



**HAL**  
open science

## Contribution au pronostic d'une pile à combustible de type PEMFC - approche par filtrage particulaire.

Marine Jouin

► **To cite this version:**

Marine Jouin. Contribution au pronostic d'une pile à combustible de type PEMFC - approche par filtrage particulaire.. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Bourgogne Franche-Comté, 2015. Français. NNT: . tel-01264824

**HAL Id: tel-01264824**

**<https://hal.science/tel-01264824>**

Submitted on 29 Jan 2016

**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.



SPIM

Thèse de Doctorat



UFC

école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques  
UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

**Contribution au pronostic d'une  
pile à combustible de type  
PEMFC - approche par filtrage  
particulaire**

■ **Marine JOUIN**



# SPIM

## Thèse de Doctorat

UFC

école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques  
UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

THÈSE présentée par

**Marine JOUIN**

pour obtenir le

Grade de Docteur de  
l'Université de Franche-Comté

Spécialité : **Automatique**

## **Contribution au pronostic d'une pile à combustible de type PEMFC - approche par filtrage particulière**

Unité de Recherche : FEMTO-ST, UMR CNRS 6174

Soutenue le 10 décembre 2015 devant le Jury :

Bernard **YANNOU**  
Mitra **FOULADIRAD**  
Bruno **ALLARD**  
Audine **SUBIAS**  
Noureddine **ZERHOUNI**  
Rafael **GOURIVEAU**  
Daniel **HISSEL**  
Marie-Cécile **PERA**

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur

Prof., Ecole Centrale Paris  
Maitre de Conf. HDR, Univ. de Technologie de Troyes  
Prof., INSA de Lyon  
Maitre de Conf. HDR, INSA de Toulouse  
Directeur de thèse, Prof., ENSMM, Besançon  
Co-Encadrant de thèse, Maitre de Conférences HDR, ENSMM, Besançon  
Co-Encadrant de thèse, Prof., Univ. de Franche-Comté, Belfort  
Co-Encadrant de thèse, Prof., Univ. de Franche-Comté, Belfort



# Remerciements

Le travail de thèse n'est jamais l'œuvre d'une personne seule. Ainsi, je voudrais commencer par remercier mon directeur de thèse, le Prof. Nouredine Zerhouni, pour sa patience, ses conseils et sa bienveillance.

Je souhaite remercier tout particulièrement le Dr. HDR Rafael Gouriveau pour son engagement, sa disponibilité, son attention et sa gentillesse. Il a toujours su me guider dans mon cheminement tant scientifique que personnel avec beaucoup de sagesse.

Je tiens également à remercier les Prof. Marie-Cécile Péra et Daniel Hissel qui, malgré la distance entre nos lieux de travail respectifs, ont toujours pris le temps de répondre à mes questions et de m'apporter leurs expérience et expertise.

Bien au-delà de mes proches encadrants de thèse, je souhaite remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont pu, un jour, prendre le temps de répondre à mes interrogations ou s'intéresser à mon travail, avec une mention particulière pour le Dr. Brahim Tamadazte. Plus largement, je remercie tous les collègues du département AS2M de FEMTO-ST et de la fédération FCLAB pour leur accueil et leur bonne humeur.

Enfin, je remercie les membres de mon jury de thèse, les rapporteurs Prof. Bruno Allard et Dr. HDR Mitra Fouladirad, tout comme les examinateurs Prof. Bernard Yannou et Dr. HDR Audine Subias, d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

**Marine Jouin**



# Table des matières

<b>TABLES</b>	<b>iii</b>
Acronymes et notations . . . . .	xiii
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
<b>I VERS LE PRONOSTIC DES PEMFC</b>	<b>5</b>
<b>1 Motivations, positionnement et objectifs</b>	<b>7</b>
1 Motivations . . . . .	8
2 Description et fonctionnement d'une PEMFC . . . . .	10
3 Des données aux décisions : le PHM . . . . .	15
4 Le PHM des PEMFC . . . . .	17
5 Le pronostic des PEMFC - un nouvel axe de recherche . . . . .	22
6 Synthèse partielle . . . . .	28
<b>2 Mettre en œuvre du pronostic de PEMFC</b>	<b>29</b>
1 Problématique et verrous . . . . .	30
2 Évaluer la performance . . . . .	37
3 Formalisation du cadre de travail . . . . .	40
4 Synthèse partielle . . . . .	43
<b>II ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DU COMPORTEMENT DES PEMFC</b>	<b>45</b>
<b>3 Pronostic à base de modèles empiriques simples et de filtre particulaire</b>	<b>47</b>
1 Prérequis . . . . .	48
2 Pronostic basé sur du filtrage particulaire . . . . .	50
3 Tests et discussion . . . . .	53
4 Synthèse partielle . . . . .	59
<b>4 Pronostic intégrant des perturbations ponctuelles</b>	<b>61</b>
1 Modélisation des phénomènes réversibles . . . . .	62
2 Tests et discussion . . . . .	67

3	Synthèse partielle . . . . .	75
<b>III DE LA DÉGRADATION DE LA PEMFC AU MODÈLE POUR LE PRONOSTIC</b>		<b>77</b>
<b>5</b>	<b>Étude de la dégradation des PEMFC</b>	<b>79</b>
1	Objectifs et démarche . . . . .	80
2	État de l'art des dégradations de la PEMFC . . . . .	81
3	Analyse et classification . . . . .	90
4	Synthèse partielle . . . . .	96
<b>6</b>	<b>Modélisation de la dégradation</b>	<b>99</b>
1	Élaboration du modèle de dégradation . . . . .	100
2	Extraction de la dégradation : pré-traitement des données . . . . .	105
3	Validation du modèle . . . . .	108
4	Synthèse partielle . . . . .	112
<b>IV PRONOSTIC À BASE DE FILTRE PARTICULAIRE</b>		<b>115</b>
<b>7</b>	<b>Éléments théoriques</b>	<b>117</b>
1	Approche bayésienne non-linéaire . . . . .	118
2	Filtrage particulaire . . . . .	120
3	Synthèse partielle . . . . .	124
<b>8</b>	<b>Filtre et pronostic</b>	<b>127</b>
1	Pourquoi utiliser le FP pour le pronostic ? . . . . .	128
2	Types de filtres et procédures de ré-échantillonnage utilisées dans les applications de pronostic . . . . .	133
3	Mise en œuvre et problèmes pratiques . . . . .	135
4	Pronostic basé sur la sortie du FP . . . . .	145
5	Évaluation et interprétation de l'incertitude . . . . .	148
6	Synthèse partielle . . . . .	151
<b>9</b>	<b>Pronostic de PEMFC à base de filtre particulaire</b>	<b>153</b>
1	Pronostic de PEMFC . . . . .	154
2	Analyse des résultats . . . . .	159
3	Vers une cartographie du pronostic de PEMFC . . . . .	167
4	Synthèse partielle . . . . .	172

<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</b>	<b>175</b>
<b>RÉFÉRENCES</b>	<b>181</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>201</b>
<b>A Dégradation des GDL - Détails des phénomènes</b>	<b>203</b>
1 Dégradation électrochimique . . . . .	203
2 Dégradation mécanique . . . . .	203
3 Dégradation des transports dans les GDL . . . . .	204
4 Hiérarchisation des dégradations dans les GDLs . . . . .	205
5 Modélisation de la dégradation . . . . .	206
<b>B Dégradation des électrodes</b>	<b>209</b>
1 Vulnérabilité des électrodes . . . . .	209
2 Durabilité de la couche catalytique . . . . .	209
3 Durabilité du support carbone . . . . .	211
4 Durabilité en fonctionnement . . . . .	213
5 Modélisation de la dégradation . . . . .	218
<b>C Dégradation de la membrane</b>	<b>223</b>
1 Description des phénomènes de dégradation . . . . .	223
2 Dégradation chimique et électrochimique . . . . .	223
3 Dégradation mécanique . . . . .	229
4 Dégradation thermique . . . . .	231
5 Court-circuit de la membrane . . . . .	231
6 Crossover de gaz à travers la membrane . . . . .	233
7 Modélisation de la dégradation . . . . .	235
<b>D Dégradations aux interfaces et couplage des phénomènes</b>	<b>237</b>
1 Couplage des phénomènes de dégradation . . . . .	237
2 Dégradations aux interfaces entre composants . . . . .	238
<b>E Validation pour la prédiction du modèle de la Partie III</b>	<b>239</b>
1 Applications . . . . .	239
2 Discussion . . . . .	239
<b>F Classification des méthodes bayésiennes en fonction des hypothèses d'utilisation</b>	<b>243</b>
<b>G Compléments à l'analyse des filtres particuliers du chapitre 8</b>	<b>245</b>
1 Travaux de pronostic à base de filtre particulaire . . . . .	245
2 Avantages du FP proposés dans la littérature . . . . .	246

3	Types de filtres utilisé dans la littérature pronostic . . . . .	246
<b>H</b>	<b>Procédures de ré-échantillonnage utilisées dans les travaux</b>	<b>253</b>
<b>I</b>	<b>Preuve de la forme récursive du modèle de dégradation</b>	<b>255</b>
<b>J</b>	<b>Résultats des tests d'estimation de santé et de pronostic de PEMFC</b>	<b>261</b>

# Table des figures

1	Composition d'un stack . . . . .	10
2	Systèmes auxiliaires . . . . .	10
3	Fonctionnement d'une pile à combustible . . . . .	11
4	Entrée et sortie du stack choisies pour le pronostic . . . . .	12
5	Couches fonctionnelles du PHM . . . . .	16
6	Complémentarité des activités de détection, diagnostic et pronostic [81] . . . . .	17
7	Phénomènes et constantes de temps dans la PEMFC [271] . . . . .	21
8	Niveaux de décisions et lien avec le pronostic [269] . . . . .	22
9	Illustration du processus de pronostic . . . . .	23
10	Approches de pronostic hybride . . . . .	25
11	Puissance délivrées par les stacks J1 à J4 . . . . .	32
12	Mise en avant des différentes vitesses de dégradation [131] . . . . .	33
13	Evolution du taux de dégradation de la pile à courant constant [304] . . . . .	35
14	Mise en lumière des modes dégradés grâce aux données J2 . . . . .	36
15	Pertes de puissance à différents étapes du profil de micro-cogénération J4 . . . . .	37
16	Erreurs observées pour discuter la précision . . . . .	39
17	Erreur acceptable sur le RUL . . . . .	39
18	Architecture de l'environnement du stack proposée par [133] . . . . .	41
19	Formalisation du cadre de travail pour le pronostic - des causes aux conséquences . . . . .	42
20	Ajustement du modèle exponentiel sur J2 pour différentes longueurs de données . . . . .	50
21	Principe de fonctionnement du filtre particulaire . . . . .	52
22	Pronostic intégrant le filtre particulaire . . . . .	53
23	Prédiction du comportement et construction du RUL pour un apprentissage de 400 heures pour J3 . . . . .	56
24	Prédictions de RUL pour les deux stacks . . . . .	57
25	Comparaison de l'erreur absolue pour les modèles linéaire et logarithmique pour J3 . . . . .	59
26	Comparaison de l'erreur absolue pour les modèles linéaire et logarithmique pour J2 . . . . .	60
27	Mise en avant de récupération de puissance sur J1 . . . . .	63
28	Puissances normalisées sur les parties de vieillissement continu . . . . .	64
29	Tendances extraites pour les coefficients $a$ et $b$ . . . . .	66

30	Tendance extraite pour la récupération . . . . .	66
31	Structure de pronostic . . . . .	68
32	Interactions entre les filtres entre et juste après les caractérisations . . . . .	69
33	Rôles de chacun des modèles dans la propagation de l'incertitude . . . . .	70
34	Exemple de résultats pour un apprentissage de 1300 heures . . . . .	71
35	Zoom sur l'intervalle de confiance pour une prédiction de puissance à 1300 heures . . . . .	71
36	Coefficient de détermination pour différents apprentissages . . . . .	72
37	Évolution du RUL dans le temps . . . . .	72
38	Différence d'erreur de prédiction à l'échelle du stack et des cellules . . . . .	74
39	Différence entre les mesures aux niveaux stack et cellules . . . . .	75
40	Du système global vers le modèle de pronostic . . . . .	80
41	Différences de dégradations entre les cellules d'un même stack . . . . .	82
42	Hierarchie des composants impliqués dans la dégradation du stack . . . . .	93
43	Arbre de défaillance de l'anode en fonction des hypothèses de l'étude . . . . .	95
44	Arbres de défaillance de la cathode et de la perte de surface active en fonction des hypothèses de l'étude . . . . .	96
45	Arbre de défaillance de la perte de surface active en fonction des hypothèses de l'étude . . . . .	97
46	Causes principales de la perte de performance de la membrane . . . . .	97
47	Arbres de défaillance de la cathode et de la perte de surface active en fonction des hypothèses de l'étude . . . . .	98
48	Représentation des différentes pertes sur la courbe de polarisation . . . . .	101
49	Modélisation exponentielle de la dégradation de la surface active avec des exemples tirés de [161, 171] . . . . .	104
50	Spectres des différents jeux de données dans le domaine fréquentiel . . . . .	106
51	Estimations de courbes de polarisation initiales pour J1 et J2 . . . . .	110
52	Résidus d'estimation sur les courbes de polarisation initiales pour J1 et J2 . . . . .	111
53	Résidus d'estimation sur la courbe de polarisation avec et sans inclusion des pertes de concentration à l'anode . . . . .	112
54	Signaux de puissance après les différentes étapes de traitement des données et comparaison avec le modèle . . . . .	114
55	Pronostic basé sur le filtre particulaire . . . . .	129
56	Étapes du pronostic à base de modèle d'état . . . . .	130
57	Gauche : Erreur sans dimension vs nombre de particules avec une bonne densité préférentielle, Droite : Erreur sans dimension vs nombre de particules avec une densité préférentielle peu adaptée [47] . . . . .	139
58	Proposition de distribution initiale . . . . .	140
59	Comparaison des prédictions proposées dans [13] avec les paramètres exactes du modèles (a) et une distribution approximée (b) comme initialisation (reproduit de [13]) . . . . .	142
60	Sélection adaptative de l'équation de mise à jour des paramètres . . . . .	144
61	Base de filtre particulaire utilisée pour les expérimentations . . . . .	160
62	Création de la dsitribution initiale . . . . .	160

63	Synthèse des combinaisons éliminées suivant les différents critères . . . . .	162
64	Comparaison des procédures de propagations . . . . .	163
65	Représentation des distances $D1(t)$ et $D2(t)$ . . . . .	163
66	Vers une cartographie pour le pronostic des PEMFC . . . . .	167
67	Estimations du RUL pour J1 basées sur les sorties des filtres proposés dans la cartographie . . . . .	169
68	R2 et RUL pour J2 estimés par les solutions proposées dans la cartographie	170
69	R2 et RUL pour J3 estimés par les solutions proposées dans la cartographie	171
70	Premier test du modèle proposé dans la thèse sur un profil de type auto- mobile . . . . .	172
71	Angle de contact dans les cas hydrophile et hydrophobe tiré de [29] . . . . .	204
72	Caractéristiques et mesures de performances des GDLs après corrosion [33]	206
73	Mouvements des particules de Pt [198] . . . . .	212
74	Influence des modes de fonctionnement en application automobile . . . . .	213
75	Cycle de tension utilisées pour l'expérimentation . . . . .	216
76	Forme du lieu de Nyquist lors d'un empoisonnement au CO [272] . . . . .	217
77	Description simplifiée des phénomènes au démarrage de la pile [128] . . . . .	218
78	"Empreinte digitale" de la dégradation du carbone sur la perte de perfor- mance [51] . . . . .	219
79	Corrélation entre les valeurs estimées et les données [8] . . . . .	235
80	Comparaison du lieu de Nyquist pour une cellule normale et des cellules avec fuites d'hydrogène de différentes gravités [180] . . . . .	235
81	Interface dégradée entre couche microporeuse et couche catalytique . . . . .	238
82	RUL estimates for the 5-cell stack D1 aged with a constant current profile - Upper part : fixing the less sensitive parameters - Lower part : making all the parameters evolving . . . . .	240
83	Power predictions for the 8-cell stack D4 aged with micro-cogeneration profile with a learning 600h . . . . .	240
84	Correlation coefficient during learning and prediction for D4 . . . . .	241
85	A proposal of Bayesian methods' classification from [240] . . . . .	243
86	Indication de lecture des résultats . . . . .	261

<p><b>Les figures extraites des publications issues du travail de thèse sont vo- lontairement laissées en anglais.</b></p>
--



# Liste des tableaux

1	Les différents types de piles à combustibles [50]	8
2	Observer les PEMFCs	19
3	Caractéristiques des travaux développés en pronostic des PEMFC	27
4	Jeux de données disponibles	31
5	Évaluation des estimées de RUL pour les 18 apprentissages sur J2 et J3	55
6	Dispersion de l'erreur entre les 25ème et 75ème centiles des prédictions de RUL (moyenne sur J2 et J3)	58
7	Détermination de l'horizon de prédiction maximum	73
8	Incertitude sur les prédictions de RUL en heures	73
9	Dégradation des couches catalytiques des électrodes	86
10	Dégradation du support carbone des électrodes	87
11	Contamination de la membrane	90
12	Dégradation mécanique de la membrane	91
13	Dégradation chimique de la membrane	92
14	Court-circuit de la membrane	93
15	Critères de classification des composants	94
16	Ensembles de paramètres	105
17	Indices de Sobol pour les entrées du modèle	109
18	Valeurs possibles des paramètres du modèle	110
19	Filtres particuliers existants	125
20	Stratégies de ré-échantillonnage	125
21	Filtres utilisés pour les applications de pronostic	133
22	Ré-échantillonnages rencontrés dans la littérature de pronostic	134
23	Distributions du bruit choisies dans les expérimentations	142
24	Métriques d'évaluations du pronostic	149
25	Réglage des $\sigma_{\Theta}$	158
26	Coefficients de détermination des essais avec paramètres fixes	165
27	Comparaison des résultats de la thèse avec ceux de [85]	166
28	Temps d'exécution des filtres sélectionnés pour la cartographie	168
29	Réactions des radicaux et potentiels correspondants [76]	226
30	Paramètres testés dans [8]	233
31	Prognostics works based on particle filters considered for the review	245



# Acronymes et notations

AME	Assemblage Membrane-Electrode
AS	Analyse de Sensibilité
CBM	Condition Based Maintenance
CHP	Combined Heat and Power
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
FP	Filtre Particulaire
GDB	Gas Diffusion Backing
GDL	Gas Diffusion Layers
IC	Intervalle de Confiance
MG	Moyenne Glissante
MPL	Microporous Layer
OCV	Open Circuit Voltage
ORR	Oxydo-Reduction Reaction
pdf	probability density function
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PHM	Prognostics and Health Management
UKF	Unscented Kalman Filter



# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans une période où la transition énergétique est devenue une priorité environnementale mais aussi économique et politique, la pile à combustible (PàC) apparaît comme une technologie alternative prometteuse. Cependant, malgré un effort de recherche conséquent depuis plusieurs décennies, son transfert vers des applications industrielles et dans notre vie quotidienne peine à arriver. En effet, de nombreuses améliorations sont encore requises pour permettre à ce système de devenir incontournable, notamment un allongement significatif de sa durée de vie. Des durées de vie de l'ordre de 8000 heures sont par exemple attendues dans les applications automobiles quand les systèmes actuels atteignent péniblement les 3000 heures.

Pour optimiser et maximiser la durée de vie d'une PàC, il est nécessaire d'en comprendre le comportement et d'agir au mieux pour ralentir les dégradations avant l'apparition d'une défaillance. A cette fin, le Prognostics and Health Management (PHM) se positionne naturellement comme une discipline d'intérêt ; il permet en effet de suivre et d'estimer en continu l'état de santé d'un système, de prédire sa durée de vie résiduelle, et de prendre les décisions visant à le préserver afin de mener à bien sa mission. Aussi, jusqu'alors très peu étudié, le PHM des PàC tend à se développer, notamment au travers de projets de recherche tels que l'ANR PROPICE<sup>1</sup> dans lequel s'inscrit cette thèse. Ce projet vise à développer des approches de pronostic proposant des estimations de durée de vie résiduelles avec une incertitude maîtrisée, mais aussi à transférer ces résultats vers l'industrie en identifiant les attentes et les points de blocage des acteurs industriels.

Une nouvelle problématique de recherche apparaît : prédire l'état de santé et la durée de vie résiduelle d'une pile à combustible en fonction de son profil de mission et en utilisant une quantité de données mesurées sur le système limitée. Cette problématique met en avant de nouveaux verrous, jusqu'alors pas ou peu étudiés dans la littérature. Un premier concerne la possibilité de modéliser la dégradation de la PàC en fonction de son profil de mission. Un second porte sur la définition même de la fin de vie du système. De plus, aucun indicateur de performance standardisé des algorithmes de pronostic appliqués à la PàC n'existe à ce jour, rendant compliquée une quelconque évaluation des estimations. Dans cet esprit, cette thèse s'attache à développer une approche de pronostic basée à la fois sur la compréhension physique du système PàC mais aussi sur les mesures obtenues

---

1. PROPICE : Prognostics et Health Management de systèmes Piles à Combustible de type PEMFC (<https://propice.ens2m.fr/>)

par des expérimentations de longues durées.

La nouveauté de la problématique du pronostic des PàC, et plus généralement du PHM des PàC, impose une réflexion approfondie sur les contraintes technologiques d'observation de la PàC, les modélisations d'état de santé, les outils à mettre en œuvre ou encore les performances attendues en terme de prédictions pour un système comme la pile à combustible. C'est sur les bases de cette réflexion qu'une solution de pronostic peut être développée. Pour mener le raisonnement à bien, le manuscrit est structuré en quatre parties.

- I. Dans un premier temps, les éléments clés pour la compréhension de la problématique sont développés. Le contexte actuel de la pile à combustible et ses limitations majeures sont discutés, mettant ainsi en exergue les motivations à pratiquer le PHM des PàC. Le fonctionnement de la PàC de type PEMFC est ensuite rappelé ainsi que les notions liées au PHM. La connaissance des différentes couches fonctionnelles du PHM permet d'analyser la littérature disponible sur les PEMFC avec un nouveau regard. De nombreuses perspectives de travail sont mises en évidence dont le pronostic jusqu'alors peu étudié.  
L'absence de travaux de pronostic de PEMFC dans la littérature conduit à se poser de nombreuses questions. D'abord existe-t-il une utilité réelle à faire du pronostic ? Quelles sont les contraintes technologiques et/ou liées aux données ? Qu'attend-on des résultats en termes de précision et d'incertitude ? Comment définir la fin de vie du système ? etc. Les réponses à ces questions mènent à la formalisation d'un cadre de travail et à la formulation d'hypothèses qui définissent le périmètre de cette étude. L'ensemble constitue le socle au développement d'une première approche de pronostic, objet de la partie suivante.
- II. Nous considérons à ce stade le cas le plus simple en ce qui concerne le profil de mission : la PàC est sollicitée en courant constant tout au long de sa vie. Les pertes de performance ne sont alors dues qu'aux dégradations internes au système, sans influence des conditions opératoires. L'analyse de données réelles sur ce cas particulier nous permet de justifier les signaux à surveiller (tension et courant) pour connaître l'état de santé de la PàC et réaliser le pronostic. Deux premières modélisations empiriques sont proposées à ce niveau-là de l'étude. La définition des modèles permet également de sélectionner et justifier un outil d'estimation d'état et, par certaines extensions, de pronostic : le filtre particulaire. Les premiers résultats obtenus sont alors utilisés, entre autres, pour juger de la précision nécessaire à la modélisation, et discuter l'utilisation du filtre particulaire. Nous définissons ainsi deux axes de travail nécessaires à l'obtention de prédictions convenables : l'élaboration d'un modèle de dégradation de la PEMFC (Partie III) et le développement et la validation du pronostic à base de filtre particulaire pour les systèmes PEMFC (Partie IV).

- **III.** Utiliser un modèle pouvant inclure l'influence du temps et du profil de mission sur la dégradation du système est critique pour, d'une part, sortir du cas particulier de la sollicitation en courant constant, et d'autre part, obtenir des estimations d'état de santé performantes. Cependant, aucun modèle correspondant à ce critère n'est disponible dans la littérature ; nous nous sommes attachés à en proposer un.

L'élaboration d'un modèle de dégradation nécessite bien entendu une connaissance approfondie des mécanismes de dégradations de la PEMFC. L'analyse s'appuie sur un état de l'art de tous les phénomènes de dégradations connus de chacun des composants de la PàC (beaucoup restent à expliquer), puis sur la sélection de composants critiques et de leur dégradations prépondérantes. Ces dernières sont modélisées et incluses dans un nouveau modèle de dégradation. Les premiers pas d'une validation de ce modèle sont réalisés à l'aide d'une analyse de sensibilité et de tests sur des données disponibles. Le modèle étant conforme aux attentes, il peut ensuite être inclus dans un filtre particulière pour les estimations et prédictions d'état de santé.

- **IV.** Le filtre particulière est vite devenu un outil considéré comme à l'état de l'art du pronostic. Pourtant aucune analyse des applications existantes n'a jamais été réalisée et le recul nécessaire à la critique des travaux publiés fait encore défaut. Pour prétendre à long terme à une validation de ce type d'approche, une analyse est menée pour mettre en lumière les points forts et les verrous actuels liés au filtrage particulière.

Cette analyse débouche, d'une part, sur des propositions d'améliorations du fonctionnement du filtre et, d'autre part, sur la comparaison des performances de différents filtres dans le cas particulier de la PàC. Un plan de test est élaboré dans le but de valider les nouvelles propositions mais également dans celui de proposer une cartographie des filtres à utiliser en fonction des cas d'utilisation de la PàC. Pour comprendre l'influence potentielle du profil de mission considéré, le plan de test inclut des sollicitation à courants constant et variable. L'influence du modèle d'état est également explorée dans le cas du courant constant en comparant une modélisation empirique à celle développée dans la thèse en Partie **III**. Les résultats permettent de proposer un début de cartographie du pronostic des PEMFC. Cette cartographie associe un profil de mission au type de modélisation et au filtre adéquats pour remplir les attentes en termes de précisions et d'incertitude sur les estimations d'états de santé présents et futurs.

Les points développés dans le manuscrit, leurs atouts mais aussi leurs limites sont enfin discutés dans la conclusion. En découlent de nombreuses perspectives de travail, tant liées à la validation de la modélisation proposée dans cette thèse, qu'à l'utilisation du filtre particulière pour des applications de pronostic.



Première partie

VERS LE PRONOSTIC DES PEMFC



# Chapitre 1

## Motivations, positionnement et objectifs

<b>1</b>	<b>Motivations</b> . . . . .	<b>8</b>
1.1	Transition énergétique et pile à combustible . . . . .	8
1.2	Freins à la diffusion de la PEMFC . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Description et fonctionnement d'une PEMFC</b> . . . . .	<b>10</b>
2.1	Qu'est-ce qu'une pile à combustible? . . . . .	10
2.2	Composants et fonctions . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Des données aux décisions : le PHM</b> . . . . .	<b>15</b>
3.1	Architecture CBM et PHM . . . . .	15
3.2	Liens entre les modules de PHM . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Le PHM des PEMFC</b> . . . . .	<b>17</b>
4.1	Une approche nouvelle . . . . .	17
4.2	État de l'art et verrous . . . . .	18
<b>5</b>	<b>Le pronostic des PEMFC - un nouvel axe de recherche</b> . . . . .	<b>22</b>
5.1	Pronostic - définitions et taxonomie des approches . . . . .	22
5.2	Pronostic et PEMFC : une problématique quasi vierge . . . . .	26
<b>6</b>	<b>Synthèse partielle</b> . . . . .	<b>28</b>

# 1 Motivations

## 1.1 Transition énergétique et pile à combustible

L'augmentation de la demande énergétique mondiale, associée à la raréfaction et l'augmentation des prix des énergies fossiles, ainsi qu'à la croissance d'émissions polluantes et des gaz à effet de serre, contribuent au développement de sources d'énergie alternatives considérées comme plus propres. Parmi ces sources d'énergie alternatives se trouvent les piles à combustible.

Il en existe différents types classés en fonction des applications, des matériaux utilisés, des conditions opératoires et de la puissance nécessaire. Un bref résumé de cette classification est proposé en Table 1. On distingue également les piles fonctionnant à basse température de celles fonctionnant à haute température. Les domaines d'application sont alors différents. Nous ne considérons ici que les piles de type Polymer Electrolyte Membrane, abrégé par la suite PEMFC, qui représentent la majorité des piles à combustible actuelles.

Fuel Cell Type	Common Electrolyte	Operating Temperature	Typical Stack Size	Efficiency	Applications	Advantages	Disadvantages
<b>Polymer Electrolyte Membrane (PEM)</b>	Perfluoro sulfonic acid	50-100°C 122-212° typically 80°C	< 1kW-100kW	60% transportation 35% stationary	<ul style="list-style-type: none"> <li>Backup power</li> <li>Portable power</li> <li>Distributed generation</li> <li>Transporation</li> <li>Specialty vehicles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Solid electrolyte reduces corrosion &amp; electrolyte management problems</li> <li>Low temperature</li> <li>Quick start-up</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Expensive catalysts</li> <li>Sensitive to fuel impurities</li> <li>Low temperature waste heat</li> </ul>
<b>Alkaline (AFC)</b>	Aqueous solution of potassium hydroxide soaked in a matrix	90-100°C 194-212°F	10-100 kW	60%	<ul style="list-style-type: none"> <li>Military</li> <li>Space</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cathode reaction faster in alkaline electrolyte, leads to high performance</li> <li>Low cost components</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sensitive to CO<sub>2</sub> in fuel and air</li> <li>Electrolyte management</li> </ul>
<b>Phosphoric Acid (PAFC)</b>	Phosphoric acid soaked in a matrix	150-200°C 302-392°F	400 kW 100 kW module	40%	<ul style="list-style-type: none"> <li>Distributed generation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Higher temperature enables CHP</li> <li>Increased tolerance to fuel impurities</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pt catalyst</li> <li>Long start up time</li> <li>Low current and power</li> </ul>
<b>Molten Carbonate (MCFC)</b>	Solution of lithium, sodium, and/or potassium carbonates, soaked in a matrix	600-700°C 1112-1292°F	300 kW-3 MW 300 kW module	45-50%	<ul style="list-style-type: none"> <li>Electric utility</li> <li>Distributed generation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>High efficiency</li> <li>Fuel flexibility</li> <li>Can use a variety of catalysts</li> <li>Suitable for CHP</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>High temperature corrosion and breakdown of cell components</li> <li>Long start up time</li> <li>Low power density</li> </ul>
<b>Solid Oxide (SOFC)</b>	Yttria stabilized zirconia	700-1000°C 1202-1832°F	1 kW-2 MW	60%	<ul style="list-style-type: none"> <li>Auxiliary power</li> <li>Electric utility</li> <li>Distributed generation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>High efficiency</li> <li>Fuel flexibility</li> <li>Can use a variety of catalysts</li> <li>Solid electrolyte</li> <li>Suitable for CHP &amp; CHHP</li> <li>Hybrid/GT cycle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>High temperature corrosion and breakdown of cell components</li> <li>High temperature operation requires long start up time and limits</li> </ul>

TABLE 1 – Les différents types de piles à combustibles [50]

Alors que le principe de la pile à combustible ne fut découvert qu'en 1838 par le scientifique allemand Christian Friedrich Schönbein et la première démonstration de celle-ci date de l'année suivante avec Sir William Robert Grove, la première application utilisant l'hydrogène en temps que carburant date elle de 1807. Les premières réussites en matière d'utilisation des piles à combustible datent des années 1930. Depuis on a pu les voir comme source d'énergie dans les missions Apollo de la NASA, pour des automobiles ou plus récemment dans certains sous-marins ou tracteurs.

Les domaines d'application des PEMFC sont de plus en plus variés [279]. On distingue les applications mobiles incluant les transports, l'aérospatial, les appareils électroniques, des applications stationnaires comprenant la micro-cogénération ( $\mu$ -CHP) ou encore l'alimentation d'antennes relais. En ce qui concerne les transports, tous types de moyen sont concernés : voitures, bus, deux roues, avions, bateaux ou encore sous-marins.

Dans de nombreux cas, la pile est couplée avec d'autres systèmes énergétiques, comme des batteries ou des super-condensateurs. De nombreux prototypes de bus et de voitures sont déjà en circulation et de plus en plus de stations de ravitaillement en hydrogène voient le jour [184].

De son côté la micro-cogénération consiste à produire en simultanément deux énergies : de l'électricité et de la chaleur. De cette manière, une unité de  $\mu$ -CHP permet l'alimentation d'un bâtiment sans apport d'énergie extérieur.

## 1.2 Freins à la diffusion de la PEMFC

Les piles à combustible sont en développement depuis les 50 dernières années et pourtant restent relativement absentes sur les marchés à grande échelle [247]. Bien que certains pays tels que le Japon, l'Allemagne, les Etats-Unis ou la Corée du Sud ont largement investi dans ce type de technologie, celle-ci reste en retard dans bien des parties du monde.

On peut attribuer ce retard à trois aspects : (1) un aspect socio-économique, (2) un aspect technologique et (3) un dernier lié aux performances du système. Du point de vue socio-économique, le public accepte encore mal cette technologie qu'il connaît peu et utilise un hydrogène qui a laissé de mauvais souvenirs (explosions de dirigeables par exemple). Par ailleurs, les prix de production puis d'acquisition sont encore beaucoup trop élevés. A titre d'exemple, le système  $\mu$ -CHP le plus mature vendu au Japon coûte encore 25 000\$ le kW trois ans après son lancement [247]. Concernant les verrous technologiques, on peut citer la nécessité de produire de l'hydrogène pur et stable, ou encore le stockage du réactif ainsi produit.

Enfin, le frein au développement qui nous intéresse ici porte sur la performance du système tant en termes de rendement que de durée de vie. Le rendement actuel est situé autour de 25-30% et devrait pouvoir atteindre 35-40% (pour mémoire : dans une voiture, rendement maximal du moteur au gasoil (diesel) = 45%, moteur essence = 35%). La durée de vie, quant à elle, est actuellement de 2000 à 3000 heures alors que 8000 heures sont nécessaires pour les applications mobiles et 100 000 pour les applications stationnaires. Dans cette thèse, nous nous attachons à proposer des solutions pour contribuer à étendre la durée de vie. La prévention de défaillances conduisant à un arrêt de la production d'énergie peut s'effectuer grâce à plusieurs axes de recherches : travail sur le design, amélioration des matériaux, gestion intelligente de la santé du système et/ou de l'énergie produite, etc. La gestion intelligente de la santé du système peut être réalisée grâce au Prognostics and Health Management (PHM). En effet, cette discipline permet de prendre des décisions au bon moment sur l'utilisation du système, d'en optimiser l'utilisation, d'anticiper et éviter les défaillances. Cette anticipation est rendue possible par l'élément

clé du PHM, le pronostic.

Avant de rentrer plus avant dans les détails du PHM et du pronostic, commençons par présenter le système sur lequel nous souhaitons le mettre en œuvre : la PEMFC.

## 2 Description et fonctionnement d'une PEMFC

### 2.1 Qu'est-ce qu'une pile à combustible ?

La pile à combustible est un système électrochimique convertissant de l'énergie chimique en énergie électrique par le biais d'une réaction d'oxydo-réduction. De cette réaction émane aussi de la chaleur. Le cœur d'une pile à combustible, aussi appelé stack, est un assemblage de cellules élémentaires associées en série. Chacune de ces cellules est constituée de plusieurs composants (Figure 1) [139] :

- 2 joints d'étanchéité (sealing gasket),
- 2 électrodes : anode et cathode, auxquelles sont accolées des couches de diffusion gazeuses (GDL),
- 1 électrolyte : la membrane,
- 2 connecteurs bipolaires (bipolar plates).

Le fonctionnement de la pile et le rôle de ses composants sont maintenant décrits de manière un peu plus détaillée.

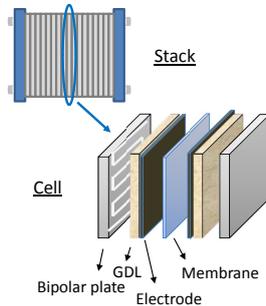


FIGURE 1 – Composition d'un stack

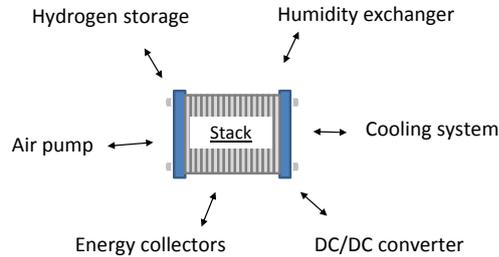


FIGURE 2 – Systèmes auxiliaires

Bien que les réactions aux électrodes se passent en simultanément, pour faciliter l'explication on part du phénomène se passant à l'anode pour aller vers la cathode. Le fonctionnement du cœur de pile est le suivant (Figure 3).

1. L'anode est nourrie en hydrogène.
2. Au contact du catalyseur la réaction d'oxydation se produit :



L'hydrogène se dissocie pour donner 2 protons ( $H^+$ ) et 2 électrons ( $e^-$ ). Les électrons partent vers un circuit externe grâce aux plaques bipolaires pour fournir de l'électricité. Les protons traversent la membrane.

3. Les électrons sont réinjectés au niveau de la cathode. Les protons ayant traversé la membrane arrivent également dans le compartiment cathodique.
4. Au niveau de la cathode, l'oxygène contenu dans l'air interagit avec les électrons et les protons pour former de l'eau :



Les gaz qui n'ont pas réagi, ainsi que l'eau sont évacués hors de la pile.

La réaction globale obtenue au niveau du stack s'écrit donc :

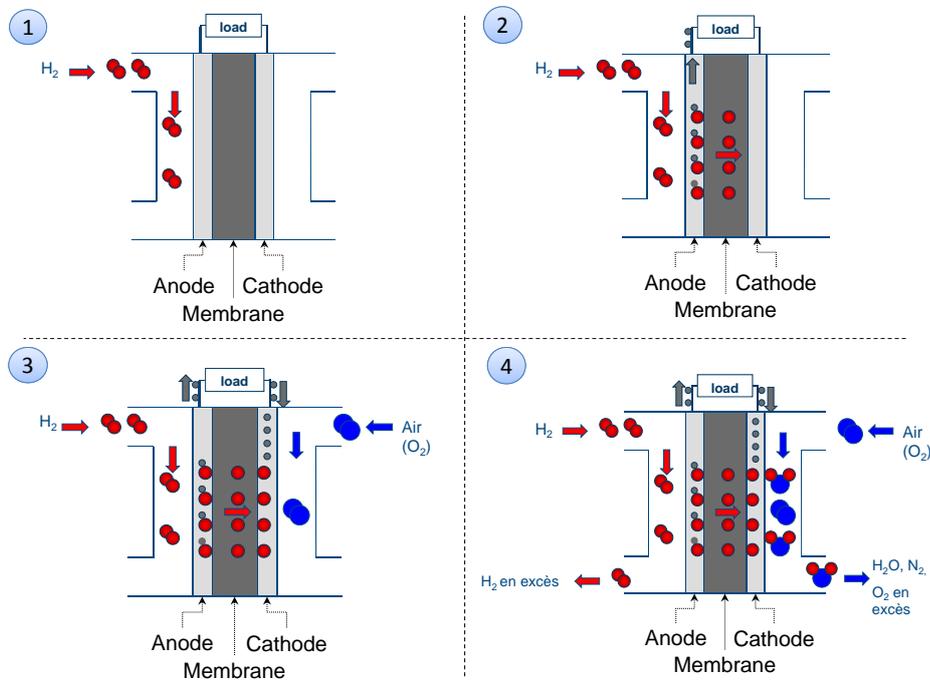
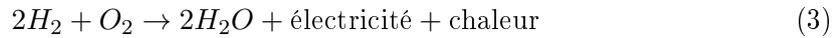


FIGURE 3 – Fonctionnement d'une pile à combustible

Le stack est un convertisseur d'énergie. Il ne peut pas fonctionner tout seul mais nécessite des auxiliaires pour l'approvisionner en réactifs, contrôler les conditions opératoires ou encore collecter l'électricité produite. L'étude du système complet [stack + auxiliaires] peut vite s'avérer très complexe à cause du nombre d'éléments et de leurs défaillances respectives à considérer (Figure 2). Par conséquent, dans le cadre de cette thèse, nous introduisons l'hypothèse d'étude suivante.

**Hypothèse 1.1** L'étude est limitée au stack et ses sous-composants.

Pour que cette hypothèse puisse être valide, il faut être capable de négliger l'impact que peuvent avoir les auxiliaires sur le comportement du stack. On introduit alors une nouvelle hypothèse.

**Hypothèse 1.2** Les auxiliaires ne rencontrent jamais de défaillance et permettent d'assurer des conditions nominales au stack en toutes circonstances.

Si l'on précise ces propos, cela signifie que le stack reçoit toujours la quantité de réactifs nécessaire à son fonctionnement. Les températures, pressions et humidités relatives opérationnelles sont maintenues à leur valeurs nominales quelle que soit la consigne imposée au stack. Ainsi un changement de comportement du stack n'est dû qu'à des phénomènes qui lui sont propres et non à des interactions avec l'extérieur.

Il est important de définir les entrée et sortie du stack qui seront utilisées pour le pronostic. Nous considérons dans cette thèse que l'entrée du système est un courant  $I$  et la sortie une tension  $V$  (Figure 4). Le profil dessiné par le courant est appelé "profil de mission" ou "charge imposée".

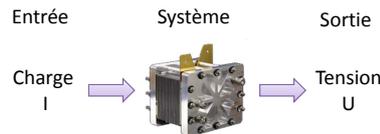


FIGURE 4 – Entrée et sortie du stack choisies pour le pronostic

## 2.2 Composants et fonctions

Intéressons nous maintenant plus précisément au rôle de chacun des composants du stack. Une bonne compréhension de la nature et des fonctions de chacun d'entre eux s'avérera nécessaire lorsque nous étudierons en détail les phénomènes de dégradations se produisant dans le stack (Partie III).

### 2.2.1 Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires constituent l'ossature du stack. Elles isolent les cellules individuelles, conduisent le courant entre les cellules, facilitent la gestion de l'eau et de la température (en l'absence de plaques de refroidissement) et fournissent des canaux pour l'alimentation en gaz réactifs comme pour l'évacuation des produits.

Les caractéristiques idéales du matériau pour ces plaques sont, entre autres, une conductivité électrique élevée, une forte résistance à la corrosion, une grande force mécanique, de faibles résistances de contact et thermique, une faible perméabilité aux gaz réactifs ou encore pas de friabilité [255, 283].

Pour remplir ces besoins, différents types de plaques peuvent être utilisés (métal, composite, graphite) [95] et de nombreuses recherches de compromis entre résistance à la corrosion et valeur de la résistance de contact ont été menées [5]. Plus que les matériaux, le design des plaques bipolaires est crucial pour qu'elles puissent assurer leurs fonctions. Les différents designs sont discutés dans [157], la forme ne semble cependant pas jouer sur la dégradation.

### 2.2.2 Les couches de diffusion gazeuses

La couche de diffusion gazeuse (GDL), avec sa nature poreuse, joue un rôle essentiel pour assister les réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène dans les couches catalytiques. Elle permet aux réactifs de se diffuser des canaux d'arrivée jusqu'aux sites actifs électro-catalytiques. La GDL facilite aussi la gestion de l'eau dans la couche catalytique et dans la membrane en permettant à la vapeur d'eau couplée aux réactifs de se diffuser, assurant ainsi une humidité suffisante dans la membrane. Elle aide dans un même temps à évacuer l'eau liquide produite du côté de la cathode hors de la pile et empêche ainsi les noyages qui bloqueraient les sites actifs. Les GDL sont connectées électriquement à l'encre catalytique et offre une structure de support pour les couches de catalyseur. De plus, elles sont conductrices électriquement pour assurer le transfert d'électrons entre la couche catalytique et les plaques bipolaires. On trouve principalement deux grandes familles de GDLs : les papiers carbonés (GDL non-tissées) et les tissus carbonés (GDL tissées) [59].

Les GDL poreuses sont typiquement constituées d'une couche microporeuse (MPL) et d'un support de diffusion des gaz (GDB). La MPL avec les bonnes structure de pores et hydrophobicité est bénéfique pour la réduction de la résistance de contact et l'évacuation de l'eau de la couche catalytique. La GDB est aussi traitée avec du PTFE hydrophobe pour permettre un transport efficace de l'eau liquide et des gaz réactifs. Le caractère hydrophobe est très important dans la gestion de la contenance en eau. La distribution des régions hydrophiles et hydrophobes joue un rôle majeur dans l'efficacité des transports d'eau et de gaz [298].

Dans les PEMFC, les GDL sont utilisées sous de fortes contraintes de compression ( $> 100$  psi), les matériaux des GDL doivent répondre à différents critères concernant les déformations électriques et plastiques, les propriétés électriques compressées, la perméabilité de l'air sous compression. Les réactifs passent par la GDL à la fois par diffusion et par convection et ces flux dépendent de la géométrie, des paramètres du matériau et du design de canaux.

### 2.2.3 Les électrodes

Les électrodes sont composées de deux couches : une couche catalytique et un support à base de carbone pour ce catalyseur. Une couche catalytique conventionnelle est composée de nanoparticules de platine (Pt) supportées par une surface de noir de carbone en contact étroit avec une quantité contrôlée de ionomère. Le support de carbone permet aux nanoparticules d'avoir une forte dispersion (2-3 nm) et de fournir une structure poreuse

électroniquement conductrice. Cette structure joue un rôle crucial dans le transport des réactifs et des électrons jusqu'aux nanoparticules comme dans l'évacuation des gaz inertes et de l'eau. Le ionomère, qui en principe couvre la surface entière de support, maintient des domaines discrets hydrophiles et hydrophobes pour les réactifs et les accès protonique aux sites actifs pour les nanoparticules de Pt [128].

#### 2.2.4 La membrane

Les membranes utilisées dans les PEMFCs sont des ionomères, c'est à dire des polymères modifiés pour inclure des ions, habituellement des groupes sulfoniques. Les portions ioniques hydrophiles sont la clé pour permettre le transport des protons à travers la membrane. Plusieurs types de membranes ont été testés par le passé (acide sulfonique phénol-formaldehyde, base de polystyrène partiellement sulfonaté, "D" membranes, etc.) mais la plus utilisée à présent est la membrane en acides perfluorosulfonique (abrégé PFSA dans la littérature) plus communément connue sous le nom de Nafion. Sa structure procure au Nafion une stabilité dans des conditions propices aux réactions d'oxydo-réduction [41]. Son épaisseur ne dépasse en général pas 25 microns [76]. Quand la membrane absorbe l'eau, les domaines ioniques du Nafion gonflent et forment des canaux conducteurs de protons au dessus d'un seuil critique d'eau. La conductivité protonique augmente avec la teneur en eau de la membrane jusqu'à un certain point.

La membrane possède plusieurs rôles importants au sein de la cellule. D'abord, les groupes de polymère sulfonique rendent possible le transport de protons. Ces groupes consistent en des domaines hydrophiles et hydrophobes qui permettent le transport de protons de l'anode à la cathode. Ensuite, elle sert de séparation entre le carburant et l'oxydant. De plus, elle doit être capable de résister à des conditions difficiles dont l'activité des catalyseurs, des fluctuations de température voire des températures élevées ou encore des attaques de radicaux réactifs. Par conséquent, le polymère idéal pour constituer la membrane doit avoir une excellente conductivité protonique, une stabilité chimique et thermique, de la résistance mécanique, de la flexibilité, une faible perméabilité aux gaz, une faible teneur en eau, un faible coût et une grande disponibilité.

Plusieurs revues des différents types de membranes sont disponibles, notamment [41, 203]. Elles permettent de se rendre compte du grand nombre de membranes existant, chacune avec des propriétés et des dégradations qui lui sont propres. D'après [41], c'est généralement la durée de vie de la membrane qui détermine la durée de vie de la pile. Il faut donc être capable de connaître les processus de dégradations impliqués dans ses pertes de performance et de les suivre. Cependant une difficulté se pose : différentes membranes (composition, propriétés, etc.) signifie différents comportements. Même si les mécanismes de base peuvent être les mêmes, les conséquences sont différentes. Ce point est important à prendre en compte lors de l'étude détaillée des dégradations.

#### 2.2.5 Les joints d'étanchéité

L'assemblage entre la membrane et les électrodes (aussi abrégé AME) n'est pas seulement une structure de type "sandwich", elle inclut des éléments jointifs qui empêchent

le carburant de l'anode et l'oxydant de la cathode de se mélanger, mais également de fuir vers l'extérieur de la pile. L'AME, les plaques bipolaires et les joints d'étanchéités doivent être parfaitement alignés pour maintenir une force de serrage appropriée entre les différents composants ce qui minimise la résistance de contact mais empêche aussi les GDL d'être sur-comprimées. Les structures de serrage peuvent être divisées en plusieurs catégories qui sont revues et analysées dans [90].

### 2.2.6 Pour conclure sur le système PEMFC

On pourrait détailler davantage le rôle de chaque composant ou les réactions chimiques qui s'y produisent. On pourrait aussi s'intéresser aux évolutions de distributions de gaz, d'eau, de pressions ou de températures dans le stack. En effet, le fonctionnement de celui-ci est riche en phénomènes chimiques, électrochimiques, mécaniques ou encore thermiques. Cependant, malgré l'intérêt que présentent ces éléments, il n'est pas nécessaire d'en avoir connaissance pour comprendre les approches développées dans ce manuscrit. Nous invitons le lecteur à se référer aux travaux [6, 86, 99, 139, 170, 181, 216, 219, 227, 235, 273, 295, 296, 306] pour de plus amples informations sur ces sujets.

