est donc particulièrement adapté pour la prédiction de séries temporelles.

Une autre architecture, appelé réseau de neurones à convolution est également très utilisée [201]. Ce type de réseau est particulièrement efficace pour l'analyse de données sous forme de grille (par exemple une image décomposée en pixels). Ils sont de ce fait très utilisés dans les applications de reconnaissance d'image tels que la reconnaissance faciale, la classification d'image, la reconnaissance de l'environnement dans les véhicules autonomes, etc...

Enfin, il existe une autre architecture appelée réseau de neurones à réservoir [202], [203]. Ce type de réseau est basé sur le principe de récurrence de la deuxième catégorie en utilisant un réservoir de neurones, se rapprochant du principe de fonctionnement d'un cerveau biologique. Leur structure est ainsi faite que l'apprentissage est réalisé uniquement sur les poids reliant le réservoir à la couche de sortie du réseau. Ce type de réseau est très efficace dans la prédiction de séries temporelles et a pour avantage des temps de calcul très courts.

Beaucoup d'autres architectures de réseau de neurones ont été développées au cours des dernières décennies [204], mais sont généralement basées sur les quatre exposées précédemment et ne présentent que des optimisations mineures de ces dernières.

L'objectif de notre modèle est de calculer une durée de démarrage en fonction des paramètres d'entrée. Deux approches seront envisagées pour effectuer cette modélisation. La première consiste à utiliser la durée de démarrage comme sortie du modèle et la seconde à utiliser la réponse en courant

comme sortie du modèle pour ensuite calculer la durée de démarrage. La seconde méthode présente l'avantage de pouvoir anticiper la réponse électrique de la PEMFC lors de cette phase et de pouvoir ainsi adapter la stratégie de contrôle des flux énergétiques du système.

Le choix est fait d'utiliser un réseau de type feedforward. En effet, ce type d'architecture est très efficace pour reproduire le comportement d'un système non linéaire complexe (comme nous l'avons vu précédemment lors de la présentation des modèles analytiques et numériques). Ce type d'architecture présente également l'avantage d'être peu demandeur en termes de puissance de calcul.

2.2.3 Entraînement du réseau de neurones

Une fois la structure générale du réseau de neurones choisie, il convient de sélectionner la méthode par laquelle le réseau va être entraîné. L'apprentissage désigne ici un processus itératif permettant de modifier les poids du réseau de neurones pour que la valeur prise par la sortie de ce dernier corresponde à la valeur cible des données d'entraînement. Cela consiste donc à faire évoluer les poids de façon à minimiser l'erreur entre la prédiction et la valeur cible.

2.2.3.1 Algorithme d'apprentissage

Le principe de l'apprentissage d'un réseau de neurones consiste à lui présenter des données connues (données d'apprentissage) et à modifier les poids des différents neurones le composant afin de minimiser l'erreur entre les données d'apprentissage et la sortie du réseau de neurones. Ce principe est illustré par la Figure 52.

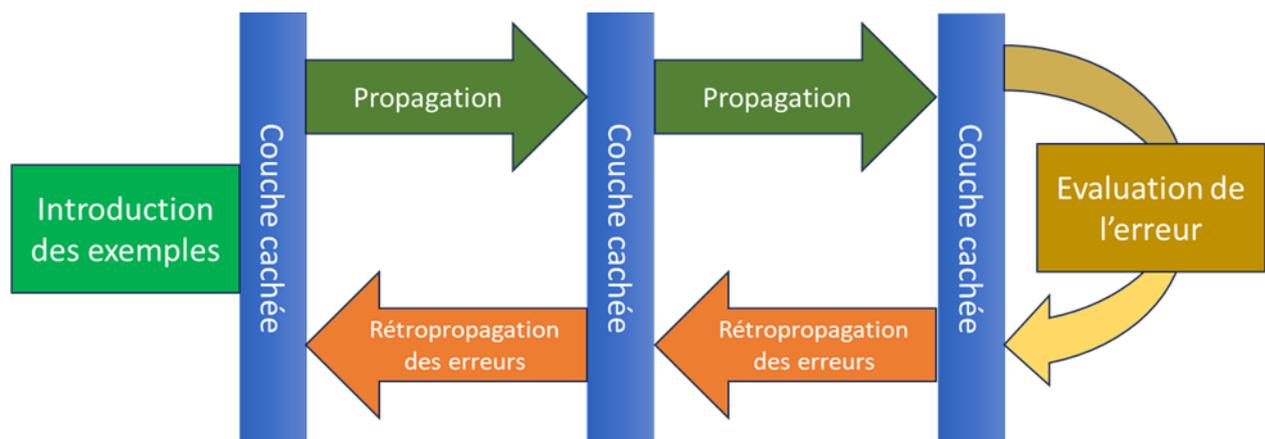


Figure 52-Apprentissage par rétropropagation

La méthode la plus courante utilisée pour réaliser cet apprentissage est appelée algorithme de rétropropagation [205]. La Figure 52 présente le principe de l'algorithme de rétropropagation. Cet algorithme utilise la descente du gradient afin de réaliser l'apprentissage. A chaque itération de l'algorithme d'apprentissage, le signal d'entrée se propage au travers du réseau de neurones de l'entrée vers la sortie. La valeur de la sortie ainsi obtenue est comparée à la valeur désirée et l'erreur entre ces deux valeurs est alors calculée. Ensuite, par rétropropagation, des erreurs intermédiaires, correspondant aux neurones des couches cachées sont alors calculées et les poids des neurones sont modifiés pour minimiser ces erreurs. Après un certain nombre d'itérations, lorsque l'erreur est considérée satisfaisante, les poids sont figés et l'entraînement est terminé.

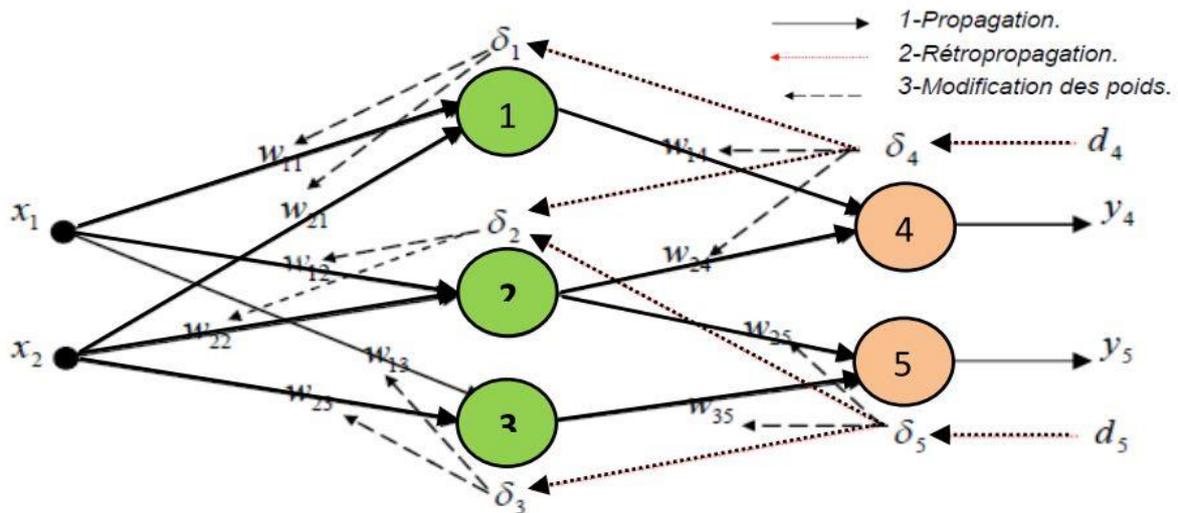


Figure 53-Modification des poids synaptiques par la méthode de rétropropagation

Le calcul des nouveaux poids synaptiques à chaque itération est donné par la formule (18).

$$w_{ij}(t + 1) = w_{ij}(t) + \delta w_{ij} \quad (18)$$

Avec δw_{ij} désignant la valeur à ajouter ou à soustraire à la valeur du poids du neurone pour que la sortie tende vers la valeur désirée.

La Figure 53 présente un exemple avec une couche cachée composée de 3 neurones. Afin de modifier les poids synaptiques reliant les neurones de la couche d'entrée aux neurones de la couche cachée, il faut connaître la valeur des erreurs δ_4 et δ_5 (erreurs entre les sorties désirées d_4 et d_5 et les sorties obtenues y_4 et y_5). Ces erreurs sont alors propagées vers les neurones de la couche cachée puis vers les neurones de la couche d'entrée, d'où le terme de rétropropagation.

2.2.3.2 Optimisation de l'apprentissage

La section précédente a introduit la notion de descente du gradient qui entre dans la catégorie des algorithmes stochastiques. Cette méthode a pour principale caractéristique d'utiliser une vitesse d'apprentissage fixe. La vitesse d'apprentissage définit l'ampleur de la modification des poids à chaque itération de la phase d'apprentissage.

Plus la vitesse d'apprentissage est faible, c'est-à-dire qu'à chaque itération les poids sont modifiés d'une très faible valeur, plus le temps de calcul nécessaire à la phase d'apprentissage est important. Augmenter la vitesse d'apprentissage permet donc de réduire le temps de calcul. Cependant, une vitesse d'apprentissage trop importante peut empêcher le poids d'atteindre la valeur minimisant l'erreur (voir Figure 54). La valeur de la vitesse d'apprentissage peut donc être vue comme un compromis entre le temps de calcul et la précision.

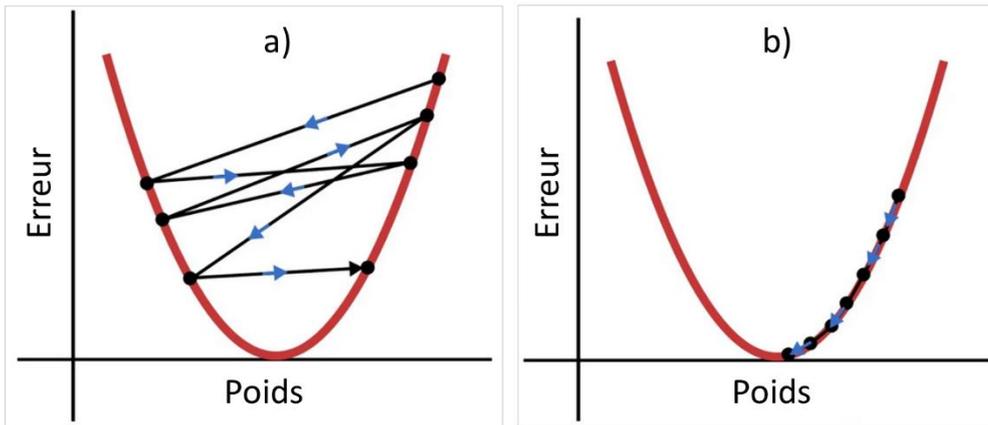


Figure 54-Influence de la vitesse d'apprentissage : a) vitesse trop importante, b) vitesse adaptée

Afin de minimiser l'importance du problème du choix de la vitesse d'apprentissage, des algorithmes utilisant une vitesse d'apprentissage adaptative ont été développés. Le principe de ces algorithmes est de calculer un taux d'apprentissage individuel pour chaque paramètre. Ce type d'algorithme fait aujourd'hui partie des meilleures solutions d'optimisation pour les réseaux de neurones feedforward [206], en raison de l'amélioration de sobriété en termes de ressources de calcul. Un des meilleurs de cette catégorie est l'algorithme d'optimisation Adam [207] (voir Figure 55).

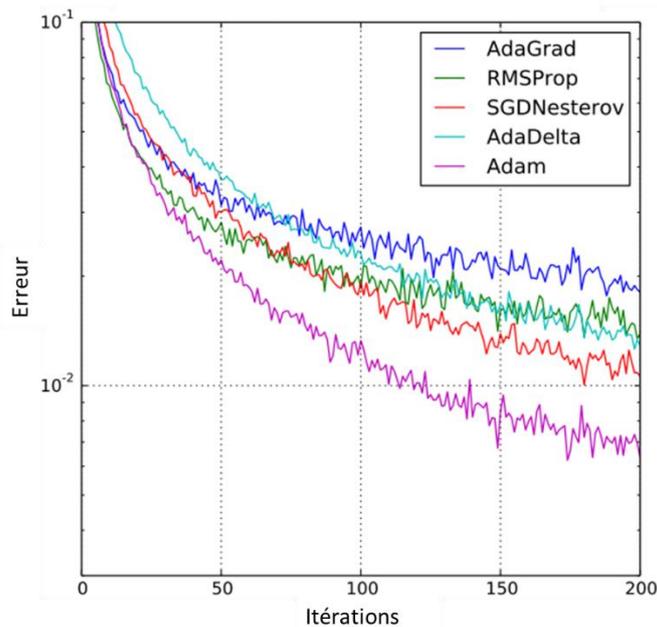


Figure 55-Comparaison de différents algorithmes d'optimisation de l'apprentissage [207]

Comme on peut l'observer sur la Figure 55, ce dernier permet de minimiser l'erreur avec un nombre d'itérations d'entraînement inférieur (donc de temps de calcul) comparé aux autres algorithmes, ce qui en fait le meilleur candidat pour une application embarquée. Cet algorithme d'optimisation est donc choisi pour la création du réseau de neurones présenté dans ce manuscrit pour ses excellentes performances, notamment en termes de temps de calcul.

2.2.3.3 Choix de la fonction d'activation

La fonction d'activation permet « d'activer » ou non le neurone en fonction du résultat de la somme de ses entrées. En l'absence de fonction d'activation, le signal de sortie d'un réseau de neurones se

comporterait comme une simple fonction linéaire, c'est-à-dire un polynôme de degré 1 [195]. L'ajout d'une fonction d'activation non linéaire permet donc au modèle d'apprendre, de représenter et de traiter n'importe quelle donnée et n'importe quelle fonction complexe qui relie les entrées aux sorties. Les fonctions d'activation peuvent être, sans s'y limiter, les suivantes :

- Sigmoide.
- Tangente hyperbolique.
- RELU (Rectified Linear Unit).
- GELU (Gaussian Error Linear Unit).

Les fonctions sigmoïdes et tangentes hyperboliques sont efficaces, mais relativement exigeantes en termes de puissance de calcul requis. Ces deux méthodes souffrent également du problème du « vanishing gradient » [208]. Ce problème désigne le fait que durant la phase d'entraînement, la valeur de la mise à jour des poids synaptiques peut tendre vers zéro, ce qui a pour effet d'empêcher l'apprentissage. La fonction RELU est quant à elle plus efficace en termes de temps de calcul [209]. Elle permet également de pallier le problème de « vanishing gradient », mais peut cependant rencontrer un problème de « dead state » si les valeurs de la somme des entrées des neurones restent bloquées à gauche du zéro. La fonction GELU a donc été développée par Google afin de pallier ces problèmes [210].

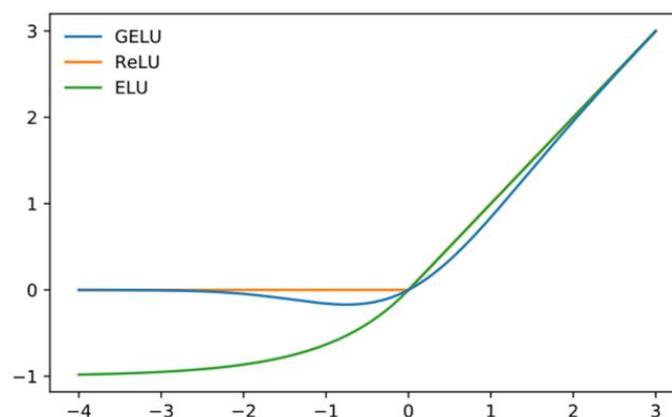


Figure 56- Représentation graphique des fonctions GELU, RELU et ELU [211]

La Figure 56 montre la représentation graphique de la fonction GELU. On constate que cette dernière peut prendre des valeurs légèrement négatives. C'est cette caractéristique qui permet d'éviter le phénomène de dead state contrairement à la fonction RELU. Cette fonction, qui fait partie de l'état de l'art des fonctions d'activation [212], sera utilisée dans les travaux présentés dans ce manuscrit.

2.2.3.4 Choix des entrées/sorties

L'objectif du réseau de neurones est de prédire la durée de démarrage en fonction des conditions initiales.

Il ressort de l'étude des mécanismes de démarrage à froid, présentée dans le premier chapitre, que les paramètres les plus influents sont la température initiale, le potentiel de régulation imposé et la durée de purge. Comme nous l'avons vu précédemment, une modélisation analytique ou numérique requiert de connaître la quantité d'eau initiale dans la membrane, or cette variable n'est expérimentalement pas mesurable dans notre cas. La modélisation par réseau de neurones nous permet quant à elle d'utiliser directement la durée de purge comme entrée du modèle.

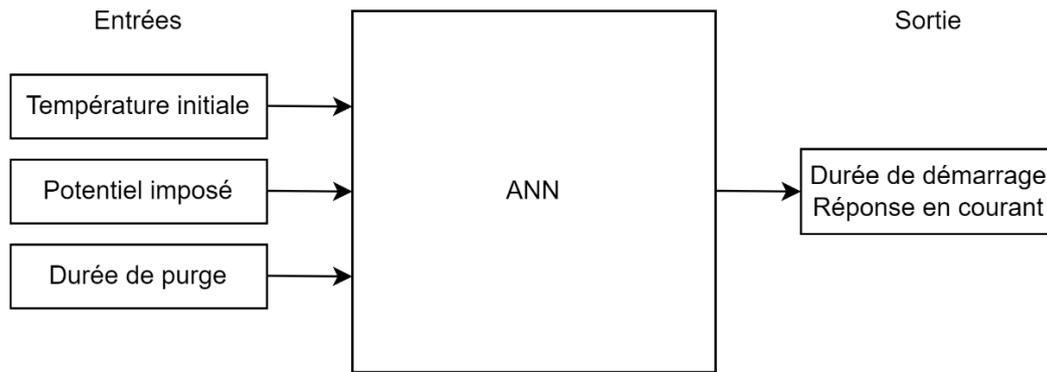


Figure 57-Entrées et sortie du modèle boîte noire

Ces trois paramètres sont donc retenus comme variables d'entrées de notre modèle (voir Figure 57). Afin de constituer une base de données cohérente, la valeur de ces paramètres variera dans le plan d'expérience présenté dans le chapitre suivant.

2.2.3.5 Données d'entraînement et données de validation

L'entraînement d'un réseau de neurones est effectué sur une quantité de données limitée. Son objectif est alors de pouvoir prédire des valeurs qu'il n'a pas encore rencontrées, mais qui sont proches des valeurs d'apprentissage. Ce principe s'appelle la généralisation. Afin que le réseau soit capable d'effectuer cette généralisation, il est important que ce dernier ne soit pas entraîné en surapprentissage [213]. Le surapprentissage désigne un réseau capable de prédire avec une erreur quasi nulle les valeurs avec lesquelles son apprentissage a été effectué, mais qui sera incapable d'effectuer une généralisation.

Afin de mesurer l'état d'apprentissage du réseau de neurones, il est important d'utiliser une partie des données d'entraînement comme base de validation. Ces données de validation ne sont pas utilisées pour réaliser l'apprentissage du réseau de neurones, mais permettent de connaître l'état d'apprentissage du réseau de neurones. Une valeur typique est de conserver 20% des données d'apprentissage pour la validation.

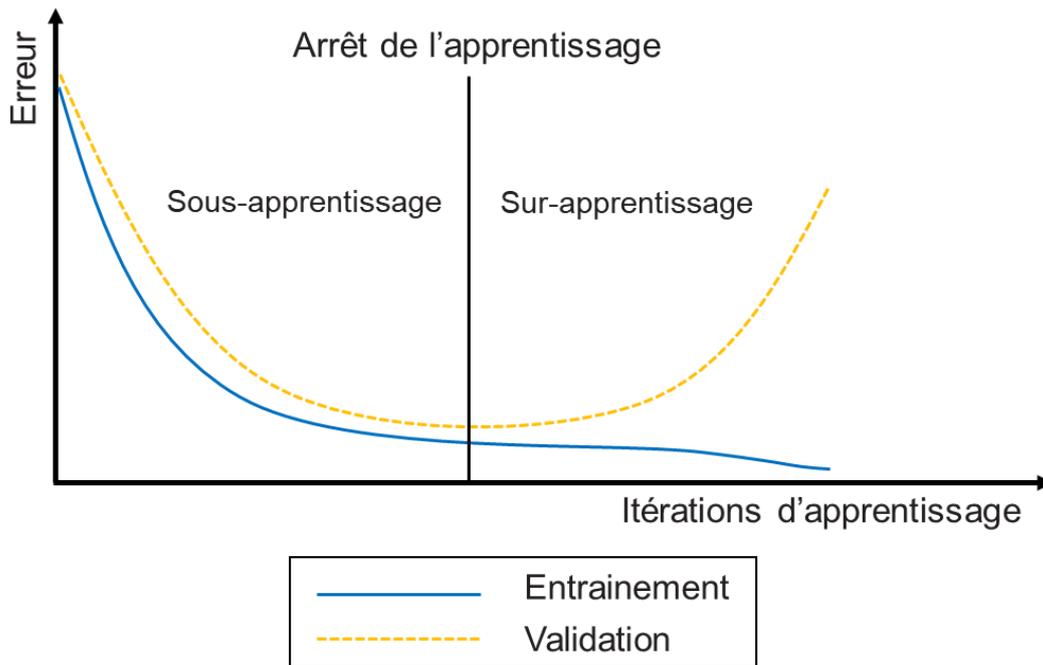


Figure 58-Courbes d'apprentissage typiques d'un réseau de neurones

La Figure 58 présente les courbes d'apprentissage typiques d'un réseau de neurones. La courbe en pointillés représente l'erreur entre la prédiction du réseau de neurones et les valeurs cibles des données utilisées pour l'entraînement en fonction du nombre d'itérations d'apprentissage. La courbe pleine représente l'erreur entre la prédiction du réseau de neurones et les valeurs cibles des données de validation. On peut observer un minimum sur cette dernière courbe. Au-delà de ce point, le réseau entrera en surapprentissage. L'objectif est donc d'arrêter l'entraînement lorsque ce minimum est atteint.

2.2.3.6 Régularisation

En plus de l'utilisation des données de validation pour réaliser un arrêt prématuré de l'entraînement et donc de conserver les facultés de généralisation du réseau de neurones, il convient également d'utiliser une méthode de régularisation [214]. Cette méthode consiste à ajouter un terme à la fonction d'erreur qui a pour objectif de pénaliser la modification des poids. Autrement dit, lors de l'apprentissage, le réseau est empêché de réaliser des modifications de poids trop importantes.

Afin de réaliser cette pénalisation, un terme est ajouté à la fonction d'erreur (δw_{ij} dans l'équation (18)). Plus la valeur de ce terme est importante, plus la modification des poids est pénalisée. L'utilisation d'une valeur de pénalisation trop importante est susceptible de diminuer les performances de ce dernier en provoquant un sous-apprentissage. Afin de déterminer la valeur optimale à assigner à la pénalisation, une méthode d'essai/erreur est nécessaire.

En plus de la pénalisation des poids, il est d'également possible d'avoir recours à la méthode du « dropout » [215]. Cette méthode a pour principal intérêt de prévenir le surapprentissage du réseau de neurones.

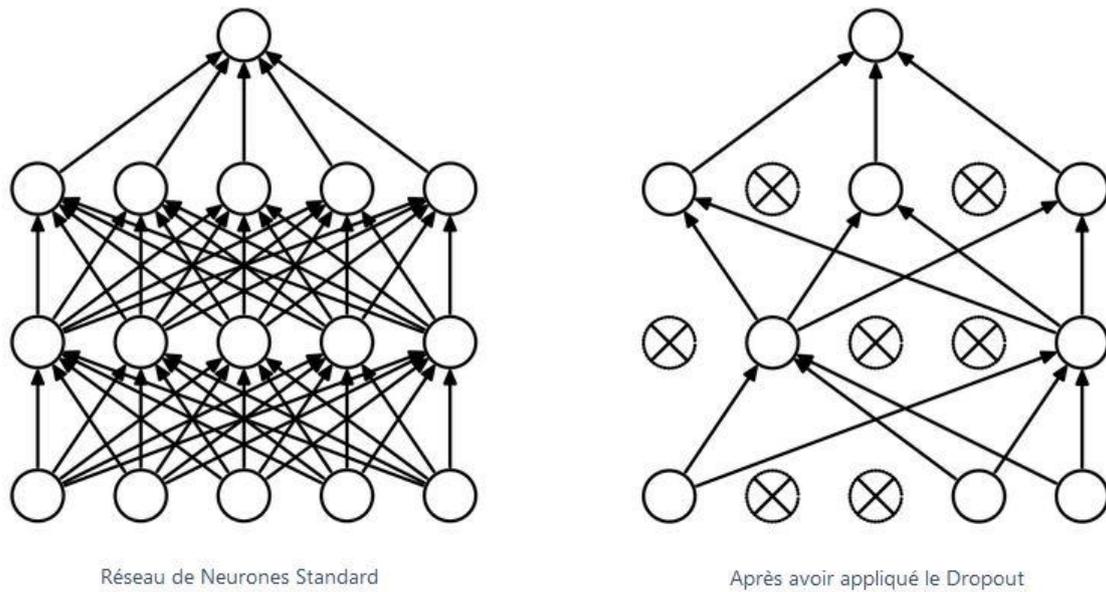


Figure 59-Principe de la méthode de dropout

La méthode du dropout consiste à désactiver temporairement certains neurones ainsi que toutes les connexions qui leur sont liées durant l'apprentissage (voir Figure 59). Le choix des neurones à désactiver est aléatoire et est réalisé selon une certaine probabilité déterminée par l'utilisateur. A chaque itération d'apprentissage, un nombre aléatoire de neurones est donc désactivé. Cela implique qu'entre chaque itération, la structure du réseau de neurones est différente. L'intérêt est de perturber les caractéristiques apprises par le modèle. Ainsi, comme les neurones peuvent être désactivés aléatoirement, l'apprentissage des poids de chaque neurone sera indépendant des poids des connexions de ses voisins lors de la phase de rétropropagation de l'erreur. De la même façon que pour déterminer la valeur de la pénalisation, une méthode d'essais/erreur est nécessaire pour optimiser la valeur de la probabilité de dropout.

2.2.3.7 Augmentation du volume de données d'entraînement

La quantité de données utilisées pour réaliser l'entraînement et la validation du réseau de neurones est contrainte par le nombre d'essais réalisés. Afin de pallier cette limitation, des techniques de « data augmentation » ont été développées pour les cas où le nombre de données d'entraînement est limité. Dans le cas du traitement ou de la classification d'images, cela peut être l'ajout de flou ou d'effectuer une légère rotation de cette dernière par rapport à l'original. Dans notre cas, une approche ayant fait ses preuves est l'ajout de bruit aléatoire aux données [216].

L'ajout de bruit est défini par l'équation (19).

$$\tilde{x} = x + RND(-0,5 ; 0,5).Noise \quad (19)$$

Les données originales, sont modifiées par l'ajout de bruit en utilisant un nombre aléatoire (RND), compris dans l'intervalle -0,5/0,5, multiplié par un niveau de bruit (Noise). Afin de définir le niveau du bruit, des essais répétés dans les mêmes conditions (présentés dans le chapitre suivant) ont été réalisés plusieurs fois. Les différences de valeur obtenues lors de ces essais seront utilisées pour définir le niveau de bruit.

2.2.3.8 *Standardisation des données*

Afin d'améliorer la convergence du réseau de neurones vers un optimum, il est important d'effectuer une mise en forme des données [217]. La principale méthode est la standardisation, elle est nécessaire lorsque l'on utilise des fonctions d'activation non linéaires. Plusieurs méthodes de standardisation ont été développées telle que la méthode consistant à normaliser toutes les données entre 0 et 1 (1 étant la valeur maximale de l'ensemble des données et 0 la valeur minimale, qui servent de référentiels pour modifier les autres valeurs). Le principal intérêt de cette méthode est de limiter les valeurs prises par les poids lors de l'apprentissage. En effet si les valeurs des données d'entraînement sont grandes et très éloignées les unes des autres, cela peut nuire aux performances du réseau de neurones.

2.2.3.9 *Optimisation de la structure du réseau de neurones*

Afin d'optimiser les performances du réseau de neurones avec notre jeu de données, il convient de définir le nombre de couches cachées, ainsi que le nombre de neurones les composant. Il n'existe pas de règle claire pour définir la taille du réseau de neurones, car cette dernière est totalement dépendante du jeu de données à traiter. Une méthode d'essai/erreur est généralement utilisée jusqu'à obtenir le meilleur compromis en termes de temps de calcul et de précision. De plus, ajouter des couches et/ou des neurones ne garantit pas forcément de meilleures performances. En effet, un réseau très complexe peut développer un problème de sensibilité au bruit, diminuant de ce fait sa précision [218].

2.3 Conclusion

L'objectif du modèle présenté dans ce manuscrit est de prédire la durée de la phase de démarrage à froid en fonction des conditions initiales (données d'entrée), d'une pile à combustible. Dans un premier temps, une présentation générale des modèles de démarrage à froid est proposée. A la connaissance des auteurs, deux types de modèles de démarrage à froid des piles à combustible composent la littérature sur ce sujet. Les modèles analytiques et les modèles numériques.

Les modèles analytiques permettent de comprendre les dépendances paramétriques lors du démarrage à froid. Cependant, ces modèles sont basés sur des simplifications hypothétiques importantes comme le fait de considérer la température homogène dans l'entière du système. Or, nous avons vu que des disparités importantes de température ont lieu lors de la phase de démarrage à froid. Cela est grandement lié aux sites géographiques de réaction et aux propriétés thermiques des différents matériaux composant une pile à combustible. D'autres modèles, plus raffinés, permettent de prendre en compte davantage de phénomènes. Leur complexité de mise en œuvre réduit cependant leur pertinence dans une approche généraliste.

Concernant les modèles numériques, ils requièrent une connaissance fine des matériaux ainsi que de la géométrie des composants de la pile à combustible. Nous avons vu que l'estimation de ces paramètres peut entraîner des incertitudes. Ces modèles, comme dans le cas d'une approche analytique, requièrent de nombreuses simplifications qui ne sont pas représentatives de la réalité physique.

Ces deux approches de modélisation sont utiles dans le cas de la compréhension des dépendances paramétriques, mais souffrent de lacunes dans la compréhension des phénomènes physiques régissant le démarrage à froid. De plus, ces approches sont relativement lourdes en termes de ressources de calcul nécessaire. Ces aspects les rendent mal appropriées dans le cadre d'une application embarquée sur un système pile à combustible. Ayant à disposition une base de données expérimentales représentatives des performances de démarrage à froid de PEMFC, l'approche de modélisation de type boîte noire semble bien appropriée pour notre problématique.

Les modèles boîtes noires constituent une autre catégorie de méthode de modélisation. Le principe de ces derniers est de modéliser les relations entre les entrées et les sorties du système sans tenir compte de la réalité physique des équations le régissant. Pour effectuer ces relations, différents types d'algorithmes peuvent être utilisés. Parmi ces derniers se distinguent les réseaux de neurones. Ils sont particulièrement performants pour reproduire le comportement d'un système non linéaire à condition d'avoir suffisamment de données pour réaliser leur apprentissage. De nombreux essais expérimentaux, présentés dans le chapitre suivant, ont été réalisés dans le cadre de ce manuscrit, permettant de créer une base de données. Cette dernière est utilisée pour réaliser l'entraînement de notre modèle.

Pour prédire la valeur de la durée de démarrage, l'architecture feedforward des réseaux de neurones est bien adaptée. Afin d'améliorer l'apprentissage, un optimisateur basé sur une vitesse d'apprentissage variable a été sélectionné. Le choix de la fonction d'activation s'est porté sur la fonction GELU qui est à l'état de l'art des fonctions actuellement disponibles. Les paramètres ayant le plus d'influence sur les performances de démarrage à froid sont la température initiale, le potentiel imposé ainsi que la durée de purge préalablement à l'arrêt de la pile à combustible. Ces trois paramètres sont donc choisis comme entrées du réseau de neurones. Afin de prévenir le surapprentissage du réseau de neurones, il est important d'ajouter une fonction de pénalité des poids afin d'éviter que ces derniers ne prennent des valeurs trop importantes. Dans le même objectif de prévention du surapprentissage, une fonction de dropout a également été ajoutée. Il est aussi important de standardiser les données, ce qui permettra au réseau de neurones d'optimiser son entraînement. Enfin, le volume de données étant limité, une stratégie d'augmentation artificielle du volume de donnée est nécessaire. La méthode d'ajout de bruit pour créer de nouvelles données a donc été sélectionnée. L'optimisation de la structure du réseau de neurones sera quant à elle effectuée par une méthode d'essai/erreur.

Le choix et la présentation de l'outil de prédiction de la durée de démarrage à froid ont été effectués dans ce chapitre. Le chapitre 3 présente la réalisation des essais expérimentaux effectués pour constituer la base de données.

3 Chapitre 3 : Etude expérimentale des performances de PEMFCs lors du démarrage à froid

Ce chapitre présente l'étude expérimentale réalisée durant cette thèse qui porte sur le démarrage à température négative de PEMFC. La méthode sélectionnée se base sur une régulation de charge potentiostatique. Différentes températures initiales de démarrages à froid, différents potentiels de régulation et différentes durées de purge lors de la phase d'arrêt ont été testés et seront détaillés dans ce chapitre.

3.1 Campagnes expérimentales de démarrage à froid

3.1.1 Objectifs de l'étude

Les objectifs de l'étude présentée dans ce chapitre sont multiples. Le premier objectif est de valider expérimentalement le protocole de démarrage à froid présenté dans le chapitre 1 et d'observer et d'analyser le comportement de plusieurs piles à combustible lors de cette phase.

Le second objectif, comme évoqué dans le chapitre précédent, est de constituer une base de données destinée à entraîner le modèle boîte noire. Trois facteurs sont variables dans le plan d'expérience, et sont présentés dans le Tableau 8, à savoir : le potentiel imposé, la température initiale et la durée de purge avant l'arrêt.

L'imposition d'une tension constante (contrôle potentiostatique) permet d'observer la réponse en courant aux bornes de la pile à combustible. Cette réponse est, comme l'indique la littérature [219], dépendante de la température de la PEMFC et de la quantité de glace s'étant formée dans cette dernière suite à une utilisation à température négative.

Trois campagnes d'essais ont été réalisées sur trois PEMFC différentes et sont présentées dans ce chapitre. La première campagne d'essais a été réalisée sur un prototype de PEMFC développé pour l'automobile composée de 10 cellules, d'une puissance nominale de 2 kW et a permis d'effectuer la mise au point de la manipulation expérimentale. La seconde campagne d'essai a été effectuée sur une PEMFC composée de 5 cellules, d'une puissance nominale de 950 W. Cette seconde campagne expérimentale a permis d'étudier les facteurs « température initiale » et « potentiel imposé » avec différents niveaux (voir Tableau 8). La troisième campagne expérimentale a, quant à elle, été effectuée sur un prototype PEMFC composée de 5 cellules et d'une puissance de 1 kW. Cette dernière a permis d'étudier les 3 facteurs reportés dans le Tableau 8. L'utilisation de trois PEMFC différentes permet d'évaluer la robustesse de la méthode de démarrage à froid et d'enrichir la base de données nécessaire à l'entraînement du modèle boîte noire.

3.1.2 Procédure expérimentale développée

Le protocole d'essai utilisé pour mener les essais de démarrage à froid est divisé en deux phases distinctes. Préalablement au démarrage à froid, la PEMFC subit une procédure de purge et d'arrêt. La deuxième phase consiste à démarrer la PEMFC depuis une température négative par une méthode de régulation potentiostatique de la charge électronique puis à effectuer une caractérisation par courbe de polarisation. Chacune de ces phases prend entre 10 et 180 minutes.

3.1.2.1 Procédure de purge et d'arrêt

Préalablement à une exposition à température négative, la pile à combustible subit une procédure d'arrêt incluant une phase de purge destinée à évacuer l'eau résiduelle. Les différentes étapes de la procédure de purge et d'arrêt sont illustrées par la Figure 60. Afin d'assurer des conditions identiques au début de chaque essai, la PAC est utilisée pendant 1 heure à ses valeurs de fonctionnement

nominales. Après cette phase, la charge électronique est déconnectée et l'alimentation en gaz est coupée. Afin d'optimiser l'évacuation de l'eau, la température de la PEMFC est abaissée par l'intermédiaire du circuit de refroidissement du banc d'essai jusqu'à une valeur d'environ 35°C (température du circuit secondaire de refroidissement). Les étapes de la procédure de purge et d'arrêt, présentées par la Figure 60, sont les suivantes :

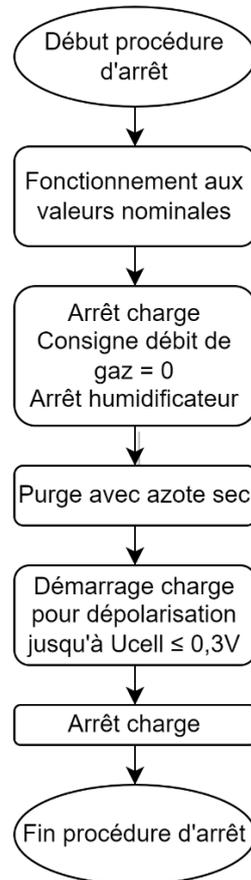


Figure 60-Procédure de purge et d'arrêt préalables au démarrage à froid

1. La PEMFC fonctionne à une densité de courant de 1 A/cm² aux conditions opératoires nominales pendant 1 heure ; l'hygrométrie, la température et la pression des gaz sont régulées à leur valeur nominale et la température de la PEMFC est régulée à sa valeur nominale par l'intermédiaire du circuit de refroidissement. La durée de cette étape a été fixée en fonction des dynamiques de température du banc d'essai (dynamique des bouilleurs utilisés pour l'humidification). Cette phase et ces valeurs (considérées comme nominales par le constructeur de la PEMFC) sont utilisées pour assurer des conditions identiques préalablement à chaque essai en éliminant les phénomènes de pertes de performance réversibles (principalement la réhydratation des membranes [220], [221], asséchées à la suite de la phase d'arrêt).
2. Après cette phase, la charge électronique est déconnectée et l'alimentation en gaz est arrêtée. Un flux d'azote sec équivalent à un débit de gaz de 1,5 A/cm² (stœchiométrie A/C = 1,5/2) [222] est alors imposé à l'anode et à la cathode pour une durée de 120 secondes (ou 30 secondes pour la dernière campagne d'essais). Le flux d'azote sec permet l'évacuation de l'eau résiduelle. Cette durée de purge correspond aux exigences d'un système embarqué pour une application transport [97], [223] ; en effet la dépense énergétique durant cette phase doit être

limitée au maximum afin de limiter la perte de rendement du système. Le débit du gaz de purge, ainsi que sa durée ont été validés expérimentalement lors d'une précédente campagne d'essais de gel/dégel de la PEMFC. Lors de cette campagne, dont les résultats sont confidentiels, la PEMFC n'a pas montré de signe de dégradation qui aurait été causé par une formation de glace, ce qui indique une bonne évacuation de l'eau résiduelle.

3. A la suite de la phase de purge, des molécules d'hydrogène et d'oxygène sont encore présentes respectivement à l'anode et à la cathode. Cela se traduit par des tensions cellules de l'ordre de 0,8 V. Afin d'éviter la corrosion des composants (principalement des couches de catalyse) engendrée par ce potentiel, un faible courant d'une valeur de 3 mA/cm² est imposé par l'intermédiaire de la charge électronique jusqu'à ce que les tensions cellules soient inférieures à 0,3 V. Cette étape appelée dépolariation ne dure que quelques secondes, car la concentration de gaz réactifs résiduels est très faible. Des molécules de gaz (H₂ et O₂) restent cependant présentes malgré cette phase de dépolariation. Cependant, le très faible potentiel subsistant ne présente plus de risque de corrosion des composants [224].
4. Enfin, la valeur cible de température du test de démarrage à froid à effectuer est imposée à la chambre thermique. La PEMFC est ainsi exposée à la température négative définie pour une durée d'au moins 8 heures [225], assurant que les composants au cœur de la PEMFC auront atteint l'équilibre thermique avec la température ambiante à l'intérieur de la chambre thermique. Les valeurs imposées sont celles présentées dans le Tableau 8.

3.1.2.2 Procédure de démarrage à froid

La procédure de démarrage à température négative repose sur un contrôle potentiostatique de la charge électronique. L'énergie thermique dégagée par la réaction exothermique de la PEMFC est utilisée pour réchauffer la masse thermique de cette dernière. Les étapes de la procédure de démarrage à froid sont présentées en Figure 61.

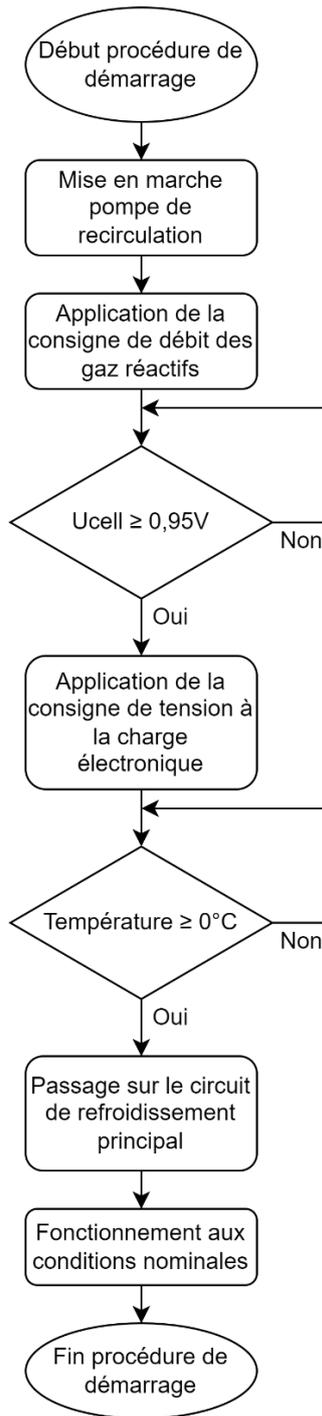


Figure 61-Procédure de démarrage à froid

Les étapes de la procédure de démarrage à froid sont les suivantes :

1. Dans un premier temps, le fluide caloporteur est mis en circulation par l'intermédiaire de la pompe de recirculation P1 placée dans la chambre thermique (voir Figure 62). Un débit de gaz réactif correspondant au courant de limitation de la charge électronique ($1,4 \text{ A/cm}^2$) est ensuite imposé. Les canalisations du banc étant remplies d'azote à la suite de la procédure de purge, un délai est requis avant la mise en marche de la charge électronique, afin que

l'hydrogène et l'air chassent l'azote et atteignent la PEMFC. Le niveau de tension des cellules de la PEMFC est utilisé comme indicateur ; lorsque l'ensemble des potentiels atteint environ 0,95 V, les canalisations du banc ainsi que la PEMFC sont considérées comme remplies de gaz réactifs. La charge électronique est alors mise en marche en mode de régulation potentiostatique, à la tension désirée.

2. Durant cette phase, le courant va évoluer en fonction de la résistance interne de la PEMFC. Afin de protéger cette dernière, le courant est limité à $1,4 \text{ A/cm}^2$ lors des essais de démarrage à froid. Lorsque la température de la PEMFC atteint une température positive, le circuit de refroidissement passe en configuration de fonctionnement normal ; le fluide caloporteur est alors mis en mouvement par l'intermédiaire de la pompe principale du banc d'essai, P2 (voir Figure 62).
3. A la suite de la phase de démarrage à froid, la PEMFC fonctionne pendant 1 heure aux conditions opératoires nominales à 1 A/cm^2 . Une courbe de polarisation dont le profil de courant est illustré sur la Figure 63 est alors effectuée pour constater d'éventuelles dégradations irréversibles à la suite du démarrage à froid. Ces courbes de polarisation imposant différents potentiels à la PEMFC, permettent également de résorber les éventuelles pertes de performances réversibles [220] induites par les essais de démarrage à froid et donc d'assurer des conditions identiques entre chaque essai. Pour la PEMFC de la campagne n°2, la courbe de polarisation est illustrée sur la Figure 64.
4. Après la caractérisation par courbe de polarisation, la PEMFC subit la procédure de purge et d'arrêt illustrée par la Figure 60.

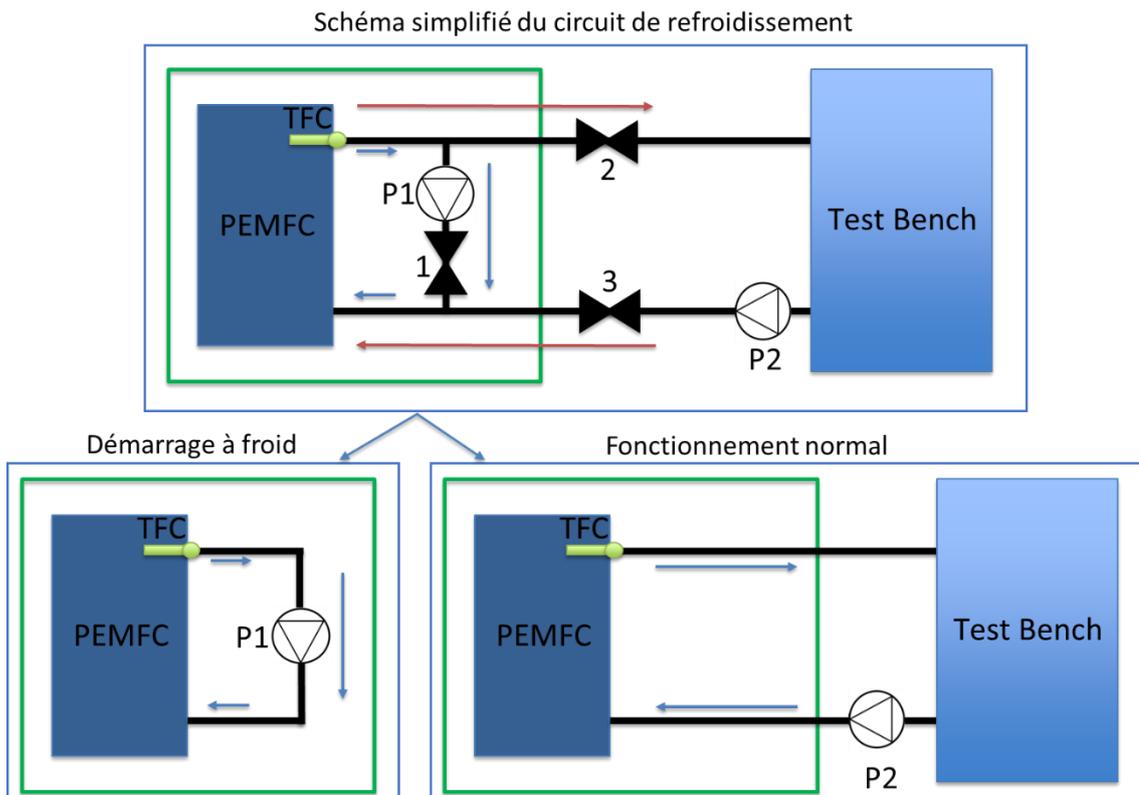


Figure 62-Configurations du circuit de refroidissement du banc d'essai

La Figure 63 présente le profil de courant appliqué pour réaliser les courbes de polarisation à la suite des phases de démarrage à froid, pour les campagnes n°1 et n°3. Les PEMFC utilisées pour ces deux campagnes, sont issues du même fabricant et disposent d'une surface active identique ainsi que de densités de puissance maximales égales.

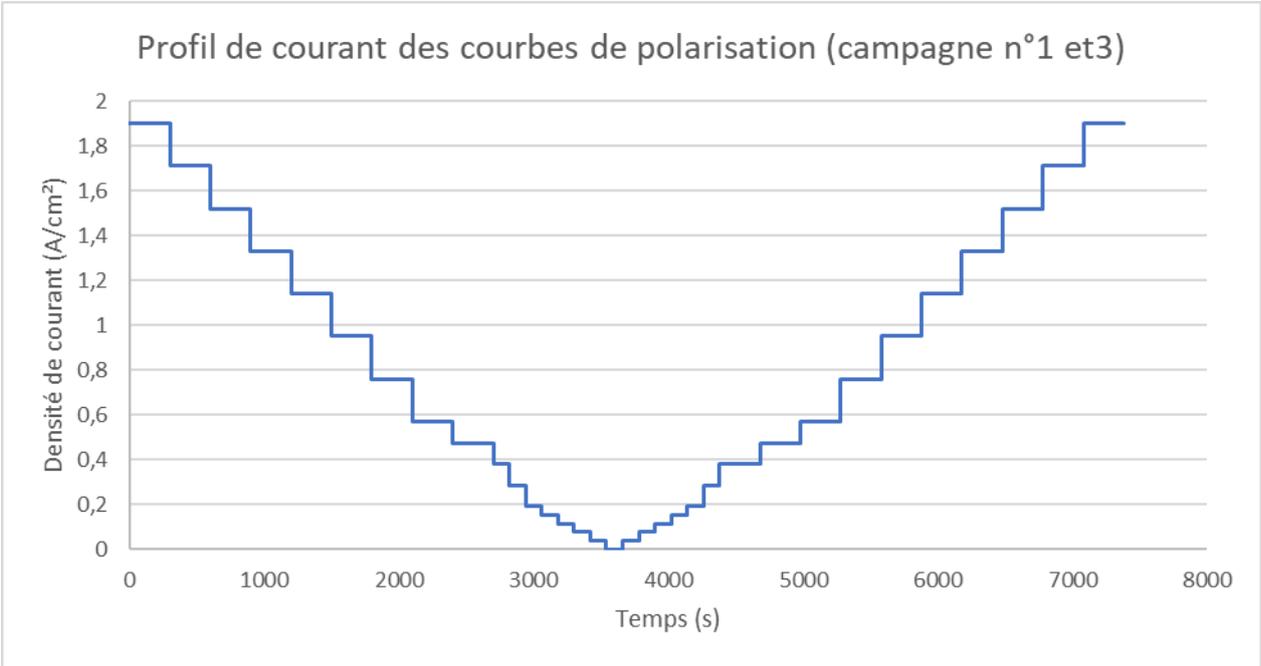


Figure 63-Profil de courant des courbes de polarisation des campagnes expérimentales n°1 et n°3

La Figure 64 présente le profil de courant appliqué pour réaliser les courbes de polarisation à la suite des phases de démarrage à froid, pour la campagne n°2.