Introduisons maintenant le PHM et son élément clé, le pronostic, que nous développons par la suite pour la PEMFC.

## 3 Des données aux décisions : le PHM

### 3.1 Architecture CBM et PHM

La demande grandissante en fiabilité, disponibilité et sécurité est un facteur déterminant pour assurer l'expansion et la dissémination de tout nouveau système industriel. La maintenance a été introduite comme un moyen pour atteindre ces exigences au cours de la vie du système. Les stratégies de maintenance ont progressé de la maintenance corrective à la maintenance préventive puis ensuite à la maintenance conditionnelle (Condition-Based Maintenance, CBM).

De nombreux travaux sont apparus pour définir le périmètre de la CBM [26, 72, 143, 211]. Ils diffèrent sur la forme des architectures logicielles à mettre en œuvre (locale, distribuée, par modules, etc). Le standard fédérateur est la OSA/CBM (Open System Architecture for Condition-Based Maintenance) proposé par le groupe MIMOSA [175] qui a par la suite fait l'objet d'une normalisation [111]. La structure proposée est définie dans l'optique d'une implémentation informatique d'une maintenance intelligente. Elle est composée de 7 couches fonctionnelles :

1. *Acquisition de données.* Ce module fournit au système des données numériques issues de capteurs ou de transducteurs (acquisition, sauvegarde et sécurisation).
2. *Traitement de données.* Les signaux issus des capteurs sont traités afin d'extraire des descripteurs représentant l'évolution de l'état du système au cours du temps.

3. *Détection d'état.* Le module de détection compare les données en ligne (descripteurs extraits) avec certaines valeurs attendues ou connues ; il doit également être capable de générer des alertes en fonction de seuils préalablement fixés.
4. *Diagnostic.* Sur la base de l'état détecté, ce module détermine si le système ou composant surveillé est dégradé ou non, et suggère les causes probables de défaillance.
5. *Pronostic.* Ce module s'appuie sur les données issues des modules précédents afin de prédire l'état futur du système ou du composant surveillé, et de donner une estimation de la durée de fonctionnement avant défaillance (Remaining Useful Life - RUL).
6. *Aide à la décision.* Sa fonction principale est de recommander des actions de commande / maintenance pour faire fonctionner le système jusqu'à l'accomplissement de sa mission. Cette phase est notamment basée sur les estimations de RUL.
7. *Présentation.* Ce module reçoit les informations de tous les modules précédents. Il peut être construit sous forme d'une IHM (Interface Homme-Machine).

Cette décomposition est également retenue pour décrire le PHM (Figure 5), bien que celui-ci n'a toujours pas fait l'objet d'une définition normalisée. Selon le CALCE Center, l'un des groupes de recherche les plus actifs dans le domaine, le PHM est "*the means to predict and protect the integrity of equipment and complex systems, and avoid unanticipated operational problems leading to mission performance deficiencies, degradation, and adverse effects to mission safety*". Le cadre applicatif du PHM ne se limite donc pas à la maintenance industrielle, mais les processus élémentaires auxquels il fait appel sont les mêmes que ceux de la décomposition OSA/CBM. La principale différence réside dans la nature des décisions à prendre : le PHM se veut plus général et pouvant être appliqué à tout type d'activité.

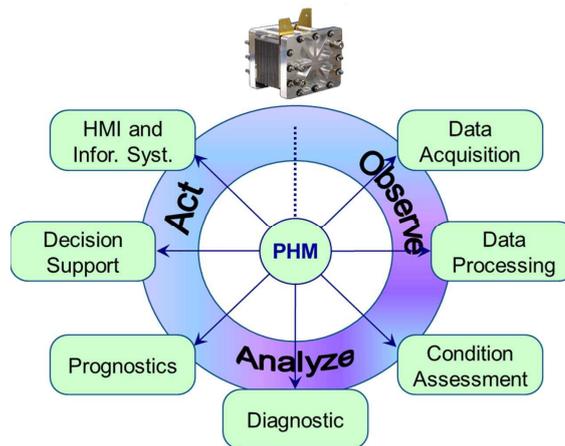


FIGURE 5 – Couches fonctionnelles du PHM

### 3.2 Liens entre les modules de PHM

Les modules de PHM s'organisent de manière complémentaire pour permettre de maintenir un système en condition opérationnelle. De manière générale, on commence par observer le système par le biais de capteurs. Les choix des capteurs et des grandeurs à mesurer sont fondamentaux car l'aptitude à estimer l'état de santé du système dépend de la nature des données recueillies. Si on récolte de mauvaises informations, lors du traitement des données, il est difficile de construire des indicateurs d'état de santé utiles pour suivre ou anticiper des défaillances.

Supposons que l'acquisition et le traitement des données fournissent des indicateurs de santé pertinents. Ces indicateurs permettent de détecter l'état actuel du système. Cette détection peut conduire soit à du diagnostic pour comprendre une défaillance qui s'est déjà manifestée, soit à du pronostic pour tenter d'en anticiper l'apparition. Le positionnement relatif des processus de "détection", "diagnostic" et "pronostic" est schématisé sur la Figure 6a. D'un point de vue phénoménologie, leur complémentarité peut être expliquée comme suit [81] (Figure 6b) :

- la détection vise à identifier le mode de fonctionnement du système, son état,
- lorsqu'une défaillance est apparue, le diagnostic permet d'isoler et d'identifier le composant qui a cessé de fonctionner (des effets vers les causes),
- le pronostic vise la prédiction des états futurs du système (des causes vers les effets).

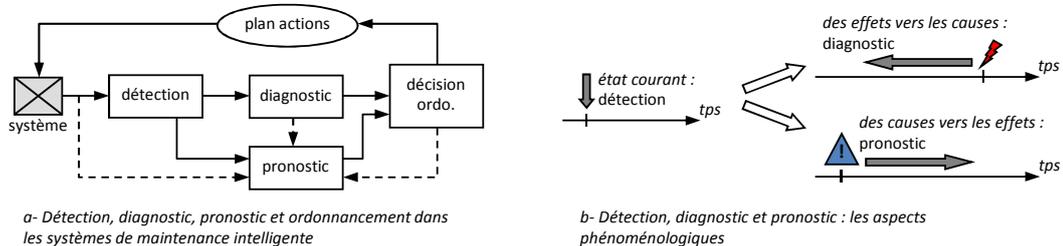


FIGURE 6 – Complémentarité des activités de détection, diagnostic et pronostic [81]

Connaissant maintenant les différents modules présents dans le PHM, regardons dans quelle mesure le PHM a déjà été appliqué aux PEMFC.

## 4 Le PHM des PEMFC

### 4.1 Une approche nouvelle

L'utilisation du PHM comme un outil d'aide au développement des PEMFC est très récente. Il y a encore deux ou trois ans, la littérature était encore vierge d'étude essayant d'appliquer une méthodologie de PHM à ce type de pile à combustible. En revanche, on trouve de nombreux travaux pouvant être ventilés sur les différentes couches du PHM.

Cependant, on ne voit pas de lien ou de logique entre ces travaux permettant de les utiliser dans une seule application ayant pour but la décision. Commençons, par classer la littérature existante pour dresser un état de l'art (non-exhaustif) du PHM des PEMFC. Seule une synthèse des points importants pour comprendre les verrous actuels et le positionnement de la thèse est proposée ici. Pour une revue de littérature plus détaillée, le lecteur est invité à se référer à l'état de l'art que nous avons proposé dans [118].

▷ **Précision de vocabulaire.** Les divergences de vocabulaire ne sont pas rares entre différents domaines de recherche. Les communautés "pile à combustible" et "PHM" ne font pas exception. Ainsi on peut rencontrer de nombreux travaux intitulés "diagnostic de PEMFC" dont le contenu est encore loin d'être du diagnostic pour une personne pratiquant le PHM. En effet, ces travaux font généralement référence à de la détection de l'état de santé. Rares sont ceux qui en plus de montrer que le stack est dans un état fautive, cherchent la/les cause(s) de cet état. De même, on peut rencontrer quelques travaux intitulés "estimation de la durée de vie de..." qui sont encore loin d'être du pronostic dans le sens où aucune durée de vie résiduelle n'est calculée et l'incertitude pas (ou peu) prise en compte. Il convient donc d'être prudent lorsqu'on souhaite traiter des travaux sur les PEMFC avec un regard PHM.

## 4.2 État de l'art et verrous

Le pronostic des PEMFC est volontairement omis dans cet état de l'art, une section lui est dédiée juste après.

▷ **Observer une PEMFC.** Recueillir des données sur une PEMFC peut s'avérer compliqué suivant les phénomènes à observer. La mise en œuvre des moyens d'observation nécessaire peut être coûteuse et les systèmes mis en place peuvent déranger le fonctionnement nominal de la pile.

Une grande quantité de techniques d'observation ont été développées, souvent des bancs d'essai faits-maison pour des observations très spécifiques. On retrouve en premier lieu des capteurs plus habituels tels que des capteurs de pression, des thermocouples, des débitmètres, des sondes à effet hall, etc. Ils permettent de mesurer des paramètres classiques comme les tensions cellulaires ou du stack, les courants en modes statiques et dynamiques [295] ou encore d'éventuelles chutes de pression [91]. La spectroscopie d'impédance électrochimique (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS) est également très présente. Elle permet de caractériser les processus complexes aux électrodes et aux interfaces en mesurant la réponse du système à l'application d'un signal AC de faible amplitude [140]. On peut en déduire certaines impédances du systèmes et construire des lieux de Nyquist pour de plus amples analyses.

Cependant la majorité des techniques employées ont vocation à étudier des comportements et des échelles spécifiques. Une partie d'entre elles est synthétisée dans la Table 2

et des descriptions sont disponibles dans les références [284, 285].

Means	References
EIS	[68, 98, 188]
Gas or liquid chromatography	[6, 173]
Neutron imaging	[195, 230]
Current interrupt	[42, 114, 278]
Cyclic voltammetry	[177, 278]
Linear sweep voltammetry	[110, 177, 278]
High frequency resistance	[42, 229]
AC resistance	[42]
MEMS sensors	[145, 250]
Transparent cells	[73, 164, 263]
Segmented cells	[75, 88, 294]
Measurements of exit air humidity	[67]
Power compensated differential scanning calorimetry	[170]
Infrared imagery	[182, 170, 273]
Acoustic emission	[147]
Chronoamperometry	[74, 177, 216, 290]
Chronopotentiometry	[216]
Cathode discharge	[249]
Micro-sensors for CO detection	[207, 217]
Chronocoulometry	[297]
X-ray diffraction	[177]
X-ray absorption fine structure spectroscopy	[280]
Atomic absorption spectroscopy	[177]
Mass spectroscopy	[158, 186]
Transmission electron microscopy	[290]
Magnetic resonance imaging	[262]
Scanning electron microscope and/or Transmission electron microscope	[124, 161, 297]

TABLE 2 – Observer les PEMFCs

Ces techniques ont majoritairement deux gros défauts. Le premier est de n'être utilisables que dans le contexte d'un laboratoire de recherche, à une ou deux exceptions près ; l'encombrement, la transportabilité, le coût ou encore la fiabilité sont des facteurs prohibitifs pour la plupart des moyens listés ci-dessus. Le second défaut vient de l'aspect intrusif de certaines méthodes ; collecter des mesures introduit des perturbations dans le comportement nominal du stack et peut contribuer à le dégrader de façon anormale. EIS et voltammétries cycliques sont des techniques regroupant ces défauts, mais pourtant très utilisées. On peut en tirer une conclusion d'importance pour la mise en œuvre future du pronostic.

**Conclusion 2.1** Le pronostic doit utiliser, dans la mesure du possible, des grandeurs accessibles dans tous les cas d'utilisation industriels du stack.

Cette contrainte a son importance si on souhaite développer une approche de pronostic, et plus généralement de PHM, viable dans un système industriel réel. Nous verrons dans la section 1.2 du Chapitre 2 que le choix de grandeurs à utiliser pour le pronostic est de toute façon fortement limité par l'instrumentation et les protocoles expérimentaux.

▷ **Traiter des données de PEMFC.** La grande diversité des moyens d'acquisition, et par conséquent des types de données, impose l'utilisation d'un panel important de traitement de signaux, d'images, etc. On s'en tiendra ici à une vision très générale.

On peut distinguer essentiellement quatre catégories dans le traitement des données : (1) le traitement du signal, (2) l'extraction de descripteurs, (3) le traitement statistique et (4) l'ajustement de données à un modèle. L'utilisation d'une technique de traitement des données n'est pas une nécessité dans toutes les applications liées à la PEMFC. Nous verrons dans la partie II que pour le pronostic, par exemple, on peut, dans certains cas, se permettre de travailler avec des données brutes.

▷ **Définir l'état de santé d'une PEMFC.** La définition de l'état de santé de la PEMFC à un instant  $t$  dépend fortement des phénomènes considérés et de leurs constantes de temps. Ces constantes de temps ainsi que les processus associés sont présentés en Figure 7. Par exemple, si on travaille à l'échelle de la minute, donner l'état de santé du stack peut être de définir si l'humidification de la membrane est suffisante ou si on fait face à un assèchement de cette dernière. De nombreux travaux portent sur ce sujet dont [295] ; dans ce travail, la détection de l'état de santé est réalisée à partir de réseaux de neurones. D'autres approches utilisent des méthodes basées sur des résidus [68, 98, 173, 263] ou encore de la logique floue [67].

Quelle que soit l'approche, il est important de définir l'état de santé en fonction des objectifs du travail. Ici, notre but est de réaliser du pronostic. On souhaite donc prédire des phénomènes se produisant au bout de plusieurs dizaines ou centaines d'heures. On définit donc l'état de santé par rapport à des phénomènes de constantes de temps en heures, autrement dit par rapport aux phénomènes de dégradation.

<p><b>Hypothèse 2.1</b> Les phénomènes à échelles de temps inférieures à l'heure ne sont pas considérées pour le pronostic.</p>
---

<p><b>Conclusion 2.2</b> L'état de santé du stack est défini, pour toute la suite, par rapport à son niveau de dégradation.</p>
---

▷ **Diagnostic d'une PEMFC.** Souvent confondu avec la détection dans la communauté PEMFC, le diagnostic a néanmoins fait l'objet de quelques travaux. Des revues intéressantes des méthodes de diagnostic appliquées au PEMFC sont proposées dans [205, 305]. La première référence synthétise les méthodes à base de modèles (identification, observateurs, espaces de parités, etc.) tandis que la seconde s'intéresse à celles orientées données telles que celles à base de réseaux bayésiens. Comme pour la détection de l'état de santé, la plupart des travaux se focalisent sur des fautes à constantes de

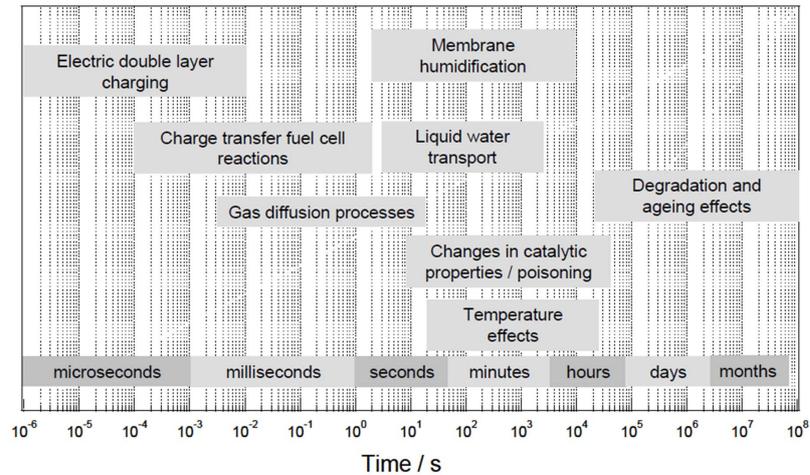


FIGURE 7 – Phénomènes et constantes de temps dans la PEMFC [271]

temps courtes comme le noyage d’une cellule, l’assèchement de la membrane ou encore l’empoisonnement au  $CO$ . Le diagnostic sur des phénomènes de dégradation avec de grande constante de temps reste encore à développer. Sans cela, il sera difficile d’exploiter et d’inclure des résultats de diagnostic dans un bouclage avec du pronostic.

▷ **Décision - agir sur une PEMFC.** Les niveaux de décision sur une PEMFC peuvent s’étaler sur une échelle de temps allant de la seconde au mois (Figure 8). Dans le contexte du PHM, les niveaux d’ordre supérieur ou égal à quelques minutes peuvent être considérés. Ces niveaux sont en lien direct avec les constantes de temps des dégradations. Sans travaux de référence, et qui plus est, validés dans les domaines du diagnostic et du pronostic, les approches dédiées à la décision se développent difficilement. Une approche de décision sur la gestion de l’engagement de plusieurs stacks pour la réalisation d’une mission est développée dans [96]. Ce travail suppose connu des résultats de pronostic. On constate que pour avoir des travaux cohérents, le bouclage entre la décision et le pronostic est inévitable ; la modification du profil de mission dépend du pronostic et le pronostic dépend de l’évolution du profil de mission. Ce bouclage ne pouvant être réalisé aux balbutiements des approches de pronostic de PEMFC, nous introduisons l’hypothèse suivante.

**Hypothèse 2.2** Le pronostic ne dépend d’aucune boucle de décision, en conséquence, le profil de mission est supposé connu pour le futur.

Le pronostic n’a pas encore été considéré. La section suivante s’attache à définir précisément ce module du PHM et montre la nouveauté de la problématique vis à vis des PEMFC.

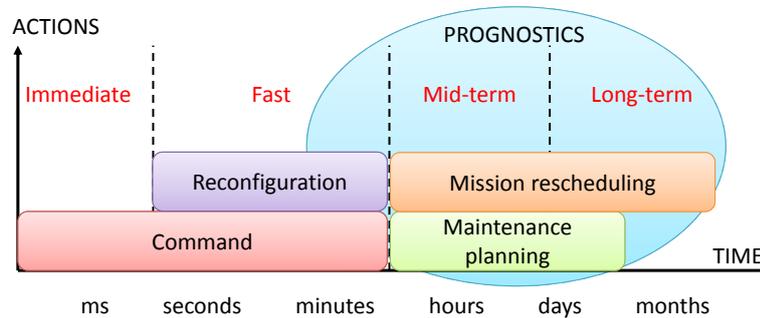


FIGURE 8 – Niveaux de décisions et lien avec le pronostic [269]

## 5 Le pronostic des PEMFC - un nouvel axe de recherche

### 5.1 Pronostic - définitions et taxonomie des approches

Les définition et taxonomie des approches choisies dans cette thèse ont d'abord été proposées dans [80].

#### 5.1.1 Définition

Il existe de nombreuses définitions du pronostic dans la littérature [62, 93, 97, 115, 143, 166, 241, 266, 286, 310]. Cependant, celle que nous retenons ici est celle définie par la Norme ISO 13381 :

Le pronostic vise à "estimer la durée de fonctionnement avant défaillance d'un système et le risque d'existence ou d'apparition ultérieure d'un ou de plusieurs modes de défaillance" [112].

Un trait marquant peut être souligné. Le concept même de défaillance<sup>1</sup> implique que le pronostic doit être associé à un degré d'acceptabilité (un système doit exécuter une fonction exigée). Le pronostic devrait donc être basé sur les critères d'évaluation, dont les limites dépendent du système surveillé et d'objectifs de performance. Formulé autrement, le pronostic implique, non seulement, d'être à même de projeter dans le temps le comportement d'un système, mais également, de savoir en identifier l'état à tout instant compte tenu des critères de mission choisis. Par suite, il n'existe pas un ensemble de métriques d'évaluation appropriées à toutes applications de pronostic [190, 228, 231, 232, 233, 266]. Deux classes de mesures peuvent cependant être distinguées.

▷ **Les mesures de pronostic.** L'objectif principal du pronostic est de fournir l'information permettant de prendre de bonnes décisions. Ainsi, un premier ensemble de métriques

1. EN 13306. *Défaillance* : cessation de l'aptitude d'un bien à accomplir une fonction requise [61].

est celui qui permet de quantifier les risques encourus par le système surveillé. Ce type de métriques correspond aux mesures de pronostic dont la principale est le temps résiduel avant défaillance (Time To Failure - TTF ou **Remaining Useful Life - RUL**). Une mesure de **confiance** doit également être construite afin d'indiquer le degré de certitude du RUL. A titre illustratif, considérons la partie gauche de la Figure 9 sur laquelle, par souci de simplicité, la dégradation est considérée comme une grandeur à une dimension. Le RUL peut être défini comme le temps entre l'instant courant  $t_c$  (après détection de la dégradation ;  $t_D$ ), et l'instant où la dégradation atteindra le seuil de défaillance ( $t_f$ ) :

$$RUL = t_f - t_c \quad (4)$$

▷ **Les mesures de performance du système de pronostic.** Il est également nécessaire de pouvoir juger de la qualité du pronostic afin de décider d'actions adéquates. Dans ce sens, plusieurs indicateurs peuvent être construits : les mesures de performance du système de pronostic. Les principales mesures mises en avant dans la littérature sont "Timeliness", "Precision" et "Accuracy". Ces métriques ne peuvent être détaillées ici mais une explicitation claire pourra être trouvée dans [77, 266]. Dans tous les cas, il s'agit de mesures de distance entre une ensemble d'estimations du RUL, et de valeurs exactes du RUL (cf. partie droite de la Figure 9).

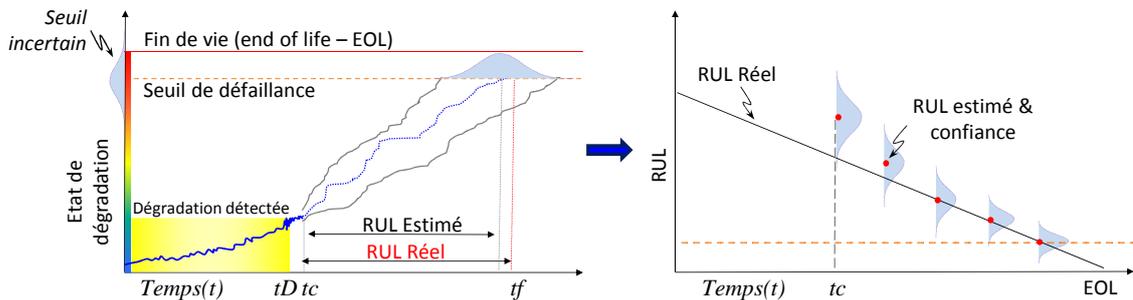


FIGURE 9 – Illustration du processus de pronostic

Retenons à ce stade que le processus de pronostic est certes globalement stabilisé mais par essence incertain. Il pose en outre des problèmes d'évaluation (comment le qualifier / quantifier ?).

▷ **L'incertitude dans le pronostic.** La notion d'incertitude est centrale dans le pronostic. Elle détermine le degré de confiance que l'on peut accorder aux prédictions. Ceci est matérialisé par les distributions sur partie droite de la Figure 9. Cette incertitude a des sources multiples :

- le système qui est intrinsèquement imparfait et interagit avec un environnement évolutif,
- l'utilisation de ce système : profils de mission, opérations de maintenance, etc.,
- les capteurs qui sont affectés par du bruit,

- la modélisation par ses hypothèses et limites d’applicabilité,
- les données qui peuvent être en quantité insuffisante,
- la mauvaise connaissance de la dégradation du système...

Toutes ces sources d’incertitudes se combinent et peuvent se propager tout au long du processus de pronostic. Il est donc important de bien les identifier pour permettre de meilleures quantification et gestion de la confiance dans les prédictions.

▷ **Appliquer le pronostic.** Dans toutes les approches de pronostic, on retrouve le même principe de fonctionnement. Celui-ci est découpé en deux phase : l’apprentissage et la prédiction. L’apprentissage utilise toutes les informations à disposition pour apprendre le comportement du système. On définit couramment la durée d’apprentissage par la longueur des données utilisées. Par exemple, lorsque nous parlons d’un apprentissage de 500 heures, cela sous-entend “un apprentissage utilisant les 500 premières heures des données disponibles”. Si on se rapporte à la Figure 9 (partie gauche), l’apprentissage est matérialisé par le cadre autour du signal de dégradation jusqu’à la data  $tc$ . La phase de prédiction intervient dès la fin de l’apprentissage par la prédiction du comportement futur.

### 5.1.2 Taxonomie des approches de pronostic

De nombreux outils et méthodes de pronostic de défaillance ont été proposés durant la dernière décennie, et la littérature est riche de papiers dont le propos est (en partie) de dresser une classification des approches de pronostic [57, 79, 94, 115, 129, 143, 146, 200, 204, 239, 241, 261, 266, 268, 308, 310]. Il apparait que les méthodes de pronostic diffèrent généralement par le type d’application considérée, alors que les outils mis en œuvre dépendent principalement de la nature des données et connaissances disponibles. Aussi, ces méthodes et outils peuvent être regroupés dans un nombre limité d’approches. La classification suivante tend à faire consensus au sein de la communauté PHM :

- pronostic basé sur un modèle physique,
- pronostic guidé par les données,
- pronostic hybride.

▷ **Pronostic basé sur un modèle physique.** Les méthodes basées sur un modèle physique requièrent la construction d’un modèle dynamique représentant le comportement du système, et intégrant le phénomène de dégradation (principalement des modèles de fatigue, d’usure ou de corrosion) dont l’évolution est modélisée par une loi déterministe ou un processus stochastique [38, 63, 84, 103, 123, 148, 166, 201, 202, 206, 212, 264, 276]. Ces méthodes offrent généralement des résultats plus précis que ceux des deux approches restantes. Cependant, leur inconvénient majeur réside dans le fait que, pour des systèmes réels, il est difficile, voire impossible, d’obtenir le modèle dynamique sous forme analytique intégrant le phénomène de dégradation. Par ailleurs, un modèle construit pour une application donnée est très difficilement transposable à un autre système physique, même

de même nature. Leur cadre applicatif en est ainsi restreint.

▷ **Pronostic guidé par les données.** Ces approches reposent sur l'exploitation de données de surveillance, lesquelles sont traitées afin d'extraire des caractéristiques reflétant le comportement du système et sa dégradation. Ces grandeurs sont ensuite utilisées pour apprendre des modèles de prédiction des états actuel et futur du système, et ainsi donner une estimation du RUL. C'est très certainement la catégorie d'approches la plus développée, avec notamment des travaux basés sur l'exploitation des réseaux de neurones, neuro-fous et variantes [37, 56, 60, 82, 108, 167, 215, 275, 277], des méthodes probabilistes (réseaux Bayésiens, modèles de Markov et leurs dérivées) [16, 27, 53, 172, 179, 236, 260, 261], des modèles stochastiques [15, 141, 142, 165], des modèles d'états et de filtrage (Kalman, filtre particulaires) [4, 14, 234, 241], des outils de régression [17, 125, 185, 309], ou encore des combinaisons de méthodes [11, 12, 14, 105, 116, 214].

Ces approches ne nécessitent pas de modèle analytique du comportement du système et de la dégradation, et sont donc relativement simples à mettre en œuvre. En revanche, elles perdent en précision à mesure que les modèles appris dévient du comportement réel du système. Elles constituent ainsi un compromis entre applicabilité et précision.

▷ **Pronostic hybride.** Une méthode de pronostic hybride est l'intégration d'un modèle physique de comportement et d'une approche orientée données. Deux classes de pronostic hybride sont généralement distinguées (Figure 10). Lorsque qu'un modèle physique (même empirique) peut être établi, une approche orientée données est utilisée afin d'estimer et de prédire les paramètres non observables du modèle. On parle alors de "series approaches" [10, 13, 45, 52, 64, 106, 119, 187, 190, 202, 206, 311]. Une approche dite "parallèle" (ou "fusion") consiste à combiner la sortie d'un modèle physique à celle d'un outil orienté données pour reconstruire la sortie d'ensemble. Dans de tels cas, l'outil orienté données est généralement utilisé pour estimer et prédire les phénomènes non expliqués et donc non modélisés [36, 89, 132, 168, 202, 256].

Les approches hybrides présentent de bonnes performances d'estimation et de prédiction. Elles permettent en outre une bonne modélisation des incertitudes. En revanche, elles peuvent être très coûteuses en ressources de calcul, et se voient limitées par la nécessité d'une modélisation physique des phénomènes de dégradation.

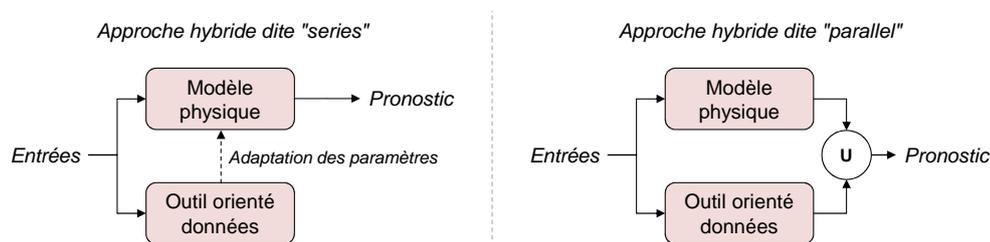


FIGURE 10 – Approches de pronostic hybride

La classification des approches de pronostic n'est pas une fin en soi, et les frontières entre classes d'outils ne sont bien évidemment pas hermétiques. A titre d'exemple, un réseau Bayésien peut être utilisé pour générer un modèle dynamique d'un système (approche basée sur un modèle). Pour cela il est possible d'utiliser un ensemble d'algorithmes permettant d'apprendre la structure et les paramètres du réseau (approche guidée par les données). Ce genre d'outil est ainsi parfois qualifié d'outil orienté données, ou d'outil à base de modèle...

Le but n'est pas ici de dire que la classification des approches de pronostic est fautive, mais davantage qu'elle doit être considérée avec précaution. Il apparaît qu'aucune approche de pronostic n'est universelle et que le choix d'une technique adéquate dépend de contraintes classiques limitant l'applicabilité des outils :

- possibilités de mesures et disponibilité de données historiques,
- disponibilité de modèles d'ingénierie ou de connaissance physique des phénomènes,
- dynamique et complexité des systèmes réels,
- variabilité des conditions de fonctionnement et/ou des sollicitations du système,
- contraintes d'implémentation (précision, temps de calcul, etc.), etc.

Regardons maintenant de plus près le cas de la PEMFC.

## 5.2 Pronostic et PEMFC : une problématique quasi vierge

### 5.2.1 Revue de la littérature

Le pronostic des PEMFC est une problématique complètement nouvelle, en particulier à l'échelle du stack.

Au début de cette thèse, seul un travail [302], publié l'année précédente, portant sur la prédiction de la décroissance de la surface active des électrodes était présent dans la littérature. Dans cet article, le pronostic est réalisé à partir d'une extension du filtre de Kalman (l'Unscented Kalman Filter - UKF). Les limites majeures de cette approche sont, d'une part, qu'elle ne s'intéresse qu'à un seul composant (l'électrode) et, d'autre part, que les expérimentations associées ne sont réalisées que sur une seule cellule.

Le pronostic au niveau du stack a ensuite commencé à se développer sous l'impulsion notamment de la fédération de recherche FCLAB [1]. Tout d'abord, avec certains travaux présentés dans ce manuscrit [118, 119]. Puis des approches tant orientées données [117, 176, 242] que basées sur des modèles [22, 144] sont apparues. D'autres approches orientées données ont également été proposées dans le cadre du IEEE PHM Data Challenge 2014 [218] pour la prédiction de l'état de santé à base de mesures d'impédance [126, 270] ainsi que pour l'estimation du RUL à partir de données de tension [101, 135]. Les caractéristiques de chacun des travaux sont décrites dans la Table 3. Tous n'ayant pas les mêmes objectifs d'estimation d'état et/ou de prédiction et n'utilisant pas les mêmes données, nous nous abstenons de toute comparaison.

TABLE 3 – Caractéristiques des travaux développés en pronostic des PEMFC

Référence	Année	Type d'approche	Grandeurs utilisées	Outil d'estimation d'état et/ou de pronostic
[119]	2013	orientée données	Tension stack (I constant)	Filtre particulière
[176]	2014	orientée données	Tension cellule moyenne (I constant)	Echo State Network
[242]	2014	orientée données	Tension stack (I constant)	Adaptive Neuro Fuzzy Inference Systems
[126]	2014	orientée données	Impédances	Circuit équivalent
[270]	2014	orientée données	Impédances	Régressions
[101]	2014	orientée données	Tension stack (I constant)	Regime switching vector autoregressive (RSVAR)
[135]	2014	orientée données	Tension stack (I constant)	Filtre particulière
[117]	2015	orientée données	Tension stack (I constant)	Summation-Wavelet Extreme Learning Machine
[22]	2015	orientée modèle	Tension stack (I variable)	Filtre de Kalman
[144]	2015	orientée modèle	Impédances et courbes de polarisation	Régressions

### 5.2.2 Questions ouvertes

La nouveauté de la problématique du pronostic de PEMFC laisse le champ libre à de nombreuses propositions d'approches. Cependant, cette nouveauté implique aussi une profonde réflexion sur la mise en œuvre et la formalisation de ce pronostic.

1. Existe-t-il des contraintes technologiques pour collecter des données pertinentes ?
2. Quel indicateur doit-on choisir pour suivre l'évolution du stack dans le temps ?
3. A quel moment de la vie du stack doit-on commencer à prédire ?
4. De quel horizon de prédiction a-t-on besoin ?
5. Quelle doit-être la précision des résultats ?
6. Peut-on se permettre d'avoir une incertitude élevée ?
7. Comment définit-on la fin de vie du stack ?
8. Quels facteurs peuvent influencer les prédictions ?

9. Approche orientée données ou modèle ?
10. A-t-on besoin d'une modélisation précise de la dégradation ?
11. Quelle est l'influence de la technologie et/ou de la taille du stack sur les estimations ?
12. etc.

On constate que les questions sont nombreuses. Nous tentons de discuter et, si possible, apporter des réponses à chacune d'entre elles tout au long de cette thèse. Le chapitre suivant s'attache à discuter les huit premières interrogations. Les problèmes du choix de l'approche de pronostic et de modélisation sont discutées dans la deuxième partie de la thèse.

## **6 Synthèse partielle**

Dans ce chapitre, nous avons montré que le PHM peut s'avérer être une solution prometteuse pour aider à allonger la durée de vie d'une PEMFC. Cet allongement de la durée de fonctionnement ne peut s'effectuer qu'avec la prise de bonnes décisions reposant sur une connaissance des états courants et futurs de la PEMFC. Pour disposer de cette connaissance, il est nécessaire de s'appuyer sur une approche de pronostic. Or, le pronostic des PEMFC reste encore peu développé mais devient une problématique émergente.

Dans le chapitre suivant, nous nous attachons dans un premier temps à formaliser de manière plus précise cette problématique du pronostic de PEMFC et à étudier les verrous qui en découlent. Ensuite, nous formalisons le cadre de travail, ainsi que les hypothèses qui délimitent la thèse.

## Chapitre 2

# Mettre en œuvre du pronostic de PEMFC

<b>1</b>	<b>Problématique et verrous</b>	<b>30</b>
1.1	Formalisation de la problématique	30
1.2	Contraintes technologiques	30
1.3	V1 - Modéliser la dégradation du système	33
1.4	V2 - Modéliser le seuil de défaillance	35
<b>2</b>	<b>Évaluer la performance</b>	<b>37</b>
2.1	Horizon de prédiction	37
2.2	Précision des résultats	38
2.3	Incertitude autorisée	39
2.4	Vitesse d'exécution	40
<b>3</b>	<b>Formalisation du cadre de travail</b>	<b>40</b>
3.1	Performance d'une PEMFC et facteurs d'influence	40
3.2	Nouvelles hypothèses	43
<b>4</b>	<b>Synthèse partielle</b>	<b>43</b>

## 1 Problématique et verrous

### 1.1 Formalisation de la problématique

Il s'agit maintenant de définir plus précisément ce qui se cache derrière "faire du pronostic de PEMFC". Nous formalisons la problématique de la manière suivante.

**Problématique.** Estimer l'état de santé et la durée de vie résiduelle (RUL) d'un système multi-physiques et multi-échelles, la PEMFC. Cette estimation doit être réalisée quelles que soient les variations de courant dans le profil de mission.

Cette problématique laisse apparaître trois principaux verrous.

- **V1 - Modéliser la dégradation du système.** L'estimation du RUL nécessite au préalable la définition d'un indicateur de santé. Il faut être à même de définir cet indicateur et de le modéliser. Le caractère multi-physiques et multi-échelles de la PEMFC rend l'appréhension de la dégradation difficile, en particulier à cause du nombre de phénomènes qui entrent en jeu. Ce verrou est détaillé en section 1.3.
- **V2 - Modéliser le seuil de défaillance.** Le manque de standard sur les notions de modes dégradés et de définition de la fin de vie de la PàC représente une difficulté importante dans le calcul d'un RUL. Ce verrou est détaillé en section 1.4.
- **V3 - Prédire l'état de santé futur.** Une fois l'indicateur de santé modélisé (verrou V1), il faut l'intégrer dans une structure de pronostic adaptée pour obtenir des prédictions conformes à différents critères d'évaluation. Ce sera en partie l'objet des parties II et IV. Un problème d'évaluation de la performance du pronostic apparaît ici. En effet, aucun standard n'a encore défini à ce jour pour évaluer les prédictions. Nous proposons et discutons différents critères dans la section 2.

### 1.2 Contraintes technologiques

▷ **Les contraintes technologiques.** Le sujet de la contrainte technologique a déjà été quelque peu abordé lors de l'état de l'art du PHM des PEMFC. Ici nous nous focalisons sur les contraintes imposées par le matériel disponible pour recueillir les données utilisées tout au long de la thèse.

Toutes les données présentées ci-après proviennent d'expérimentation menées à FCLAB dans le cadre du projet ANR PROPICE ou de projets plus anciens (ANR COCONPAC et un projet financé par la région Franche-Comté). Le banc de test utilisé est adapté pour des PEMFC délivrant des puissances jusqu'à 1 kW. Une description illustrée est proposée dans [218]. Ce banc permet de contrôler les conditions opératoires (température du stack, hygrométries, flux d'airs) et de mesurer différents paramètres tels que les flux d'hydrogène, d'air ou d'eau, les pressions d'entrée et sorties des gaz, différentes températures, les tensions des cellules individuelles et du stack, et le courant de consigne. Ces paramètres sont acquis avec une fréquence de 1 Hz. Des EIS (mesures d'impédances) et

TABLE 4 – Jeux de données disponibles

Label	Profil de mission	Courant	Durée
J1	Constant	$I = 60\text{A}$	1776 h
J2	Constant	$I = 70\text{A}$	985 h
J3	Ondulations de faible amplitude	$I = 70\text{A} \pm 10\%$	1020 h
J4	Micro-cogénération	I variable	1200 h

des courbes de polarisations (courbes  $U(I)$ ) sont réalisées ponctuellement (environ 1 fois par semaine).

Comme précisé dans le premier chapitre, il est intéressant dans la limite du possible de se limiter à des mesures pouvant être obtenues dans n'importe quelle application. Dans cette optique, les mesures d'impédance par EIS ne sont pas exploitées dans cette thèse et seule la courbe de polarisation obtenue lors de la mise en service du stack est utilisée.

**Hypothèse 3.1** Les données exploitées sont les mesures de courant et de tensions ainsi que leur produit, la puissance.

▷ **Les données.** Quatre jeux de données sont utilisés dans cette étude. Ces données sont issues de stacks de technologies et de tailles différentes. Pour des raisons pratiques les jeux de données sont labellisés de J1 à J4, labels utilisés tout au long de la thèse. Les profils de mission correspondant à chaque jeu sont résumés dans la Table 4.

D'après la discussion sur les contraintes technologiques, chaque jeu est constitué des signaux de tension (stack et cellules), du courant et de la courbe de polarisation initiale. Les signaux de température et de pressions montrant que ces grandeurs sont quasi constantes dans le temps, on les considère comme fixes dans la suite de l'étude. Les mesures restantes ne sont pas exploitées. Les mesures de courant (profil de mission) et de puissance ( $UxI$ ) délivrée par chaque stack sont visibles en Figure 11.

J1 et J2 font référence aux données provenant de deux stacks sollicités à charge constante. J1 a fonctionné durant 1776 heures à  $I = 60\text{A}$  à conditions opératoires constantes. J2 est également issu du vieillissement à courant constant mais à  $I = 70\text{A}$  pour une durée de fonctionnement de 1150 heures. J2 présentant des variations de courant sur la fin des expérimentations, il est coupé à partir de 985 heures pour ne garder que la partie représentative du protocole expérimental initial. Les données J1 provenant d'une technologie plus récente, le vieillissement peut donc intervenir à une vitesse différente de celle de J2. De plus la sollicitation en courant est différente dans les deux cas. Il est aussi important de remarquer que les données J2 s'arrêtant au bout de 1000 heures environ, l'accentuation de la dégradation visible sur J1 à partir d'environ 1200 heures n'apparaît donc pas sur J2.

J3 provient d'un stack sollicité par un profil de mission présentant des ondulations de courant pour émuler le comportement d'un convertisseur statique qui serait connecté en sortie du stack. Un courant nominal de  $70\text{A}$  dans lequel sont introduites des ondulations

triangulaires de  $\pm 10\%$  avec une fréquence de 1Hz est utilisé. On constatera que la tendance suivie par la puissance est très similaire à celle de J2. L'impact réel des ondulations de courant ne semble pas très important.

Enfin, le profil de mission de J4 est conçu pour reproduire le comportement d'une PEMFC sollicitée dans une application de micro-cogénération. L'échelle temporelle est réduite pour simuler une sollicitation annuelle en seulement 1200 heures.

Il est important de mentionner qu'aucun jeu de données ne présente de défaillance du stack car cela va directement impacter la manière de mettre en œuvre le pronostic et éventuellement en limiter la portée. Les expérimentations ayant été planifiées avec des durées fixes, aucune ne s'est poursuivie suffisamment longtemps pour permettre l'apparition de défaillance totale pouvant conduire à un arrêt du stack.

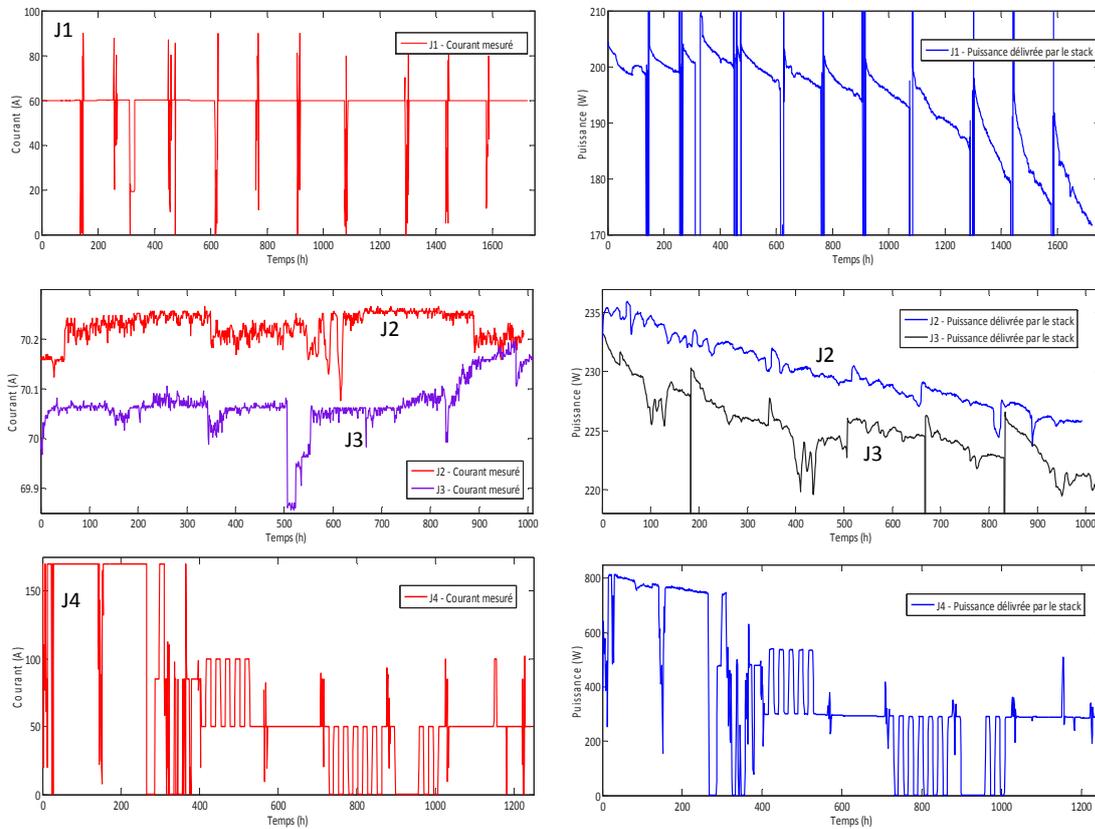


FIGURE 11 – Puissance délivrées par les stacks J1 à J4

### 1.3 V1 - Modéliser la dégradation du système

▷ *Définir un indicateur de santé.* Vu la quantité limitée de grandeurs mesurées, on peut penser que suivre la dégradation du stack va s'avérer difficile et qu'il faudra créer des indicateurs de dégradation. Cependant, la PEMFC a la particularité suivante : sa dégradation est facilement visible dans les mesures de tension (ou par proportionnalité de puissance), notamment lorsque la sollicitation en courant est constante et lors de tests de vieillissement de très longue durée [39, 171, 282]. Cela est également très visible dans les différents jeux de données présentés ci-avant, et particulièrement sur J1. On s'aperçoit donc que les limitations imposées par les contraintes technologiques semblent, pour un temps, ne pas poser de problème.

Des études de dégradation basées sur les mesures de tension ont déjà été réalisées dans le passé. Dans [131], les auteurs montrent que l'on peut distinguer plusieurs phases de dégradation se produisant à différentes vitesses (Figure 12). Ce changement de vitesse est attribué à la propagation d'une vague de dégradation à travers la pile. Un modèle sur la propagation de cette vague est construit, il ne repose cependant sur aucune étude précise des phénomènes de dégradation au cœur de la pile. L'idée n'est cependant pas dénuée d'intérêt. En effet, la perte de performance apparaît graduellement au cours de la vie du stack et cette idée de vague de dégradation peut être reprise et confirmée dans un modèle relatif à la dégradation de la membrane.

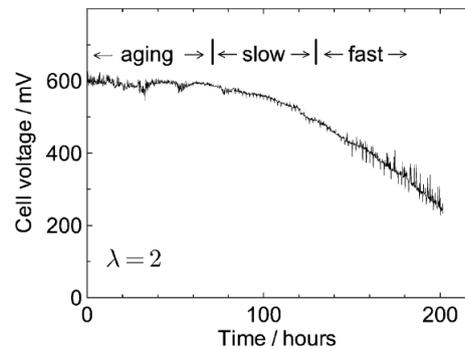


FIGURE 12 – Mise en avant des différentes vitesses de dégradation [131]

La chute de tension est aussi très souvent utilisée pour calculer le taux de dégradation de la pile. On trouve de nombreux tableaux récapitulatifs de ces taux en fonction des paramètres d'étude, ([48, 209] pour n'en citer que deux parmi les dizaines d'exemples). Cependant, leur utilisation et leur interprétation est très discutable compte tenu de la diversité des conditions opératoires, du matériels ou des moyens de mesure utilisés dans les expériences réalisées par les différentes équipes de recherche. Selon les auteurs de [287], le taux de dégradation de la tension peut être décomposé en trois phases :

- une phase de dégradation rapide sur les 100 premières heures,
- une phase de dégradation constante,

— une phase de dégradation accélérée.

Cette décomposition en différentes phases, rejoint l'idée d'accélération de la dégradation mise en avant par [131].

L'étude des dégradations proposée en Partie III tend également à montrer que tous les phénomènes de dégradation impactent la tension de sortie. Cet impact peut cependant être limité par des compétitions entre les différents mécanismes de dégradation [71].

Ensuite, comme discuté dans la section suivante, la seule proposition de fin de vie existant à l'heure actuelle se base sur un critère de puissance (linéairement proportionnelle à la tension). Il semble donc pertinent d'utiliser un indicateur de santé pouvant être utilisé de manière universelle.

Enfin, il est intéressant de noter que l'utilisation de la puissance comme indicateur de santé permet de connaître simultanément l'état de dégradation du système et sa capacité de production énergétique pour un profil de mission donné, sans aucun calcul intermédiaire. De plus, la puissance délivrée par le système est un critère classique pour discuter de la performance des systèmes énergétiques.

Compte tenu de ces éléments, l'utilisation de la puissance (ou de la tension qui lui est linéairement proportionnelle à courant constant) semble une solution adaptée pour suivre la dégradation du stack. Il s'agit donc là d'un indicateur de santé qui peut être utilisé pour mettre en œuvre du pronostic.

▷ **Modéliser l'indicateur de santé.** Le cœur du verrou **V1** réside dans la modélisation de l'indicateur de santé, la puissance. A l'heure actuelle, aucun modèle d'évolution de la puissance en fonction de la dégradation et du profil de mission n'est disponible dans la littérature. Il existe toutefois quelques travaux sur la modélisation de la tension.

Dans [71], une modélisation est proposée incluant la dégradation de plusieurs composants du stack, les interactions entre les mécanismes de dégradations ainsi que leurs impacts sur le rendement du stack. Cependant, toutes les parties du modèles ne sont pas explicitées et l'utilisation de mesures aux échelles micro et nanoscopiques rend ce modèle inapproprié pour le pronostic.

On peut voir dans certaines références une approximation de la chute de tension par une droite. C'est notamment le cas dans [39, 69, 159]. Cette approximation cache une hypothèse de taux de dégradation constant de la pile à combustible dont les auteurs de [304] ont pu montré qu'elle était erronée. En effet, ces derniers montrent que le taux de dégradation lors d'un vieillissement à courant constant suit une courbe en forme de baignoire comme illustré par la Figure 13. L'observation des données à disposition semble confirmer ce type de courbe. Il faut en revanche noter que les stacks à disposition pour les expérimentations en laboratoire ont subi une période de rodage chez le fabricant, éliminant de ce fait la partie "infant degradation" présente sur la Figure 13. Par ailleurs, cette hypothèse de taux de dégradation constant est loin d'être confirmée pour un profil de mission quelconque, c'est à dire pour une charge variable.

Il semble que de nouveaux modèles doivent être définis pour le pronostic. Afin d'utiliser le modèle adéquat pour estimer l'état de santé de la PEMFC, la modélisation est discutée plus en avant dans les Parties II et III.

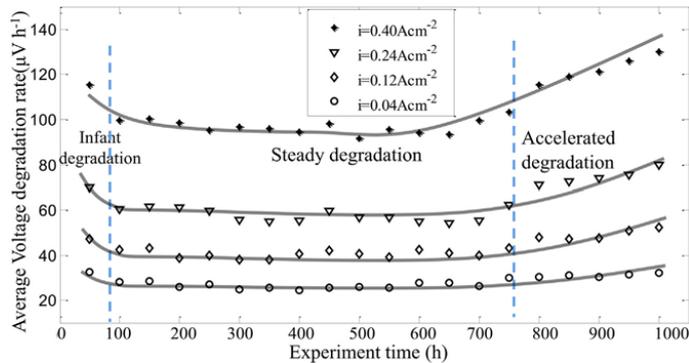


FIGURE 13 – Evolution du taux de dégradation de la pile à courant constant [304]

#### 1.4 V2 - Modéliser le seuil de défaillance

▷ **Définir les modes dégradés de la PEMFC.** Classiquement, on ne commence à réaliser le pronostic que quand la détection d'état montre que le système entre dans un mode dégradé. Définir les modes sains et dégradés d'une PEMFC est loin d'être trivial. En effet, il semblerait que le système entre dans un mode dégradé dès sa mise en route. Cela se voit très clairement sur les essais à courant constant J1 et J2 où la puissance commence à décroître dès les premières heures alors qu'on s'attendrait à ce qu'elle reste constante. Si on représente des données de tension obtenues à courant constant sous forme d'histogramme, comme proposé en Figure 14, on peut sentir qu'il existe différents modes dégradés. Mais définir leur nombre et la limite entre chacun d'eux ne semble pas possible avec des données aussi courtes par rapport aux échelles d'applications concrètes.

Ce manque de connaissance et de formalisation sur les modes de fonctionnement impacte directement la mise en œuvre du pronostic dans les travaux qui suivent. Au lieu de déclencher le pronostic après détection d'un état de santé suspect, on va réaliser des prédictions à intervalle de temps régulier. Aucun des jeux de données ne présentant de défaillance majeure du stack, la plupart du temps, on choisira d'effectuer une prédiction toutes les 100 heures. Cet intervalle pourra être réduit lorsqu'on cherchera à discuter les performances des approches de pronostic développées.

▷ **Quel critère pour définir un seuil ?** Pour prédire le RUL, il est nécessaire de connaître un seuil de défaillance ou de fin de vie. Le pronostic s'effectuant sur des données de puissance, il paraît logique de définir le seuil de défaillance sur un critère de puissance. De plus, la seule proposition à l'échelle internationale, formulée par le département de l'énergie des Etats-Unis (Department of Energy - DoE), définit la fin de vie du stack comme une perte de puissance de 10% par rapport à la puissance initiale pour des applications automobiles [49].

Utiliser une définition du seuil par perte de puissance est très pratique dans le cas de profils de mission constant (bien que le 10% soit discutable). Cependant, cela ne fonc-

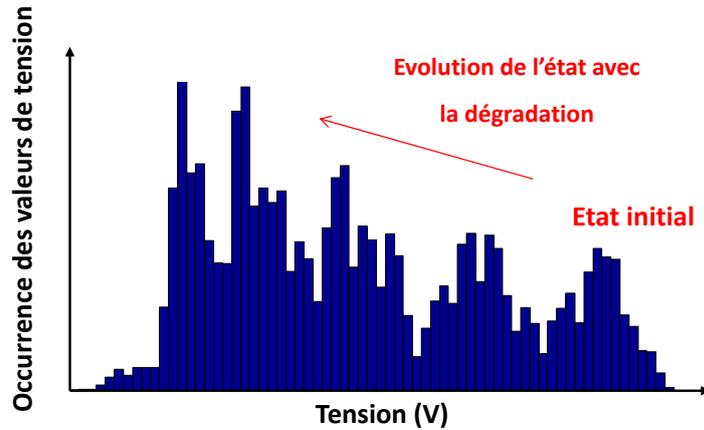


FIGURE 14 – Mise en lumière des modes dégradés grâce aux données J2

tionne plus très bien dès lors que le courant varie. Ceci est illustré en Figure 15 par les données de micro-cogénération. Cette figure propose une comparaison entre la puissance théorique et la puissance réelle. La puissance théorique est obtenue grâce au modèle construit dans la Partie III (Chapitre 6) en faisant l'hypothèse qu'aucune dégradation ne se produit dans le stack. D'abord, on constate que la perte de puissance varie en fonction de l'intensité du courant : 15% à 170A en 300h contre 10% à 50 A en 700h. Ensuite, le seuil de fin de vie de 10% du DoE est vite mis à mal. En effet, avec un tel seuil le stack serait déclaré inapte à remplir sa mission dès 200 heures. On peut tirer une nouvelle conclusion.

**Conclusion 3.1** La définition du seuil de défaillance par une simple limite de puissance minimum n'est pas pertinente dans le cas d'un profil de mission à courant variable.

Il faut donc être capable de définir un critère qui permette de fixer un seuil dans tout cas applicatif. On pourrait proposer des dizaines de critères pertinents d'après des travaux menés en laboratoire. A titre d'exemple, travailler à partir d'une puissance cumulée ou d'une énergie cumulée (puissance x temps) peut être une idée intéressante car on utilise des indicateurs monotones. Cependant, seule une discussion en lien étroit avec l'industrie et une connaissance approfondie des besoins réels permettront de choisir le critère le plus pertinent. Quel que soit le critère choisi, il reste un problème et pas des moindres : définir une référence. En effet, sur la Figure 15 par exemple, la puissance de référence est construite à partir d'un modèle qui est développé dans cette thèse. Mais est-elle réellement juste ? En plus de choisir un critère qui permettrait de suivre l'état de santé ou surveiller la fin de vie, il faudrait être capable de connaître sa valeur théorique. Cette discussion étant loin d'être tranchée, dans le cas du profil variable de micro-cogénération, seules des prédictions du comportement seront proposées. Le RUL ne sera

pas calculé.

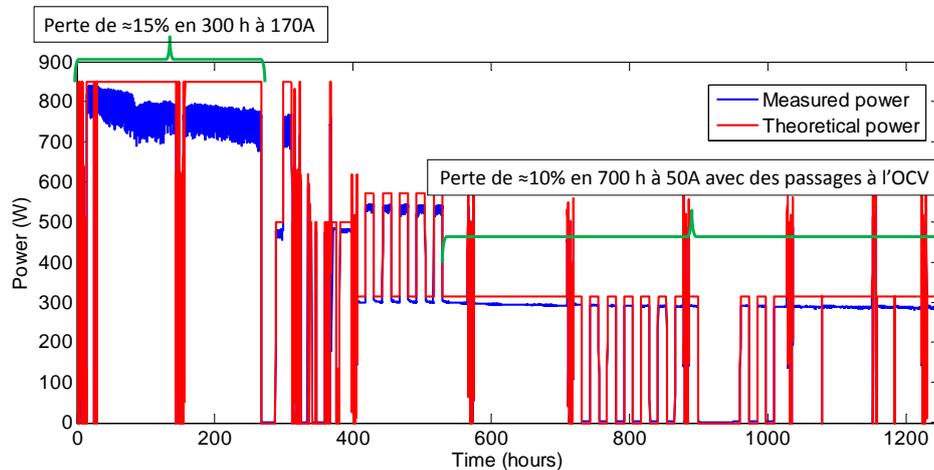


FIGURE 15 – Pertes de puissance à différents étapes du profil de micro-cogénération J4

▷ **Choisir le seuil de défaillance.** Le choix du critère n'étant pas arrêté, nous ne cherchons pas à discuter le seuil de défaillance dans un cas général. La discussion porte seulement ici sur la (les) valeur(s) du seuil à choisir dans les cas de sollicitation à courant constant ou présentant des ondulations, et ceci, seulement pour les données à disposition. Si on calcule la perte de puissance entre la date initiale et la date de fin des expérimentations pour J1, J2 et J3, on constate que le seuil des 10% est largement dépassé pour J1 et encore loin d'être atteint pour J2 et J3. En effet, la perte de puissance finale représente 15.8% de la puissance initiale pour J1 alors que la perte n'est que de 4% pour J2 et de 5.6% pour J3. Pour pouvoir fournir des estimations de RUL pertinentes et exploiter au maximum les données, un seuil de défaillance différent sera choisi pour chacun des jeux de données. Nous les définirons lors des différentes applications de pronostic.

## 2 Évaluer la performance

### 2.1 Horizon de prédiction

Comme nous l'avons discuté plus tôt, les approches de pronostic développées ici sont destinées à des prises de décisions liées à de la maintenance ou de la re-planification de mission (cf. Figure 8). On souhaite donc avoir des prédictions à moyen ou long terme. La problématique est de quantifier ces notions de "moyen" et "long" termes. De quelle durée de temps a-t-on besoin pour agir entre la prédiction et la prise de décision ?

Raisonnons sur les deux applications qui sont les plus contraignantes en termes d'organisation de la maintenance : le transport et le stationnaire. On suppose dans ce raisonne-

ment que la re-planification de la mission peut s'effectuer à distance, de sorte que seules les contraintes de maintenance sont prises en compte.

On suppose que les contraintes à prendre en compte sont : le délai de planification des opérations (1-2 jours ouvrés), le délai d'obtention des pièces de rechanges (10-20 jours ouvrés), la réalisation de la maintenance (1-7 jours ouvrés). On obtient un horizon minimal de prédiction situé entre 12 et 29 jours. Cela correspond à un horizon situé entre 300 et 700 heures pour le ramener à l'unité qui est utilisée plus tard dans les expérimentations de pronostic. Cet ordre de grandeur reste bien sûr à vérifier dans la réalité, mais il donne déjà une base d'évaluation des travaux à suivre.

## 2.2 Précision des résultats

Le terme de précision fait appel à une définition précise dans le cadre du PHM, il est donc important de définir ce que nous entendons ici par précisions des résultats. Dans ces travaux, la précision fait référence à une erreur, relative ou absolue, entre les données et les estimations. Plus l'erreur tend vers un seuil d'acceptabilité  $\epsilon$ , plus les résultats sont considérés comme précis. La définition du seuil d'acceptabilité dépend essentiellement de l'horizon de prédiction. La valeur de  $\epsilon$  varie également en fonction l'objectif de l'estimation. On distingue trois cas représentés en Figure 16 : (1) l'estimation de l'état de santé courant  $\epsilon_1$ , (2) l'estimation de l'état de santé futur  $\epsilon_2$  et (3) l'estimation de la durée de vie résiduelle  $\epsilon_3$ . Les cas (2) et (3) sont évidemment étroitement liés mais il convient de définir un  $\epsilon$  pour chacun, les grandeurs considérées étant différentes.

Les valeurs de  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  sont difficilement identifiables. D'abord, parce qu'elles dépendent de l'indicateur choisi pour définir l'état de santé du système. Ensuite, l'erreur peut évoluer dans le temps et les résultats devenir difficile à interpréter. Pour résoudre ce problème, on se propose d'utiliser une mesure globale de la concordance entre l'estimation et les données : le coefficient de détermination R2. Pour mémoire, le coefficient de détermination est donné par :

$$R2 = 1 - \frac{\text{somme des (erreurs de } t=T1 \text{ à } T2)^2}{\text{somme des (écarts à l'erreur moyenne)}^2} \quad (5)$$

Dans le cas de l'estimation de l'état actuel,  $T1$  est égal 0 et  $T2$  à date de la dernière données d'apprentissage. Tandis que dans le cas de l'estimation de l'état de santé futur,  $T1$  est égal à date de la dernière données d'apprentissage plus un et  $T2$  est la date de fin de la prédiction.

Le R2 est compris entre 0 pour une concordance nulle et 1 pour une concordance parfaite. Les estimations d'états de santé courant et futur seront donc jugés comme précises si elles sont supérieures au seuil d'acceptabilité  $\epsilon_{R2} \geq 0,9$ .

Concernant l'erreur sur le RUL, deux cas sont possibles, soit l'estimation est inférieure au RUL réel (early prediction) soit elle lui est supérieure (late prediction). L'erreur acceptable ne sera pas la même dans les deux cas. En effet, accepter une prédiction avec

un retard conséquent signifie prendre le risque de se retrouver sans source d'énergie, ce qui est intolérable dans la plupart des systèmes à base de PEMFC. On propose que dans ce cas le seuil d'acceptabilité soit inférieur à une journée et on choisisse  $\epsilon_{late} = 24$  h. Ceci représente une erreur de 8% sur un horizon de 300 heures.

La cas de la "early prediction" permet plus de souplesse dans la définition du seuil. Entreprendre une maintenance anticipée est beaucoup moins pénalisant même si cela peut générer des coûts dus au remplacement de systèmes encore opérationnels. Il serait intéressant dans le futur de quantifier ces coûts pour choisir un seuil avec une justification solide. En attendant, nous proposons de fixer  $\epsilon_{early} = 16\% \cdot RUL_{reel}$ , ce qui équivaut à 48h (2 jours) pour un horizon de 300 heures ou encore 112h (un peu plus de 4 jours) pour un horizon de 700 heures.

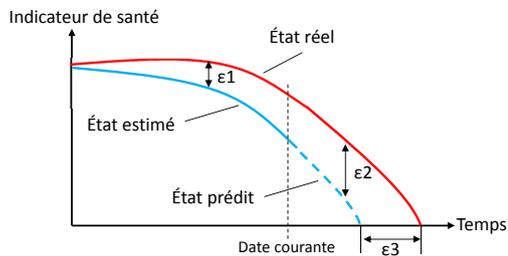


FIGURE 16 – Erreurs observées pour discuter la précision

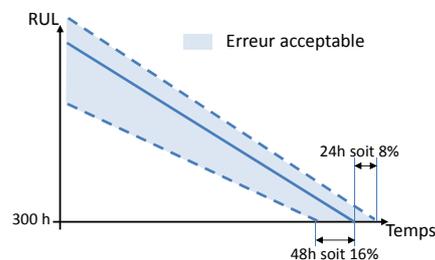


FIGURE 17 – Erreur acceptable sur le RUL

### 2.3 Incertitude autorisée

Comme introduit en section 3 du chapitre précédent, toute prédiction doit être fournie avec un intervalle de confiance. Cet intervalle provient de la quantification de l'incertitude présente tout au long des processus d'estimation d'état et de prédiction. En l'absence de données provenant de l'industrie et du bouclage pronostic/décision qui pourraient permettre une discussion, nous tentons de faire un parallèle avec des normes en matière de production d'électricité.

Actuellement les fournisseurs d'électricité en Europe sont tenus de fournir une tension de  $230 \text{ V} \pm 10\%$  (à 50 Hz) [30]. Cette exigence varie suivant les régions du globe. En Amérique du nord, le standard impose une tension nominale de 120 V avec une tolérance de  $\pm 5\%$  (à 60 Hz) [183]. Bien qu'il n'existe pas d'uniformisation de ces standards au niveau mondial, nous pouvons utiliser les tolérances définies pour proposer un intervalle de confiance.

On constate que la tolérance est plus faible de moitié à 120 V qu'à 230 V. Dans des applications réelles, les stacks utilisés empilent des centaines de cellules pouvant produire une tension de 1 V pour atteindre ces valeurs. En revanche, dans les expérimentations dont sont issues les données exploitées dans cette thèse, les stacks ont au maximum 8

cellules donc une capacité de 8 V. Il pourrait donc être intéressant de choisir l'évaluation des résultats suivante :

- résultats compris dans un intervalle de confiance de  $\pm 5\%$  → très satisfaisant,
- résultats compris dans un intervalle de confiance de  $\pm 10\%$  → satisfaisant,
- résultats hors de l'intervalle de  $\pm 10\%$  → médiocre.

## 2.4 Vitesse d'exécution

Étant donné les échelles de temps précédemment définies pour le pronostic, la vitesse d'exécution (apprentissage + prédiction) des algorithmes de prédiction ne semble pas être une contrainte au premier abord. Il faut cependant nuancer quelque peu cette affirmation. Tout d'abord, le pronostic est souvent précédé par une estimation de l'état de santé courant du système qui peut être bouclée avec le pronostic (cf. Chapitre 1-Figure 6). Cette estimation d'état peut également être utilisée à des fins de diagnostic, reconfiguration de commande ou autres. Il peut donc être intéressant que les algorithmes s'exécutent en quelques secondes. De plus, à long terme, on peut imaginer que ces processus seront réalisés sur un système embarqué avec des capacités de calculs et/ou de stockage inférieurs aux ordinateurs classiquement utilisés en recherche.

Bien que ce ne soit pas une contrainte prioritaire dans les travaux proposés ici, nous essayons tout de même de proposer des solutions d'estimation d'état de santé et de pronostic limitant la durée d'exécution à quelques secondes ainsi que la quantité de données à stocker.

## 3 Formalisation du cadre de travail

Avant de poursuivre plus en avant, nous synthétisons ici toutes les hypothèses introduites dans cette première partie. Nous en introduirons également de nouvelles, notamment pour borner le travail. Pour permettre cela, nous proposons de formaliser le cadre de travail nécessaire au développement du PHM et plus particulièrement à celui du pronostic.

### 3.1 Performance d'une PEMFC et facteurs d'influence

Pour mettre en œuvre le pronostic, et plus généralement le PHM, il est souvent utile d'avoir une bonne connaissance du système : ses conditions opératoires, son environnement et tous les autres facteurs qui influencent son fonctionnement. Une tentative d'architecture de l'environnement du stack est proposé dans [133] et reproduite en Figure 18.

Cette architecture distingue les causes des défaillances venant du processus de fabrication de celles venant de l'utilisation du stack. Elle met aussi en avant trois facteurs affectés par la perte de performance : la stabilité, la puissance et la durée de vie. La division des

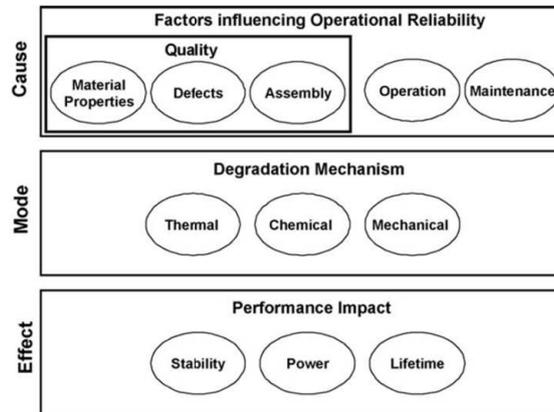


FIGURE 18 – Architecture de l’environnement du stack proposée par [133]

modes de défaillance en trois types (thermique, chimique et électrochimiques) est discutable. En effet, ce sont plutôt trois types de causes de défaillance. De plus le terme de “mode” n’est pas clairement défini. Parmi les trois facteurs affectés par la performance, la notion de stabilité pour un stack n’est pas claire. Nous proposons donc de reprendre cette architecture et de l’adapter à nos besoins avec des termes qui pourront être définis pour la suite.

Une nouvelle formalisation du cadre de travail montrant les différents facteurs environnementaux et les caractéristiques impactées est présentée en Figure 19. L’objectif est de proposer un cadre de travail général pour les applications de PHM des PEMFC (partie haute), et de le réduire en fonction des hypothèses de l’étude ou des spécifications des cas réels (partie du milieu pour les hypothèses de cette étude).

Quelle que soit l’utilisation du stack, les deux paramètres de sortie d’intérêt sont la puissance délivrée et la durée de vie. Ces paramètres peuvent varier positivement ou négativement en fonction de certaines causes. Dans le cas général, ces causes peuvent être divisées entre : (1) qualité, (2) maintenance, (3) opération et (4) surveillance.

Concernant la qualité, sa définition englobe les propriétés physiques des composants du stack, les défauts de fabrication ainsi que les caractéristiques de l’assemblage.

La partie maintenance intègre les maintenances corrective, préventive et prédictive (dans laquelle s’inclue le PHM). Comme aucune stratégie claire de maintenance corrective ou préventive n’existe au niveau du stack à l’heure actuelle [127], on suppose qu’elles peuvent contenir des reconstructions du stack, des corrections de pression de serrage ou encore le remplacement de cellules défectueuses. Même si ces types de maintenance ne sont pas encore systématiques, on peut imaginer qu’un déploiement à grande échelle des PEMFC pourrait changer cela.

La catégorie “opération” est définie par trois points :

1. le profil de mission, qui est limité à la demande en courant et ne prend pas en compte d’éventuelles perturbations dues à des mesures ou à des re-calibrations,

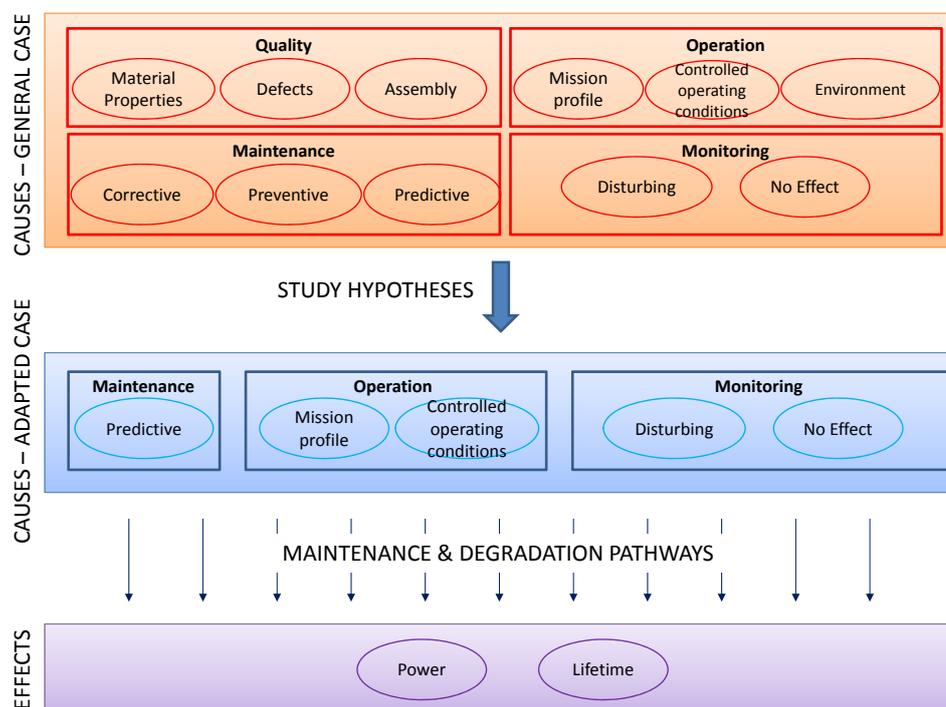


FIGURE 19 – Formalisation du cadre de travail pour le pronostic - des causes aux conséquences

2. les conditions opératoires qui peuvent être régulées telles que la température, les humidités relatives, les stœchiométries ou les pressions de réactifs entre autres,
3. les facteurs environnementaux qui ne peuvent pas être contrôlés comme la pollution de l'air, les vibrations ou la température extérieure.

La dernière cause de fluctuations de puissance ou de durée de vie est la surveillance du système. Certaines mesures ont en effet un impact significatif sur le stack. Pour cela deux groupes peuvent être distingués :

1. les mesures "dérangeantes" qui créent des perturbations dans le comportement du stack comme les courbes de polarisation, les EIS qui créent des phénomènes de récupération de puissance (ce sujet sera discuté dans la Partie II) ou la voltammétrie cyclique qui a besoin d'une modification de l'approvisionnement en gaz,
2. les mesures "sans effet" qui ne semblent pas avoir d'impact sur le stack comme les mesures de courant, de tension ou autres (températures, pressions, etc.).

Le lien entre les causes et les effets se fait par le biais des dégradations et de la maintenance. Il est important de mettre en avant ces deux chemins pour bien montrer que la puissance et la durée de vie peuvent être aussi bien impactée positivement que négativement.

Cette formalisation va nous permettre d'introduire de nouvelles hypothèses, comme illustré par la partie centrale de la Figure 19 .

### 3.2 Nouvelles hypothèses

Tout d'abord, la qualité du stack peut influencer sa performance [210]. Ici elle sera considérée comme parfaite. On suppose qu'il n'existe pas de défaut de fabrication ou de montage qui perturbe son comportement. La maintenance est limitée à la maintenance prédictive et plus particulièrement au pronostic. Et comme les données proviennent d'expérimentations menées en laboratoire dans un environnement contrôlé, l'influence de l'environnement peut être ignorée. Cela implique aussi que le stack ne rencontrera pas de température en dessous de 0 ou, à l'opposé, très élevées.

Nous ajoutons également, que le stack n'est jamais arrêté puis redémarré. En effet, il a été prouvé que les procédures d'arrêt/démarrage créent de fortes dégradations dans le stack [128].

## 4 Synthèse partielle

Dans ce chapitre, nous avons proposé une formalisation de la problématique scientifique abordée dans cette thèse et mis en avant les verrous qui en découlent. Les contraintes technologiques imposées pour le développement du pronostic ont également été abordées. Quatre indicateurs de performances ont été définis pour permettre de discuter les prédictions à venir dans la suite des travaux. Enfin, le cadre de travail a été formalisé et réduit en fonction des hypothèses résumées ci-après.

▷ *Hypothèses par rapport au système.*

- L'étude est limitée au stack et à ses sous-composants (hypothèse 1.1).
- La qualité du stack est considérée comme parfaite.
- Les auxiliaires ne rencontrent aucune défaillance et maintiennent en permanence des conditions nominales (hypothèse 1.2).
- Les phénomènes avec des échelles de temps inférieures à l'heure ne sont pas considérés (hypothèse 2.1).
- L'état de santé du stack est défini par rapport à son niveau de dégradation (hypothèse 2.2).

▷ *Hypothèses par rapport aux conditions opératoires.*

- L'environnement de fonctionnement du stack est parfaitement contrôlé et n'influence pas sa dégradation.
- Le stack n'est jamais arrêté ni redémarré.
- Les températures et les pressions extrêmes ne sont pas considérées.

▷ *Hypothèses par rapport aux données.*

- Seules les mesures de courant, de tension (ou de puissance  $UxI$ ) et la courbe de polarisation initiale peuvent être utilisées (hypothèse 3.1).

▷ *Hypothèses par rapport au pronostic.*

- En l'absence de boucle de décision, le profil de mission futur est parfaitement connu (hypothèse 2.2).

Tous les éléments sont à présent en place pour développer une approche de pronostic. Dans la Partie II, nous allons explorer des solutions possibles pour lever le verrou **V1** lié à la modélisation de la dégradation.

Deuxième partie

ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DU  
COMPORTEMENT DES PEMFC



## Chapitre 3

# Pronostic à base de modèles empiriques simples et de filtre particulaire

<b>1</b>	<b>Prérequis</b>	<b>48</b>
1.1	Modèles empiriques de dégradation	48
1.2	Outil d'estimation d'état et de pronostic	49
<b>2</b>	<b>Pronostic basé sur du filtrage particulaire</b>	<b>50</b>
2.1	Tracking bayésien	50
2.2	Résolution par filtre particulaire	51
<b>3</b>	<b>Tests et discussion</b>	<b>53</b>
3.1	Données brutes ou données filtrées?	53
3.2	Paramétrage des simulations	54
3.3	Résultats et discussions	55
<b>4</b>	<b>Synthèse partielle</b>	<b>59</b>

## 1 Prérequis

Les chapitres 3 et 4 proposent une mise en œuvre de pronostic de PEMFC utilisant une modélisation très simple de la dégradation de la PEMFC ne nécessitant aucune connaissance du système, et la version la plus basique du filtre particulaire. En effet, l'état de l'art vis à vis de l'approche choisie est totalement vierge et il est nécessaire d'établir une base de travail à partir de laquelle mieux cerner les défis scientifiques et orienter les développements. Le travail sur le cas particulier d'une sollicitation en courant constant (J1, J2) ou de petites ondulations (J3) offre l'avantage de n'observer qu'une dégradation "naturelle" de la PEMFC, c'est à dire non influencée par le profil de mission.

Par ailleurs, cette première étude de pronostic permet :

- d'aider à définir le niveau de détails pour la modélisation de la PEMFC requis pour le pronostic ;
- de choisir et tester un outil pour le pronostic, le filtre particulaire, et d'en comprendre les difficultés d'implémentation ;
- de discuter l'échelle de travail (stack ou cellules).

Note : Dans ce chapitre, certains résultats sont présentés sur la tension mesurée  $U$  et d'autres sur la puissance  $P$ . Étant donné que le stack est sollicité en courant constant  $I$  et que les deux grandeurs sont linéairement proportionnelles  $P = U.I$ , tous les résultats conduisent aux mêmes conclusions.

### 1.1 Modèles empiriques de dégradation

Nous avons vu précédemment que proposer une nouvelle modélisation de la puissance s'avère nécessaire pour faire du pronostic. Si on observe les données (jeux J1 à J3), on constate qu'elles montrent une tendance globale facilement modélisable par des fonctions mathématiques simples. Suite à ces constatations, trois modèles empiriques sont proposés pour suivre l'évolution de la tension :

- un modèle linéaire  $M1$ , car déjà proposé dans la littérature,

$$U_1(t) = a_1.t + b_1 \quad (6)$$

- un modèle exponentiel  $M2$ ,

$$U_2(t) = a_2.e^{b_2.t} \quad (7)$$

- et un modèle combinant parties logarithmique et linéaire  $M3$ ,

$$U_3(t) = -a_3.ln(t) - b_3.t + c_3 \quad (8)$$

Il est important de noter que les fonctions mathématiques choisies restent crédibles quant à une tentative future de justification du modèle. En effet, on constatera par la suite, que la forme exponentielle revient souvent dans l'évolution des dégradations du stack. Par exemple, un modèle polynomial aurait également pu être imaginé, cependant il n'y a aucune chance qu'une explication physique puisse lui être associée. En revanche, on

peut aisément voir des phénomènes de dégradation de la pile semblant suivre des lois exponentielles ou logarithmiques, telles que la perte de surface active des électrodes ou la perte de conductivité de la membrane (nous y reviendrons dans la Partie III). Cependant, il faut mentionner que le modèle polynomial ainsi qu'une forme plus simple du modèle *M3* ont été testés dans un travail ultérieur par Kimotho et al. [135].

## 1.2 Outil d'estimation d'état et de pronostic

Maintenant que nous avons proposé des modélisations de la tension, il faut choisir une approche de pronostic adaptée. Les propositions de modélisation découlant directement des données, on sait d'ores et déjà d'après la taxonomie du Chapitre 1 que nous nous situons dans la catégories des approches guidées par les données. Il faut maintenant chercher quelle(s) caractéristique(s) l'outil de pronostic doit posséder.

On commence par un test tout simple : l'identification du modèle. Cette identification est réalisée grâce un algorithme des moindres carrés. On réalise l'ajustement avec différentes quantités de données pour voir si la longueur d'apprentissage a une influence sur l'identification des paramètres pour chacun des modèles. Un exemple est illustré en Figure 20. Ce graphe représente l'ajustement du modèle exponentiel aux données J2 pour des longueurs d'apprentissage de 200, 500 et 985 heures (soit toutes les données disponibles). Il n'est nul besoin de calculer le coefficient de détermination  $R^2$  pour se rendre compte qu'avec un paramétrage fixe pour une longueur d'apprentissage donnée, le modèle ne suit pas bien l'évolution de la tension. Cela nous permet de tirer une première conclusion :

**Conclusion 4.1** L'outil d'estimation d'état et de pronostic doit être capable d'adapter les paramètres du modèle au cours du temps.

Cette première conclusion n'élimine que très peu d'approches et les éléments à disposition permettent difficilement de trancher entre l'exploitation de réseaux de neurones, de méthodes probabilistes, de méthodes de filtrage ou autres régressions. Pour guider notre choix, on peut se tourner vers la littérature portant sur un autre système électrochimique sur lequel les applications de pronostic sont déjà nombreuses : la batterie. Certes, la pile à combustible et la batterie ont des principes de fonctionnement différents (approvisionnement en réactif, capacité de stockage de l'énergie, etc.), mais également d'importantes similarités (structure, transformation d'énergie chimique en électrique, etc). On peut supposer qu'un outil capable d'être performant avec un système peut l'être avec l'autre. Sans entrer dans une revue de littérature très détaillée, on peut rapidement constater qu'un outil phare dans ce domaine est le filtre particulaire [92, 223, 225, 226, 289, 301]. En s'intéressant de plus près à cet outil, on constate que ses caractéristiques sont en accord avec les contraintes imposées par la PEMFC. En effet, le filtre particulaire est un outil de résolution de problème de tracking bayésien (nous définissons ce type de problème dans la section 2) permettant de gérer des modèles non-exactes, non-stationnaires,

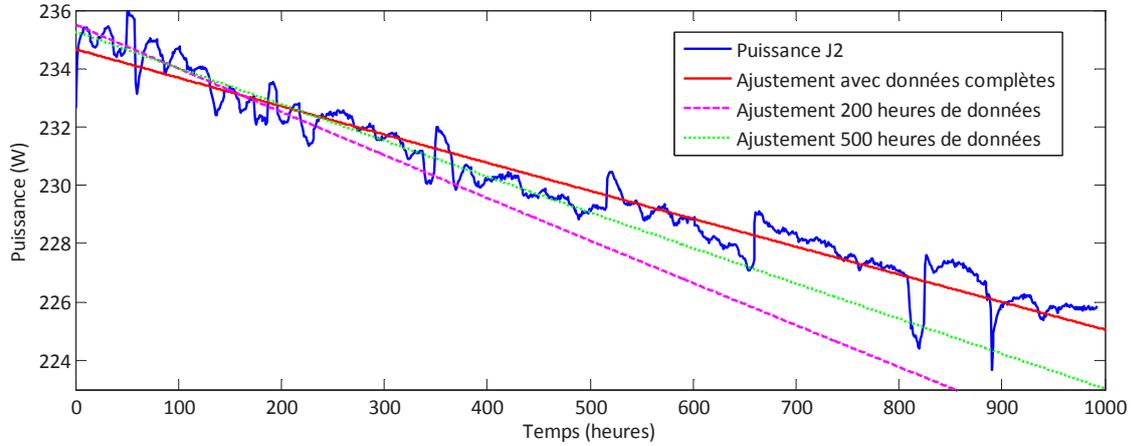


FIGURE 20 – Ajustement du modèle exponentiel sur J2 pour différentes longueurs de données

non-linéaires et/ou affectés par des bruits non-gaussiens [7, 55]. Si on fait la correspondance avec les modèles proposés  $M1$  à  $M3$ , toutes ces caractéristiques sont remplies :

- les modèles proposés sont bien inexacts : ils sont empiriques et contiennent des coefficients inconnus,
- ils sont non-stationnaires (cf. conclusion 4.1),
- ils sont, pour certains, non-linéaires,
- rien n'indique qu'ils seront affectés par un bruit gaussien quand ils seront reformulés dans un contexte de tracking bayésien.

Nous reviendrons cependant sur la justification du filtre particulière dans la Partie IV.

## 2 Pronostic basé sur du filtrage particulière

Le but de ces premières applications est avant tout de tester le filtre en n'ayant qu'une connaissance sommaire de son fonctionnement. Par conséquent, seules les informations de base sont données ici. Davantage d'explications ainsi qu'une analyse plus fine sont présentées dans la Partie IV.

### 2.1 Tracking bayésien

Un problème de tracking bayésien est défini par deux équations [7, 55]. La première, le modèle d'état, considère l'évolution de l'état du système. Dans le cas présent, l'état est la dégradation du stack perçue dans sa perte de tension (ou de puissance). Cet état noté  $\{ x_k, k \in \mathbb{N} \}$  évolue suivant l'équation :

$$x_k = f(x_{k-1}, \vartheta_k, \nu_k) \quad (9)$$

où  $f$  est la fonction, pouvant être non-linéaire, de transition entre l'état  $x_{k-1}$  à l'instant  $k - 1$  et l'état suivant  $x_k$ ,  $\vartheta_k$  est le vecteur de paramètres inconnus du modèle et  $\nu_k$  un bruit indépendant identiquement distribué. L'objectif du tracking est d'estimer  $x_k$  de manière récursive à partir de mesures introduites par la seconde équation, le modèle d'observation  $\{ y_k, k \in \mathbb{N} \}$  :

$$y_k = h(x_k, \mu_k) \quad (10)$$

où  $h$  est la fonction d'observation liant les mesures prises sur le système à l'instant  $k$  et  $\mu_k$  un bruit indépendant identiquement distribué.

Le but du problème de tracking est d'estimer, non l'état du système directement, mais une distribution de probabilité de l'état à la date  $k$  en construisant une fonction de densité de probabilité (probability density function - pdf)  $p(x_k|y_{1:k})$ . Pour cela, on suppose que la pdf initiale de l'état  $p(x_0|y_0) \equiv p(x_0)$  est disponible.  $p(x_k|y_{1:k})$  peut être obtenue de manière récursive en répétant deux étapes :

— la prédiction :

$$p(x_k|y_{1:k-1}) = \int p(x_k|x_{k-1})p(x_{k-1}|y_{k-1})dx_{k-1} \quad (11)$$

— la mise à jour :

$$p(x_k|y_{1:k}) = \frac{p(y_k|x_k)p(x_k|y_{1:k-1})}{p(y_k|y_{1:k-1})} \quad (12)$$

Ces équations donnent la solution optimale du problème. Cependant, dans la majorité des cas, elles ne peuvent être résolues de manière analytique. Une solution approximée peut être obtenue grâce à un outil de filtrage choisi en fonction des hypothèses du problème. Une classification de ces méthodes est reproduite en Annexe F, nous aurons l'occasion d'y revenir.

Note : dans la suite, l'étape de prédiction présente dans le processus de filtrage est à ne pas confondre avec l'étape de prédiction du pronostic.

## 2.2 Résolution par filtre particulaire

▷ **Principe de fonctionnement.** Le filtre particulaire utilise le principe des méthodes de Monte-Carlo et le théorème de Bayes. A la date initiale ( $k = 1$ ), la distribution initiale de l'état  $p(x_0)$  est éclatée en  $n$  échantillons, appelés des particules. Ensuite, les étapes suivantes sont répétées jusqu'à l'utilisation de la dernière donnée disponible (Figure 21).

1. *Prédiction* Les particules sont propagées de l'état  $k - 1$  à l'état  $k$  en utilisant le modèle d'état. On obtient une nouvelle distribution.
2. *Mise à jour* L'arrivée d'une nouvelle mesure  $y_k$  permet de calculer la likelihood  $p(y_k|x_k)$ . Cette probabilité mesure le degré de concordance entre la prédiction et la mesure. Ce calcul permet d'attribuer un poids à chacune des particules. Celles

avec les poids les plus élevées sont celles censées représenter les états les plus probables.

3. *Ré-échantillonnage* Cette étape apparaît pour éviter une dégénérescence du filtre. En effet, après plusieurs itérations, les particules avec des poids faibles deviennent trop nombreuses, altérant l'étape de prédiction. Les particules de poids faibles sont donc éliminées et celles avec des poids élevées sont dupliquées.

Nous verrons par la suite qu'il existe des multiples variantes de filtres particulaires. Dans un premier temps, par soucis de simplicité mais aussi de rapidité, nous utilisons le filtre proposé par le tutoriel présenté dans [3] dont le processus est disponible en code Matlab et utilisable avec peu de modifications.

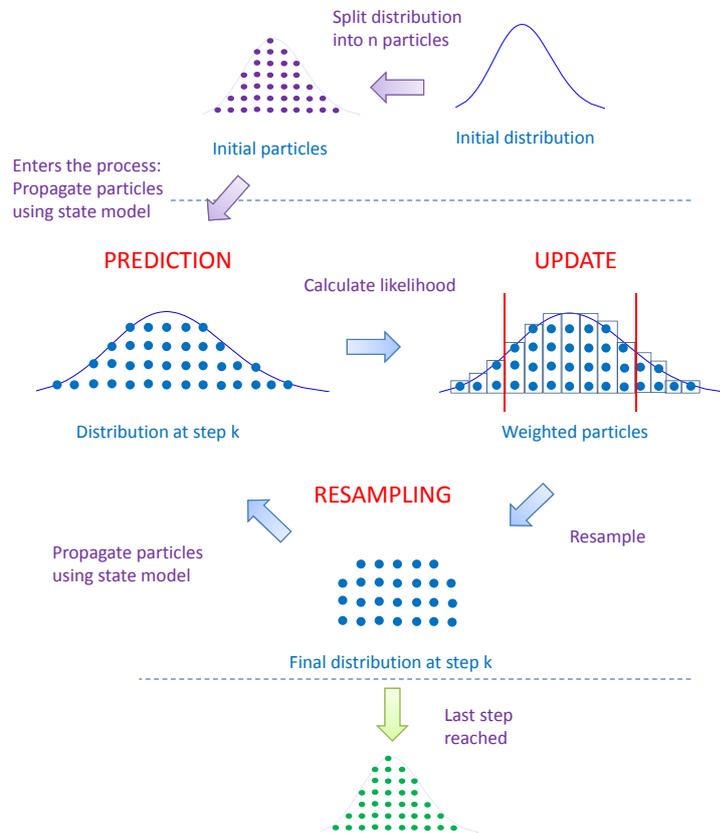


FIGURE 21 – Principe de fonctionnement du filtre particulaire

▷ *Utilisation du filtre dans le contexte du pronostic.* Le filtre est utilisé lors de la phase d'apprentissage du pronostic. Le comportement de la PEMFC est appris et les coefficients inconnus du modèle d'état sont ajustés par le filtre en conséquence. Lorsque toutes les données disponibles ont été utilisées, seul le modèle d'état est alors utilisé pour

propager l'état  $x_k$  jusqu'à atteindre le seuil de défaillance. Ce processus est illustré en Figure 22.

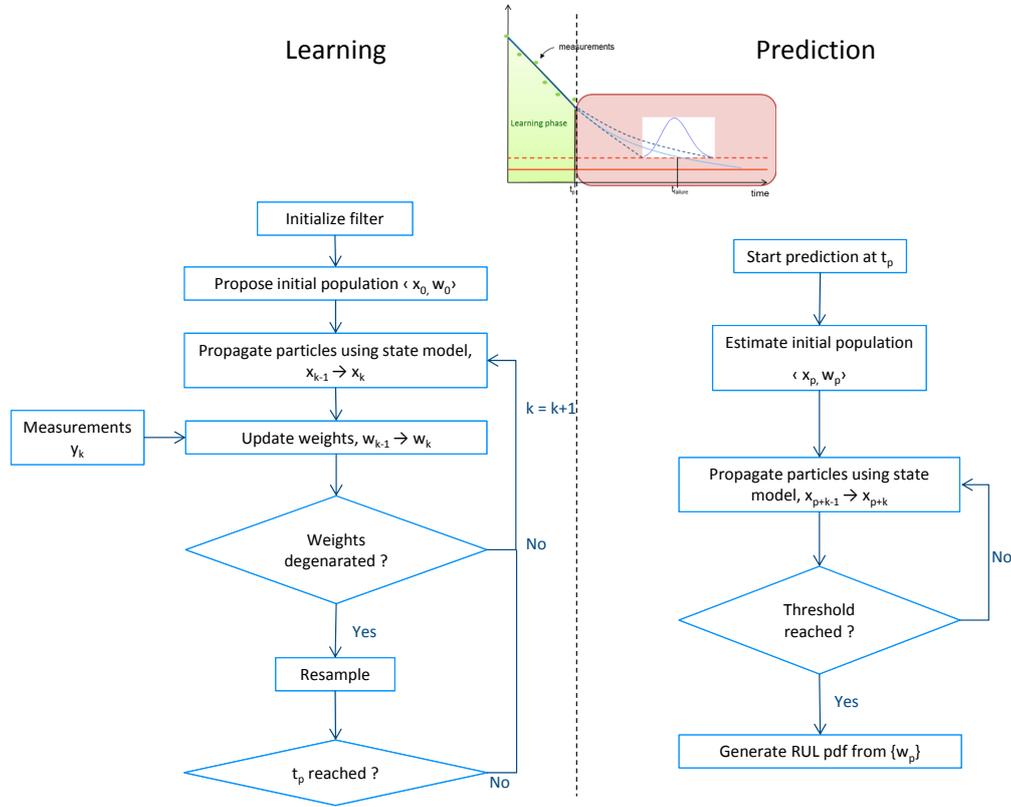


FIGURE 22 – Pronostic intégrant le filtre particulaire

### 3 Tests et discussion

Les résultats proposés dans ce chapitre ne concernent que J2 et J3. En effet, cette approche fonctionne de façon très limitée avec J1. Nous en discutons les raisons et proposons des solutions dans le chapitre suivant.

#### 3.1 Données brutes ou données filtrées ?

En théorie, le filtre particulaire fonctionne de manière séquentielle et est capable de gérer des données venant d'être acquises sans traitement. Cependant, nous avons mentionné dans le Chapitre 2 que les données sont acquises à une fréquence de 1Hz, alors que d'après les discussions sur la définition de l'état de santé, on ne s'intéresse qu'à des

constantes de temps supérieures à l'heure. Pour éliminer une partie de l'information que nous n'utiliserons pas dans la suite, les données sont réduites pour ne garder que la première mesure enregistrée au début de chaque heure. Nous verrons dans la Partie III qu'avec une modélisation plus fine, un traitement plus poussé pourra être nécessaire.

### 3.2 Paramétrage des simulations

▷ **Définition des modèles.** Pour intégrer les modèles précédents dans le filtre particulaire, la première étape est de les exprimer sous forme récursive pour créer le modèle d'état :

$$M1 : x_{1,k+1} = a_1.(t_{k+1} - t_k) + x_{1,k} \quad (13)$$

$$M2 : x_{2,k+1} = \exp(-b_2.(t_{k+1} - t_k)).x_{2,k} \quad (14)$$

$$M3 : x_{3,k+1} = -a_3.\log(t_{k+1}/t_k) - b_3.(t_{k+1} - t_k) + x_{3,k} \quad (15)$$

On remarquera qu'aucun bruit additif n'est ajouté aux modèles comme le voudrait la forme théorique. On considère que l'incertitude de modélisation est incluse dans les différents paramètres des modèles identifiés par le filtre.

Concernant le modèle d'observation, les données de tension brutes sont utilisées dans le filtre. Le bruit additif est supposé inconnu et sa variance est gérée par le filtre comme décrit dans [3].

▷ **Paramétrage.** La première étape du paramétrage est la création des distributions initiales pour l'état et chacun des paramètres des modèles. La distribution initiale de l'état  $p(x_0)$  est centrée sur la première valeur de tension mesurée. Le bruit induit par les capteurs n'étant pas connu, la forme de la distribution n'est pas connue non plus. Dans ce cas, on adopte une distribution uniforme centrée sur la première mesure avec une dispersion de  $\pm 0.1V$ . Concernant les paramètres des modèles, les distributions sont construites à partir de valeurs obtenues par ajustement par moindres carrés du modèle sur le début des données d'apprentissage. Comme pour l'état, les distributions sont choisies uniformes. Étant donné que les deux jeux de données utilisés pour les tests proviennent de stacks de fabrication identique et vieillis à un courant moyen similaire, l'initialisation reste la même pour les expérimentations sur J2 et J3.

Enfin, le nombre de particules doit être défini. Plus il est grand, meilleur devrait être la prédiction. Cependant, cela peut donner des temps de calculs extrêmement long. En affinant l'initialisation des paramètres, on peut se permettre d'utiliser moins de particules. Une méthodologie pour choisir ce nombre de particules est proposée dans [208], mais elle implique de lancer un certain nombre de fois le filtre pour créer des statistiques et choisir la quantité de particules appropriée. 2000 particules ont été utilisées pour obtenir les résultats présentés ci-après. Ce nombre a été fixé en utilisant une approche essai-erreur.

▷ **Évaluation des résultats avec les métriques du pronostic.** Pour construire l'évolution du RUL dans le temps, une prédiction est réalisée toutes les 50 heures, en partant

de 100 h et jusqu'à 950 h (soit 18 longueurs d'apprentissage). Chaque prédiction est réalisée 100 fois pour permettre la mesure de la dispersion des résultats.

A chaque prédiction, les résultats sont évalués avec les métriques proposées sur le RUL dans le Chapitre 2. Pour calculer le RUL, il faut définir un seuil de défaillance pour chaque jeu de données (Chapitre 2, section 1.4). Étant donné que les deux stacks n'ont pas subi de dégradations de la même importance, un seuil est défini pour chacun. En accord avec la longueur des données, le seuil est fixé à 94% de la performance initiale pour J2 et à 96% pour J3, ce qui donne en termes de tension 3.127 V et 3.212 V.