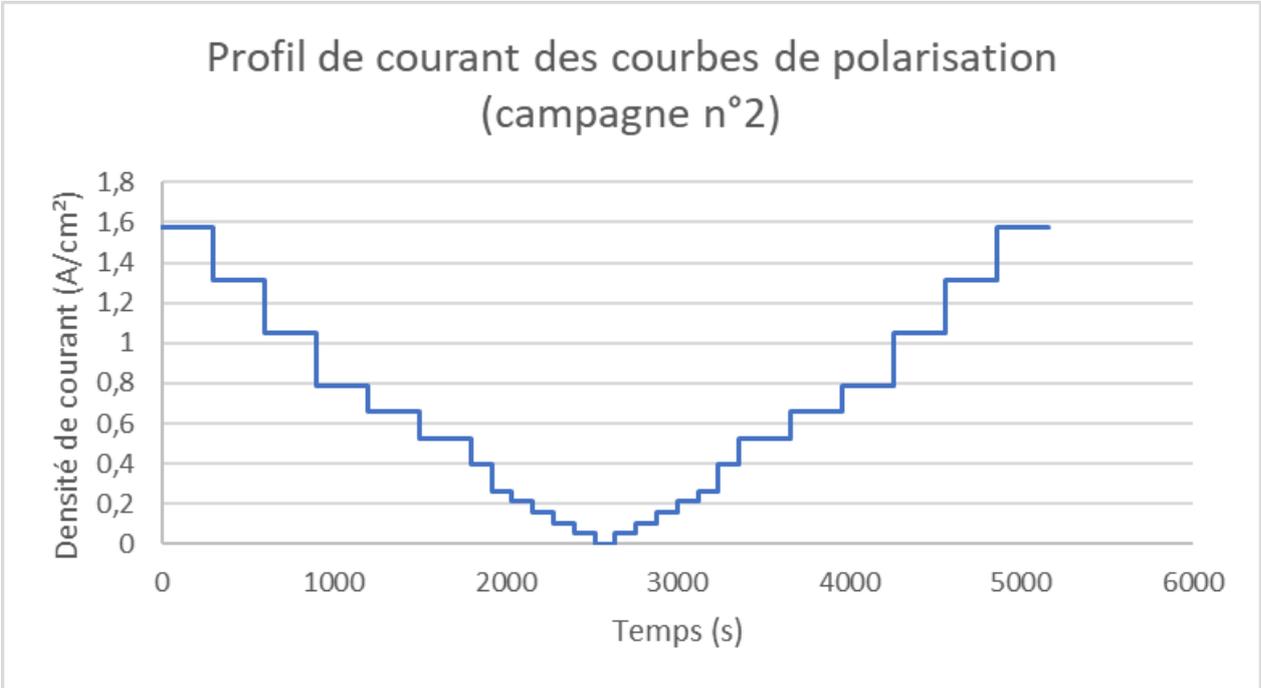


Figure 64-Profil de courant des courbes de polarisation de la campagne expérimentale n°2

Le Tableau 8 donne le plan d'expérience général des essais réalisés et présentés dans ce chapitre. Ce plan d'expérience a pour objectif d'alimenter le modèle boîte noire basé sur un réseau de neurones. Pour ce faire, le plan d'expérience se doit d'être exhaustif. Ainsi nous avons choisi de faire varier les différents paramètres d'entrée selon une plage de variation cohérente avec la littérature et suffisamment exhaustive pour assurer la robustesse du modèle.

Tableau 8-Plan d'expérience général

Numéro essai	N° PAC	Température initiale	Potentiel imposé (V/cellule)	Durée de purge (secondes)
1	2 et 3	-5°C	0,6	120
2	3	-5°C	0,6	30
3	2 et 3	-5°C	0,5	120
4	3	-5°C	0,5	30
5	2 et 3	-5°C	0,4	120
6	3	-5°C	0,4	30
7	2	-10°C	0,6	120
8	2	-10°C	0,5	120
9	2 et 3	-10°C	0,4	120
10	3	-10°C	0,4	30
11	2	-15°C	0,6	120
12	2	-15°C	0,5	120
13	2 et 3	-15°C	0,4	120
14	3	-15°C	0,4	30

La première colonne de ce tableau présente le numéro de l'essai. La seconde colonne présente sur quelle PAC les essais ont été effectués. La troisième colonne présente la température initiale à laquelle l'essai a été effectué. La quatrième colonne présente le potentiel imposé pour chaque essai. La dernière colonne présente la durée de purge imposée préalablement à l'arrêt du système.

Les températures choisies pour effectuer les essais couvrent la plage de températures négatives atteignable par notre chambre thermique (T° minimum = -15°C). Le choix des potentiels à imposer correspond aux zones où la puissance thermique est maximisée sur la courbe de polarisation d'une PEMFC. Utiliser un potentiel inférieur à 0,4 V/cellule pourrait engendrer des échauffements très localisés, entraînant une usure prématurée des membranes et une dégradation des couches de catalyse. Les durées de purges choisies sont comprises dans les valeurs acceptables pour une application embarquée [223]. Il existe un facteur quatre quant à l'ordre de grandeur entre les deux valeurs, cela permet d'observer plus efficacement l'influence de ce paramètre sur les performances de démarrage à froid, tout en limitant le nombre d'essais. Effectuer des essais de démarrage à froid sans purge préalable est également envisageable, mais la quantité d'eau à l'intérieur de la PAC n'étant pas connue, la solidification d'une trop grande quantité de cette dernière lors de la phase de congélation serait susceptible d'entraîner d'importantes dégradations. Les essais de démarrage à froid sans purge n'ont donc pas été retenus.

L'expérimentation étant coûteuse en ressources et en temps, trois températures, trois potentiels et deux durées de purge ont donc été retenus afin de limiter le plan d'expérience. On observe que la totalité du plan d'expérience n'a pas été effectuée sur les PEMFC 2 et 3. Cela est dû aux différents problèmes logistiques et de disponibilité du banc d'essai. Le détail de ces deux campagnes d'essai est présenté dans la suite de ce chapitre. La PEMFC n°1 a, quant à elle, servi à la mise en place et à

l'optimisation du montage expérimental et n'a pas été utilisée pour réaliser le plan d'expérience présenté ci-dessus.

3.1.3 Moyens d'essai

Cette section présente les moyens d'essais utilisés afin de reproduire des conditions de démarrage dans un environnement à température négative d'une PEMFC. La Figure 65 présente le banc d'essai utilisé pour réaliser les campagnes expérimentales de démarrage à température négative. Les moyens d'essais sont composés d'un banc d'essai pile à combustible développé par le FCLAB et l'équipe SHARPAC du département Energie de FEMTO-ST à Belfort, d'une puissance maximale de 20 kW, couplé à une chambre thermique utilisée pour reproduire un environnement à température négative. La pile à combustible est placée à l'intérieur de la chambre thermique et un orifice dédié dans la chambre thermique est utilisé pour le passage des connexions électriques et fluidiques ainsi que pour les fils des différents capteurs.

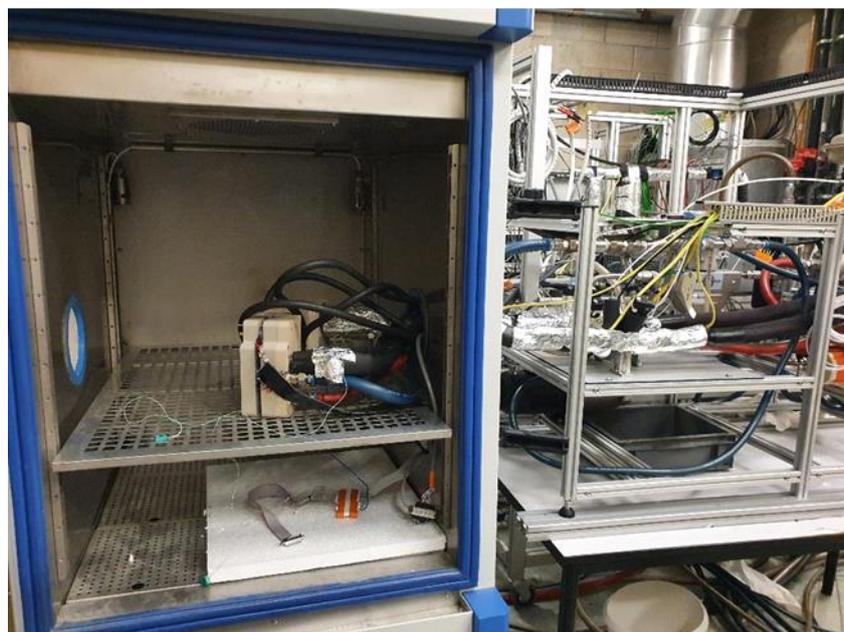
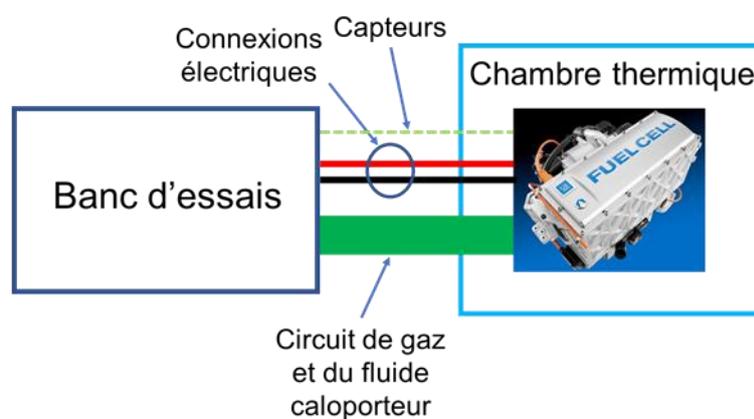


Figure 65-Banc d'essai pile à combustible de 20 kW (FCLAB, Belfort)

Le schéma des lignes d'alimentation en gaz est présenté sur la Figure 66. L'hydrogène (H_2) et l'air (contenant de l'oxygène, noté O_2) sont utilisés respectivement à l'anode et la cathode. De l'azote peut être utilisé à l'anode et à la cathode afin d'évacuer les gaz réactifs (H_2 et O_2) résiduels dans les canalisations du banc d'essai et dans la PEMFC lors des phases d'arrêt. Des régulateurs de débit massique sont utilisés pour réguler le débit des gaz. La régulation en pression des lignes de gaz est

réalisée à l'aide de vannes de contrepression situées après la pile à combustible. L'humidification des gaz est quant à elle réalisée par l'intermédiaire de bouilleurs alimentés en eau déionisée. A la sortie des bouilleurs, un premier séparateur récupère l'eau sous forme liquide. Des éléments chauffants maintiennent ensuite les gaz à la température désirée jusqu'à l'entrée de la pile à combustible. A l'entrée de la pile à combustible, différents capteurs mesurent la température, la pression et l'hygrométrie relative des gaz. A la sortie de la pile à combustible, un système de condenseurs alimentés en eau glacée est utilisé pour assécher les gaz afin de ne pas perturber les régulateurs de pression et éviter une accumulation d'eau dans les lignes de gaz.

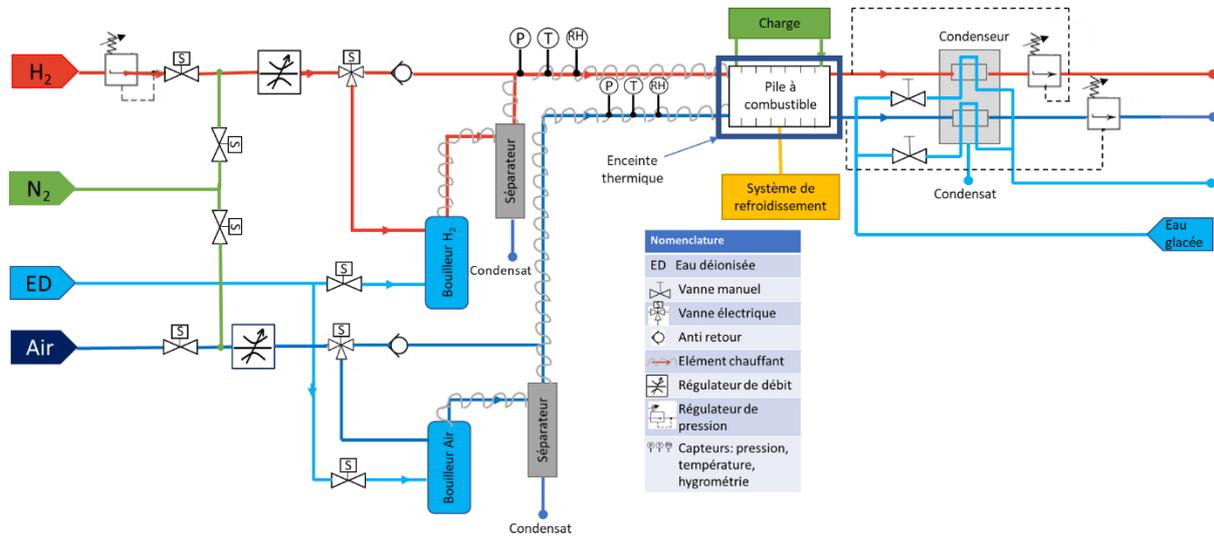


Figure 66-Schéma fluide du banc d'essai en configuration démarrage à froid

3.1.4 Campagne d'essai n°1 : Essais réalisés sur la PAC n°1

La première campagne expérimentale de démarrage à température négative a été effectuée sur un prototype industriel de PEMFC destiné à une application transport (voir Figure 67 et Figure 68). Les caractéristiques principales de cette PEMFC sont renseignées dans le Tableau 9. Afin de mesurer l'évolution de la température de la PEMFC, un thermocouple (TFC sur le schéma de la Figure 62) est placé à la sortie du fluide caloporteur, dans la culasse de la PEMFC. La mesure de ce thermocouple est ici considérée comme représentative de la température de la PEMFC.

Tableau 9-Caractéristiques de la PEMFC 10 cellules utilisée pour le démarrage à froid

Technologie	Cathode fermée à refroidissement liquide
Nombre de cellules	10
Température nominale de fonctionnement	82°C
Pressions nominales de fonctionnement	Anode : 1 bar relatif, Cathode : 1 bar relatif
Puissance nominale	2 kW

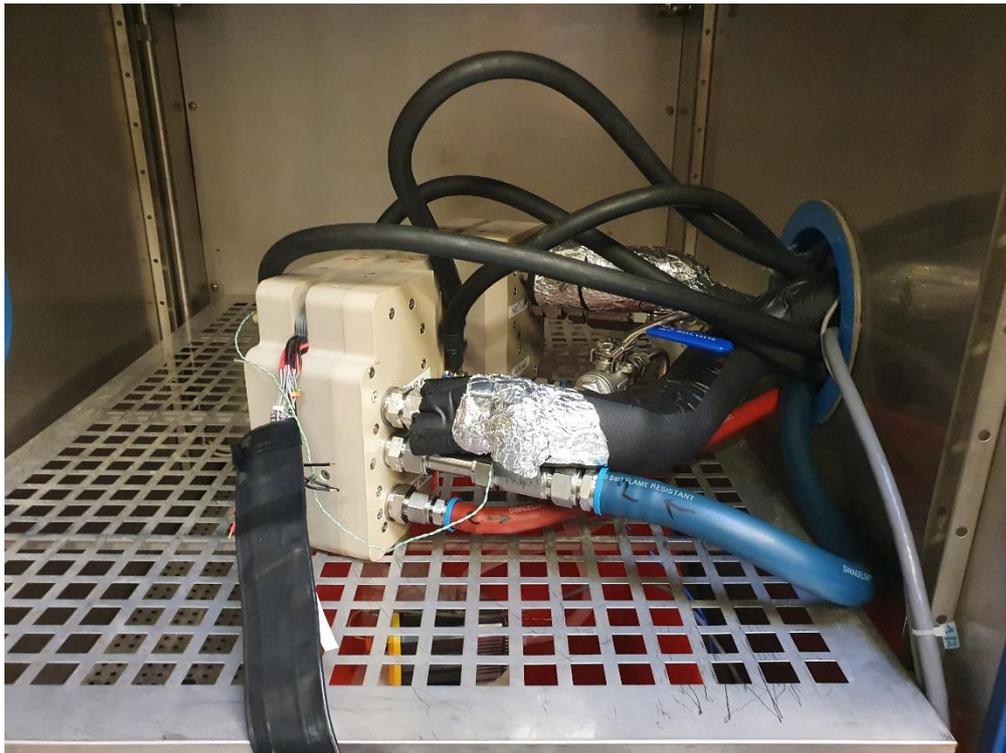


Figure 67- PEMFC 10 cellules dans la chambre thermique pour la campagne d'essai n°1

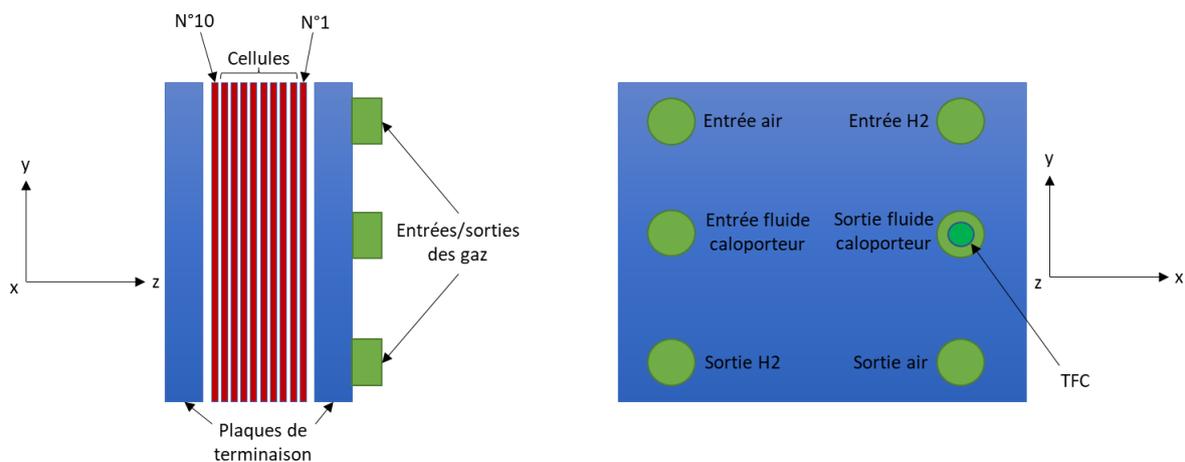


Figure 68-Schéma de la PEMFC 10 cellules

Au total, 5 essais de démarrage à froid ont été réalisés sur cette PEMFC, présentés dans le Tableau 10. Les deux premiers essais ont été réalisés sans circulation du fluide caloporteur, car la boucle de refroidissement est située en dehors de la chambre thermique ; la circulation du fluide à température ambiante (environ 20°C) aurait donc eu pour conséquence de perturber l'essai en réchauffant la PEMFC exposée à une température négative à l'intérieur de la chambre thermique. Cependant, dans cette configuration, la PEMFC n'a pas été en mesure de démarrer du fait de l'hétérogénéité des températures des différentes cellules. Cette configuration ne permet pas non plus de suivre l'évolution de température mesurée par TFC. A la suite de ces essais, une boucle de refroidissement a été ajoutée à l'intérieur de la chambre thermique (voir Figure 62) pour permettre au fluide caloporteur de circuler sans apporter de calories à la PEMFC. Cette boucle de refroidissement est composée d'une pompe et de 3 vannes, permettant de passer d'une configuration à l'autre. En configuration démarrage à froid, la vanne 1 est ouverte et les vannes 2 et 3 sont fermées et la pompe P1 fait circuler le fluide

caloporteur. En fonctionnement normal du banc d'essai, la vanne 1 est fermée, les vannes 2 et 3 sont ouvertes et la pompe P2 fait circuler le fluide caloporteur.

Tableau 10-Essais réalisés lors de la campagne de démarrage à froid n°1

Numéro de l'essai	Température de la chambre thermique (température mesurée par TFC après 8 heures)	Commentaires
1	-5°C (-2,7°C)	Sans circulation – 0,4V/cellule
2	-10°C (-6,8°C)	Sans circulation – 0,4V/cellule
3	-5°C (3,2°C)	Avec circulation – 0,6V/cellule
4	-10°C (-1,5°C)	Avec circulation – 0,6V/cellule
5	-15°C (-9,8°C)	Avec circulation – 0,6V/cellule

Le Tableau 10 présente les essais réalisés sur la PEMFC n°1 aux différents potentiels et températures. Lors de cette première campagne « de mise au point », les vannes 2 et 3 (voir Figure 62) étaient relativement éloignées de la boucle de circulation secondaire. Cela a eu pour incidence qu'une partie du fluide caloporteur, situé hors de la chambre thermique, a été pompé dans la boucle secondaire. De plus, la sonde de température de la chambre thermique souffre d'un décalage par rapport à la réalité. Ces deux phénomènes expliquent la différence de température entre la consigne de la chambre thermique et la température mesurée au début des différents essais. Ces deux problèmes ont été résolus pour les campagnes d'essai n°2 et n°3.

3.1.4.1 Essais de démarrage à froid réalisés sans circulation du fluide caloporteur

Deux essais de démarrages à froid, sans circulation du fluide caloporteur, ont été réalisés. Le premier avec une température initiale mesurée de -2,7°C (voir Figure 69) et de -6,2°C (voir Figure 70) pour le second. Lors de ces essais, le potentiel imposé par la charge électronique est de 0,4V/cellule. Un courant limite de 1,4 A/cm² est imposé afin de protéger la pile à combustible et de prévenir un manque de gaz réactifs. Il est à noter que le potentiel moyen des cellules est supérieur à 0,4V et ceci pour deux raisons : i) l'impédance des câbles de puissance, faussant le potentiel lu par la charge à ses bornes et ii) le passage en mode galvanostatique lorsque le courant limite est atteint.

Ces deux essais ont été interrompus à cause de la chute de potentiel des cellules centrales, plus particulièrement la cellule numéro 5 (à 28 secondes sur la Figure 69 et à 28 secondes sur la Figure 70), déclenchant la sécurité du banc d'essai (fixée à 0,3 V/cellule) et interrompant ces derniers. Ce phénomène de chute de tension est attribué à la non-homogénéité des températures des différentes cellules due à l'absence de circulation du fluide caloporteur. Cette absence de circulation entraîne la surchauffe des cellules centrales [137] liée à leur propre production de chaleur et à l'apport calorifique des cellules voisines, ce qui engendre l'assèchement de leurs membranes [226]. L'absence d'eau dans les membranes de ces cellules a pour conséquence une augmentation drastique de leur résistance protonique, entraînant une importante chute de potentiel lors d'une sollicitation en courant.

On observe sur ces deux essais une augmentation rapide du courant jusqu'à sa valeur de saturation. La charge électronique étant contrôlée en mode potentiostatique, l'évolution du courant suit l'évolution de la résistance électrique de la PEMFC. Au démarrage, l'eau produite par la réaction électrochimique a pour effet une production d'eau conséquente. Une partie de cette eau va alors permettre d'hydrater les membranes, augmentant leur conductivité protonique et donc réduisant la résistance électrique globale de la PEMFC. De plus, la chaleur produite, augmentant la température des composants, permet d'accélérer la cinétique de la réaction électrochimique.

On constate également sur ces essais que préalablement à la phase de surchauffe, caractérisée par la chute de potentiel des cellules centrales, que les tensions des cellules situées aux extrémités (n°1 et n°10 sur la Figure 68) sont plus faibles que celles des autres cellules. Cela est lié au fait que ces cellules sont en contact avec les plaques terminales qui ne produisent pas de chaleur. Ces cellules sont plus froides que les autres et les cinétiques des réactions électrochimiques se produisant dans ces dernières sont donc plus lentes.

Il est également à noter que l'absence de circulation du fluide caloporteur ne permet pas de suivre l'évolution de la température de la PEMFC à l'aide du thermocouple TFC. L'augmentation de température lors de ces deux essais (à 30 secondes sur la Figure 69 et à 29 secondes sur la Figure 70) survenant lors de l'arrêt de la charge électronique est imputable à une soudaine variation de pression lors du déclenchement des sécurités du banc, provoquant l'arrêt des flux de gaz réactifs, entraînant une petite quantité de fluide caloporteur réchauffé vers TFC.

Ces résultats démontrent que l'absence de circulation du fluide caloporteur durant la phase de démarrage à froid empêche d'assurer son succès. A la suite de ces essais, une modification du banc d'essai a été nécessaire et est illustrée par la Figure 62. Cette modification a pour objectif de permettre au fluide caloporteur de circuler à l'intérieur de la PEMFC durant les phases de démarrage à froid. L'hypothèse est posée que l'apport calorifique de la pompe dans le fluide caloporteur est négligeable, dû à sa faible puissance électrique.

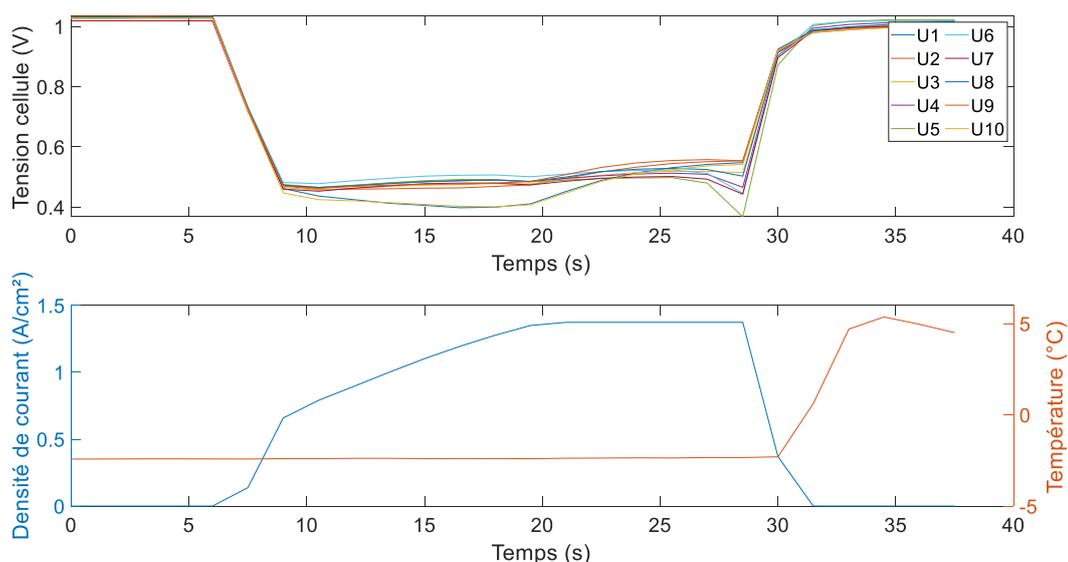


Figure 69- Tensions cellules, courant et température mesurés par TFC lors de l'essai n°1

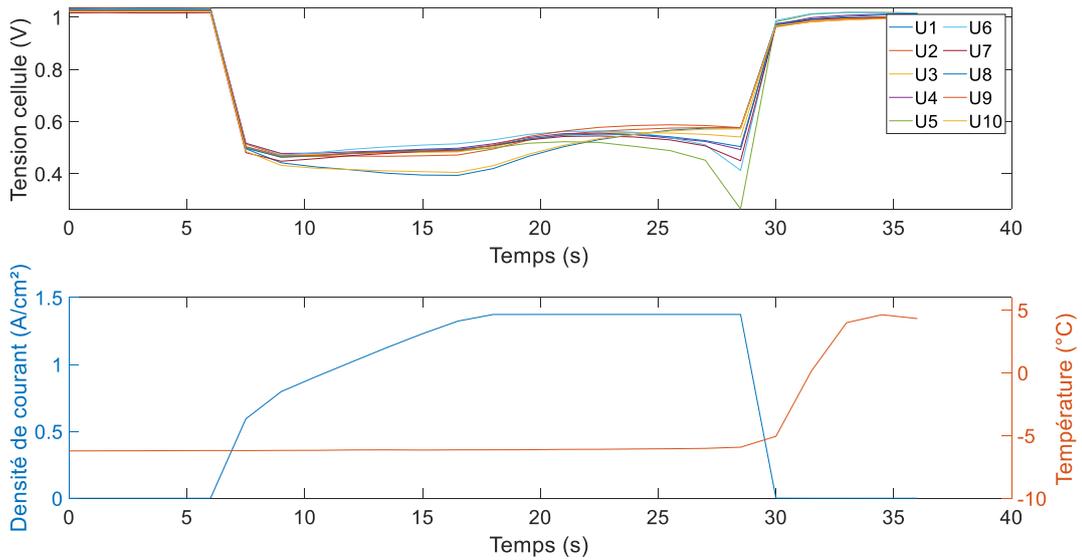


Figure 70- Tensions cellules, courant et température mesurés par TFC lors de l'essai n°2

3.1.4.2 Essais réalisés avec circulation du fluide caloporteur

Dans la configuration du banc d'essai avec la pompe intégrée dans la chambre thermique, 3 essais de démarrage à froid ont été réalisés. La pompe est en fonctionnement lors de la phase de macération dans la chambre thermique, d'une durée de 8 heures. La Figure 71, la Figure 72 et la Figure 73 montrent la tension des cellules, le courant et la température mesurés par TFC pour les essais respectivement à 3,2°C, à -1,5°C et à -9,8°C. Pour ces 3 essais, la régulation de tension est fixée à 0,6 V/cellule afin de minimiser le risque de surchauffe des cellules et donc la chute de potentiel. L'essai n°3 est arrêté lorsque la température atteint 40°C, afin de s'assurer que l'ensemble des composants ont atteint une température positive. La température de la PEMFC est passée de 3,2°C à 40°C en 82 secondes. Le courant a augmenté jusqu'à une valeur maximale de 0,8 A/cm². Sur la courbe de courant de la Figure 71, on observe deux phases distinctes : d'abord une montée rapide au début de l'essai, correspondant à la phase d'hydratation de la membrane qui dure environ 5 secondes et une montée quasi proportionnelle à la courbe de température, qui correspond à l'accélération de la cinétique de la réaction électrochimique, dûe à l'augmentation de température [227]. On constate, comme pour les essais n°1 et n°2, que les tensions des cellules 1 et 10 sont inférieures aux autres.

L'essai n°4, représenté sur la Figure 72, est arrêté lorsque la température de la PEMFC atteint 60°C, afin d'observer l'évolution des tensions cellules lorsque la PEMFC est à température positive, car le passage sur le circuit de refroidissement principal nécessite l'arrêt de la charge électronique. Afin de mieux observer ce phénomène, l'essai est arrêté à 60°C plutôt qu'à 40°C. La température de la PEMFC est passée de -1,5°C à 60°C en 130 secondes. Le courant atteint une valeur maximale de 1,13 A/cm². Sur cet essai, on constate également des performances inférieures sur les cellules 1 et 10, plus particulièrement sur la cellule 10 située le plus loin des entrées de gaz (voir Figure 68). Cela implique que l'approvisionnement en gaz sur les sites actifs de cette cellule est inférieur, dû à la structure interne de la PEMFC.

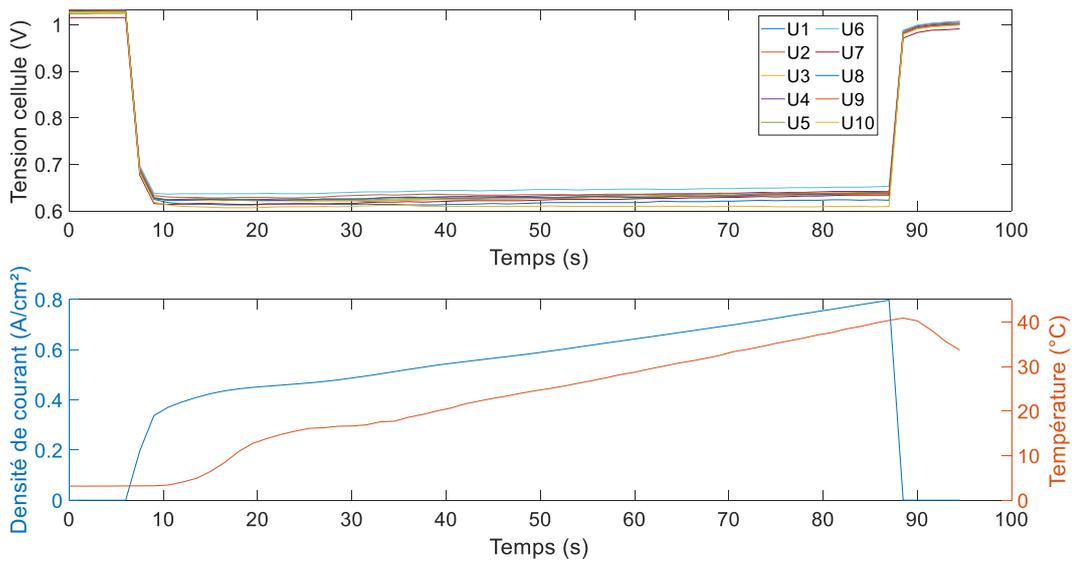


Figure 71- Tensions cellules, densité de courant et température mesurés par TFC lors de l'essai n°3

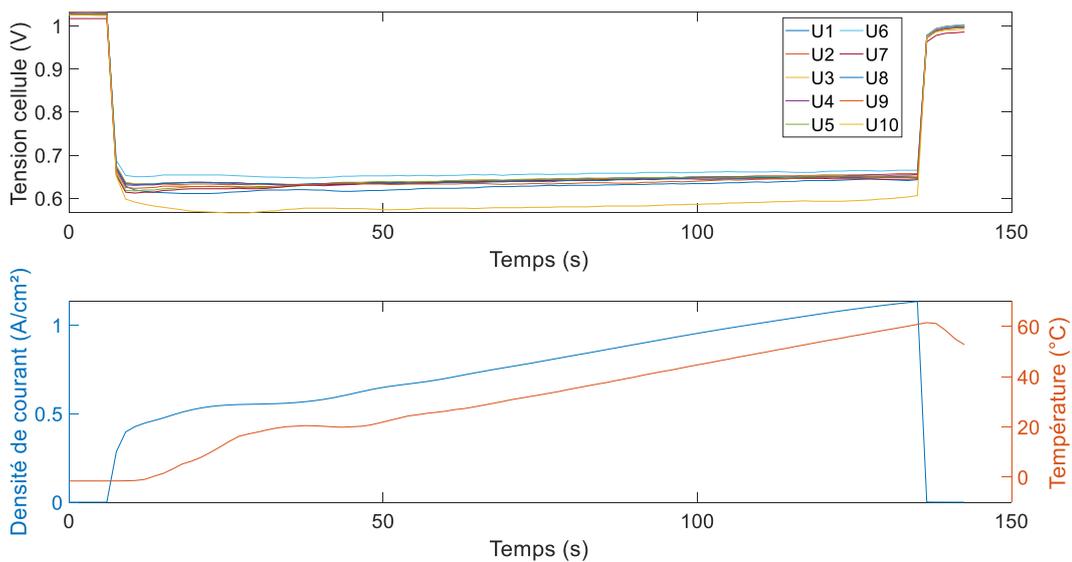


Figure 72- Tensions cellule, courant et température mesurés par TFC lors de l'essai n°4

L'essai n°5, représenté sur la Figure 73, a quant à lui une température initiale mesurée de $-9,8^{\circ}\text{C}$. La PEMFC a atteint une température de 0°C en 21 secondes (attentes DOE : $-20^{\circ}\text{C} \rightarrow 0^{\circ}\text{C}$ en 30 secondes [61]) et une température de 60°C en 187 secondes. Le courant atteint une valeur de $1,07 \text{ A/cm}^2$ durant l'essai. La PEMFC a atteint une puissance électrique de 640 W en 30 secondes (voir Figure 74), représentant 32% de sa puissance nominale (2 kW). La PEMFC atteint 50% de sa puissance nominale en 89s (attentes DOE : 50% de la puissance nominale en 30s [61]). Comme pour les essais précédents, on observe des performances plus faibles sur les cellules 1 et 10. On constate sur ces 5 essais que plus la température initiale est basse, plus la différence de performances entre ces cellules et les autres est significative.

Les résultats obtenus lors de l'essai n°5 depuis une température de $-9,8^{\circ}\text{C}$ sont dans l'ordre de grandeur des performances attendues par le DOE. Ces résultats ont été obtenus avec un potentiel

régulé à 0,6 V/cellule. En imposant un potentiel plus faible, il est possible de réduire la durée de la phase de démarrage à froid afin d'atteindre les performances attendues par le DOE.

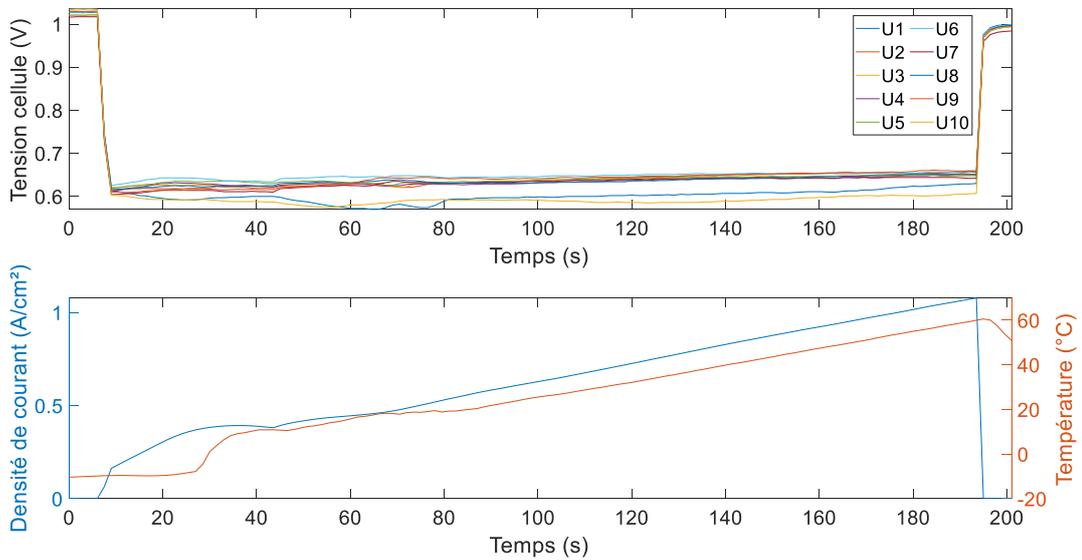


Figure 73- Tensions cellule, courant et température mesurés par TFC lors de l'essai n°5

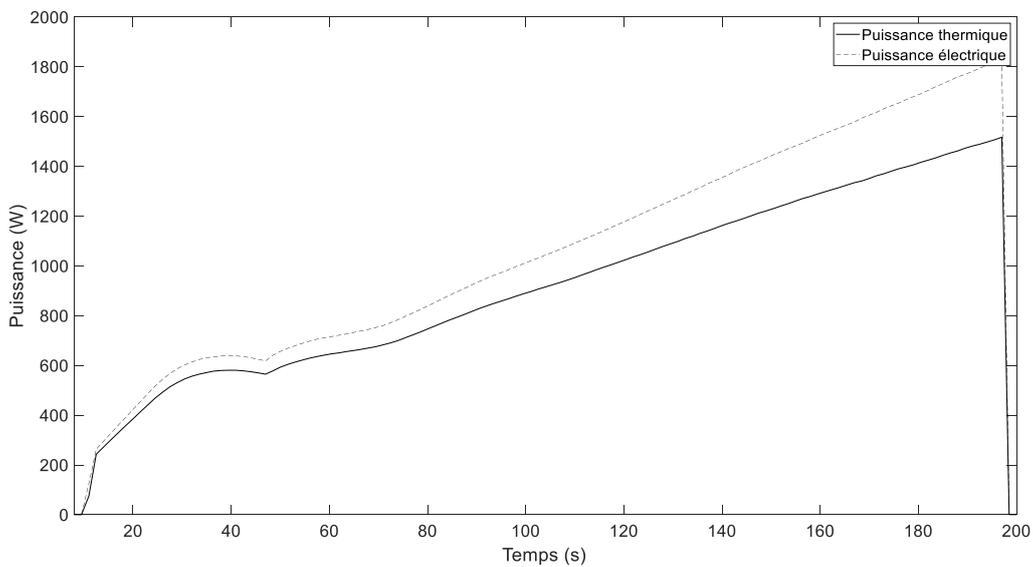


Figure 74-Puissances électrique et thermique lors de l'essai n°5

Après la phase de démarrage à froid, la PEMFC est utilisée à ses valeurs nominales de fonctionnement. La Figure 75 présente les tensions cellules, le courant, la température de la PEMFC, la température des gaz et la pression gaz lors de la montée aux valeurs nominales de fonctionnement suivant la phase de démarrage à froid. Le bon déroulement de cette phase montre que le démarrage à froid est réussi. En effet, on constate que le courant est dans une phase croissante, signifiant l'absence de formation de glace ; la PAC a donc atteint une température positive. Lors de cette phase, les tensions des cellules n°1 et n°10, situées aux extrémités sont comparables à celles des autres cellules. Cela démontre que

la perte de performance durant la phase de démarrage à froid est réversible et liée à la différence de température avec les autres cellules.

A la suite de cette phase de chauffe, une courbe de polarisation est effectuée sur la PEMFC selon le profil de courant de la Figure 63.

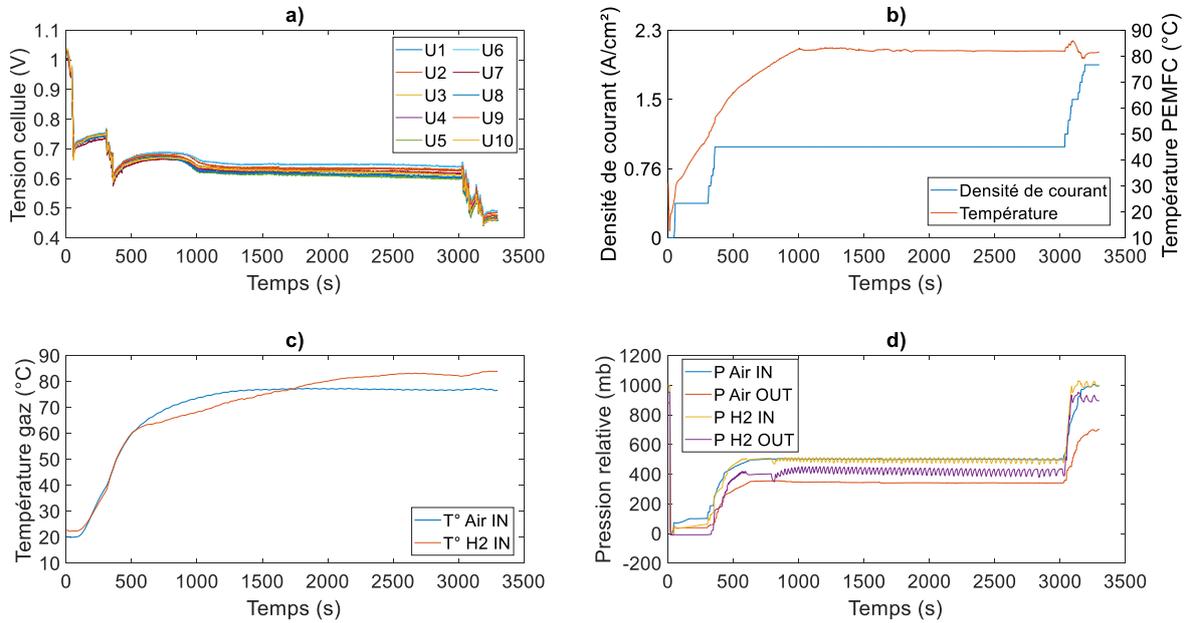


Figure 75-Montée aux conditions nominales de fonctionnement après l'essai n°5 : a) Tension cellule, b) Courant et Température de la PEMFC, c) Température des gaz, d) Pression des gaz

3.1.4.3 Caractérisations pour évaluer l'impact des démarrages à froid sur les performances

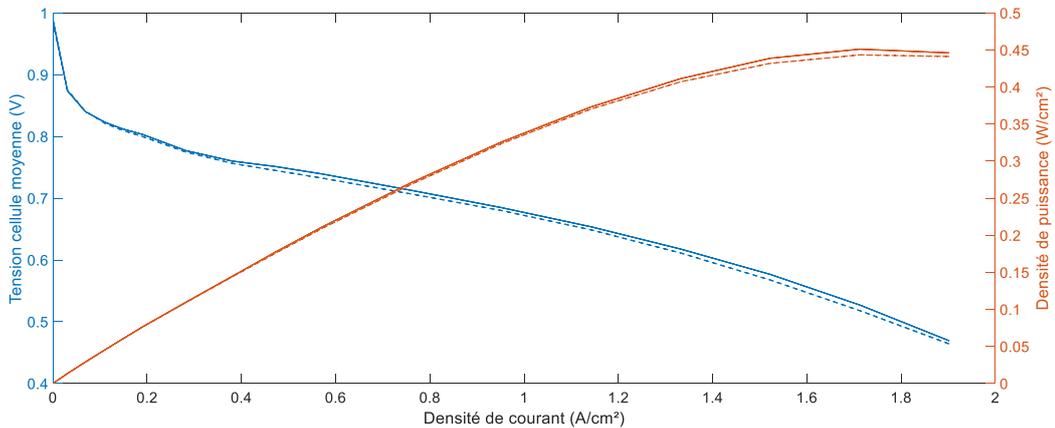


Figure 76-Courbes de polarisations au début de la campagne d'essai (courbes pleines) et après la campagne d'essai (courbes en pointillés)

La Figure 76 présente les courbes de polarisation effectuées avant et après la campagne d'essai. Ces courbes de polarisation ont été effectuées selon le profil de courant présenté par la Figure 63. On note une baisse de performance d'environ 1,7% à la densité de courant maximale. Cette baisse de performance peut être liée à une légère dégradation des couches de catalyse, notamment une réduction de la surface active composée principalement de platine. Il est à noter également que l'homogénéité des tensions entre les différentes cellules a été conservée entre la courbe de

polarisation effectuée au début de la campagne d'essai et celle effectuée à la fin. Cependant, cette différence de performance, très peu significative, pourrait également être attribuée aux légères variations des conditions opératoires du banc d'essai. Une caractérisation par spectre d'impédance électrochimique pourrait permettre de révéler avec une plus grande certitude d'éventuels dommages causés à la PEMFC.

3.1.4.4 Conclusion de la campagne d'essai n°1

Cette première étude expérimentale a permis de démontrer la pertinence de la méthode potentiostatique pour effectuer un démarrage à froid sans assistance. Le spécimen de test est un prototype de PEMFC à cathode fermée à refroidissement liquide destiné aux applications automobiles.

Cette étude a permis de mettre en évidence la nécessité de la circulation du fluide caloporteur durant la phase de démarrage à froid. En effet, en l'absence de circulation du fluide caloporteur, certaines cellules, notamment celles placées au centre de l'empilement, sont susceptibles de surchauffer. Cette surchauffe a pour conséquence l'évaporation rapide de l'eau présente dans la membrane et l'augmentation drastique de la résistance de la membrane, conduisant à l'effondrement de la tension. De plus, l'absence de circulation du fluide caloporteur favorise l'hétérogénéité de la distribution de température sur la surface des cellules ainsi que des points chauds lors de la phase de démarrage à froid. Cette non-homogénéité de la distribution de température se traduit par une dégradation hétérogène de la surface des cellules.