### 3.3 Résultats et discussions

▷ **Illustration.** Le paramétrage décrit précédemment est utilisé pour réaliser des prédictions du comportement et du RUL. Un exemple est donné en Figure 23. Il représente une prédiction parmi les 100 effectuées pour un apprentissage de 400 h appliquée à J3. Le comportement estimé est représenté avec son intervalle de confiance pour comparaison avec les relevés de tension réels. Ce comportement est obtenu en représentant le sommet de la distribution des particules à chaque instant tandis que les bords de l'intervalle de confiance sont obtenus par les extrémités de cette distribution. On comprend d'ores et déjà grâce à cette figure que le calcul du R2 pour évaluer les résultats n'est pas nécessaire. Il sera clairement en dessous de 0,9. Ce constat reste identique quelle que soit la longueur d'apprentissage.

▷ **Estimations du RUL dans le temps - comparaison des modèles.** Les évolutions du RUL correspondant à chacun des trois modèles sont représentés pour les deux stacks en Figure 24. Une analyse des résultats est proposée en Table 5. Dans cette table, les prédictions sont divisées en trois catégories :

1. Early prediction :  $RUL < \epsilon_{3_{early}}$ ,
2. On-time :  $RUL \in [\epsilon_{3_{early}}, \epsilon_{3_{late}}]$ ,
3. Late prediction :  $RUL > \epsilon_{3_{late}}$

Les points représentés en Figure 24 sont les médianes des 100 prédictions. Tout d'abord comparons les modèles stack par stack.

TABLE 5 – Évaluation des estimées de RUL pour les 18 apprentissages sur J2 et J3

		Linéaire M1	Exponentiel M2	Logarithmique M3
J2	Early Prediction	16	18	4
	On-time	2	0	14
	Late prediction	0	0	0
J3	Early Prediction	1	17	8
	On-time	10	1	6
	Late prediction	7	0	4

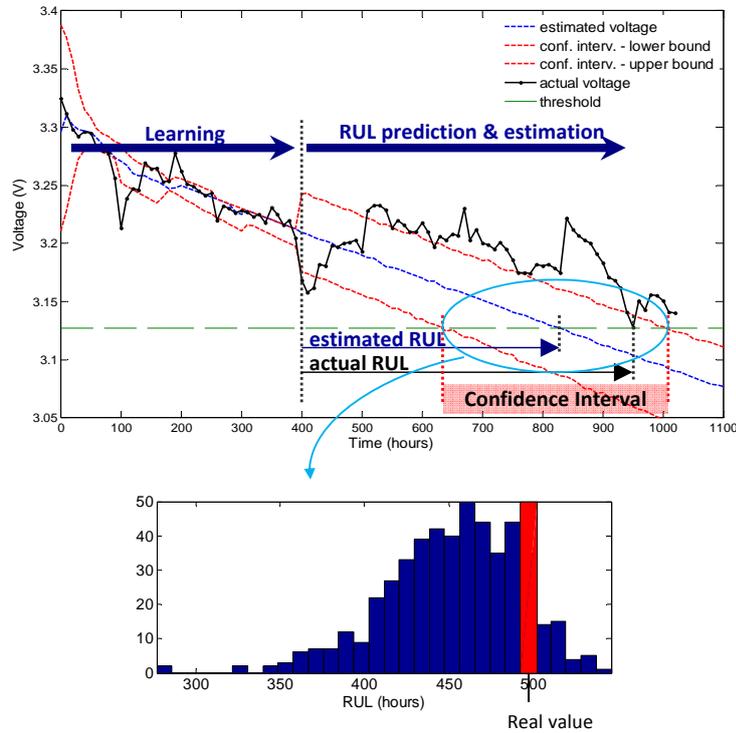


FIGURE 23 – Prédiction du comportement et construction du RUL pour un apprentissage de 400 heures pour J3

- *Stack J3*. En considérant la partie inférieure de la Figure 24, on peut voir que le modèle exponentiel  $M2$  sous-estime le RUL. Et, en laissant de côté les 2 prédictions aux alentours de 500 h, il semble qu'il y ait un biais constant dans la prédiction. Le modèle linéaire  $M1$  donne des prédictions à l'intérieur ou très proche de l'intervalle de confiance à partir de 150 h. Cependant, ces prédictions sont très souvent au dessus du RUL réel, indiquant des prédictions en retard (late predictions). Ensuite, concernant le modèle  $M3$ , il lui faut au moins 200 h dans l'apprentissage pour donner des prédictions entrant dans l'intervalle  $[\epsilon_{3early}, \epsilon_{3late}]$ . Il sort de cet intervalle vers, entre autres, 450 h. Cette déviation n'est pas propre à ce modèle, on l'observe sur les trois. Cependant, on s'aperçoit qu'il y a une perturbation dans les relevés de tension à ce niveau là, expliquant donc la baisse de performance dans les prédictions.
- *Stack J2*. Concernant le modèle  $M2$ , la même remarque que pour le stack précédent peut être faite, excepté qu'aucun biais constant n'apparaît. Le modèle linéaire  $M1$  est moins performant qu'avec les autres données et ne rentre presque jamais dans l'intervalle  $[\epsilon_{3early}, \epsilon_{3late}]$ . Finalement, le modèle à base de logarithme donne clairement les meilleurs prédictions dans ce cas.

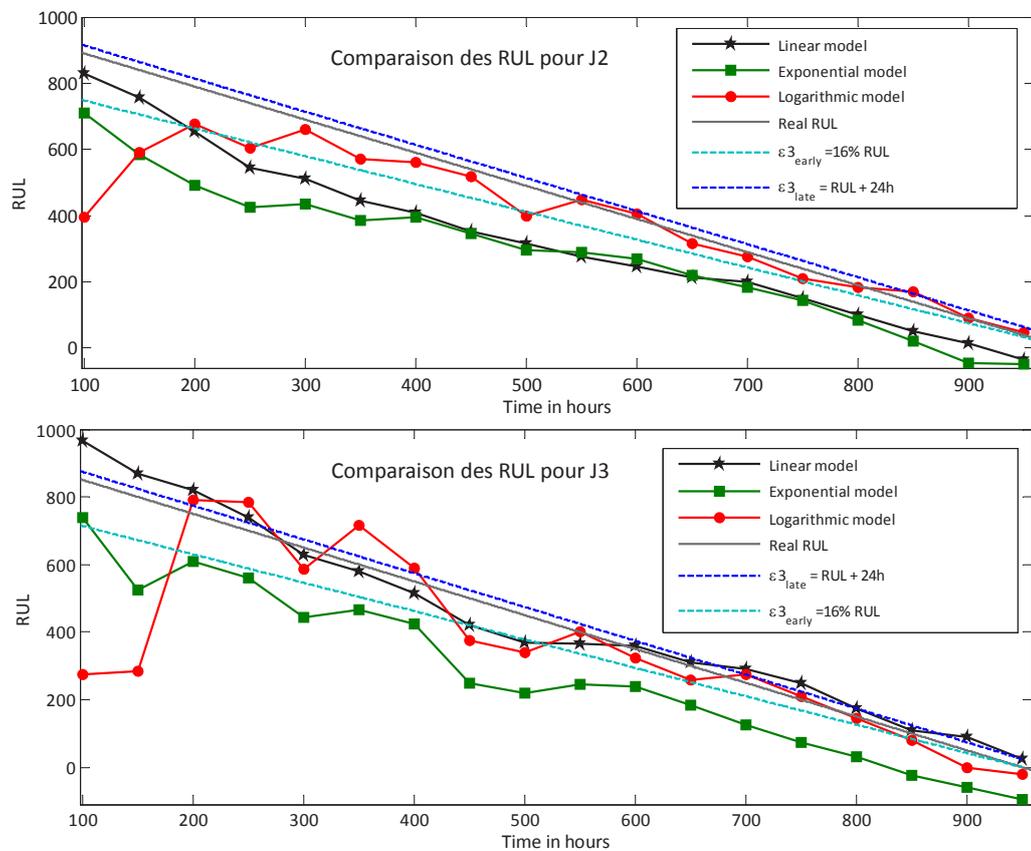


FIGURE 24 – Prédications de RUL pour les deux stacks

En regardant la table 5, on voit clairement que les modèles  $M1$  et  $M3$  donnent un bon nombre de prédiction dans les temps. Cependant  $M3$  montre plus de stabilité avec 6 et 14 prédictions dans les temps. Par stabilité, on entend habilité à donner des prédictions dans les temps avec différents jeux de données. En se concentrant sur les prédictions en retard de ce modèle, on s'aperçoit que la plupart sont réalisées dans les premières prédictions, c-à-d pour des durées d'apprentissage courtes. Il n'est pas anormal que le modèle échoue dans l'apprentissage si peu de données sont à disposition. Ici, on remarque que 200 heures sont nécessaires pour avoir un bon apprentissage. Avant, la tendance de dégradation de la tension n'est pas assez dessinée. Ensuite, on peut noter que pour les deux derniers RUL prédits (900 et 950 heures), tous les modèles donnent des prédictions négatives du RUL.

La première conclusion de cette analyse est que le modèle exponentiel  $M2$  n'arrive pas à représenter le comportement du stack sur 1000 heures. Peut-être qu'une combinaison de deux exponentielles serait plus efficace, mais cette piste n'est pas étudiée.

▷ **Modèle linéaire contre logarithme - Dispersion des estimations.** La forme exponentielle peut être éliminée pour la suite de l'analyse car peu probante. En revanche les résultats fournis par les deux autres modèles doivent être étudiés de manière plus approfondie. Une possibilité pour trancher entre les modèles  $M1$  et  $M3$  est de comparer les distributions d'erreurs sur 100 simulations. Pour ne pas favoriser l'un des modèles, seules les durées d'apprentissage supérieures à 200 heures sont prises en compte.

L'erreur absolue entre la prédiction du RUL par le modèle et les données est représentée en Figure 25 pour J3 et Figure 26 pour J2. Pour chaque boîte :

- la marque centrale rouge représente la valeur médiane,
- les bords représentent les 25<sup>ème</sup> et 75<sup>ème</sup> centiles,
- les moustaches représentent les points extrêmes mais non considérés comme aberrants,
- et les croix rouges représentent les points aberrants.

Pour aider à la comparaison, un troisième graphe est ajouté à chacune des figures. Il montre la valeur médiane avec les 25<sup>ème</sup> et 75<sup>ème</sup> centiles. Les signes négatifs et positifs sont gardés pour mettre en avant les prédictions en retard.

TABLE 6 – Dispersion de l'erreur entre les 25ème et 75ème centiles des prédictions de RUL (moyenne sur J2 et J3)

RUL (h)	Linéaire $M1$	Logarithmique $M3$
Dispersion minimum	31.5	112.5
Dispersion moyenne	82.8	234.3
Dispersion maximum	150	388

On peut voir une plus grande dispersion des prédictions pour le modèle  $M3$  à base de logarithme. En effet, la valeur moyenne de la dispersion est de 234.3 heures contre 82.8 pour  $M1$  (Table 6). Cela signifie que bien que les prédictions paraissent plus stables pour  $M1$ , l'incertitude y étant associées n'est pas négligeable. Ceci soulève la question du compromis à trouver entre une stabilité et fiabilité des résultats. Il peut s'avérer dangereux pour le système de prendre des décisions basées sur des prédictions comportant une incertitude de 100 heures, en particulier lorsqu'on approche de la fin de vie.

Même avec une incertitude assez large,  $M3$  offre des prédictions dans un intervalle de  $\pm 90$  heures si on apprend ce modèle avec au moins 200 heures de données (Figures 25 et 26). Il devient encore meilleur pour des apprentissages supérieurs à 500 heures, avec des prédictions contenues dans l'intervalle  $[-25, +50]$  autour du vrai RUL, soit l'intervalle d'incertitude de  $\pm 5\%$  permettant de considérer les résultats comme très satisfaisants. De plus, si on ne considère que les parties de la courbe de  $M3$  comprise dans l'intervalle  $[\epsilon_{3_{early}}, \epsilon_{3_{late}}]$ , on constate que l'horizon de prédiction est d'environ 700 heures pour J2 et 450 heures pour J3. Cela rentre bien dans la fourchette  $[300, 700]$  que nous nous étions fixée comme objectif. Au regard de ces commentaires,  $M3$  semble être le modèle le plus pertinent pour le pronostic des PEMFC sollicitées à courant constant.

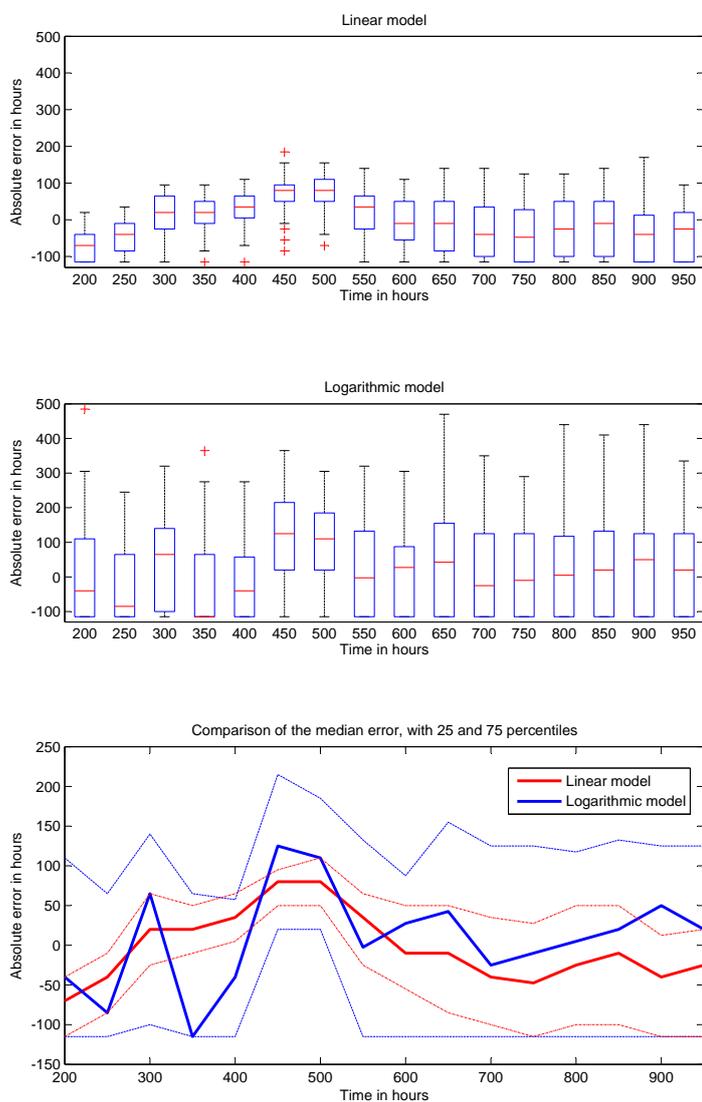


FIGURE 25 – Comparaison de l'erreur absolue pour les modèles linéaire et logarithmique pour J3

## 4 Synthèse partielle

La grande dispersion des résultats obtenue avec  $M3$  peut venir majoritairement de deux causes : (1) une modélisation pas assez précise ou (2) une utilisation du filtre particulière peu efficace. La première cause s'explique facilement en observant les données. En effet, la perte de tension est loin d'être monotone. On observe ce qui semble être des regains de tension qui changent la tendance de dégradation. Ces phénomènes créent des petits sauts

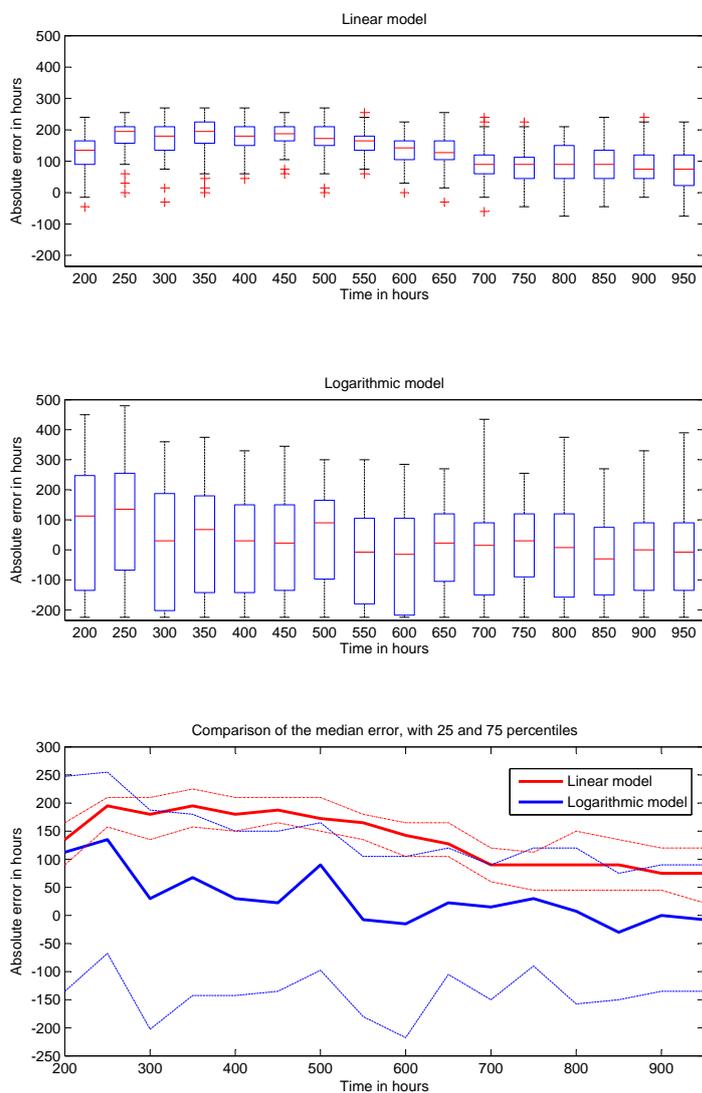


FIGURE 26 – Comparaison de l'erreur absolue pour les modèles linéaire et logarithmique pour J2

de tension que ne peuvent pas prendre en compte les modèles utilisés dans ce chapitre et entraînent de fausses prédictions du RUL. Ces mauvaises prédictions sont encore plus importantes si on applique cette méthode de pronostic sur le jeu de données J1 sur lequel les récupérations sont très marquées.

On peut affiner la modélisation empirique pour prendre en compte ces récupérations et obtenir un pronostic plus fiable pour les piles fonctionnant à sollicitation en courant constant. C'est ce qui fait l'objet du chapitre suivant.

## Chapitre 4

# Pronostic intégrant des perturbations ponctuelles

<b>1</b>	<b>Modélisation des phénomènes réversibles</b> . . . . .	<b>62</b>
1.1	Récupérations et phénomènes réversibles . . . . .	62
1.2	Modélisation de la récupération . . . . .	63
<b>2</b>	<b>Tests et discussion</b> . . . . .	<b>67</b>
2.1	Paramétrage des simulations . . . . .	67
2.2	Résultats et discussions . . . . .	70
2.3	Stack vs cellules : à quel niveau réaliser le pronostic ? . . . . .	74
<b>3</b>	<b>Synthèse partielle</b> . . . . .	<b>75</b>

## 1 Modélisation des phénomènes réversibles

Une modélisation trop simple ne permet pas de capter le comportement de récupération du stack consécutif à des perturbations ponctuelles. Il convient d'étudier un plus précisément ces phénomènes de récupération.

### 1.1 Récupérations et phénomènes réversibles

▷ **Vocabulaire.** Durant le vieillissement du stack, tous ses composants vieillissent et leur performance décroît. Cela se traduit par la chute progressive de la puissance fournie. Cependant, quand le stack est sorti temporairement de ses conditions nominales pour une caractérisation, ou arrêté pour une période de repos, on observe une récupération de puissance. En effet, certains phénomènes ayant conduits à la perte de puissance sont renversés. C'est ce que l'on peut observer sur la Figure 27.

L'expression la plus courante dans la littérature consacrée à la PEMFC pour décrire ce phénomène est "dégradation réversible". Elle est opposée à la "dégradation irréversible". Hors de la communauté travaillant sur la pile à combustible, ce vocabulaire paraît un peu étrange. Nous nous proposons de le redéfinir en regard des normes utilisées dans le domaine du PHM et plus généralement de la maintenance.

La norme EN 13306 [61] définit la dégradation comme une "évolution irréversible d'une ou plusieurs caractéristiques d'un bien liée au temps, à la durée d'utilisation ou à une cause externe". Par conséquent, l'expression "dégradation irréversible" est un pléonasme et peut être réduite à dégradation. De plus, la "dégradation réversible" est un non-sens par rapport à la définition de la norme. Cette expression sera donc laissée de côté au profit de "phénomène réversible" ou "mécanisme réversible".

▷ **Explication du phénomène.** Des récupérations de tension dues à des phénomènes réversibles ont été observées dans différents travaux [39, 122, 134, 210, 282]. Cependant, des études plus poussées sont nécessaires pour pouvoir les expliquer. Certaines causes ont déjà pu être identifiées dans les références précédentes :

- interruptions de la continuité des expérimentations pour des périodes de repos,
- caractérisations par des méthodes *in-situ*,
- changement important des flux de gaz en entrée,
- fortes variations de courant (très lié aux 2 points précédents).

Les récupérations seraient attribuées à des problématiques de gestion de l'eau et de la température. Quand le stack subit des changements de conditions opératoires, la diffusion des gaz et de l'eau dans les cellules s'en trouvent affectée, changeant leur distribution spatiale. Les phénomènes réversibles semblent surtout apparaître dans les régimes transitoires et disparaissent une fois le stack stabilisé dans son régime permanent.

On peut alors supposer que l'association d'un modèle de dégradation du stack avec une modélisation des distributions d'eau et de gaz pourrait permettre de modéliser la récupération. Toutefois, cette piste n'est pas exploitée dans cette thèse car cela fait appel à des modélisations assez lourdes et dont la portée risque d'être limitée pour le pronostic.

La démarche semblant la plus appropriée pour prendre en compte cette récupération est d'étudier de façon plus précise les données et d'extraire des paramètres ou des tendances caractéristiques de ce comportement.

Pour mettre en œuvre cette démarche, nous introduisons une nouvelle hypothèse.

**Hypothèse 3.1** Les dates des caractérisations passées comme futures sont supposées connues.

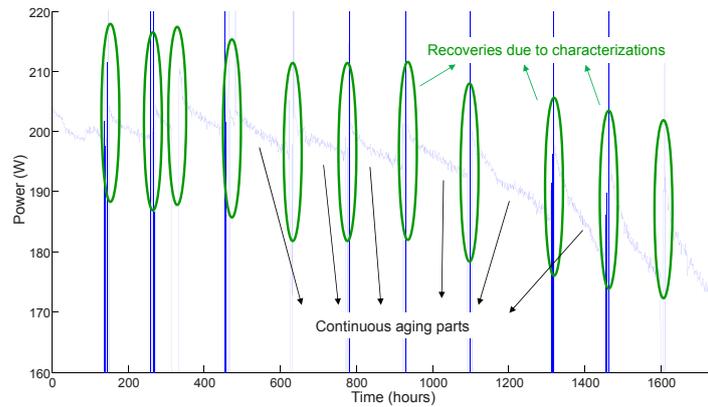


FIGURE 27 – Mise en avant de récupération de puissance sur J1

## 1.2 Modélisation de la récupération

▷ **Modèle général de la puissance.** Tout d'abord, les données sont divisées en types d'évènements (Figure 27) :

1. le vieillissement continu,
2. les interruptions dues aux caractérisations.

Les conditions opératoires ainsi que le courant varient durant les caractérisations, ce qui se passe pendant ces phases n'est donc pas modélisé.

Concentrons-nous sur les segments de vieillissement continu. A la lumière du chapitre précédent, de [104] et de différents ajustements de modèle, il apparaît que chacun des segments suit l'équation donnée par le modèle nommé *M3* dans le chapitre précédent :

$$P(t) = -a.\ln(t) - b.t + c \quad (16)$$

avec différentes valeurs pour les coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  et où  $t$  représente le temps. Pour des besoins de comparaison,  $t$  est remis à zéro en début de chaque segment. Essayons maintenant de trouver des explications physiques à ce modèle, afin de définir sur quel(s) coefficient(s) travailler pour l'améliorer.

On peut observer qu'au fur et à mesure que le temps avance, les effets de la dégradation apparaissent de plus en plus vite et d'amplitude de plus en plus grande. L'impact de la partie logarithmique du modèle semble s'accroître et durer plus longtemps comme on peut le voir sur la Figure 28 qui montre les puissances normalisées sur chacun des segments. Cette normalisation est obtenue en divisant la puissance par la valeur initiale de chaque segment. Cette accentuation peut s'expliquer si on donne un sens physique à chaque morceaux du modèle.

A cause des phénomènes de diffusion des gaz et de l'eau, mais aussi des phénomènes réversibles, le stack passe par un régime transitoire après que les conditions opératoires soient ajustées à leurs valeurs nominales. Ceci est représenté par la partie logarithmique du modèle. Une fois le régime transitoire terminé, le stack entre en régime permanent. La puissance décroît de façon quasi-constante, ce qui est représenté par la partie linéaire du modèle. La distinction entre les régimes permanents et transitoires est plus amplement expliquée dans [134].

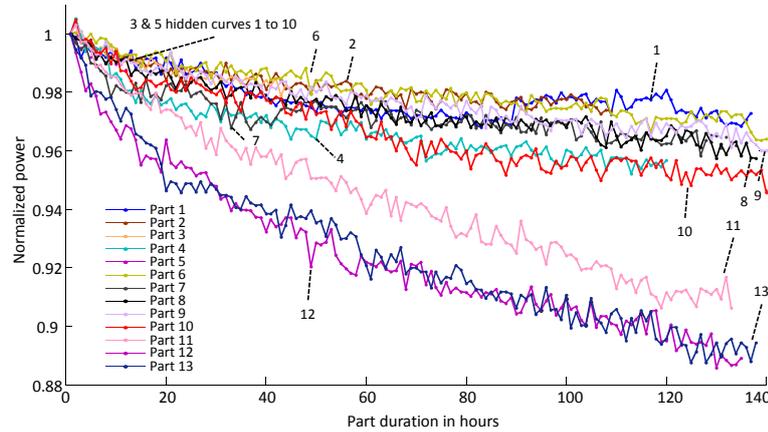


FIGURE 28 – Puissances normalisées sur les parties de vieillissement continu

Lorsque le stack vieillit, ses composants ont de plus en plus de mal à remplir leurs fonctions. Par exemple, les GDL proposent une diffusion des gaz plus lente, on voit une perte de propriétés hydrophobes à cause de la présence de contaminants dans la membrane et/ou les électrodes ou encore d'une plus accumulation croissante d'eau, etc. Combinés ensemble, ces phénomènes, provenant à la fois de dégradations et des phénomènes réversibles, conduisent à des phases transitoires plus longues avec une plus forte chute de puissance. La dégradation, en particulier de la conductivité et de l'activité de la membrane et des électrodes, entraîne également une perte de puissance plus sévère en régime permanent. Cela se traduit par un coefficient directeur plus grand dans la partie linéaire. Il apparaît maintenant de façon claire que les coefficients  $a$  et  $b$  du modèle évoluent dans le temps ( $c$  est laissé de côté car il ne sera pas exploité par la suite). Il faut maintenant trouver suivant quelles trajectoires.

▷ **Tendances suivies par les paramètres.** Pour trouver les tendances suivies par  $a$  et  $b$ , les coefficients sont déterminés sur chaque segment par ajustement du modèle (16) aux données par la méthode des moindres carrés. Les valeurs, fixées constantes sur chaque segment, sont représentées sur la Figure 29 par les points bleus.

**Hypothèse 3.2** Les paramètres du modèles sont supposés constant sur la totalité d'un segment de vieillissement continu.

Cette hypothèse n'est toutefois valide que grâce aux courtes durées entre les caractérisations.

Chacun des coefficients semble suivre une tendance qui peut être facilement modélisée à l'aide de fonctions exponentielles (courbes rouges). En effet, l'évolution du transitoire (coefficient  $a$ ) peut être simplement exprimé par :

$$a(t) = a_1.exp(a_2.t) + a_3.exp(a_4.t) \quad (17)$$

tandis que l'accélération de la partie linéaire est plus difficile à formuler précisément :

$$b(t) = b_1.exp(b_2.t) + b_3 \quad (18)$$

Cependant, bien que cette dernière équation semble moins évidente par comparaison avec les données, elle reste la plus proche de la réalité. En effet, comme précisé plus tôt, les auteurs de [304] ont montré que le taux de dégradation suit une courbe en baignoire. Ici, si on considère que la partie linéaire du modèle peut être assimilée à un taux de dégradation en régime permanent ; si on enlève la partie de rodage en début de vie, on peut justifier l'équation (18).

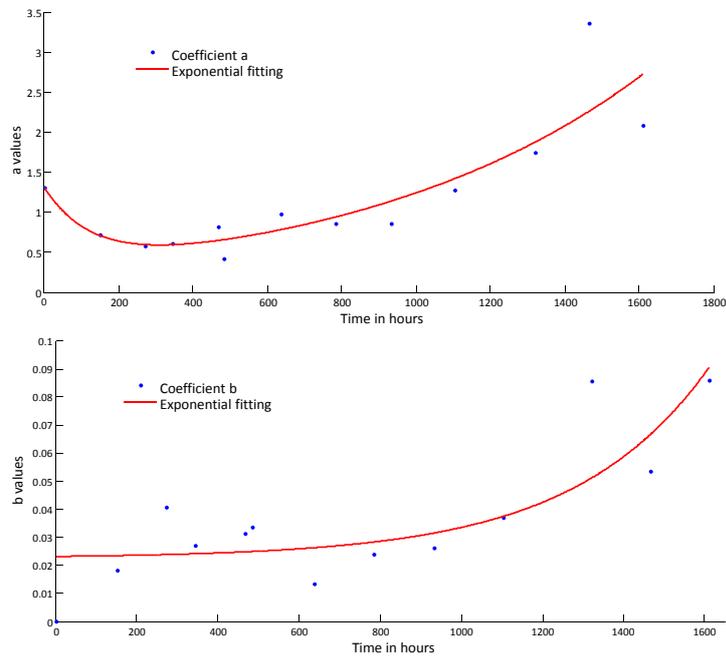
Maintenant que nous avons un modèle capable de suivre l'évolution sur chaque segment de vieillissement continu, il faut pouvoir déterminer quel sera la puissance initiale sur chacun de ces segments.

▷ **Modèle de récupération.** La récupération est matérialisée par le point haut (en rouge) en début de chaque segment. On peut voir sur la Figure 30 que la récupération ne reste pas constante au cours de la dégradation. En terme de différence de puissance entre et après la caractérisation, elle augmente. Cependant si on regarde de plus près les valeurs atteintes après chaque caractérisation, on observe que la puissance maximum décroît dans le temps. En effet, lorsque le stack se dégrade, la récupération est limitée par la dégradation des composants du stack.

Pour les besoins du pronostic, nous choisissons de suivre l'évolution de la récupération maximum dans le temps (le travail sur la différence de puissance donne des résultats moins performants). Comme pour les paramètres précédents, la récupération est extraite des données et une tendance globale de vieillissement est trouvée. Elle suit une forme exponentielle :

$$Rec(t) = r_1.exp(r_2.t) + r_3.exp(r_4.t) \quad (19)$$

La forme exponentielle n'est pas une surprise. C'est cohérent avec le fait que les dégradations principales du stack suivent des trajectoires exponentielles. Quelques exemples sont

FIGURE 29 – Tendances extraites pour les coefficients  $a$  et  $b$ 

la perte de surface active [302] ou l'augmentation du crossover d'hydrogène de l'anode à la cathode [8, 235].

Maintenant que l'on a sélectionné des paramètres d'intérêt et construit des modèles aidant à suivre la dégradation du stack tout en leur donnant un sens physique, ces derniers peuvent être incorporés dans une structure de pronostic pour prédire l'état du stack et le RUL.

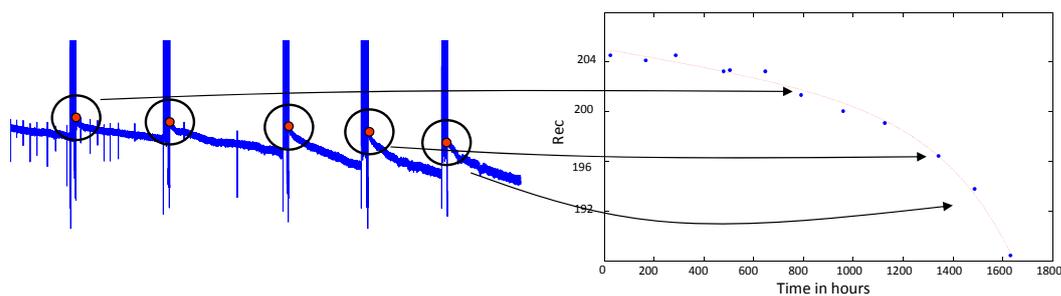


FIGURE 30 – Tendence extraite pour la récupération

## 2 Tests et discussion

### 2.1 Paramétrage des simulations

▷ **Définition des modèles.** Pour mémoire, l'objectif final est de prédire la puissance délivrée par le stack au cours du temps et d'estimer la durée de vie résiduelle. Pour atteindre cet objectif, nous avons un modèle global de la puissance (16) et trois autres modèles dédiés aux différents paramètres présents dans (16). Étant donné que les évolutions futures de ces modèles doivent être prédites, une structure comprenant quatre filtres particulières est mise en place. Bien sûr, cette structure pourrait être réduite à seulement deux filtres en incorporant les équations (17) et (18) dans la puissance. Cependant, pour pouvoir évaluer la qualité des différents modèles, il semble plus intéressant de les garder séparés.

Pour être intégrée dans les filtres particulières en tant qu'équation d'état, chaque équation doit être ré-écrite sous forme récursive. Conformément à l'hypothèse 3.2 (p. 65), les coefficients  $a$  et  $b$  restent constants sur toute la longueur d'un segment de vieillissement continu. Les parties de vieillissement continu sont numérotées et leur indice est représenté par  $i$  dans les équations qui suivent. Par conséquent, bien que  $a$  et  $b$  soient estimés en continu, seulement la valeur obtenue en début d'une partie  $i$  est gardée sous la forme  $a_i$  et  $b_i$ . Ensuite, lorsque une caractérisation se produit et une nouvelle partie de vieillissement continu commence, les dernières valeurs de  $a$  et  $b$  obtenues à l'instant ( $k + \text{longueur du segment } i$ ) sont utilisées pour définir  $a_{i+1}$  et  $b_{i+1}$ .

Les caractéristiques des différents filtres sont donc les suivantes :

— Filtre 1 : Puissance globale

— Equation d'état :

$$P_k = a_i \cdot \log(k - 1/k) - b_i + P_{k-1} \quad (20)$$

— Observations : puissance obtenue des mesures de tension et de courant

— Filtre 2 : Coefficient de la partie logarithmique  $a$

— Equation d'état :

$$a_k = a_1 \cdot \exp(a_2 \cdot k) \cdot (1 - \exp(-a_2)) + a_3 \cdot \exp(a_4 \cdot k) \cdot (1 - \exp(-a_4)) + a_{k-1} \quad (21)$$

— Observations : valeurs de  $a$  obtenues dans la partie "extraction de paramètres"

— Filtre 3 : Coefficient de la partie linéaire  $b$

— Equation d'état :

$$b_k = b_1 \cdot \exp(b_2 \cdot k) \cdot (1 - \exp(-b_2)) + b_{k-1} \quad (22)$$

— Observations : valeurs de  $b$  obtenues dans la partie "extraction de paramètres"

— Filtre 4 : Récupération de puissance

— Equation d'état :

$$Rec_k = r_1 \cdot \exp(r_2 \cdot k) \cdot (1 - \exp(-r_2)) + r_3 \cdot \exp(r_4 \cdot k) \cdot (1 - \exp(-r_4)) + Rec_{k-1} \quad (23)$$

— Observations : récupération obtenue dans la partie "extraction de paramètres"

Les quatre filtres travaillent en parallèle, synchronisés sur le même pas de temps. Durant les périodes de vieillissement continu, tous prédisent leur modèle d'équation sans interaction les uns avec les autres. Lorsqu'arrive la date d'une caractérisation, les distributions de particules des paramètres  $a$  et  $b$  du filtre 1 sont mises à jours grâce aux dernières distributions prédites par les filtres 2 et 3. De plus, la dernière distribution de la récupération  $Rec_k$  est utilisée pour remplacer les particules de l'état  $P_k$ . Pour une meilleure compréhension, ce processus est représenté sur la Figure 32.

▷ **Définition de la structure de pronostic.** Lors de la première application, une analyse essai-erreur a été mis en œuvre pour obtenir le paramétrage adéquat. Cette méthode s'avère coûteuse en temps. Pour cette seconde application, nous proposons une procédure simple et automatique d'initialisation des filtres. La structure de pronostic est donc divisée en deux parties :

1. une partie extraction de paramètres,
2. une partie pronostic à base de filtre particulaire.

Ceci est illustré par la Figure 31. L'estimation des paramètres sert à créer les distributions nécessaires à l'initialisation du filtre particulaire. Quand la longueur de l'apprentissage varie, les estimées des paramètres changent donnant une initialisation différente à la partie pronostic. Lorsque de nouvelles données deviennent disponibles, les estimations des paramètres deviennent meilleures et cela impacte directement les résultats du pronostic.

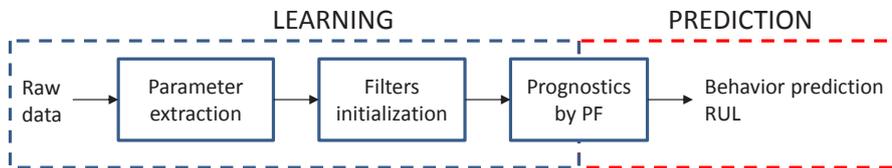


FIGURE 31 – Structure de pronostic

▷ **Initialisation des filtres.** Les données brutes en entrée du module "parameter extraction" sont composées du signal de puissance et des dates des caractérisations. Grâce aux dates, les différentes portions de vieillissement continu peuvent être facilement identifiées et utilisées pour l'apprentissage. Une procédure d'ajustement utilise les données pour identifier les coefficients  $a$  et  $b$  de l'équation (16). Un algorithme des moindres carrés robustes est utilisé dans ce but. Les valeurs des récupérations sont également extraites à ce moment-là.

Plus tôt, nous avons défini quatre modèles parmi lesquels trois d'entre eux, (17) à (19), ont des coefficients à identifier. Pour cette identification, nous utilisons la forme non récursive des modèles, les formes récursives, (21) à (23), étant réservées pour les filtres particuliers. Grâce aux données stockées à l'étape précédente, les paramètres  $a_1$  à  $a_4$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  et  $r_1$  à  $r_4$  sont estimés. Leur identification reposant sur des valeurs estimées par

ajustement, ces paramètres sont sujets à de l'incertitude. Comme l'algorithme d'estimation utilisé ne fournit pas d'estimation de l'incertitude, il est décidé d'associer une incertitude allant de 1 à 5% en fonction de l'ordre de grandeur des paramètres. De cette manière, l'identification du modèle donne directement des distributions pour initialiser le filtre particulière. Ces distributions sont uniformes et centrées sur la valeur obtenue par identification avec une dispersion donnée par l'incertitude associée à la grandeur représentée.

Cette première étape impose une première limitation à cette approche de pronostic. En effet, les équations (17) et (19) ont chacune quatre coefficients à identifier, ce qui implique que quatre caractérisations doivent déjà être présentes dans les données d'apprentissage.

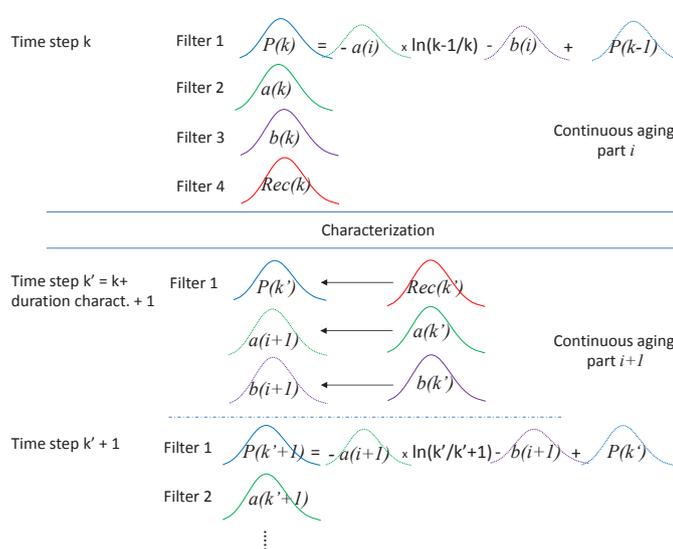


FIGURE 32 – Interactions entre les filtres entre et juste après les caractérisations

▷ **Propagation de l'incertitude.** L'incertitude inhérente au processus de pronostic est un problème majeur dans n'importe quelle application de pronostic. Par conséquent, toute la structure a été pensée pour prendre en compte l'incertitude et la propager d'une étape à l'autre.

Concernant l'étape d'extraction des paramètres, le traitement de l'incertitude a déjà été abordé : des distributions centrées sur les paramètres identifiées sont créées.

Pour la partie pronostic, la propagation de l'incertitude est assurée par le filtre 4 jusqu'à la dernière caractérisation et ensuite par le filtre 1. En effet, comme les filtres particuliers fonctionnent avec des distributions, ils donnent naturellement l'incertitude venant avec les prédictions. Comme la puissance donnée par le filtre 1 est régulièrement mise à jour par des paramètres externes (filtres 2 et 3), l'incertitude venant avec le comportement de la puissance change après chaque caractérisation. Quand la puissance est concernée, seule la prédiction donnée par le filtre 4 propage la même incertitude du tout début jusqu'à la dernière caractérisation. Après cette dernière, la dernière distribution donnée

par  $Rec$  est utilisée par le filtre 1 pour prédire la puissance jusqu'au seuil de défaillance (Figure 33). En procédant de cette façon, la distribution du RUL prendra en compte toutes les sources possibles d'incertitudes de la structure de pronostic.

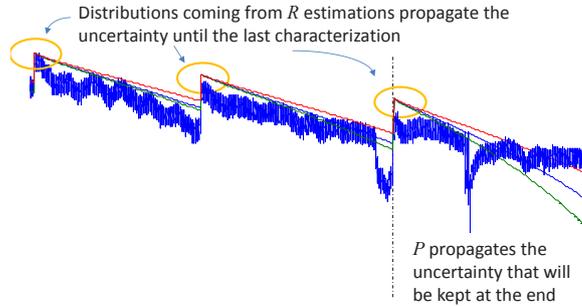


FIGURE 33 – Rôles de chacun des modèles dans la propagation de l'incertitude

▷ **Conditions de tests.** Pour permettre une exploitation totale des données J1, le seuil de défaillance est fixé à 16.3% de perte par rapport à la puissance initiale. Le seuil traditionnel de 10% aurait amputé les données d'un tiers. On choisit de tester des longueurs d'apprentissage allant de 500 à 1700 heures avec un pas de 100 heures. La valeur minimum de 500 heures ne peut être réduite car au moins quatre caractérisations sont nécessaires pour identifier les coefficients des équations (17) et (19).

Les filtres utilisés sont tous du même type que celui des expérimentations précédentes. Cependant, le nombre de particules est posé à 10 000 par filtres. Des tests préliminaires ont permis de se rendre compte de l'apparition d'un problème de dégénérescence avec un nombre de particules plus faible. C'est à dire que les distributions de particules ont une dispersion nulle et ne permettent plus de quantifier l'incertitude. Cela donne des temps de calculs très longs.

## 2.2 Résultats et discussions

Pour chaque apprentissage, le pronostic retourne les courbes proposées en Figure 34. Le graphe en haut à gauche représente la prédiction pour le coefficient  $a$  par le filtre 2, celui en haut à droite montre la prédiction pour le coefficient  $b$  avec le filtre 3. Ensuite, la partie en bas à gauche montre la récupération prédite par le filtre 4 et enfin le dernier graphe illustre la prédiction de puissance. Pour des besoins d'illustration, l'intervalle de confiance donné par les filtres apparaît sur les graphes de  $b$  et de la puissance. Un zoom sur cet intervalle de confiance est proposé en Figure 35.

Pour une bonne compréhension des résultats, il faut préciser que sur toutes les figures qui vont suivre, des lignes verticales apparaissent aux dates des caractérisations. Étant donné que le courant varie pendant ces dernières, l'hypothèse de courant constant qui dirige toute la modélisation ne tient plus. Donc aucune prédiction n'est réalisée durant

ces périodes. Pour des raisons pratiques, le vecteur d'état est rempli avec des zéros durant les périodes de caractérisation créant les lignes verticales.

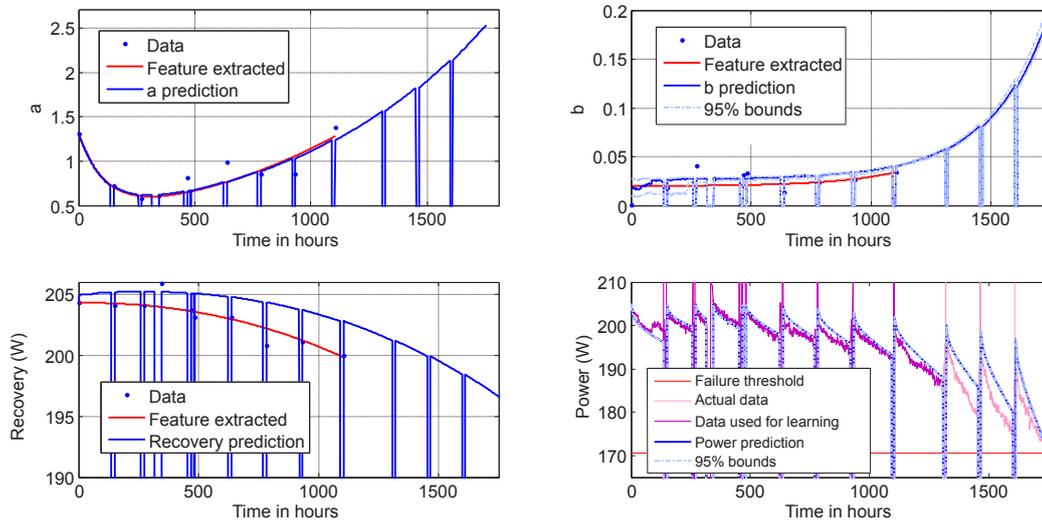


FIGURE 34 – Exemple de résultats pour un apprentissage de 1300 heures

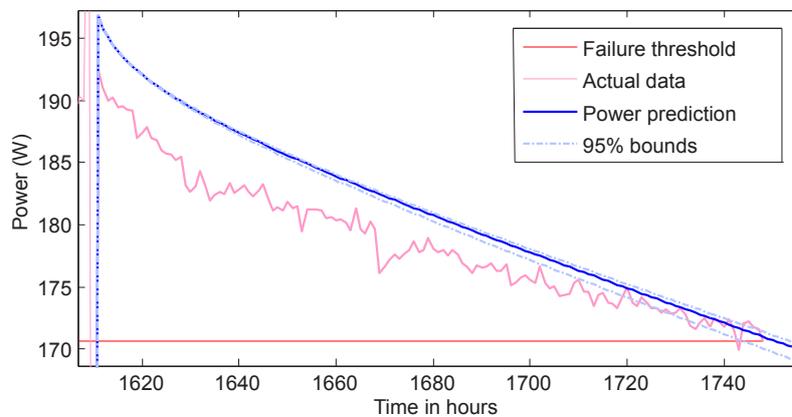


FIGURE 35 – Zoom sur l'intervalle de confiance pour une prédiction de puissance à 1300 heures

▷ **Évaluation de l'erreur.** Les résultats obtenus peuvent être divisés en deux parties en fonction de la durée de l'apprentissage : de mauvaises prédictions pour des apprentissages entre 500 et 1100 heures et de bonnes prédictions pour 1200 heures et plus. En effet, avec des petits apprentissages, le modèle n'est pas à même de capturer le comportement du stack indiquant qu'un ou plusieurs paramètres des modèles ne peuvent être prédits précisément. Cela se traduit dans le calcul du  $R^2$  (Figure 36) tant dans l'apprentissage que dans la prédiction. La limite acceptable de 0.9 n'est atteinte que très tardivement pour l'apprentissage (1400 heures) et n'est dépassée qu'une fois pour la prédiction. In-

interprétés avec des critères d'erreur comme la RMSE ou la MAPE, les résultats peuvent pourtant paraître corrects. Le lecteur est invité à se référer à [121] pour une évaluation avec ces critères.

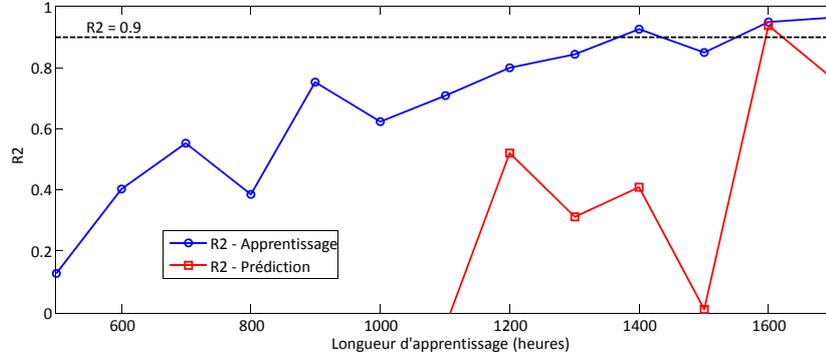


FIGURE 36 – Coefficient de détermination pour différents apprentissages

▷ **Évaluation du RUL dans le temps.** Représenter l'évolution de la durée de vie résiduelle dans le temps va nous permettre d'avoir une idée de l'horizon de prédiction que l'on peut attendre de cette approche de pronostic. La Figure 37 montre les estimations de RUL avec les bornes inférieures et supérieures de leurs distributions (lignes rouges) ainsi que l'erreur relative entre l'estimée et la valeur réelle (lignes bleues). Seuls les résultats pour des apprentissages supérieurs ou égaux à 1100 heures sont proposés, les résultats antérieurs présentant des erreurs supérieures à 600 heures. Les causes de ces erreurs ont par ailleurs déjà été discutées dans les paragraphes précédents.