Dans cette configuration du banc d'essai, la PEMFC est démarrée avec succès depuis une température mesurée de $-9,8^{\circ}\text{C}$. Avec une régulation de tension imposée à $0,6\text{ V/cellule}$, la PEMFC a atteint une température de 0°C en 21 secondes et 50% de sa puissance électrique nominale en 90 secondes. Ces valeurs sont dans l'ordre de grandeur des performances requises par le DOE. En imposant un potentiel plus faible, il est possible d'augmenter la production de chaleur lors de la phase de démarrage à froid afin de minimiser sa durée. Il faut également considérer que les performances de démarrage à froid de cette PEMFC sont intrinsèquement limitées par son nombre de cellules. Il faudrait a minima 20 cellules pour être représentatif comme cité dans [49].

A la suite de la phase de démarrage à froid, la PEMFC a recouvré ses performances nominales. Cela indique que cette méthode n'a pas induit d'importantes dégradations irréversibles. On mesure une perte de performance de 1,7% à la densité de courant maximale après 2 essais de démarrage à froid ratés et 3 essais réussis. Cependant une étude dédiée sur l'impact de cette méthode sur le vieillissement de la PEMFC est nécessaire.

3.1.5 Campagne d'essais n°2 : Essais réalisés sur la PAC n°2

Une seconde campagne d'essai a été réalisée sur une PEMFC composée de 5 cellules. La première campagne d'essais a permis de déterminer la nécessité de la circulation du fluide caloporteur pendant la phase de démarrage à froid et d'effectuer la mise au point de la manipulation expérimentale. Cette seconde campagne a pour objectifs d'étudier l'influence des facteurs que sont la tension et la température et de créer une base de données destinée à alimenter le modèle boîte noire pour effectuer l'apprentissage du réseau de neurones.

3.1.5.1 Plan d'expérience

Comme indiqué précédemment, afin de déterminer l'influence de la température et de la tension imposée, plusieurs essais ont été effectués. La plage de variation des valeurs des deux facteurs, que sont la température et le niveau de tension, est présentée dans le Tableau 11. Afin de maximiser la puissance thermique dégagée par la PEMFC, il est avantageux de se situer dans la zone de la courbe de polarisation où les pertes par concentration de molécules de gaz réactifs sur les sites actifs sont

prépondérantes. On choisira donc une valeur de tension maximale de 0,6 V/cellule et une valeur minimale de 0,4 V/cellule. Une valeur plus basse de tension aurait pour conséquence de provoquer des échauffements locaux trop importants [51]. On choisira un pas de 0,1 V/cellule, soit 3 niveaux de tension. Pour la température, les valeurs choisies sont -5°C, -10° et -15°C. Notre équipement actuel ne nous permet pas d'atteindre une température inférieure. Le plan d'expérience est donc composé de 9 essais, présentés dans le Tableau 12.

Tableau 11-Plage de variation des paramètres

	Température	Tension
Minimum	-5°C	0,6V/cellule
Maximum	-15°C	0,4V/cellule
Pas	5°C	0,1V/cellule

Tableau 12-Plan d'expérience de la campagne d'essai n°2

Numéro	Température	Tension
1	-5°C	0,6V/cellule
2	-5°C	0,5V/cellule
3	-5°C	0,4V/cellule
4	-10°C	0,6V/cellule
5	-10°C	0,5V/cellule
6	-10°C	0,4V/cellule
7	-15°C	0,6V/cellule
8	-15°C	0,5V/cellule
9	-15°C	0,4V/cellule

3.1.5.2 Caractéristiques de la PEMFC 5

Cette seconde campagne expérimentale a été réalisée sur une PEMFC à cathode fermée à refroidissement liquide composée de 5 cellules (voir Figure 77 et Figure 78) dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 13.



Figure 77- PEMFC 5 cellules dans la chambre thermique pour la campagne d'essai n°2

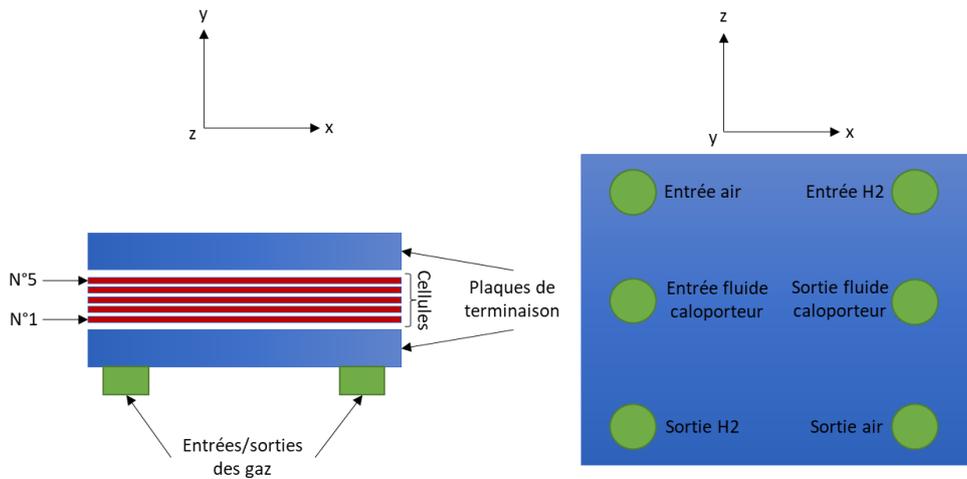


Figure 78-Schéma de la PEMFC 5 cellules de la campagne n°2

Tableau 13-Caractéristiques de la PEMFC 5 cellules utilisée pour le démarrage à froid

Technologie	Cathode fermée à refroidissement liquide
Nombre de cellules	5
Puissance nominale	950 W

La configuration du banc de test est la même que pour les essais de démarrage à froid réalisés sur la PEMFC 10 cellules (voir Figure 62). La culasse de cette PEMFC étant différente de celle de la PEMFC 10 cellules de la campagne d'essais n°1, il n'a pas été possible d'introduire le thermocouple TFC dans la culasse. Afin de calculer l'élévation de la température de la PEMFC au cours du démarrage à froid, la puissance thermique dégagée est calculée dans un premier temps par l'équation (20).

$$P_{heat} = (E_h - U_{stack}) * I \quad (20)$$

$$E_h = \frac{\Delta h}{2F} \quad (21)$$

Avec :

- P_{heat} : Puissance thermique (W)
- U_{stack} : Tension aux bornes de la PEMFC (V)
- I : Courant (A)
- Δh : Enthalpie de la réaction (J/mol)
- F : Constante de Faraday $\approx 96\,485$ (C/mol)

La valeur de E_h , qui représente le potentiel réversible en circuit ouvert maximum, est approximée à l'aide du Tableau 14.

Tableau 14-Potentiel réversible maximum pour les piles à combustible à hydrogène [228]

Etat physique de l'eau	Température (°C)	Potentiel en circuit ouvert réversible MAX (V)	Limite de rendement (%)
Liquide	25	1.23	83
Liquide	80	1.18	80
Gazeux	100	1.17	79
Gazeux	200	1.14	77
Gazeux	400	1.09	74
Gazeux	600	1.04	70
Gazeux	800	0.98	66
Gazeux	1000	0.92	62

L'énergie thermique cumulée au cours du temps est ensuite calculée selon l'équation (22).

$$Q_{heat} = \int_{t_0}^t P_{heat} \quad (22)$$

L'élévation de la température de la masse thermique de la PEMFC est alors calculée par l'équation (25).

$$Q_{heat} = m * Cp * \Delta T \quad (23)$$

$$Q_{heat} = ((m_{stack} * C_{stack}) + (m_{cool} * C_{cool})) * (T_{stack} - T_0) \quad (24)$$

Ce qui donne :

$$T_{stack} = \frac{Q_{heat}}{((m_{stack} * C_{stack}) + (m_{cool} * C_{cool})) - T_0} \quad (25)$$

Avec :

- Q_{heat} : Energie thermique (Wh).
- m_{stack} : Masse thermique de la PEMFC (kg).
- m_{cool} : Masse thermique du fluide caloporteur de la boucle secondaire (kg).
- C_{stack} : Capacité thermique massique de la PEMFC (J/kg.K).

- C_{cool} : Capacité thermique massique du fluide caloporteur (Glysantin G20) (J/kg.K).
- T_0 : Température initiale (°C).

La masse de la PEMFC est de 7,43 kg. L'hypothèse est posée que les plaques bipolaires et les plaques de terminaisons, fabriquées en acier 316, représentent 80% de la masse thermique de la PEMFC [228] et que la masse des autres composants est négligée. Cela donne une masse de 5,94 kg avec une capacité thermique massique de 500 J/kg.K. Le volume de fluide caloporteur (Glysantin G20), dans la boucle de refroidissement située dans la chambre thermique, est de 1 litre, ce qui représente une masse de 1,1 kg. La capacité thermique massique du Glysantin G20 est de 3000 J/kg.K.

3.1.5.3 Résultats expérimentaux

Le banc d'essai présenté précédemment permet de mesurer l'évolution de la tension, du courant ainsi que la pression des gaz au niveau des entrées anodique et cathodique de la PEMFC. L'évolution de température est quant à elle calculée à partir de la puissance thermique (voir section précédente).

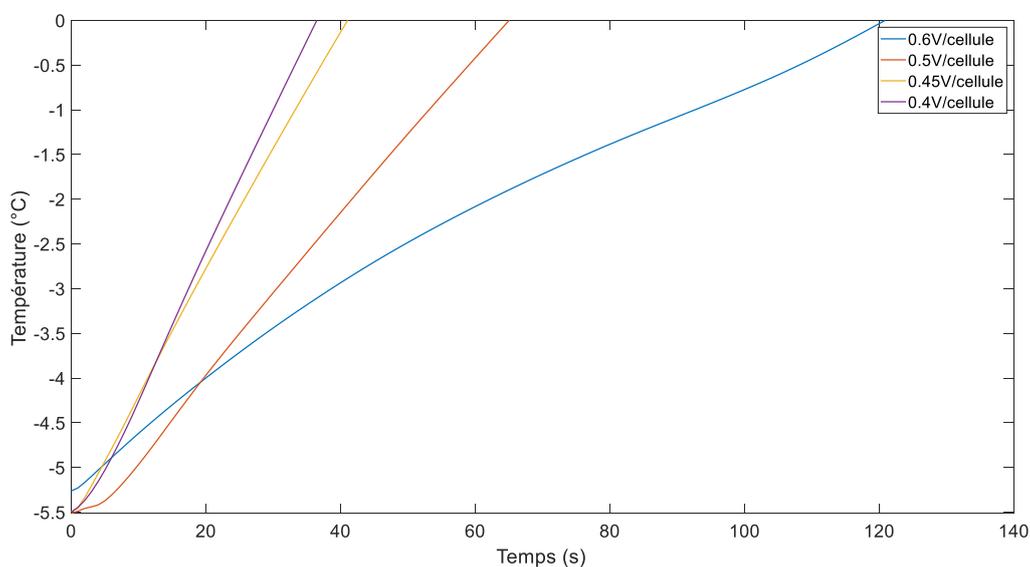


Figure 79-Evolution de la température de la PEMFC pour un démarrage à -5°C en fonction du potentiel imposé

La Figure 79 montre l'évolution de la température de la PEMFC au cours des démarrages à froid à -5°C pour des potentiels régulés à 0,6 V/cellule, 0,5 V/cellule, 0,45 V/cellule et 0,4 V/cellule. Le temps de démarrage dans cette étude est défini comme la durée pour que la PEMFC atteigne 0°C. La durée de démarrage est de 120s, 65s, 41s et 36s pour des potentiels respectivement de 0,6 V/cellule, 0,5 V/cellule, 0,45 V/cellule et 0,4 V/cellule. Une régulation de tension à plus faible potentiel favorise donc un temps de démarrage plus court. Cela s'explique par une intensité de courant plus élevée et donc une puissance thermique plus élevée à faible potentiel (voir Figure 80). L'élévation de température de la PEMFC est directement proportionnelle à l'énergie thermique dégagée par cette dernière.

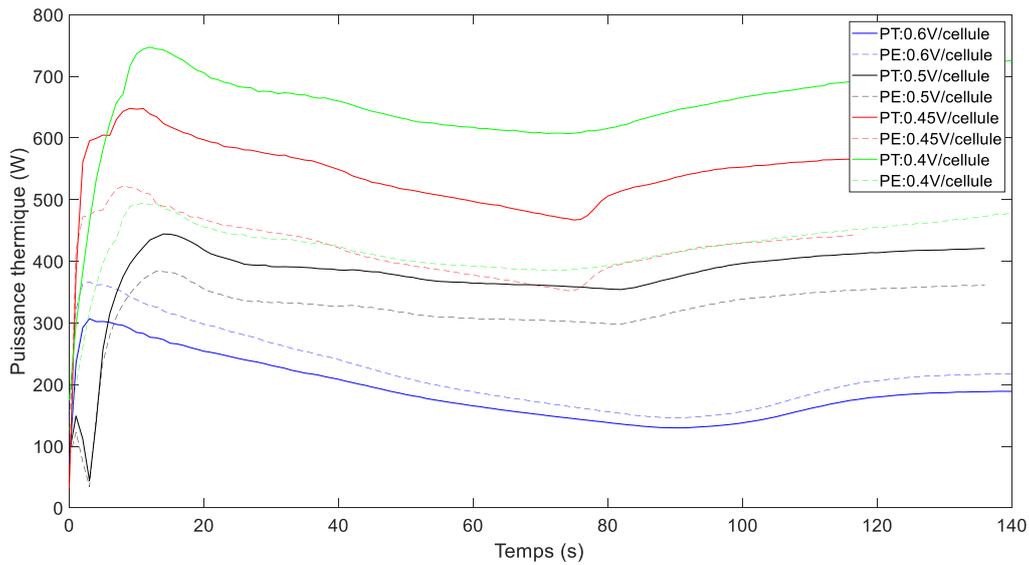


Figure 80-Evolution de la puissance thermique (PT) et de la puissance électrique (PE) de la PEMFC pour un démarrage à -5°C en fonction du potentiel imposé

La Figure 80 présente l'évolution de la puissance thermique et de la puissance électrique lors des démarrages effectués à -5°C. On observe qu'un faible potentiel permet de maximiser la puissance électrique et thermique proportionnellement à l'augmentation du courant. La diminution du potentiel réduit le rendement de la PEMFC, cela permet de maximiser la puissance thermique aux dépens de la puissance électrique (les pertes par concentration sont ici prédominantes). La puissance thermique moyenne est de 189 W, 379 W, 473 W et 661 W pour des potentiels respectivement de 0,6 V/cellule, 0,5 V/cellule, 0,45 V/cellule et 0,4 V/cellule pour des démarrages à -5°C. Un potentiel de régulation de 0,5 V/cellule permet d'obtenir une puissance thermique environ 2,46 fois supérieure que pour un potentiel de 0,6 V/cellule et un potentiel de 0,4 V/cellule permet d'obtenir une puissance thermique environ 4,48 fois plus élevée que pour un potentiel de 0,6 V/cellule.

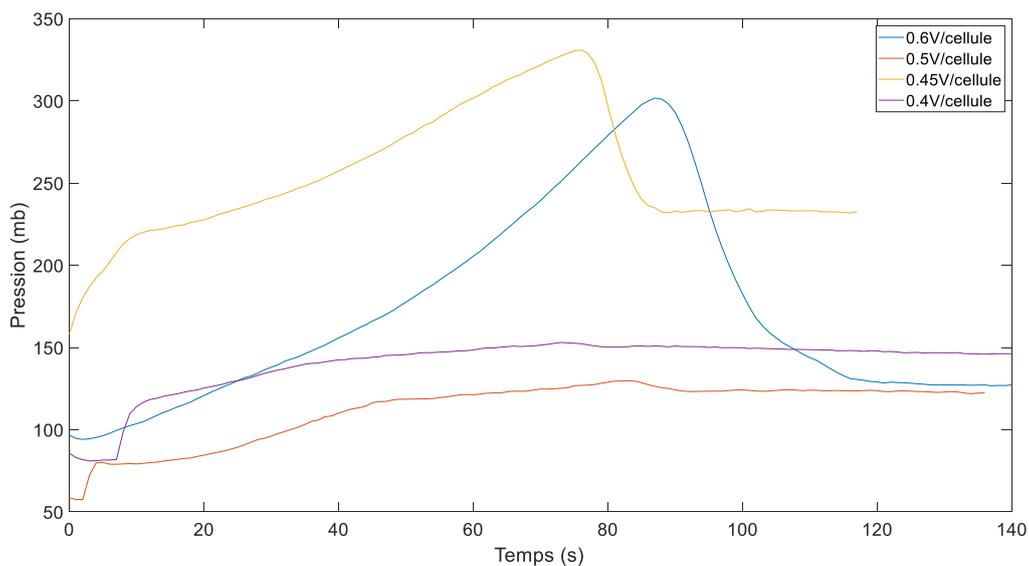


Figure 81-Evolution de la pression de l'entrée cathodique de la PEMFC pour un démarrage à -5°C en fonction du potentiel imposé

La Figure 81 présente l'évolution de la pression de l'entrée cathodique au cours des démarrages à froid à -5°C . Lors des essais effectués à $0,6\text{ V/cellule}$ et $0,45\text{ V/cellule}$, on observe une montée de la pression cathodique suivie d'une chute rapide. Cette montée en pression est liée à une accumulation de glace dans les canaux de gaz. La chute en pression ensuite observée correspond à la fonte de la glace accumulée lorsque les composants de la PEMFC atteignent une température positive.

Sur les courbes de puissance présentées sur la Figure 80, 3 phases se distinguent. La première phase, liée à la montée rapide au début de l'essai, correspond à la phase d'hydratation de la membrane. La seconde phase de décroissance de la puissance correspond à l'accumulation de glace sur les couches de catalyse, diminuant mécaniquement la surface active (voir Figure 80) [229]. La troisième phase de croissance de la puissance correspond à la fonte de la glace sur les surfaces actives lorsque ces dernières atteignent une température positive et à l'augmentation de température favorisant la réaction électrochimique [227]. Le moment de la transition entre les phases 2 et 3 est en lien avec le moment de chute de pression cathodique lorsque la glace fond dans les canaux de diffusion des gaz (voir Figure 81).

La PEMFC a atteint 50% de sa puissance nominale électrique (475 W) en 9 secondes lors de l'essai à $0,4\text{ V/cellule}$ avant de diminuer et de repasser sous ce seuil. Cette puissance a de nouveau été atteinte lors de ce même essai, après le point de fonte de la glace, au bout de 137 secondes. Lors des autres essais, seule une régulation à $0,45\text{ V/cellule}$ a permis d'atteindre ce seuil de puissance en 5 secondes. Cependant, la puissance électrique est ensuite restée sous ce seuil. Les autres essais n'ont quant à eux pas permis d'atteindre 50% de la puissance électrique nominale.

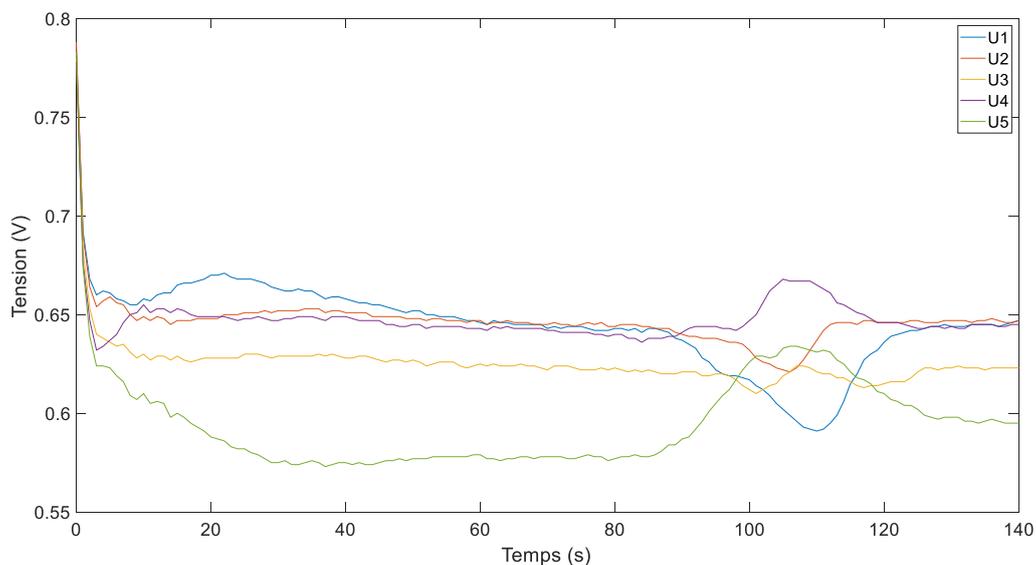


Figure 82-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -5°C avec une régulation de tension à $0,6\text{ V/cellule}$

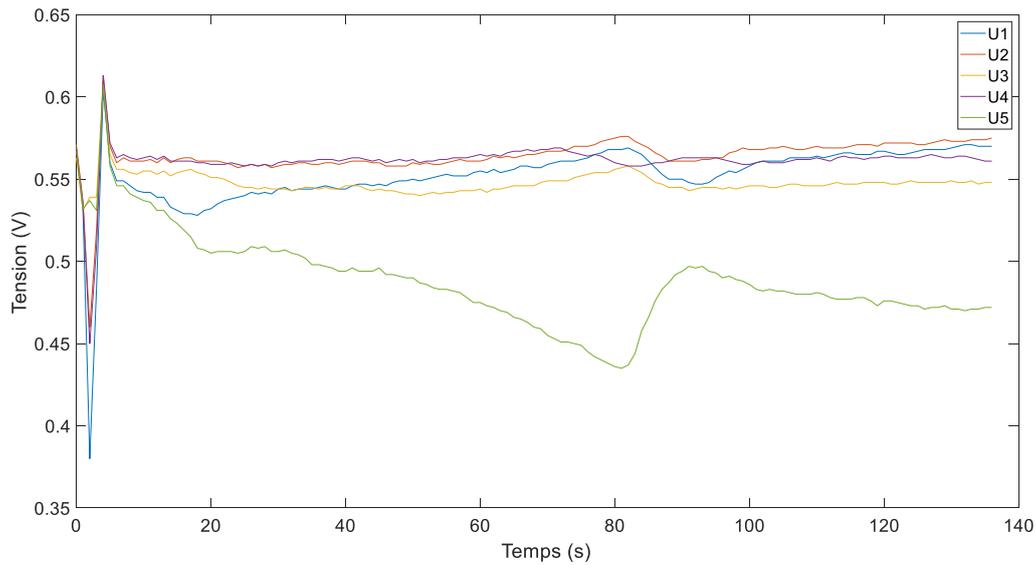


Figure 83-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -5°C avec une régulation de tension à 0,5V/cellule

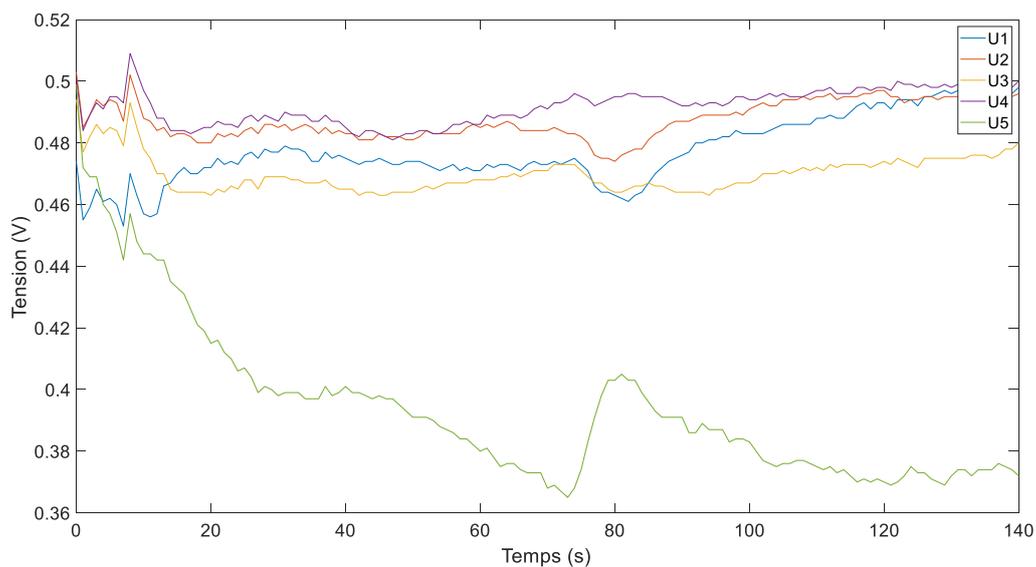


Figure 84- Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -5°C avec une régulation de tension à 0,4V/cellule

Les Figure 82, Figure 83 et Figure 84 montrent les tensions cellules au cours des essais à -5°C pour des régulations de potentiels respectivement à 0,6 V/cellule, 0,5 V/cellule et 0,4 V/cellule. Sur ces 3 figures, on constate que la cellule n°5 a un potentiel systématiquement plus bas que les autres cellules. Cela s'explique par l'emplacement de cette cellule, situé le plus loin des entrées de gaz et collée à la plaque de terminaison (voir Figure 78). Cet effet est accentué à plus faible potentiel. On observe une fluctuation de tension à 100 secondes sur la Figure 82, à 85 secondes sur la Figure 83 et à 75 secondes sur la Figure 84, correspondant à l'instant de fonte de la glace, entraînant une variation de pression dans la PEMFC. Les tensions moyennes des différentes cellules au cours des essais sont regroupées dans le Tableau 15.

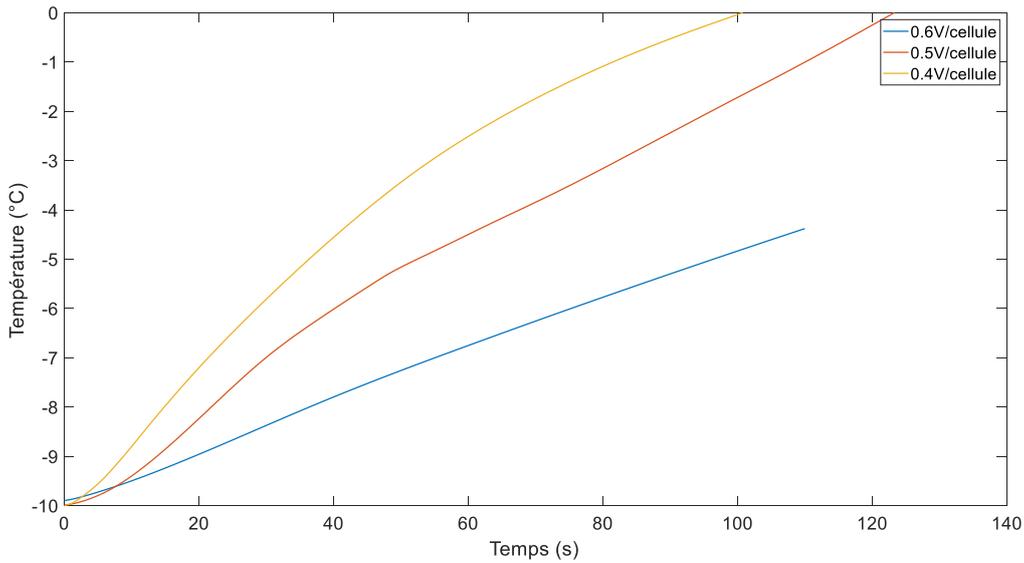


Figure 85-Evolution de la température de la PEMFC pour un démarrage à -10°C en fonction du potentiel imposé

La Figure 85 montre l'évolution de la température de la PEMFC au cours des démarrages à froid à -10°C pour des potentiels régulés à 0,6 V/cellule, 0,5 V/cellule et 0,4 V/cellule. La PEMFC a atteint une température positive en 123 secondes avec un potentiel de 0,5 V/cellule et en 100 secondes avec un potentiel de 0,4 V/cellule. La puissance thermique moyenne est de 217 W, 350 W et 59 1W pour des potentiels respectivement de 0,6 V/cellule, 0,5 V/cellule et 0,4 V/cellule pour des démarrages à -10°C (voir Figure 86). Avec un potentiel de 0,6 V/cellule, la PEMFC n'a pas été en mesure de démarrer. L'essai a été interrompu lorsqu'une fraction de glace trop importante s'est formée dans les canaux de gaz cathodique, faisant augmenter la pression jusqu'au seuil maximal. La Figure 87 présente l'évolution de la pression cathodique lors des essais à -10°C . On observe, lors de l'essai réalisé à 0,4 V/cellule, que la pression cathodique a augmenté jusqu'à une valeur proche du seuil de sécurité, mais a rapidement chuté lorsque la PEMFC a atteint une température positive. En revanche, lors de l'essai à 0,5 V/cellule, la pression cathodique n'a que faiblement augmenté, avant de diminuer à son tour à la suite de la fonte de la glace. Il semblerait donc que la formation de glace n'a pas été prédominante dans les canaux de gaz lors de cet essai. Sur les courbes de puissance, présentées sur la Figure 86 on retrouve les 3 phases précédemment observées sur les essais à -5°C , sauf sur l'essai à 0,6 V/cellule, car la PEMFC n'a pas pu atteindre une température positive.

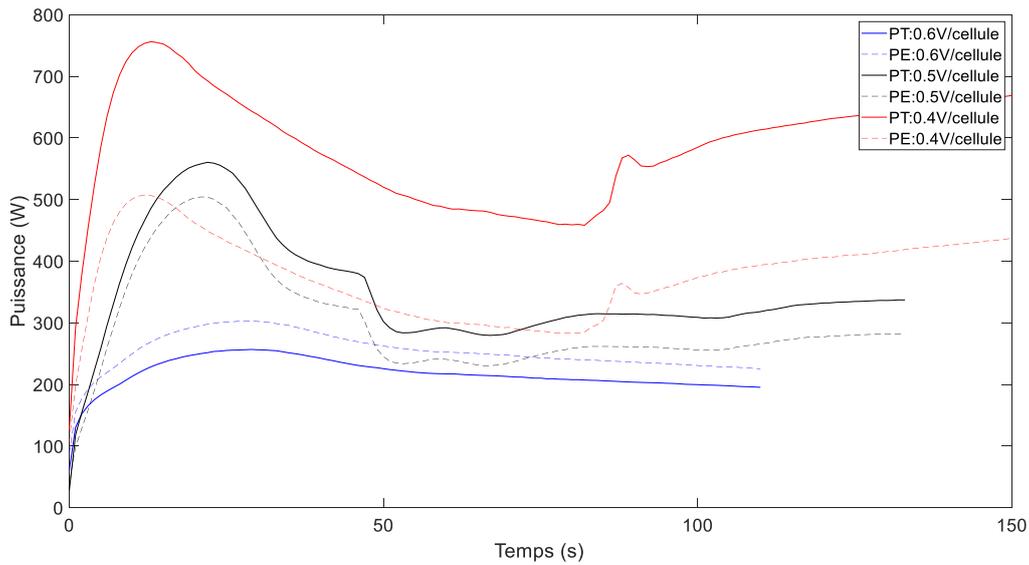


Figure 86-Evolution de la puissance thermique (PT) et de la puissance électrique (PE) de la PEMFC pour un démarrage à -10°C en fonction du potentiel imposé

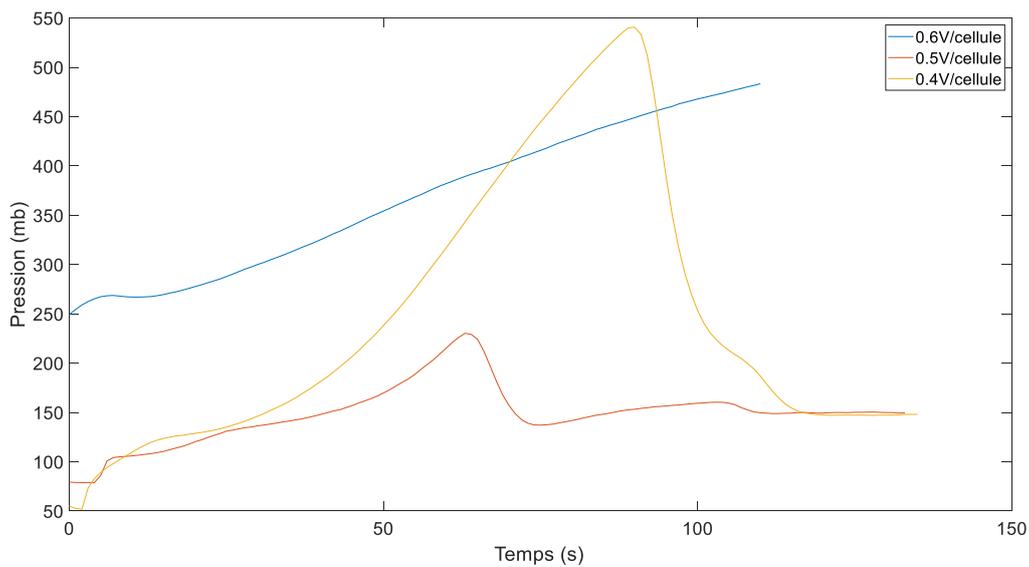


Figure 87-Evolution de la pression de l'entrée cathodique de la PEMFC pour un démarrage à -10°C en fonction du potentiel imposé

En effet, comme présenté sur la Figure 87, l'essai à 0,6 V/cellule a été interrompu, car la valeur de la pression cathodique a atteint le seuil de sécurité. Au début de cet essai, il est à noter que la pression était de l'ordre de 250 mbar relatifs. Cela est imputable à une formation de glace dans le tuyau d'évacuation cathodique situé dans la chambre thermique, due à une accumulation d'eau qui n'a pas été évacuée par la purge. Un « point bas » a été identifié sur le tuyau d'évacuation cathodique, susceptible de provoquer une accumulation d'eau. Lors de l'essai à 0,4 V/cellule, on observe une montée rapide de la pression cathodique. La pression chute alors de façon rapide juste avant le seuil de sécurité. Cet instant est désigné comme le moment où les canaux de diffusion des gaz atteignent une température positive, entraînant la fonte de la glace accumulée dans ces derniers. Sur la Figure 86, cet instant correspond à la transition entre la deuxième et la troisième phase.

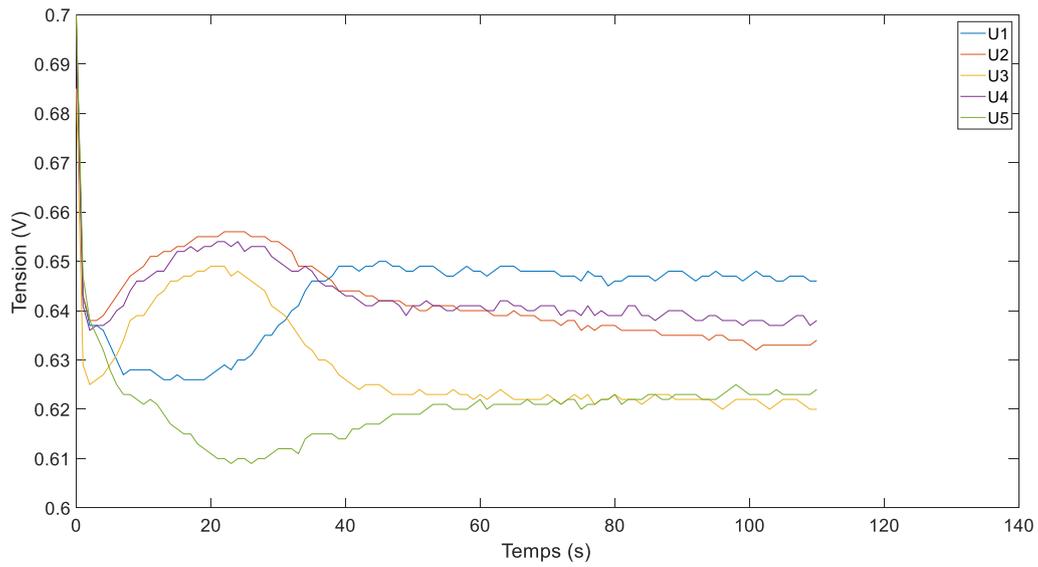


Figure 88-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -10°C avec une régulation de tension à 0,6 V/cellule

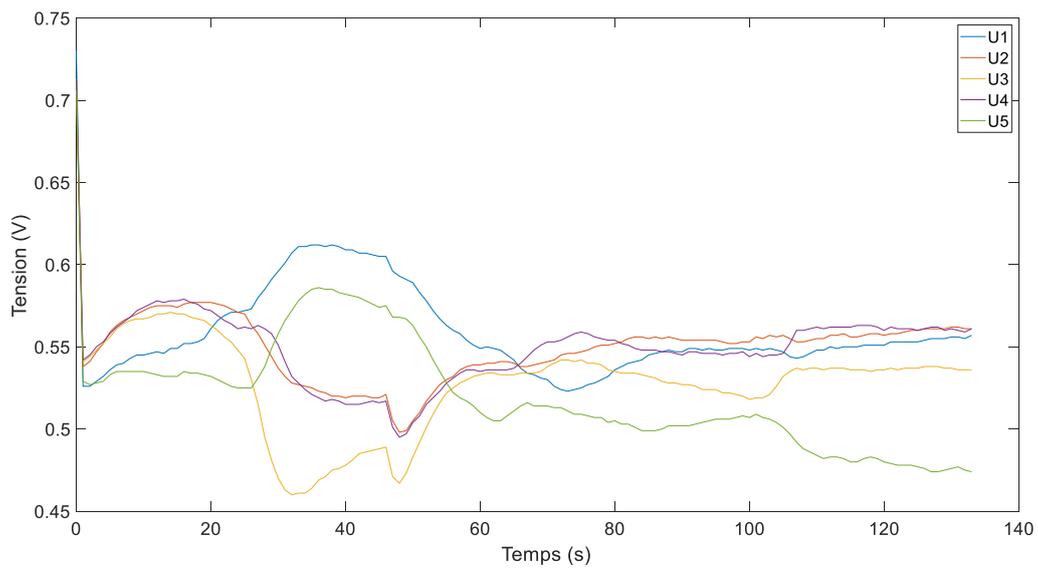


Figure 89-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -10°C avec une régulation de tension à 0,5 V/cellule

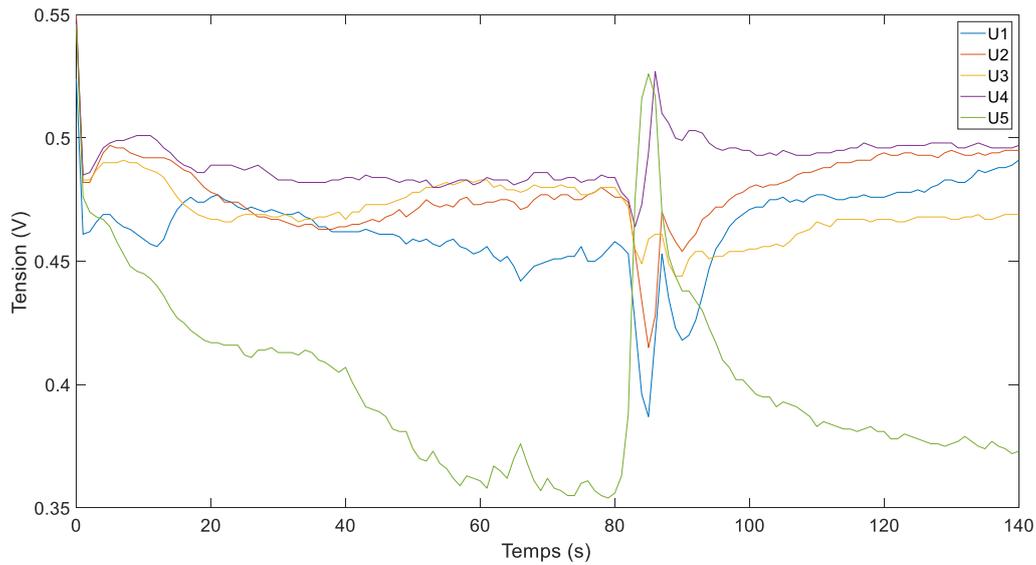


Figure 90- Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -10°C avec une régulation de tension à $0,4\text{V/cellule}$

Les Figure 88, Figure 89 et Figure 90 montrent les tensions des cellules lors des essais effectués à -10°C respectivement à $0,6\text{ V/cellule}$, $0,5\text{ V/cellule}$ et $0,4\text{ V/cellule}$. Lors de l'essai à $0,4\text{ V/cellule}$, on observe, comme pour les essais à -5°C , que la tension de la cellule n°5 est bien plus faible que le potentiel des autres cellules. En revanche, ce phénomène est moins prépondérant pour les essais réalisés à $0,6\text{ V/cellule}$ et $0,5\text{ V/cellule}$. Les tensions moyennes des différentes cellules au cours des essais sont regroupées dans le Tableau 15. Sur la Figure 90, on observe une fluctuation importante de la tension, correspondant au moment de la baisse de pression cathodique (voir Figure 87). A cet instant, on observe une remontée des performances de la cellule n°5 et une légère baisse sur la cellule n°1. A la suite de cet instant, on constate que les performances de la cellule n°5 chutent à nouveau par rapport aux autres cellules. La variation de pression aurait donc eu pour conséquence de permettre un meilleur acheminement des gaz sur la cellule n°5 durant un court instant. Cela corrobore l'explication selon laquelle l'alimentation en gaz de la cellule n°5 est inférieure à celle des autres cellules dûe à sa localisation, au plus loin des entrées de gaz (voir Figure 78), car l'ordre de grandeur temporel ne correspond pas à un phénomène thermique.

La PEMFC a atteint 50% de sa puissance nominale électrique en 7 secondes à $0,4\text{ V/cellule}$ et en 16 secondes à $0,5\text{ V/cellule}$. Cependant, après la première phase des courbes de puissance, la puissance électrique s'est maintenue sous ce seuil.

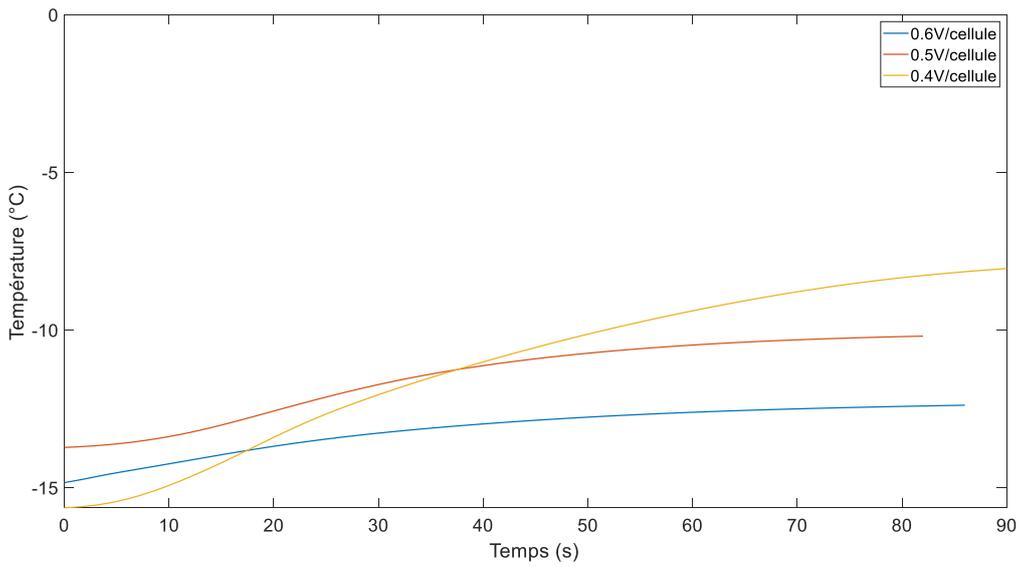


Figure 91-Evolution de la température de la PEMFC pour un démarrage à -15°C en fonction du potentiel imposé

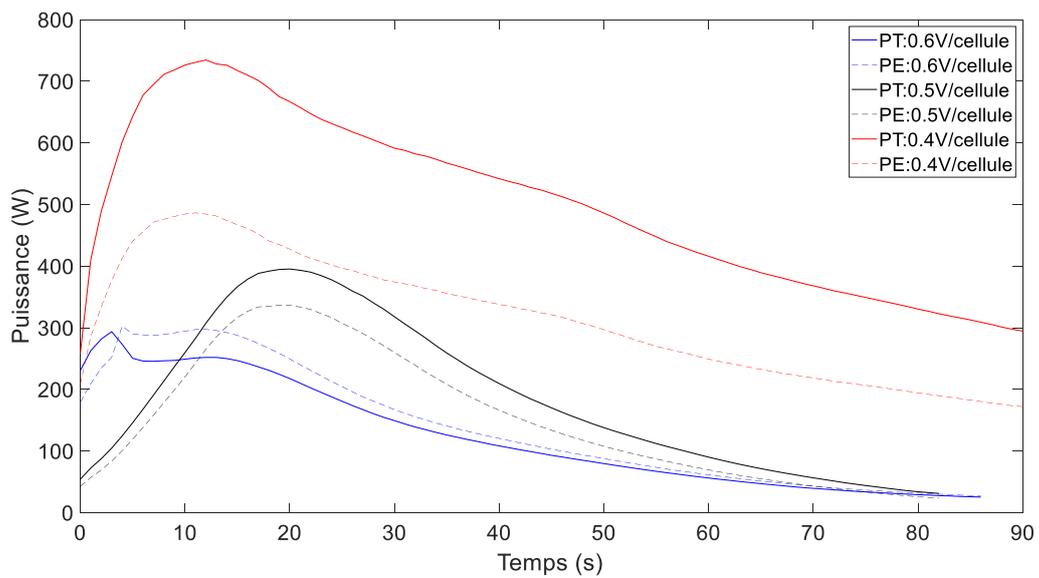


Figure 92-Evolution de la puissance thermique (PT) et de la puissance électrique (PE) de la PEMFC pour un démarrage à -15°C en fonction du potentiel imposé

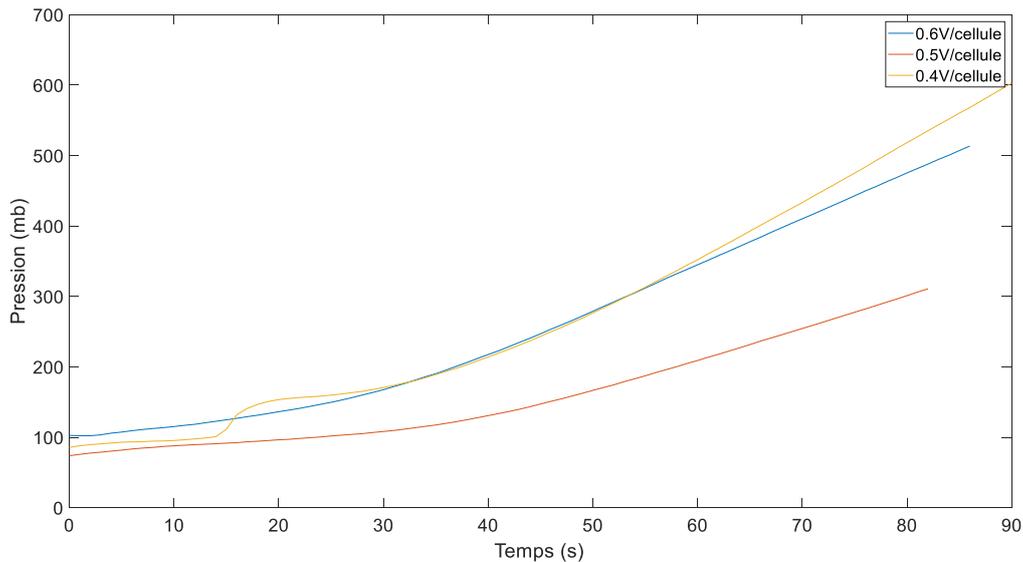


Figure 93-Evolution de la pression de l'entrée cathodique de la PEMFC pour un démarrage à -15°C en fonction du potentiel imposé

La Figure 91 présente l'évolution de température de la PEMFC lors des essais à -15°C. La température initiale mesurée est de -14,8°C pour l'essai à 0,6 V/cellule, -13,7°C pour l'essai à 0,5 V/cellule et -15,6°C pour l'essai à 0,4 V/cellule. La température de la PEMFC a atteint -12,4°C en 86 secondes à 0,6 V/cellule, -10,2°C en 82 secondes à 0,5 V/cellule et -8°C en 90 secondes à 0,4 V/cellule. La Figure 92 montre la puissance thermique et électrique pour les 3 essais réalisés à -15°C. La PEMFC a atteint 50% de sa puissance nominale en 8 secondes lors de l'essai à 0,4 V/cellule avant de décroître jusqu'à l'échec du démarrage.

Les essais à 0,6 V/cellule et à 0,5 V/cellule ont été interrompus lorsque la valeur du courant tendait vers 0, comme on peut le constater sur les courbes de puissance de la Figure 92. L'échec de ces deux essais est donc imputable à la formation de glace sur les surfaces actives, empêchant les gaz de réagir avec les particules de platine. L'essai à 0,4 V/cellule a quant à lui été interrompu lorsque la pression cathodique a atteint la valeur de sécurité (voir Figure 93). A cette température, il n'a donc pas été possible de démarrer la PEMFC, quel que soit le potentiel imposé.