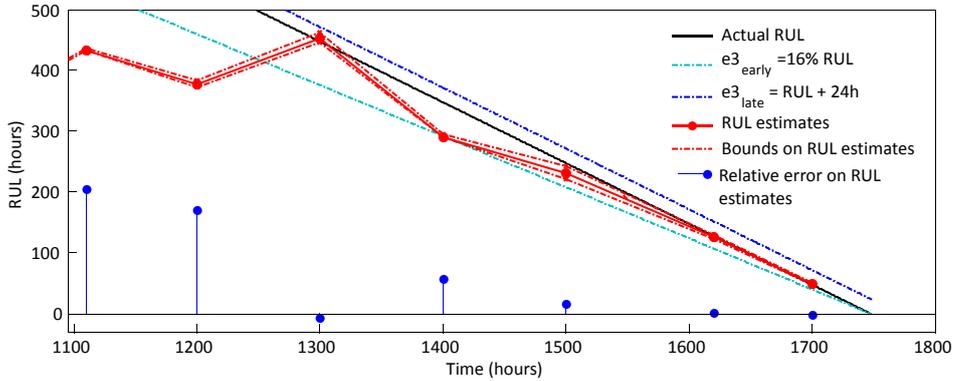


FIGURE 37 – Évolution du RUL dans le temps

Les prédictions de durées de vie résiduelles sont prometteuses. En effet, pour un apprentissage supérieur à 1300 heures, l'erreur relative maximum est de 57 heures. Cela signifie que pour un horizon de prédiction de 450 heures, le RUL peut être donné avec une erreur inférieure à 5%. Des tests complémentaires (Table 7) montrent que l'horizon maximum pouvant être atteint en conservant une erreur inférieure à 5% est situé autour de 518

TABLE 7 – Détermination de l’horizon de prédiction maximum

Apprentissage (h)	Horizon (h)	RUL (h)	Erreur (Act. - Estim.) (h)	%
1210	538	383	155	40.5 %
1220	528	494	34	6.9 %
1230	518	497	21	4.2 %
1240	508	495	13	2.6 %
1250	498	514	-16	3.1 %
1260	488	533	-45	8.4 %
1270	478	519	-41	7.9 %
1280	468	476	-8	1.7 %
1290	458	454	4	0.9 %

TABLE 8 – Incertitude sur les prédictions de RUL en heures

Apprentissage	Borne inférieure	Borne supérieure	Dispersion
1100	RUL - 0.2	RUL + 3.9	4.1
1200	RUL - 3,5	RUL + 7.4	10.9
1300	RUL - 6.6	RUL + 9.6	16.2
1400	RUL - 0	RUL + 4.7	4.7
1500	RUL - 9.5	RUL + 11.5	21
1600	RUL - 2.4	RUL + 3.7	6.1
1700	RUL - 0.4	RUL + 1.7	2.1
Mean	RUL - 3.2	RUL + 6.1	9.3

heures. Nous sommes dans les valeurs attendues du pronostic.

On peut observer grâce aux bornes du RUL proposées en Figure 37 et en Table 8 que les distributions du RUL sur 100 simulations sont très petites. En effet, la plus large a une distribution de 21 heures et une moyenne à 9.3 heures (pour 1500 heures). Cela semble démontrer qu’une faible incertitude entache les prédictions. Dans une application concrète, cela signifierait que la date de fin de vie du stack serait connue à un jour près. La plupart des prédictions étant en avance, on bénéficierait d’une marge de manœuvre supplémentaire.

▷ **Commentaires.** L’analyse des résultats montre un certain nombre de points positifs mais aussi de nombreuses limitations à prendre en compte dans la suite de l’étude. Tout d’abord, l’occurrence des caractérisations est connue à l’avance. Cependant, l’approche devrait être étendue pour prendre en compte des caractérisations, voire d’autres événements entraînant des récupérations, qui ne sont pas déjà planifiées. Des premiers tests ont été entrepris dans cette optique en utilisant la durée moyenne entre caractérisations calculée sur l’apprentissage. Les résultats ne sont cependant pas concluants à cause de fluctuations trop importantes sur les durées des périodes de vieillissement continu.

Ensuite, modéliser de manière indépendante les différents phénomènes liés à l'occurrence de caractérisations semble être une solution. En effet, cela permet de modéliser précisément l'évolution des différents paramètres dans le temps. Les expressions empiriques définies pour chacun d'entre eux sont simples mais suffisantes. Toutefois, utiliser différents modèles avec des paramètres inconnus crée aussi une limitation majeure de ce travail : la quantité de données d'apprentissage minimum pour avoir une bonne estimation du comportement est d'au moins 1100 heures. Ce qui, dans le cas présent, représente déjà 60% de la durée de vie du stack. Une solution potentielle serait de trouver un lien plus fort entre le modèle et la physique du système pour fixer, ou au moins affiner, la valeur de certains paramètres.

Enfin, il se peut que la faible dispersion des distributions ne soit pas dû à un bon pronostic. Au contraire, elle peut venir de l'utilisation d'un mauvais filtre particulière souffrant d'un problème de dégénérescence des particules. Ce doute n'est peut-être pas avéré dans cette application mais il est important de le garder à l'esprit lors de l'utilisation de filtres particuliers dans le cadre du pronostic.

### 2.3 Stack vs cellules : à quel niveau réaliser le pronostic ?

Avant de poursuivre avec l'élaboration d'un nouveau modèle, étant donné que nous avons des propositions de pronostic montrant des résultats acceptables, nous pouvons nous demander si les estimations de RUL seraient améliorées si on travaillait à l'échelle des cellules. Des tests sont donc réalisés avec la seconde approche sur le stack J1. Nous ne présenterons pas les développements seulement quelques conclusions.

Le principe de calcul à partir des cellules est simple. La puissance de chaque cellule est apprise puis prédite. On en déduit la puissance du stack par la somme des prédictions. L'erreur sur le RUL obtenues avec chacune des propositions est présentée en Figure 38.

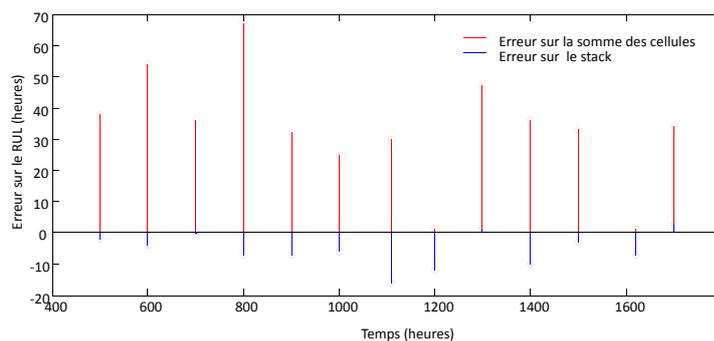


FIGURE 38 – Différence d'erreur de prédiction à l'échelle du stack et des cellules

La première conclusion est qu'il existe un biais entre les prédictions de RUL à l'échelle du stack et celles données par la somme des cellules. L'origine de ce biais se trouve en partie

déjà présente dans les différents jeux de données. Il s'avère que la somme des tensions mesurées au niveau des cellules n'est jamais égale à la tension mesurée au niveau du stack, comme l'illustre la Figure 39. La somme n'étant pas nécessairement supérieure pour tous les jeux de données. Ensuite, on peut supposer que le cumul des erreurs de prédictions de chaque puissance cellule n'est pas négligeable dans les résultats.

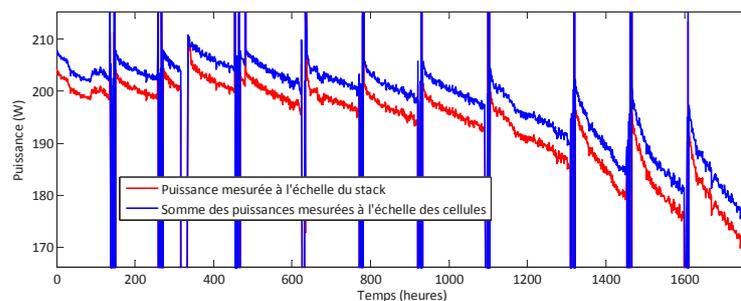


FIGURE 39 – Différence entre les mesures aux niveaux stack et cellules

Un autre point important est à prendre en compte dans la discussion. Toutes les cellules ne se dégradent pas à la même vitesse dans le stack. Il y a donc autant de prédictions que de cellules dans le stack. D'un point de vue du temps de calcul et de ressources nécessaires, cela reste raisonnable pour un stack 5 cellules. En revanche, cela risque de vite poser des problèmes quand le stack contient des dizaines de cellules.

**Conclusion 3.1** Le pronostic sur les mesures de puissance doit être réalisé à l'échelle du stack.

Il est vrai qu'un pronostic au niveau des cellules aurait pu prévenir une défaillance qui se répercuterait au niveau du stack. Cette piste de travail n'est pas à exclure à l'avenir, mais il faudra pour cela choisir un indicateur plus performant que la mesure de puissance.

### 3 Synthèse partielle

▷ *Tendance générale ou modélisation de tous les évènements ?* Dans ces premières approches, nous avons choisi de travailler sur des données brutes. Nous avons vu que suivant l'importance des phénomènes réversibles ou autres perturbations, réaliser le pronostic à partir d'une tendance globale peut s'avérer limité. D'un autre côté, incorporer des phénomènes supplémentaires à la modélisation tend vite à alourdir la structure de pronostic. Le nombre de filtre est quadruplé et chacun d'eux a besoin de cinq fois plus de particules pour fournir des résultats corrects. De plus, les deux approches possèdent un gros défaut : aucune d'elle n'intègre le profil de mission. Bien qu'on pourrait raisonner par palier de courant sur des profils à courant variable, la longueur des paliers ne seraient pas toujours suffisantes pour apprendre le modèle correctement. Il faut donc reprendre le raisonnement et n'en garder que les conclusions qui permettraient de créer

une modélisation applicable à toute situation.

Ensuite, il est évident que le signal de puissance mélange à la fois des régimes transitoires et permanents. Les régimes transitoires semblent propices à l'occurrence de phénomènes réversibles dont les causes ne semblent pas être liées directement à la dégradation du système. On en déduit donc que les données devront être filtrées pour ne garder que des composantes liées à la dégradation, et donc plus en accord avec la définition de l'état de santé que nous avons proposée plus tôt et également plus pertinentes pour réaliser du pronostic.

▷ **Modèle empirique ou physique ?** Nous sommes pour l'instant partis de la forme des données pour proposer un modèle que nous avons tenté de justifier *a posteriori* par des phénomènes se produisant dans le stack mais sans réelle base physique. Le processus inverse serait plus intéressant : partir d'une base physique et si besoin inclure de l'empirique. Cela permettrait d'avoir un modèle dont chacun des termes aurait une réelle signification et pourrait éventuellement rendre les liens avec le diagnostic et la décision plus facile à long terme. Ce sera tout l'objet de la partie III avec l'élaboration d'un modèle basé sur la physique et sa validation.

▷ **Que retenir de l'utilisation du filtre ?** Le bilan sur l'utilisation du filtre est plus difficile à établir sans analyse de la littérature. Cependant, on constate que même en utilisant un filtre "prêt à l'emploi", il reste des difficultés d'initialisation et de choix du nombre de particules. De plus, de nombreux essais préalables aux résultats présentés ont été nécessaires à cause de problème de dégénérescence du filtre. Cela s'explique d'abord par le fonctionnement du filtre proposé, mais également par la gestion du modèle d'état dans ce filtre. En effet, le filtre est censé identifier les paramètres des modèles à chaque instant. Or, après la création des distributions initiales pour chacun des paramètres à mettre à jour pendant l'estimation d'état, il n'y a jamais d'enrichissement de ces distributions par de nouvelles valeurs au cours du filtrage. Cela signifie que au fur et à mesure des ré-échantillonnages, on converge rapidement (avant les premières 100 heures de l'apprentissage) vers une valeur unique pour chacun des paramètres et on ne peut plus les mettre à jour. On a donc une très mauvaise exploration de l'espace d'état et les résultats s'en ressentent fortement. Ceci en particulier dans la première approche pour laquelle, si on se remémore la Figure 20, les paramètres des modèles testés varient fortement au cours de la vie du stack.

Il est donc important d'étudier de manière beaucoup plus précise le fonctionnement du filtre particulière et de l'analyser pour pouvoir l'utiliser dans les meilleures conditions possibles. Ce que nous ferons dans la partie IV.

Troisième partie

DE LA DÉGRADATION DE LA PEMFC  
AU MODÈLE POUR LE PRONOSTIC



## Chapitre 5

# Étude de la dégradation des PEMFC

<b>1</b>	<b>Objectifs et démarche</b> . . . . .	<b>80</b>
1.1	Objectifs . . . . .	80
1.2	Démarche . . . . .	80
<b>2</b>	<b>État de l'art des dégradations de la PEMFC</b> . . . . .	<b>81</b>
2.1	Variabilité de la dégradation des cellules individuelles . . . . .	81
2.2	Dégradation des plaques bipolaires, GDL et joints d'étanchéité . . . . .	82
2.3	Dégradation des électrodes . . . . .	84
2.4	Dégradation de la membrane . . . . .	86
<b>3</b>	<b>Analyse et classification</b> . . . . .	<b>90</b>
3.1	Hiérarchisation des composants . . . . .	90
3.2	Analyse des composants critiques . . . . .	91
<b>4</b>	<b>Synthèse partielle</b> . . . . .	<b>96</b>

## 1 Objectifs et démarche

### 1.1 Objectifs

La présente analyse a pour but de classer et analyser les mécanismes de dégradation pour pouvoir les exploiter dans la mise en œuvre d'un modèle. L'idée centrale est de partir des dégradations du stack et par divers processus de sélection arriver à un modèle utilisable en pronostic (Figure 40). Tout d'abord, les dégradations sont étudiées, puis les composants sont classés en fonction de leur impact sur la perte de performance du stack lors du vieillissement, et les plus critiques sont sélectionnés. Ensuite, pour ces composants critiques, différentes dégradations se produisent avec plus ou moins d'intensité, et des impacts plus ou moins forts. Il est donc intéressant de sélectionner les mécanismes prépondérants qui créent les plus grosses pertes de performance. Ceux-ci sont ensuite intégrés dans la modélisation.

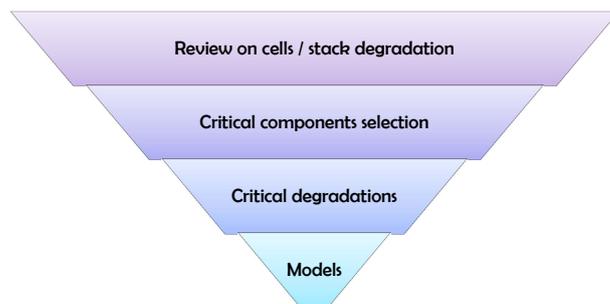


FIGURE 40 – Du système global vers le modèle de pronostic

### 1.2 Démarche

Il existe plusieurs manières d'appréhender les mécanismes de dégradation dans la pile à combustible. Les deux plus courantes sont l'étude des dégradations par famille (chimique, mécanique, thermique, etc.) et celle par composant individuel (membrane, couche catalytique, etc.). Dans l'optique de la mise au point d'une cartographie des dégradations exploitable pour le pronostic, la seconde approche est utilisée ici, dans un premier temps. Il est bien évident que les familles (chimique, etc.) apparaissent au niveau de chaque composant. Pour permettre une vision claire et structurée, l'étude de chacun des composants est organisée de la manière suivante :

1. description des phénomènes de dégradation,
2. modélisation de la dégradation.

Les composants sont revus dans leur ordre d'apparition dans le stack en partant du côté de l'hydrogène.

Avant toute chose, il est important de rappeler le périmètre imposé à cette étude.

1. Les conditions opératoires (températures, humidités relatives, stoechiométries, pressions) sont supposées maintenues à leurs valeurs nominales quel que soit la demande en courant. En conséquence, l'impact de leur variation, bien qu'il puisse être mentionné, n'est pas reporté en détail.
2. En revanche, l'impact des différents profils de mission, notamment avec courant variable, doit être pris en compte.
3. Les dégradations dues aux arrêts/démarrages et aux cycles gels/dégels ne sont pas étudiées.
4. Les phénomènes réversibles de type noyage de la cathode ou assèchement de la membrane sont négligés. Les empoisonnements sont par contre mentionnés car ils peuvent être catalyseurs de dégradations.

## 2 État de l'art des dégradations de la PEMFC

### 2.1 Variabilité de la dégradation des cellules individuelles

▷ *Stack vs cellules - différentes réactions aux fautes*. Il semble évident que le comportement d'une cellule seule vis à vis d'un fonctionnement en mode dégradé peut ne pas être le même que celui d'un ensemble de cellules. Les interactions entre les cellules influencent les modes dégradés présents. Ce propos est clairement illustré dans [213] où trois modes de fonctionnement dégradés sont appliqués les uns à la suite des autres à une cellule seule, puis à un stack de 75 cellules : (1) fonctionnement avec gaz secs, (2) potentiel en circuit ouvert avec 100% d'humidité et (3) court-circuit. Un critère de comparaison proposé pour les expérimentations est la décroissance de surface active dans une cellule. Malgré les modes dégradés prolongés appliqués à une cellule seule, la dégradation temporelle de la surface active est proche de celle obtenue pour des cellules similaires mais non-exposées à des modes de défaillance sur une durée de temps similaire. En revanche, le stack semble plus sensible à la dégradation de performance que la cellule seule, bien que toutes les cellules ne soient pas affectées. Les 7 plus proches de l'arrivée en réactif sont les seules endommagées. Les auteurs émettent l'hypothèse que les dynamiques, notamment de production d'eau, à l'intérieur du stack protègent la majorité des cellules en cas d'utilisation ponctuelle de gaz sec. On peut également ajouter à cette hypothèse que les températures plus froides en bord du stack (dues à la présence de moyens de refroidissement) jouent un rôle sur la dégradation des cellules placées aux extrémités. Une des conclusions principale des expérimentations de [213] est qu'il n'est pas possible de prédire les effets d'un mode de défaillance sur la performance et la durabilité d'un stack seulement à partir des résultats obtenus sur une cellule. Les interactions entre cellules ne sont donc pas négligeables pour déterminer ou prédire l'état

de santé du stack. Le problème, c'est que ces interactions sont encore peu étudiées.

▷ **Influence de la position de la cellule dans le stack.** L'influence de la position des cellules dans le stack sur le vieillissement est abordée dans [21]. Les cellules aux extrémités (1, 8-10) montrent des performances inférieures aux autres cellules dès la première courbe de polarisation. Des différences de résistance haute fréquence et de surface active sont mises en avant, mais les auteurs soutiennent qu'elles sont sûrement dues à des problèmes d'humidification voire de fabrication. Toutes les méthodes de health assessment utilisées montrent que les caractéristiques des cellules 1 et 10 sont inférieures aux autres à chaque instant. L'explication principale avancée est la différence de température présente en bord de stack par rapport à celle du centre, ce qui rejoint ce qui a été discuté plus tôt. Ces différences de dégradation sont également observées sur tous les jeux de données disponibles comme illustré par la Figure 41 avec les données J1.

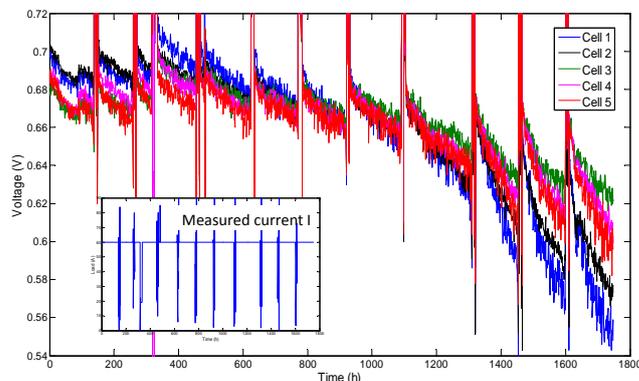


FIGURE 41 – Différences de dégradations entre les cellules d'un même stack

Bien que l'amplitude des dégradations soit variables d'une cellule à l'autre, les phénomènes impliqués au niveau des composants restent les mêmes. C'est l'objets des paragraphes suivants.

## 2.2 Dégradation des plaques bipolaires, GDL et joints d'étanchéité

▷ **Les plaques bipolaires.** Les dégradations des plaques bipolaires restent peu étudiées. D'après [235, 283], trois mécanismes interviennent :

1. la corrosion conduisant à la production de cations multivalents qui impactent sérieusement la durabilité de la membrane et des couches catalytiques,
2. l'apparition d'une couche de surface résistive conduisant à une résistance ohmique élevée,

3. les déformations ou fractures des plaques accentuées par les facteurs opérationnels comme les cycles thermiques, les mauvaises distributions de température ou les courants non-uniformes.

Aucune modélisation claire de la dégradation de ces composants n'est présente dans la littérature. Cependant, [255] suggère que le comportement vis à vis de la corrosion peut être obtenu à partir de courbes de polarisation potentiel-dynamiques du matériau principal des plaques.

▷ **Les GDL.** Les phénomènes de dégradation à l'échelle de la GDL sont décrits en détail en Annexe A. Seule une synthèse comprenant le nécessaire pour comprendre la suite est proposée ici.

La dégradation d'une GDL peut être détectée grâce à des changements dans ses propriétés conduisant à une performance plus faible du stack. A cause de la difficulté majeure à séparer la dégradation des GDL de celle de l'AME, la plupart des études de dégradation des GDL sont *ex-situ*. Trois types de changements majeurs peuvent être observés lorsqu'une GDL se dégrade :

1. des modifications du comportement vis à vis de l'eau à cause d'une perte d'hydrophobicité et des changements sur la surface de carbone,
2. des changements dans la structure de la GDL dus à la corrosion du carbone et les contraintes mécaniques,
3. des changements dans les résistances électrique et thermique combinés à une perte de porosité.

Des courbes de polarisation présentées dans [33] semblent indiquer que la dégradation des GDL a plus d'impact sur la performance du stack pour de fortes densités de courant. Les modèles existant concernant les GDL sont majoritairement des modèles de comportement basés sur les diffusions de gaz ou les transports de masse. Cependant, quelques modèles de dégradation apparaissent et sont présentés dans Annexe A.

▷ **Les joints d'étanchéité.** La dégradation des joints d'étanchéité est toujours mal connue. Quelques causes et conséquences sont décrites dans [283] : des traces de produits de décomposition du matériel d'étanchéité ont été trouvées dans l'AME. Le caractère acide de la PEM, la contrainte thermique ou encore la fragilisation par l'hydrogène peuvent altérer le joint. En se dégradant, il perd de sa force de rétention : perte de compression, fuite externe de refroidissant, crossover de gaz ou encore apparition de court-circuits. La migration et l'accumulation de matériau des joints dans les électrodes affecte négativement leur caractère hydrophobe et empoisonne probablement les catalyseurs et la membrane. A l'heure actuelle, aucun modèle de dégradation de ce composant n'a été proposé dans la littérature.

## 2.3 Dégradation des électrodes

▷ **Description des phénomènes de dégradation.** Comme pour les GDL, nous proposons ici une synthèse des dégradations, une description très détaillée est proposée en Annexe B. Pour compléter les quelques explications qui sont fournies dans cette partie, des tableaux synthétisant les principales dégradations, leurs causes et leurs conséquences sont réalisés, Tables 9 et 10.

Deux principales familles de phénomènes sont responsables des pertes de performance des électrodes :

1. la dégradation de la couche catalytique [128, 198],
2. la dégradation du support carbone [128, 283].

Ensemble ces phénomènes conduisent à une perte de la surface active de l'électrode et à une perte d'activité conséquente. Parmi ces phénomènes on trouve :

- la dissolution et la diffusion du Pt à travers le ionomère, son re-dépôt sur d'autres particules pour en former de plus grosse ou encore la diffusion à travers la membrane pour créer une bande,
- la corrosion du carbone en dioxyde et la désintégration qui en découle de la couche catalytique conduisant à une agglomération du Pt et à la formation d'oxydes sur la surface de carbone,
- la génération d'espèces réactives comme le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), les radicaux d'hydroperoxyde ( $\bullet OOH$ ) ou les radicaux  $\bullet OH$  causant la dégradation de la membrane,
- l'adsorption réversible et irréversible de polluants venant de l'air, des réactifs ou des produits de dégradation des autres composants.

Selon [235], l'impact de la dégradation n'est pas le même pour les deux électrodes. L'anode n'est presque pas affectée par la dissolution, l'oxydation et l'agglomération du Pt, quelles que soient les conditions. A l'opposé, la cathode est très touchée ce qui résulte en une perte de surface active au cours du temps. Ceci est aggravé par les cycles de tension, les cycles de température et d'autres facteurs.

La durabilité des électrodes est fortement impactée par les conditions opératoires du stack. Selon une équipe de recherche de Nissan, dans les applications de véhicules légers, les taux de dégradation des électrodes peuvent être divisés en trois catégories avec des influences différentes [128] :

1. le repos, représentant 28% de la vie du stack,
2. les cycles démarrages/arrêts, 28% ;
3. le cycle de courant, 44%.

Commençons avec le repos. Quand un véhicule s'arrête, par exemple à un feu rouge, le stack doit continuer à fournir une puissance minimum pour alimenter les auxiliaires. Dans ce cas, la demande en courant est très faible, ce qui correspond à un potentiel élevé dans chaque cellule du stack (proche de l'OCV), autour de 0.9 - 0.95 V. Cela crée un environnement favorable pour les réactions impliquées dans la dégradation du Pt. ces phénomènes peuvent conduire à la formation d'un bande de Pt dans la membrane.

Représentant un pourcentage égal à celui du repos, nous avons ensuite les cycles démarrage/arrêt. Ils ont un sérieux impact sur la corrosion du support carbone. Le lecteur peut se référer à [58, 169, 196, 197] ou à l'Annexe B pour plus d'informations à ce sujet.

Enfin, les cycles de courant représentent la part majeure de la vie du stack dans la plupart des applications. Dans un véhicule, les cycles de courant peuvent venir de nombreux facteurs : le style de conduite du conducteur, les conditions de trafic, les conditions environnementales, le système de contrôle du véhicule. Ils modèlent les profils de courant avec des durées variables à faible et fort courant ainsi que des rampes de transition entre ces courants. Pour un profil cyclé donné, la dégradation est plus forte (par unité de temps) que pour un courant constant de même amplitude et de même durée [128]. Cela montre la contribution significative à la dégradation des rampes montantes et descendantes pendant les transitions entre courants. De plus, les auteurs de [128] ont observé que la dégradation est plus forte pour un signal carré que pour un signal triangulaire. Cela s'interprète facilement comme une influence de la capacité du système et des auxiliaires à gérer les rampes vis à vis de l'alimentation en gaz.

L'impact de la contamination pendant le fonctionnement peut aussi être mentionné. En effet, la surface de noir de carbone, mais aussi les matériaux de la membrane, jouent un rôle de filtre et absorbent les impuretés. Le Pt est sensible à de nombreux produits comme le  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NO_2$ ,  $NO$  et  $NH_3$  qui occupent les sites actifs et empêchent les réactions.

▷ **Formalisation de la dégradation ?**. Modéliser tous les phénomènes intervenant dans la dégradation des électrodes est très compliqué. La modélisation séparée de chacun d'entre eux est souvent choisie.

Sur ce principe, les auteurs de [51] proposent un modèle qu'ils appellent "l'empreinte digitale" de la dégradation du carbone. Leurs résultats montrent que la perte de performance ( $P$ ) peut être reliée à la perte de carbone ( $p_C$ ) par une loi exponentielle :  $P = a.exp(b.p_C)$ . La perte de carbone est estimée grâce au taux de CO dans les gaz de sortie. A l'opposé de cette modélisation simple, les auteurs de [18] n'essaient pas de découpler les phénomènes mais d'intégrer dans un même modèle : (1) le taux de dissolution du Pt et son dépôt à la cathode, (2) le transport des ions Pt et leur diffusion à travers la membrane, ainsi que (3) la réduction des ions Pt dans la membrane par le crossover d'hydrogène. L'accord entre le modèle et leurs données n'est pas optimal. En effet, la conclusion principale à tirer de l'étude est que si un modèle détaillé est mis au point, il ne peut se permettre d'inclure qu'une partie des dégradations. On est presque dans un cas de "tout ou rien".

D'autres modèles basés sur les cinétiques de la corrosion du carbone et les différents mécanismes liés au Pt sont détaillés dans l'Annexe B dont le modèle de base de [46] qui sert de base à de nombreux travaux dont celui de pronostic dans [302]. Le modèle de dégradation de la surface active construit est de la forme :

$$\frac{dA}{dt} = g(A, \text{potential, temperature, other parameters}) \quad (24)$$

TABLE 9 – Dégradation des couches catalytiques des électrodes

Composants impliqués	Electrodes	
Type de dégradation	Electrochimique, chimique	
Causes	Contamination par des impuretés / Corrosion du carbone Epaississement dû aux mouvements des particules + coalescence sur le support de carbone Formation d'oxydes de métaux / Crossovers	
Conséquences	Sur le composant	Perte de surface active Formation d'oxydes de Pt Occupation des sites actifs par les contaminants Frittage ou migration des particules de Pt sur le support de carbone Détachement et dissolution dans l'électrolyte
	Sur le fonctionnement	Perte d'activité
	Sur les autres composants	Formation d'une bande de Pt dans la membrane
Catalyseurs	Humidité/Environnement liquide acide / Température / OCV Potentiels entre 0.85 et 1.4 V / Cycles (courant et température) Combinaison conditions opératoires et mode de fonctionnement Présence d'espèces polluantes	
Échelle de temps	Heures, jours	
Criticité	Irréversible	
Modélisation des dégradations disponible	Oui	
Importance pour le modèle de pronostic	Obligatoire	
Références	<a href="#">[18, 20, 46, 51, 102, 128, 161, 171, 198, 235, 272, 283, 302, 307]</a>	
Remarques	Diminution de la surface active plus importante à la cathode que à l'anode L'anode n'est presque pas touchée par l'agglomération, la dissolution ou l'oxydation du Pt, quelles que soient les conditions Le chargement en catalyseur n'aurait pas d'influence sur les mécanismes de dégradation L'adsorption de certaines impuretés peut être réversible	

où  $A$  est l'aire de la surface active. Un des points importants de ce modèle est la mise en avant de composantes exponentielles dans le modèle. En effet, cela vient confirmer les observations de décroissances exponentielles proposées dans [\[20, 102, 161, 283, 307\]](#).

## 2.4 Dégradation de la membrane

▷ *Description des phénomènes de dégradation.* Comme pour les composants précédents, nous proposons ici une synthèse des dégradations (Tables [11](#) à [14](#)), une description

TABLE 10 – Dégradation du support carbone des électrodes

Composants impliqués	Electrodes	
Type de dégradation	Electrochimique, chimique	
Causes	Présence d'eau / Propriétés du carbone utilisé Inversions de courant / Transition entre cycles démarrage/arrêt Manque de réactif	
Conséquences	Sur le composant	Perte de surface active Pores de la surface de carbone humides voire hydrophiles
	Sur le fonctionnement	Formation de CO Formation de CO <sub>2</sub> (entre 0.6 et 0.8 V)
	Sur les autres composants	
Observation	Mesure indirecte grâce aux gaz Co et CO <sub>2</sub> ) produits	
Catalyseurs	Humidité / Hautes températures / OCV Potentiels > 0.207 V / Cycles de potentiels + nombre de cycles	
Échelle de temps	Heures, jours	
Criticité	Irréversible	
Modélisation des dégradations disponible	Oui	
Importance pour le modèle de pronostic	Obligatoire	
Références	<a href="#">[18, 20, 46, 51, 102, 128, 161, 171, 198, 235, 272, 283, 302, 307]</a>	
Remarques	La production de CO se produit seulement du côté de l'anode	

détaillée est proposée en Annexe C.

Les études portant sur la dégradation de la membrane séparent, pour la plupart d'entre elles, la dégradation chimique et électrochimique des dégradations mécaniques et thermiques. Toutefois, [76] propose une catégorisation légèrement différente :

1. dégradation chimique : attaque directe du polymère par des espèces radicales conduisant à la décomposition de la membrane et pollution par des espèces étrangères (Tables 11 et 13),
2. dégradation mécanique : fracture de la membrane causée par des contraintes cyclées ou de la fatigue imposée par des températures ou des humidités fluctuantes (Table 12),
3. court-circuit : un courant électrique passe à travers la membrane à cause d'une surcompression d'une cellule ou d'irrégularités topographiques des composants voisins (Table 14).

Nous utilisons en partie cette classification ici. D'abord les dégradations chimiques/ électrochimiques, mécaniques et thermiques sont considérées tour à tour. Ensuite, les modes de défaillance (causés par ces dégradations) comme les court-circuits ou les crossovers de gaz sont revus.

◊ **Dégradation chimique/électrochimique.** L'environnement oxydant du côté de la cathode et réducteur à l'anode impose des conditions difficiles à la membrane. La dégra-

dation chimique est reconnue comme étant un processus limitant majeur pour la durée de vie de la membrane [76]. Elle est attribuée aux actions d'espèces de radicaux agressives qui se forment pendant le fonctionnement du stack et attaquent les liens vulnérables de la structure de polystyrène. Les membranes en PFSA sont largement utilisées pour leur haute stabilité chimique. Toutefois, les matériaux perfluorinés ne sont pas inertes pendant le fonctionnement du stack et sont sensibles aux cycles de tension et d'humidité. La dégradation chimique est caractérisée par l'amincissement de la membrane et l'émission de  $HF$ ,  $CO_2$  et  $H_2SO_4$ . Une épaisseur réduite conduit à l'apparition de crossovers de gaz et à une fragilité mécanique propices à l'apparition de défaillances.

Les espèces réactives comme l'hydroxyle ( $\bullet OH$ ), les radicaux hydroperoxyl ( $\bullet OOH$ ) et le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) sont les principales espèces responsables des attaques de la membrane. Leurs sources et initiations sont discutées dans [20, 41, 76, 299]. Le fonctionnement de la PEMFC avec des humidités relatives faibles et des potentiels forts conduisent souvent à des taux de dégradation chimiques forts.

Le dernier aspect de la dégradation chimique de la membrane est la contamination par des espèces étrangères. Dans un stack évoluant en environnement extérieur pour une longue période, on peut trouver toute sorte de cations dans l'AME :  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  et  $Mg^{2+}$  [41]. La membrane est particulièrement vulnérable à la présence de ces cations étrangers à cause de leur affinité avec les groupes d'acide sulfonique du Nafion. Les cations prennent la place des protons dans la membrane et entraînent une chute de la conductivité proportionnelle à la charge ionique des cations, et par conséquent une chute de la tension de sortie [41].

◊ **Dégradation mécanique.** Comme la membrane est au moins partiellement contrainte entre tous les autres composants du stack, ses expansions et contractions avec la température et l'humidité peuvent créer des contraintes mécaniques. En effet, les conditions opératoires varient pour suivre la demande en puissance et peuvent conduire à de la fatigue hydrothermique. Cette fatigue peut entraîner des défaillances par l'initiation et la propagations de fissures microscopiques responsables de crossovers de gaz.

La membrane contrainte est nominale maintenue à une tension nulle pour compenser la tension hydrothermique d'environ 10 à 20%, mais elle peut soutenir des déformations mécanique excédant sa limite élastique. [41] reporte que les défaillances mécanique apparaissent sous différentes formes : fissures, déchirures, micro-trous ou cloques. Le manque d'eau intervient également, une membrane sèche est fragile et friable.

La pénétration de particules du catalyseur peut aussi créer des régions à fortes contraintes locales [41]. Les inversions de courant causent également des dommages par l'implication de points chauds locaux qui ramollissent voire font fondre la membrane.

◊ **Dégradation thermique.** La zone de température favorable pour un stack PEMFC est comprise entre 60 and 80°C. Les membranes sont sujettes à des ruptures à haute température (80°C  $\approx$  température de transition vitreuse) [283]. De plus, la conductivité des protons baisse en cas de température trop élevée. La dégradation augmente avec la température [41]. La conséquence principale est la perte en teneur en eau conduisant

dans le pire des cas à un assèchement irréversible.

◊ **Court-circuits.** Ils représentent une des défaillances principales de la PEMFC. Un court-circuit se produit quand les électrons passent directement de l'anode à la cathode au lieu d'aller dans le circuit externe. Non seulement cela réduit les performances mais cela conduit également à la génération de chaleur causant des dommages à la membrane. Différents challenges existent concernant la compréhension de l'évolution des court-circuits dans la PEM [76] mais la difficulté majeure reste que ces court-circuits sont très locaux et donc difficiles à trouver.

Des chercheurs de General Motors ont proposé de distinguer deux types [76] :

1. les court-circuits softs : peu critiques, ils ne conduisent pas immédiatement à la défaillance de la pile,
2. les courts-circuits forts : très critiques, ils résultent d'un emballement thermique d'un court-circuit soft déjà existant. Ils peuvent conduire directement au crossover et à la défaillance de la cellule. Ils peuvent se produire soudainement dans un stack en fonctionnement dans lequel une cellule développe une résistance ohmique très supérieure au reste du stack.

◊ **Le crossover de gaz.** Quand le stack vieillit, l'hydrogène et l'oxygène passe à travers la membrane pour aller dans le compartiment de l'électrode opposée. Le crossover d'oxygène n'est que très peu étudié dans la littérature. En revanche, celui d'hydrogène est bien connu pour amener à une défaillance sérieuse allant jusqu'à la destruction du stack. En effet, lorsqu'une grande quantité d'hydrogène traverse la membrane et rencontre l'oxygène, une réaction de combustion se déclenche conduisant à un arrêt de production d'énergie très rapide par le stack.

Selon [8], les facteurs de crossover d'hydrogène sont : la température, l'humidité relative, les pressions de gaz et l'épaisseur de la membrane. Pour conclure sur ce sujet, plusieurs études [110, 113, 161, 281] ont reporté que le crossover augmente exponentiellement dans le temps. Un seuil de fin de vie pour une membrane sujette au crossover d'hydrogène a été proposé dans [48], il correspond à un courant de crossover de  $10mA.cm^{-2}$ .

▷ **Formalisation de la dégradation ?** Une courte revue des modèles de contrainte de la membrane est proposée dans [76]. Cependant, ces modèles sont tous des modèles de comportement qui n'intègrent pas ou peu la dégradation. En revanche, un modèle intéressant est proposé dans [237]. La membrane n'est pas modélisée seule mais avec les électrodes pour prendre en compte un maximum de mécanismes de dégradation. Toutes les réactions chimiques impliquées dans la dégradation sont modélisées. Les résultats montrent que la dégradation progresse sous forme d'une vague partant de l'anode vers la cathode. Cela confirme le modèle de dégradation de la tension de [131] décrit quelques chapitres plus tôt. Cependant cette modélisation est trop complexe pour pouvoir être envisagée dans le cadre du pronostic. De plus, elle fait appelle à des mesures de paramètres qui seraient inaccessibles dans n'importe quelle application réelle de PEMFC.

TABLE 11 – Contamination de la membrane

Composants impliqués	Membrane	
Type de dégradation	Chimique	
Causes	Présence de cations / Impuretés présentes dans les gaz Migration du Pt / Produits de corrosion de composants	
Conséquences	Sur le composant	Remplacement des protons par des cations Formation d'une bande de platine
	Sur le fonctionnement	Baisse de la conductivité protonique Perte de performance
Échelle de temps	Minutes, Heures, Jours	
Criticité	Réversible et Irréversible	
Modélisation des dégradations disponible	Oui	
Importance pour le modèle de pronostic	Obligatoire ?	
Références	[41]	

### 3 Analyse et classification

#### 3.1 Hiérarchisation des composants

Pour créer une hiérarchie, des critères doivent être fixés. Dans ce travail, plutôt que de choisir un critère fixe, différentes questions et les réponses correspondantes sont formulées pour chacun des composants (Table 15). Ces questions mesurent l'impact du rôle de chaque composant sur une perte de performance ou une défaillance du stack. Les réponses sont ensuite pondérées pour en déduire une classification (Figure 42). Cette classification peut sembler quelque peu subjective car elle s'appuie sur une interprétation de la littérature. Cependant, elle est toujours susceptible d'évoluer avec l'avancement de l'analyse.

Il apparaît que la membrane est le composant le plus critique. Ce n'est pas surprenant étant donné que c'est le seul composant qui peut conduire à une destruction du stack par réaction exothermique lors d'un crossover de gaz trop important. En regardant de plus près les scores, on peut s'apercevoir qu'une division des composants en trois classes est possible :

1. classe A : membrane et électrodes,
2. classe B : GDL et plaques bipolaires,
3. classe C : joints d'étanchéité.

Ces classes permettent de distinguer les composants dont les dégradations sont obligatoirement à inclure dans le modèle pour le pronostic (Classe A), ceux qui sont optionnels (Classe B) et enfin ceux qui peuvent être ignorés (Classe C). En regard de ce dernier commentaire, l'étude se focalise maintenant sur les électrodes et la membrane.

TABLE 12 – Dégradation mécanique de la membrane

Composants impliqués	Membrane	
Type de dégradation	Mécanique	
Causes	Contraintes liées à l'assemblage Stress local (ex : bord de canal d'écoulement) Expansions et contractions avec les variations de conditions opératoires Différence de dilatation entre les zones de réaction et non-réaction Perte de fluorure Pénétrations de corps étrangers venant des autres composants Amincissement par dégradation chimique	
Conséquences	Sur le composant	Fissure / Brèches, déchirures Micro-trous, perforations / Cloques Fluage, déformations
	Sur le fonctionnement	Augmentation des crossovers de gaz Mise en route de cycles destructeurs (réactions exothermiques)
	Sur les autres composants	
Catalyseurs	Variations d'humidité relative / Augmentation des contraintes (Augmentation de température)	
Échelle de temps	Heures, jours	
Criticité	Irréversible	
Modélisation des dégradations disponible	Oui	
Importance pour le modèle de pronostic	Obligatoire	
Références	<a href="#">[8, 20, 41, 48, 76, 161, 180, 237]</a>	
Remarques	Le fluage du Nafion est très lent ce qui explique que les défaillances catastrophiques n'arrivent qu'au bout de milliers d'heures	

### 3.2 Analyse des composants critiques

▷ **Les électrodes.** L'étude des dégradations a permis de séparer les phénomènes se produisant à chacune des électrodes. Contrairement à la cathode, l'anode n'est presque pas affectée par la perte de surface active (Table 10). Cependant, définir une hiérarchie entre les phénomènes de dégradation semble compliquée. Pour nous aider dans ce processus, nous nous proposons de construire des arbres de défaillance. En plus de mettre en perspective les causes et les conséquences des dégradations, ces arbres permettent de visualiser les interactions entre les processus. Trois arbres sont construits : un pour chaque électrode et le troisième pour la perte de surface active (Figures 43 à 45). Pour affiner notre étude nous allons devoir également ajouter de nouvelles hypothèses. D'abord, concernant la présence d'impuretés. Elles peuvent provenir de la présence de  $CO$  ou de  $CO_2$  issus de la corrosion du carbone, des produits de dégradation des plaques bipolaires, de la membrane ou des joints, ou encore elles peuvent provenir des réactifs. Les expérimentations étant conduites en laboratoire avec un hydrogène très pur, on peut supposer que les réactifs n'introduisent pas de pollution du système. Cependant, que

TABLE 13 – Dégradation chimique de la membrane

Composants impliqués	Membrane	
Type de dégradation	Chimique, Electrochimique	
Causes	Pt ayant migré et s'étant déposé dans la membrane Formation et attaques des radicaux (amplifiées par les crossovers) Présence de cations étrangers	
Conséquences	Sur le composant	Amincissement / Fragilité mécanique Modification des propriétés du matériau Perte de conductivité / Initiation de perforations
	Sur le fonctionnement	Emission de $HF$ , $CO_2$ , $H_2SO_4$ Augmentation des crossovers de gaz
	Sur les autres composants	
Observation	Concentration de fluorure perdu / Mesure du crossover de $H_2$	
Catalyseurs	Potentiel, OCV / Cycles d'humidité Variations de température	
Échelle de temps	Heures, jours	
Criticité	Irréversible	
Modélisation des dégradations disponible	Oui	
Importance pour le modèle de pronostic	Obligatoire	
Références	[20, 41, 76, 136, 137, 245, 244, 254, 292, 299]	

peut-on dire de la contamination venant de la corrosion des autres composants? Le manque de connaissance et de mesures impose qu'elle soit négligée pour la suite.

Ensuite, concernant la dégradation du support carbone, la question du manque de réactif est soulevée. Par hypothèse, suffisamment de réactif est fourni en continu au stack. Mais la dégradation des transports dans la GDL et les électrodes peuvent contribuer à créer des manques locaux. Comme ils ne peuvent pas être observés, ces événements sont supposés assez rares pour être ignorés.

L'hypothèse d'alimentation continue (avec une stoechiométrie supérieure à 1) et un circuit ouvert à l'anode permet également d'affirmer que la corrosion à l'anode peut être négligée. En effet, avec le flux continu de réactif, aucun manque d'hydrogène ne devrait être observé, la petite quantité d'eau trouvée à l'anode est évacuée par le flux d'air et associée au faible potentiel à cette électrode, cela permet de négliger la corrosion du support anodique [194]. Toujours pour la corrosion du carbone, il est clair que le profil de courant doit être inclus dans sa modélisation. Les éléments de base sur les arbres montrent que la valeur du courant n'est pas seule à influencer la corrosion, le nombre de cycle ainsi que la durée passée sous OCV jouent aussi un rôle. On se demande alors si une modélisation précise de la dégradation du carbone est faisable ou si l'utilisation de l'empreinte carbone, mentionnée plus tôt, proposée par [51] n'est pas une solution plus

TABLE 14 – Court-circuit de la membrane

Composants impliqués	Membrane	
Type de dégradation	Electrochimique	
Causes	Pénétration dans la membrane d'objets externes conducteurs électriquement Augmentation de la compression de la cellule (+ cause précédente)	
Conséquences	Sur le composant	Apparition de trous Fonte de la membrane
	Sur le fonctionnement	Baisse de performance Génération de chaleur locale
	Sur les autres composants	
Observation	Forte déviation de la résistance ohmique Potentiel anormalement élevé	
Échelle de temps	Heures, Jours	
Criticité	Irréversible	
Modélisation des dégradations disponible	Non	
Importance pour le modèle de pronostic	Obligatoire?	
Références	[76]	
Remarques	Pas de développement de court-circuit fort en dessous de 1 V	

adaptée.

Pour finir, la perte de surface active provient d'interactions complexes entre différents phénomènes (Figure 45). On constate que les événements de base sur l'arbre de défaillance de la Figure 45), et surtout leurs interactions, forment un bloc inséparable. De plus, dans la section 2 (p. 81), nous avons montré qu'aucun de ces événements ne peut être ignoré si on veut construire une modélisation complète. Cette difficulté va imposer pour la suite de s'éloigner des causes physiques pour adopter une modélisation simple, très probablement à base de fonctions exponentielles. Toutefois, cette formulation, même simplifiée, conserve la forme des modèles physiques démontrés comme celui de [302].

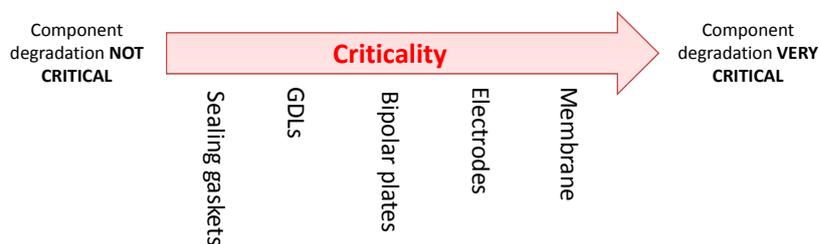


FIGURE 42 – Hiérarchie des composants impliqués dans la dégradation du stack

TABLE 15 – Critères de classification des composants

	Plaques Bipo	GDL	Electrodes	Membrane	Joints
Le composant intervient-il dans la production d'énergie du stack ?	Oui (+)	Oui (+)	Oui (+)	Oui (+)	Non (-)
Existe-t-il une défaillance conduisant à une perte de puissance ?	Oui (+)	Oui (+)	Oui (+)	Oui (+)	Oui <sup>1</sup> (+)
Si oui, quelle est l'importance de cette perte de puissance ?	Faible (+)	Faible (+)	Forte (++)	Forte (++)	Faible (+)
Existe-t-il une défaillance empêchant le composant de remplir partiellement ou totalement ses fonctions ?	Non (-)	Non (-)	Non (-)	Oui (+)	Oui (+)
Existe-t-il une défaillance conduisant à la destruction du stack <sup>2</sup> ?	Non (-)	Non (-)	Non(-)	Oui (+)	Non (-)
La dégradation varie-t-elle avec le profil de courant demandé ?	Oui (+)	Oui (+)	Oui (+)	Oui (+)	Inconnu
Total	2	2	3	7	1
Classement du composant	3	4	2	1	5

<sup>1</sup> Bien que ce composant ne participe pas à la production d'énergie, les produits de corrosion créent une contamination. <sup>2</sup> la destruction réfère à l'incapacité du stack à produire de l'énergie

▷ **La membrane.** Les dégradations et les défaillances conséquentes sont nombreuses, il convient d'en éliminer certaines pour aller plus loin dans la classification. Les causes principales de la perte de performance de la membrane sont souvent classées en : dégradation mécanique, dégradation thermique, dégradation chimique, court-circuit et contamination. Plus tôt, nous avons posé comme hypothèse que le stack fonctionne dans ses conditions nominales. Cette hypothèse est étendue et on suppose maintenant que la température interne du stack est toujours maintenue entre 60 and 80°C (ce que l'on observe déjà dans les données). Cela nous permet d'affirmer que la dégradation thermique n'est pas une cause primaire de défaillance de la membrane dans notre étude. Elle peut apparaître, en particulier avec la création de points chauds lors de court-circuits ou de réaction  $H_2/O_2$ , mais ces phénomènes sont rapides et déjà pris en compte ailleurs. En fonction des tables récapitulatives dressées plus tôt, une nouvelle catégorisation des défaillances de la membrane est proposée (Figure 46).