La limitation des performances de cette PEMFC, lors des démarrages à froid, est en premier lieu liée au nombre de cellules dont elle est composée, en l'occurrence, 5. En effet, ce prototype qu'on qualifiera de « short stack », est équipé des mêmes plaques de terminaisons qu'une version « full stack ». Cela implique que la masse thermique des plaques de terminaisons est très grande devant l'énergie thermique dégagée par les cellules. Les différentes recherches menées sur le démarrage à froid concluent, qu'une PEMFC doit être composée d'au moins 20 cellules pour obtenir des performances représentatives d'un full stack lors de la phase de démarrage à froid [35]. Cependant ces résultats permettent d'étudier le comportement de la PEMFC lors de la phase de démarrage à froid. De plus, ils permettront également d'éprouver la robustesse du réseau de neurones.

Afin de quantifier l'homogénéité des tensions cellules, nous allons calculer l'écart type. Dans un premier temps, la variance est calculée selon l'équation (26).

$$Var = \frac{1}{n} \sum (x_i^2 - x_{moyen})^2 \quad (26)$$

Ensuite, l'écart type est calculé selon l'équation (27).

$$ET = \sqrt{Var} \quad (27)$$

Le Tableau 15 regroupe la tension moyenne de chaque cellule au cours des essais. Aux vues des résultats, notamment la colonne des écarts types, il est possible d'établir une corrélation entre l'homogénéité des tensions cellules et le potentiel imposé. Un potentiel plus faible favorisant l'hétérogénéité des tensions cellules. Le Tableau 16 regroupe quant à lui les mesures des essais réalisés durant cette campagne.

Tableau 15-Tensions cellule moyennes au cours des essais de démarrage à froid de la campagne n°2

Essai (Température /Tension cellule)	U1 moyen (mV)	U2 moyen (mV)	U3 moyen (mV)	U4 moyen (mV)	U5 moyen (mV)	Utotal moyen (V)	Ecart type (mV)
-5,3°C/0.6V	645	647	625	647	595	3,159	20,2
-5,5°C/0.5V	552	564	548	561	488	2,714	27,9
-5,5°C/0.45V	529	569	553	538	417	2,607	53,8
-5,5°C/0.4V	479	488	471	493	393	2,323	36,7
-9,9°C/0.6V	643	642	629	643	621	3,178	9,0
-10°C/0.5V	559	549	528	549	521	2,707	14,3
-10°C/0.4V	471	483	473	494	399	2,321	33,5
-14,8°C/0.6V	605	644	625	631	582	3,088	21,7
-13,6°C/0.5V	559	549	523	594	521	2,707	26,8
-15,6°C/0.4V	448	462	434	454	404	2,201	20,4

Tableau 16-Récapitulatif des essais menés sur la PEMFC 5 cellules lors de la campagne n°2

Essai (Température /Tension cellule)	Courant moyen (A)	Puissance thermique moyenne (W)	Puissance électrique moyenne (W)	Puissance thermique/P uissance électrique	Temps démarrage (s)
-5,3°C/0,6V	69	189	218	0,86	120
-5,5°C/0,5V	119	379	323	1,17	65
-5,5°C/0,45V	143	473	369	1,28	41
-5,5°C/0,4V	185	661	429	1,54	36
-9,9°C/0,6V	80	217	253	0,86	échec
-10°C/0,5V	110	350	297	1,18	123
-10°C/0,4V	165	591	381	1,55	100
-14,8°C/0,6V	44	124	137	0,91	échec
-13,6°C/0,5V	57	185	152	1,22	échec
-15,6°C/0,4V	116	422	260	1,62	échec

3.1.5.4 Influence de la température initiale et du potentiel imposé

L'énergie thermique nécessaire pour élever la température de la PEMFC au-dessus de 0°C est directement proportionnelle à la température initiale de la PEMFC selon l'équation (25). Ainsi, il faudra deux fois plus d'énergie pour élever à une température positive la masse thermique de la PEMFC depuis -10°C comparés à -5°C et trois fois plus d'énergie à -15°C.

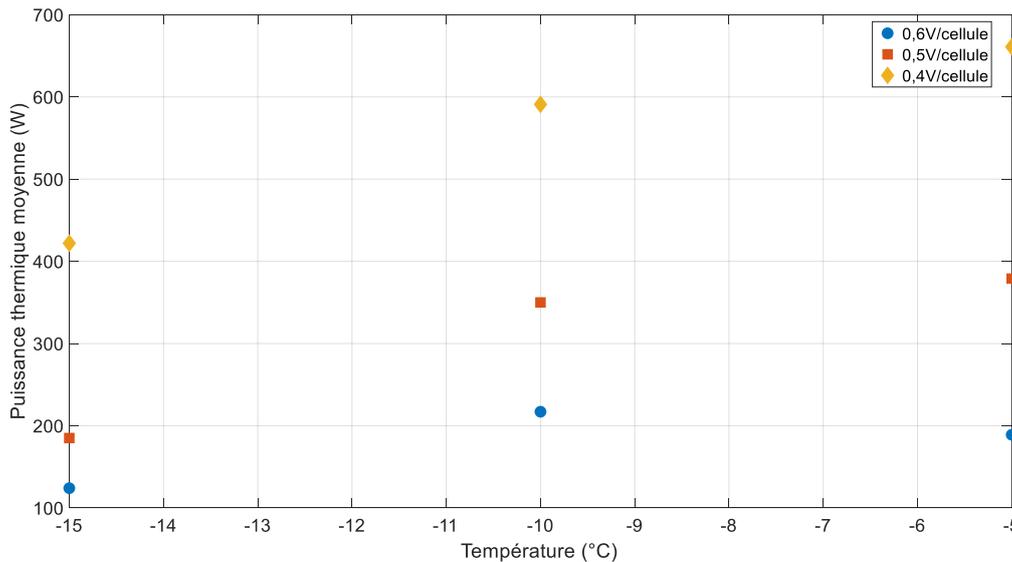


Figure 94-Influence de la température initiale et du potentiel imposé sur la puissance thermique moyenne en fonction du potentiel imposé

La température initiale a également une influence sur les performances de la PEMFC. La Figure 94 présente la puissance thermique moyenne de la PEMFC en fonction de la température et du potentiel imposé. La puissance thermique moyenne est ainsi 10% plus élevée à -5°C comparée à -10°C et 36% plus élevée qu'à -15°C pour un potentiel imposé de 0,4 V/cellule. Pour un potentiel de 0,5 V/cellule, la puissance thermique moyenne est 8% plus élevée à -5°C comparée à -10°C et 51% plus élevée comparée à -15°C . Enfin, pour un potentiel imposé de 0,6 V/cellule, la puissance thermique est 12% plus faible à -5°C comparée à -10°C et 34% plus élevée comparés à -15°C .

Hormis pour le cas à 0,6 V/cellule réalisé à -5°C , une température initiale plus élevée favorise une puissance thermique plus importante. Cela peut s'expliquer par la réduction des cinétiques de la réaction électrochimique lorsque la température diminue. Un autre phénomène entre également en jeu. Il s'agit de la formation de glace sur les couches de catalyse, qui semble être favorisée à plus faible température (voir Figure 79, Figure 85 et Figure 91).

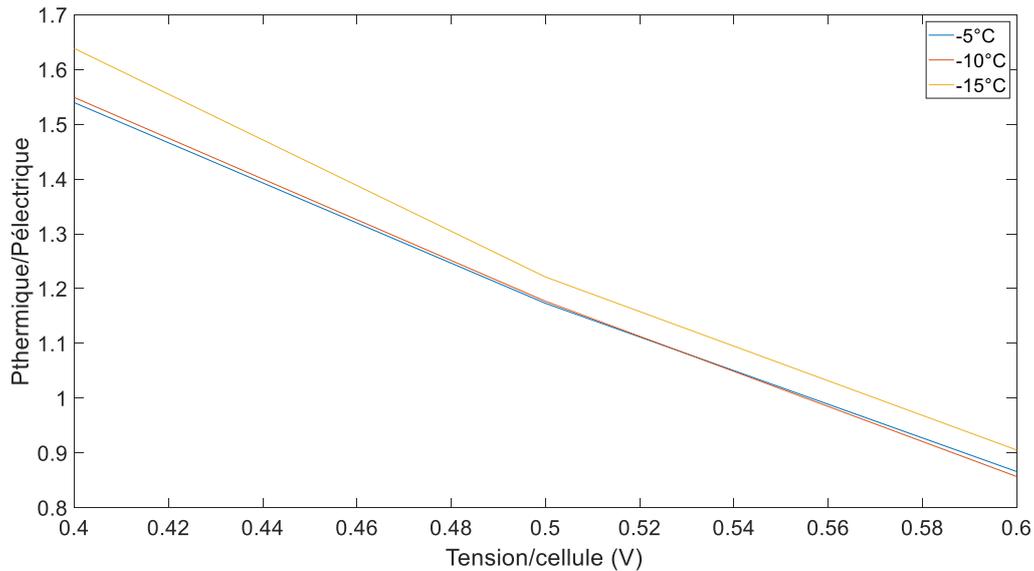


Figure 95-Ratio Puissance thermique / puissance électrique en fonction du potentiel de régulation

A la vue des résultats des essais réalisés, réduire la tension permet de maximiser la puissance thermique et donc d'augmenter les performances lors du démarrage à froid. Il est donc préférable d'utiliser la PEMFC dans sa zone de faible rendement électrique. La Figure 95 présente le rapport entre la puissance thermique et la puissance électrique en fonction du potentiel imposé pour des températures de -5°C , -10°C et -15°C . A -5°C , le rapport puissance thermique/puissance électrique est de 0,86 à 0,6 V/cellule et de 1,54 à 0,4 V cellule. A -15°C , le rapport puissance thermique/puissance électrique est de 0,9 à 0,6 V/cellule et de 1,64 à 0,4 V/cellule.

Le potentiel imposé (et donc la densité de courant qui en résulte) a également un impact sur la distribution de la formation de glace lors du démarrage à froid.

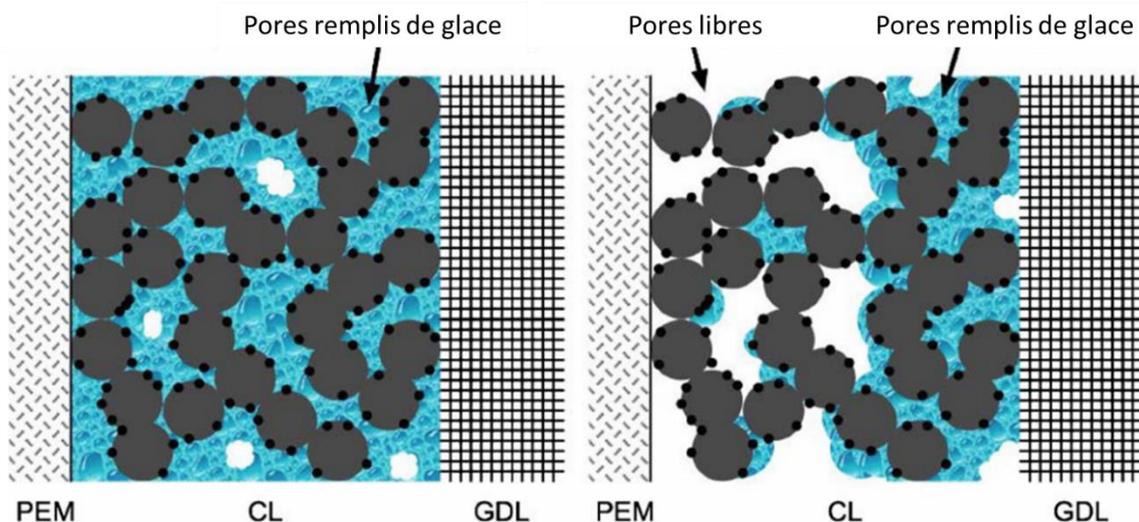


Figure 96-Schéma de la distribution de la glace lors du démarrage à froid à faible densité de courant (gauche) et à forte densité de courant (droite) [60]

La Figure 96 présente un schéma de la distribution de glace en fonction de la densité de courant. Une faible densité de courant favorise ainsi une distribution plus homogène de la glace [11]. En effet, la distribution de courant est plus uniforme et la production d'eau est plus faible. Les molécules d'eau

ont, dans ce cas, la durée suffisante pour se distribuer de manière plus homogène, par effet de capillarité avant de se solidifier. Dans cette situation, la capacité de stockage de l'eau des couches de catalyse peut être pleinement utilisée. Au contraire, une forte densité de courant provoque une distribution des densités de courant hétérogène et entraîne une forte production d'eau. Dans cette situation, le courant de réaction est principalement déterminé par l'équilibre entre la conduction protonique de la membrane et la capacité des molécules d'oxygène à atteindre les sites de réaction au travers des couches de diffusion des gaz et des pores des couches de catalyse. L'équilibre de la réaction va tendre vers un déséquilibre au fur et à mesure qu'une portion de l'eau produite est absorbée par la membrane (augmentant sa conduction protonique) et que la glace se forme, réduisant la capacité à acheminer les molécules d'oxygène. Cela favorise l'interface entre les couches de catalyse et les couches de diffusion des gaz comme lieu de réaction, ce qui conduit à une formation de glace exacerbée à cet endroit. De plus, une partie de l'eau produite est absorbée par la membrane au niveau de l'interface entre la membrane et la couche de catalyse cathodique. L'ensemble de ces phénomènes entraîne donc une formation de glace hétérogène sur la partie des couches de catalyse située à l'interface avec les couches de diffusion des gaz.

La température initiale modifie également l'endroit où la formation de glace se produit.

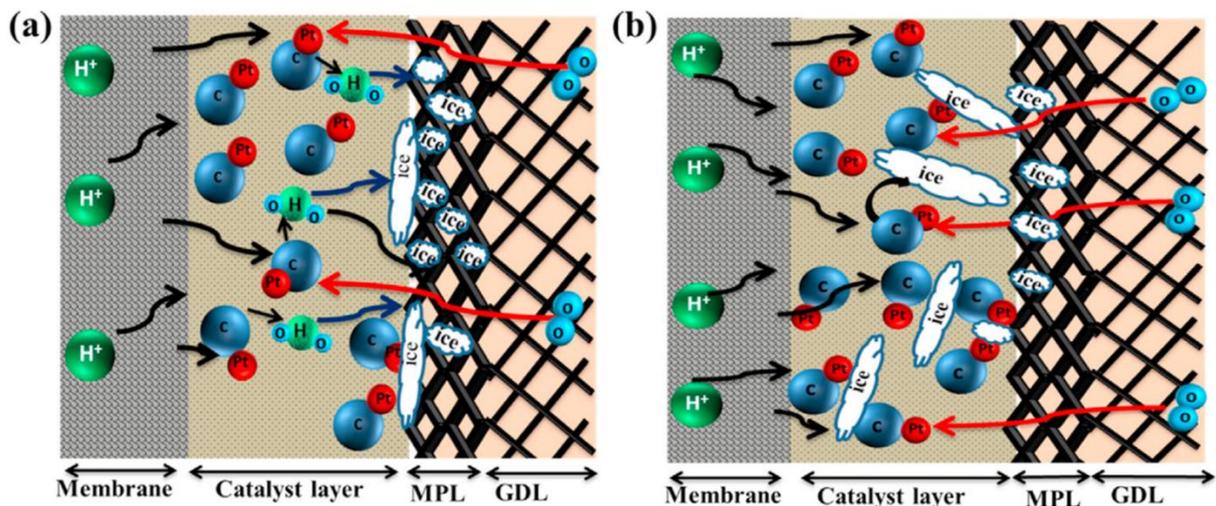


Figure 97-Mécanismes de transport de l'eau et de formation de glace lors du démarrage à froid à a) -10°C et à b) -15°C [50]

La Figure 97 présente les mécanismes de transport de l'eau et de formation de glace en fonction de la température initiale durant le démarrage à froid. Lors d'un démarrage à -10°C (voir Figure 97 (a)), les molécules d'eau formées dans les couches de catalyse vont majoritairement traverser ces dernières dans un état de surfusion, pour ensuite geler au niveau des couches microporeuses et des couches de diffusion des gaz. En revanche, pour un démarrage à -15°C (voir Figure 97 (b)), l'eau se solidifie principalement dans les couches de catalyse bloquant ainsi les sites de réactions. Aux températures de -20°C et inférieures, la quasi-totalité de l'eau gèle instantanément dans les couches de catalyse [230]. Le premier phénomène a pour principale conséquence d'obstruer les accès de gaz. La conséquence directe est une réduction du flux de gaz et une augmentation de la pression dans le compartiment cathodique pour un débit de gaz constant. Le second phénomène entraîne quant à lui une chute de la puissance en réduisant de façon mécanique la surface active. C'est-à-dire que la glace empêche les gaz d'accéder aux sites de réactions.

3.1.5.5 Répétabilité de la procédure

Afin de valider les résultats obtenus, il est important de vérifier la reproductibilité des essais. En effet, le montage expérimental, le spécimen de test, les appareils de mesure, les conditions d'essai et l'opérateur lui-même peuvent exercer une influence significative sur les résultats obtenus. Afin d'évaluer la reproductibilité, 5 essais ont été réalisés consécutivement selon des conditions opératoires identiques par le même opérateur. Les conditions opératoires sélectionnées sont -10°C , correspondant à la valeur de température la plus basse à laquelle la PEMFC a pu démarrer et un potentiel imposé de $0,4\text{ V/cellule}$. Le numéro des essais correspond à la chronologie de leur réalisation. Le temps de démarrage, la puissance thermique moyenne et la pression cathodique maximale de chaque essai sont présentés dans le Tableau 17.

Tableau 17-Résultats des essais de reproductibilité

N° de l'essai	Temps de démarrage (s)	Puissance moyenne (W)	Pression cathodique max (mbar)
1	100	390	540
2	88	409	500
3	105	372	513
4	93	407	482
5	110	372	636

Lors de l'essai n°2, qui présente le temps de démarrage le plus court, la PEMFC a atteint une température de 0°C en 88 secondes (voir Figure 98). L'essai le plus long est l'essai n°5. Cela représente une différence de 22%.

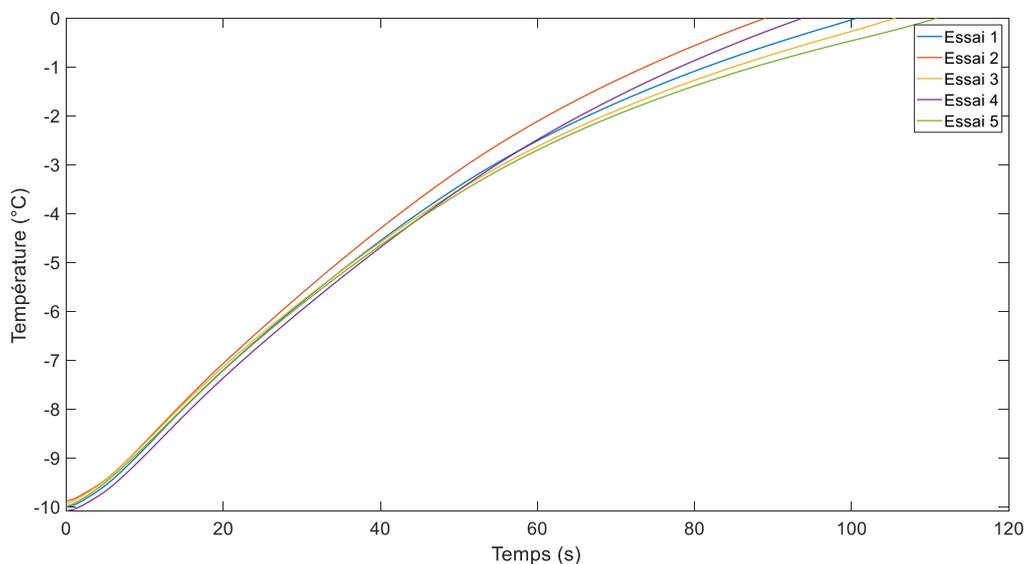


Figure 98-Evolution de la température de la PEMFC pour un démarrage à -10°C avec un potentiel imposé de $0,4\text{ V/cellule}$

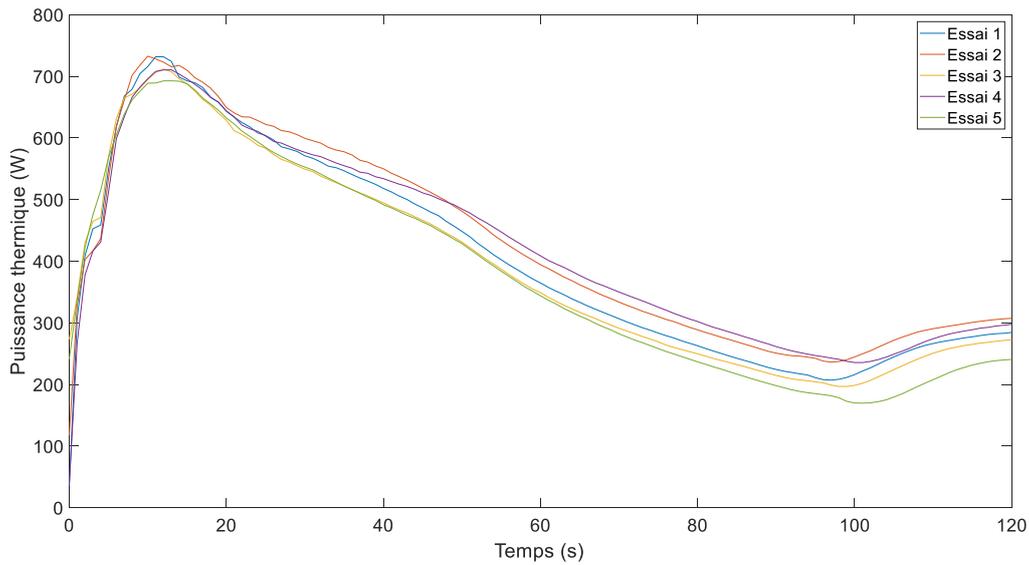


Figure 99-Evolution de la puissance thermique de la PEMFC pour un démarrage à -10°C avec un potentiel imposé de $0,4\text{V/cellule}$

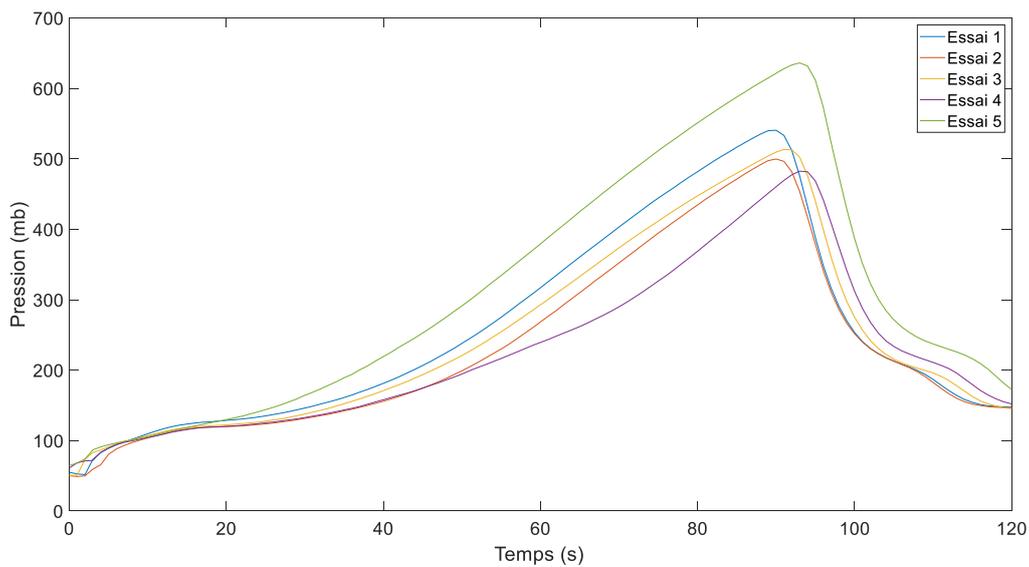


Figure 100-Evolution de la pression de l'entrée cathodique de la PEMFC pour un démarrage à -10°C avec un potentiel imposé de $0,4\text{V/cellule}$

Lors des essais n°3 et n°5, une puissance thermique moyenne de 372 W a été relevée. Cela représente la puissance thermique minimale enregistrée lors de ces 5 essais. Lors de l'essai n°2, une puissance thermique moyenne de 409 W a été enregistrée. Cela représente une différence de 9% entre la puissance moyenne maximale et minimale enregistrées lors de ces essais. Cette valeur est acceptable à la vue des nombreuses variables à maîtriser lors de ces expérimentations. En effet, une légère variation de la température du banc d'essai, de l'hygrométrie ambiante, de la température du compresseur d'air ainsi que de l'intervention humaine (ces essais sont réalisés manuellement par l'opérateur) sont susceptibles d'engendrer de légères variations entre les différents essais.

Enfin, concernant la montée en pression cathodique, image de la quantité de glace se formant dans les canaux de diffusion des gaz, une valeur maximale de 636 millibars et une valeur minimale de 482

millibars ont été enregistrées respectivement durant les essais n°5 et n°4. Cela représente une différence de 24%. Cette différence est imputable à une quantité d'eau initialement présente dans la PEMFC légèrement différente à la suite de la phase de purge. La pression cathodique engendrée par la formation de glace dans les canaux de diffusion des gaz a un impact moindre que la formation de glace sur les couches de catalyse sur l'énergie thermique dégagée et donc sur la durée de démarrage.

Comme expliqué précédemment, l'instant de chute de pression correspond au moment où la glace se liquéfie dans les canaux de diffusion des gaz. Cela correspond donc au moment où les composants de la PEMFC atteignent une température positive. Ces durées sont de 90, 90, 92, 94 et 94 secondes dans l'ordre respectif des essais. Cela représente une différence de 4% entre les durées maximales et minimales.

De même que pour la chute de pression cathodique, on observe sur les courbes de puissances une phase décroissante puis une phase croissante. Le minimum atteint avant la phase de croissance correspond au moment où les couches de catalyse atteignent une température positive. Ces durées sont de 97, 97, 99, 101 et 102 secondes dans l'ordre respectif des essais. Cela représente une différence de 5% entre les durées maximales et minimales.

On observe donc une différence maximale de 4% quant à la durée pour que la température des canaux de gaz devienne positive et une différence de 5% quant à la durée pour que la température des couches de catalyse devienne positive. Cependant, on observe une différence de 22% sur le calcul de l'évolution de température entre la valeur maximale et minimale pour atteindre 0°C. Cela peut s'expliquer par les différences observées sur les montées en pression cathodique. En effet, une différence de 24% est observée. On peut extrapoler cette valeur en affirmant qu'une quantité de glace plus ou moins importante s'est formée durant les essais. Cela a donc un effet sur l'homogénéité des tensions de chaque cellule, car la glace ne se forme pas de manière uniforme sur les couches de catalyse et dans les canaux de diffusion des gaz. Cela fait que certaines cellules, au potentiel plus faible, verront leur rendement réduit et par conséquent une production de chaleur plus importante en accord avec l'équation (20). On peut cependant considérer ces différences entre les essais comme acceptables pour notre base de données, car l'ordre de grandeur reste inchangé.

Nous allons maintenant calculer l'écart type en fonction de la variance pour chacun de ces paramètres afin de vérifier l'écart des résultats obtenus avec leur moyenne. La moyenne des durées de démarrage est de 99,2 secondes. La moyenne des puissances thermiques moyennes est de 390 W. La moyenne des pressions cathodiques maximales atteintes est de 534 millibars. On obtient un écart type de 8,87 secondes entre les temps de démarrage mesurés, cela représente 8,94% de la valeur moyenne. L'écart type des valeurs moyennes de puissance thermique est de 18 W, soit 4,62% de la valeur moyenne. Concernant les valeurs de pression cathodique maximales, l'écart type est de 60,7, soit 11,36% de la valeur moyenne.

3.1.5.6 Caractérisations pour évaluer l'impact des démarrages à froid sur les performances

Le profil de courant des courbes de polarisation effectuées sur la pile à combustible de la campagne d'essai n°2 est présenté sur la Figure 64. De 1,6 A/cm² à 0,5 A/cm², les paliers de courant ont une durée de 300 secondes et de 30 secondes de 0 à 0,5 A/cm².

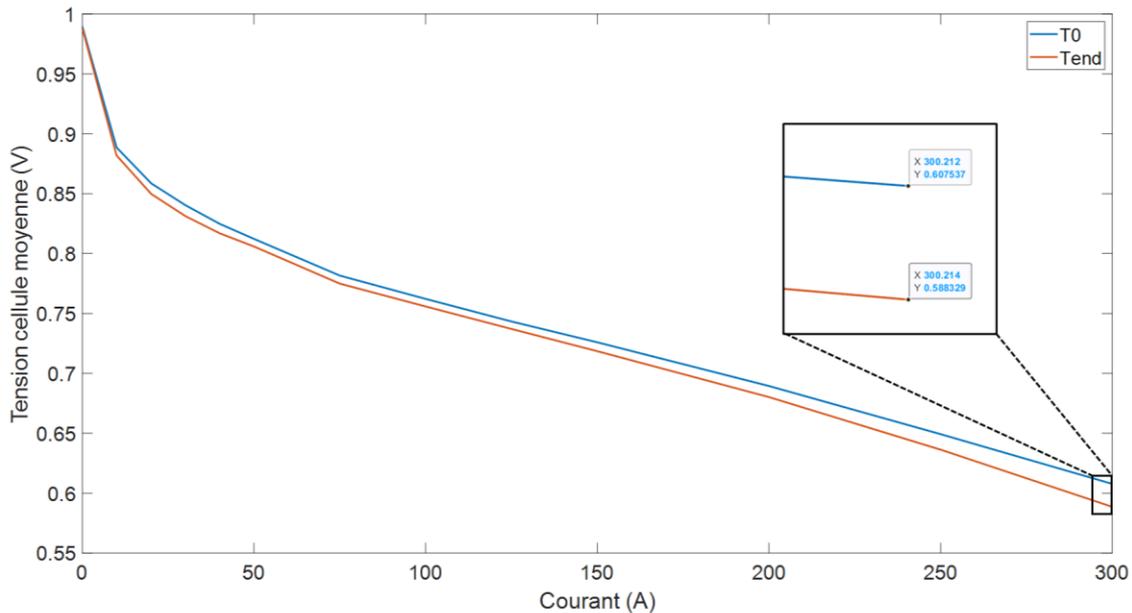


Figure 101-Courbes de polarisations réalisées sur la PEMFC 5 cellules

La Figure 101 présente les courbes de polarisation réalisées préalablement à la campagne expérimentale (T0) et à la fin de la campagne expérimentale (Tend). A l'intensité de courant maximale, on mesure une baisse de potentiel d'environ 3,2%. La diminution de potentiel moyenne est d'environ 1%. Les essais de démarrage à froid effectués n'ont donc pas eu d'impact significatif sur les performances de la PEMFC.

3.1.5.7 Base de données

Tableau 18- Base de données issue de la campagne n°2

Essai (Température mesurée/ Tension cellule imposée)	Entrée 1 – Température initiale (°C)	Entrée 2 – Potentiel imposé (V/cellule)	Entrée 3 – Durée de purge (s)	Sortie - Temps démarrage (s)
-5,5°C/0.5V	-5,5	0,5	120	65
-5,5°C/0.45V	-5,5	0,45	120	41
-5,5°C/0.4V	-5,5	0,4	120	36
-7,5°C/0.4V	-7,5	0,4	120	80
-10°C/0.5V	-10	0,5	120	123
-10°C/0.4V	-10	0,4	120	100

Le Tableau 18 présente les essais retenus dans la base de données destinées à entraîner le réseau de neurones. Seuls les essais réussis ont été conservés. Afin d'obtenir des données à une température intermédiaire, un essai à -7,5°C avec un potentiel imposé de 0,4 V a été réalisé afin de compléter cette base de données.

3.1.5.8 Conclusion de la campagne d'essai n°2

Cette campagne d'essai a permis la création d'une base de données destinée à alimenter un réseau de neurones. Différents essais aux températures de -5°C, -10°C et -15°C ont été réalisés et avec des potentiels de régulation allant de 0,6 V/cellule à 0,4 V/cellule.

Ces essais ont montré, en accord avec la littérature, qu'un faible potentiel favorise la puissance thermique, par augmentation du courant et par réduction du rendement, permettant de maximiser les performances lors du démarrage à froid. La PEMFC a démarré en 100 secondes à -10°C avec un potentiel de 0,4 V/cellule et en 123 secondes avec un potentiel de 0,5 V/cellule. A -15°C , la PEMFC n'a pas pu démarrer, quel que soit le potentiel imposé. Cette limitation est due au faible nombre de cellules que comprend l'empilement (5). En effet, la masse thermique des plaques de terminaisons est très grande et la puissance thermique dégagée est proportionnelle au nombre de cellules.

Des instabilités des tensions des cellules ont été observées durant ces essais, plus particulièrement de la cellule se trouvant à l'opposé de l'entrée des gaz et au contact d'une plaque de terminaison. Ces instabilités peuvent s'expliquer par un acheminement des gaz plus difficile sur cette cellule. De plus, ne profitant de la chaleur des autres cellules que sur une seule face, la température de cette dernière est plus faible, réduisant les cinétiques de la réaction électrochimique et favorisant la formation de glace.

Deux causes d'échec de démarrage ont été identifiées. La première est la formation de glace sur les couches de catalyse cathodique. Ce phénomène entraîne une réduction mécanique des surfaces actives en créant un film de glace entre les particules de platine et les molécules de gaz. Cela se traduit par une réduction du courant, tendant vers zéro dans le cas des échecs de démarrage. Lors des essais réussis, on observe cette phase de décroissance suivie par une phase de croissance. La transition entre ces deux phases correspondant au moment où la glace fond sur les couches de catalyse. La seconde cause d'échec est due à l'augmentation de la pression cathodique. Cela est lié à la formation de glace dans les canaux de diffusion des gaz, obstruant ces derniers. De la même façon que pour les couches de catalyse, dans le cas des essais réussis, on observe une phase de croissance de la pression cathodique suivie par une phase de décroissance rapide. Ce moment correspond à l'instant où la glace fond dans les canaux de diffusion des gaz.

Les essais de répétabilité effectués, au nombre de 5 à -10°C avec un potentiel de 0,4 V/cellule, ont montré une différence de 5% sur la durée de démarrage entre la valeur minimale et la valeur maximale. Quant à la puissance thermique moyenne délivrée, une différence de 9% est observée entre la valeur minimale et la valeur maximale.

Les caractérisations effectuées par courbes de polarisation ont montré une baisse de performances de 1% en moyenne de 3,2% à la densité de courant maximale. Les essais réalisés n'ont donc eu qu'une incidence très limitée sur la durabilité de la PEMFC.

3.1.6 Campagne d'essais n°3 : Essais réalisés sur la PAC n°3

La troisième campagne expérimentale a été réalisée sur une PEMFC à cathode fermée à refroidissement liquide composée de 5 cellules (voir Figure 102) dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 21. L'objectif est d'étudier l'influence des facteurs température et du potentiel de régulation avec l'ajout d'un troisième facteur qui est la durée de purge préalablement à l'arrêt de la PEMFC. Le spécimen de test utilisé dans cette campagne représente une version améliorée du spécimen de test utilisé dans la campagne n°1 (qu'on peut qualifier de « version 2 »), avec pour spécificité principale un remaniement de la forme des canaux de diffusion des gaz permettant de réduire sensiblement les pertes de charge dans ces derniers. Ce dernier point permettra d'observer une éventuelle influence de la conception des canaux de diffusion des gaz sur les performances de démarrage à froid, notamment sur la formation de glace dans ces derniers lors de la phase de démarrage à froid, entraînant une augmentation de pression pour un débit de gaz constant, comme nous l'avons observé lors de la campagne n°2. Une seconde base de données est donc créée et

présentée de cette section, qui sera également utilisée pour vérifier la robustesse de la méthode de modélisation sur une PEMFC différente.

3.1.6.1 Plan d'expérience

Afin de déterminer l'influence des facteurs température, durée de purge et potentiel de régulation sur les performances de démarrage à froid, 10 essais ont été effectués. La plage de variation des facteurs est présentée dans le Tableau 19. Trois niveaux sont choisis pour la température et deux niveaux pour la durée de purge, respectivement -5°C, -10°C et -15°C et 120 secondes et 30 secondes. Trois potentiels sont testés pour les essais à une température de -5°C, 0,6 V/cellule, 0,5 V/cellule et 0,4 V/cellule. A cause de contraintes logistiques, seul le potentiel de 0,4 V/cellule a été testé pour les températures de -10°C et -15°C. En effet, le nombre d'essais étant limité pour ces températures, ce potentiel a été choisi, car il offre les meilleures performances de démarrage à froid en permettant de maximiser la puissance thermique par rapport à la puissance électrique. Le plan d'expérience est donc composé de 10 essais, présentés dans le Tableau 20.

Tableau 19-Plage de variation des paramètres

	Température	Durée de purge	Potentiel de régulation
Maximum	-5°C	120 secondes	0,6V
Minimum	-15°C	30 secondes	0,4V
Pas	5°C	90 secondes	0,1V

Tableau 20-Plan d'expérience de la campagne d'essai n°3

Numéro	Température	Durée de purge	Potentiel de régulation
1	-5°C	120 secondes	0,6V
2	-5°C	120 secondes	0,5V
3	-5°C	120 secondes	0,4V
4	-5°C	30 secondes	0,6V
5	-5°C	30 secondes	0,5V
6	-5°C	30 secondes	0,4V
7	-10°C	120 secondes	0,4V
8	-10°C	30 secondes	0,4V
9	-15°C	120 secondes	0,4V
10	-15°C	30 secondes	0,4V

3.1.6.2 Caractéristiques de la PEMFC 5 cellules

La troisième campagne expérimentale a été réalisée sur une PEMFC à cathode fermée à refroidissement liquide composée de 5 cellules (voir Figure 102 et Figure 103) dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 13.

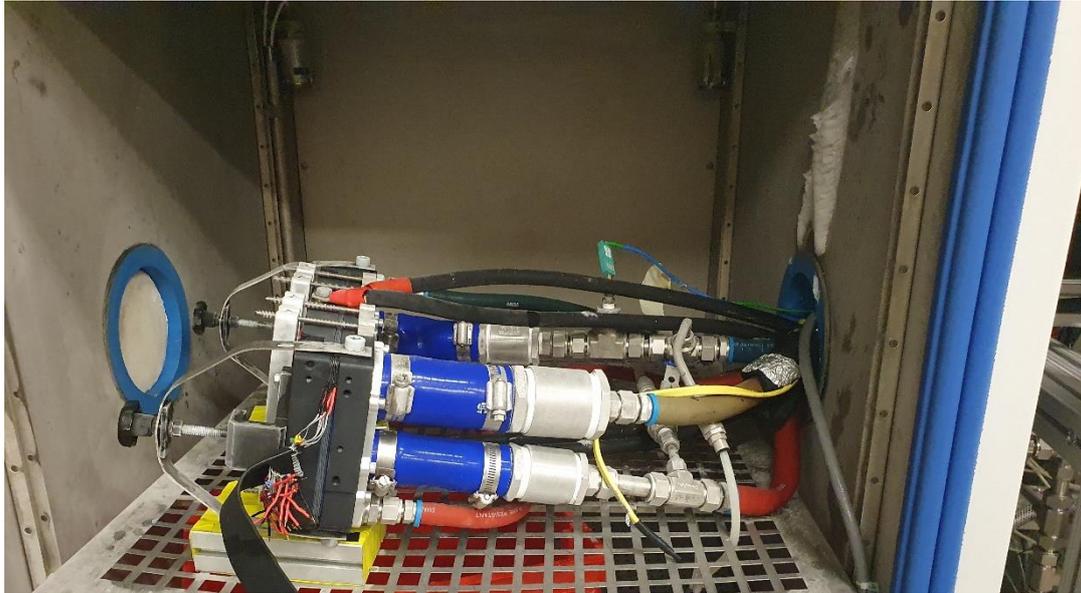


Figure 102-PEMFC 5 cellules dans la chambre thermique pour la campagne d'essai n°3

Tableau 21-Caractéristiques de la PEMFC 5 cellules utilisée pour la campagne d'essai n°3

Technologie	Cathode fermée à refroidissement liquide
Nombre de cellules	5
Température nominale de fonctionnement	75°C
Pressions nominales de fonctionnement	Anode : 1 bar relatif, Cathode : 1 bar relatif
Puissance électrique nominale	1000 W

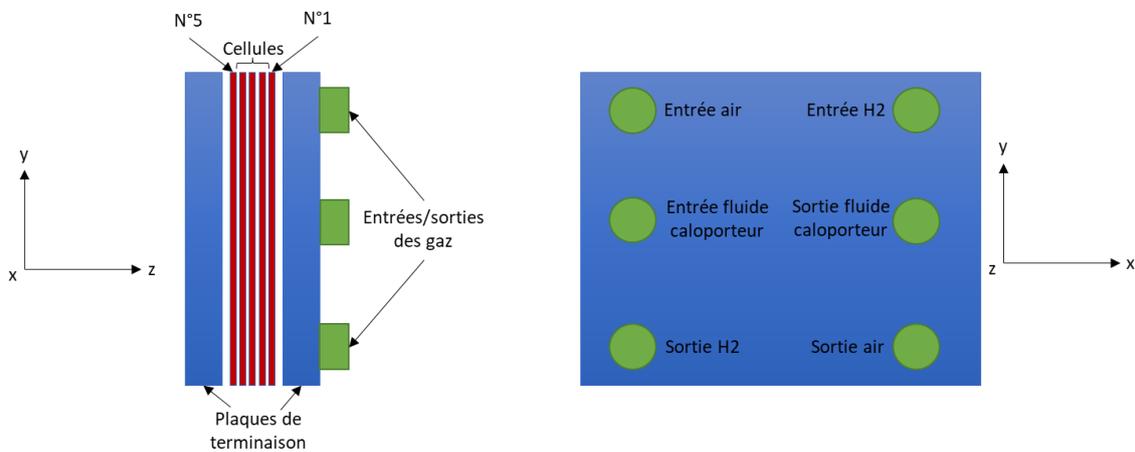


Figure 103- Schéma de la PEMFC 5 cellules de la campagne d'essai n°3

L'élévation de la température de la PEMFC est calculée selon l'équation (25). La masse des plaques bipolaires en acier inoxydable, au nombre de 6, est de 60 grammes par unité avec une capacité thermique massique de 500 J/kg.K. Les plaques des terminaisons sont composées de 1 425 grammes d'aluminium ayant une capacité thermique massique de 921 J/kg.K et de 717 grammes de PPS 40% (Polysulfure de phénylène renforcé avec 40% de fibre de verre) ayant une capacité thermique massique de 1180 J/kg.K. La configuration du banc d'essai est identique à celle utilisée dans la campagne d'essai n°2. La procédure d'essai est également la même que pour la campagne d'essai n°2, hormis le temps de purge lors de la phase d'arrêt qui est ici variable.

3.1.6.3 Résultats expérimentaux

La Figure 45 présente l'évolution de la température de la PEMFC lors des différents essais effectués à -5°C . Les durées de démarrage au cours de ces essais sont de 43 secondes pour l'essai à 0,6 V/cellule avec une durée de purge de 120 secondes (essai n°1), 27 secondes pour l'essai à 0,5 V/cellule avec une durée de purge de 120 secondes (essai n°2), 21 secondes pour l'essai à 0,4 V/cellule avec une durée de purge de 120 secondes (essai n°3), 29 secondes pour l'essai à 0,5 V/cellule avec une durée de purge de 30 secondes (essai n°5), 21 secondes pour l'essai à 0,4 V/cellule avec une durée de purge de 120 secondes (essai n°6). Au cours de l'essai à 0,6 V/cellule avec une durée de purge de 30 secondes (essai n°4), un défaut du banc d'essai a interrompu ce dernier. Cet essai permet cependant d'effectuer une comparaison de la puissance thermique moyenne avec les autres essais.

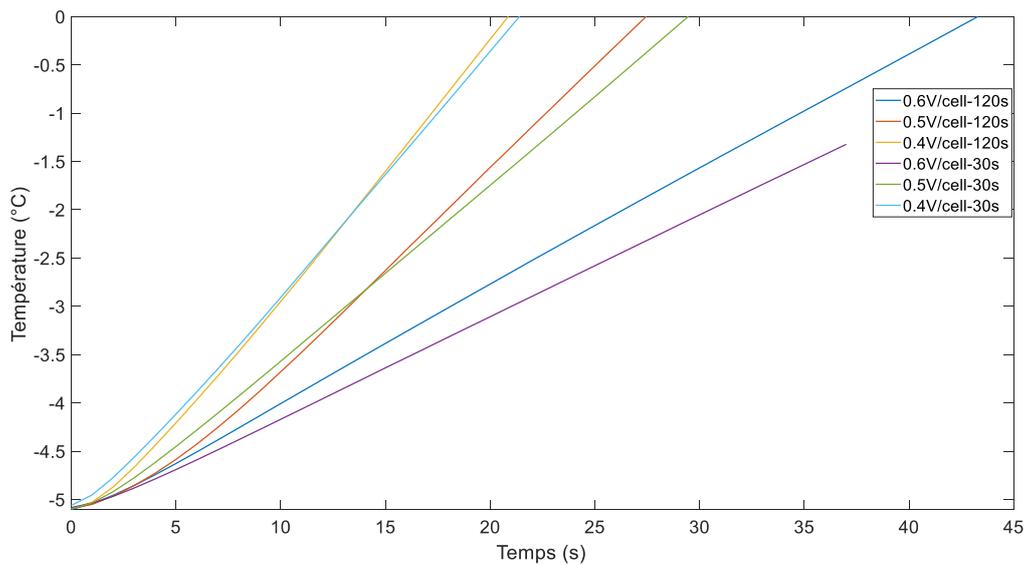


Figure 104-Evolution de la température de la PEMFC lors des démarrages à -5°C

Avec un potentiel de 0,5 V/cellule, la durée de démarrage est réduite de 7% avec une durée de purge de 120 secondes (essai n°3) comparée à une durée de purge de 30 secondes (essai n°5). Pour un potentiel imposé de 0,4 V/cellule, la durée de démarrage est identique pour les deux essais (moins de 1 seconde de différence).

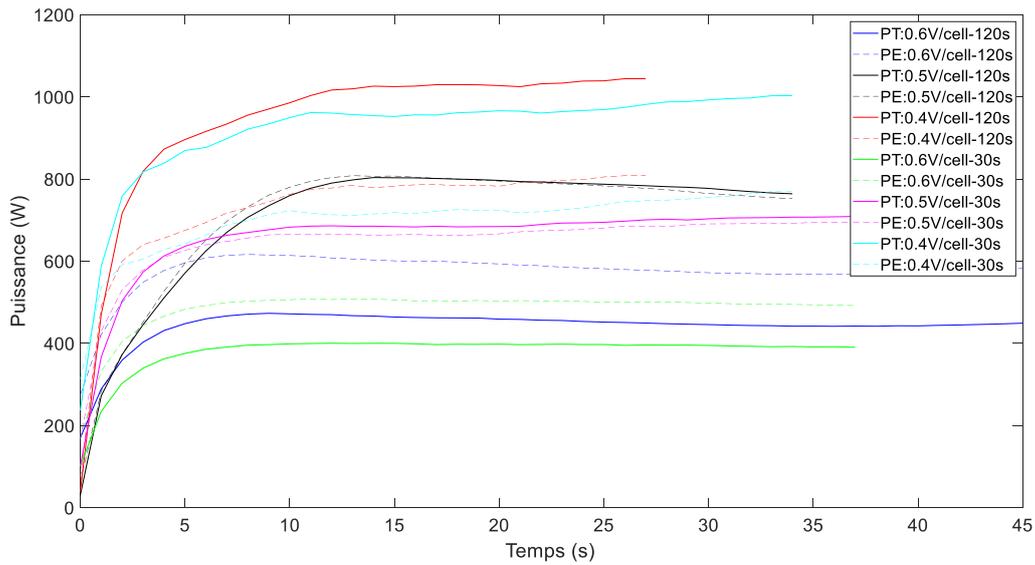


Figure 105-Evolution de la puissance thermique (PT) et de la puissance électrique (PE) de la PEMFC lors des démarrages à -5°C en fonction du potentiel imposé

La Figure 105 présente l'évolution des puissances thermique et électrique au cours des essais n°1 à n°6. A 0,6 V/cellule, la puissance thermique est 24% plus élevée dans l'essai n°1 comparé à l'essai n°4. A 0,5 V/cellule, la puissance thermique est 9% plus importante dans l'essai n°2 comparé à l'essai n°5. En revanche, à 0,4 V/cellule, la puissance thermique est identique entre les essais n°3 et n°6. Contrairement aux essais réalisés à -5°C lors de la campagne d'essai n°2, on n'observe pas de phase de décroissance due à la formation de glace sur les couches de catalyse à cette température.

Comme présenté sur la Figure 105, la PEMFC a atteint 50% de sa puissance électrique nominale (500 W) en 2, 3, 1, 5, 2 et 1 secondes pour les essais n°1 à n°6 respectivement (voir Figure 105).

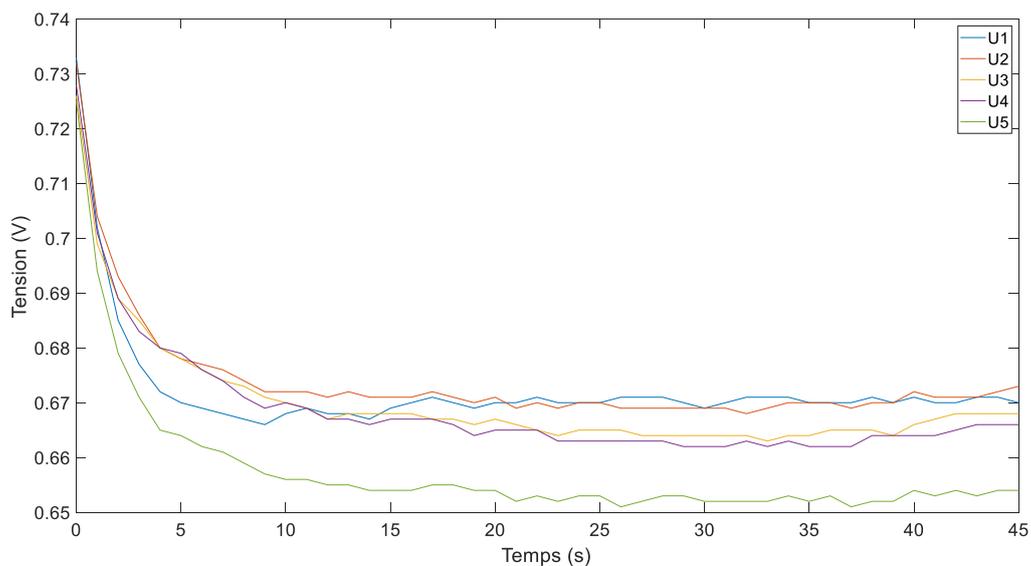


Figure 106-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -5°C avec une régulation de tension à 0,6V/cellule et un temps de purge de 120 secondes

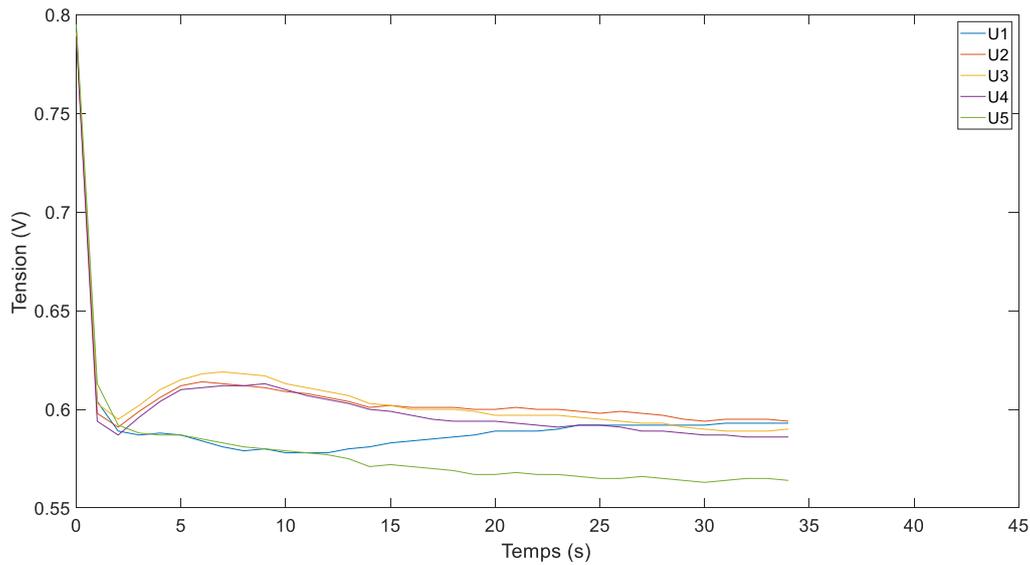


Figure 107-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -5°C avec une régulation de tension à 0,5V/cellule et un temps de purge de 120 secondes

Les Figure 106 à Figure 111 présentent la tension des cellules au cours des essais réalisés à -5°C. On observe, lors des essais n°1 et n°2, que le potentiel de la cellule n°5 est plus faible que celui des autres cellules tout au long du démarrage. Lors des autres essais, le potentiel de la cellule n°5 est initialement plus faible, mais se stabilise ensuite au niveau des autres cellules. On observe également que le potentiel de la cellule n°1 est plus important que celui des autres cellules. Cela peut s'expliquer par le fait que cette cellule est située au plus près des entrées de gaz (voir Figure 103). De la même façon, on observe lors des essais n°3 à n°6 qu'au début de la phase de démarrage à froid le niveau de potentiel des cellules correspond à l'ordre des cellules, celle ayant le potentiel le plus élevé est située près de l'entrée des gaz et celle avec le potentiel le plus faible étant la plus éloignée des entrées de gaz. Cela indique que l'alimentation en gaz n'est pas homogène entre toutes les cellules. L'emplacement des cellules par rapport aux entrées de gaz a donc un impact important sur leur performance durant la phase de démarrage à froid.

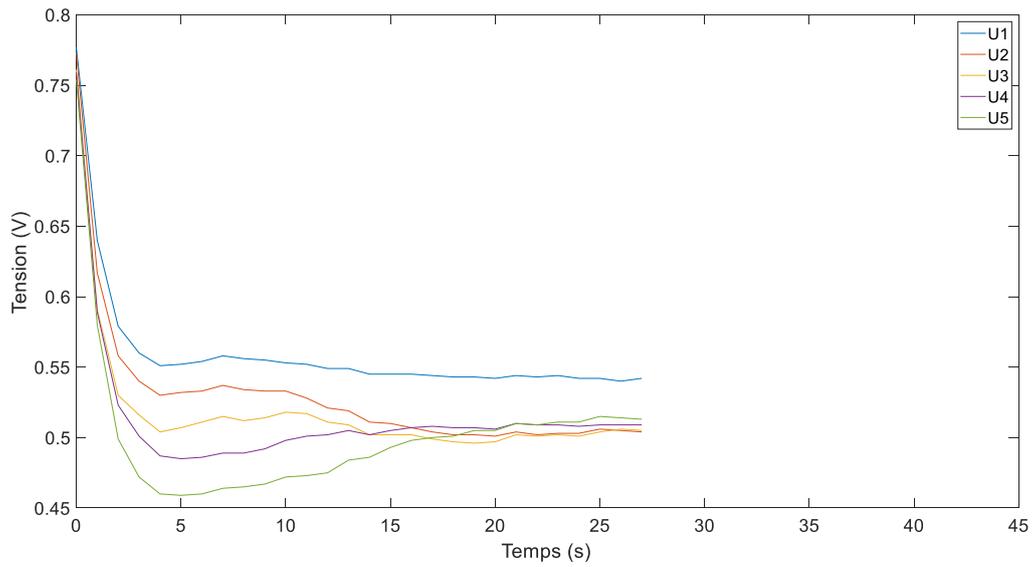


Figure 108-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -5°C avec une régulation de tension à 0,4V/cellule et un temps de purge de 120 secondes

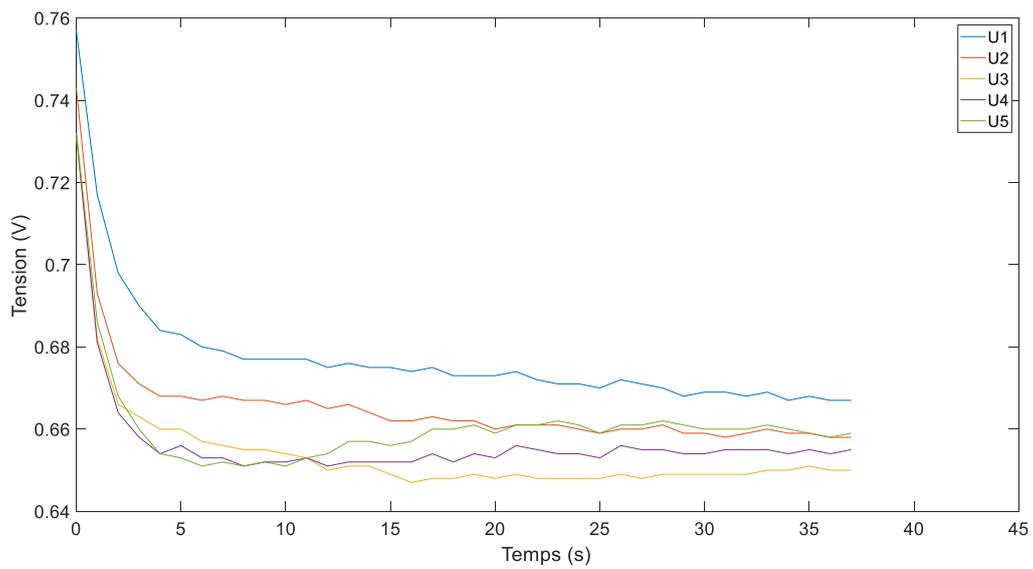


Figure 109-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -5°C avec une régulation de tension à 0,6V/cellule et un temps de purge de 30 secondes

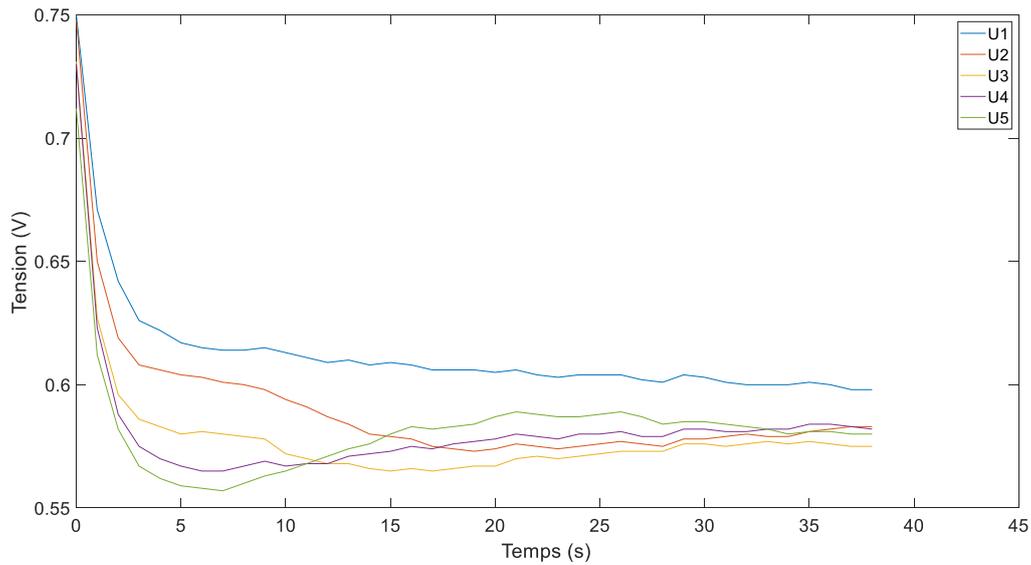


Figure 110-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -5°C avec une régulation de tension à $0,5\text{V}/\text{cellule}$ et un temps de purge de 30 secondes

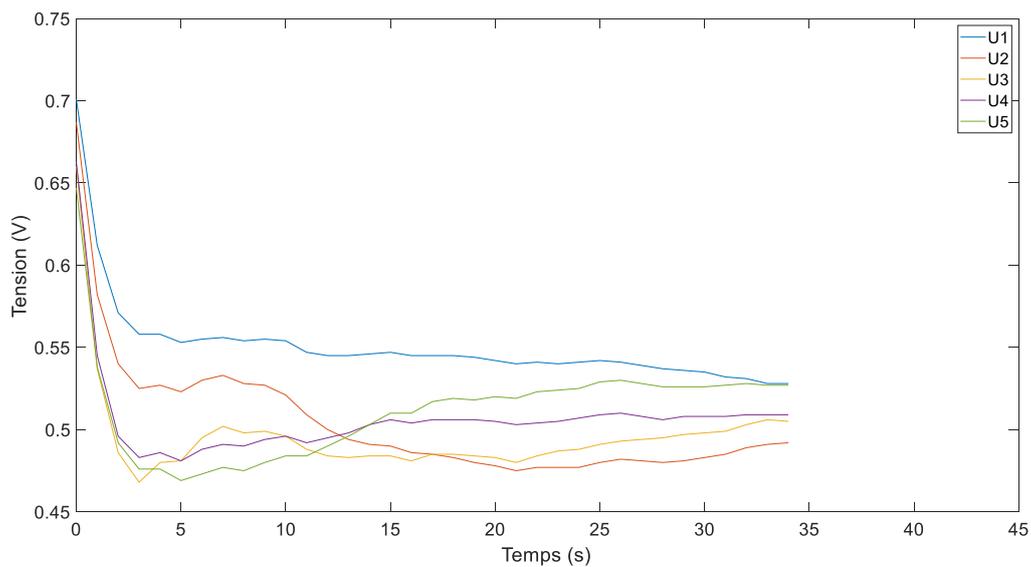


Figure 111-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -5°C avec une régulation de tension à $0,4\text{V}/\text{cellule}$ et un temps de purge de 30 secondes.

Deux essais de démarrages à froid ont été réalisés à une température initiale mesurée de $-11,1^{\circ}\text{C}$ sur cette PEMFC. Le premier avec un temps de purge de 120 secondes (essai n°7) et le second avec un temps de purge de 30 secondes (essai n°8). La Figure 112 présente l'évolution de la température de la PEMFC lors de ces essais. La PEMFC a atteint une température positive en 63 et 51 secondes avec un temps de purge respectivement de 120 et 30 secondes lors de la phase d'arrêt. Cela représente une réduction de la durée de démarrage de 19% avec la durée de purge la plus courte.

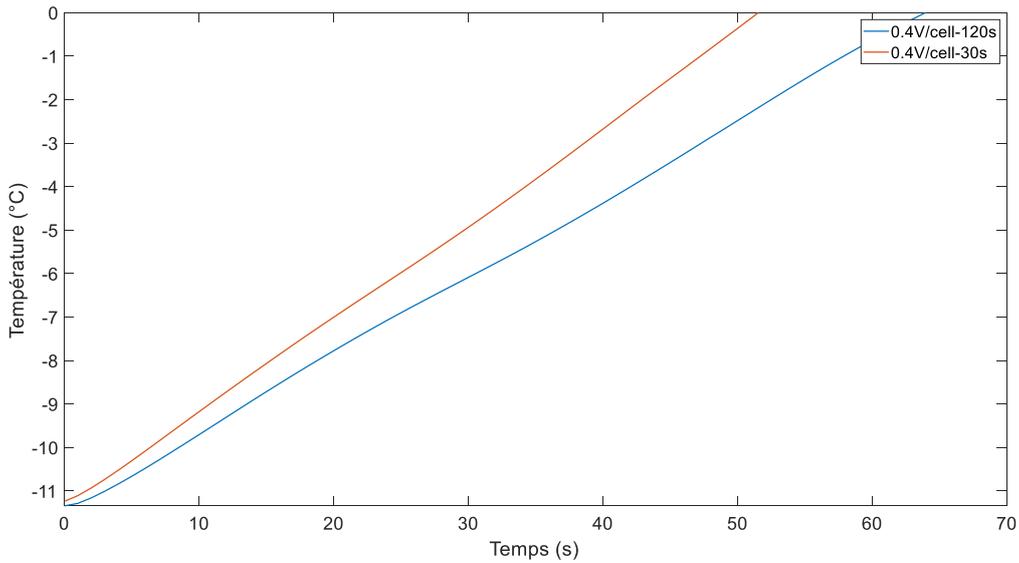


Figure 112-Evolution de la température de la PEMFC pour des démarrages à -10°C avec un potentiel imposé de $0,4\text{V}/\text{cellule}$ et des durées de purge de 120 secondes et 30 secondes

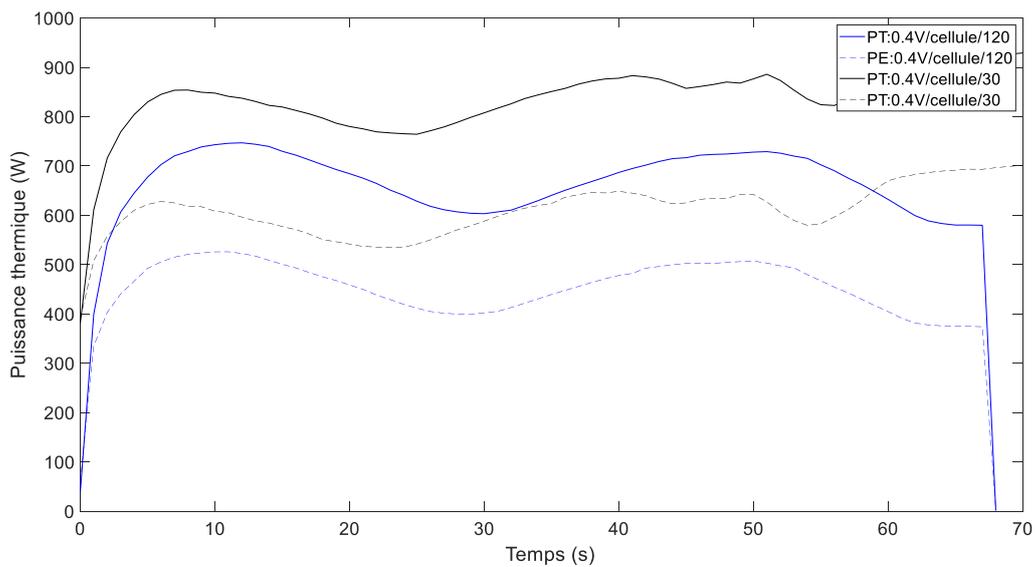


Figure 113-Evolution de la puissance thermique (PT) et de la puissance électrique (PE) de la PEMFC pour des démarrages à -10°C avec un potentiel imposé de $0,4\text{V}/\text{cellule}$ et des durées de purge de 120 secondes et 30 secondes

La puissance thermique dégagée est présentée par la Figure 113. La valeur moyenne est de 648 W pour une durée de purge de 120 secondes et de 842 W pour une durée de purge de 30 secondes, soit une augmentation de 23%.

Ces résultats démontrent une influence significative de la durée de purge, contrairement aux résultats des essais réalisés à -5°C , sur les performances lors de la phase de démarrage à froid. Cela vient corroborer les différentes études présentes dans la littérature [76], [171], [231]. En effet, une durée de purge importante favorise l'assèchement de la membrane, or une membrane dont le taux d'hydratation est faible implique une résistance protonique élevée de cette dernière. Cette résistance élevée a pour conséquence de limiter le courant lors de la phase démarrage à froid. On observe sur la

Figure 113 que la montée en puissance est plus rapide lors de l'essai avec le temps de purge le plus court et donc où le taux d'hydratation de la membrane est le plus élevé.

La Figure 114 présente l'évolution des tensions cellule lors de l'essai n°7. A 55 secondes on constate une baisse rapide du potentiel de la cellule n°1. Cet effet est probablement lié à une accumulation d'eau dans cette cellule et d'une mauvaise évacuation de cette dernière. Une autre explication peut être un problème mécanique, entraîné par la dilatation des composants lors de l'élévation de température de la PEMFC, gênant l'acheminement des gaz sur cette cellule. La Figure 115 présente l'évolution des tensions cellules lors de l'essai n°8. On observe des fluctuations de la cellule n°2 lors de cet essai. Entre 50 et 60 secondes, la tension de la cellule n°1 chute brutalement avant de revenir au niveau des autres cellules. Cela est imputable aux mêmes causes que l'essai n°7.

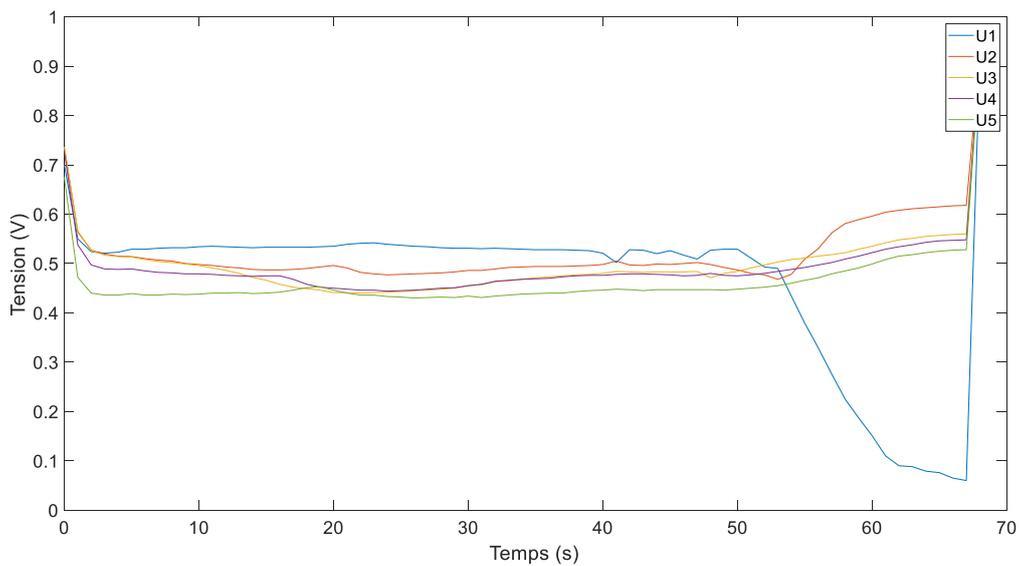


Figure 114-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -10°C avec une régulation de tension à 0,4V/cellule et un temps de purge de 120 secondes

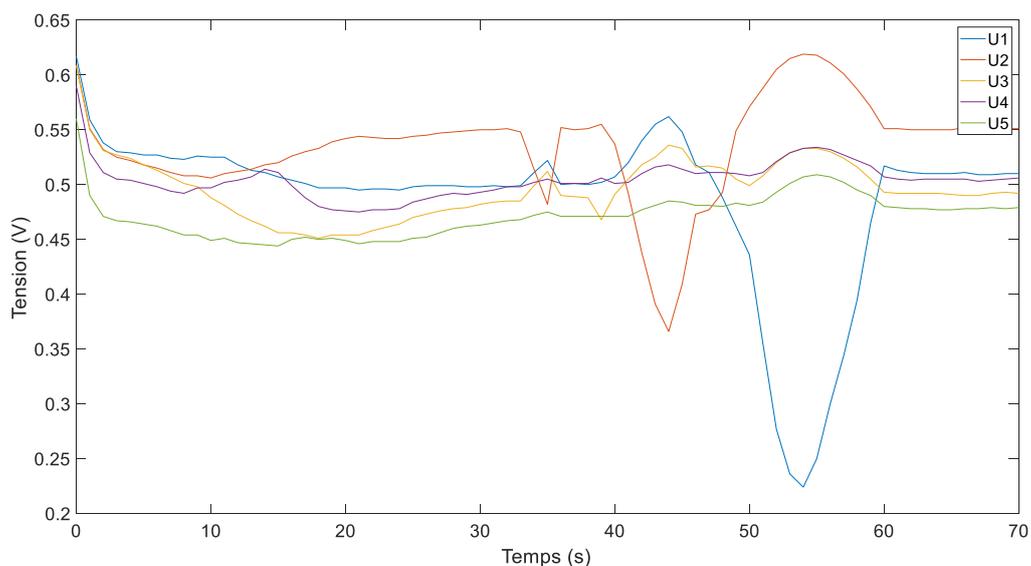


Figure 115-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -10°C avec une régulation de tension à 0,4V/cellule et un temps de purge de 30 secondes

Deux essais de démarrage à froid ont ensuite été réalisés avec une température initiale mesurée de $-15,7^{\circ}\text{C}$ pour l'essai avec une durée de purge de 120 secondes (essai n°9) et de $-15,8^{\circ}\text{C}$ pour l'essai avec une durée de purge de 30 secondes (essai n°10). La Figure 116 montre l'évolution de la température de la PEMFC lors de ces essais. Lors de l'essai n°9, la PEMFC a atteint une température positive en 96 secondes et en 82 secondes lors de l'essai n°10. Cela représente donc une diminution du temps de démarrage de 15% pour l'essai n°4 comparé à l'essai n°3.

La Figure 117 présente l'évolution de la puissance électrique et de la puissance thermique lors de ces essais. La puissance thermique moyenne est de 506 W pour l'essai n°3 et de 596 W pour l'essai n°4. Cela présente une augmentation de 15% pour l'essai n°3 comparé à l'essai n°4.

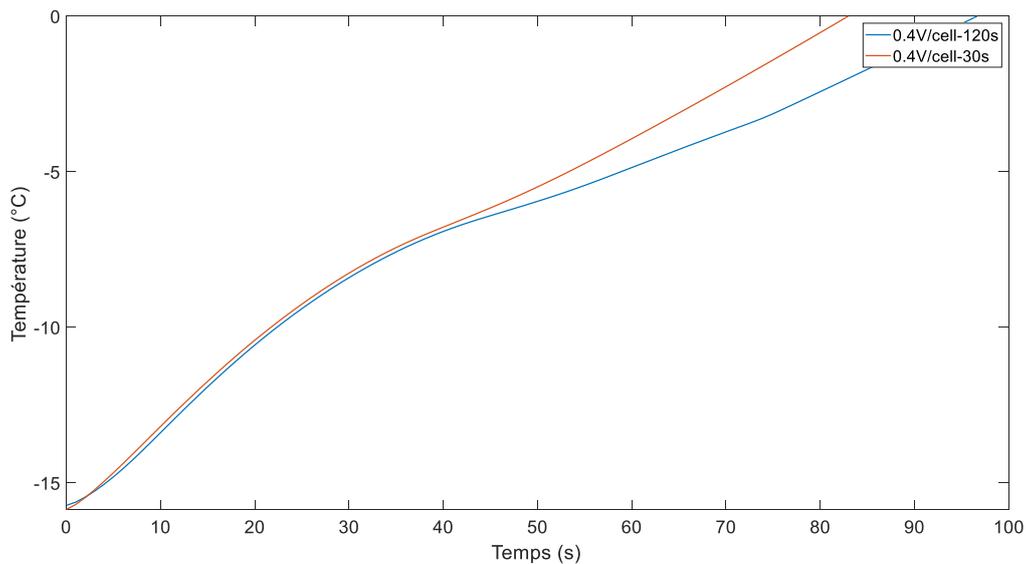


Figure 116-Evolution de la température de la PEMFC pour des démarrages à -15°C avec un potentiel imposé de 0,4V/cellule et des durées de purge de 120 secondes et 30 secondes

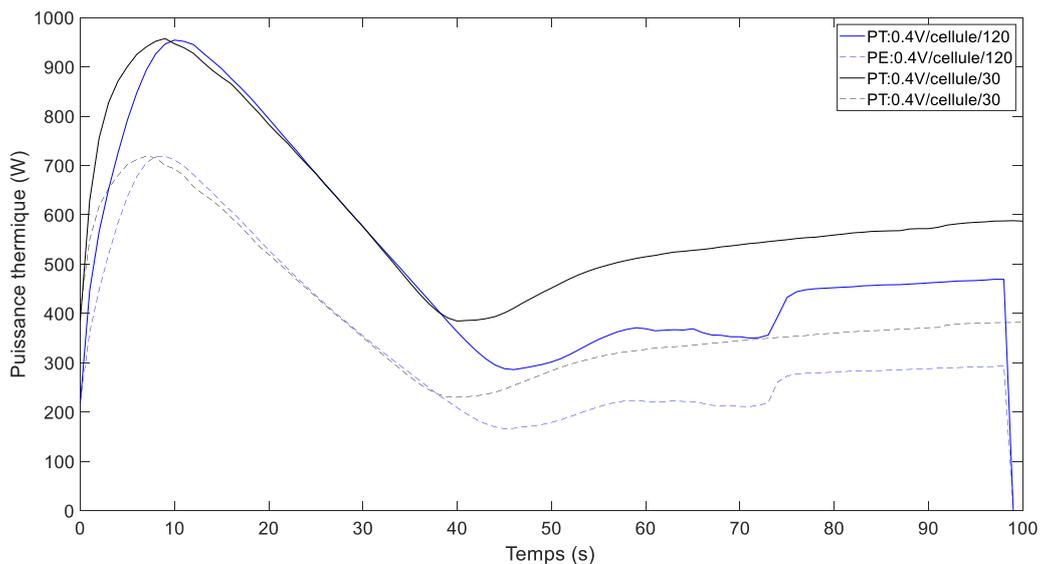


Figure 117-Evolution de la puissance thermique (PT) et de la puissance électrique (PE) de la PEMFC pour des démarrages à -15°C avec un potentiel imposé de 0,4V/cellule et des durées de purge de 120 secondes et 30 secondes

La Figure 118 représente l'évolution des tensions cellule lors de l'essai n°9. A 56 secondes, on observe une chute brutale du potentiel de la cellule n°5 et une légère augmentation de la tension des autres cellules. De la même façon que pour les essais n°7 et n°8, où la cellule n°1 a subi un phénomène similaire, une dilatation des matériaux ou une accumulation d'eau peuvent être à l'origine de ce phénomène. A 74 secondes, les tensions cellules deviennent homogènes. Un phénomène transitoire, probablement lié à la fonte de la glace, se produit donc durant la phase de démarrage à froid. La Figure 119 présente l'évolution des tensions cellules lors de l'essai n°10. Comme pour l'essai n°9, on constate que le potentiel de la cellule n°5 est inférieur à celui des autres cellules. A 37 secondes, on constate une baisse de la tension des cellules n°1 et n°5 et une augmentation du potentiel des cellules n°2, n°3 et n°4. Après cette phase, la tension des différentes cellules tend vers l'homogénéisation. Ces phénomènes de chute de tension synchronisés avec l'augmentation de la tension des autres cellules alimentent donc la piste de la présence de phénomènes de contraction/dilatation lors de la montée en température de la PEMFC.

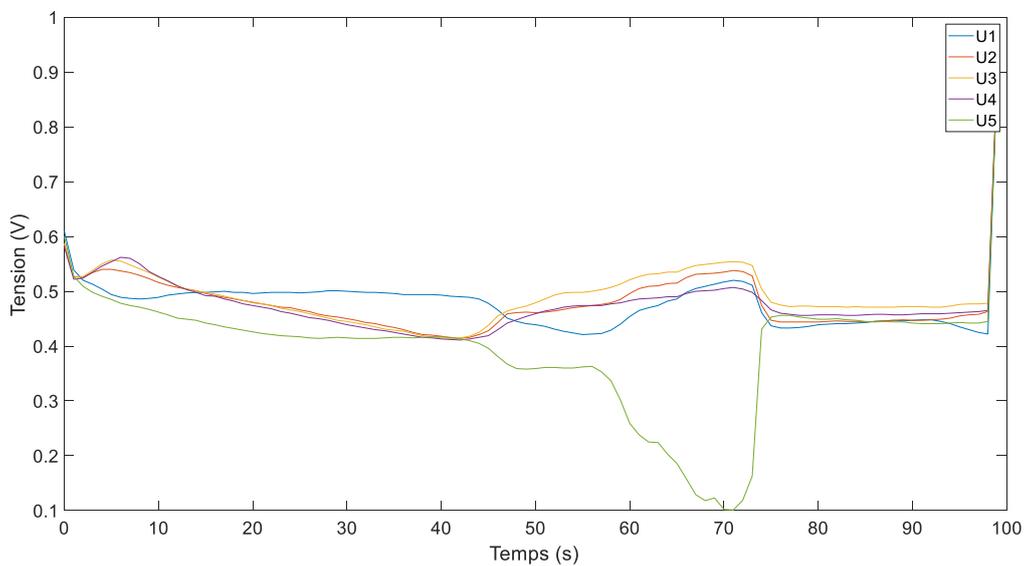


Figure 118-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -15°C avec une régulation de tension à $0,4\text{V}/\text{cellule}$ et un temps de purge de 120 secondes

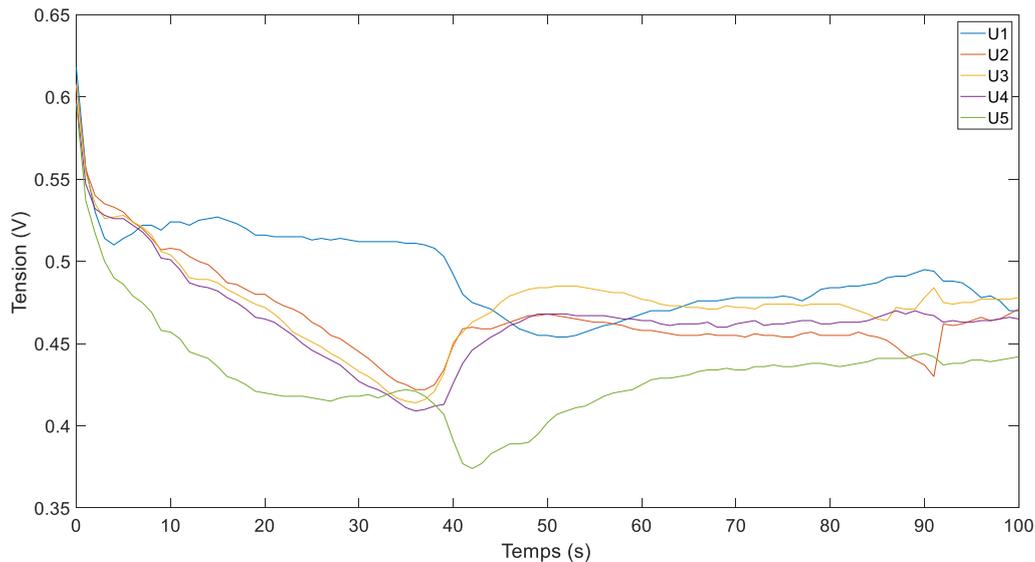


Figure 119-Evolution des tensions cellules lors du démarrage à -15°C avec une régulation de tension à 0,4V/cellule et un temps de purge de 30 secondes

Le Tableau 22 regroupe la tension moyenne des différentes cellules pour les essais menés dans cette campagne. L'écart type des tensions montre qu'un potentiel de régulation plus faible favorise l'hétérogénéité des tensions cellules. Ces valeurs ne permettent pas en revanche de conclure sur l'influence de la durée de purge sur l'homogénéité des tensions cellule. Le Tableau 23 regroupe quant à lui les mesures des essais réalisés durant cette campagne.

Tableau 22-Tensions cellule moyennes au cours des essais de démarrage à froid n°3

Essai (Température mesurée/ Tension cellule imposée/Temps de purge)	U1 moyen (mV)	U2 moyen (mV)	U3 moyen (mV)	U4 moyen (mV)	U5 moyen (mV)	Utotal moyen (V)	Ecart type (mV)
-5,1°C/0.6V/120s	678	679	677	674	666	3,374	4,7
-5,1°C/0.5V/120s	593	607	606	602	580	2,989	10,1
-5,1°C/0.4V/120s	573	545	533	529	516	2,696	19,3
-5,1°C/0.6V/30s	678	666	654	657	661	3,315	8,4
-5,1°C/0.5V/30s	620	598	587	589	590	2,984	12,2
-5,1°C/0.4V/30s	561	516	506	517	522	2,621	19,0
-11,3°C/0.4V/120s	466	522	499	492	463	2,442	21,9
-11,2°C/0.4V/30s	489	537	496	505	472	2,499	21,5
-15,7°C/0.4V/120s	479	479	491	476	396	2,321	34,5
-15,8°C/0.4V/30s	485	469	476	466	434	2,33	17,3

Tableau 23-Récapitulatif des essais menés sur la PEMFC 5 cellules lors de la campagne n°3

Essai (Température mesurée/ Tension cellule imposée/Temps de purge)	Courant moyen (A)	Puissance thermique moyenne (W)	Puissance électrique moyenne (W)	Puissance thermique/ Puissance électrique	Temps démarrage (s)
-5,1°C/0.6V/120s	197	499	667	0.75	43
-5,1°C/0.5V/120s	239	703	707	0.99	27
-5,1°C/0.4V/120s	269	893	693	1.29	21
-5,1°C/0.6V/30s	146	378	482	0.78	échec
-5,1°C/0.5V/30s	216	641	636	1	29
-5,1°C/0.4V/30s	267	890	687	1.3	21
-11,3°C/0.4V/120s	185	648	443	1.46	63
-11,2°C/0.4V/30s	247	842	618	1.36	51
-15,7°C/0.4V/120s	142	506	333	1.52	96
-15,8°C/0.4V/30s	168	596	395	1.5	82

3.1.6.4 Influence de la température initiale et de la durée de purge

La Figure 120 présente la puissance thermique moyenne en fonction de la température initiale à différents potentiels et pour des durées de purge de 120 secondes et 30 secondes. Les différentes valeurs de puissances moyennes sont issues du Tableau 23. Il ressort de ces valeurs que la puissance thermique est favorisée par une température plus élevée et un potentiel de régulation plus faible. Concernant la durée de purge, pour les essais réalisés à -5°C, la puissance thermique est légèrement plus élevée pour les essais suivant une durée de purge de 120 secondes comparée à ceux suivant une durée de purge de 30 secondes. En revanche, pour les essais réalisés aux températures de -10°C et -15°C, une nette augmentation de la puissance thermique est observée pour les essais suivant une durée de purge de 30 secondes. Ces résultats démontrent qu'une durée de purge idéale identique ne peut pas être appliquée pour toutes les températures.

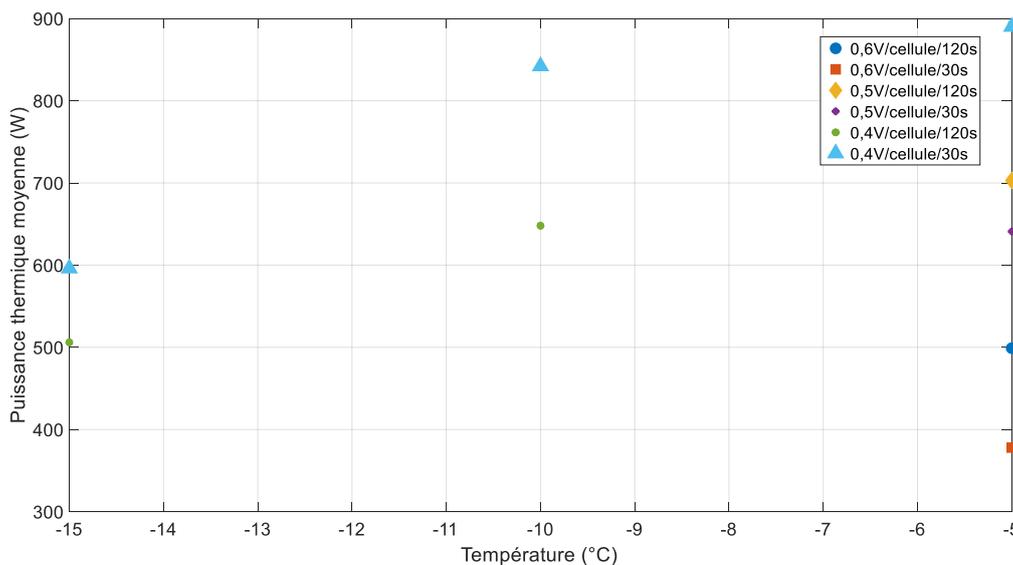


Figure 120-Influence de la température initiale et du potentiel imposé sur la puissance thermique moyenne en fonction du potentiel imposé

3.1.6.5 Base de données

Tableau 24-Base de données issue de la campagne n°3

Essai (Température mesurée / Tension cellule imposée / Temps de purge)	Entrée 1 – Température initiale (°C)	Entrée 2 – Potentiel imposé (V/cellule)	Entrée 3 – Durée de purge (s)	Sortie - Temps démarrage (s)
-5,1°C/0.6V/120s	-5,1	0,6	120	43
-5,1°C/0.5V/120s	-5,1	0,5	120	27
-5,1°C/0.4V/120s	-5,1	0,4	120	21
-5,1°C/0.5V/30s	-5,1	0,5	30	29
-5,1°C/0.4V/30s	-5,1	0,4	30	21
-11,3°C/0.4V/120s	-11,3	0,4	120	63
-11,2°C/0.4V/30s	-11,2	0,4	30	51
-15,7°C/0.4V/120s	-15,7	0,4	120	96
-15,8°C/0.4V/30s	-15,8	0,4	30	82

Le Tableau 24 présente les essais retenus dans la base de données destinées à entraîner le réseau de neurones. Seuls les essais réussis ont été conservés.

3.1.6.6 Conclusion de la campagne d'essai n°3

Cette dernière campagne expérimentale a permis la création d'une seconde base de données issue d'une PEMFC différente de celle utilisée lors de la campagne d'essais précédente. Au cours de cette campagne, l'influence de la durée de purge préalablement à l'exposition à une température négative a été évaluée. Au total les 9 essais réussis sont retenus dans la base de données destinées à alimenter le réseau de neurones. L'essai non concluant montre la limite à laquelle la PEMFC ne peut pas démarrer. Cette base de données voit également l'ajout d'une troisième entrée qui est la durée de purge comparée à la campagne n°2 où cette dernière est fixée à 120 secondes.

Bien que possédant le même nombre de cellules que la PEMFC utilisée lors de la campagne d'essais n°2, la PEMFC utilisée lors de cette campagne présente une structure interne différente et une surface active plus grande. Ces différences de caractéristiques ont permis à cette dernière de démarrer depuis une température mesurée de -15,8°C en 82 secondes, sans assistance, malgré le faible nombre de cellules composant l'empilement.

Deux durées de purge, 120 secondes et 30 secondes, ont été évaluées lors de cette campagne d'essais. Il en ressort que pour les essais réalisés à -5°C, une légère augmentation de performance est observée avec la durée de purge la plus longue. Au contraire, pour les essais réalisés à -10°C et -15°C, la durée de purge la plus courte a permis d'observer une augmentation significative de performance. A -10°C, la durée de démarrage a été réduite de 19%, passant de 63 secondes pour une durée de purge de 120 secondes à 51 secondes pour une durée de purge de 30 secondes. A -15°C, la durée de purge la plus courte a permis une réduction de la durée de démarrage de 15%, passant de 96 secondes pour la durée de purge la plus longue à 82 secondes pour la durée de purge la plus courte.

Lors des essais effectués, on remarque une instabilité de la cellule n°5 ou de la cellule n°1. La cellule n°5 étant située le plus loin de l'entrée des gaz, un mauvais acheminement de ces derniers est donc probable lors de la phase de démarrage à froid. Un problème mécanique de la PEMFC (prototype) est quant à lui suspecté pour les variations de tension de la cellule n°1. En effet, les dilatations provoquées par l'élévation de température ainsi que la formation de glace peuvent entraîner un blocage partiel du

flux de gaz. Il est également à noter qu'un potentiel de régulation plus faible favorise la disparité des tensions cellules.

La réponse en courant observée lors des essais réalisés à -5°C , ne montre pas de phase de décroissance, cela laisse supposer qu'à cette température, la formation de glace sur les couches de catalyse reste marginale. En revanche pour les essais effectués à plus basse température on observe bien une phase décroissante, nettement accentuée à -15°C comparés à -10°C , suivie d'une phase croissante lors de la fonte de la glace. Ce phénomène est donc largement favorisé par la réduction de la température de démarrage. Il est à noter que durant cette campagne, contrairement à la précédente, aucune montée en pression significative du compartiment cathodique n'a été observée. Il semble donc que la structure interne de la PEMFC, plus particulièrement celle des canaux de gaz, a une influence de premier ordre sur la formation de glace dans ces derniers.

Les bases de données issues des campagnes n°2 et n°3 seront utilisées dans le prochain chapitre afin de réaliser l'entraînement du réseau de neurones.

4 Chapitre 4 : Méthode optimale de démarrage à froid et performances de l'outil de prédiction

Nous avons vu dans le chapitre précédent la création de la base de données expérimentale ainsi que la sélection des essais servant à alimenter le modèle. Nous allons dans un premier temps dégager des résultats expérimentaux une méthode optimale de démarrage à froid.

Nous présenterons ensuite l'entraînement du modèle, son optimisation ainsi que les résultats obtenus. Le nombre d'essais réalisés étant limités du fait des contraintes expérimentales, une méthode d'augmentation artificielle des données a été utilisée et est également présentée dans ce chapitre.

4.1 Méthode optimale de démarrage à froid

Nous avons vu dans le chapitre précédent les résultats expérimentaux des essais de démarrage à froid de PEMFC à cathode fermée. Nous allons maintenant dégager de ces résultats une méthode optimale de démarrage à froid, selon un contrôle potentiostatique de la charge électronique pour une PEMFC à cathode fermée générique pour un système embarqué dans une application de transport. L'objectif d'une telle méthode est de permettre de réduire les contraintes et donc les éventuelles dégradations occasionnées, tout en assurant une durée de démarrage contenue.

Comme nous l'avons présentée dans le premier chapitre, la méthode de démarrage à froid est composée de deux phases distinctes. La première phase consistant à évacuer l'eau résiduelle par une méthode de purge par des gaz secs préalablement à l'exposition à une température négative et la seconde phase consistant à élever la température de la pile à combustible grâce à la chaleur émise par la réaction électrochimique de cette dernière. Afin de maximiser la chaleur émise par la pile à combustible, nous avons vu que deux méthodes sont particulièrement efficaces ; la méthode de la puissance maximale (qui requiert une modélisation de la PEMFC, afin de calculer le point de puissance maximale en fonction des différents paramètres régissant la réaction électrochimique de la PEMFC) et la méthode potentiostatique. Le choix a été fait de retenir la méthode potentiostatique, car elle permet de suivre l'évolution du courant et donc d'analyser les différents phénomènes se produisant durant cette phase, tout en assurant de bonnes performances et surtout en étant simple à mettre en œuvre sur une PEMFC générique. De plus, comme nous le verrons dans la suite de cette section, maximiser la puissance thermique en toute circonstance n'est pas la meilleure approche pour préserver la durabilité de la pile à combustible.

Comme nous l'avons également démontré expérimentalement, la circulation du fluide caloporteur est nécessaire lors de la phase de démarrage à froid, afin d'homogénéiser la température au sein des différents composants de la PEMFC. Cependant, cela requiert d'élever également la température de la masse thermique du fluide caloporteur. Afin de minimiser la masse thermique totale à chauffer, il est conseillé de réduire au maximum la quantité de fluide caloporteur durant cette phase. Il est alors conseillé de réaliser le circuit de refroidissement à l'aide d'une boucle secondaire contournant l'échangeur de chaleur. Cela peut être réalisé facilement à l'aide d'un calorstat, de la même façon que sur les véhicules à combustion interne conventionnels.

Nous allons maintenant voir les valeurs optimales des paramètres (durée de purge et potentiel à imposer) afin d'optimiser les performances lors de cette phase de démarrage à froid.

4.1.1 Durée de purge optimale

La purge a pour fonction d'évacuer l'eau résiduelle sous forme liquide au sein des compartiments de la pile à combustible et particulièrement de la cathode. La purge doit cependant permettre de

conserver une quantité d'eau suffisante dans la membrane, afin de maintenir une conductivité protonique suffisante permettant de maximiser le courant, et donc la chaleur produite, lors de la phase de démarrage. Comme nous l'avons vu précédemment, pour une application embarquée, il convient de minimiser l'énergie dépensée (compresseur d'air principalement) lors de cette phase. Dans ce type d'application, il est considéré que la durée de purge ne doit pas excéder 120 secondes [78], [89]. Les résultats présentés dans le chapitre précédent comparent les performances lors de la phase de démarrage à froid pour deux durées de purge ; 30 secondes et 120 secondes. Nous avons constaté qu'une durée de purge de 120 secondes favorise légèrement les performances à -5°C, mais qu'une durée de purge de 30 secondes favorise de manière non négligeable les performances à -10°C et à -15°C. Cette durée de purge réduite a également l'avantage de présenter une consommation énergétique inférieure, qui est un facteur prépondérant pour l'optimisation d'un système embarqué.

Cependant, dans les expérimentations présentées au chapitre précédent, seules deux durées de purge ont été testées avec une différence d'ordre de grandeur de facteur 4. Cela signifie que la durée optimale est susceptible de se trouver dans l'intervalle séparant ces deux valeurs. En effet, une durée de purge plus courte que 30 secondes est susceptible de ne pas être en mesure d'évacuer toute l'eau résiduelle sous forme liquide et une durée plus importante que 120 secondes n'est pas acceptable pour une application embarquée pour des raisons d'efficacité énergétique.

Dans le cas de l'application de cette méthode sur une PEMFC à cathode fermée à refroidissement liquide pour laquelle les capacités de démarrage à froid sont inconnues, il sera alors nécessaire de déterminer de manière empirique cette valeur optimale avec comme base ces deux durées de purge en appliquant d'abord la durée la plus conservatrice (120 secondes). Il faut également noter que cette PEMFC (campagne n°3 présentée dans le chapitre 3) a été conçue afin de minimiser les pertes de charge dans les canaux des gaz. Cela a pour conséquence de faciliter l'évacuation de l'eau résiduelle contenue dans ces derniers. Il sera alors nécessaire de s'assurer que pour une PEMFC générique toute l'eau résiduelle dans les canaux de gaz et dans les couches de catalyse soit bien évacuée, sous peine d'engendrer des dégradations d'ordre mécaniques lors d'une exposition à une température négative si de l'eau venait à se solidifier dans ces composants. La présence de glace dans ces derniers empêchera également d'appliquer la méthode de démarrage en empêchant les gaz de circuler dans les canaux et en bloquant les sites réactifs.