Parmi les causes principales de perte de performance de la membrane, le crossover de  $H_2$  est la seule défaillance que l'on peut mesurer sans enlever la cellule du stack, si bien sûr aucun défaut d'imperméabilité n'est présent. Cependant, sa modélisation précise n'est pas encore disponible ou validée, une approximation par une fonction exponentielle basée sur les observations disponibles dans la littérature semble être une bonne solution.

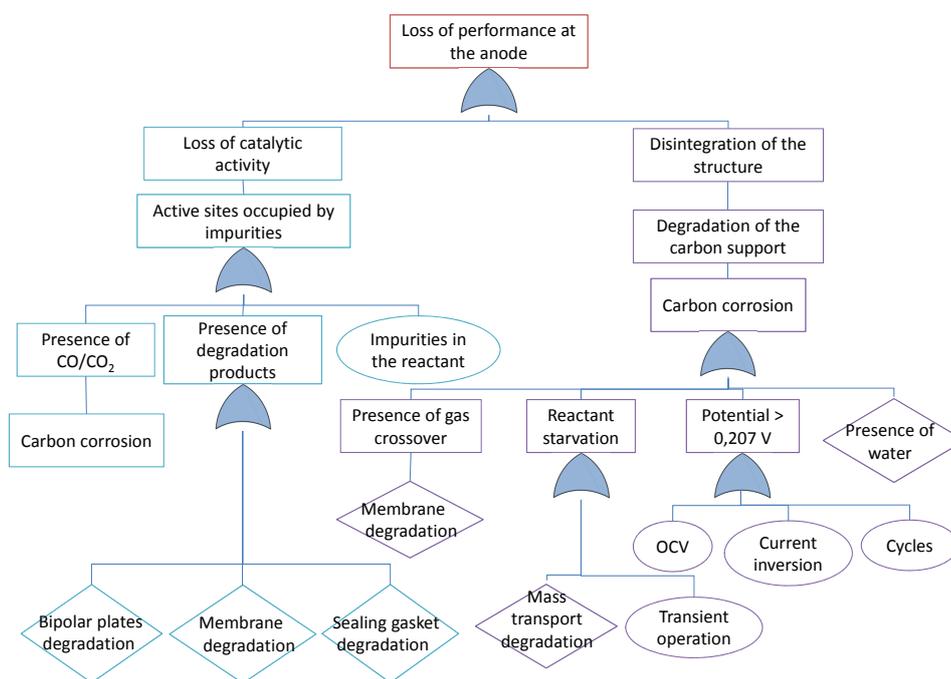


FIGURE 43 – Arbre de défaillance de l’anode en fonction des hypothèses de l’étude

Concernant les court-circuits, les softs ne sont pas détectables et les forts détruisent rapidement la membrane. De plus, le manque d’information sur leur origine et leur développement ne permettront pas de les modéliser. Par conséquent, ils ne pourront pas être inclus dans la future modélisation.

Ensuite, la décroissance de la conductivité protonique apparaît à cause des changements dans les répartitions d’eau ou des contaminations. Le changement dans la répartition d’eau peut être dû à différents facteurs : dégradation des GDL et des électrodes, accumulation d’eau, transports de masses non uniformes, etc. Une modélisation précise de l’évolution temporelle de la conductivité de la membrane devrait donc comprendre une partie dégradation et une partie comportement liée à la production d’eau et sa répartition en fonctionnement. Une nouvelle fois, cela peut conduire à un modèle très complexe et contenant beaucoup de paramètres auxquels nous n’avons pas accès. La piste empirique devra donc être privilégiée lors de l’élaboration du modèle.

Concernant la contamination, le même problème que pour les électrodes se pose (pas de connaissance précise ni de mesures disponibles). Donc la même solution est adoptée : la contamination est négligée. Enfin, pour le ralentissement des protons par la bande de Pt, les auteurs de [303] affirment qu’il est négligeable. De toute manière son épaisseur et son impact ne peuvent pas être modélisés.

En se concentrant sur la dernière catégorie de défaillance, c’est-à-dire la perte d’intégrité physique, le fait principal à souligner est son interaction avec toutes les autres défaillances. En effet, en plus de causer des défaillances, la perte d’intégrité physique en

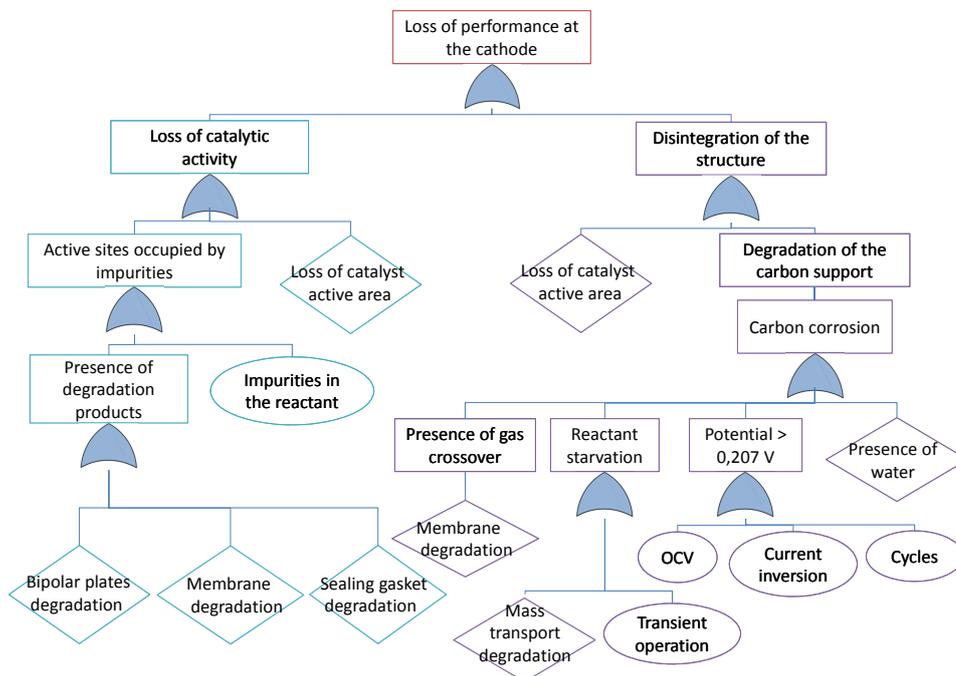


FIGURE 44 – Arbres de défaillance de la cathode et de la perte de surface active en fonction des hypothèses de l'étude

initie d'autres. Une modélisation pourrait être tentée mais les modèles disponibles dans la littérature n'ont été vérifiés que sur des morceaux de membrane et hors du stack. Seule la perte de matière due à la dégradation chimique peut être modélisée précisément, mais avec des paramètres auxquels on ne peut pas accéder.

## 4 Synthèse partielle

Ce chapitre nous a permis de recenser et comprendre les différents phénomènes de dégradation se produisant dans le stack. De l'étude de ces phénomènes, il ressort que la membrane et les électrodes sont les éléments dont la dégradation a le plus fort impact sur la performance générale du stack. Pour ces deux composants, les causes et les conséquences des dégradations sont nombreuses. De plus, tous les phénomènes ne sont pas encore bien compris et expliqués, ni modélisés avec précision. Cela nous a conduit à en éliminer un certain nombre que nous ne pouvons pas inclure dans un modèle.

On peut s'interroger sur le côté réducteur de considérer chacun des composants séparément. Franco [71] montre en effet, que les dégradations et leurs conséquences sont corrélées entre elles, et que certains mécanismes entrent en compétition les uns par rapport aux autres. Leur impact sur la puissance peut s'en trouver modifié. Pour avoir

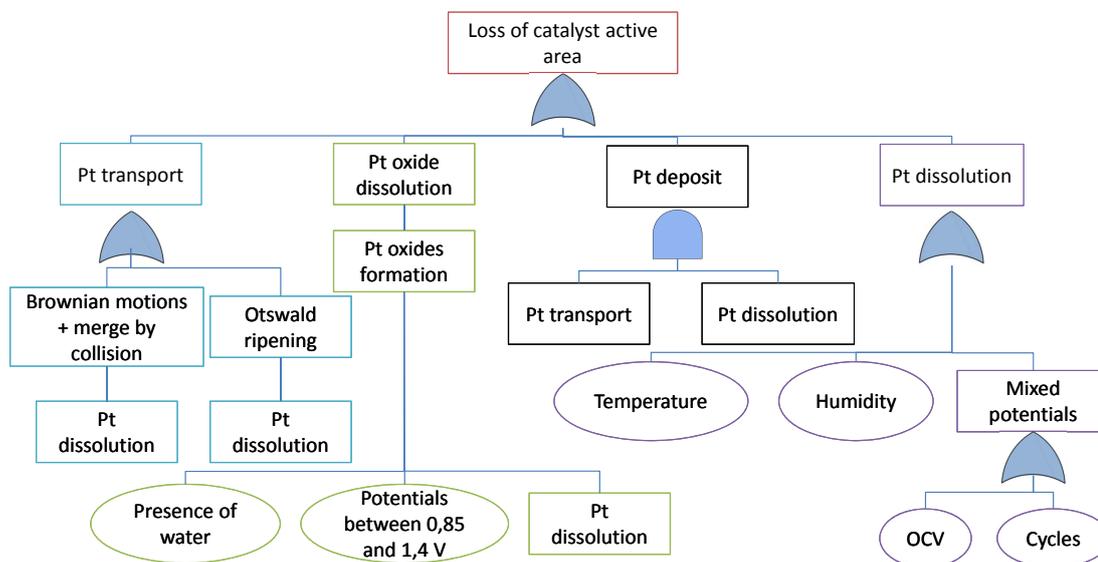


FIGURE 45 – Arbre de défaillance de la perte de surface active en fonction des hypothèses de l'étude

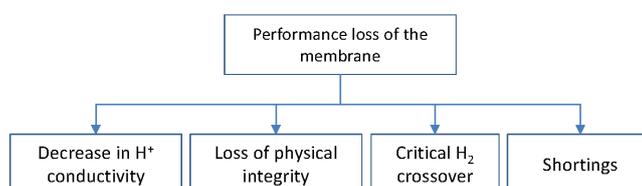


FIGURE 46 – Causes principales de la perte de performance de la membrane

un aperçu du couplage pouvant exister entre les dégradations, le lecteur est invité à se référer à l'Annexe D. Toutefois, les corrélations entre les phénomènes sont encore trop méconnues pour être ajoutées dans le modèle.

Dans le chapitre suivant, les dégradations retenues sont incluses, quand cela est possible, dans un modèle de comportement du stack.

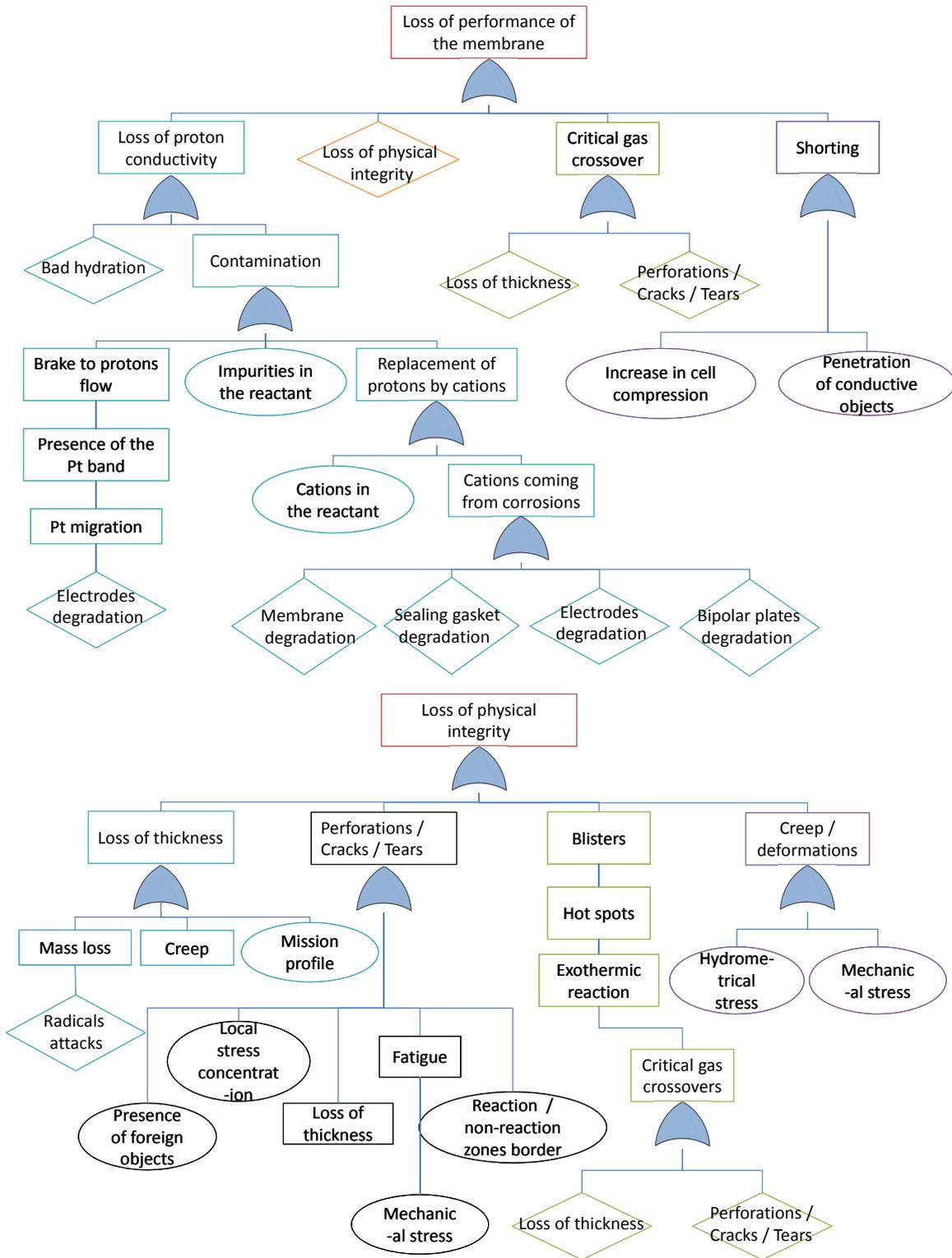


FIGURE 47 – Arbres de défaillance de la cathode et de la perte de surface active en fonction des hypothèses de l'étude

## Chapitre 6

# Modélisation de la dégradation

<b>1</b>	<b>Élaboration du modèle de dégradation</b>	<b>100</b>
1.1	Point de départ - l'équation de polarisation	100
1.2	Introduction de la dégradation	102
<b>2</b>	<b>Extraction de la dégradation : pré-traitement des données</b>	<b>105</b>
2.1	Analyse fréquentielle	105
2.2	Réduction et filtrage	106
<b>3</b>	<b>Validation du modèle</b>	<b>108</b>
3.1	Analyse de sensibilité	108
3.2	Estimation de l'état de santé	109
<b>4</b>	<b>Synthèse partielle</b>	<b>112</b>

## 1 Élaboration du modèle de dégradation

L'analyse précédente va maintenant nous servir pour guider l'élaboration d'un modèle qui intègre à la fois la dégradation du stack et le profil de mission. Le but est donc d'avoir un modèle de l'évolution de la puissance fournie par le stack en fonction du temps et du courant  $P(I,t)$  qui s'adapte aux différents cas d'utilisation du système.

### 1.1 Point de départ - l'équation de polarisation

Nous voulons aller vers un modèle qui inclut à la fois le profil de mission et la dégradation. Il est intéressant de choisir une base de travail incluant déjà l'un de ces deux critères, même de manière statique par rapport au temps. L'équation de polarisation semble donc un point de départ approprié car elle représente déjà la tension en fonction du courant. Il reste donc à inclure la dégradation qui se traduit, entre autres, par l'apparition de termes à dépendance temporelle dans l'équation. De plus, l'équation de polarisation traduit déjà un certain nombre de pertes se produisant dans le stack comme le montre la Figure 48. Le modèle de dégradation est construit en partant de l'équation de polarisation d'une cellule puis adapté à l'échelle du stack.

Différentes formalisations de l'équation de polarisation existent. Les notations et formulations proposées par [238] sont utilisées ici car elles offrent l'avantage de distinguer les contributions de chacune des électrodes. L'idée principale est de partir de la modélisation usuelle des pertes se produisant dans le stack, de sélectionner les paramètres évoluant avec la dégradation lors d'un fonctionnement de longue durée et de les remplacer par des expressions dépendantes du temps.

L'équation de polarisation modélise les pertes qui impactent la tension cellule réversible  $E_{rev}$ , aussi connue sous le nom de tension de Nernst. Il s'agit de la tension qui serait obtenue si toute l'énergie libre de Gibbs était convertie en électricité sans aucune perte. Les pertes se divisent en quatre catégories :

1. les pertes d'activation ( $E_{act}$ ),
2. les pertes de concentration ( $E_{conc}$ ),
3. les pertes ohmiques ( $E_{ohm}$ ),
4. et les pertes de crossover ( $E_{cross}$ ).

La combinaison de ces pertes impacte la tension, cependant chacune a sa zone de prédominance en fonction de la densité de courant comme on peut le voir sur la Figure 48. L'équation de polarisation est donnée par :

$$E = E_{rev} - E_{conc+cross} - E_{ohm} - E_{act} \quad (25)$$

Les pertes de concentration et de crossover sont rassemblées dans un seul terme. Ce modèle global ne montre pas encore la contribution de chacune des électrodes et peut

être ré-écrit :

$$E = E_{rev} - E_{conc+cross,a} - E_{conc+cross,c} - E_{ohm} - E_{act,a} - E_{act,c} \quad (26)$$

où l'indice  $a$  signifie anode et  $c$  cathode.

Comme l'hydrogène pur se diffuse mieux que l'oxygène dans l'azote et l'eau, les pertes de concentration à l'anode peuvent être négligées. L'équation devient :

$$E = E_{rev} - E_{act,a} - E_{act,c} - E_{conc+cross,c} - E_{ohm} \quad (27)$$

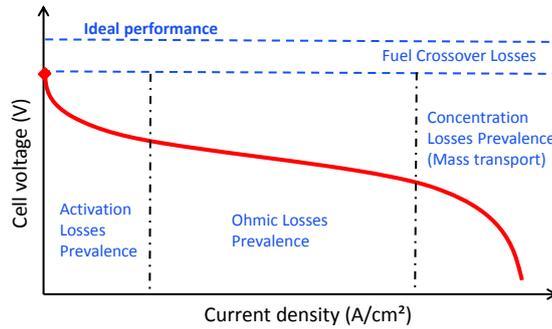


FIGURE 48 – Représentation des différentes pertes sur la courbe de polarisation

En remplaçant chaque perte par son expression, l'équation de polarisation est maintenant écrite en fonction de la densité de courant  $i$  [238] :

$$E(i) = E_{rev} - \frac{RT}{2\alpha_a F} \cdot \ln\left(\frac{i_{loss} + i}{i_{0,a}}\right) - \frac{RT}{4\alpha_c F} \cdot \ln\left(\frac{i_{loss} + i}{i_{0,c}}\right) - i \cdot (R_{ion} + R_{ele} + R_{cr}) + B_c \cdot \ln\left(1 - \frac{i}{i_{max,c}}\right) \quad (28)$$

avec :

- $R$ , la constante des gaz parfait égale à  $8.3145 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,
- $T$ , la température du stack, supposée constante dans notre travail,
- $\alpha_a$  et  $\alpha_c$ , les coefficients de transfert de charge à l'anode et à la cathode,
- $F$ , la constante de Faraday, égale à  $96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$ ,
- $i_{loss}$ , les courants internes. Ici on suppose qu'ils peuvent être assimilés au courant de crossover d'hydrogène et qu'il n'y a pas de courant causé par un court-circuit de la membrane,
- $i_{0,a}$  et  $i_{0,c}$ , les densités de courant d'échange à chaque électrode,
- $R_{ion}$ ,  $R_{ele}$  et  $R_{cr}$ , respectivement les résistances ionique, électrique et de contact,
- $B_c$ , un paramètre empirique permettant de prendre en compte les effets des accumulations de gaz et d'eau conduisant à des densités de courant non-uniforme à la cathode,
- $i_{max,c}$ , le courant limitant à la cathode. C'est la valeur asymptotique du courant pour lequel le taux de disparition des produits est égal à leur taux de transport.

On voit cependant que le temps n'apparaît nul part dans l'équation, empêchant toute utilisation pour décrire le comportement temporel. Nous allons maintenant l'introduire en remplaçant certains paramètres.

## 1.2 Introduction de la dégradation

Pour sélectionner les paramètres évoluant sous l'effet de la dégradation, nous proposons d'abord de classer toutes les paramètres apparaissant dans l'équation (28) en trois catégories :

1. *constantes* :  $R, F$ ,
2. *contrôlées* :  $T, E_{rev}, i_{0,a}, i_{0,c}$ , (ces 3 dernières dépendent de  $T$  et de la pression [238]) et  $i$ . Notons que dans ce travail, à cause des hypothèses formulées plus tôt sur le contrôle des conditions opératoires, les quatre premiers paramètres auraient pu être considérés comme constants,
3. *se dégradant* :  $\alpha_a, \alpha_c, i_{loss}, R_{ion}, R_{ele}, R_{cr}, B_c$  et  $i_{max,c}$ .

Les paramètres classés dans les catégories "constantes" et "contrôlées" n'ont pas besoin de plus de justification. En revanche, certains autres méritent un peu plus d'explications. Les coefficients de transfert de charge  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$  dépendent, au moins, du matériau des électrodes, de sa micro-structure et des mécanismes de réaction (oxydation ou réduction). La structure des électrodes et leur activité changent avec la dégradation. Il est donc logique de supposer que le coefficient de transfert de charge varie également. Cependant, la valeur de ce genre de coefficient est souvent réglée pour que le modèle s'ajuste aux données et n'est pas forcément proche de sa valeur réelle. Il est également quasi-impossible à mesurer. À cause de ces lacunes, il ne semble pas possible de savoir comment  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$  vont varier dans le temps. Nous les garderons donc fixes.

Ensuite, sur la base de la revue de littérature mais surtout sur celle de son analyse, des modélisations de chaque paramètre peuvent être proposées.

▷ **Crossover d'hydrogène**. D'abord, concernant  $i_{loss}$ , nous l'avons assimilé au courant de crossover d'hydrogène. Différentes options de modélisations sont disponibles. Cependant, la modélisation qui semble la plus convenable ici est la forme exponentielle :

$$i_{loss}(t) = i_{loss,0} \cdot \exp(b_{loss} \cdot t) \quad (29)$$

En effet, cette tendance ressort de la majorité des expérimentations reportées dans la littérature et les autres modèles n'ont pas encore été complètement validés jusqu'ici.

▷ **Résistances**. Les prochains paramètres sont les résistances apparaissant dans le terme lié aux pertes ohmiques. Dans la formulation initiale, trois résistances sont distinguées : ionique, électronique et de contact. Comme les deux dernières sont difficiles à étudier séparément, elles sont rassemblées dans une même variable  $R = R_{ele} + R_{cr}$ . D'après les mesures reportées dans différentes études, leur dégradation peut se définir par :

$$R(t) = R_0 + b_R \cdot t \quad (30)$$

Concernant la résistance ionique liée à la membrane, des résultats publiés récemment dans [40] montrent que la conductivité tout comme l'absorption d'eau et la capacité d'échange des ions, pour des morceaux de membranes en différents Nafion, décroissent exponentiellement en fonction du temps. Ceci est confirmé par certaines études, dont [113], montrant une augmentation exponentielle de la résistance (proportionnelle à la conductivité) de la membrane :

$$R_{ion}(t) = R_{ion,0} \cdot \exp(b_{ion} \cdot t) \quad (31)$$

Bien que cette expression suppose que seul le temps influence la conductivité et pas la contamination ou les changements de répartition d'eau, cette hypothèse est gardée pour la suite.

▷ **Coefficient empirique  $B_c$ .** Enfin, les deux variables des pertes d'activation doivent être considérées. Comme mentionné précédemment,  $B_c$  permet de prendre en compte les effets des accumulations de gaz et d'eau conduisant à des densités de courant non-uniformes à l'électrode. Tant la dégradation que les événements en cours de fonctionnement peuvent affecter ces accumulations et influencer sur la valeur de  $B_c$ . La dégradation des GDL, en particulier la perte d'hydrophobicité, impacte fortement la diffusion, mais aussi la teneur en eau, ainsi que sa distribution et son accumulation dans le compartiment de l'électrode. Cela doit se traduire par une augmentation de la valeur de  $B_c$  lors de la dégradation. Cependant, les distributions de gaz et d'eau sont également modifiées par les phénomènes réversibles changeant une nouvelle fois la valeur de  $B_c$ . La modélisation proposée est la suivante :

$$B_c(t) = B_{c,0} + b_B \cdot t \quad (32)$$

▷ **Densité de courant limitante.** Selon [178], la densité de courant limitante à la cathode peut s'écrire :

$$i_{max,c} = \frac{4F}{RT} \left( \frac{D_{O_2}}{L_{GDL}} \right) P_{O_2} \quad (33)$$

où  $D_{O_2}$  est la diffusivité de l'oxygène,  $P_{O_2}$  la pression de l'oxygène à la cathode et  $L_{GDL}$  l'épaisseur de la GDL. Dans cette expression, l'épaisseur de la GDL peut changer avec la corrosion du carbone et la diffusivité peut être influencée par la dégradation et les phénomènes réversibles. Étant donné que l'épaisseur de la GDL ne devrait pas varier de plus de quelques  $\mu m$ , on fait le choix de ne pas modéliser sa décroissance. Par contre, pour  $D_{O_2}$  on adopte le même type de modèle que pour  $B_c$  :

$$D_{O_2}(t) = D_{O_2,j} + b_D \cdot t \quad (34)$$

Les équations (32) et (34) sont difficiles à justifier d'un point de vue physique. Les expressions linéaires sont inspirées des résultats présentés en Partie II.

▷ **Perte de surface active.** Une dernière chose à faire est de remplacer la valeur de la densité de courant par une fonction du courant imposé au stack I :

$$i(t) = \frac{I(t)}{A(t)} \quad (35)$$

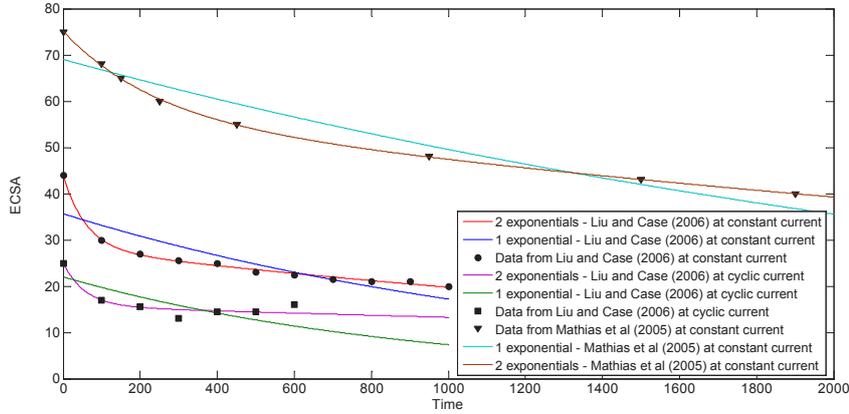


FIGURE 49 – Modélisation exponentielle de la dégradation de la surface active avec des exemples tirés de [161, 171]

où  $A(t)$  est la surface active de l'électrode qui décroît dans le temps avec une forme exponentielle. En extrayant quelques données de dégradation de la littérature, on s'aperçoit qu'une exponentielle simple ne suffit pas à décrire correctement la dégradation (Figure 49). Par conséquent, l'expression suivante est utilisée :

$$A(t) = A_0 \cdot \exp(b_{A1} \cdot t) + A_1 \cdot \exp(b_{A2} \cdot t) \quad (36)$$

Avec  $A_0$  égale à la surface géométrique théorique de la surface active et  $A_1$  contenu dans  $[-1\%, 1\%]$  pour refléter une erreur possible sur la surface réelle. Cette expression n'est pas totalement justifiée mais elle semble aller dans le même sens que le modèle proposé dans [303].

▷ **Hétérogénéité de dégradation des cellules.** Le modèle décrit dans l'équation (28) n'est construit que pour une seule cellule. Il doit être multiplié par le nombre de cellules ( $n$ ) pour obtenir la tension du stack. Cependant, nous avons vu que toutes les cellules ne se dégradent pas de la même façon dans le stack [21, 213]. Par conséquent, l'expression classique  $V_{stack} = n \cdot V_{cell}$  doit être modifiée pour intégrer cette hétérogénéité. Comme aucune étude ne permet de quantifier cette hétérogénéité, après avoir multiplié par le courant pour avoir la puissance, un terme correctif noté  $p$  est introduit. L'équation devient

$$P_{stack} = n \cdot P_{cell} - p \quad (37)$$

▷ **Formulation du modèle de dégradation.** L'expression finale de notre modèle de puissance intégrant le profil de mission et la dégradation est alors :

$$\begin{aligned}
P(I, t) = n.I(t).[E_{rev} - \frac{RT}{2\alpha_a F} \cdot \ln(\frac{i_{loss,0} \cdot e^{b_{loss} \cdot t} + \frac{I(t)}{A_0 \cdot e^{b_{A1} \cdot t} + A_1 \cdot e^{b_{A2} \cdot t}}}{i_{0,a}}) \\
- \frac{RT}{4\alpha_c F} \cdot \ln(\frac{i_{loss,0} \cdot e^{b_{loss} \cdot t} + \frac{I(t)}{A_0 \cdot e^{b_{A1} \cdot t} + A_1 \cdot e^{b_{A2} \cdot t}}}{i_{0,c}}) \\
- \frac{I(t)}{A_0 \cdot e^{b_{A1} \cdot t} + A_1 \cdot e^{b_{A2} \cdot t}} \cdot (R_{ion,0} \cdot e^{b_{ion} \cdot t} + R_0 + b_R \cdot t) \\
+ (B_{c,j} + b_B \cdot t) \cdot \ln(1 - \frac{\frac{I(t)}{A_0 \cdot e^{b_{A1} \cdot t} + A_1 \cdot e^{b_{A2} \cdot t}}}{\frac{4F}{RT} \left( \frac{D_{O_2,j} + b_D \cdot t}{L_{GDL}} \right) P_{O_2}})] - p \quad (38)
\end{aligned}$$

Il est important de préciser que la dépendance des dégradations à l'amplitude du courant n'est pas explicitement écrite dans le modèle. En pratique, cela implique que les coefficients conduisant les évolutions de certaines dégradations comme  $b_{loss}$ ,  $b_R$ , etc. peuvent évoluer dans le temps.

Pour la suite on regroupe les coefficients du modèle dans deux groupes appelés Set 1 et 2, et décrit dans la Table 16.

TABLE 16 – Ensembles de paramètres

Set 1	$\alpha_a, \alpha_c, i_{0,a}, i_{0,c}, i_{loss,0}, A_1, R_{ion,0}, R_0, B_{c,0}, D_{O_2,0}$
Set 2	$b_{loss}, b_{A1}, b_{A2}, b_{ion}, b_R, b_B, b_D, p$

## 2 Extraction de la dégradation : pré-traitement des données

Nous venons de proposer un modèle n'incluant que le profil de mission et la dégradation. Or les signaux de puissance contiennent beaucoup plus d'informations, en particulier des phénomènes rapides qui ne sont pas modélisés. Les données doivent donc être filtrées pour ne garder que la composante qui nous intéresse. Le filtrage peut s'effectuer à différents niveaux : (1) filtrage du bruit, (2) réduction des phénomènes à dynamiques rapides, (3) filtrage des points aberrants ou encore (4) réduction des régimes transitoires.

### 2.1 Analyse fréquentielle

Avant toute tentative de filtrage ou de lissage, il peut être intéressant de conduire une analyse fréquentielle pour être sûr du traitement du signal à employer. En utilisant une simple transformée de Fourier, on peut obtenir le spectre de chaque signal de puissance dans le domaine fréquentiel (Figure 50). A cause de la lenteur des processus de dégradation, les fréquences d'intérêt sont très basses.

Un filtre passe-bas du premier ou du second ordre semble approprié pour réduire le bruit et les phénomènes à dynamiques rapides. En effet, on peut voir que la fréquence de coupure normalisée est située entre 0.005 et 0.01 pour les données J1 à J3. On se situe donc à des fréquences qui sont très basses. En revanche, les choses ne semblent pas aussi évidentes pour les données de micro-cogénération pour lesquelles aucune fréquence singulière ne ressort du spectre.

Cette analyse va maintenant guider le filtrage des données.

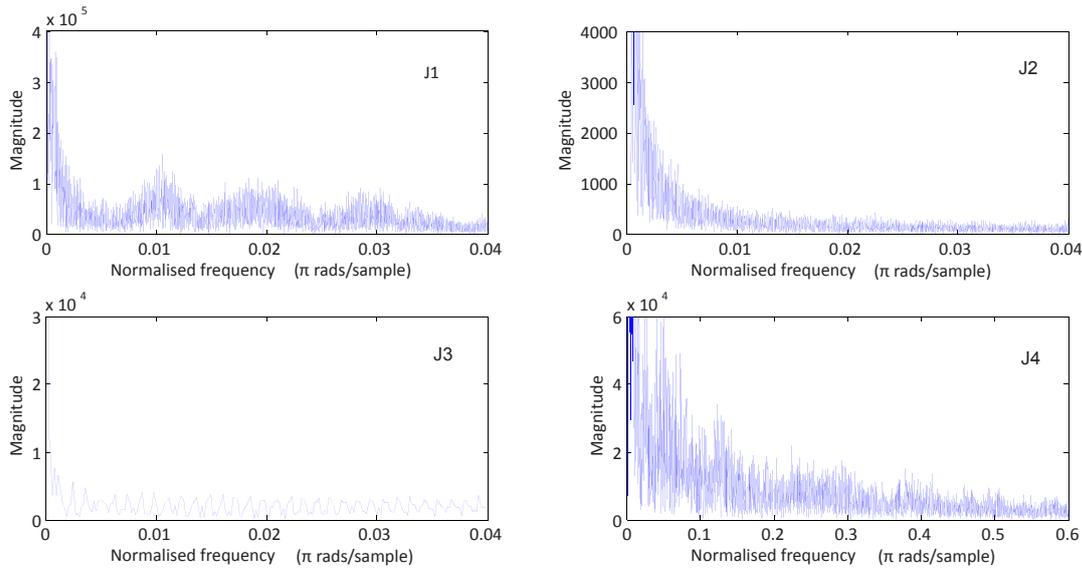


FIGURE 50 – Spectres des différents jeux de données dans le domaine fréquentiel

## 2.2 Réduction et filtrage

▷ **Filtrage.** A cause des différentes fréquences de coupure, il faudrait paramétrer un filtre passe-bas par signal de puissance. Dans un soucis de généralisation, nous choisissons d'utiliser une technique plus simple, équivalente à un filtre passe-bas mais n'introduisant aucun déphase quand elle est bien paramétrée : la moyenne glissante (MG). Nous avons le choix entre ses différentes variantes : MG simple, MG exponentielle, MG pondérée, etc. Après tests, il s'avère que la MG simple avec une fenêtre de 20 heures est suffisante pour éliminer le bruit et les dynamiques rapides.

▷ **Réduction.** A cause de la vitesse lente des dégradations, comme pour les applications de la Partie II, garder un point par heure est suffisant. On peut donc réduire les données. A cause de la fréquence d'acquisition de 1Hz, nous n'avons pas toujours le même nombre de points dans un intervalle d'une heure. Un petit algorithme est conçu pour trier les données et ne garder que la première mesure de chaque heure. Réduire les données a

aussi son intérêt pour la suite, on passe de plusieurs millions de points dans le signal de puissance à un nombre compris en 990 et 1724 suivant les jeux de données. Cela réduira pour sûr la durée d'exécution des algorithmes utilisés après.

▷ **Lissage.** Enfin, les régimes transitoires et autres récupérations doivent être éliminés. Il est important de remarquer que tous les jeux de données n'ont pas besoin d'être lissés. En effet, la puissance obtenue avec le profil de micro-cogénération semble ne presque pas être impacté par des récupérations ou des transitoires. Une explication possible est la suivante. Quand le niveau de courant est modifié pour suivre le profil de mission, les stœchiométries sont maintenues constantes pour garder le stack dans ses conditions nominales. Cela implique que les flux de gaz sont modifiés et peuvent aider à homogénéiser les distribution de gaz et de liquides dans le stack. Si cette hypothèse est vraie, cela signifie que la puissance mesurée avec un profil en courant variable ne montre presque que la dégradation, une fois les données filtrées et réduites. Par conséquent, elle n'a pas besoin d'être filtrée ou lissée pour isoler la dégradation des régimes transitoires.

Il ne reste donc à traiter que les jeux de données de J1 à J3. En observant les signaux de puissances, on se rend compte qu'un lissage pourrait être intéressant pour extraire la tendance de dégradation. Deux des algorithmes de lissage les plus courants sont le lowess et le loess. Selon [163], les appellations "lowess" et "loess" viennent de "locally weighted scatter plot smooth", car les deux méthodes utilisent des régressions linéaires locales pondérées pour lisser les données. Le processus de lissage est considéré comme local car chaque valeur lissée est déterminée par les points avoisinants compris dans une période. Il est pondéré car une fonction de régression pondérée est définie pour les points compris dans la période. De plus, en complément de la fonction de régression pondérée, on peut utiliser une fonction pondérée robuste pour rendre l'algorithme moins sensible aux points aberrants. Enfin, les méthodes se différencient par le modèle utilisé pour la régression : le lowess utilise un polynôme linéaire tandis que le loess utilise un polynôme quadratique.

Différentes configurations des deux algorithmes sont testées. L'algorithme de loess robuste s'avère être le plus convaincant. La définition de la période de lissage ne s'impose cependant pas de manière évidente car elle diffère d'un jeu de données à l'autre. Il faut trouver un bon compromis entre garder trop d'informations sur les phénomènes réversibles et perdre de l'information sur la dégradation pendant le lissage. Nous proposons donc le raisonnement suivant. L'algorithme est appliqué aux données avec différents paramètres de lissage sur la période. A chaque fois, la dérivée du signal lissé est calculée. Comme la dégradation crée une perte de puissance continue, la dérivée doit être quasi-constante et proche de 0. A partir de l'observations des données, on suppose qu'un stack passe environ 25% de sa durée de vie dans des régimes transitoires (caractérisations incluses). Donc, on peut en déduire que le signal est suffisamment lissé lorsque sa dérivée à 75% de ses composantes inférieures à un seuil (de l'ordre de  $10^{-5}$ ). Les signaux lissés, ainsi que les filtrages intermédiaires sont proposés en Figure 54.

Le traitement des données a permis de ne garder que la composante liée à la dégradation dans chacun des signaux de puissance. Le modèle de dégradation peut alors être identifié à partir des signaux ainsi traités.

### 3 Validation du modèle

#### 3.1 Analyse de sensibilité

▷ **Description de la méthode.** Une première étape de validation du modèle passe par une analyse de sensibilité (AS). L'AS permet de déterminer si le modèle reflète la réalité en vérifiant que parmi les variables les plus influentes, aucune d'entre elles n'étaient supposées jouer un rôle mineur à l'origine. L'AS aide aussi à choisir quelles variables peuvent être considérées comme fixes sans créer d'erreur majeure dans la sortie du modèle [243]. Il y a deux classes d'AS [28, 138] :

1. les "screening methods" pour des modèles avec un grand nombre de variables ( $>10$ ),
2. les méthodes quantitatives qui sont divisées entre locale et globale préférées pour des modèles avec un nombre de variables faible.

Dans cette étude, les méthodes quantitatives sont considérées. La sensibilité locale peut se définir comme la sensibilité à un point fixe dans l'espace des paramètres, tandis que la sensibilité globale est la sensibilité intégrée dans la totalité de l'espace d'entrée [28]. Sur la base de ces définitions, une AS globale est préférée. En effet, elle montre clairement comme la variabilité des entrées affecte la variabilité de la sortie en déterminant quelle part de la variance de sortie est due à telle ou telle variable [65].

Pour réaliser l'AS, la toolbox Matlab appelée GSAT et proposée par l'auteur de [28] est utilisée. Elle donne la sensibilité du modèle à ses paramètres sur la base des indices de Sobol  $S_i$ . Il existe différents ordres pour les indices de Sobol, mais un indice du premier ordre suffira ici. L'AS donne la sensibilité de la sortie par rapport à un paramètre qui s'exprime par :

$$S_i = \frac{V(E[Y|X_i])}{V(Y)} \quad (39)$$

où  $Y$  est la sortie du modèle,  $X_i$  un des paramètres d'entrée,  $V()$  est la variance et  $E[]$  l'espérance.  $S_i$  est une valeur comprise entre 0 et 1 :

- si  $0.8 < S_i < 1$ , la sensibilité par rapport à  $X_i$  est très importante,
- si  $0.5 < S_i < 0.8$ , la sensibilité par rapport à  $X_i$  est importante,
- si  $0.3 < S_i < 0.5$ , la sensibilité par rapport à  $X_i$  n'est pas importante,
- si  $0 < S_i < 0.3$ , la sensibilité par rapport à  $X_i$  n'est pas pertinente.

La somme des  $S_i$  pour un modèle est égale à 1.

▷ **Mise en oeuvre sur le modèle.** Pour limiter le nombre de variables d'entrée, il est décidé de ne réaliser l'AS qu'une fois les paramètres du Set 1 identifiés. Cela a un sens, étant donné que ces paramètres sont ceux d'une courbe de polarisation classique

identifiée à  $t = 0$ . Et il est bien connu, qu'à part le courant, seuls les paramètres guidant la partie linéaire du modèle, les résistances, ont un impact important. Par conséquent, cela limite l'AS aux 8 paramètres d'entrée du Set 2 auxquels s'ajoute le courant et le temps. Nous avons donc 10 entrées pour l'AS. Nous définissons les valeurs possibles pour chaque entrée en se référant à la Table 18 (la construction de cette table est expliquée plus loin). A cela s'ajoute le courant variant entre 0 et 180A et le temps entre 1 et 3000 heures.

Une première vérification est effectuée à courant constant. Seule la dégradation est supposée influencer la puissance dans ce cas et il est important d'identifier quelle partie du modèle conduit la perte de puissance. Dans ce cas, l'indice de  $t$  est de 0.54 et celui de  $Sb_{loss}$  à 0.35. D'après l'analyse des dégradations réalisée plus tôt, il s'agit d'une conclusion rassurante, car on sait que le crossover d'hydrogène est une des dégradations les plus critiques.

Les résultats de la SA faisant varier le courant sont présentés dans la Table 17.

TABLE 17 – Indices de Sobol pour les entrées du modèle

Input	$I$	$t$	$b_{loss}$	$b_{A1}$	$b_{A2}$	$b_{ion}$	$b_R$	$b_{B,aging}$	$b_{D,aging}$	$p$
$S_i$	0,64	0,15	0,09	2,6e-05	1,6e-06	3,8e-07	5,2e-06	1,8e-06	6,1e-06	4,7e-05

Comme attendu, le courant est la variable d'entrée la plus importante, suivie par le temps. C'est cohérent avec le but du modèle qui est de suivre l'évolution temporelle de la puissance en fonction du profil de mission. Tous les autres paramètres ont un impact négligeable sur la sortie.

Cette AS confirme que le modèle élaboré reflète bien la réalité. Le modèle doit maintenant être identifié avec les quatre jeux de données pour vérifier la concordance entre les phénomènes modélisés et observés.

### 3.2 Estimation de l'état de santé

Dans cette partie, nous validerons le modèle pour l'estimation de l'état courant du système. Le pronostic étant revue en détail dans la Partie IV de la thèse, il est volontairement omis ici pour éviter les redondances. Néanmoins, le lecteur peut se référer à l'Annexe E proposant une courte démonstration des capacités prédictives du modèle.

L'estimation de l'état de santé se fait en deux temps. La première étape est l'identification des paramètres du Set 1 (Table 16) grâce à l'utilisation de la courbe de polarisation faite en tout début de la vie du stack. La seconde est l'identification du Set 2 avec les données de puissance déjà mesurées. Dans cette validation, toutes les identifications de paramètres sont réalisées avec un algorithme des moindres carrés.

▷ **Estimation de la courbe de polarisation initiale.** Pour initialiser la procédure, des distributions des valeurs possibles de chaque paramètre sont construites grâce à la littérature. En effet, pour obtenir un ajustement convaincant, toutes les valeurs doivent se rapprocher de la réalité, même si plusieurs combinaisons de paramètres peuvent conduire aux mêmes résultats. Par exemple,  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$  doivent être dans l'intervalle  $[0, 1]$  et leur somme égale ou proche de 1. De même, les valeurs initiales du crossover d'hydrogène ou des résistances doivent être plausibles. Notons que dans certains cas, ces valeurs peuvent être obtenues par des mesures. Les intervalles définis pour l'ajustement du modèle aux données sont disponibles dans la Table 18.

TABLE 18 – Valeurs possibles des paramètres du modèle

$\alpha_a$ (SI)	[0.5 0.8]	$b_{loss}$ ( $h^{-1}$ )	[0.001 0.009]
$\alpha_c$ (SI)	[0.1 0.5]	$A_1$ ( $cm^2$ )	[-1 1]
$i_{loss,0}$ ( $A \cdot cm^{-2}$ )	[0.001 0.1]	$b_{A1}$ ( $h^{-1}$ )	[0 Inf]
$i_{0,a}$ ( $A \cdot cm^{-2}$ )	[0 0.01]	$b_{A2}$ ( $h^{-1}$ )	[-1 1]
$i_{0,c}$ ( $A \cdot cm^{-2}$ )	[0 0.01]	$b_{ion}$ ( $h^{-1}$ )	[0 0.001]
$R_{ion,0}$ ( $\Omega$ )	[0 0.09]	$b_R$ ( $h^{-1}$ )	[0 0.001]
$R_0$ ( $\Omega$ )	[0 0.09]	$b_{B,aging}$ ( $h^{-1}$ )	[0 0.1]
$B_{c,0}$ (V)	[0 5]	$b_{D,aging}$ ( $h^{-1}$ )	[0.0001 0.01]
$D_{O_2,0}$ ( $cm^2 \cdot h^{-1}$ )	[0.1 0.9]	$p$ (W)	[-5 0]

L'estimation de la courbe de polarisation à  $t=0$  élimine les termes dépendant du temps de l'équation (38) permettant l'identification du Set 1. L'estimation de cette courbe ainsi que l'erreur venant avec cette estimation sont proposées en Figure 51 pour J1 et J2.

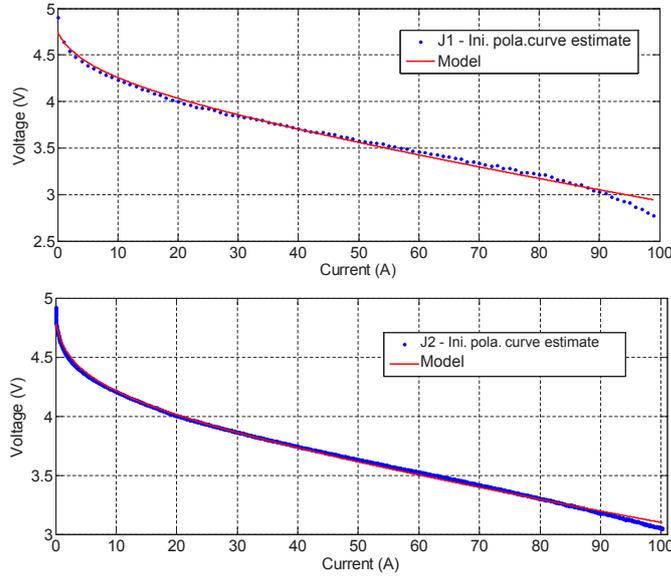


FIGURE 51 – Estimations de courbes de polarisation initiales pour J1 et J2

On peut remarquer sur la Figure 52 que l'erreur d'estimation reste la plupart du temps inférieure à 0.05 V (soit entre 1% et 1.5% suivant le courant) pour les deux jeux de données et peut monter jusqu'à 0.15 V (soit 5%) pour les courants extrêmes. On remarque aussi que les pertes de concentrations créent l'erreur la plus grande dans les deux cas (partie droite des courbes, pour I grand). Deux raisons peuvent être avancées. La première est que cette partie du modèle n'est pas bien identifiée. La seconde est que les pertes de concentration à l'anode n'auraient pas dues être négligées. Pour éliminer cette seconde hypothèse, un nouvel ajustement intégrant ces pertes est réalisé. Les résultats des courbes de polarisation obtenus avec les équations (26) (avec pertes à l'anode) et (27) (sans pertes à l'anode) sont comparés sur la Figure 53. Les résidus sont globalement du même ordre de grandeur. La courbe rouge avec des étoiles représentant l'équation (26) montre que pour les forts courants on a une approximation légèrement meilleure. L'erreur pour les faibles courants augmente. On peut en conclure qu'ignorer les pertes de concentrations à l'anode n'impacte que faiblement les résultats. Cette hypothèse peut donc être maintenue pour la suite.