Comme le système embarqué n'est pas en mesure de prédire la température minimale que le système pile à combustible atteindra, il est nécessaire d'utiliser une durée de purge qui maximisera les performances aux températures les plus basses, c'est-à-dire le cas le plus défavorable.

4.1.2 Potentiel optimal à appliquer pour la phase de démarrage

Pour une méthode de démarrage à froid selon un contrôle potentiostatique de la charge électronique, la tension imposée est le paramètre exerçant l'influence la plus importante sur la réponse en courant de la PEMFC. Il ressort des résultats présentés au chapitre précédent que plus le potentiel imposé est faible, plus le courant est maximisé ainsi que l'énergie thermique dégagée par réduction du rendement de la PEMFC. La réduction du potentiel a également pour conséquence d'augmenter la disparité des tensions entre les différentes cellules ainsi que l'hétérogénéité des densités de courant sur les surfaces actives. Ces deux derniers points ont pour conséquence de dégrader de manière hétérogène les différentes cellules. De plus, si les densités de courant ne sont pas réparties de façon homogène sur une cellule, cela entraîne également des dégradations non uniformes de ces dernières pouvant être accentuées avec la répétition de ce type de démarrage.

Nous avons également constaté qu'en régulant le potentiel sur l'ensemble de la PEMFC, certaines cellules (principalement les cellules situées aux extrémités de l'empilement) peuvent voir leur

potentiel chuter à des valeurs très basses. Cela est explicable par le fait que ces cellules sont plus froides, donc que la formation de glace sur ces dernières est favorisée et que les réactions électrochimiques sont ralenties. Afin de pallier ce problème, nous proposons d'asservir la régulation de potentiel sur la cellule ayant la tension la plus faible. Cela aura pour conséquence d'élever la tension imposée à l'ensemble de l'empilement, mais permettra d'éviter aux cellules ayant les densités de courant les plus faibles d'atteindre des tensions très faibles pouvant occasionner d'importantes dégradations.

Comme nous l'avons mesuré dans les expérimentations présentées au chapitre précédent, les meilleures performances lors de la phase de démarrage à froid sont atteintes avec l'imposition des potentiels les plus faibles ; durée de démarrage et température minimale de démarrage. Cependant, nous avons vu qu'un potentiel très faible entraîne d'autres contraintes. Nous avons également vu que de faibles potentiels et donc de fortes densités de courant, entraînent également une distribution de la formation de glace hétérogène dans le compartiment cathodique de la PEMFC. En effet, les fortes densités de courant favorisent la formation de glace au niveau de l'interface entre la couche de catalyse et la couche de diffusion des gaz. Cela signifie que la capacité de « stockage » de glace est réduite à forte densité de courant, car lorsque l'interface entre les couches de catalyse et la couche de diffusion des gaz est saturée l'acheminement des gaz est alors bloqué entraînant l'échec du démarrage et de possibles dégradations par contrainte mécanique au niveau de cette interface.

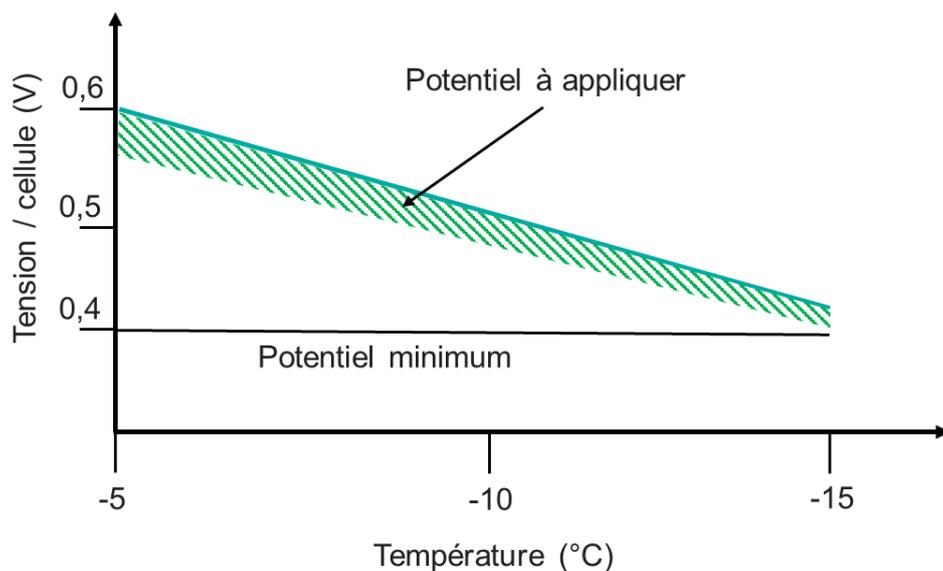


Figure 121-Potentiel optimal à appliquer en fonction de la température initiale

Le potentiel optimal à imposer est alors le potentiel maximal permettant le démarrage pour une température donnée (voir Figure 121). Nous pouvons prendre l'exemple des résultats obtenus dans la campagne d'essai n°2. Pour une température initiale de -10°C, la PEMFC a pu être démarrée avec un potentiel imposé de 0,5V/cellule et 0,4V/cellule. Pour le potentiel le plus élevé, la PEMFC a pu démarrer en 123 secondes contre 100 secondes pour le potentiel le plus faible, représentant une différence 23%. Cependant comme nous l'avons vu, un potentiel plus élevé est moins susceptible de dégrader la PEMFC. L'augmentation de la durabilité des piles à combustible, notamment dans des applications de transport, est actuellement un enjeu majeur pour la démocratisation de cette technologie. La légère augmentation de la durée de démarrage est donc acceptable si elle permet de préserver la durabilité de la PEMFC.

4.2 Résultats de l'outil de prédiction basé sur un réseau de neurones

4.2.1 Prédiction de la durée de démarrage et prédiction de l'évolution du courant

Afin de prédire la courbe de courant pour en déduire la durée de démarrage ou directement cette dernière, nous proposons d'utiliser deux méthodes schématisées par la Figure 122.

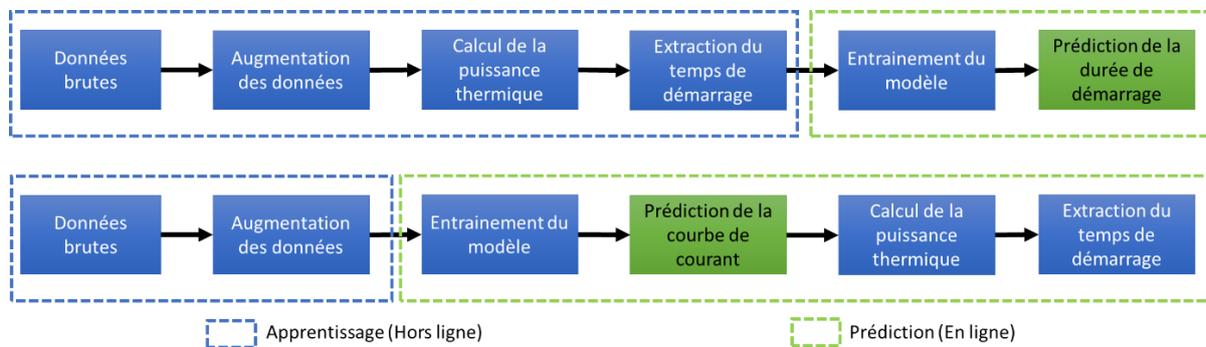


Figure 122-Prédiction de la durée de démarrage et prédiction de la courbe de courant

Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, la première méthode permet d'obtenir une durée d'apprentissage faible tandis que la seconde permet d'anticiper la puissance fournie par la pile à combustible. Les deux jeux de données retenus sont utilisés avec les deux méthodes afin de comparer ces dernières.

Ces deux méthodes sont divisées en deux phases distinctes. Pour chacune d'elles, la première phase est le prétraitement des données. Les données sont dans un premier temps augmentées artificiellement afin d'assurer une quantité suffisante de ces dernières pour réaliser l'entraînement du réseau de neurones. Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, l'augmentation de données consiste à appliquer un bruit gaussien aux courbes (courbes de réponse en courant) issues des expérimentations afin d'en créer de nouvelles, centrées autour de ces dernières.

Pour la première méthode (en haut de la Figure 122), à partir des données augmentées, la puissance thermique fournie par la pile à combustible est calculée durant la phase de démarrage. La durée de démarrage est alors calculée à partir de l'évolution de l'énergie thermique reçue par la pile à combustible en connaissance de sa masse et de ses propriétés thermiques. Cette durée est alors utilisée comme sortie pour l'entraînement du modèle. Le modèle ainsi entraîné peut alors prédire la durée de démarrage en fonction des différentes variables d'entrée.

Pour la seconde méthode (en bas de la Figure 122), les données augmentées (courbes de réponse en courant) sont utilisées comme sortie pour réaliser l'entraînement du modèle. Le modèle ainsi entraîné peut alors prédire la réponse en courant en fonction des différentes variables d'entrée. A partir des courbes de courant, la puissance thermique peut être calculée. Comme pour la première méthode, la durée de démarrage est calculée à partir de l'évolution de l'énergie thermique.

4.3 Choix des données d'apprentissage, de validation et de test

Afin d'optimiser l'entraînement du réseau de neurones, notamment pour éviter le surapprentissage, il est nécessaire de diviser le jeu de données en trois groupes distincts qui ont chacun un rôle spécifique dans la phase d'apprentissage. Ces trois groupes sont les données d'apprentissage, les données de validation et les données de test.

Les données d'apprentissage sont utilisées pour entraîner le modèle. Elles constituent la plus grande partie de l'ensemble de données et sont utilisées pour apprendre les relations et les motifs présents dans les exemples. Le modèle ajuste ses paramètres (poids synaptiques) en analysant ces données et

en cherchant à minimiser l'erreur entre la valeur de sortie réelle et la sortie prédite par le modèle. L'objectif est de permettre au modèle de capturer les caractéristiques essentielles des données et de les généraliser à de nouveaux exemples [232]. Les données d'entraînement constituent en général 70% à 80% de l'ensemble du jeu de données [233].

Les données de validation sont utilisées pour évaluer les performances du modèle pendant l'entraînement. Elles servent à ajuster les paramètres du modèle, tels que la taille du réseau, le taux d'apprentissage ou la complexité du modèle. En évaluant le modèle sur les données de validation, on peut estimer sa capacité à généraliser et à prendre des décisions concernant les ajustements nécessaires pour améliorer ses performances. La validation permet également de détecter le surapprentissage (overfitting) et d'arrêter l'apprentissage lorsque ce dernier survient.

Les données de test sont utilisées pour évaluer la performance finale et la généralisation du modèle une fois l'entraînement terminé. Ces données sont séparées de manière indépendante et ne sont pas utilisées pendant l'entraînement, ni la validation. Leur rôle est d'évaluer objectivement les performances réelles du modèle sur des exemples non vus auparavant, simulant ainsi des conditions réelles. L'évaluation des performances du modèle sur les données de test fournit une estimation de la capacité du modèle à généraliser.

Dans notre application, les deux jeux de données sont résumés dans le Tableau 25.

Tableau 25-Bases de données

Essai (Température mesurée / Tension cellule imposée / durée de purge)	Entrée 1 – Température initiale mesurée (°C)	Entrée 2 – Potentiel imposé (V/cellule)	Entrée 3 – Durée de purge (s)	Sortie - Temps démarrage (s)
Jeu de données n°1				
1.1) -5,5°C / 0,5V	-5,5	0,5	120	65
1.2) -5,5°C / 0,45V	-5,5	0,45	120	41
1.3) -5,5°C / 0,4V	-5,5	0,4	120	36
1.4) -10°C / 0,5V	-10	0,5	120	123
1.5) -10°C / 0,4V	-10	0,4	120	100
1.6) -7,5 / 0,4V	-7,5	0,4	120	80
Jeu de données n°2				
2.1) -5,1°C / 0,6V / 120s	-5,1	0,6	120	43
2.2) -5,1°C / 0,5V / 120s	-5,1	0,5	120	27
2.3) -5,1°C / 0,4V / 120s	-5,1	0,4	120	21
2.4) -5,1°C / 0,5V / 30s	-5,1	0,5	30	29
2.5) -5,1°C / 0,4V / 30s	-5,1	0,4	30	21
2.6) -11,3°C / 0,4V / 120s	-11,3	0,4	120	53
2.7) -11,2°C / 0,4V / 30s	-11,2	0,4	30	51
2.8) -15,7°C / 0,4V / 120s	-15,7	0,4	120	96
2.9) -15,8°C / 0,4V / 30s	-15,8	0,4	30	82

Le jeu de données n°1 est composé de 6 essais, dont la température initiale varie de -5,5°C à -10°C et dont le potentiel imposé varie de 0,5 V/cellule à 0,4 V/cellule. Tous ces essais ont été réalisés avec un

temps de purge de 120 secondes sur deux PEMFC à cathode fermée différentes, toutes deux d'une puissance d'environ 1 kW.

Le jeu de données n°2 est quant à lui composé de 9 essais, dont la température initiale varie de $-5,1^{\circ}\text{C}$ à $-15,8^{\circ}\text{C}$, le potentiel imposé varie de 0,6 V/cellule à 0,4 V/cellule et le temps de purge varie de 120 secondes à 30 secondes.

Les essais 1.2, 1.6, 2.4, 2.6 (en vert dans le Tableau 1) sont utilisés pour effectuer le test du modèle et ne seront donc pas utilisés pour son entraînement. Ces essais, utilisés pour le test du modèle sont choisis, car ils sont compris dans l'intervalle d'apprentissage des différentes entrées du réseau. En effet, un réseau de neurones n'est pas capable de prédire de façon précise un résultat en dehors de ses bornes d'apprentissage, autrement dit, un réseau de neurones n'est pas adapté à l'extrapolation. Pour la méthode de la prédiction de la durée de démarrage avec la base de données n°1, l'essai n°1.2 est utilisé comme essai de test. Pour la méthode de la prédiction de la courbe de courant, l'essai n°1.6 est utilisé comme essai de test. Cet essai n'est pas utilisé pour effectuer la prédiction de la durée de démarrage, car trop éloigné des bornes d'apprentissage de température et n'a pas permis d'obtenir de bons résultats lors de la phase d'optimisation du réseau de neurones et n'est pas présenté dans ce document. Au contraire, pour la prédiction de la courbe de courant, le réseau de neurones est capable d'obtenir une bonne prédiction. Dans ce cas, son apprentissage consiste à décomposer la courbe de courant en fonctions mathématiques simples et à pondérer l'influence de chaque paramètre d'entrée sur ces dernières [234].

4.3.1 Augmentation des données et normalisation

La quantité de données disponibles pour réaliser l'entraînement du réseau de neurones étant réduite à cause des limitations intrinsèques à l'expérimentation (coût et durée principalement), il est nécessaire d'effectuer une augmentation artificielle de ces dernières ainsi que de les normaliser. Cela permet d'augmenter artificiellement la plage couverte par la base de données et ainsi améliorer la précision et domaine de prédiction du modèle.

4.3.1.1 Création artificielle de données

Afin de créer ces données artificielles, un bruit gaussien est appliqué aux données réelles afin d'y introduire des perturbations aléatoires. Cela consiste à appliquer aux courbes un décalage dont la valeur est aléatoire et répartie selon une distribution normale [235]. L'ensemble des courbes générées sont comprises dans une « enveloppe » dont le minimum et le maximum correspondent aux essais de répétabilité réalisés et présentés dans le chapitre précédent. Ce principe est illustré par la Figure 123.

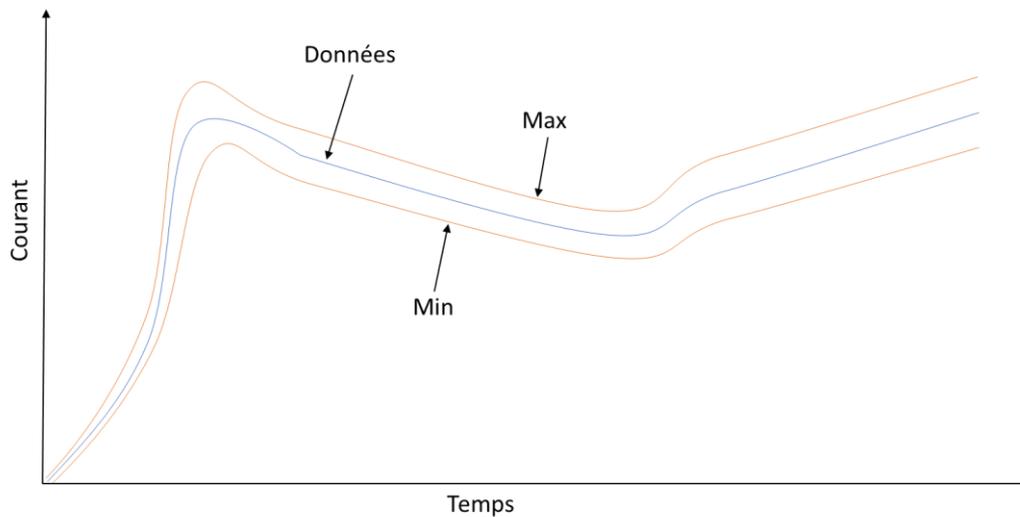


Figure 123-Enveloppes min/max pour l'augmentation des données sur une courbe de courant typique de démarrage à froid

Afin de définir une taille d'enveloppe ayant une signification physique représentative, nous nous basons sur les essais de répétabilité effectués sur la base de données n°1 et présentés dans le chapitre précédent. A partir de ces essais, un écart type représentant 4,62% de la valeur de courant moyenne a été calculé. Cette valeur d'écart type est utilisée pour définir l'amplitude de bruit à appliquer aux données. Les courbes artificiellement créées ont donc un écart-type de $\pm 4,62\%$ avec les courbes réelles.

Cette méthode permet d'augmenter la taille de la base de données d'entraînement et permet au réseau de neurones d'être plus robuste et d'avoir une meilleure généralisation sur de nouvelles données.

Chaque essai composant les bases de données est augmenté 100 fois selon ce principe, avec 50 courbes dans l'enveloppe inférieure et 50 courbes dans l'enveloppe supérieure. Le réseau de neurones est donc entraîné avec 400 courbes pour la base de données n°1 et avec 700 courbes pour la base de données n°2. Créer plus de 100 courbes artificielles par courbe réelle ne permet pas d'augmenter davantage les résultats de prédiction du modèle. Deux exemples de données artificiellement créées à partir de la base de données n°1 sont présentés par la Figure 124 et celles créées à partir de la base de données n°2 sont présentées par la Figure 125.

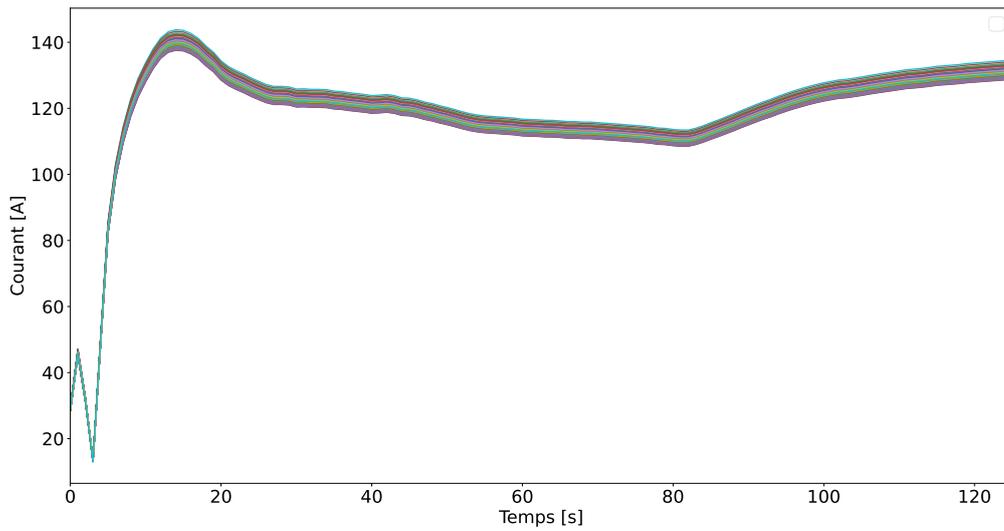


Figure 124-Données artificielles créées à partir de la base de données n°1-Essai n°1.1

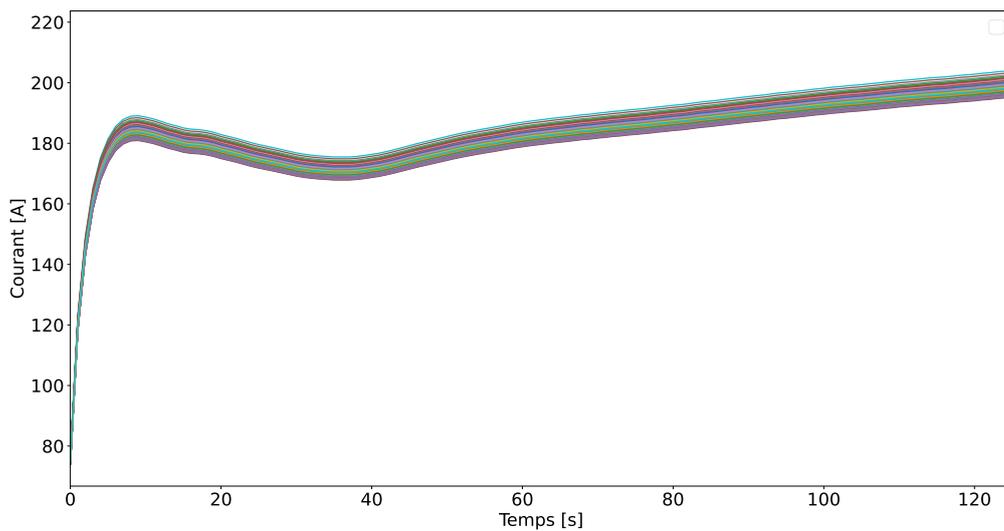


Figure 125-Données artificielles créées à partir de la base de données n°2-Essai n°2.1

4.3.1.2 Normalisation des données

Afin de faciliter l'apprentissage du réseau de neurones, il est important de normaliser les données. La normalisation des données entre les bornes 0 et 1 permet d'optimiser de façon simple et efficace les performances d'un réseau de neurones [236]. La normalisation des données présente notamment les intérêts suivants :

- Permet l'élimination des écarts d'échelle : Dans notre application, les entrées qui sont la température, le potentiel imposé et la durée de purge ont des valeurs très éloignées. Sans normalisation, les plus grandes valeurs (durée de purge) peuvent devenir prépondérantes sur les faibles valeurs (potentiel imposé par cellule), alors que nous avons vu que physiquement le potentiel imposé exerce une influence supérieure sur la réponse en courant que la durée de purge.

- Permet d'accélérer la convergence : La plage de valeur des données d'entraînement vues par le réseau de neurones étant comprise entre 0 et 1, cela facilite l'initialisation du réseau de neurones. En effet, sur les valeurs d'entrée ayant un écart important, les poids du réseau de neurones peuvent prendre des valeurs très grandes ou très petites. La normalisation des données permet donc de réduire sensiblement les écarts entre les valeurs des poids des neurones. La convergence vers une solution optimale est donc accélérée.
- Permet de réduire les problèmes liés à la fonction d'activation : Le fait de centrer les données autour de 0 permet de travailler dans la plage de sensibilité maximale de la fonction d'activation.

Dans notre application, les données ont été normalisées selon l'équation (28):

$$x_{norm} = \frac{x - \min(x)}{\max(x) - \min(x)} \quad (28)$$

Avec x désignant les données avant la normalisation.

D'autres méthode sont envisageables tels que le décalage de la décimale, la normalisation z-score ou la normalisation par la médiane de l'ensemble des valeurs [237] mais n'ont pas permis d'augmenter la performance de notre outil dans cette application.

4.3.2 Résultats de prédiction de la durée de démarrage

4.3.2.1 Entraînement du réseau de neurones pour prédire la durée de démarrage

Afin de réaliser le réseau de neurones, l'outil en accès libre TensorFlow de Google est utilisé. Cet outil est très performant et est largement utilisé dans l'industrie et dans la recherche. Il présente également l'avantage d'avoir une très large communauté facilitant le support et l'accès à de nombreuses ressources, tels que la documentation et des tutoriels. Cet outil bénéficie en outre d'une évolution constante grâce à sa large diffusion. Le réseau créé à l'aide de cet outil est de type feedforward. Les valeurs optimales (déterminées de façon empirique) des différents paramètres du réseau de neurones pour la prédiction de la durée de démarrage pour les bases de données n°1 et n°2 sont présentées dans le Tableau 26.

L'étape suivant la normalisation est la définition de l'architecture du réseau de neurones.

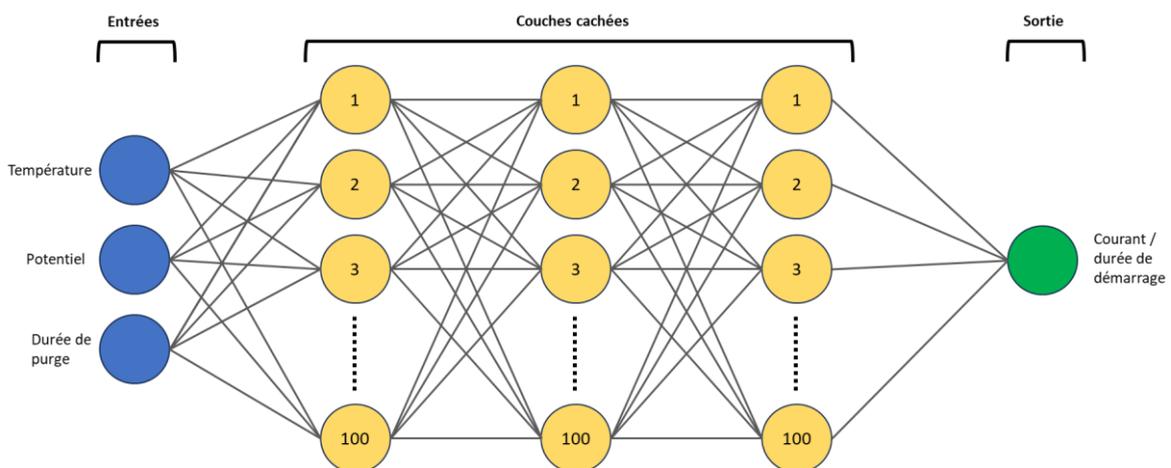


Figure 126-Architecture du réseau de neurones

Tableau 26-Paramètres optimaux du réseau de neurones pour la prédiction de la durée de démarrage

Paramètre	Valeur
Nombre de couches	3
Nombre de neurones par couche	100
Dropout	20%
Régularisation L1	$1.e^{-4}$
Régularisation L2	$1.e^{-3}$
Taux d'apprentissage (valeur initiale)	$1.e^{-3}$ avec Adam
Paramètre de patience	1000 epochs
Part de données pour la validation	20%

Afin de pouvoir capturer l'ensemble des relations non linéaires entre les variables d'entrée (potentiel, température initiale et durée de purge) et la variable de sortie (durée de démarrage ou courant), il est nécessaire de définir une architecture appropriée du réseau de neurones. L'architecture du réseau de neurones comprend deux paramètres principaux ; le nombre de couches cachées et le nombre de neurones composant ces dernières. Le meilleur compromis pour cette application est d'utiliser 3 couches cachées composées de 100 neurones chacune (voir Figure 126). En effet, cette configuration a permis d'obtenir les meilleurs résultats, tout en assurant des temps de calcul en adéquation avec notre application. Ici, augmenter le nombre de couches ou le nombre de neurones les composant ne permet pas d'augmenter la précision de la prédiction, mais augmente sensiblement le temps de calcul. Cela signifie que la complexité actuelle du réseau de neurones permet de saisir l'essentiel des relations non linéaires régissant les interactions entre les entrées et la sortie.

La valeur du dropout est de 20%, signifiant qu'à chaque itération d'apprentissage 20% des neurones sont désactivés de manière aléatoire, et ceci afin de prévenir le surapprentissage [238]. Cela oblige le réseau à apprendre avec une architecture artificiellement simplifiée. La désactivation aléatoire de différents poids à chaque itération permet au réseau de neurones de ne pas favoriser certains poids (cela empêche leur valeur de devenir trop importante) au détriment des autres.

Dans le même objectif, les régularisations L1 et L2 ajoutent une pénalisation aux valeurs des différents poids [239]. Ce type de régularisation permet de pénaliser l'amplitude prise par les différents poids synaptiques. Dit autrement, cela empêche certains poids de prendre des valeurs trop importantes par rapport aux autres. Cela permet donc d'uniformiser les différents poids synaptiques. La régularisation L1 ajoute une pénalité proportionnelle à la valeur absolue des poids du réseau de neurones. La régularisation L2 ajoute une pénalité proportionnelle à la somme des carrés des poids du réseau de neurones. Autrement dit, la régularisation L1 peut imposer une valeur nulle à certains poids, tandis que la régularisation L2 peut imposer une valeur proche de zéro à certains poids.

Le taux d'apprentissage définit quant à lui la taille des pas lors de la mise à jour des poids à chaque itération d'apprentissage. La valeur définie ici correspond au taux d'apprentissage au début de l'entraînement du modèle. Le taux d'apprentissage variable Adam (Adaptive Moment Estimation) permet de faire évoluer le taux d'apprentissage à chaque itération en fonction des performances du réseau de neurones [240]. Le paramètre de patience définit quant à lui l'instant où l'entraînement est arrêté afin d'empêcher le surapprentissage et de limiter le temps de calcul [241]. Ici, 1000 epochs (cycles d'apprentissage) signifient que si les pertes de validation ne diminuent plus durant 1000 cycles d'apprentissage après avoir atteint une valeur minimale, l'entraînement est arrêté. Ceci afin d'éviter des durées de calcul trop importantes. Enfin, la part des données de validation est la part de données conservées pour calculer l'erreur de validation sur la part totale des données d'entraînement. Ici, 20% des données d'entraînement de manière aléatoire sont utilisés pour effectuer la validation [233].

4.3.2.1.1 Entraînement : Base de données n°1

Afin de réaliser l'entraînement du modèle, il est important de définir le critère de fin d'entraînement afin que ce dernier ne rentre pas dans un état de surapprentissage. Le critère retenu est la minimisation de l'erreur de validation. Les courbes d'apprentissage pour le modèle prédisant la durée de démarrage sur la base de données n°1 sont présentées par la Figure 127. La variable *loss* représente l'erreur par rapport aux données d'entraînement et la variable *val_loss* représente l'erreur par rapport aux données de validation. L'entraînement a duré 88 secondes.

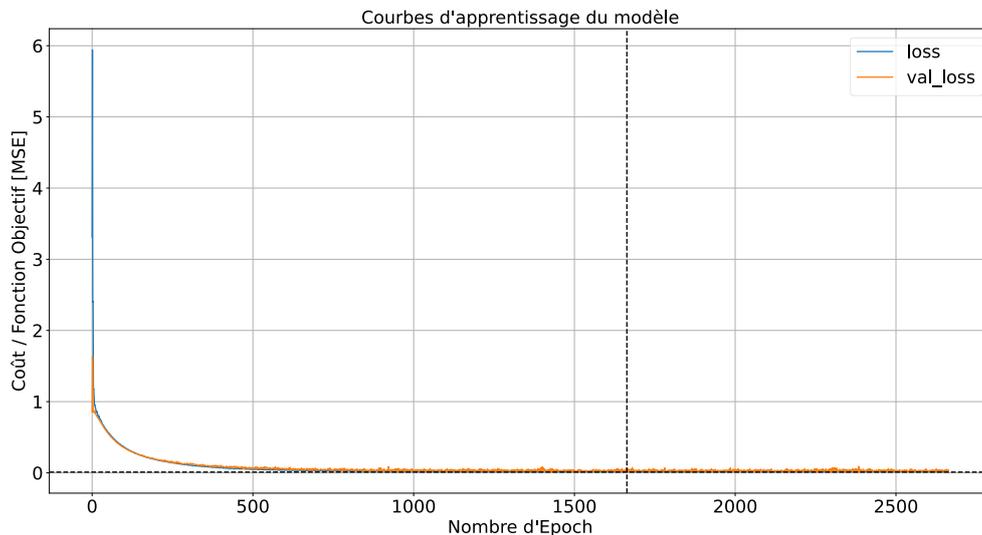


Figure 127- Courbes d'apprentissage des courbes d'entraînement du réseau de neurones, pour la prédiction de la durée de démarrage pour la base de données n°1

La courbe bleue représente l'erreur par rapport aux données d'entraînement et la courbe orange représente l'erreur par rapport aux données de validation. Le modèle a atteint une erreur de validation minimale après 1663 cycles (epoch). Le paramètre de patience étant défini à 1000, l'entraînement s'est arrêté après 2663 cycles et les paramètres correspondant à l'erreur de validation minimale ont été retenus. Ici on constate que l'erreur de validation atteint une asymptote, une durée de patience très supérieure n'aurait donc pas permis d'atteindre une erreur de validation plus faible.

4.3.2.1.2 Entraînement : Base de données n°2

De la même façon que dans la section précédente, le critère d'arrêt d'entraînement est la minimisation de l'erreur de validation. Les courbes d'apprentissage pour le modèle prédisant la durée de démarrage sur la base de données n°2 sont présentées par la Figure 128. L'entraînement a duré 91 secondes.

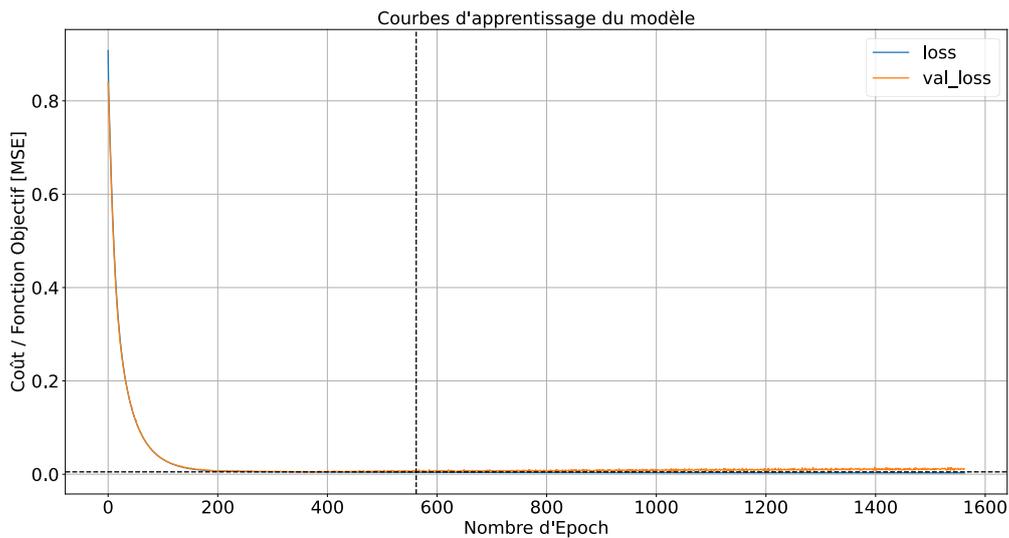


Figure 128- Courbes d'apprentissage des courbes d'entraînement du réseau de neurones, pour la prédiction de la durée de démarrage pour la base de données n°2

Le modèle a atteint une erreur de validation minimale après 562 cycles. Le paramètre de patience étant défini à 1000, l'entraînement s'est arrêté après 1562 cycles. On observe qu'après 562 cycles l'erreur de validation tend légèrement sur une augmentation constante, permettant de démontrer que les valeurs optimales des poids du réseau de neurones ont été atteintes en évitant le surapprentissage [213]. Le jeu de données n°2 étant plus fourni que le jeu de données n°1, le réseau de neurones est capable de converger plus rapidement vers un optimum. En effet, l'approche étant basée sur les données, augmenter la quantité de ces dernières permet au réseau de neurones de voir plus de cas de figure différents. Le réseau de neurones est donc capable d'identifier plus facilement les relations non linéaires entre les données d'entrées et de sortie.

4.3.2.2 Prédiction de la durée de démarrage

Une fois le réseau de neurones entraîné, ce dernier peut être utilisé afin de prédire la durée de démarrage.

4.3.2.2.1 Prédiction : Base de données n°1

Afin de valider les performances du réseau de neurones, l'essai de test est utilisé (essai 1.2). On compare alors la sortie prédite par le réseau de neurones en imposant en entrée les valeurs $-5,5^{\circ}\text{C}$ et $0,45\text{V/cellule}$. Le réseau de neurones n'a pas été entraîné sur ces valeurs, cela permet donc d'évaluer sa précision et ses facultés de généralisation.

Les résultats sont présentés par la Figure 129 et par le Tableau 28.

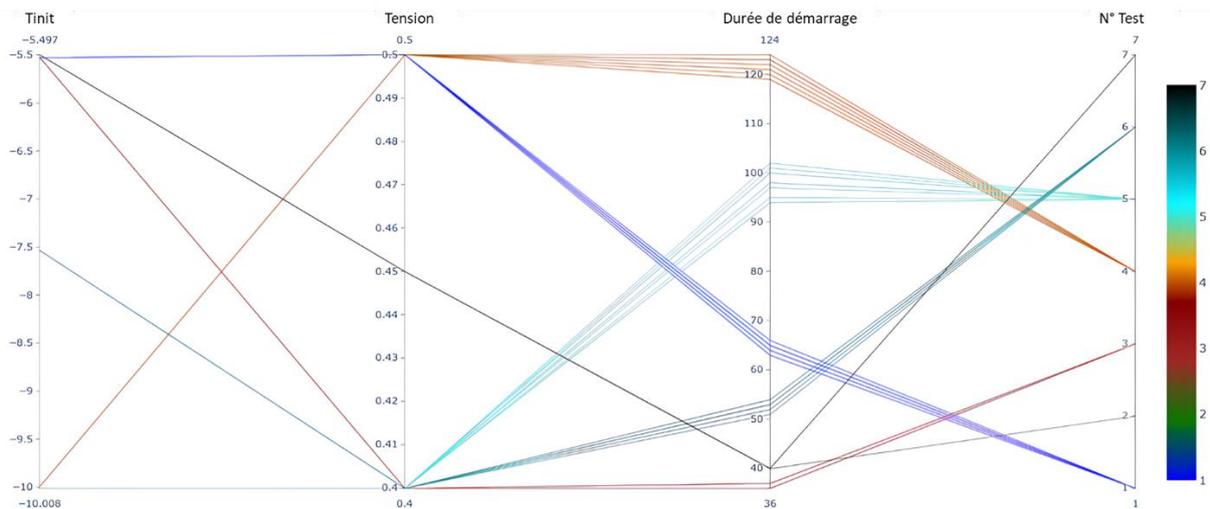


Figure 129- Prédiction de la durée de démarrage sur la base de données n°1

La Figure 129 présente la durée de démarrage en fonction des paramètres d'entrée. La première colonne (à gauche de la figure) représente les différentes valeurs de la température initiale. La seconde colonne représente les valeurs de potentiel imposé par cellule. La troisième colonne représente la sortie définie comme la durée de démarrage. Enfin, la dernière colonne représente le numéro de l'essai associé (voir Tableau 25). L'essai n°7 représente la prédiction obtenue à l'aide du modèle. L'intérêt de cette représentation est de permettre d'observer l'influence de l'augmentation de données sur la durée de démarrage des différents essais utilisés pour l'entraînement (voir la troisième colonne).

Le Tableau 27 présente la plage de variation de la durée de démarrage de chaque essai d'entraînement engendrée par l'augmentation de données sur la base de données n°1. L'augmentation de données étant réalisée selon une distribution normale, la plage de variation est centrée autour de la durée réelle. L'entraînement a donc été réalisé avec des données décalées aux maximums de $\pm 4\%$ (essai n°5) des valeurs réelles. Pour relativiser cette valeur, il est à noter que la résolution de la durée de démarrage est de 1 seconde. De plus, les données étant distribuées selon une courbe gaussienne, la majorité des données créées sont situées au plus proche des valeurs réelles et non des extrémités. Cela permet d'apprendre au modèle des valeurs légèrement décalées pour permettre une meilleure généralisation tout en assurant la précision par rapport aux valeurs réelles.

Tableau 27-Plage de variation de la durée de démarrage engendrée par l'augmentation de données pour la base de données n°1

Essai	Taille du gabarit (s) / % par rapport à la durée réelle
1.1) -5,5°C/0,5V	3 / 4,6%
1.3) -5,5°C/0,4V	2 / 5,5%
1.4) -10°C/0,5V	5 / 4%
1.5) -10°C/0,4V	8 / 8%

Tableau 28- Comparaison des durées de démarrage obtenues avec le réseau de neurones par rapport à l'essai de test pour la base de données n°1

Essai de test/prédiction	Durée de démarrage (s)
Essai de test -5,5°C/0,45V	41
Prédiction -5,5°C/0,45V	40 (erreur = 2,4%)

Lors de l'essai de test, la durée de démarrage est de 41 secondes. La durée de démarrage obtenue avec le réseau de neurones en utilisant les mêmes entrées est de 40 secondes. Cette différence représente une erreur de 2,4%. Cette faible valeur d'erreur se caractérisant par une différence entre la durée prédite et la durée réelle de 1 seconde, démontre une bonne précision du modèle sur cette base de données dans les bornes d'apprentissage des entrées. Il faut cependant noter que cette valeur correspond à la résolution des données (période d'acquisition = 1 seconde). Si l'on se place dans le cadre d'un calculateur assurant la gestion énergétique d'un véhicule avec une actualisation des variables à une fréquence de 1 Hz, cela correspond à un pas de calcul de ce dernier. Cette erreur peut alors être considérée comme négligeable. Il est également possible d'appliquer un facteur correctif correspondant au cas le plus défavorable, c'est-à-dire d'appliquer la marge d'erreur prédisant la durée la plus longue.

4.3.2.2.2 Prédiction : Base de données n°2

Pour vérifier les performances du réseau de neurones sur la base de données n°2, on compare les deux essais conservés pour effectuer le test aux prédictions obtenues par le réseau de neurones avec ces mêmes entrées, soit les essais n°4 et n°6. Les résultats de prédiction sont présentés par la Figure 130 et résumés dans le Tableau 30.

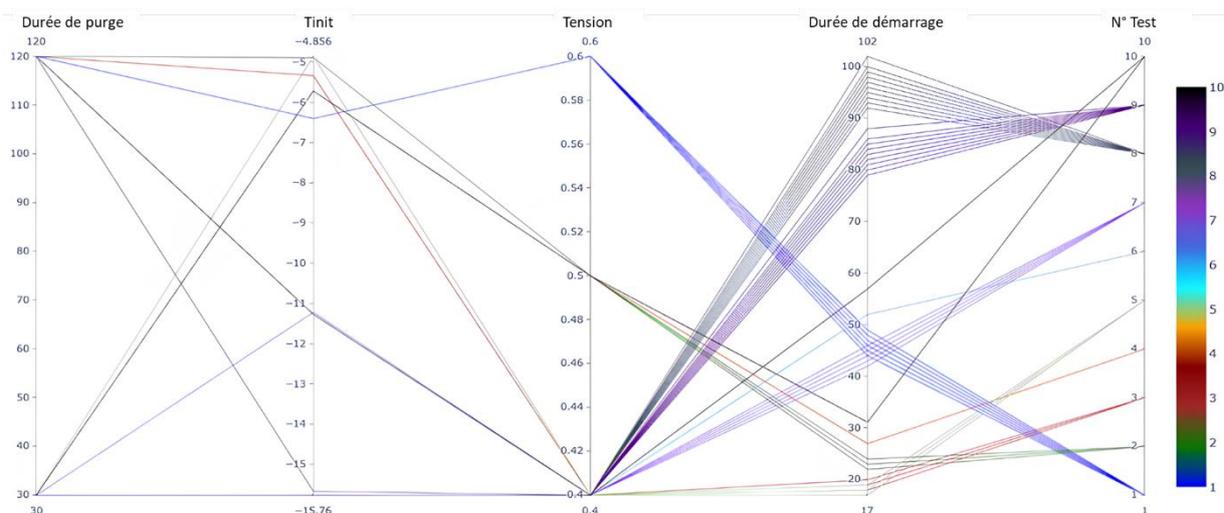


Figure 130- Prédiction de la durée de démarrage sur la base de données n°2

De la même manière que pour la base de données n°1, la Figure 130 présente les durées de démarrage en fonction des conditions d'entrée. Ici une première colonne est ajoutée représentant la durée de purge. Le Tableau 29 présente la plage de variation de la durée de démarrage de chaque essai d'entraînement engendrée par l'augmentation de données sur la base de données n°2. Pour cette base de données, les données d'entraînement sont décalées au maximum de $\pm 7,1\%$ (essai n°3). Les essais n°4 et n°6 sont les essais de test tandis que les essais n°10 représentent les prédictions correspondant à ces deux essais de test.

Tableau 29- Plage de variation de la durée de démarrage engendrée par l'augmentation de données pour la base de données n°2

Essai	Taille du gabarit (s) / % par rapport à la durée réelle
2.1) -5,1°C/0,6V/120s	4 / 9,3%
2.2) -5,1°C/0,5V/120s	2 / 7,4%
2.3) -5,1°C/0,4V/120s	3 / 14,2%
2.5) -5,1°C/0,4V/30s	2 / 9,5%
2.7) -11,2°C/0,4V/30s	4 / 7,8%
2.8) -15,7°C/0,4V/120s	10 / 10,4%
2.9) -15,8°C/0,4V/30s	9 / 10,9%

Tableau 30- Comparaison des durées de démarrage obtenues avec le réseau de neurones par rapport aux essais de test pour la base de données n°2

Essai de test/prédiction	Durée de démarrage (s)
Essai de test -5,1°C/0,5V/30s	29
Prédiction -5,1°C/0,5V/30s	31 (erreur = 7%)
Essai de test -11,3°C/0,4V/120s	53
Prédiction -11,3°C/0,4V/120s	58 (erreur = 9%)

La prédiction de l'essai de test à -5,1°C est de 31 secondes contre 29 secondes pour la durée de démarrage réelle. Cela représente une erreur de 7%. La prédiction de la durée de démarrage pour l'essai à -11,3°C est de 58 secondes contre 53 secondes pour la durée de démarrage réelle. Cela

représente une erreur de 9%. Ces valeurs d'erreur sont comprises dans l'intervalle d'erreur des courbes d'entraînement présentées dans le Tableau 29.

Ces faibles valeurs d'erreur démontrent une bonne précision quant aux prédictions obtenues par le modèle. Il n'est théoriquement pas possible d'obtenir une erreur nulle avec ce type de modélisation pour la prédiction de données inconnues et cela démontrerait un état de surapprentissage pour des données connues. Dans le cadre de l'utilisation d'une telle modélisation sur un système embarqué, ces valeurs d'erreur sont acceptables. En effet, on observe ici une différence maximale de 5 secondes. En se plaçant dans le cas le plus défavorable dans une stratégie de contrôle, cette différence de durée n'est pas impactante pour le contrôle du système ou l'utilisateur final.

4.3.3 Résultats de prédiction de la courbe de courant

La première méthode a permis d'obtenir de bons résultats de prédiction avec une durée d'entraînement faible, cependant elle ne permet pas de prédire la réponse en courant de la pile à combustible lors de la phase de démarrage. La seconde méthode, présentée dans cette section, propose de prédire la réponse en courant lors de la phase de démarrage. Les mêmes bases de données que pour la première méthode sont utilisées ainsi que les mêmes essais pour effectuer les tests.

4.3.3.1 Entraînement du réseau de neurones pour prédire la courbe de courant

Comme pour la première méthode, le critère d'arrêt de l'entraînement du modèle pour la prédiction de la courbe de courant est la minimisation de l'erreur de validation.

Tableau 31-Paramètres optimaux du réseau de neurones pour la prédiction de la courbe de courant lors de la phase de démarrage

Paramètre	Valeur
Nombre de couches	3
Nombre de neurones par couche	100
Dropout	20%
Régularisation L1	Aucune
Régularisation L2	Aucune
Taux d'apprentissage (valeur initiale)	$1.e^{-3}$ avec Adam
Paramètre de patience	200 epochs
Part de données pour la validation	Base de données 1 : 30%, 2 : 20%

Le Tableau 31 présente les paramètres optimaux du réseau de neurones pour la prédiction de la courbe de courant pour les bases de données n°1 et n°2. De la même façon que pour la méthode précédente, ces paramètres ont été obtenus à l'aide d'une méthode d'essai/erreur.