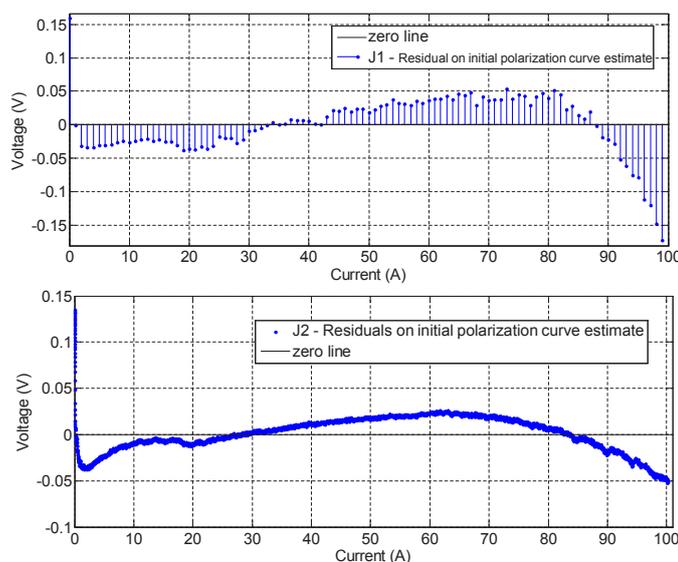


FIGURE 52 – Résidus d'estimation sur les courbes de polarisation initiales pour J1 et J2

▷ **Estimation de la puissance.** Le Set 2 est identifié en ajustant l'équation (38) aux données de puissance. Les résultats sont proposés en Figure 54 par les courbes en pointillés rouges. En comparant le modèle aux données, on se rend compte que la composante filtrée pour suivre la dégradation est plutôt bien suivie. Les R2 sont calculés pour chacun des jeux de données. On obtient  $R2 = 0.9890$  pour J1,  $R2 = 0.9616$  pour J2,  $R2 = 0.9822$  pour J3 et  $R2 = 0.9958$  pour J4. Ces R2 élevés tendent à valider le modèle sur les trois types de profils de mission.

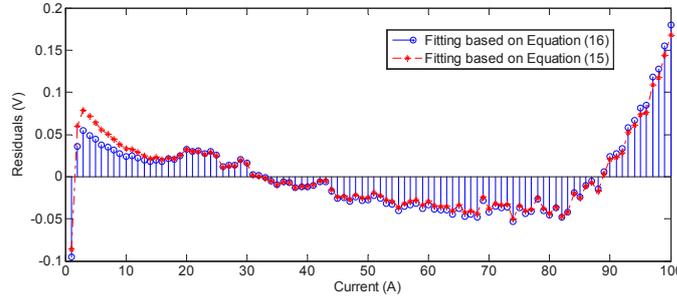


FIGURE 53 – Résidus d’estimation sur la courbe de polarisation avec et sans inclusion des pertes de concentration à l’anode

## 4 Synthèse partielle

Dans ce chapitre, nous avons développé un nouveau modèle qui permet de suivre la dégradation de la PEMFC en fonction du profil de mission. Nous apportons donc un début de solution au verrou que nous avons appelé **VI** dans le chapitre 2 concernant la modélisation de la dégradation du système. La modélisation a été partiellement validée par une analyse de sensibilité et un ajustement sur quatre jeux de données. Cependant, il reste encore quelques points à discuter.

Le premier point porte sur la valeur des paramètres. Étant donné que les intervalles initiaux ont été construits pour être cohérents avec la réalité, l’ordre de grandeur n’est pas à remettre en question. Mais ces valeurs peuvent difficilement être certifiées comme les valeurs physiques réelles. Pour des coefficients comme  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$  dont on a déjà dit qu’ils servent surtout à ajuster le modèle, la concordance avec la réalité n’est pas à discuter. En revanche, la validité des valeurs des paramètres  $i_{loss,0}$ ,  $R_{ion,0}$ ,  $R_0$  ou  $D_{O_2,0}$  peut difficilement être certifiée sans mesure à la mise en route du stack. Cela devient encore pire pour le Set 2. On considère pour la suite que, tant que le modèle retranscrit le comportement du stack, les valeurs des paramètres sont considérées comme acceptables.

Malgré l’analyse de sensibilité et l’ajustement du modèle, il reste encore du chemin pour affirmer que le modèle est généralisable. Il faudrait en effet le tester sur des données plus longues, sur des stacks plus gros et avec des technologies plus variables que celles proposées ici. De plus, un seul profil réellement variable est testé et il présente surtout des variations lentes de courant. Le passage sur des profils de type automobiles est encore loin d’être assuré. L’aspect générique reste donc à valider.

Il est également important de rappeler, qu’à cause des hypothèses fixées pour cette thèse, le domaine d’applicabilité du modèle risque de se trouver limité, en particulier lorsque les conditions opératoires ne sont plus contrôlées.

Nous avons élaboré dans cette partie un modèle qui semble capable de suivre et prédire l’état de santé du stack avec précision. Il convient maintenant de l’intégrer dans le “bon” filtre particulière pour en tirer les meilleurs résultats possibles. Pour cela, la prochaine

partie du travail va s'attacher à comprendre et analyser le fonctionnement du filtre particulaire et à proposer des améliorations de son fonctionnement afin de tendre vers une utilisation optimale pour réaliser du pronostic de PEMFC.

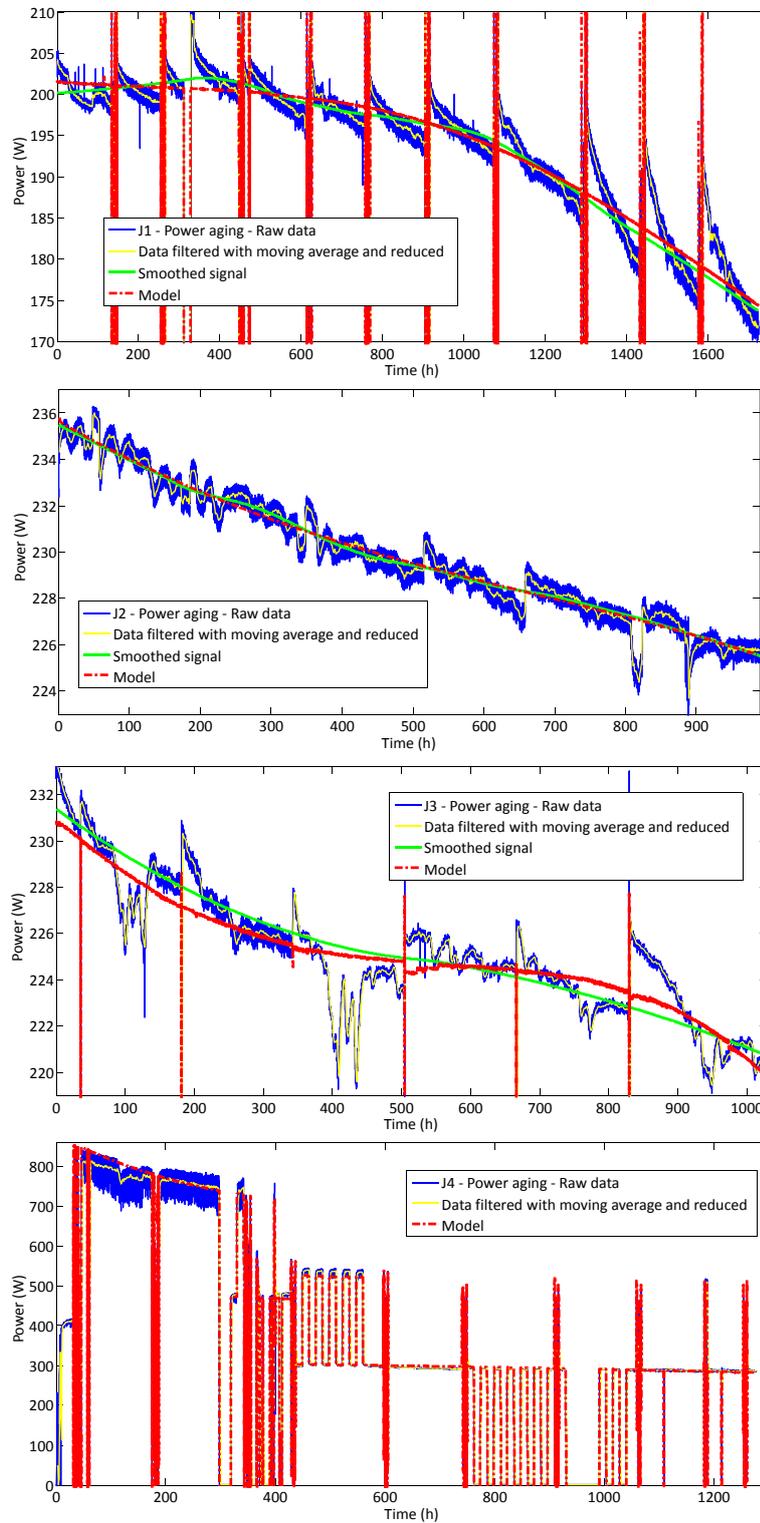


FIGURE 54 – Signaux de puissance après les différentes étapes de traitement des données et comparaison avec le modèle

Quatrième partie

**PRONOSTIC À BASE DE FILTRE  
PARTICULAIRE**



# Chapitre 7

## Éléments théoriques

<b>1</b>	<b>Approche bayésienne non-linéaire</b> . . . . .	<b>118</b>
1.1	Définition du problème . . . . .	118
1.2	L'approche bayésienne . . . . .	118
<b>2</b>	<b>Filtrage particulaire</b> . . . . .	<b>120</b>
2.1	Considérations générales . . . . .	120
2.2	Principe et hypothèses . . . . .	120
2.3	Une grande famille de filtres . . . . .	121
<b>3</b>	<b>Synthèse partielle</b> . . . . .	<b>124</b>

## 1 Approche bayésienne non-linéaire

Les filtres particuliers (FP) sont utilisés dans de nombreux domaines : robotique, statistiques, économie, automatique, etc. et plus récemment dans ceux du diagnostic et du pronostic. Cependant les bases restent les mêmes quel que soit le cas d'utilisation. Avant d'étudier le FP, revenons d'abord sur le contexte des approches bayésiennes.

### 1.1 Définition du problème

Considérons un système modélisé comme markovien, non-linéaire, non-stationnaire et peut être non-gaussien [54]. Pour mémoire, un processus de Markov est un processus stochastique avec la propriété de Markov, c'est à dire que la distribution de probabilité conditionnelle des états futurs dépend seulement de l'état actuel et non des états passés. La non-linéarité fait référence à la fois à la définition classique d'un système non-linéaire, c'est à dire un système pour lequel la sortie n'est pas directement proportionnelle à l'entrée, et à la représentation mathématique, c'est à dire une équation d'état non-linéaire. La connaissance de toutes les informations pertinentes pour décrire le système sous étude et observations bruitées de ce système sont traduites sous la forme d'au moins deux modèles dans le but d'analyser les dynamiques du système [7, 54] :

1. *le modèle d'état* (ou modèle du système) : décrit l'évolution de l'état dans le temps, cela peut être un état non-observé (état caché)  $\{x_t, t \in \mathbb{N}\}$ ,  $x_t \in X$  est modélisé comme un processus de Markov de distribution initiale  $p(x_0)$  et d'équation de transition  $p(x_t|x_{t-1})$ ,
2. *le modèle d'observation* : lie les mesures bruitées à l'état. Les observations sont notées  $\{y_t, t \in \mathbb{N}^*\}$ ,  $y_t \in Y$  est supposé être conditionnellement indépendant étant donné le processus  $\{x_t, t \in \mathbb{N}\}$  et de distribution marginale  $p(y_t|x_t)$ .

Selon [7], une hypothèse importante est que les modèles doivent être disponibles sous leur forme probabiliste. Cependant pour être utilisés dans une structure de filtrage, les modèles sont communément trouvés sous la forme [152] :

$$x_t = f(x_{t-1}, u_t, \omega_t) \leftrightarrow p(x_t|x_{t-1}) \quad (40)$$

$$y_t = h(x_t, v_t) \leftrightarrow p(y_t|x_t) \quad (41)$$

où  $u_t$  est la commande en entrée du système,  $\omega_t$  et  $v_t$  sont des bruits blancs, pas nécessairement gaussiens. Quelques exemples de bruits blancs non-gaussiens sont décrits dans [83].

### 1.2 L'approche bayésienne

L'approche bayésienne consiste à construire la fonction de densité de probabilité postérieure de l'état (probability density function - pdf) basée sur toutes les informations

disponibles. En principe, une estimation optimale de l'état, vis-à-vis de n'importe quel critère, peut être obtenue [7].

L'état est estimé récursivement via l'approche de filtrage. Selon [7], cela signifie que les données reçues peuvent être traitées de manière séquentielle plutôt qu'en groupe. Il n'est donc pas nécessaire de stocker les données complètes ni de traiter à nouveau les anciennes quand de nouvelles arrivent. En pratique, nous verrons dans la partie pronostic que stocker une partie des données peut être nécessaire quand on transforme le fonctionnement du filtre. Le filtrage comporte 2 étapes :

1. *prédiction* : on utilise le modèle d'état pour estimer l'état actuel ;
2. *mise à jour* : on utilise la dernière mesure pour modifier la pdf prédite avec la règle de Bayes.

Pour mémoire, la règle de Bayes peut être formulée comme suit pour une variable continue [257] :

$$p(x|y) = \frac{p(y|x)p(x)}{p(y)} = \frac{p(y|x)p(x)}{\int p(y|x')p(x')dx'} \quad (42)$$

avec l'exigence que  $p(y) > 0$ .

Dans le contexte du filtrage, si  $x$  est une quantité qui doit être déduite de  $y$ , la probabilité  $p(x)$  sera dénommée la *distribution de probabilité antérieure*, et  $y$  est appelée donnée. La distribution  $p(x)$  résume la connaissance concernant la variable  $x$  avant l'incorporation de  $y$ .  $p(x|y)$  est appelée *distribution de probabilité postérieure* [257].

Sur cette base, la problème de tracking bayésien consiste à calculer de manière récursive un degré de croyance dans l'état  $x_k$  à la date  $k$ , connaissant les données  $y_{1:k}$  jusqu'à cette date. On réalise alors la construction de la pdf  $p(x_k|y_{1:k})$ . La pdf initiale  $p(x_0|y_0) \equiv p(x_0)$  de l'état est supposée disponible. La pdf  $p(x_k|y_{1:k})$  est obtenue récursivement par les 2 étapes mentionnées plus tôt, prédiction et mise à jour :

1. utilisation du modèle d'état pour obtenir la pdf antérieure à la date  $k$  via l'équation de Chapman-Kolmogorov :

$$p(x_k|y_{1:k-1}) = \int p(x_k|x_{k-1})p(x_{k-1}|y_{1:k-1})dx_{k-1} \quad (43)$$

2. à la date  $k$ , une mesure  $y_k$  devient disponible et peut être utilisée pour mettre à jour la pdf via la règle de Bayes :

$$p(x_k|y_{1:k}) = \frac{p(y_k|x_k)p(x_k|y_{1:k-1})}{p(y_k|y_{1:k-1})} \quad (44)$$

où la constante de normalisation

$$p(y_k|y_{1:k-1}) = \int p(y_k|x_k)p(x_k|y_{1:k-1})dx_k \quad (45)$$

dépend de la fonction de likelihood  $p(y_k|x_k)$  définie par le modèle d'observation.

Ceci forme la solution bayésienne optimale. Cependant, c'est seulement une solution conceptuelle : en général elle ne peut pas être déterminée analytiquement. Pour ce faire, une famille d'outils de filtrage existe allant du filtre de Kalman (KF) et ses variations (extended KF or unscented KF), des histogrammes aux filtres particuliers. Le choix parmi ces filtres dépend de la dynamique du système et de la forme de la distribution du bruit. Une classification non-exhaustive guidant ce choix est proposée dans [240] et reproduite en Figure 85 de l'Annexe F.

La suite se concentre maintenant sur les filtres particuliers (FP).

## 2 Filtrage particulière

### 2.1 Considérations générales

L'usage des FP offre certains avantages mais a aussi des inconvénients. Cela dépend fortement des conditions d'utilisation. Parmi les avantages, on peut citer le fait que le FP est applicable aux systèmes non linéaires, qu'il est adaptatif, se focalise sur les régions probables de l'espace d'état, fonctionne avec les bruits non gaussiens, etc. [130]. Concernant les désavantages, on peut retenir qu'il est difficile de déterminer le nombre de particules optimal, qu'il peut y avoir une haute complexité de calcul, qu'il existe des problèmes potentiels de dégénérescence et de perte de diversité, etc. Ces avantages et défauts peuvent être discutés plus largement, nous y reviendrons dans le chapitre suivant dans le cadre particulier du pronostic.

### 2.2 Principe et hypothèses

Comme pour l'échantillonnage de Monte Carlo (MC) parfait, le filtrage particulière suppose que l'on est capable de simuler  $N$  échantillons aléatoires indépendants et identiquement distribués suivant  $p(x_{0:t}|y_{1:t})$  qui sont appelés particules [54]. La notation  $x_{0:t}$  désigne l'état ayant évolué de l'instant initial à l'instant  $t$ . Basé sur le principe de simulation de MC, l'approximation du FP représente une distribution continue par des mesures aléatoires discrètes composées des particules  $x_t^i$ . Ces particules sont les  $i$  valeurs possibles de l'état inconnu  $x_t$  à la date  $t$ .

On peut définir différents objectifs du filtrage et leurs distributions correspondantes suivant les cas applicatifs du FP [152]. Cependant, par soucis de clarté et de pertinence, les discussions de se focalisent sur les distributions suivantes :

- la distribution antérieure  $p(x_t|x_{t-1})$ ,
- la distribution postérieure  $p(x_t|y_{1:t})$ ,
- la densité d'importance (ou distribution préférentielle)  $q(x_t|x_{0:t-1}, y_{1:t})$ ,

Le succès de l'algorithme du FP dépend de la validité des hypothèses suivantes [267] :

- hypothèse de Monte Carlo : l'approximation de point de masse de Dirac donne une représentation adéquate de la distribution postérieure,

- hypothèse d'échantillonnage d'importance : il est possible d'obtenir des échantillons de la postérieure en échantillonnant la distribution préférentielle appropriée et en appliquant des corrections d'échantillonnage préférentiel.

### 2.3 Une grande famille de filtres

▷ **Sequential Importance Sampling : la forme classique.** Sequential Importance Sampling (SIS) est une méthode de MC qui forme la base de la plupart des filtres séquentiels. Elle est connue sous différentes appellations : bootstrap filtering, condensation algorithm, interacting particle approximation, survival of the fittest [7].

L'idée principale est d'utiliser un jeu d'échantillons aléatoires avec poids associés pour représenter la pdf postérieure. Les estimations d'état sont basées sur ces échantillons et leurs poids. Par conséquent, la discrétisation de l'espace d'état est donnée par l'approximation discrète pondérée :

$$p(x_{0:k}|y_{1:k}) \approx \sum_{i=1}^N \omega_k^i \delta(x_{0:k} - x_{0:k}^i) \quad (46)$$

avec les poids normalisés tel que  $\sum \omega_k^i = 1$  et  $\delta$  la fonction de Dirac.

Les poids sont choisis en fonction du principe d'échantillonnage préférentiel (importance sampling) [7]. On suppose que  $p(x)$  est proportionnelle à  $\pi(x)$  est une densité de probabilité de laquelle il est difficile de tirer des échantillons mais pour laquelle  $\pi(x)$  peut être évaluée. De plus,  $x^i \approx q(x), i = 1 \dots N$  sont des échantillons facilement générés de la densité d'importance  $q(\cdot)$ . On a donc la densité pondérée approximée :

$$p(x) \approx \sum_{i=1}^N \omega^i \delta(x - x^i) \quad (47)$$

où  $w^i$  est proportionnel à  $\frac{\pi(x^i)}{q(x^i)}$ .

A chaque itération, on peut avoir des échantillons constituant une approximation de  $p(x_{0:k}|y_{1:k-1})$  et on veut approximer  $p(x_{0:k}|y_{1:k-1})$  avec un nouveau jeu d'échantillons. De la relation :

$$q(x_{0:k}|y_{1:k}) = q(x_k|x_{0:k-1}, y_{1:k})q(x_{0:k-1}|y_{1:k-1}) \quad (48)$$

on peut déduire l'équation de mise à jour des poids :

$$w_k^i \propto w_{k-1}^i \cdot \frac{p(y_k|x_k^i)p(x_k^i|x_{k-1}^i)}{q(x_k^i|x_{k-1}^i, y_k)} \quad (49)$$

et la densité postérieure filtrée :

$$p(x_k|y_{1:k}) \approx \sum_{i=1}^N \omega_k^i \delta(x_k - x_k^i) \quad (50)$$

Selon les mêmes auteurs [7], il existe trois problèmes majeurs à l'utilisation du SIS.

1. *Un problème de dégénérescence* : après quelques itérations, toutes les particules sauf une ont un poids négligeable.

Une mesure de la dégénérescence de l'algorithme est donnée par la taille effective de l'échantillon (effective sample size - ESS)

$$N_{eff} = \frac{N}{1 + var(\omega_k^{*i})} \quad (51)$$

où  $\omega_k^{*i}$  est le poids non normalisé. L'ESS ne peut être évalué exactement donc il est approximé par :

$$\hat{N}_{eff} = \frac{1}{\sum (\omega_k^i)^2} \quad (52)$$

Deux possibilités sont bien connues pour réduire cet effet de dégénérescence : un bon choix de densité d'importance et l'utilisation du ré-échantillonnage (resampling). Cela nous conduit aux points 2 et 3.

2. *Choix d'une bonne densité d'importance* : une première méthode consiste à choisir la densité d'importance  $q(x_k|x_{k-1}^i, y_k)$  qui minimise  $var(\omega_k^{*i})$  pour maximiser  $N_{eff}$ . Cependant, elle a deux défauts principaux car elle requiert l'aptitude à échantillonner depuis  $p(x_k|x_{k-1}^i, y_k)$  mais aussi à évaluer une intégrale sur le nouvel état. Il existe deux cas dans lesquels l'utilisation de la densité d'importance optimale est possible :

- $x_k$  fait parti d'un jeu fini d'échantillons,
- ou avec une classe de modèles pour lesquels  $p(x_k|x_{k-1}^i, y_k)$  est gaussien (dynamiques non-linéaires avec des observations linéaires).

3. *Ré-échantillonnage* : le principe est d'éliminer les particules qui ont de petits poids et de se concentrer sur les particules de poids plus élevés. Cette étape implique la génération d'un nouveau jeu de particules  $\{x_k^{i*}\}_{i=1}^N$  en ré-échantillonnant N fois depuis  $p(x_k|y_{1:k})$ . Le résultat est un échantillon indépendant identiquement distribué de la densité discrète et les poids sont réinitialisés à  $1/N$ .

Cela introduit des problèmes pratiques, le plus important d'entre eux est la perte de diversité : les particules qui ont des poids élevés sont souvent sélectionnées éliminant des parties entières de l'espace d'état.

L'algorithme SIS est la base de tous les FP. Un grand nombre de variantes de filtres ont été proposées ces quinze dernières années. Toutefois ils suivent tous un schéma classique.

▷ **Schéma général du filtre particulière**. Sur la base du SIS, tous les FP suivent le même schéma.

1. *Initialisation* : N particules sont créées à partir de l'état initial du système. Selon [257], si on connaît les valeurs de  $x_0$ , la distribution initiale  $p(x_0)$  doit être initialisée avec une distribution qui centre toutes les probabilités sur la valeur correcte  $x_0$  et assigne la probabilité 0 partout ailleurs. Si on ignore totalement la valeur de  $x_0$ , une distribution uniforme sur le domaine de  $x_0$  peut être utilisée (ou une distribution de la famille de Dirichlet).

2. *Prédiction* : la distribution de probabilité à la date  $t$   $p(x_t|x_{t-1})$  est évaluée grâce au modèle d'état, l'état estimé  $x_{t-1}$  à la date  $t - 1$  et les entrées du système  $u_t$ .
3. *Mise à jour* : une nouvelle observation est disponible, les poids sont calculés grâce à l'équation (49). La propagation des particules avec le calcul des poids est appelée échantillonnage d'importance (importance sampling) [152].
4. *Ré-échantillonnage* : les particules avec des poids faibles sont éliminées et les autres sont dupliquées. Le ré-échantillonnage est équivalent à la modification de la mesure aléatoire pour améliorer l'exploration de l'espace d'état à  $t + 1$  [152].

Les tâches de mise à jour et de ré-échantillonnage sont les plus délicates de la procédure. Le calcul des poids requiert la connaissance de (équation (49)) :

- la distribution de likelihood  $p(y_k|x_k^i)$  qui mesure la correspondance entre chaque particule et la dernière observation,
- la prédiction  $p(x_k|x_{k-1})$  ;
- et la distribution préférentielle  $q(x_k|x_{k-1}, y_k)$

Le choix de la distribution préférentielle est loin d'être une tâche triviale car la forme de  $q(\cdot)$  est presque toujours inconnue. Il existe plusieurs approches pour l'extraction de la densité (approximation gaussienne, distribution multimodale : k-means clustering, histogramme, arbre de densité, estimation de densité de noyau) [257].

Il est également possible de prendre la distribution préférentielle  $q(x_t|x_{0:t-1}, y_{1:t}) = p(x_t|x_{0:t-1}, y_{1:t})$  qui minimise la variance des poids d'importance conditionnelle à  $x_{0:t-1}$  et  $y_{1:t}$ . Cependant le choix le plus populaire est l'utilisation de  $q(x_t|x_{0:t-1}, y_{1:t}) = p(x_t|x_{t-1})$  [267]. Le point crucial est que si on échoue à utiliser la dernière information disponible, seules quelques particules auront des poids significatifs lorsque leur likelihood sera évaluée.

Le second point dur est le ré-échantillonnage. Pour éviter la dégénérescence, deux types de solutions existent : la stratégie de force brute consistant à augmenter le nombre de particules et une stratégie plus fine consistant à implémenter des stratégies de ré-échantillonnage évoluées. Selon [150], pour éviter l'appauvrissement en échantillons, le ré-échantillonnage doit être exécuté seulement à des moments précis, par exemple seulement quand la variance des poids non-normalisés est supérieure à un seuil défini par l'ESS mentionné plus tôt. Cela permet de contrôler la fréquence de ré-échantillonnage : en effet ré-échantillonner trop souvent augmente le risque de perte de diversité, en revanche le faire trop peu risque de gâcher des particules dans des régions à faible probabilité. Le ré-échantillonnage est adopté pour forcer les particules des zones à faibles likelihood à bouger vers celles à haute likelihood. Il existe un très grand nombre d'approches. [150] les définit comme "aveugles" quand la mobilité des particules est faite sans direction spécifique, et comme "guidées" quand de nouvelles observations sont directement utilisées pour diriger les particules.

▷ **Filtres particuliers évolués**. Une grande diversité de filtres est apparue. Leurs différences reposent surtout sur le choix de la distribution préférentielle et/ou dans des changements dans la procédure de ré-échantillonnage. Tous n'ont pas de nom particulier donc pour avoir un aperçu global dans la revue de littérature, à la fois les différents

types de filtres et de ré-échantillonnage doivent être étudiés. Des revues détaillées sur le sujet existent déjà [35, 152], expliquant comment les différentes procédures fonctionnent donc ici seuls les noms des filtres/resampling sont résumés. Par exemple dans [152], les auteurs proposent une classification des schémas de ré-échantillonnage en distinguant les approches séquentielles et parallèles ainsi que quatre critères supplémentaires : la distribution utilisée, le ré-échantillonnage de toutes les particules suivant le même principe ou non, la manière de grouper les particules ainsi que l'utilisation ou non de la dernière information disponible.

Les différents types de filtres et ré-échantillonnages sont résumés dans les Tables 19 et 20. Il est important de préciser que les filtres modifiés pour le pronostic ne sont pas inclus dans ces tables, ils viendront dans la suite.

### 3 Synthèse partielle

Le choix d'un filtre peut s'avérer difficile avec une telle diversité. Il existe encore un certain nombre de challenges liés à cet outil, en particulier concernant le ré-échantillonnage [152] : (1) simplifier les algorithmes, (2) développer de meilleurs schémas dans le but d'améliorer la performance, (3) paralléliser ou (4) mettre en place des implantations temps réel avec un accent sur les effets du ré-échantillonnage sur la convergence et la précision de l'approximation.

Au delà de ces défis, on peut voir de nombreux problèmes liés à la mise en œuvre de cet outil dans une application de pronostic. Le chapitre suivant s'intéresse à l'utilisation du FP dans le cadre du pronostic.

TABLE 19 – Filtres particuliers existants

Type of filter	References
Sequential Importance Sampling (SIS)	[7, 35, 54, 267]
Sampling Importance Resampling filter (SIR)	[7, 35, 130]
Auxiliary Sampling Importance Resampling filter (ASIR)	[7, 130]
Auxiliary PF	[35, 267]
Regularized PF	[7, 130]
MCMC PF	[35, 208]
Unscented PF	[87, 267]
Artificial fish swarm based PF	[149]
SMC PHD filter	[154]
Saturated PF	[248]
Mixed Kalman PF	[35, 109]
Mixture PF	[35]
Risk sensitive PF	[258]
Self adaptive PF	[246]
Direct sampling PF	[265]
Rao-Blackwellized filter	[35]
Rejection PF	[35]
Other Monte Carlo Filters	[35]

TABLE 20 – Stratégies de ré-échantillonnage

Multinomial resampling	[152, 267]
Residual sampling	[152, 267]
Minimum variance sampling	[267]
Smoothing Metropolis-Hastings	[267]
Annealed importance sampling	[156]
Bayesian importance sampling	[156]
Adaptive importance sampling	[156]
Numerically accelerated sampling	[156]
Non-parametric importance sampling	[156]
Stratified sampling	[152]
Systematic sampling	[152]
Classification	[152]
Dynamic threshold	[152]
Fixed threshold	[152]
Modified resampling	[152]
Variable size resampling	[152]
Roughening	[152]
KLD-resampling	[70, 155]
IBIS	[66]
Optimal nudging	[160]



# Chapitre 8

## Filtre et pronostic

<b>1</b>	<b>Pourquoi utiliser le FP pour le pronostic ?</b>	<b>128</b>
1.1	Filtre particulière et pronostic	128
1.2	Positionnement des FP	130
1.3	Avantages, défauts et limitations	131
1.4	Discussion	132
<b>2</b>	<b>Types de filtres et procédures de ré-échantillonnage utilisées dans les applications de pronostic</b>	<b>133</b>
2.1	Quel filtre utiliser ?	133
2.2	Discussion	135
<b>3</b>	<b>Mise en œuvre et problèmes pratiques</b>	<b>135</b>
3.1	Définition des modèles	136
3.2	Initialisation des paramètres du filtre	138
3.3	Définition de la likelihood	143
3.4	Discussion	143
<b>4</b>	<b>Pronostic basé sur la sortie du FP</b>	<b>145</b>
4.1	Génération de prédictions	145
4.2	Discussion	148
<b>5</b>	<b>Évaluation et interprétation de l'incertitude</b>	<b>148</b>
5.1	Métriques d'évaluation	148
5.2	Traiter l'incertitude dans les FP - Discussion	149
<b>6</b>	<b>Synthèse partielle</b>	<b>151</b>

## 1 Pourquoi utiliser le FP pour le pronostic ?

### 1.1 Filtre particulière et pronostic

Les FP sont de plus en plus utilisés dans le cadre du pronostic. Cependant, aucune revue de littérature critique n'a été réalisée à ce jour montrant peut être un manque de recul sur ce type d'application. Dans ce but, 46 travaux publiés sont considérés et analysés (Table 31 en Annexe G). L'idée est d'essayer de comprendre et, si possible, de proposer des solutions aux nombreux problèmes pratiques que pose cet outil.

▷ *Perception par la communauté PHM*. Le FP est considéré par beaucoup comme un outil à l'état de l'art pour les applications à base de modèles ou hybrides de pronostic. En effet, cela permet d'utiliser une formulation bayésienne du problème. Modèles physiques et données sont tous deux incorporés dans la structure, et la formulation par vecteur d'état permet de lier l'état du système à de nombreuses entrées. Notons que la classification de l'approche dans la catégorie pronostic à base de modèle ou hybride est encore en débat. En effet, un modèle est nécessaire pour faire l'estimation d'état de santé mais les données sont tout autant utilisées pour mettre à jour les paramètres du modèle et l'état en continu.

De nombreux arguments sont utilisés pour justifier l'utilisation du filtre dans le cadre du pronostic comme nous le montrerons en section 1.3. A titre d'exemple, les auteurs de [311] affirme que le FP est un outil de calcul basé sur la méthode de MC particulièrement utile pour le pronostic utilisant la formulation bayésienne pour des processus non-linéaire et/ou non-gaussien. De la même manière, dans [221] on peut lire que les FP sont une classe de méthodes séquentielles de MC qui en plus d'utiliser l'information disponible par les mesures du système incorporent n'importe quel modèle à disposition sur le comportement du système.

Cependant, avant de discuter davantage, il est nécessaire de se demander un peu plus précisément ce que l'on attend d'un tel outil pour faire du pronostic.

▷ *Exigences pour le pronostic*. D'un côté, on a le FP dont l'objectif premier est d'estimer l'état du système sur la base du modèle d'état et des observations. Si il reste des paramètres inconnus dans le modèle, l'objectif peut être étendu à des estimations conjuguées des paramètres et de l'état. D'autre part, il y a le pronostic qui, principalement, utilise un jeu de données disponibles pour apprendre l'état ou le comportement du système (phase d'apprentissage) pour ensuite prédire l'état de santé futur (SOH) et la durée de vie résiduelle (RUL) (phase de prédiction). L'apprentissage peut être basé sur un modèle, complètement orienté données ou une combinaison des deux. Basé sur ces simples remarques, que peut-on attendre du FP en pronostic ?

Selon [106], les pré-requis pour faire du pronostic à base de FP sont assez communs : (1) un modèle de comportement incluant la dégradation, (2) des mesures de dégradation, (3) une équation d'observation et (4) un seuil de défaillance. Parmi ces quatre composantes, les trois premières sont classiques des FP. Dans [191], il est rappelé que ces trois

éléments doivent satisfaire l'affirmation suivante : une bonne représentation de la probabilité d'évènements rares et fortement non-monotones est nécessaire. Les évènements qui ne sont pas liés directement à l'évolution standard de l'état doivent aussi être considérés. Ceux-ci peuvent comprendre des changements de profil de mission, des interventions de maintenance, des phénomènes de réjuvenation incontrôlés, des défaillances soudaines / imprédictibles. Globalement, ceci entre dans deux catégories lors de la création de la structure de pronostic : la modélisation du système et la gestion des distributions par le filtre, c'est à dire le design du filtre. Cependant, ces exigences ne sont pas réellement spécifiques au pronostic et peuvent être rencontrées dans n'importe quelles applications d'estimation de SOH d'un système industriel à base de FP.

Lorsqu'on fait du pronostic, quelle que soit la méthode employée, on s'attend à ce que soit prédit le SOH et le RUL sans nouvelle mesure. Ceci est clairement hors des compétences du FP qui ne peut pas fonctionner sans mesures. Cela nous conduit à une conclusion évidente mais jamais mentionnée explicitement dans la littérature.

Un FP ne peut pas être utilisé pour faire du pronostic mais seulement de l'estimation d'état.

Comme affirmé par [311], il est nécessaire de construire des procédures avec l'aptitude à projeter la population de particules à des dates futures en l'absence d'observations, en ajustant les poids si nécessaire. Par conséquent, une implantation correcte de pronostic à base de FP doit suivre le schéma proposé en Figure 55. Les procédures spéciales pour le pronostic basées sur la sortie du filtre sont encore très rares et seront discutées en Section 3.

Si on va plus loin, pourquoi préférer le FP à d'autres outils d'estimation d'état ? Avant de discuter les avantages et défauts de la méthode, on doit essayer de positionner cet outil par rapport aux autres méthodes pour les applications à base de modèles.

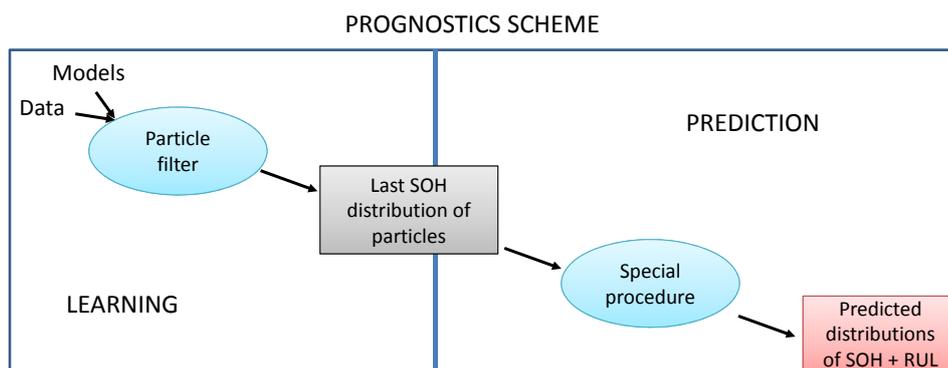


FIGURE 55 – Pronostic basé sur le filtre particulière

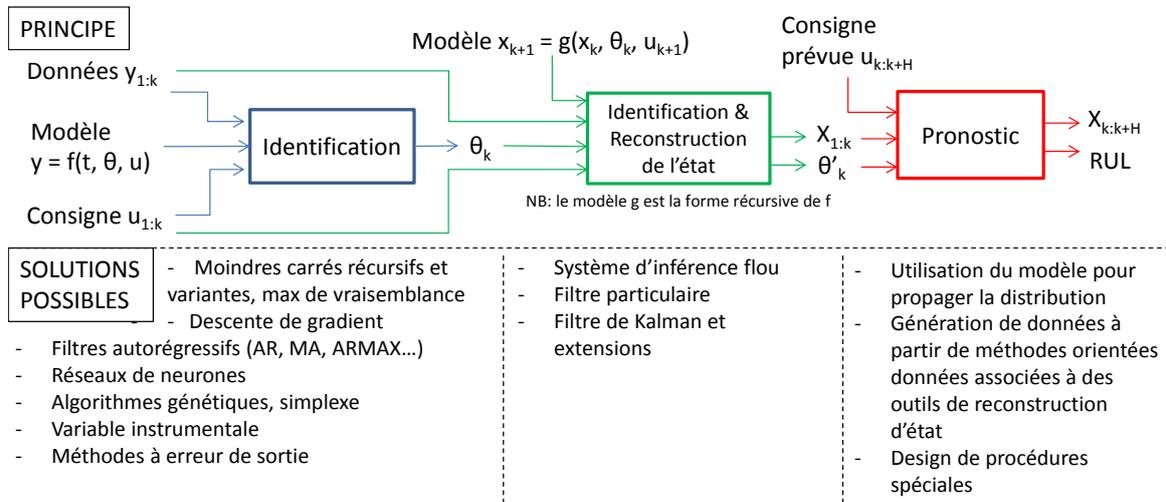


FIGURE 56 – Étapes du pronostic à base de modèle d'état

## 1.2 Positionnement des FP

Utiliser un filtre particulière sans raisonnement approfondi au préalable peut conduire à de mauvaises performances. En effet, dans [153], les auteurs montrent que l'utilisation du filtre ne conduit pas nécessairement à de bons résultats.

Le premier pas du raisonnement est de décomposer les différentes étapes impliquées dans le pronostic à base de modèles (Figure 56). On distingue essentiellement trois étapes :

1. l'identification du modèle,
2. la reconstruction de l'état,
3. le pronostic.

Quelques méthodes sont proposées pour chaque étape. Durant l'identification du modèle, les paramètres inconnus sont identifiés sur la base des données disponibles. Une méthode doit être sélectionnée selon les hypothèses liées à l'application comme l'évolution temporelle des paramètres, la non-linéarité du modèle par rapport aux entrées, l'incorporation récursive des dernières mesures, etc.

Ensuite vient l'étape de reconstruction de l'état, ou d'estimation du SOH. Les paramètres précédemment estimés sont utilisés avec la forme markovienne du modèle, les données et la commande pour estimer l'état actuel du système. Pendant cette procédure les paramètres du modèle peuvent être plus précisément ajustés.

Enfin, le pronostic est réalisé avec une procédure adaptée au cas.

### 1.3 Avantages, défauts et limitations

Avant d'aller plus loin dans les applications, il est intéressant de voir comment les auteurs justifient, quand ils le font, l'utilisation du filtre particulière dans leurs travaux. Cela devrait permettre de distinguer les avantages réels d'application de cet outil dans le contexte du pronostic.

▷ **Avantages.** L'aptitude du filtre à gérer des processus non-linéaires, ajuster des paramètres de modélisation ou encore l'expression des résultats sous forme probabiliste sont largement mis en avant pour justifier le choix d'un tel outil. Il est intéressant de remarquer que aucun de ces arguments n'est vraiment lié au pronostic, confirmant la conclusion de la section précédente. L'argument de l'applicabilité avec l'identification combinée de l'état et des paramètres (partie centrale de la Figure 56) semble être le plus important si on se réfère au nombre de fois qu'il est mentionné. Ces points sont davantage développés en Annexe G.

▷ **Défauts et limitations.** Bien moins de références montrent les défauts de FP :

- il faut que les modèles d'évolution de l'état soient précisément initialisés et que les paramètres soient approximativement statiques pour la prédiction [34],
- les prédictions dépendent fortement des particules de l'état estimé à l'étape initiale ce qui augmente l'incertitude [34],
- il n'y pas de mise à jour des paramètres du modèle pendant la prédiction [162],
- la contribution de l'incertitude du modèle sur l'estimation du RUL n'est pas directement considérée, puisqu'il est supposé que le modèle des dynamiques de dégradation et l'équation d'observation sont connus exactement [13],

Un autre point soulevé dans [240] concerne les cas dans lesquels le FP doit ou ne doit pas être utilisé. Les FP doivent être utilisés avec des distributions postérieures multivariées ou non-standards, des processus non-linéaires, du bruit non-gaussien et quand une estimation du RUL relativement précise est requise. Toutefois, ils ne doivent pas être utilisés avec une distribution postérieure déterministe typique ou à une seule variable, un bruit gaussien linéaire ou un bruit multiplicatif. Ces contraintes n'empêchent pas l'utilisation des FP, mais elles sont plus en accord avec l'utilisation de filtres de Kalman ou ses variantes. Cependant, un grand nombre d'applications avec des équation d'état linéaires par rapport à l'état et avec un bruit gaussien peuvent être rencontrées dans la littérature comme nous le montrerons plus tard.

Ces considérations n'intègrent pas les problématiques de programmation. Tout d'abord, l'hypothèse de modèle de Markov caché de 1<sup>er</sup>-ordre n'est généralement pas vérifiée et les modèles d'ordres élevés ne sont pas appropriés car ils dépendent des états p-étapes avant [32]. Une solution peut être d'utiliser un FP d'ordre élevé comme décrit plus loin. Dans [259], les auteurs reconnaissent dans leur approche (cas du AFSA-PF) que la mise à jour des paramètres est extrêmement prenante en temps empêchant la popularisation de la méthode proposée dans les applications d'ingénierie.

Le choix commun de la densité préférentielle  $q(\cdot) = p(x_t|x_{t-1})$  est approprié pour estimer

la distribution de probabilité par rapport à un jeu de données particulier. Mais il ne donne pas une bonne estimation de la probabilité des événements associés à des conditions à haut risque avec une faible likelihood [253]. Une solution possible est l'utilisation du risk-sensitive particle filter (RSPF) qui assure l'existence de particules dans les queues de la pdf d'état. Ce filtre est décrit en Annexe G.

Pour finir, bien que l'algorithme à base de FP ait été présenté comme à l'état de l'art du pronostic de défaillance, il n'existe toujours pas d'indication claire sur comment réaliser la vérification et la validation de ces approches [253]. De plus, dans [252] plusieurs questions ouvertes sont mises en avant :

1. comment vérifier les modules de FP implémentés pour une application particulière ?
2. combien de particules sont nécessaires pour représenter précisément la propagation de l'incertitude dans les prédictions à long terme ?
3. comment accommode-t-on l'incertitude sur les paramètres du modèles dans la structure à base de FP ?

Ces questions sont toutes liées à des problèmes épineux en pronostic : la vérification et validation des approches, et la représentation, quantification et gestion de l'incertitude. Ce dernier point sera discuté en Section 5.2.

## 1.4 Discussion

Le point principal de cette section à garder à l'esprit est que le FP n'est pas destiné à faire du pronostic mais seulement de l'estimation d'état. En partant de cette conclusion, il devient plus facile de définir pourquoi le filtre doit être inclus dans une structure de pronostic et quel est son rôle.

En tant que composante du schéma de pronostic, on attend du filtre une estimation précise du SOH basé sur les données disponibles. Cela implique de prendre en compte le vieillissement du système, ses comportements ainsi que des événements rares et soudains comme les changements de profils de mission, les interventions de maintenance, les phénomènes de réjuvenation incontrôlés ou les défaillances soudaines voire imprévisibles. Dans ce but, on tire avantage : (1) de la possibilité de fusionner plusieurs sources de données de manière logique, (2) de son habilité à gérer des processus non-linéaires non-stationnaires et/ou non-gaussiens, (3) de son aptitude à prendre en compte les processus stochastiques, (4) de la possibilité d'estimer simultanément les paramètres et l'état, (5) de la forme probabiliste de la sortie et finalement (6) de son efficacité de calcul par rapport à d'autres méthodes de MC.

Cependant, en intégrant cet outil dans la structure de pronostic, on doit aussi faire face à différents inconvénients. L'utilisation du FP requiert une initialisation précise et suppose que les dynamiques de dégradation et l'équation d'observation sont connues exactement. De plus, aucune mise à jour des paramètres n'est possible durant la prédiction. Ajouté à cela, l'algorithme peut être consommateur en temps et il est important de connaître

précisément le délai maximum dans lequel les résultats sont attendus. Pour finir, les aspects de représentation, quantification et gestion de l'incertitude peuvent être piégeux et nous verrons plus tard qu'il faut définir précisément quels types d'incertitude peuvent être prises en compte par le filtre.

## 2 Types de filtres et procédures de ré-échantillonnage utilisées dans les applications de pronostic

### 2.1 Quel filtre utiliser ?

Il n'y a actuellement pas de recommandations pour aider les utilisateurs à choisir. Les FP traditionnels ou les variantes existantes peuvent être utilisés pour le pronostic, ainsi que les procédures de ré-échantillonnage disponibles (voir Tables 21 et 22).

▷ **Types de filtres.** Une grande majorité des travaux de pronostic n'indiquent pas le filtre qu'ils ont utilisé. Quand ils le font, on peut noter que le SIR semble le plus employé. D'autres types peuvent être rencontrés mais il est intéressant de voir que tous existaient déjà dans la littérature (voir chapitre précédent, Section 2.3). Ces filtres et les raisons probables de leur sélection sont détaillés en Annexe G.

TABLE 21 – Filtres utilisés pour les applications de pronostic

Type	Références
SIR	[3, 11, 13, 44, 64, 78, 119, 150, 193, 221, 253, 259, 291, 293]
UPF	[43, 174]
RSPF	[190, 253]
RPF	[274]
Adaptive PF	[135]
AFSA-PF	[259]

▷ **Procédures de ré-échantillonnage.** On a vu précédemment qu'un grand nombre de procédures de ré-échantillonnage existent. Cependant, il semblerait que les auteurs de pronostic s'en tiennent aux plus simples. Très peu partagent les procédures employées mais on peut tout de même voir quelques nouveautés par rapport à la littérature classique. On peut trouver des changements mineurs dans [11] où les poids sont définis légèrement différemment qu'à l'habitude :

$$w_t^i = \frac{L \cdot w_{t-1}^i}{\sum L \cdot w_{t-1}} \quad (53)$$

TABLE 22 – Ré-échantillonnages rencontrés dans la littérature de pronostic

Type	Références
Inverse CDF method	[3, 64, 291, 311]
Bootstrap resampling algorithm	[11]
SVR	[52]
Monotonic resampling	[291]

avec  $L$  étant la likelihood. Mais de nouveaux types de ré-échantillonnage peuvent être trouvés dans [52] and [291].

La procédure proposée dans [52] est basée sur la régression à vecteur de support (support vector regression - SVR). L'idée fondamentale est que reconstruire la distribution postérieure par SVR est un problème d'optimisation utilisant une fonction régularisée avec des contraintes. Quand l'ESS tombe en dessous d'un seuil, un ré-échantillonnage de la distribution postérieure utilisant la SVR se produit. Les paires d'apprentissage sont la particule  $x_t^i$  et son poids correspondant  $w_t^i = F(x_t^i)$ . Ces paires sont utilisées pour reconstruire la distribution postérieure.

Dans [291], les auteurs introduisent un schéma de ré-échantillonnage monotone. En effet, ils mettent en avant que même avec une dégradation monotone, avec une méthode SMC les résultats monotones ne sont pas garantis. Donc pour garder seulement les estimations de comportement monotones, ils modifient les poids des particules selon :

$$w_{k+p}^i = \begin{cases} w_{k+p}^i & \text{si } x_1^i(k+p) > b_{k+p} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (54)$$

A quel moment ré-échantillonner est également une question intéressante. Alors que certains utilisent l'ESS comme ci-dessus dans [52], d'autres préfèrent choisir la fréquence de ré-échantillonnage au préalable comme dans [13] où elle est fixée à 1 fois toutes les 5 mesures.