Le réseau de neurones est composé de 3 couches de 100 neurones chacune. Il s'avère qu'à partir de 100 neurones par couche pour cette modélisation, l'augmentation du nombre de ces derniers n'apporte pas de gain de précision de la prédiction, mais augmente sensiblement le temps de calcul [242]. De même, au-delà de 3 couches, on n'observe pas d'augmentation sensible de la précision. Le paramètre de dropout offrant les meilleurs résultats est de 20%. Contrairement à la première méthode, l'ajout d'une régularisation de type L1/L2 a diminué les performances du modèle lors de la prédiction sur les essais de test [239]. Une explication possible à ce phénomène est que dans le cas présent, le réseau de neurones a besoin d'une plus grande complexité pour effectuer la prédiction d'une courbe contrairement à la prédiction d'une simple valeur comme dans le cas précédent. Retirer la pénalisation L1/L2 a donc permis d'augmenter la complexité du réseau de neurones sans changer

son architecture (augmenter le nombre de couches et/ou le nombre de neurones, augmentant donc le temps de calcul).

Pour cette méthode, un paramètre de patience défini sur 200 epochs s'est révélé suffisant pour mettre en évidence l'instant où le modèle entre en surapprentissage. Pour la base de données n°1, une part des données réservées à la validation de 30% a démontré les meilleurs résultats contre 20% pour la base de données n°2 [233].

4.3.3.1.1 Entraînement : Base de données n°1

La Figure 131 présente les courbes d'entraînement du modèle pour prédire la courbe de courant durant la phase de démarrage pour la base de données n°1.

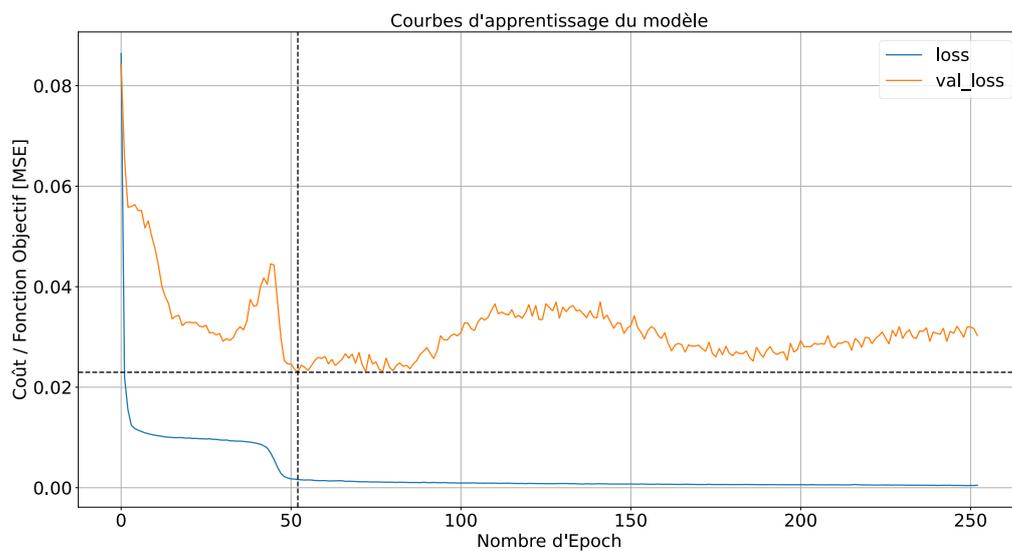


Figure 131- Courbes d'apprentissage des courbes d'entraînement du réseau de neurones, pour la prédiction de la courbe de courant pour la base de données n°1

La valeur minimale des pertes par validation a été atteinte au bout de 52 epochs. Le paramètre de patience étant de 200 epochs, l'entraînement s'est arrêté au bout de 252 epochs et a duré 109 secondes. On observe bien l'augmentation des pertes de validation, confirmant l'entrée en surapprentissage du modèle après l'epoch n°52. Une valeur de patience plus importante montre une augmentation des pertes de validation, confirmant que le minimum global de l'erreur est ici atteint.

4.3.3.1.2 Entraînement : Base de données n°2

La Figure 132 présente les courbes d'entraînement du modèle pour prédire la courbe de courant durant la phase de démarrage pour la base de données n°2.

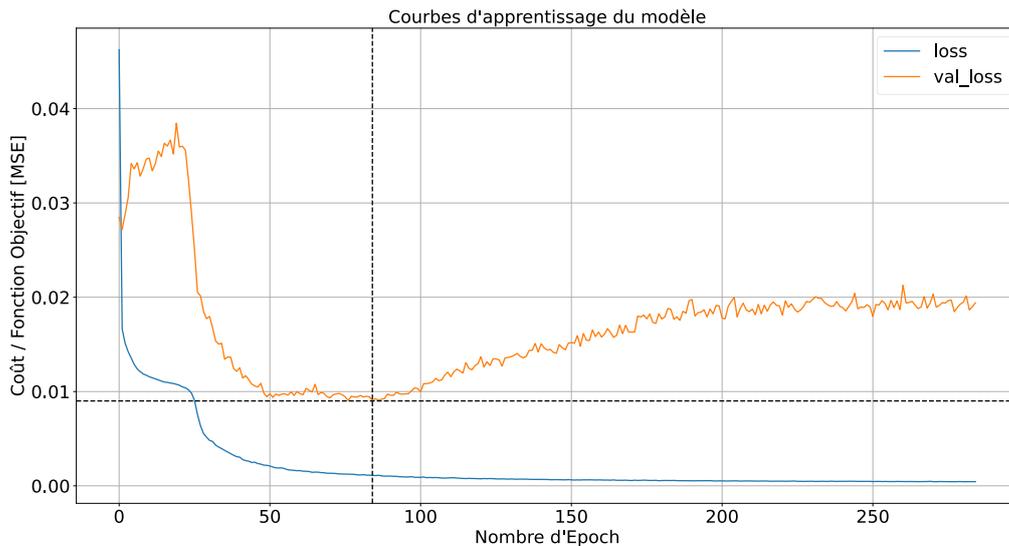


Figure 132- Courbes d'apprentissage des courbes d'entraînement du réseau de neurones, pour la prédiction de la courbe de courant pour la base de données n°2

La valeur minimale des pertes par validation a été atteinte au bout de 84 epochs. Le paramètre de patience étant de 200 epochs, l'entraînement s'est arrêté au bout de 284 epochs et a duré 203 secondes. Comme pour l'entraînement de la base de données n°1, on observe bien l'augmentation des pertes de validation, confirmant l'entrée en surapprentissage du modèle après l'époch 84.

4.3.3.2 Prédiction de la courbe de courant

4.3.3.2.1 Prédiction de la courbe de courant : base de données n°1

La Figure 133 présente les résultats de prédiction de la courbe de courant pour la base de données n°1. Les courbes en transparence représentent l'évolution du courant lors de la phase de démarrage pour les essais ayant servi à l'entraînement du réseau de neurones. La courbe rose représente l'évolution du courant pour l'essai de test. Enfin, la courbe en pointillés bleue représente la prédiction pour les mêmes valeurs d'entrée que la courbe de test (0,4V/cellule, -7,5°C).

On observe que la courbe prédite par le réseau de neurones suit la tendance et l'amplitude de la courbe de test de manière efficace. L'entrée « tension imposée » d'une valeur de 0,4 est aux bornes de l'intervalle d'apprentissage (de 0,5 à 0,4). L'entrée « température initiale » est quant à elle située au centre de l'intervalle d'apprentissage (de -5,5 à -10). La courbe prédite démontre bien la faculté d'interpolation et donc de généralisation du modèle pour des données comprises dans les bornes d'apprentissage [243]. Cela démontre que l'entraînement et l'optimisation du modèle sont robustes et sans surapprentissage. Afin de déterminer la durée de démarrage, la valeur moyenne de la courbe de courant est prépondérante contrairement aux légères variations de cette dernière (voir pic sur la courbe de test à 90 secondes sur la Figure 133), car l'évolution de la température est calculée à partir de l'évolution de l'énergie thermique. En ce sens, la prédiction suit bien l'amplitude et la tendance de la courbe de test.

L'erreur entre les valeurs moyennes des courbes de courant prédite et de test est de 0,6%.

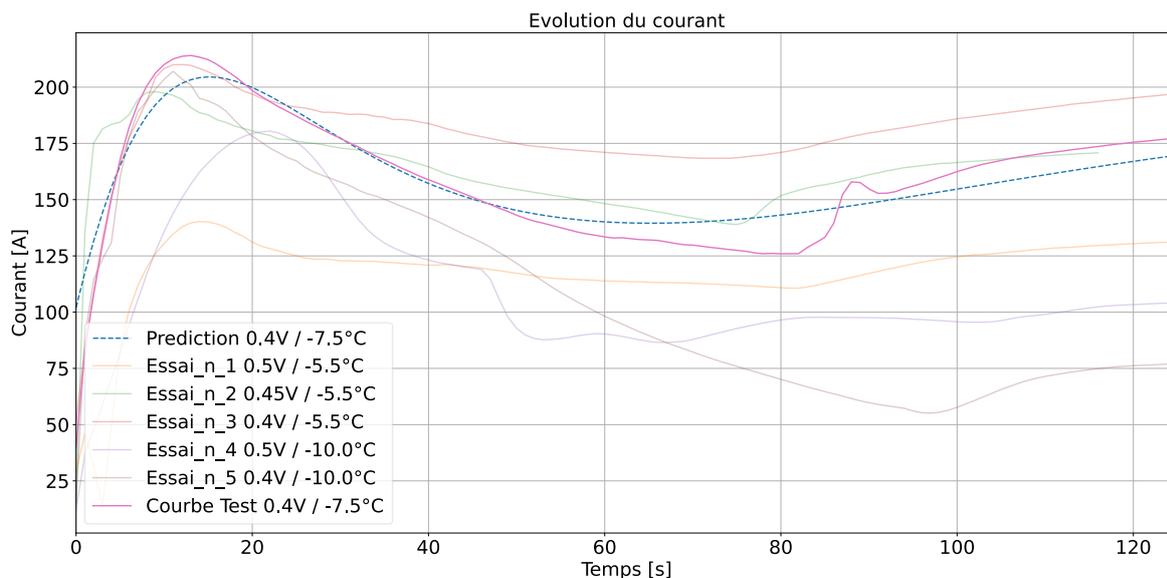


Figure 133- Prédiction de l'évolution du courant sur la base de données n°1

Comme évoqué précédemment, la puissance thermique est calculée pour en déduire l'évolution de l'énergie thermique fournie à la masse de la pile à combustible durant la phase de démarrage. Les courbes d'évolution de l'énergie thermique au cours de cette phase sont présentées par la Figure 134. Les courbes en transparence, comme pour la figure précédente, représentent l'évolution de l'énergie thermique lors des essais utilisés pour réaliser l'apprentissage du modèle. La courbe orange représente l'évolution de l'énergie thermique pour l'essai de test et la courbe en pointillés bleus représente celle de la prédiction du modèle pour les mêmes valeurs d'entrée que la courbe de test. L'erreur entre les moyennes de ces deux courbes est de 1%.

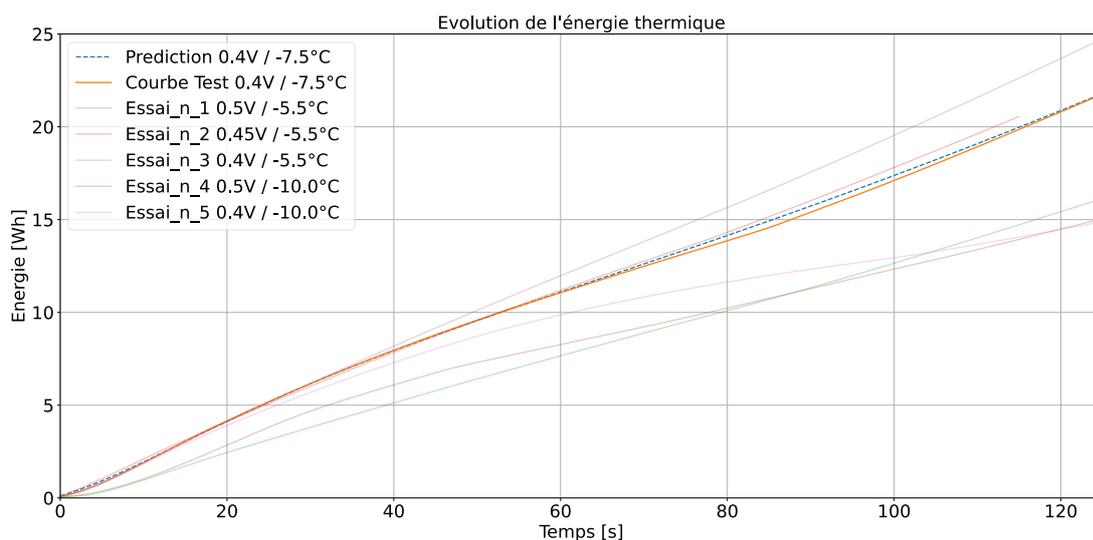


Figure 134- Prédiction de l'évolution de l'énergie thermique sur la base de données n°1

A partir de l'évolution de l'énergie thermique et des paramètres de la pile à combustible, on calcule l'évolution de la température de cette dernière pour l'essai de test et pour la prédiction du modèle

dans les mêmes conditions. Les courbes d'évolution de la température sont présentées par la Figure 135. Pour la courbe de test, la température de la pile à combustible atteint une température positive en 79 secondes contre 77 secondes pour la prédiction du modèle. Cela représente une erreur de 2,5% sur la durée de démarrage.

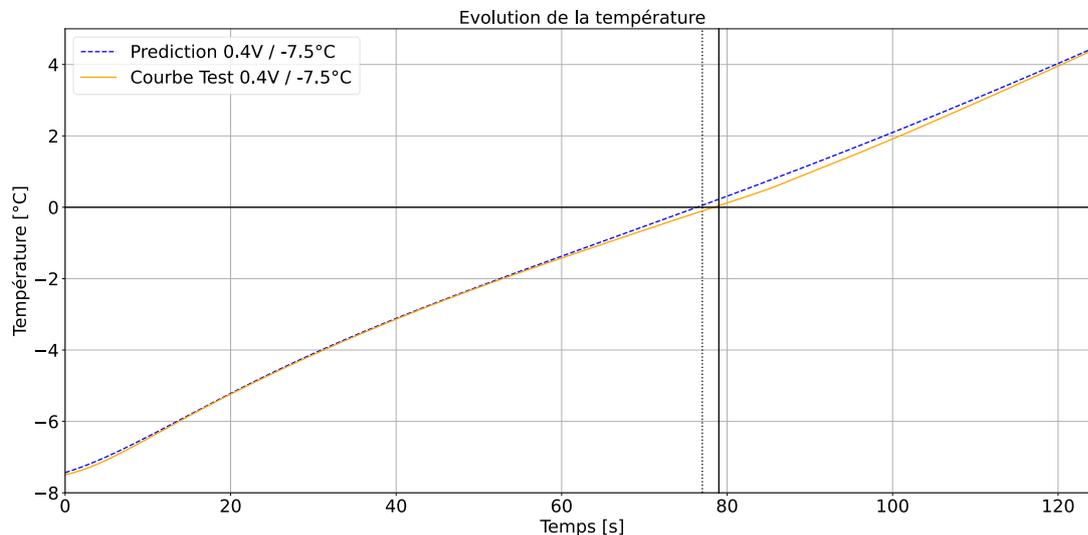


Figure 135- Prédiction de l'évolution de la température sur la base de données n°1

Le modèle a donc permis de prédire la durée de démarrage en reproduisant la tendance de la courbe de courant avec une erreur, entre les valeurs moyennes de cette dernière, très faible. Le modèle est donc capable de saisir la tendance de l'évolution du courant lors de la phase de démarrage à froid en s'affranchissant de la connaissance des phénomènes physiques régissant l'évolution de cette dernière.

4.3.3.2.2 Prédiction de la courbe de puissance : base de données n°2

La Figure 136 présente les résultats de prédiction de la courbe de courant de la base de données n°2. De même que pour la première base de données, les courbes en transparence représentent l'évolution du courant lors de la phase de démarrage pour les essais ayant servi à l'entraînement du réseau de neurones. Les courbes verte et rouge, représentent l'évolution du courant des essais utilisés pour le test (respectivement essai n°4 et essai n°6). Enfin, les courbes en pointillés bleus et oranges représentent l'évolution du courant prédite par le réseau de neurones avec les mêmes entrées que les deux essais de test (respectivement 0,5V/cellule, -5,7°C, 30s et 0,4V/cellule, -11,3°C, 120s).

Pour la prédiction de l'essai n°4, on observe que la prédiction (courbe en pointillés bleus) suit de manière très fidèle la courbe de test (courbe verte). L'erreur entre les valeurs moyennes de ces deux courbes sur l'intervalle de 0 à 35 secondes est de 2%. La précision de cette prédiction s'explique par le fait que 4 essais, dont l'entrée température se situe autour de -5°C, ont été utilisés pour réaliser l'entraînement du modèle.

Au contraire, pour la prédiction de l'essai n°6, on observe que la courbe prédite suit la tendance de la courbe de test, mais que son amplitude est bien trop élevée par rapport à cette dernière. L'erreur entre les valeurs moyennes de ces deux courbes sur l'intervalle de 0 à 55 secondes est de 30%. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'influence de la durée de purge n'est pas la même pour des températures situées autour de -5°C et pour des températures de -10°C et moins. En effet, nous avons observé que pour les températures plus élevées, une durée de purge de 120 secondes favorise

un courant plus important tandis que l'inverse se produit pour les températures plus faibles (le courant est favorisé pour une durée de purge de 30 secondes). Le modèle ayant été entraîné avec plus d'essais situés autour de -5°C qu'avec des essais aux températures plus basses, a donné une prépondérance à l'influence de la durée de purge augmentant le courant pour une durée de cette dernière plus importante. On voit ici clairement les limites de la faible taille de notre base de données. Le modèle manque d'exemples d'entraînement pour effectuer une prédiction correcte pour ces valeurs d'entrée étant donné qu'il n'a appris que sur un exemple situé autour de -11°C .

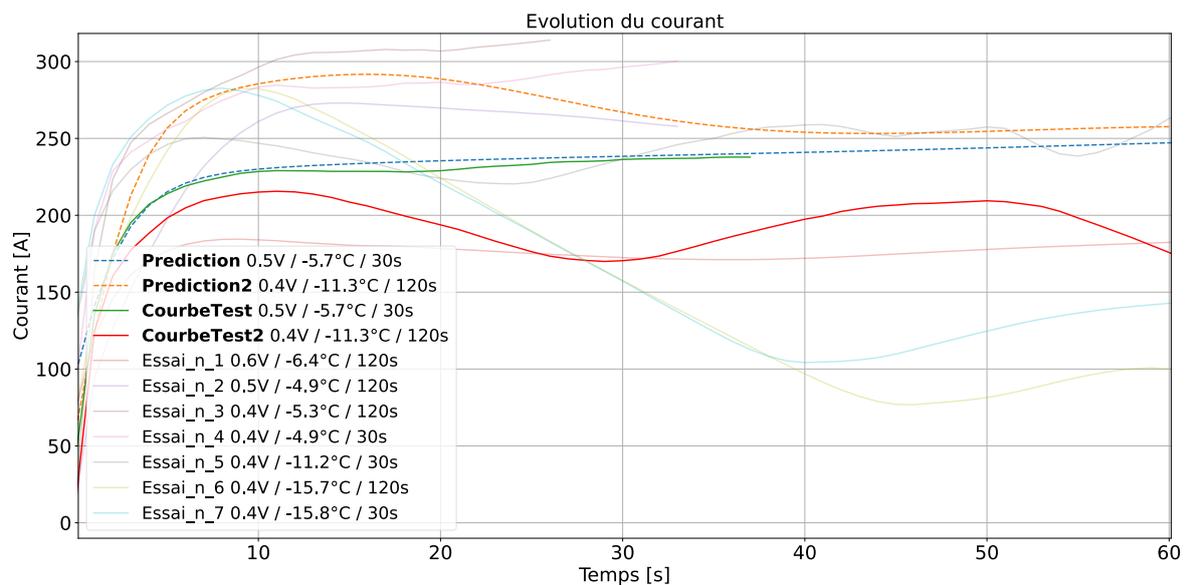


Figure 136- Prédiction de l'évolution du courant sur la base de données n°2

A partir de l'évolution du courant, on calcule l'évolution de la puissance thermique pour en déduire l'évolution de l'énergie thermique. Les courbes d'évolution de l'énergie thermique sont présentées par la Figure 137. Les courbes en transparence représentent l'évolution de l'énergie thermique calculée pour les essais utilisés pour l'apprentissage du modèle. Les courbes en pointillés verts et bleus représentent l'évolution de l'énergie thermique prédite par le modèle les essais 0,5V/cellule, $-5,7^{\circ}\text{C}$, 30s et 0,4V/cellule, $-11,3^{\circ}\text{C}$, 120s respectivement. Comme nous l'avons observé sur les courbes d'évolution du courant la prédiction (courbe en pointillés verts) de l'essai 0,4V/cellule, $-11,3^{\circ}\text{C}$, 120s a une erreur très importante par rapport au même essai de test.

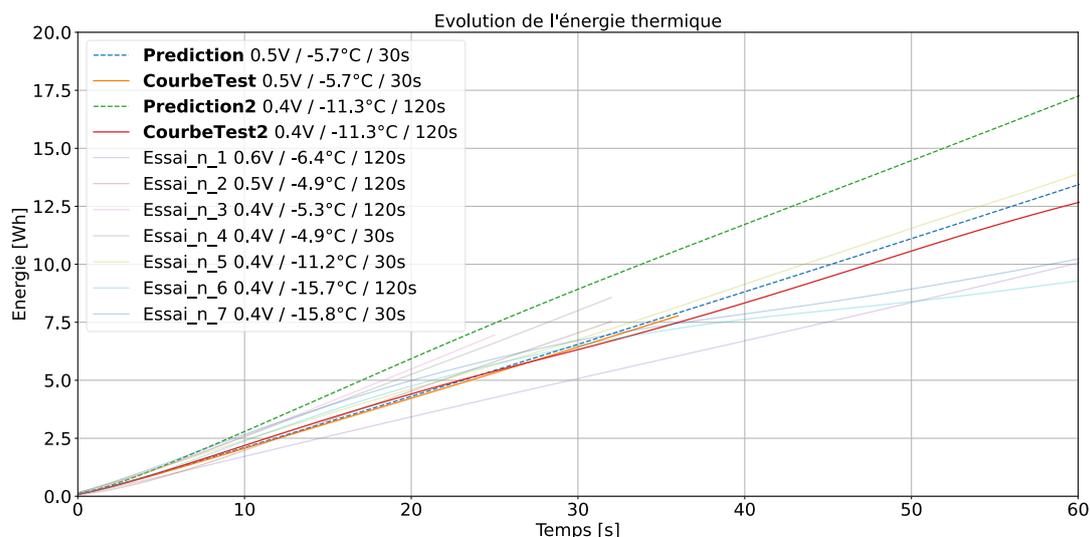


Figure 137- Prédiction de l'évolution de l'énergie thermique sur la base de données n°2

La Figure 138 représente l'évolution de la température pour l'essai n°4. Pour la courbe de test de l'essai n°4, la température de la pile à combustible atteint une température positive en 35 secondes contre 34 secondes pour la prédiction du modèle. Cela représente une erreur de 2,8% sur la durée de démarrage.

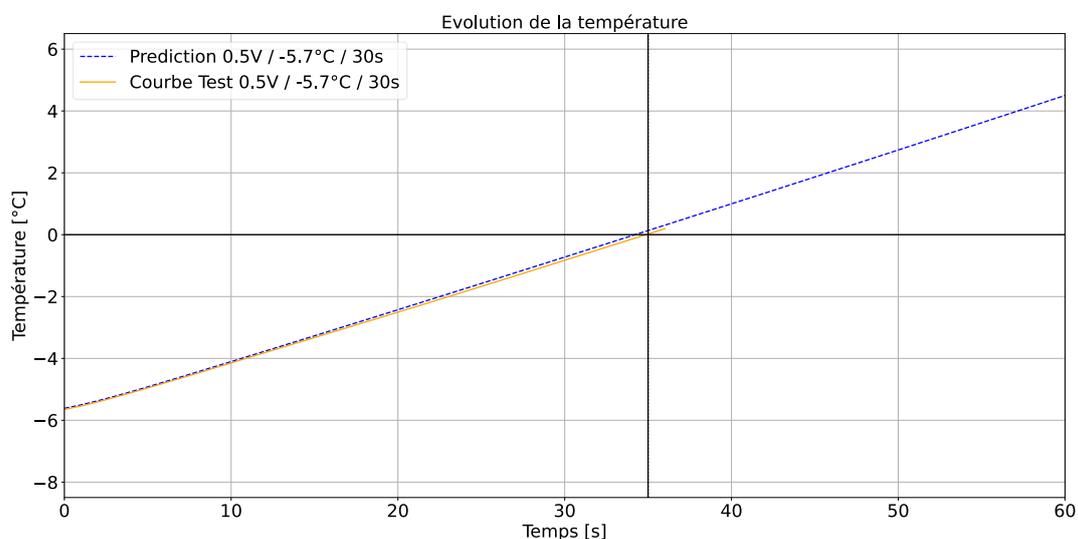


Figure 138- Prédiction de l'évolution de la température sur la base de données n°2

Sur cette base de données, le modèle a permis de prédire avec précision la durée de démarrage de l'essai n°4, mais pas de l'essai n°6. Cela met en lumière la nécessité d'une base de données exhaustives, c'est-à-dire couvrant de manière complète la plage de données à prédire. L'augmentation artificielle des données a permis de pallier en partie la faible taille de la base de données, mais n'a pas permis de compenser le manque d'exemples d'apprentissage aux bornes de la plage de variation des paramètres.

Le Tableau 32 présente la durée d'entraînement du réseau de neurones pour les deux méthodes et les deux bases de données. Pour la première méthode consistant à prédire la durée de démarrage, l'entraînement a duré 88 secondes pour la base de données n°1 et 91 secondes pour la base de données n°2. Pour la seconde méthode consistant à prédire l'évolution de la courbe de courant, l'entraînement a duré 109 secondes pour la base de données n°1 et 203 secondes pour la base de données n°2. Le processeur utilisé pour réaliser l'entraînement du réseau de neurones est un Intel core I7-4810MQ (2013) composé de 4 cœurs physiques et de 8 cœurs logiques, cadencés à une vitesse 2,8 GHz.

Tableau 32- Durée d'entraînement du réseau de neurones avec les deux bases de données/méthodes avec un processeur Intel core I7-4810MQ

Base de données/méthode de prédiction	Temps de calcul (s)
N°1/durée de démarrage	88
N°2/ durée de démarrage	91
N°1/courbe de courant	109
N°2/courbe de courant	203

Les performances du processeur utilisé pour réaliser l'entraînement du réseau de neurones correspondent à la puissance des derniers nano-ordinateurs embarquables de type Raspberry. Avec l'utilisation de ce type de calculateur dans le système embarqué, nous obtiendrions des temps de calcul très proche. On constate ici qu'il faut un peu plus de 3 minutes pour réaliser l'entraînement sur la base de données n°2 pour la prédiction de la réponse en courant lors de la phase de démarrage à froid. Le réentraînement du réseau de neurones permettrait alors au modèle de prendre en compte les dégradations non linéaires du système en effectuant ce dernier à intervalles réguliers. La durée d'entraînement n'entraînerait qu'une très faible consommation énergétique et peut être réalisée lorsque le système embarqué n'est pas utilisé en se servant des batteries du système pile à combustible comme source d'alimentation.

4.4 Conclusion

Ce chapitre a dans un premier temps présenté la méthodologie optimale de démarrage à froid d'une PEMFC à cathode fermée à refroidissement liquide.

Ce chapitre a ensuite présenté les résultats de prédiction de la durée de démarrage à l'aide d'un réseau de neurones entraîné sur deux bases de données distinctes, obtenues expérimentalement. L'objectif de cette modélisation est de prédire les performances d'une PEMFC lors d'une phase de démarrage à froid, tout en s'affranchissant de la connaissance et de la modélisation des différents phénomènes physiques régissant cette dernière.

Afin d'entraîner le réseau de neurones sur des données réelles, deux bases de données ont été créées sur deux PEMFC différentes afin de valider la robustesse de la méthode. Cependant, ces bases de données étant limitées par le coût prohibitif de l'expérimentation, il a été nécessaire d'augmenter artificiellement leurs tailles. Pour réaliser cette augmentation, un bruit gaussien aléatoire a été ajouté aux courbes d'entraînements afin d'en créer de nouvelles. L'écart type mesuré lors des essais de répétabilité présentés au chapitre précédent a été utilisé afin de définir l'amplitude du bruit, de manière que ces données artificiellement créées soient représentatives de la réalité. Cette technique d'augmentation a permis d'améliorer les facultés de généralisation du modèle et donc sa robustesse.

L'optimisation des paramètres du réseau de neurones a été effectuée de manière empirique. L'objectif de l'entraînement est la minimisation de l'erreur sur la base de données de validation afin d'éviter le

surapprentissage et de permettre au modèle de généraliser et donc d'effectuer une bonne prédiction sur des données inconnues, mais comprises dans l'intervalle d'apprentissage des données d'entrées d'entraînement.

Deux approches distinctes ont été employées pour prédire la durée de démarrage. La première consiste à prédire la valeur numérique de la durée de démarrage. La seconde consiste à prédire la réponse en courant de la PEMFC lors de cette phase et d'en déduire l'évolution de sa température.

La première méthode a permis d'obtenir une erreur maximale de 9% de la durée de démarrage avec de faibles durées de calcul. Cette méthode a également permis d'obtenir de meilleurs résultats quant aux prédictions situées aux bornes de l'intervalle d'apprentissage des différentes variables d'entrées. Cela s'explique par l'apprentissage simplifié de valeurs numériques contrairement aux séries temporelles de la seconde méthode.

La seconde méthode a quant à elle permis d'obtenir des résultats plus précis pour les valeurs situées dans l'intervalle d'apprentissage (erreur inférieure à 3%). Contrairement à la première méthode, la seconde permet de prédire les performances électriques et thermiques de la PEMFC lors de sa phase de démarrage, pouvant donc être utilisé pour les stratégies de gestion énergétique du système.

Afin d'alimenter un tel modèle, il est cependant nécessaire de disposer d'une base de données couvrant de manière exhaustive l'entièreté de la plage de variation des différentes variables. En effet, un manque de données réduira de manière significative la précision du modèle et donc la pertinence de ses prédictions. Nous avons également constaté que le manque d'exemple d'apprentissage peut avoir pour conséquence de donner une prépondérance à une variable d'entrée non représentative de la réalité. Dans les prédictions présentées dans ce chapitre, pour des températures d'entrées situées autour de -5°C , le modèle disposait de suffisamment d'exemples et a été en mesure d'effectuer une prédiction avec un taux d'erreur très faible. Cependant, pour des températures de -10°C et moins, le modèle n'a été entraîné qu'avec un nombre très limité d'exemples. Il a alors donné une influence à la variable « durée de purge » correspondant à son effet pour des températures situées autour de -5°C , faussant la prédiction pour des températures situées autour de -10°C . Afin de pallier ce problème, il est donc nécessaire d'entraîner le modèle avec des données couvrant l'entièreté de la plage de variation et réparties de manière homogène sur cette dernière.

Nous avons également été en mesure de démontrer l'embarquabilité d'un tel modèle en termes de puissance et de temps de calcul. Il peut alors être utilisé pour la prédiction de la réponse en courant lors de démarrage à température négative tout en prenant en compte les dégradations du système par un réentraînement périodique à l'aide des données mesurées par le système en utilisation réelle.

Cette approche basée sur un modèle boîte noire a donc démontré son efficacité et sa pertinence, malgré la faible taille des bases de données utilisées et permet de s'affranchir de l'estimation des différents paramètres physiques régissant le démarrage à froid d'une PEMFC.

5 Conclusion générale

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le cadre de la transition énergétique et plus particulièrement dans la nécessité de réduction des émissions polluantes dans les différents secteurs de la mobilité. Il est possible de se rapprocher de cet objectif par l'utilisation à grande échelle des véhicules à propulsion électrique. Les véhicules électriques dont la source d'énergie est une batterie permettent de répondre à cette problématique, mais ne sont pas adaptés pour couvrir tous les usages de la mobilité, principalement à cause du coût des matériaux nécessaires à la fabrication des batteries et des durées de recharge inerrantes à cette technologie. L'utilisation de piles à hydrogène comme source d'énergie pour les véhicules à propulsion électrique permet de résoudre les problématiques des véhicules à batterie. Cependant, les piles à combustible à hydrogène doivent pouvoir fonctionner, quel que soit leur environnement. Cette technologie est particulièrement sensible aux températures négatives, car elle produit de l'eau comme sous-produit de réaction. Dans le cas où une pile à combustible se retrouve gelée, il est nécessaire d'avoir une stratégie spécifique pour assurer son démarrage.

Les véhicules électriques à pile à combustible actuellement commercialisés utilisent une stratégie permettant de maintenir à une température positive le système pile à combustible. Cependant ce type de stratégie consomme de l'énergie et n'est donc pas viable pour un arrêt de longue durée. Ainsi, il est nécessaire d'avoir une stratégie permettant de démarrer le système quand ce dernier se trouve à une température négative. Pour ce faire, il est possible d'employer des systèmes chauffants afin d'élever la température de la pile à combustible à une valeur positive, cependant cette approche est consommatrice d'énergie et nécessite la complexification du système par l'ajout d'auxiliaires. Le développement d'une stratégie utilisant la réaction exothermique de la pile à combustible est alors pertinent pour s'affranchir des problèmes cités précédemment.

Les travaux de cette thèse ont permis de mettre en évidence deux étapes clefs dans le développement d'une telle stratégie. La première consiste à l'évacuation de l'eau résiduelle préalablement à l'arrêt et la seconde repose sur le démarrage lorsque la pile à combustible est gelée, sans utiliser d'auxiliaires chauffants ni de source d'énergie extérieure. Une étude des méthodes existantes dans la littérature a permis de mettre en évidence l'efficacité d'un contrôle potentiostatique de la pile à combustible pour favoriser le dégagement de chaleur et ainsi permettre un démarrage plus progressif et rapide de celle-ci (objectifs DOE : atteindre 50% de la puissance nominale en 30 secondes depuis -30°C).

Cette thèse propose également l'étude de la modélisation des phénomènes régissant le démarrage à froid des piles à combustible. Il en ressort que les modèles analytiques et numériques disponibles dans la littérature impliquent de nombreuses hypothèses et simplifications. Ces hypothèses supposent notamment des distributions de glace et de température homogènes sur les surfaces actives des différentes cellules. Afin de modéliser la réponse en courant de la pile à combustible lors de la phase de démarrage, le choix d'utiliser un réseau de neurones a été fait. Ce choix permet de s'affranchir des hypothèses posées dans les modélisations précédemment citées. Cela implique la création d'une base de données expérimentale pour entraîner le réseau de neurones. Ce type d'approche n'a, à la connaissance des auteurs, pas été utilisé pour la modélisation de la phase de démarrage à froid d'une PEMFC.

Dans un premier temps, nous avons été en mesure de démontrer expérimentalement la nécessité de la circulation du fluide caloporteur ainsi que la minimisation de la quantité de ce dernier lors de la phase de démarrage à froid sur une PEMFC à cathode fermée à refroidissement liquide. En effet, nous avons démontré qu'en l'absence de circulation du fluide caloporteur, les cellules situées au centre de l'empilement surchauffent, entraînant l'évaporation de l'eau présente dans les membranes

provoquant une diminution drastique de leur conduction protonique. Cela se traduit par un effondrement de leur potentiel pour un courant donné.

Dans un second temps nous avons démontré la pertinence de cette méthode de démarrage sur deux PEMFC différentes et jusqu'à -15°C pour l'une d'elles. Cette limitation de température est imputable au faible nombre de cellules composant les empilements des piles à combustible utilisées pour effectuer ces expérimentations (cette limitation est valable pour des empilements inférieurs à 20 cellules). Nous avons pu constituer deux bases de données issues de deux PEMFC à cathode fermée à refroidissement liquide, destinées à alimenter le réseau de neurones.

Ces expérimentations ont également permis de dégager une stratégie optimale de démarrage à froid. Nous avons constaté que la durée de purge préalablement à l'arrêt exerce une influence non négligeable quant à la réponse en courant de la PEMFC lors de la phase de démarrage. Il apparaît que la durée de purge optimale varie en fonction de la température de démarrage. L'observation de la réponse en courant indique qu'une plus longue durée de purge favorise le démarrage pour des températures situées autour de -5°C , tandis que les performances sont favorisées avec une courte durée de purge pour des températures de -10°C et moins. Cela serait dû au fait que pour une température de -5°C , la glace formée se liquéfie rapidement, et permet l'hydratation de la membrane. Au contraire, pour de plus faibles températures, l'eau a tendance à rester plus longtemps à l'état solide, ne permettant pas d'hydrater la membrane. Une faible durée de purge permet alors, dans ce cas, de conserver une quantité d'eau suffisante dans la membrane (principalement en état de surfusion) et donc de maximiser les performances.

Concernant le potentiel optimal à imposer, nous avons observé que plus le potentiel est faible, plus le courant (et donc la chaleur dégagée) est maximisé. Cependant, la littérature et nos observations mettent en évidence que de forts courants (et donc une forte production d'eau) favorisent l'hétérogénéité des distributions de température et de formation de glace entre les différentes cellules et sur les surfaces actives de ces dernières. Nous en concluons donc que le potentiel optimal à appliquer est le potentiel maximal permettant le démarrage pour une température donnée.

Le nombre de données obtenues étant limité, nous avons opté pour une méthode d'augmentation artificielle de ces dernières afin d'augmenter la robustesse du modèle. Cependant les bases de données obtenues ne sont pas homogènes. Pour des raisons techniques, plus d'essais ont été réalisés aux températures les plus élevées.

Le modèle a été en mesure de prédire avec précision la réponse en courant en fonction des variables d'entrée, et ce, pour les deux bases de données, démontrant la robustesse de la méthode. Cependant, l'hétérogénéité des bases de données a pour conséquence que le réseau de neurones a donné une prépondérance de l'effet des variables d'entrée pour les températures où les essais sont les plus nombreux (autour de -5°C). Cela a permis de mettre en lumière la nécessité de disposer d'une base de données exhaustives et homogènes pour effectuer ce type de modélisation. La puissance de calcul utilisée ainsi que les durées d'entraînement obtenues permettent d'envisager d'installer ce type de modèle dans le contrôleur d'un système embarqué, permettant à la stratégie de gestion de l'énergie, d'anticiper la puissance fournie par la pile à combustible lors de la phase de démarrage à froid, tout en prenant en compte les dégradations de cette dernière.

6 Perspectives

Ces travaux de thèse ont permis de mettre en évidence la pertinence de l'utilisation d'une méthode potentiostatique pour effectuer le démarrage à froid d'une PEMFC sans assistance ainsi que sa modélisation en utilisant un réseau de neurones. Les perspectives à courts et moyens/longs termes de ces travaux de recherche sont proposées dans cette section.

Concernant la méthode de démarrage à froid, il est nécessaire d'étudier son efficacité sur des empilements de plus grandes échelles, afin de mesurer l'impact du nombre de cellules sur les performances lors de la phase de démarrage à froid. Ensuite, il est nécessaire de réaliser une étude approfondie de son impact sur la PEMFC. En effet, cette méthode peut être qualifiée « d'agressive ». La littérature démontre que les distributions de courant dans une PEMFC sont très hétérogènes lors de la phase de démarrage à froid, à fortiori à fort courant, entraînant des échauffements élevés à certains endroits et une formation de glace non uniforme dans les composants de la PEMFC. La formation de glace a pour effet principal d'entraîner des contraintes mécaniques et la délamination des couches de catalyses, en plus d'empêcher la réaction électrochimique.

La première perspective sera donc l'étude approfondie de l'influence de la formation de glace sur les performances et sur l'intégrité des composants de la PEMFC. Cette étude doit permettre de comprendre l'influence de la température initiale sur la formation de glace. C'est-à-dire, déterminer la quantité de glace créée et la localisation de cette dernière dans les différents composants (couches de catalyse, GDL et canaux de diffusion des gaz). Pour y parvenir, une étude des répartitions des densités de courant durant cette phase permettrait de comprendre la formation de glace sur les couches de catalyse. Cela peut être effectué par l'intermédiaire de la mesure du champ électromagnétique résultant du courant. La formation de glace entraînant des contraintes mécaniques, il faudrait étudier son impact par mesure de la force de compression de l'empilement. La contraction et la dilation des composants par l'effet du changement de température peuvent également avoir une incidence sur cette mesure, qu'il faudra prendre en considération. La mesure par spectroscopie d'impédance peut également permettre de révéler d'éventuelles dégradations sur les composants (il est possible de corréler les fréquences du spectre avec les différents composants).

A partir de cette étude, il sera alors possible d'optimiser la stratégie de démarrage à froid avec comme objectif de minimiser les dégradations et contraintes sur la PEMFC. Le potentiel optimal à imposer serait alors celui permettant d'obtenir la répartition de glace la plus homogène sur l'ensemble des surfaces active, pour une température donnée, tout en assurant que les GDL et les canaux de diffusion des gaz ne soient pas obstrués par la glace. Ensuite, il faudrait étudier la durée de purge optimale permettant d'évacuer toute l'eau résiduelle des GDL et des canaux de diffusion des gaz, tout en assurant une quantité d'eau minimale dans la membrane permettant de garantir une conductivité protonique suffisante. Cela permettra également d'augmenter la capacité de stockage d'eau. En effet lors de la phase de démarrage à froid, si la membrane n'est pas saturée en eau, l'eau produite par la réaction pourra être stockée dans cette dernière sous forme liquide (ou en état de surfusion), permettant de réduire la quantité de glace dans les autres composants. Afin de connaître la quantité d'eau dans la membrane, la technique la plus appropriée est la mesure de sa résistance haute fréquence.

Une perspective à plus long terme serait d'étudier le couplage de cette stratégie avec les méthodes de maintien au chaud. Une stratégie pertinente serait alors de n'utiliser la stratégie de démarrage sans assistance qu'en dernier recours, à savoir quand la réserve d'énergie ne permet plus de maintenir la pile à combustible à une température positive. Cette stratégie permettra d'empêcher l'immobilisation du véhicule dans le cas d'un arrêt de longue durée dans un environnement à température négative.

Une variante de cette combinaison serait de permettre à la pile à combustible d'atteindre une valeur de température négative, tout en la maintenant à une température supérieure à la température minimale permettant d'utiliser la méthode sans assistance. Cela permettra de réduire la consommation énergétique du système, permettant des arrêts de plus longue durée. Cela permettra également au système d'être utilisable dans des environnements à plus basse température.

Concernant la modélisation, la première perspective est de réaliser l'entraînement sur une base de données couvrant les plages de variation des différentes entrées de manière exhaustive. Le modèle ainsi entraîné sera en mesure de saisir l'ensemble des relations non linéaires liant les entrées et la sortie. Cela lui permettra d'effectuer des prédictions fiables sur des valeurs non apprises, mais comprises dans l'intervalle d'apprentissage. Autrement dit, le modèle sera capable de réaliser des interpolations précises. Il faudra ensuite étudier l'intégration de ce modèle dans un système embarqué en termes de ressources de calcul puis l'intégrer dans une stratégie de contrôle énergétique du système.

L'utilisation de ce type de modélisation est actuellement en plein essor et dans des domaines d'utilisation très variés. De nouvelles architectures de réseaux de neurones ou apparentées voient le jour chaque année. Il sera pertinent d'effectuer une comparaison approfondie des différentes architectures pour notre problématique. De plus, de très nombreux outils (souvent en accès libre) sont disponibles et mis à jour régulièrement avec des communautés actives à travers le monde. Cela permettra de faciliter l'amélioration de ce type de modélisation.

7 Bibliographie

- [1] L. Chiari and A. Zecca, "Constraints of fossil fuels depletion on global warming projections," *Energy Policy*, vol. 39, no. 9, pp. 5026–5034, 2011, doi: 10.1016/j.enpol.2011.06.011.
- [2] F. Beny, S. Canas, M. Chavanne, D. Deutsch, L. Persoz, and A. Tuel, "Synthèse du rapport AR6 du GIEC publié le 28/02/2022," pp. 1–13, 2022.
- [3] F. Dawood, M. Anda, and G. M. Shafiullah, "Hydrogen production for energy: An overview," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 7, pp. 3847–3869, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.059.
- [4] A. Alex, R. Petrone, B. Tala-Ighil, D. Bozalakov, L. Vandeveld, and H. Gualous, "Optimal techno-enviro-economic analysis of a hybrid grid connected tidal-wind-hydrogen energy system," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 86, pp. 36448–36464, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.08.214.
- [5] M. Yue, H. Lambert, E. Pahon, R. Roche, S. Jemei, and D. Hissel, "Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 146, no. May, p. 111180, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111180.
- [6] H. Lambert, R. Roche, S. Jemeï, P. Ortega, and D. Hissel, "Combined Cooling and Power Management Strategy for a Standalone House Using Hydrogen and Solar Energy," *Hydrogen*, vol. 2, no. 2, pp. 207–224, 2021, doi: 10.3390/hydrogen2020011.
- [7] A. Alaswad *et al.*, "Technical and commercial challenges of proton-exchange membrane (Pem) fuel cells," *Energies*, vol. 14, no. 1, pp. 1–21, 2021, doi: 10.3390/en14010144.
- [8] Y. Wang, H. Yuan, A. Martinez, P. Hong, H. Xu, and F. R. Bockmiller, "Polymer electrolyte membrane fuel cell and hydrogen station networks for automobiles: Status, technology, and perspectives," *Adv. Appl. Energy*, vol. 2, no. December 2020, p. 100011, 2021, doi: 10.1016/j.adapen.2021.100011.
- [9] N. Nadhihah, M. Tahir, N. A. Baharuddin, A. A. Samat, N. Osman, and M. R. Somalu, "A review on cathode materials for conventional and proton-conducting solid oxide fuel cells," *J. Alloys Compd.*, vol. 894, p. 162458, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162458.
- [10] S. Zhang *et al.*, *Advanced Noncarbon Materials as Catalyst Supports and Non - noble Electrocatalysts for Fuel Cells and Metal – Air Batteries*. Springer Singapore, 2021.
- [11] R. S. Tiara Dewi, Muhammad Amir Masruhim, *Fuel Cell Fundamentals - Third Edition*, no. April. 2016.
- [12] G. Halpert, H. Frank, and S. Surampudi, "Batteries and Fuel Cells in Space," *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 8, no. 3, pp. 25–30, 1999, doi: 10.1149/2.f06993if.
- [13] J. T. Gostick, M. A. Ioannidis, M. W. Fowler, and M. D. Pritzker, "Electrochemistry Communications On the role of the microporous layer in PEMFC operation," *Electrochem. commun.*, vol. 11, no. 3, pp. 576–579, 2009, doi: 10.1016/j.elecom.2008.12.053.
- [14] H. Tawfik, Y. Hung, and D. Mahajan, "Metal bipolar plates for PEM fuel cell-A review," *J. Power Sources*, vol. 163, no. 2, pp. 755–767, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.088.
- [15] J. Tan, Y. J. Chao, M. Yang, W. K. Lee, and J. W. Van Zee, "Chemical and mechanical stability of a Silicone gasket material exposed to PEM fuel cell environment," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 2, pp. 1846–1852, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.12.048.
- [16] K. Inman, Z. Ahmad, Z. Shi, and X. Wang, "Design of a proton exchange membrane portable fuel cell system for the 1st international association for hydrogen energy design competition," *Int.*

- J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 21, pp. 13868–13874, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.213.
- [17] S. G. Kandlikar and T. A. Trabold, “Current status and fundamental research needs in thermal management within a PEMFC stack,” February 2014.
- [18] B. Shabani, M. Hafttananian, S. Khamani, A. Ramiar, and A. A. Ranjbar, “Poisoning of proton exchange membrane fuel cells by contaminants and impurities: Review of mechanisms, effects, and mitigation strategies,” *J. Power Sources*, vol. 427, no. December 2018, pp. 21–48, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.03.097.
- [19] B. J. Kim and M. S. Kim, “Studies on the cathode humidification by exhaust gas recirculation for PEM fuel cell,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 5, pp. 4290–4299, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.103.
- [20] A. Detti, N. Yousfi Steiner, L. Bouillaut, A. Badara Samé, and S. Jemei, “Hybrid Ageing Model of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC),” *Int. J. Energy Power Eng.*, vol. 11, no. 1, p. 17, 2022, doi: 10.11648/j.ijepe.20221101.12.
- [21] L. Wang, A. Husar, T. Zhou, and H. Liu, “A parametric study of PEM fuel cell performances,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 28, no. 11, pp. 1263–1272, 2003, doi: 10.1016/S0360-3199(02)00284-7.
- [22] E. Pahon, D. Hissel, and N. Yousfi-Steiner, “A review of accelerated stress tests dedicated to proton exchange membrane fuel cells – Part I: Fuel cell component level,” *J. Power Sources*, vol. 546, no. July, p. 231895, 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231895.
- [23] J. Villaume, E. Pahon, A. Ravey, and S. Jemeï, “Influence des conditions d ’ usage et environnementale sur un système pile à combustible dédié aux applications de transport,” *Symp. génie électrique*, no. SGE 2020, 2020.
- [24] L. Dubau *et al.*, “A review of PEM fuel cell durability: Materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies,” *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.*, vol. 3, no. 6, pp. 540–560, 2014, doi: 10.1002/wene.113.
- [25] E. Pahon, S. Jemei, J. P. Chabriat, and D. Hissel, “Impact of the temperature on calendar aging of an open cathode fuel cell stack,” *J. Power Sources*, vol. 488, no. January, p. 229436, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229436.
- [26] H. Chaoui, M. Kandidayeni, L. Boulon, S. Kelouwani, and H. Gualous, “Real-Time Parameter Estimation of a Fuel Cell for Remaining Useful Life Assessment,” *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 36, no. 7, pp. 7470–7479, 2021, doi: 10.1109/TPEL.2020.3044216.
- [27] Z. Li, C. Cadet, and R. Outbib, “Diagnosis for pemfc based on magnetic measurements and data-driven approach,” *IEEE Trans. Energy Convers.*, vol. 34, no. 2, pp. 964–972, 2019, doi: 10.1109/TEC.2018.2872118.
- [28] G. Jullian, C. Cadet, S. Rosini, M. Gérard, V. Heiries, and C. Bérenguer, “Fault Detection and Isolation for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Impedance Measurements and Multiphysics Modeling,” *Fuel Cells*, vol. 20, no. 5, pp. 558–569, 2020, doi: 10.1002/face.202000022.
- [29] M. Yue, S. Jemei, R. Gouriveau, and N. Zerhouni, “Review on health-conscious energy management strategies for fuel cell hybrid electric vehicles: Degradation models and strategies,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 13, pp. 6844–6861, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.190.

- [30] E. Pahon, D. Hissel, S. Jemei, and N. Y. Steiner, "Signal-based diagnostic approach to enhance fuel cell durability," *J. Power Sources*, vol. 506, no. April, p. 230223, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230223.
- [31] J. Zuo, C. Cadet, Z. Li, C. Bérenguer, and R. Outbib, "A deterioration-aware energy management strategy for the lifetime improvement of a multi-stack fuel cell system subject to a random dynamic load," *Reliab. Eng. Syst. Saf.*, vol. 241, no. September 2023, p. 109660, 2023, doi: 10.1016/j.res.2023.109660.
- [32] M. Chandesris, R. Vincent, L. Guetaz, J. S. Roch, D. Thoby, and M. Quinaud, "Membrane degradation in PEM fuel cells: From experimental results to semi-empirical degradation laws," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 12, pp. 8139–8149, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.116.
- [33] L. Dubau *et al.*, "A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies," *Wires Energy and Environment*, vol. 3, no. December, 2014, doi: 10.1002/wene.113.
- [34] Z. Wan, H. Chang, S. Shu, Y. Wang, and H. Tang, "A review on cold start of proton exchange membrane fuel cells," *Energies*, vol. 7, no. 5, pp. 3179–3203, 2014, doi: 10.3390/en7053179.
- [35] Y. Luo and K. Jiao, "Cold start of proton exchange membrane fuel cell," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 64, pp. 29–61, 2018, doi: 10.1016/j.peccs.2017.10.003.
- [36] C. Ann, R. J. Electrochem, and C. A. Rice, "Review — Subzero Automotive Fuel Cells : Water Fill Tests vs Cold-Starts Review — Subzero Automotive Fuel Cells : Water Fill Tests vs Cold- Starts," 2021, doi: 10.1149/1945-7111/abf4ec.
- [37] J. Liang *et al.*, "Cold start mode classification based on the water state for proton exchange membrane fuel cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, no. 38, 2022, doi: 10.1039/d2ta05175c.
- [38] Z. Liao, L. Wei, A. M. Dafalla, Z. Suo, and F. Jiang, "Numerical study of subfreezing temperature cold start of proton exchange membrane fuel cells with zigzag-channeled flow field," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 165, p. 120733, 2021, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120733.
- [39] H. Jiang *et al.*, "Modeling of Fuel Cell Cold Start and Dimension Reduction Simplification Method," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 4, p. 044501, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab6ee7.
- [40] X. Yang, J. Sun, S. Sun, and Z. Shao, "An efficient cold start strategy for proton exchange membrane fuel cell stacks," *J. Power Sources*, vol. 542, no. April, p. 231492, 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231492.
- [41] L. Wei, A. M. Dafalla, and F. Jiang, "Effects of reactants/coolant non-uniform inflow on the cold start performance of PEMFC stack," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 24, pp. 13469–13482, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.031.
- [42] H. Niu, C. Ji, S. Wang, and C. Liang, "Quantitative analysis on cold start process of a PEMFC stack with intake manifold," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 4, pp. 2647–2661, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.170.
- [43] Y. Otsuki, Y. Tamada, S. Inoue, K. Shigemasa, and T. Araki, "Measurement of solidification heat from supercooled water freezing during PEFC cold start and visualization of ice distribution," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 31, pp. 15600–15610, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.004.
- [44] G. Hepler, "Thermal expansion and structure in water and aqueous solutions," *Canadian*

Journal of Chemistry, vol. 47, pp. 4613-4617, 1969.

- [45] P. Xu, "A Progress Review on Gas Purge for Enhancing Cold Start Performance in PEM Fuel Cell," *SAE Technical Paper*, pp. 1–17, 2018, doi: 10.4271/2018-01-1312.Abstract.
- [46] P. Wang and L. Li, "Cold start optimization of the proton-exchange membrane fuel cell by penetrating holes in the cathode micro-diffusion layer," *Int. J. Hydrogen Energy*, no. 47, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.08.221.
- [47] L. Yang *et al.*, "Catalyst layer design with inhomogeneous distribution of platinum and ionomer optimal for proton exchange membrane fuel cell cold-start," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 263, p. 118132, 2022, doi: 10.1016/j.ces.2022.118132.
- [48] H. Hu, X. Xu, N. Mei, and C. Li, "Numerical study on the influence of waveform channel and related design parameters on the cold start of proton exchange membrane fuel cell," *Solid State Ionics*, vol. 373, no. October, p. 115794, 2021, doi: 10.1016/j.ssi.2021.115794.
- [49] M. Khandelwal, S. Lee, and M. M. Mench, "One-dimensional thermal model of cold-start in a polymer electrolyte fuel cell stack," *J. Power Sources*, vol. 172, no. 2, pp. 816–830, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.028.
- [50] B. M. Rajbongshi, M. Shaneeth, and A. Verma, "Investigation on sub-zero start-up of polymer electrolyte membrane fuel cell using un-assisted cold start strategy," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 58, pp. 34048–34057, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.09.075.
- [51] R. Lin, Y. Weng, X. Lin, and F. Xiong, "Rapid cold start of proton exchange membrane fuel cells by the printed circuit board technology," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 32, pp. 18369–18378, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.065.
- [52] K. Y. Song and H. T. Kim, "Effect of air purging and dry operation on durability of PEMFC under freeze/thaw cycles," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 19, pp. 12417–12426, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.06.095.
- [53] F. Knorr, D. Garcia, J. Schirmer, P. Gazdzicki, and K. A. Friedrich, "Methanol as antifreeze agent for cold start of automotive polymer electrolyte membrane fuel cells," *Appl. Energy*, vol. 238, no. November 2018, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.01.036.
- [54] N. Linse, G. G. Scherer, A. Wokaun, and L. Gubler, "Quantitative analysis of carbon corrosion during fuel cell start-up and shut-down by anode purging," *J. Power Sources*, vol. 219, pp. 240–248, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.037.
- [55] Q. Yan, H. Toghiani, Y. W. Lee, K. Liang, and H. Causey, "Effect of sub-freezing temperatures on a PEM fuel cell performance, startup and fuel cell components," *J. Power Sources*, vol. 160, no. 2 SPEC. ISS., pp. 1242–1250, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.075.
- [56] W. Pan, P. Li, Q. Gan, X. Chen, F. Wang, and G. Dai, "Thermal stability analysis of cold start processes in PEM fuel cells," *Appl. Energy*, vol. 261, no. January, p. 114430, 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.114430.
- [57] C. Chacko "Characteristic behavior of PEMFCs during Cold start," Thesis, The Pennsylvania State University, August, 2008.
- [58] F. Harel *et al.*, "Electrochemical characterisation of fuel cell stack during cold start", *The European Physical Journal - Applied Physics*, vol. 54, 2012, doi: <https://doi.org/10.1051/epjap/2010100267>
- [59] L. Wei, Z. Liao, A. M. Dafalla, Z. Suo, and F. Jiang, "Effects of Endplate Assembly on Cold Start Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stacks," vol. 2100092, pp. 1–12, 2021,

doi: 10.1002/ente.202100092.

- [60] K. Tajiri, Y. Tabuchi, and C.-Y. Wang, "Isothermal Cold Start of Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 2, p. B147, 2007, doi: 10.1149/1.2402124.
- [61] O. E. Padgett *et al.*, "DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record Title : Automotive Fuel Cell Targets and Status Brian James (Strategic Analysis), Jennie Huya-Kouadio (Strategic Analysis) Approved by : Date : Items : To ensure the competitiveness of fuel cells for light-du," pp. 1–5, 2020.
- [62] DOE, "Toyota Mirai Testing; DOE Hydrogen and Fuel Cells Program FY 2018 Annual Progress Report," pp. 1–7, 2018.
- [63] K. T. Cho and M. M. Mench, "Coupled effects of flow field geometry and diffusion media material structure on evaporative water removal from polymer electrolyte fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 22, pp. 12329–12340, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.156.
- [64] Y. Chen, C. Yang, and J. Lee, "Implementation and evaluation for anode purging of a fuel cell based on nitrogen concentration," *Appl. Energy*, vol. 113, pp. 1519–1524, 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.09.028.
- [65] A. Mokmeli and S. Asghari, "An investigation into the effect of anode purging on the fuel cell performance," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 9276–9282, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.03.079.
- [66] H. Y. Tang, A. Santamaria, J. W. Park, C. Lee, and W. Hwang, "Quantification of water in hydrophobic and hydrophilic flow channels subjected to gas purging via neutron imaging," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 22, pp. 9373–9381, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.057.
- [67] J. P. Owejan, J. J. Gagliardo, S. R. Falta, and T. A. Trabold, "Accumulation and Removal of Liquid Water in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 12, p. B1475, 2009, doi: 10.1149/1.3242295.
- [68] S. Ge and C. Y. Wang, "Characteristics of subzero startup and water/ice formation on the catalyst layer in a polymer electrolyte fuel cell," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 14, pp. 4825–4835, 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.01.038.
- [69] P. K. Sinha and C. Y. Wang, "Two-phase modeling of gas purge in a polymer electrolyte fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 183, no. 2, pp. 609–618, 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.05.078.
- [70] C. Wake, "(12) United States Patent," vol. 2, no. 12, 2011.
- [71] S. Inai, (12) United States Patent, vol. 2, no. 12. 2010.
- [72] H. Morikawa and Y. Asano, "(12) United States Patent G) = x E ". (SR HUMIDIFIEREFessoRF-AIR," vol. 2, no. 12, 2012.
- [73] G. D. Coefficients, "Diffusivity of Water Vapor in Some Common Gases," vol. 640, no. July 1950, 2004, doi: 10.1063/1.1748306.
- [74] Y. S. Kim, S. Il Kim, N. W. Lee, and M. S. Kim, "Study on a purge method using pressure reduction for effective water removal in polymer electrolyte membrane fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 30, pp. 9473–9484, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.136.
- [75] P. K. Sinha and C.-Y. Wang, "Gas Purge in a Polymer Electrolyte Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 11, p. B1158, 2007, doi: 10.1149/1.2776226.
- [76] K. Tajiri, C. Y. Wang, and Y. Tabuchi, "Water removal from a PEFC during gas purge," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 22, pp. 6337–6343, 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.04.035.

- [77] S. Asghari, A. Mokmeli, and M. Samavati, "Study of PEM fuel cell performance by electrochemical impedance spectroscopy," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 9283–9290, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.03.069.
- [78] K. T. Cho and M. M. Mench, "Fundamental characterization of evaporative water removal from fuel cell diffusion media," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 12, pp. 3858–3869, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.084.
- [79] K. T. Cho and M. M. Mench, "Effect of material properties on evaporative water removal from polymer electrolyte fuel cell diffusion media," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 19, pp. 6748–6757, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.094.
- [80] K. T. Cho *et al.*, "Probing water transport in polymer electrolyte fuel cells with neutron radiography," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 605, no. 1–2, pp. 119–122, 2009, doi: 10.1016/j.nima.2009.01.144.
- [81] E. Din, C. Schaefer, K. Moffat, and J. T. Stauth, "A scalable active battery management system with embedded real-time electrochemical impedance spectroscopy," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 32, no. 7, pp. 5688–5698, 2017, doi: 10.1109/TPEL.2016.2607519.
- [82] J. Ko and H. Ju, "Comparison of numerical simulation results and experimental data during cold-start of polymer electrolyte fuel cells," *Appl. Energy*, vol. 94, pp. 364–374, 2012, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.02.007.
- [83] L. Hao, H. Yu, J. Hou, W. Song, Z. Shao, and B. Yi, "Transient behavior of water generation in a proton exchange membrane fuel cell," vol. 177, pp. 404–411, 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.034.
- [84] Á. Kriston, T. Xie, D. Gamliel, P. Ganesan, and B. N. Popov, "Effect of ultra-low Pt loading on mass activity of polymer electrolyte membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 243, pp. 958–963, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.078.
- [85] A. Review, "Proton Exchange Membrane Fuel Cell Reversal :," pp. 1–21, 2016, doi: 10.3390/catal6120197.
- [86] X. Xie, R. Wang, K. Jiao, G. Zhang, J. Zhou, and Q. Du, "Investigation of the effect of micro-porous layer on PEM fuel cell cold start operation," *Renew. Energy*, vol. 117, pp. 125–134, 2018, doi: 10.1016/j.renene.2017.10.039.
- [87] E. L. Thompson, J. Jorne, W. Gu, and H. A. Gasteiger, "PEM Fuel Cell Operation at –20°C. I. Electrode and Membrane Water (Charge) Storage," 2008, doi: 10.1149/1.2905857.
- [88] M. Zhu, X. Xie, K. Wu, A. U. H. Najmi, and K. Jiao, "Experimental investigation of the effect of membrane water content on PEM fuel cell cold start," *Energy Procedia*, vol. 158, pp. 1724–1729, 2019, doi: 10.1016/j.egypro.2019.01.401.
- [89] J. St-Pierre, J. Roberts, K. Colbow, S. Campbell, and A. Nelson, "PEMFC operational and design strategies for Sub zero environments," *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, vol. 8, no. 3, pp. 163–176, 2005.
- [90] X. Wang, K. Tajiri, and R. K. Ahluwalia, "Water transport during startup and shutdown of polymer electrolyte fuel cell stacks," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 19, pp. 6680–6687, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.04.012.
- [91] H. Y. Tang, A. D. Santamaria, J. Bachman, and J. W. Park, "Vacuum-assisted drying of polymer electrolyte membrane fuel cell," *Appl. Energy*, vol. 107, pp. 264–270, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.01.053.

- [92] A. Agent and W. Cary, "(12) United States Patent," vol. 1, no. 12, 2012.
- [93] L. A. Loi and M. Par, "LA LOI DES TEMPÉRATURES D'ÉBULLITION CORRESPONDANTES," *J. Phys. Theor. Appl.*, vol. 3, no. 1, pp. 565–566, 1880.
- [94] N. Skovgaard, "Drying technologies in food processing," *Int. J. Food Microbiol.*, vol. 129, no. 2, p. 209, 2009, doi: 10.1016/j.ijfoodmicro.2008.12.004.
- [95] C. Y. Lee, Y. M. Lee, and S. J. Lee, "Local area water removal analysis of a proton exchange membrane fuel cell under gas purge conditions," *Sensors*, vol. 12, no. 1, pp. 768–783, 2012, doi: 10.3390/s120100768.
- [96] J. Ding, Y. T. Mu, S. Zhai, and W. Q. Tao, "Numerical study of gas purge in polymer electrolyte membrane fuel cell," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 103, pp. 744–752, 2016, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.07.051.
- [97] S. Il Kim, N. W. Lee, Y. S. Kim, and M. S. Kim, "Effective purge method with addition of hydrogen on the cathode side for cold start in PEM fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 26, pp. 11357–11369, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.06.101.
- [98] N. Konno *et al.*, "Linked references are available on JSTOR for this article : Development of Compact and High-Performance Fuel Cell Stack," vol. 4, no. 1, pp. 123–129, 2015, doi: 10.4271/2015-01-1175.
- [99] B. M. G. Zabetacis, "Bulletin 627 - Bureau of Mines - Flammability Characteristics of combustible gases and vapor," 1965.
- [100] A. Pesaran, P. Contact, G. Kim, and J. Gonder, "Chapter VII . H . 9 PEM Fuel Cell Freeze and Rapid Startup", *DOE Hydrogen Program 2005 Annual Progress Report*, pp. 1024–1028, 2005.
- [101] M. K. Hortop and W. H. Pettit, "US patent : US 8,574,776 B2 ", 2013.
- [102] R. J. Assarabowski, W. T. Unkert, L. A. Bach, A. P. Grasso, and B. C. Olsommer, "Method and Apparatus for Preventing Water in Fuel Cell Power Plants From Freezing During Storage," *New York*, vol. 1, no. 19, pp. 1–29, 2010.
- [103] A. P. Sasmito, T. Shamim, and A. S. Mujumdar, "Passive thermal management for PEM fuel cell stack under cold weather condition using phase change materials (PCM)," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 58, no. 1–2, pp. 615–625, 2013, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2013.04.064.
- [104] A. A. Amamou, S. Kelouwani, L. Boulon, and K. Agbossou, "A Comprehensive Review of Solutions and Strategies for Cold Start of Automotive Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *IEEE Access*, vol. 4, pp. 4989–5002, 2016, doi: 10.1109/ACCESS.2016.2597058.
- [105] Y. H. Yu, J. W. Lim, and D. G. Lee, "Composite sandwich endplates with a compliant pressure distributor for a PEM fuel cell," *Compos. Struct.*, vol. 119, pp. 505–512, 2015, doi: 10.1016/j.compstruct.2014.09.030.
- [106] K. Sugiura, M. Matoba, Y. Imae, and K. Imae, "Development of Thermal Insulation for Residential Fuel Cells System Elucidation of the Heat Transfer Mechanism in Insulation," *ECS Trans.*, vol. 65, no. 1, pp. 191–197, 2015, doi: 10.1149/06501.0191ecst.
- [107] D. K. Benson and F. Thomas, "United States Patent (19)," no. 19, 1995.
- [108] Y. Li, S. Xu, Z. Yang, and Y. Li, "Experiment and simulation study on cold start of automotive PEMFC," *2011 Int. Conf. Electr. Inf. Control Eng. ICEICE 2011 - Proc.*, pp. 2166–2170, 2011, doi: 10.1109/ICEICE.2011.5776891.
- [109] I. W. S. Wheat, M. A. Meltser, and D. A. Masten, "(12) United States Patent," vol. 2, no. 12,

2004.

- [110] A. A. Pesaran, G. Kim, and J. D. Gonder, "PEM Fuel Cell Freeze and Rapid Startup Investigation," *Natl. Renew. Energy Lab.*, no. September, 2005.
- [111] Q. Guo, Y. Luo, and K. Jiao, "Modeling of assisted cold start processes with anode catalytic hydrogen-oxygen reaction in proton exchange membrane fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 2, pp. 1004–1015, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.10.067.
- [112] S. Sun *et al.*, "Catalytic hydrogen/oxygen reaction assisted the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) startup at subzero temperature," *J. Power Sources*, vol. 177, no. 1, pp. 137–141, 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.012.
- [113] J. Sun, X. Yang, S. Sun, and Z. Shao, "Investigation on the temperature uniformity and efficiency of cold start-up for proton exchange membrane fuel cell stack based on catalytic hydrogen / oxygen method," *J. Power Sources*, vol. 496, no. March, p. 229755, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229755.
- [114] Y. Luo *et al.*, "Catalytic hydrogen-oxygen reaction in anode and cathode for cold start of proton exchange membrane fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 32, pp. 10293–10307, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.06.094.
- [115] J. P. Sabawa and A. S. Bandarenka, "Investigation of degradation mechanisms in PEM fuel cells caused by low-temperature cycles," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 29, pp. 15951–15964, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.088.
- [116] Y. Hishinuma, T. Chikahisa, F. Kagami, and T. Ogawa, "The Design and Performance of a Pefc At a Temperature Below Freezing," *Proc. Int. Conf. Power Eng.*, vol. 2003.2, no. 0, p. _2-469_-2-474_, 2003, doi: 10.1299/jsmeicope.2003.2._2-469_.
- [117] G. Gwak and H. Ju, "A rapid start-up strategy for polymer electrolyte fuel cells at subzero temperatures based on control of the operating current density," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 35, pp. 11989–11997, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.179.
- [118] N. Henao, S. Kelouwani, K. Agbossou, and Y. Dubé, "Proton exchange membrane fuel cells cold startup global strategy for fuel cell plug-in hybrid electric vehicle," *J. Power Sources*, vol. 220, pp. 31–41, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.088.
- [119] F. Jiang, C.-Y. Wang, and K. S. Chen, "Current Ramping: A Strategy for Rapid Start-up of PEMFCs from Subfreezing Environment," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 3, p. B342, 2010, doi: 10.1149/1.3274820.
- [120] Y. Zhou, Y. Luo, S. Yu, and K. Jiao, "Modeling of cold start processes and performance optimization for proton exchange membrane fuel cell stacks," *J. Power Sources*, vol. 247, pp. 738–748, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.023.
- [121] F. Jiang and C.-Y. Wang, "Potentiostatic Start-Up of PEMFCs from Subzero Temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 7, p. B743, 2008, doi: 10.1149/1.2927381.
- [122] H. Meng, "Numerical studies of cold-start phenomenon in PEM fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 22, pp. 6521–6529, 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.04.044.
- [123] K. Jiao, I. E. Alaefour, G. Karimi, and X. Li, "Simultaneous measurement of current and temperature distributions in a proton exchange membrane fuel cell during cold start processes," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 8, pp. 2967–2982, 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.01.019.
- [124] R. K. Ahluwalia and X. Wang, "Rapid self-start of polymer electrolyte fuel cell stacks from

- subfreezing temperatures," *J. Power Sources*, vol. 162, no. 1, pp. 502–512, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.071.
- [125] R. Lin, Y. Weng, Y. Li, X. Lin, S. Xu, and J. Ma, "Internal behavior of segmented fuel cell during cold start," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 28, pp. 16025–16035, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.083.
- [126] A. Amamou, L. Boulon, S. Kelouwani, K. Agbossou, and P. Sicard, "Thermal Management Strategies for Cold Start of Automotive PEMFC," *2015 IEEE Veh. Power Propuls. Conf. VPPC 2015 - Proc.*, pp. 10–15, 2015, doi: 10.1109/VPPC.2015.7353031.
- [127] M. Prokop, M. Drakselova, and K. Bouzek, "Review of the experimental study and prediction of Pt-based catalyst degradation during PEM fuel cell operation," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 20, pp. 20–27, 2020, doi: 10.1016/j.coelec.2020.01.016.
- [128] N. Y. Us, D. A. Arthur, H. Falls, N. Y. Us, and D. Wexel, "(12) United States Patent," vol. 2, no. 12, 2014.
- [129] N. Kingstown, P. E. S. Tsang-foster, A. Examiner, and C. Lee, "United States Patent," vol. 2, no. 12, 2008.
- [130] Y. Zhou, Y. Luo, S. Yu, and K. Jiao, "Modeling of cold start processes and performance optimization for proton exchange membrane fuel cell stacks," *J. Power Sources*, vol. 247, pp. 738–748, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.023.
- [131] S. Windsor, P. Examiner, and J. S. Maples, "(12) United States Patent," vol. 2, no. 12, 2004.
- [132] "Method for the cold-starting of a fuel cell battery, and associated fuel cell battery", Patent : 20020068202, 2001.
- [133] E. P. Specification, "Ep 1 711 976 b1 (12)," *EUROPEAN PATENT SPECIFICATION*, vol. 1, no. 19, pp. 1–9, 2009.
- [134] M. Sundaresan and R. M. Moore, "Polymer electrolyte fuel cell stack thermal model to evaluate sub-freezing startup," vol. 145, no. 2005, pp. 534–545, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.12.070.
- [135] M. Luo *et al.*, "Cold start investigation of fuel cell vehicles with coolant preheating strategy," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 201, no. PB, p. 117816, 2022, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2021.117816.
- [136] E. Schießwohl, T. von Unwerth, F. Seyfried, and D. Brüggemann, "Experimental investigation of parameters influencing the freeze start ability of a fuel cell system," *J. Power Sources*, vol. 193, no. 1, pp. 107–115, 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.130.
- [137] Y. H. Park and J. A. Caton, "Development of a PEM stack and performance analysis including the effects of water content in the membrane and cooling method," *J. Power Sources*, vol. 179, no. 2, pp. 584–591, 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.01.050.
- [138] P. Examiner, S. J. Kalafut, and A. A. Laurentano, "(12) United States Patent U . S . Patent," vol. 2, no. 12, 2004.
- [139] F. Application, P. Data, S. H. Baek, and I. G. Chang, US Patent : US 2012/0003550 A1, 2012.
- [140] K. Jiao and X. Li, "Electrochimica Acta Three-dimensional multiphase modeling of cold start processes in polymer electrolyte membrane fuel cells," vol. 54, pp. 6876–6891, 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.06.072.
- [141] K. Jiao and X. Li, "Cold start analysis of polymer electrolyte membrane fuel cells," *Int. J.*

- Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 10, pp. 5077–5094, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.004.
- [142] L. Li, S. Wang, L. Yue, and G. Wang, “Cold-start method for proton-exchange membrane fuel cells based on locally heating the cathode,” *Appl. Energy*, vol. 254, no. February, p. 113716, 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.113716.
- [143] U. Bossel, “Rapid startup SOFC modules,” *Energy Procedia*, vol. 28, pp. 48–56, 2012, doi: 10.1016/j.egypro.2012.08.039.
- [144] W. J. Sherwood and S. D. Atmurr, “Patent Application Publication (10) Pub . No . : US 2005 / 0131113 A1,” *John Alexander Galbreath*, vol. 1, no. 10, pp. 6–9, 2005.
- [145] R. Lin, Y. Weng, Y. Li, X. Lin, and S. Xu, “ScienceDirect Internal behavior of segmented fuel cell during cold start,” vol. 9, pp. 0–10, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.083.
- [146] “Method and apparatus for increasing the temperature of a fuel cell 2001.pdf.” .
- [147] A. Coupure, P. D. E. L. Alimentation, and E. N. Reactif, “Ep 1 194 968 b1 (12),” vol. 1988, no. February 1988, pp. 1–31, 2006.
- [148] J. Tao and X. Wei, “Study on the Constant Voltage, Current and Current Ramping Cold Start Modes of Proton Exchange Membrane Fuel Cell,” pp. 1–10, 2021, doi: 10.4271/2021-01-0746.Abstract.
- [149] F. Jiang, C. Wang, and K. S. Chen, “Current Ramping : A Strategy for Rapid Start-up of PEMFCs from Subfreezing Environment,” pp. 342–347, 2010, doi: 10.1149/1.3274820.
- [150] L. Zang and L. Hao, “Numerical Study of the Cold-Start Process of PEM Fuel Cells with Different Current Density Operating Modes,” *J. Energy Eng.*, vol. 146, no. 6, p. 04020057, 2020, doi: 10.1061/(asce)ey.1943-7897.0000705.
- [151] J. Villaume, E. Pahon, A. Ravey, and S. Jemei, “Experimental Study of the Cold Start Capabilities of a Closed Cathode PEM Fuel Cell,” in *Electrimacs 2022*, 2023, pp. 137–149.
- [152] Q. Du, B. Jia, Y. Luo, J. Chen, Y. Zhou, and K. Jiao, “Maximum power cold start mode of proton exchange membrane fuel cell,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 16, pp. 8390–8400, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.056.
- [153] H. Niu and C. Ji, “Analysis of the cold start behavior of a polymer electrolyte membrane fuel cell in constant power start-up mode,” no. May, pp. 1–20, 2021, doi: 10.1002/er.7025.
- [154] A. Amamou, M. Kandidayeni, L. Boulon, and S. Kelouwani, “Real time adaptive efficient cold start strategy for proton exchange membrane fuel cells,” *Appl. Energy*, vol. 216, no. February, pp. 21–30, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.02.071.
- [155] A. Amamou, M. Kandidayeni, S. Kelouwani, and L. Boulon, “An Online Self Cold Startup Methodology for PEM Fuel Cells in Vehicular Applications,” *IEEE Trans. Veh. Technol.*, vol. 69, no. 12, pp. 14160–14172, 2020, doi: 10.1109/TVT.2020.3011381.
- [156] “Method and apparatus for increasing the temperature of a fuel cell 2001.pdf.” .
- [157] G. Ertl, “Reviews Reactions at Surfaces : From Atoms to Complexity (Nobel Lecture)**,” pp. 3524–3535, 2008, doi: 10.1002/anie.200800480.
- [158] B. Genorio *et al.*, “Selective catalysts for the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions by patterning of platinum with calix [4] arene molecules,” vol. 9, no. December, pp. 998–1003, 2010, doi: 10.1038/NMAT2883.
- [159] Q. Guo, Y. Luo, and K. Jiao, “Modeling of assisted cold start processes with anode catalytic

- hydrogen e oxygen reaction in proton exchange membrane fuel cell,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 2, pp. 1004–1015, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.10.067.
- [160] Y. Wang, “Analysis of the Key Parameters in the Cold Start of Polymer Electrolyte Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 10, p. B1041, 2007, doi: 10.1149/1.2767849.
- [161] L. Mao and C.-Y. Wang, “Analysis of Cold Start in Polymer Electrolyte Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 2, p. B139, 2007, doi: 10.1149/1.2402123.
- [162] Y. Wang, P. P. Mukherjee, J. Mishler, R. Mukundan, and R. L. Borup, “Cold start of polymer electrolyte fuel cells: Three-stage startup characterization,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 8, pp. 2636–2644, 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2009.12.029.
- [163] L. Yao, J. Peng, J. bo Zhang, and Y. jun Zhang, “Numerical investigation of cold-start behavior of polymer electrolyte fuel cells in the presence of super-cooled water,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 32, pp. 15505–15520, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.112.
- [164] M. Bhaiya, A. Putz, and M. Secanell, “Analysis of non-isothermal effects on polymer electrolyte fuel cell electrode assemblies,” *Electrochim. Acta*, vol. 147, pp. 294–309, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.09.051.
- [165] J. G. Pharoah and O. S. Burheim, “On the temperature distribution in polymer electrolyte fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 16, pp. 5235–5245, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.024.
- [166] L. Peng, H. Shao, D. Qiu, P. Yi, and X. Lai, “Investigation of the non-uniform distribution of current density in commercial-size proton exchange membrane fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 453, no. January, p. 227836, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.227836.
- [167] D. Qiu, H. Janßen, L. Peng, P. Irmischer, X. Lai, and W. Lehnert, “Electrical resistance and microstructure of typical gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cell under compression,” *Appl. Energy*, vol. 231, no. January, pp. 127–137, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.09.117.
- [168] J. Wang, J. Yuan, and B. Sundén, “On electric resistance effects of non-homogeneous GDL deformation in a PEM fuel cell,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 47, pp. 28537–28548, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.119.
- [169] C. Siegel, “Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cells,” *Energy*, vol. 33, no. 9, pp. 1331–1352, 2008, doi: 10.1016/j.energy.2008.04.015.
- [170] H. Meng, “A PEM fuel cell model for cold-start simulations,” *J. Power Sources*, vol. 178, no. 1, pp. 141–150, 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.12.035.
- [171] J. Ko and H. Ju, “Comparison of numerical simulation results and experimental data during cold-start of polymer electrolyte fuel cells,” *Appl. Energy*, vol. 94, pp. 364–374, 2012, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.02.007.
- [172] R. J. Balliet and J. Newman, “Cold Start of a Polymer-Electrolyte Fuel Cell I. Development of a Two-Dimensional Model,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 8, p. B927, 2011, doi: 10.1149/1.3592430.
- [173] H. Ju, C.-Y. Wang, S. Cleghorn, and U. Beuscher, “Nonisothermal Modeling of Polymer Electrolyte Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 8, p. A1645, 2005, doi: 10.1149/1.1943591.
- [174] S. Motupally, A. J. Becker, and J. W. Weidner, “Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes,”

- J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 9, p. 3171, 2000, doi: 10.1149/1.1393879.
- [175] G. Lin, W. He, and T. Van Nguyen, "Modeling Liquid Water Effects in the Gas Diffusion and Catalyst Layers of the Cathode of a PEM Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 12, p. A1999, 2004, doi: 10.1149/1.1808633.
- [176] A. Z. Weber and J. Newman, "Coupled Thermal and Water Management in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 12, p. A2205, 2006, doi: 10.1149/1.2352039.
- [177] A. A. Kulikovskiy, J. Divisek, and A. A. Kornyshev, "Modeling the Cathode Compartment of Polymer Electrolyte Fuel Cells: Dead and Active Reaction Zones," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 11, pp. 3981–3991, 1999, doi: 10.1149/1.1392580.
- [178] G. H. Guvelioglu and H. G. Stenger, "Computational fluid dynamics modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 147, no. 1–2, pp. 95–106, 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.011.
- [179] R. J. Balliet and J. Newman, "Cold Start of a Polymer-Electrolyte Fuel Cell III. Optimization of Operational and Configurational Parameters," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 8, p. B948, 2011, doi: 10.1149/1.3592485.
- [180] X. D. Niu, T. Munekata, S. A. Hyodo, and K. Suga, "An investigation of water-gas transport processes in the gas-diffusion-layer of a PEM fuel cell by a multiphase multiple-relaxation-time lattice Boltzmann model," *J. Power Sources*, vol. 172, no. 2, pp. 542–552, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.081.
- [181] S. Shimpalee, S. Greenway, and J. W. Van Zee, "The impact of channel path length on PEMFC flow-field design," *J. Power Sources*, vol. 160, no. 1, pp. 398–406, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.01.099.
- [182] Y. Luo, Q. Guo, Q. Du, Y. Yin, and K. Jiao, "Analysis of cold start processes in proton exchange membrane fuel cell stacks," *J. Power Sources*, vol. 224, pp. 99–114, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.09.089.
- [183] L. Wei, Z. Liao, Z. Suo, X. Chen, and F. Jiang, "Numerical study of cold start performance of proton exchange membrane fuel cell with coolant circulation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 39, pp. 22160–22172, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.147.
- [184] H. Wang and D. Sheen, "Combustion Kinetic Model Uncertainty Quantification, Propagation and Minimization," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 47, pp. 1–31, 2016.
- [185] L. Ljung, "Black-box models from input-output measurements", *Proceedings of the 18th IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference*, no. 2, pp. 138–146, 2001.
- [186] S. L. Chavan and D. B. Talange, "System identification black box approach for modeling performance of PEM fuel cell," *J. Energy Storage*, vol. 18, no. March, pp. 327–332, 2018, doi: 10.1016/j.est.2018.05.014.
- [187] M. Hajiyan, "Review of Neural Network Approach to Fuel Cell Technology Review of Neural Network Approaches to Fuel Cell Technology University of Guelph School of Engineering," November, 2015, doi: 10.13140/RG.2.1.1407.6243.
- [188] L. Vichard, F. Harel, A. Ravey, P. Venet, and D. Hissel, "Degradation prediction of PEM fuel cell based on artificial intelligence," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 29, pp. 14953–14963, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.209.
- [189] Y. Zhou, A. Ravey, and M. C. Pera, "Real-time predictive energy management for fuel cell electric vehicles," *2021 IEEE Transp. Electrification Conf. Expo, ITEC 2021*, pp. 142–147, 2021, doi:

10.1109/ITEC51675.2021.9490061.

- [190] J. Aubry, N. Y. Steiner, S. Morando, N. Zerhouni, and D. Hissel, "Fuel cell diagnosis methods for embedded automotive applications," *Energy Reports*, vol. 8, pp. 6687–6706, 2022, doi: 10.1016/j.egy.2022.05.036.
- [191] L. Vichard, A. Ravey, P. Venet, F. Harel, S. Pelissier, and D. Hissel, "A method to estimate battery SOH indicators based on vehicle operating data only," *Energy*, vol. 225, p. 120235, 2021, doi: 10.1016/j.energy.2021.120235.
- [192] Y. Zhou, A. Ravey, and M. C. Péra, "Real-time cost-minimization power-allocating strategy via model predictive control for fuel cell hybrid electric vehicles," *Energy Convers. Manag.*, vol. 229, no. September 2020, 2021, doi: 10.1016/j.enconman.2020.113721.
- [193] N. Rifai, J. Sabor, C. Alaoui, R. Petrone, and H. Gualous, "Dynamic modeling of an open cathode PEM fuel cell for automotive energy management applications," *Int. J. Power Electron. Drive Syst.*, vol. 13, no. 3, pp. 1406–1418, 2022, doi: 10.11591/ijpeds.v13.i3.pp1406-1418.
- [194] X. Yang, J. Sun, X. Meng, S. Sun, and Z. Shao, "Cold start degradation of proton exchange membrane fuel cell: Dynamic and mechanism," *Chem. Eng. J.*, vol. 455, no. P2, p. 140823, 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.140823.
- [195] S. Sharma, S. Sharma, and A. Athaiya, "Activation Functions in Neural Networks," *Int. J. Eng. Appl. Sci. Technol.*, vol. 04, no. 12, pp. 310–316, 2020, doi: 10.33564/ijeast.2020.v04i12.054.
- [196] Y. Djeriri, "Les Réseaux de Neurones Artificiels," September, 2017, <https://www.researchgate.net/publication/319939107>.
- [197] M. G. M. Abdolrasol *et al.*, "Artificial neural networks based optimization techniques: A review," *Electron.*, vol. 10, no. 21, 2021, doi: 10.3390/electronics10212689.
- [198] S. Morando, "Thèse de doctorat: Prognostic de durée de vie d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons," HAL, p. 0, 2015.
- [199] D. Svozil, V. Kvasnieka, and J. Pospichal, "Introduction to multi-layer feed-forward neural networks," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 39, pp. 43–62, 1997.
- [200] J. M. K. S. Jemei, D. Hissel, M.C. Pdra, "Dynamical Recurrent Neural Network towards Modeling of On-board Fuel Cell Power Supply," *IEEE Int. Symp. Ind. Electron.*, vol. 31, pp. 471–476, 2004.
- [201] Z. Li, F. Liu, W. Yang, S. Peng, J. Zhou, and S. Member, "A Survey of Convolutional Neural Networks : Analysis , Applications , and Prospects," pp. 1–21, 2021.
- [202] N. Etworks, "A R EVIEW OF D ESIGNS AND A PPLICATIONS OF E CHO S TATE," pp. 1–37, 2020, <https://doi.org/10.48550/arXiv.2012.02974>
- [203] S. Morando, S. Jemei, D. Hissel, R. Gouriveau, and N. Zerhouni, "Proton exchange membrane fuel cell ageing forecasting algorithm based on Echo State Network," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 2, pp. 1472–1480, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.286.
- [204] W. Samek, G. Montavon, S. Lapuschkin, C. J. Anders, and K. R. Müller, "Explaining Deep Neural Networks and Beyond: A Review of Methods and Applications," *Proc. IEEE*, vol. 109, no. 3, pp. 247–278, 2021, doi: 10.1109/JPROC.2021.3060483.
- [205] M. Buscema, "Back Propagation Neural Networks," *Substance Use & Misuse*, vol. 33, no. 2, pp. 233–270, 1998.
- [206] M. Abd Elaziz *et al.*, "Advanced metaheuristic optimization techniques in applications of deep neural networks: a review," *Neural Comput. Appl.*, vol. 33, no. 21, pp. 14079–14099, 2021, doi:

10.1007/s00521-021-05960-5.

- [207] D. P. Kingma and J. L. Ba, "Adam: A method for stochastic optimization," *3rd Int. Conf. Learn. Represent. ICLR 2015 - Conf. Track Proc.*, pp. 1–15, 2015.
- [208] M. Roodschild, J. G. Sardiñas, and A. Will, "A new approach for the vanishing gradient problem on sigmoid activation," *Prog. Artif. Intell.*, 2020, doi: 10.1007/s13748-020-00218-y.
- [209] J. He, L. Li, J. Xu, and C. Zheng, "Relu deep neural networks and linear finite elements," *J. Comput. Math.*, vol. 38, no. 3, pp. 502–527, 2020, doi: 10.4208/JCM.1901-M2018-0160.
- [210] A. Nguyen, K. Pham, D. Ngo, T. Ngo, and L. Pham, "An Analysis of State-of-the-art Activation Functions For Supervised Deep Neural Network," *International Conference on System Science and Engineering (ICSSE)*, 2021.
- [211] D. Hendrycks and K. Gimpel, "Gaussian Error Linear Units (GELUs)," arXiv:1606.08415v4 [cs.LG] 8 Jul 2020 GAUSSIAN, pp. 1–9, 2016.
- [212] S. R. Dubey, S. K. Singh, and B. B. Chaudhuri, "Activation functions in deep learning: A comprehensive survey and benchmark," *Neurocomputing*, vol. 503, pp. 92–108, 2022, doi: 10.1016/j.neucom.2022.06.111.
- [213] S. Salman and X. Liu, "Overfitting Mechanism and Avoidance in Deep Neural Networks," arXiv:1901.06566v1, 2017.
- [214] G. Zhang, C. Wang, B. Xu, and R. Grosse, "Three mechanisms of weight decay regularization," *7th Int. Conf. Learn. Represent. ICLR 2019*, pp. 1–16, 2019.
- [215] A. Labach, H. Salehinejad, and S. Valaee, "Survey of Dropout Methods for Deep Neural Networks," arXiv:1904.13310v2, 2019.
- [216] F. J. Moreno-Barea, F. Strazzera, J. M. Jerez, D. Urda, and L. Franco, "Forward Noise Adjustment Scheme for Data Augmentation," *Proc. 2018 IEEE Symp. Ser. Comput. Intell. SSCI 2018*, pp. 728–734, 2019, doi: 10.1109/SSCI.2018.8628917.
- [217] H. Anysz and N. Ibadov, "The influence of input data standardization method on prediction accuracy of artificial neural networks," *Procedia Eng.*, vol. 153, pp. 66–70, 2016, doi: 10.1016/j.proeng.2016.08.081.
- [218] D. Hunter, H. Yu, M. S. Pukish, J. Kolbusz, and B. M. Wilamowski, "Selection of proper neural network sizes and architectures-A comparative study," *IEEE Trans. Ind. Informatics*, vol. 8, no. 2, pp. 228–240, 2012, doi: 10.1109/TII.2012.2187914.
- [219] S. Huo, N. J. Cooper, T. L. Smith, J. W. Park, and K. Jiao, "Experimental investigation on PEM fuel cell cold start behavior containing porous metal foam as cathode flow distributor," *Appl. Energy*, vol. 203, pp. 101–114, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.06.028.
- [220] J. Mitzel, Q. Zhang, P. Gazdzicki, and K. A. Friedrich, "Review on mechanisms and recovery procedures for reversible performance losses in polymer electrolyte membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 488, no. January, p. 229375, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229375.
- [221] E. Colombo, A. Baricci, A. Bisello, L. Guetaz, and A. Casalegno, "PEMFC performance decay during real-world automotive operation: Evincing degradation mechanisms and heterogeneity of ageing," *J. Power Sources*, vol. 553, no. October 2022, p. 232246, 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.232246.
- [222] K. Jiao, J. Park, and X. Li, "Experimental investigations on liquid water removal from the gas diffusion layer by reactant flow in a PEM fuel cell," *Appl. Energy*, vol. 87, no. 9, pp. 2770–2777,

- 2010, doi: 10.1016/j.apenergy.2009.04.041.
- [223] S. G. Kandlikar and Z. Lu, "Fundamental research needs in combined water and thermal management within a proton exchange membrane fuel cell stack under normal and cold-start conditions," *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol. 6, no. 4, pp. 0440011–04400113, 2009, doi: 10.1115/1.3008043.
- [224] T. Zhang, P. Wang, H. Chen, and P. Pei, "A review of automotive proton exchange membrane fuel cell degradation under start-stop operating condition," *Appl. Energy*, vol. 223, no. January, pp. 249–262, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.04.049.
- [225] K. Kocher, S. Kolar, W. Ladreiter, and V. Hacker, "Cold start behavior and freeze characteristics of a polymer electrolyte membrane fuel cell," *Fuel Cells*, vol. 21, no. 4, pp. 363–372, 2021, doi: 10.1002/fuce.202000106.
- [226] R. Eckl, W. Zehntner, C. Leu, and U. Wagner, "Experimental analysis of water management in a self-humidifying polymer electrolyte fuel cell stack," *J. Power Sources*, vol. 138, no. 1–2, pp. 137–144, 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.06.042.
- [227] C. Song *et al.*, "PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23–120 °C," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 7, pp. 2552–2561, 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2006.09.008.
- [228] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel cell systems explained: Second edition*, ISBN: 978-1-118-87833-0, Wiley, 2013.
- [229] W. Pan, P. Li, Q. Gan, X. Chen, F. Wang, and G. Dai, "Thermal stability analysis of cold start processes in PEM fuel cells," *Appl. Energy*, vol. 261, no. January, p. 114430, 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.114430.
- [230] Y. Tabe, M. Saito, K. Fukui, and T. Chikahisa, "Cold start characteristics and freezing mechanism dependence on start-up temperature in a polymer electrolyte membrane fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 208, pp. 366–373, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.052.
- [231] L. Hao, H. Yu, J. Hou, W. Song, Z. Shao, and B. Yi, "Transient behavior of water generation in a proton exchange membrane fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 177, no. 2, pp. 404–411, 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.034.
- [232] D. Su, J. Zheng, J. Ma, Z. Dong, Z. Chen, and Y. Qin, "Application of Machine Learning in Fuel Cell Research," *Energies*, vol. 16, no. 11, 2023, doi: 10.3390/en16114390.
- [233] K. Korjus, M. N. Hebart, and R. Vicente, "An efficient data partitioning to improve classification performance while keeping parameters interpretable," *PLoS One*, vol. 11, no. 8, pp. 1–16, 2016, doi: 10.1371/journal.pone.0161788.
- [234] G. Napoli, M. Ferraro, F. Sergi, G. Brunaccini, and V. Antonucci, "Data driven models for a PEM fuel cell stack performance prediction," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 26, pp. 11628–11638, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.04.135.
- [235] M. Arslan, M. Guzel, M. Demirci, and S. Ozdemir, "SMOTE and Gaussian Noise Based Sensor Data Augmentation," *UBMK 2019 - Proceedings, 4th Int. Conf. Comput. Sci. Eng.*, pp. 458–462, 2019, doi: 10.1109/UBMK.2019.8907003.
- [236] C. V. Gonzalez Zelaya, "Towards explaining the effects of data preprocessing on machine learning," *Proc. - Int. Conf. Data Eng.*, vol. 2019-April, pp. 2086–2090, 2019, doi: 10.1109/ICDE.2019.00245.
- [237] G. AKSU, C. O. GÜZELLER, and M. T. ESER, "The Effect of the Normalization Method Used in Different Sample Sizes on the Success of Artificial Neural Network Model," *Int. J. Assess. Tools*

Educ., vol. 6, no. 2, pp. 170–192, 2019, doi: 10.21449/ijate.479404.

- [238] N. Srivastava, G. Hinton, A. Krizhevsky, I. Sutskever, and R. Salakhutdinov, “Dropout: A simple way to prevent neural networks from overfitting,” *J. Mach. Learn. Res.*, vol. 15, pp. 1929–1958, 2014.
- [239] S. Gupta, R. Gupta, M. Ojha, and K. P. Singh, “A comparative analysis of various regularization techniques to solve overfitting problem in artificial neural network,” *Commun. Comput. Inf. Sci.*, vol. 799, pp. 363–371, 2018, doi: 10.1007/978-981-10-8527-7_30.
- [240] Q. Tong, G. Liang, and J. Bi, “Calibrating the adaptive learning rate to improve convergence of ADAM,” *Neurocomputing*, vol. 481, no. 1, pp. 333–356, 2022, doi: 10.1016/j.neucom.2022.01.014.
- [241] R. Shen, L. Gao, Y. Ma, “On Optimal Early Stopping: Over-informative versus Under-informative Parametrization,” , arXiv:2202.09885v2, 2007.
- [242] A. Saengrung, A. Abtahi, and A. Zilouchian, “Neural network model for a commercial PEM fuel cell system,” *J. Power Sources*, vol. 172, no. 2, pp. 749–759, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.039.
- [243] M. Seyhan, Y. E. Akansu, M. Murat, Y. Korkmaz, and S. O. Akansu, “Performance prediction of PEM fuel cell with wavy serpentine flow channel by using artificial neural network,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 40, pp. 25619–25629, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.001.