▷ **Comparaison des approches de ré-échantillonnage.** Un papier tentant de comparer les résultats de pronostic obtenus avec différentes formes de ré-échantillonnage est disponible dans la littérature [85]. Les algorithmes considérés sont les ré-échantillonnage multinomial, résiduel, stratifié et systématique. Selon les résultats proposés, les stratifiés et systématiques montrent les meilleurs résultats avec un léger avantage pour le systématique.

L'idée de comparer différents algorithmes pour fournir des lignes directrices pour le pronostic est intéressante. Cependant, ce papier souffre de plusieurs limitations. D'abord, les expériences sont faites avec une modélisation de batterie très simple. Comment les résultats évolueraient-ils avec un modèle d'état plus complexe ? Comment varieraient-ils avec une initialisation différente du FP ? Peut-on tirer la même conclusion si on change le nombre de particules (initialement 500) ? En effet, tirer des conclusions lorsqu'on com-

pare ces algorithmes dans une perspective de pronostic peut s'avérer difficile et demande une étude plus poussée ainsi que des méthodes d'évaluations plus précises.

## 2.2 Discussion

Comment choisir un FP adapté à une application particulière ? C'est une question à laquelle on va tenter de répondre dans cette section. Faire un choix basé sur les résultats fournis par la littérature PHM peut conduire à une opinion biaisée. En effet, quand des FP améliorés sont utilisés, ils sont toujours comparés à la forme la plus basique (càd le SIR) ou à une version du filtre de Kalman. Ce type de comparaison ne prouve rien car ces filtres sont créés justement pour surpasser les approches classiques et cela a déjà été démontré dans la littérature dédiée.

Il semble que commencer avec la version la plus basique, le SIR, soit l'option préférée dans la communauté PHM. Cela apparaît comme être un bon point de départ. Cependant, ce SIR doit être modifié pour incorporer plus de connaissance du système et aussi pour donner des prédictions rapides et fiables. Incorporer la connaissance disponible sur le système n'a pas encore été vu dans les applications existantes. Cela semble d'ailleurs étrange dans le contexte du PHM basé sur les données. En effet, pour construire un modèle, une compréhension approfondie du système est requise et certaines informations qui ne sont pas intégrées dans la modélisation peuvent être injectées ailleurs dans le filtre. Par exemple, pour une application utilisant un indicateur de santé supposé monotone, disons de trajectoire croissante, éliminer une particule montrant une trajectoire décroissante semble logique. Cela donnerait un filtre au fonctionnement biaisé mais clairement adapté au système suivi.

Une idée intéressante serait de créer un filtre qui prennent tous les avantages de filtres déjà proposés et incorpore de nouvelles idées. Un tel filtre serait capable de :

- créer des groupes de particules différents : un pour l'état et les autres pour les estimations de paramètres,
- adapter le nombre de particules (adaptive particle filter),
- prendre en compte des événements soudain qui affectent l'état de santé du système si besoin (RSPF),
- réaliser un ré-échantillonnage pour obtenir une estimation correcte d'un indicateur de santé monotone (monotonic resampling),
- contraindre les valeurs des particules seulement dans les parties de l'espace d'état cohérentes avec l'âge du système (constrained state space [265]).

Un tel filtre devrait offrir de bonnes performances mais l'algorithme serait consommateur en temps de calcul.

## 3 Mise en œuvre et problèmes pratiques

Une fois le type de filtre choisi, la mise en œuvre du filtre peut commencer. Selon [64], une approche de pronostic à base de FP comporte 6 étapes :

1. définition des modèles,
2. initialisation des paramètres du filtre,
3. échantillonnage et prédiction,
4. mise à jour dynamique,
5. pondération des particules et ré-échantillonnage,
6. prédiction du RUL

En accord avec les discussions précédentes et la Figure 55, la mise en œuvre de l'estimation de l'état de santé, c'est à dire les items 1 à 5, est proposée dans cette section. Les procédures de pronostic, quant à elles, sont décrites en Section 4.

Compte tenu de la discussion précédente sur le choix du filtre, les items 3 et 4 sont considérés définis suivant le fonctionnement du SIR (Chapitre 7, section 2.3). Cela signifie que la prédiction est réduite à la simple propagation des particules par le modèle d'état, aucune autre transformation n'est ajoutée.

Par conséquent, cette section discute les problèmes suivant :

1. la définition des modèles,
2. l'initialisation des paramètres du filtre, en particulier le choix du nombre de particules, l'initialisation de l'état et des paramètres des modèles, ainsi que la définition des bruits de processus et de mesure,
3. la pondération des particules par la fonction de likelihood.

D'autres discussions d'importances, mais dont les problèmes ne sont pas traités dans la suite des travaux, sont proposées en Annexe G. Elles portent sur la formulation des problèmes ne respectant pas l'hypothèse de 1<sup>er</sup>-ordre de Markov, l'échantillonnage d'importance et l'introduction de boucles de correction internes pour améliorer la performance.

### 3.1 Définition des modèles

Pour mémoire, le FP a besoin d'une formulation bayésienne du problème :

$$x_t = f(x_{t-1}, u_t, \omega_t) \leftrightarrow p(x_t|x_{t-1}) \quad (55)$$

$$y_t = h(x_t, v_t) \leftrightarrow p(y_t|x_t) \quad (56)$$

Pour respecter ce standard et pour une utilisation optimale, la modélisation peut nécessiter quelques adaptations.

#### 3.1.1 Modèle d'état

Le modèle d'état est très souvent disponible sous forme d'un vecteur d'état. Ce vecteur regroupe l'équation d'évolution de l'état qu'on cherche à suivre et les équations de mise à jour des paramètres devant être identifiés par le filtre.

▷ **Équation d'état.** Utiliser directement les modèles de dégradation avec le FP peut ne pas s'avérer très pratique dans la plupart des cas. Une adaptation du modèle est nécessaire.

Tout d'abord, pour respecter la formulation bayésienne, le modèle doit être transformé pour exprimer  $x_t$  en fonction de l'état précédent  $x_{t-1}$ . Il est intéressant de mentionner qu'un des aspects justifiant l'utilisation du FP est son aptitude à gérer les non-linéarités. Cependant, dans de nombreux travaux, le modèle d'état proposé est clairement linéaire par rapport à l'état [34, 45, 222] et la plupart d'entre eux ont un bruit gaussien.

▷ **Équations des paramètres.** Les paramètres des modèles d'état et d'observation à identifier doivent être inclus dans le vecteur d'état et leur équation de mise à jour doit être définie. Deux cas apparaissent ici :

1. les paramètres sont constants durant le processus d'identification,
2. les paramètres dépendent du temps et varient tout au long de la procédure.

Différentes solutions émergent suivant la dimension du vecteur d'état et la connaissance des paramètres à identifier, notés  $\alpha_t$ .

Dans [222], une solution est proposée basée sur l'hypothèse que l'état de santé du système donné par  $x_t$  est de dimension 1. Les auteurs supposent que les valeurs des paramètres de  $h$  dans l'équation (56) sont connus. Leur problème principal est de formuler l'équation d'état pour les paramètres du modèle d'état  $\alpha_t$ . Une solution proposée simple est la marche aléatoire gaussienne :

$$\alpha_{j,t} = \alpha_{j,t-1} + w_{j,t-1} \quad (57)$$

avec  $w_{j,t-1} \in \mathcal{N}(0, \sigma_j^2)$ . Le FP convergera vers la valeur réelle selon la loi des grands nombres. La variance  $\sigma_j^2$  peut être choisie élevée pour couvrir une plus grande partie de l'espace d'état mais cela retardera la convergence. Une solution est de définir la variance du bruit  $\sigma_j^2$  comme variable d'état qui augmente quand le poids associé est plus bas qu'un seuil prédéfini :

$$\sigma_{j,t} = c_{j,t} \cdot \sigma_{j,t-1} \begin{cases} c_{j,t} < 1 & \text{if } w_{t-1} > w_{th} \\ c_{j,t} = 1 & \text{if } w_{t-1} = w_{th} \\ c_{j,t} > 1 & \text{if } w_{t-1} < w_{th} \end{cases} \quad (58)$$

Cette approche est coûteuse en calculs donc non-faisable pour tous les paramètres d'un modèle d'ordre élevé. Dans ce cas, les auteurs de [222] recommandent de réaliser une analyse de sensibilité et de sélectionner les paramètres les plus sensibles pour une mise à jour de la variance du bruit. La marche aléatoire gaussienne reste la méthode la plus utilisée comme dans [11, 44, 92, 174].

Une approche totalement différente consiste à ne pas utiliser de modèle d'état dans sa formulation classique. Dans [107], une régression RVM est utilisée pour remplacer la fonction de transition classique et générer les particules.

### 3.1.2 Modèle d'observation

Dans certains cas, le modèle d'observation peut ne pas être disponible. Ce problème est adressé par les auteurs de [12]. D'abord, une hypothèse importante sur la méthode est que le modèle d'observation peut s'écrire :

$$y(t) = f(t) + \nu(t) \quad (59)$$

où  $f$  est une fonction bijective et  $\nu$  un bruit gaussien. Ensuite, la méthode est basée sur des ensembles de réseaux de neurones artificiels (artificial neuron networks - ANNs) qui sont utilisés pour construire un interpolateur des données d'apprentissage et la distribution du bruit. Cela donne la distribution  $p(y_t|x_t)$  au FP.

Dans certaines applications, à la fois les modèles d'état et d'observation sont adaptés par une architecture intégrée. Dans [291], l'équation de transition de l'état est basée sur un modèle NARX (nonlinear autoregressive exogenous model) tandis que l'équation d'observation s'appuie sur un modèle de type SVM-based ARMAX (Auto Regressive Moving Average with eXternal inputs).

### 3.1.3 Gestion de l'incertitude dans la formulation du modèle

Pour la gestion de l'incertitude, les auteurs de [252] considèrent deux types d'ajustements :

1. les ajustements des paramètres inconnus de l'équation d'état,
2. les ajustements d'hyper-paramètres pour définir la pdf du bruit.

La seconde option peut être mise en œuvre grâce à une boucle de correction externe qui modifie la variance du bruit de mesure :

$$\text{var} \{w(t+1)\} = \begin{cases} p * \text{var} \{w(t)\} & \text{if } \frac{\|pred-error(t)\|}{\|feature(t)\|} < Th \\ q * \text{var} \{w(t)\} & \text{if } \frac{\|pred-error(t)\|}{\|feature(t)\|} > Th \end{cases} \quad (60)$$

$\| \cdot \|$  est une norme, la norme  $L_2$  est proposée par les auteurs,  $p$ ,  $q$  et  $Th$  sont constantes telles que  $0 < p < 1$ ,  $q > 1$  and  $0 < Th < 1$ .

Ce type d'approche soulève une question : est-il correct de contrôler la variance du bruit si précisément ? En effet, cela peut changer l'interprétation de l'incertitude résultante (voir section 5.2).

## 3.2 Initialisation des paramètres du filtre

### 3.2.1 Définir le nombre de particules

Choisir le nombre de particules est loin d'être simple car aucune méthodologie claire n'est proposée. Les auteurs de [222] démontrent que la convergence du filtre dépend du

nombre de particules  $N$  mais pas de la dimension de l'état  $n_x$ . Ils appuient leur discussion grâce à des figures reproduites de [47] et présentées ici en Figure 57.

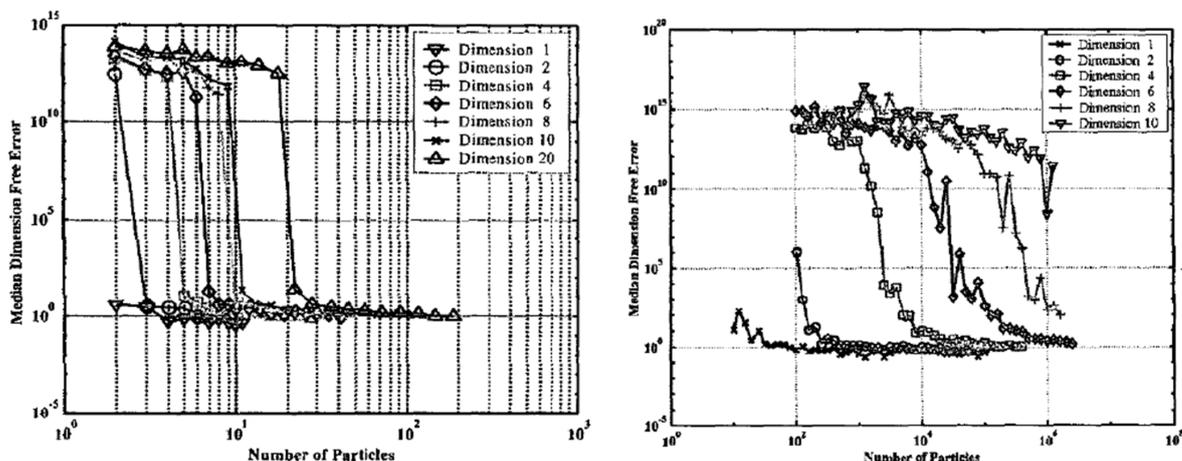


FIGURE 57 – Gauche : Erreur sans dimension vs nombre de particules avec une bonne densité préférentielle, Droite : Erreur sans dimension vs nombre de particules avec une densité préférentielle peu adaptée [47]

Si on regarde les différents travaux, on remarque que le nombre de particules varie entre 30 et 10 000. Ces valeurs semblent en accord avec la Figure 57. Cependant, une telle diversité de proposition n'aide pas à choisir un nombre de particules standard. Une possibilité pour surmonter ce problème est de commencer avec le nombre de particules préconisé par la Figure 57 et d'utiliser ensuite un filtre qui ajuste ce nombre de façon autonome.

### 3.2.2 Initialisations de l'état et des paramètres

Choisir une initialisation correcte est crucial pour assurer la convergence des particules vers l'état réel. L'initialisation peut être divisée en deux étapes : (1) la définition de la distribution initiale de l'état et (2) la définition de celle de chaque paramètre des modèles. Cependant, la description de ces deux étapes est souvent omise dans la littérature.

▷ **Distribution initiale de l'état du système.** Comme annoncé dans la section 2.3, la distribution initiale de l'état doit être construite selon l'état connu du système. Dans le contexte du PHM, le système est surveillé en continu depuis son tout début de vie ou au moins depuis le déclenchement d'une alarme. Donc normalement, l'état initial du système est connu avec une incertitude quantifiée. Toutefois, il existe toujours la possibilité que le système soit plus dégradé que prévu et que cela n'apparaisse pas dans les mesures.

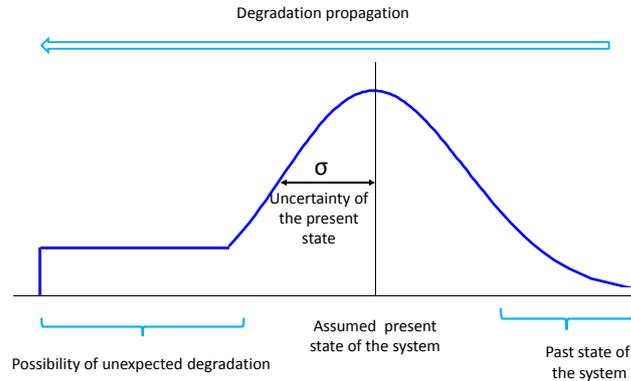


FIGURE 58 – Proposition de distribution initiale

Par conséquent, nous proposons une distribution initiale qui serait une combinaison entre une gaussienne et une distribution uniforme comme proposé en Figure 58. La gaussienne serait centrée sur l'état supposé du système, avec un écart-type  $\sigma$  lié à l'incertitude sur les mesures. La distribution uniforme serait définie selon la connaissance de la dégradation et ses cinétiques. Si ces cinétiques sont très lentes et le risque que le système soit plus dégradé que prévu est proche de zéro, la distribution uniforme peut être ignorée et on s'en tiendra à la gaussienne simple.

▷ **Distributions initiales des paramètres des modèles.** Un des avantages majeurs du FP est son aptitude à mettre à jour les paramètres d'un modèle tout en estimant l'état. Une manière pratique de s'y prendre est d'incorporer les paramètres du modèle dans le vecteur d'état et de les mettre à jour via leur propre équation. Par conséquent, une initialisation adéquate est requise. Une mauvaise initialisation du modèle d'état conduit presque toujours à une mauvaise estimation de l'état. Il n'existe pas de méthode standard pour initialiser les distributions de paramètres. La littérature générale sur les FP reste très vague à ce sujet. Cependant quelques propositions intéressantes ont commencé à apparaître dans la communauté PHM.

Quand de la connaissance d'expert est disponible, définir une distribution initiale précise est possible. Ceci est illustré dans [13] par l'utilisation de différents types de distributions : Gamma, déterministe et normale. Cependant, il ne semble pas que ce cas soit le plus commun.

Dans [3], comme aucune information préalable sur les distributions initiales n'est disponible, le choix est fait d'utiliser des distributions uniformes. Cependant, il n'y a pas d'explications sur comment les dispersions de ces distributions sont définis. Des distributions initiales sont également adoptées pour l'état initial, les paramètres initiaux et l'écart-type de l'erreur de mesure dans [31]. D'autres exemples utilisant des distributions uniformes sont proposés dans [106, 119, 274, 300].

Ajuster son modèle aux données disponibles pour l'apprentissage semble l'approche la plus classique. Une telle idée est rencontrée dans [31, 43, 64, 78, 92, 120, 150, 162, 174,

288, 300]. On peut détailler quelques exemples. Dans [64], les distributions initiales sont uniformes et viennent d'une régression par moindres carrés non-linéaires. Dans [43], un ajustement de courbe est réalisé grâce à la toolbox Matlab dédiée à cet effet et la valeur initiale de chaque paramètre est la moyenne obtenue par ajustement sur trois jeux de données différents. L'utilisation de la fitting toolbox de Matlab est aussi proposée dans [174]. Dans [300], un algorithme des moindres carrés avec un facteur d'oubli est employé pour déterminer les paramètres du modèle. Pour initialiser les paramètres, les auteurs de [288] utilisent une valeur moyenne obtenue par ajustement de courbes de différents échantillons d'apprentissage. Ils soutiennent également que initialiser les paramètres de la variance est consommateur en temps et décident de fixer  $[\min(\gamma_i), \max(\gamma_i)] = 6\sigma$  avec une variance égale,  $\sigma = 10^{-5}$ , pour tous leurs paramètres.

Cependant, ces approches simples ne sont pas toujours efficaces et doivent être combinées pour avoir des améliorations. Dans [92], les auteurs montrent qu'utiliser une approche par moindres carrés seule a une limite majeure : quand des données historiques provenant de plusieurs systèmes différents sont utilisées, différentes valeurs de paramètres apparaissent en fonction du contexte d'utilisation pouvant conduire à une mauvaise initialisation du FP. Par conséquent, leur approche a 2 étapes. D'abord un algorithme de Gauss-Newton est utilisé pour identifier le modèle sur différents jeux de données. Ensuite, une combinaison de règles de la théorie de Dempster-Shafer (DST) est utilisée pour obtenir la valeur initiale de chaque paramètre. Ces valeurs sont ensuite utilisées pour initialiser le FP avec des distributions gaussiennes.

Ensuite, dans [78, 224, 220], le FP est combiné avec de la RVM (relevant vector machines). La RVM est utilisée pour trouver des courbes représentatives du vieillissement et les ajuster aux données pour faire de l'identification de paramètres. Cela aide les auteurs à définir la moyenne et l'écart-type de leurs distributions gaussiennes initiales.

Pour finir, dans [25], les données sont modélisées par des modèles de gaussienne mixtes. Le problème est d'estimer les paramètres statistiques de chaque gaussienne. Cette fois, l'approche proposée est l'algorithme de Figueiredo-Jain qui est adapté à ce type de modèles.

▷ **Impact de l'initialisation sur les résultats.** Une comparaison intéressante est réalisée dans [13] pour montrer l'importance de la distribution initiale sur la dispersion de la distribution finale. Dans un premier test, la valeur exacte des paramètres est supposée connue tandis que dans un second seule une distribution est connue. Le second test correspond à l'introduction de l'incertitude sur le modèle. Les résultats de la comparaison sont proposés en Figure 59. Sans surprise, les résultats sont meilleurs dans le premier cas qui montre des prédictions plus précises avec des distributions moins larges.

### 3.2.3 Définition du bruit

Les bruits interviennent dans le modèle à la fois pour le processus et les observations. Un fait intéressant concernant le bruit est que presque tous les travaux existants justifient

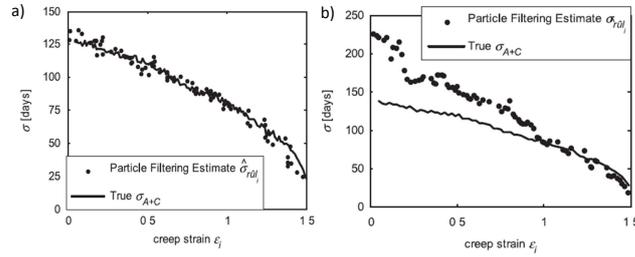


FIGURE 59 – Comparaison des prédictions proposées dans [13] avec les paramètres exactes du modèle (a) et une distribution approximée (b) comme initialisation (reproduit de [13])

l'utilisation du FP pour son aptitude à gérer les bruits non-gaussiens. Cependant, la Table 23 montre qu'une majorité d'entre eux utilisent ce type de distribution du bruit.

TABLE 23 – Distributions du bruit choisies dans les expérimentations

Référence	Bruit du modèle d'état	Bruit du modèle d'observation
[25, 34, 45, 78, 85, 92, 221, 222, 259, 291, 293]	Gaussien de moyenne 0	Gaussien de moyenne 0
[13, 31, 135]	non précisé	Gaussien
[32]	Gaussien	non précisé
[11]	non Gaussien	non précisé

Dans [3], les auteurs introduisent une hypothèse intéressante : le bruit du modèle d'état peut être ignoré car il peut être contenu dans l'incertitude sur les paramètres du modèle. On peut aller encore plus loin avec cette hypothèse. En effet, pour le pronostic, ce qui est souvent nécessaire, c'est la tendance générale de l'indicateur de vieillissement pas ses petites variations. Le bruit est là pour représenter l'erreur qui existe entre le modèle et la réalité. Et il est souvent d'un ordre de grandeur très petit par rapport à celui de la grandeur suivie. Donc, comme des tendances générales et pas un modèle précis est attendu, on peut considérer que ce bruit peut être ignoré dans la majorité des applications de pronostic.

Concernant le bruit de l'équation d'observation, l'hypothèse gaussienne est presque toujours utilisée comme option par défaut. C'est en effet pratique car cela permet d'en déduire une expression simple de la likelihood. Mais il n'est jamais mentionné qu'une étude précise des données a été réalisée pour supporter cette hypothèse ou pour définir les caractéristiques de la distribution gaussienne. Si l'hypothèse gaussienne est faite mais sans connaissance de l'écart-type de la distribution, celui-ci peut être ajouté dans le vec-

teur d'état et estimé par le filtre comme proposé dans [3].

Pour conclure, définir le bruit d'observation nécessite un gros travail sur les données. Il pourrait être intéressant de pouvoir sauter cette étape et trouver une nouvelle manière de définir la likelihood.

### 3.3 Définition de la likelihood

L'expression de la likelihood vient directement de l'équation d'observation. Comme soutenu dans [3], pour une fonction d'observation  $y_t = x_t + \nu_t$  avec un bruit gaussien  $\nu \sim \mathcal{N}(0, \sigma^2)$ , la fonction de likelihood s'écrit :

$$L(y_t|x_t^i, \theta_t^i, \sigma_t^i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_t^i}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{y_t - x_t^i \theta_t^i}{\sigma_t^i} \right)^2 \right] \quad (61)$$

Cependant, la formulation prend seulement en compte la dernière prédiction. Les auteurs de [107] propose une likelihood sur toute la trajectoire pour chaque particule mais en gardant l'hypothèse gaussienne :

$$L(y_t|x_t^i) = \sum_{t=1}^T \frac{1}{\sqrt{2\pi\nu_t}} \exp \left[ -\frac{(y_t - x_t^i)^2}{2\nu_t^2} \right] \quad (62)$$

Ces exemples concernent seulement les bruits gaussiens, toutefois, aucune autre expression n'est proposée dans la littérature PHM.

### 3.4 Discussion

Dans cette section, nous avons abordé de nombreux problèmes de mise en œuvre du filtre allant de la définition des modèles à l'implantation du FP.

Au niveau de la définition des modèles, quelques questions demeurent. La plupart concerne le modèle d'état. Tout d'abord, quelle que soit l'approche choisie pour mettre à jour les paramètres du modèle, un choix doit être fait concernant la variance du bruit dans l'équation (57). La question est : comment définir un intervalle correct pour la variance de manière plus rapide que par l'approche essai-erreur ?

Ensuite, le problème du vecteur d'état de grande dimension n'a pas encore été vu. En effet, le modèle d'état peut contenir un grand nombre de paramètres à identifier. L'idée de réaliser une analyse de sensibilité pour déterminer sur quels paramètres se focaliser est un bon point de départ. Toutefois, que peut-on faire avec ces paramètres ? De plus, selon l'avancement de la dégradation du système, les paramètres les plus sensibles peuvent ne pas être les mêmes d'une période à l'autre. Cela impliquerait que leur équation de mise à jour évolue dans le temps. Une solution possible est d'inclure une analyse de sensibilité interne à la structure de pronostic, juste avant le FP comme proposé en Figure 60.

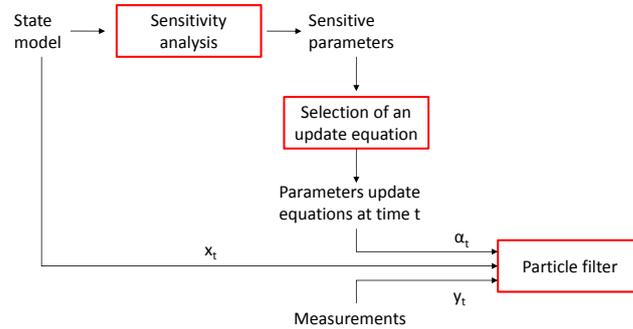


FIGURE 60 – Sélection adaptative de l'équation de mise à jour des paramètres

Les problèmes pratiques sont nombreux avec le FP. D'abord concernant l'initialisation, nous proposons une nouvelle approche pour initialiser la pdf de l'état. Pour l'initialisation des paramètres, différentes méthodes ont déjà été testées. Il n'est pas possible d'en préférer une : l'approche utilisée dépend de la quantité de données disponibles.

Ensuite, nous proposons d'ignorer le bruit du processus dans l'équation d'état quand seulement une tendance est nécessaire pour le pronostic. Cependant le bruit reste un problème quand il s'agit de l'équation d'observation si aucune étude précise des données n'est réalisée. Nous proposons, et développons par la suite, une solution consistant à oublier cette équation et à fixer de façon indépendante la fonction de likelihood. En effet, la likelihood sert à mesurer le degré de concordance entre l'état estimé et les données. Pour éviter une sensibilité aux points aberrants et obtenir de meilleures performances, elle devrait prendre en compte toute la trajectoire de l'état depuis l'instant initial. Par conséquent, nous proposons l'expression suivante :

$$L_T^i = \frac{1}{\frac{1}{T} \sum_{t=1}^T (x_t^i - y_t)^2} \quad (63)$$

où  $T$  est l'indice de temps. L'idée derrière cette proposition est de donner une likelihood plus élevée aux particules montrant des trajectoires les plus proches des données. Donc la likelihood est choisie comme étant proportionnellement inverse à la MSE sur la trajectoire de la particule.

Pour continuer, certaines méthodes ont été proposées pour déplacer artificiellement les particules dans les régions de fortes likelihood. Deux limites peuvent être trouvées à ces pratiques :

1. cela peut cacher de mauvaises procédure de pondération et/ou de ré-échantillonnage : les améliorer pourrait rendre le déplacement des particules de façon artificielle caduque,
2. en déplaçant les particules dans les régions de haute likelihood, un risque d'oublier des états localisés dans les queues de la distribution se crée. De plus, cela semble augmenter la perte de diversité dans les particules.

Une fois toutes les données à disposition utilisées pour apprendre l'état du système via le filtre particulière, le pronostic commence. Il s'agit maintenant de choisir la procédure adéquate pour propager les dernières distributions fournies par le filtre dans le futur.

## 4 Pronostic basé sur la sortie du FP

### 4.1 Génération de prédictions

Un point critique pour le pronostic est : comment utiliser le FP pour générer des prédictions? En effet, à la fin de l'apprentissage plus aucune donnée n'est disponible, empêchant le filtre de fonctionner de manière traditionnelle. Deux familles de solutions sont rencontrées dans la littérature. Nous les nommerons :

1. projection des particules,
2. création d'observations artificielles.

Dans un premier temps, la famille de projection des particules utilise la dernière distribution obtenue lors de l'apprentissage comme point de départ pour projeter les particules à travers les divers chemins possibles dans le futur. Cela peut être fait simplement en utilisant l'équation d'état ou avec des procédures plus complexes comme décrit dans la Section 4.1.1. D'un autre côté, la seconde famille utilise un outil de pronostic complémentaire pour générer des observations après la fin de l'apprentissage et ainsi nourrir en continu le filtre avec de nouvelles observations. Ces approches sont décrites dans la Section 4.1.2.

#### 4.1.1 Projection des particules

La première méthode de projection est proposée par [311]. La seule chose à connaître est le modèle d'état dynamique qui permet de dire qu'aux instants futurs  $j = k + 1 \dots k + l$ , l'état  $x_{j-1}$  passera à l'état  $x_j$  par la transition  $p(x_j|x_{j-1})$ . Il est nécessaire de projeter la condition initiale  $p(x_k|y_{0:k})$  par tous les chemins possibles pondérés par leur probabilité  $\prod_{j=k+1}^{k+l} p(x_j|x_{j-1}) dx_{j-1}$ .

En combinant le modèle et la pdf courante de l'état, la distribution postérieure à l-pas est obtenue :

$$p(x_{k+l}|y_{0:k}) = \int \dots \int \prod_{j=k+1}^{k+l} p(x_j|x_{j-1}) p(x_k|y_{0:k}) \prod_{j=k}^{k+l-1} dx_j \quad (64)$$

Grâce l'approximation par pdf de MC, cette équation peut être ré-écrite :

$$p(x_{k+l}|y_{0:k}) = \sum_{i=1}^N w_{k+l-1}^i \cdot p(x_{k+l}|x_{k+l-1}^i) \quad (65)$$

Pour obtenir (65), une procédure de transformation inverse d'échantillonnage de la population de particules est réalisée :

1. tirer  $N$  valeurs d'une variable aléatoire uniforme dans l'intervalle  $[0,1)$  :  $u^i \sim U[0, 1), i = 1 \dots N$
2. la  $i^{eme}$  réalisation générique  $x_{k+l}^i$  of  $p(x_{k+l}|y_{0:k})$  est obtenue par interpolation de la distribution cumulée de l'état :

$$F(X_{k+l} \leq x_{k+l}) = \int_{-\infty}^{x_{k+l}} \hat{p}(x_{k+l}|x_{1:k+l-1}) dx_{k+l} \quad (66)$$

telle que  $x_{k+l}^i = F^{-1}(u^i)$  ce qui est équivalent à  $x_{k+l}^i$  tel que  $F(x_{k+l}^i) = u^i$

3. les poids des particules ré-échantillonnées sont gardés inchangés  $w_{k+l}^i = w_{k+l-1}^i$
4. répéter jusqu'à  $T$ , l'horizon d'intérêt.

La seconde méthode est décrite par [193]. Les prédictions à long terme peuvent s'écrire :

$$\hat{p}(x_{t+k}|\hat{x}_{1:t+k-1}) \approx \sum_{i=1}^N w_{t+k-1}^{(i)} \cdot \hat{p}(x_{t+k}^{(i)}|\hat{x}_{t+k-1}^{(i)}) \quad (67)$$

Le poids de chaque particule doit être modifié (à chaque pas de prédiction) pour prendre en compte le fait que le bruit et les non-linéarités du processus peuvent changer la forme de la pdf de l'état au fur et à mesure que le temps passe. Pour cette raison, les auteurs distinguent deux approches :

1. la première est la plus classique et consiste à successivement prendre le résultat obtenu avec l'équation d'état pour chaque instant futur. Cependant, cette approche suppose que l'erreur qui peut être générée en considérant le poids des particules invariant dans le futur est négligeable par rapport aux autres sources d'erreurs (imprécisions du modèles, hypothèses sur les paramètres du bruit). C'est la méthode la plus employée. En effet, les prédictions à long termes basées sur la projection de chaque particule peuvent être rencontrées dans [11, 24, 25, 43, 44, 106] ;
2. la seconde et nouvelle approche propose que l'incertitude sur les futures transitions soit incorporée en ré-échantillonnant simplement la pdf d'état prédite. L'état est donné par la position des particules, pas la valeur du poids.

Cette seconde approche est maintenant décrite en détail. Elle est basée sur l'hypothèse de bruit non corrélé et l'utilisation de transitions de noyau pour décrire la pdf de l'état avant ré-échantillonnage. Considérons l'approximation discrète de (67) :

$$\hat{p}(x_{t+k}|\hat{x}_{1:t+k-1}) \approx \sum_{i=1}^N w_{t+k-1}^{(i)} K_h(x_{t+k} - E[x_{t+k}^{(i)}|\hat{x}_{t+k-1}^{(i)}]) \quad (68)$$

où  $K(\bullet)$  est une fonction noyau de densité qui correspond à la pdf du bruit du processus, un noyau gaussien ou une version redimensionnée du noyau d'Epanechnikov. Cette

dernière solution est celle retenue par les auteurs.

$$\left\{ \begin{array}{l} K_h = \frac{1}{h^{n_x}} K\left(\frac{x}{h}\right) \\ h_{opt} = A.N^{-\frac{1}{n_x+4}} \\ A = (8C_{n_x}^{-1}(n_x + 4)(2\sqrt{\pi})^{n_x})^{\frac{1}{n_x+4}} \\ K(x) = \begin{cases} \frac{n_x+2}{2C_{n_x}}(1 - \|x\|^2) & \text{if } \|x\| < 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \end{array} \right. \quad (69)$$

avec  $C_{n_x}$  le volume d'une sphère unité dans  $\mathbb{R}^{n_x}$ .

La procédure de création d'une nouvelle population de particules de poids égaux pour  $t + k$  est donnée par le pseudo code suivant.

1. Appliquer une procédure de ré-échantillonnage par transformée inverse modifiée : pour  $i = 1, \dots, N$ ,  $w_{t+k}^{(i)} = N^{-1}$
2. Calculer  $\hat{S}_{t+k}$ , la matrice de covariance empirique de  $\left\{ E \left[ x_{t+k}^{(i)} | \hat{x}_{t+k-1}^{(i)} \right], w_{t+k}^{(i)} \right\}_{i=1}^N$
3. Écrire  $\hat{D}_{t+k}$  tel que  $\hat{D}_{t+k} \hat{D}_{t+k}^T = \hat{S}_{t+k}$
4. Pour  $i = 1, \dots, N$  tirer  $\epsilon^i \sim K$ , le noyau d'Epanechnikov et assigner  $\hat{x}_{t+k}^{(i)*} = \hat{x}_{t+k}^{(i)} + h_{t+k}^{opt} \hat{D}_{t+k} \epsilon^i$  où  $h_{t+k}^{opt}$  est écrit comme ci-dessus.

Cette approche est également appliquée dans [191, 253].

#### 4.1.2 Création d'observations artificielles

Deux méthodes sont également proposées pour créer des observations artificielles. La première est appelée PF-LSSVR framework [34]. Les approches classiques supposent que les paramètres variant dans le temps  $\theta_{i,k}$  reste égaux à leur estimation à l'instant initial de la prédiction  $k$  et invariants pendant toute la phase de prédiction. Cette valeur fixe n'est pas consistante avec le principe de paramètres variables. Par conséquent, une nouvelle approche est proposée.

Le FP utilisé dans cette approche est le FP dual (DPF). Le DPF utilise une représentation avec des espaces d'état séparés pour l'état et les paramètres, ceci devant offrir de meilleures estimations. La structure de pronostic est divisée en quatre phases : (1) collecte des données, (2) prédiction de séries d'observations, (3) estimations duales successives et (4) calcul du RUL. Dans la phase (2), après avoir obtenue la dernière observation  $y_k$ , les échantillons d'apprentissage du LSSVR sont choisis en fonction d'une fenêtre temporelle glissante. Ils sont entraînés pour obtenir un modèle de prédiction ainsi qu'un calcul récursif de futures observations. Ensuite durant la phase (3), un DPF est utilisé sur la base des observations prédites. Les auteurs mentionnent que malgré l'utilisation du DPF

dans leur application, il n'y a aucune contrainte sur le choix du filtre à utiliser dans cette structure de pronostic.

Cette structure est également considérée pour la propagation de l'incertitude. Pour obtenir un résultat non-biaisé, un bruit d'observation variant dans le temps  $\nu_k$  est intégré dans la phase de prédiction. Un modèle de croissance de la variance est utilisé :

$$\text{var}(\nu_{k+i_s}) = (1 + \frac{q}{p}i_s)\text{var}(\nu_k) \quad (70)$$

où  $i_s$  est l'indice de l'étape de prédiction,  $q$  un coefficient d'ajustement qui indique la différence entre la variance du bruit à  $k$  et  $k + p$ . La valeur de  $q$  dépend de  $p$  et de la qualité de l'observation prédite.

La seconde approche utilise des réseaux de neurones [162]. Trois méthodes sont proposées (1) feedforward NN, (2) neuro-fuzzy and (3) recurrent neural fuzzy avec 5 entrées chacun.

## 4.2 Discussion

Deux familles de procédures sont proposées pour réaliser du pronostic. Cependant une orientation vers les méthodes de projections semble plus appropriée. En effet, créer de nouvelles observations est dangereux : on réalise alors des prédictions basées sur des prédictions. D'abord, si la série d'observations est fautive, la procédure entière est invalide. Ensuite, il est difficile de donner un sens à l'incertitude finale dans ce cas, en effet différents types sont impliqués et sont difficiles à définir et distinguer.

Au vu de ces remarques, notre préférence pour le pronostic va à la procédure classique suivante :

1. estimation du SoH par le FP,
2. propagation des particules pas à pas à l'aide du modèle d'état jusqu'au seuil de défaillance,
3. interprétation du résultat final grâce à la pdf pondérée ou à la localisation spatiale des particules suivant l'approche choisie.

## 5 Évaluation et interprétation de l'incertitude

### 5.1 Métriques d'évaluation

Pour évaluer leur résultats, les praticiens de pronostic utilisent différents types de métriques. Certaines sont utilisables dans n'importe quelles applications de pronostic tandis que d'autres sont plus spécifiques à l'utilisation du FP. Elles sont résumées dans la Table 24.

Selon la table, 22 métriques sont utilisées par les différentes références. On peut se demander si un tel nombre se justifie car il ne fait que rendre la comparaison des résultats

plus difficile. Mais une telle interrogation va au-delà de cette étude. Ce qu'il est important de noter, c'est que seul l'ESS est spécifique aux FP.

La question portant sur comment évaluer la performance d'un algorithme basé sur l'utilisation du FP en pronostic reste une question ouverte.

TABLE 24 – Métriques d'évaluations du pronostic

Type	Références
$\alpha - \lambda$ metric	[44, 162, 253]
Accuracy	[187, 189, 190, 191]
Accuracy index	[106, 253]
Accuracy penalized	[187]
Average upper bound error	[291]
Average lower bound error	[291]
Critical- $\alpha$ index	[187]
Dynamic standard deviation (DSTD)	[187]
ESS	[85]
Estimation error	[85]
Precision	[189, 190, 191]
Precision index	[106]
Prediction accuracy	[291]
Prognostics horizon	[34]
Relative accuracy	[34, 44]
Risk index	[106]
RMSE	[32, 43, 274]
RUL accuracy-precision index	[190, 191]
RUL error	[85]
RUL-OPI	[190, 191, 253]
RUL-OSI	[190, 191, 253]
Steadiness index	[106]

## 5.2 Traiter l'incertitude dans les FP - Discussion

Dans un récent papier traitant de l'incertitude en pronostic [228], Sankararaman discute du traitement de l'incertitude dans les approches bayésiennes. Il s'attache à commenter les idées reçues sur l'incertitude présente tout au long du filtrage et propose une analyse liée aux probabilités subjectives. Son analyse est très conceptuelle et parfois difficile à interpréter. Nous allons donc nous appuyer sur ses propos (citations en italique) et y confronter notre point de vue.

Selon [228], *“Plusieurs papiers affirment prendre en compte l'incertitude en utilisant des techniques bayésiennes. Une telle affirmation n'est techniquement pas précise car le filtrage est uniquement utilisé pour estimer le SoH du système basé sur les données : il ne*

*peut pas être utilisé pour des prédictions dans le futur*". L'affirmation que le filtrage ne peut pas être utilisé pour de la prédiction s'accorde avec notre conclusion précédente. Ce qui doit être plus discuté c'est l'incertitude impliquée dans une approche par FP.

La difficulté d'interprétation des distributions présentes dans le filtre provient essentiellement de la nature des quantités utilisées. *"Quand la quantité n'est pas aléatoire mais inconnue, les outils de probabilité ne peuvent pas être utilisés pour représenter ce type d'incertitude. La méthodologie bayésienne est basée sur des probabilités subjectives qui sont simplement considérées comme des degrés de croyance et qui quantifient la limite par laquelle est supporté le propos par la connaissance existante et les indices disponibles. Récemment, les termes "subjectifs" et "bayésien" sont devenus synonymes l'un avec l'autre. Dans une approche subjective, même les quantités déterministes peuvent être représentées par des distributions de probabilité qui reflètent le degré subjectif des croyances de l'analyste vis à vis de ces quantités. Il en résulte que des distributions de probabilités peuvent être assignées aux paramètres qui doivent être estimés, et par conséquent, cela facilite la propagation de l'incertitude après l'estimation de paramètres"*.

*"Le FP est connu comme une méthode de tracking bayésien pas seulement pour son utilisation du théorème de Bayes pour l'estimation d'état mais aussi parce qu'il repose sur une interprétation subjective de l'incertitude. En d'autres termes, à chaque instant, il n'y a rien d'incertain concernant les états réels. Cependant, les états réels ne sont pas connus précisément, et donc, les distributions de probabilité des variables d'état sont estimées par filtrage. Ces distributions sont simplement le reflet de la connaissance subjective des variables d'état"*.

La distinction entre la (mé)connaissance du système et l'incertitude n'est pas toujours évidente. Pour la suite, pour simplifier la discussion sur les sources d'incertitude, nous ne faisons pas cette distinction.

Une première incertitude provient de la formulation même du problème. En effet, on approxime l'état continu d'un système par une distribution à composantes discrètes. *"Quand des approches basées sur l'échantillonnage sont utilisées pour la prédiction, l'utilisation d'un nombre limité d'échantillons cause de l'incertitude concernant la distribution de probabilité estimée"*.

Essayons de raisonner pas à pas sur la base du fonctionnement du filtre. Pour mémoire, les trois étapes de fonctionnement du filtre sont : la prédiction, la mise à jour et le ré-échantillonnage. Le cas dans lequel les observations sont prédites pour compléter les données disponibles n'est pas considéré.

Initialement, on possède des données. Ces données contiennent de l'incertitude liée aux capteurs. Pour faire fonctionner le filtre, on a besoin d'un modèle avec des paramètres à identifier pour refléter l'état du système en accord avec les données. Comme l'état n'est pas connu précisément, il est représenté par une pdf  $p(x_t|x_{t-1})$  à la fin de la prédiction. Ensuite, les estimations d'état et les données interviennent toutes deux en même temps pour estimer  $p(y_t|x_t)$  durant l'étape de mise à jour. A ce moment-là, la pdf reflète à la fois l'incertitude sur les mesures et la méconnaissance de l'état. Ensuite vient le ré-

échantillonnage qui contient des processus stochastiques. Donc la pdf obtenue après le ré-échantillonnage contient :

1. l'incertitude sur les mesures,
2. la méconnaissance de l'état précis du système,
3. l'incertitude inhérente aux processus stochastiques.

Comme le filtrage évolue avec l'arrivée de nouvelles données, l'ignorance sur l'état du système devrait décroître. Tandis que l'incertitude due aux processus stochastiques devrait augmenter avec le nombre de ré-échantillonnage réalisés. Cependant, vérifier ces propos ne paraît pas possible. Ce qu'il est important de noter est que la sortie du filtre est influencée par trois facteurs, deux d'entre eux étant de l'incertitude.

Ensuite le pronostic commence sur la base de cette sortie. Les particules sont maintenant projetées dans le futur. Selon la Section 4, deux cas doivent être considérés. Dans le premier cas, un nouvel outil est introduit pour projeter les particules. On peut supposer que les outils utilisés pour extrapoler les trajectoires futures introduisent une nouvelle forme d'incertitude : celle due à l'outil de pronostic. Dans le second cas, les particules sont juste propagées grâce au modèle d'état. L'incertitude existante peut augmenter mais il ne semble pas qu'une nouvelle source d'incertitude puisse être identifiée dans ce type de procédure.

De nouvelles discussions doivent être ouvertes pour approfondir ces réflexions et tendre vers une interprétation de l'incertitude qui pourra, à terme, être liée à des contraintes industrielles et de décision.

## 6 Synthèse partielle

Nous avons vu que malgré une littérature dense, la mise en œuvre d'un pronostic à base de filtre particulière n'est pas évidente. Il reste de nombreuses questions sur les choix à effectuer à chaque étape du fonctionnement du filtre. Certaines hypothèses, comme l'hypothèse de distribution gaussienne pour les bruits présents dans les modèles d'état et d'observation, sont bien souvent adoptées par défaut faute de proposition de nouvelles solutions. Dans le chapitre suivant, nous poursuivons comme objectif de trouver le filtre le plus adapté pour réaliser le pronostic de PEMFC à chaque cas de fonctionnement du stack. Nous proposons de nouvelles idées pour faire fonctionner le filtre particulière, dont certaines ont déjà été amorcées dans les discussions de ce chapitre. Nous essayons de démontrer la pertinence de ces nouvelles solutions et de les utiliser pour obtenir un pronostic répondant à tous nos critères de performance.



## Chapitre 9

# Pronostic de PEMFC à base de filtre particulaire

<b>1</b>	<b>Pronostic de PEMFC</b>	<b>154</b>
1.1	Plan de test	154
1.2	Choix des procédures de ré-échantillonnage	155
1.3	Propositions de nouvelles fonction de likelihood	156
1.4	Création du vecteur et des équations d'état	157
1.5	Choix des procédures de propagation post-filtre	158
<b>2</b>	<b>Analyse des résultats</b>	<b>159</b>
2.1	Implémentation des filtres	159
2.2	Analyse : élimination des résultats hors critère	160
2.3	Synthèse et interprétation des expérimentations	164
<b>3</b>	<b>Vers une cartographie du pronostic de PEMFC</b>	<b>167</b>
3.1	Un début de cartographie	167
3.2	Vérification sur J2 et J3	169
3.3	Ouverture : quid d'un profil de mission automobile?	172
<b>4</b>	<b>Synthèse partielle</b>	<b>172</b>

## 1 Pronostic de PEMFC

Nous avons discuté les problèmes de mise en œuvre du filtre particulière dans un cadre général de pronostic. Ce chapitre propose une adaptation de l'outil au cas de la PEMFC. La revue de littérature a mis en avant deux aspects de réflexion concernant les filtres :

- un aspect programmation et fonctionnement du filtre,
- et un aspect validation de cet outil dans le cadre du pronostic.

Ces deux aspects peuvent être étudiés conjointement sur la PEMFC en mettant en place un plan de test suffisamment complet.

### 1.1 Plan de test

▷ **Fonctionnement du filtre.** Concernant la partie programmation et fonctionnement, les problématiques principales qui ressortent de l'analyse précédente sont liées au choix du filtre (échantillonnage préférentiel, ré-échantillonnage, méthode de migration des particules vers les zones de forte likelihood), au choix de la fonction de likelihood et à l'intégration de la connaissance du système dans le filtre. Il ne faut pas oublier également la procédure post-filtre utilisée pour propager les particules. Nous ne pouvons pas travailler sur toutes ces problématiques en même temps, nous avons donc choisi de travailler sur quatre aspects en particulier :

1. le choix du ré-échantillonnage,
2. l'intégration de la connaissance du système au filtre,
3. le choix de la fonction de likelihood,
4. le choix de la méthode de propagation post-filtre.

Ceci est effectué avec une base de SIR. En effet, une remarque qui ressort de l'analyse précédente est que certaines approches d'échantillonnage préférentiel et de gestion des particules complexes ne semblent pas se justifier. Dans le cas où le SIR n'offrirait pas des résultats satisfaisants, nous reconsidérerions cette remarque.

▷ **Aller vers une validation de la méthode.** Valider une approche de pronostic est une tâche délicate. Avant même de parler de validation industrielle, il faut pouvoir fournir des preuves aux niveaux des approches de recherche. Comment fournir ces preuves à partir d'une littérature qui se disperse et dont les travaux ne sont pas comparables les uns aux autres ? A l'heure actuelle, nous ne sommes pas capables de discuter précisément de l'influence de la modélisation sur les résultats donnés par le filtre, de celle du profil de mission ou encore celle du fonctionnement du filtre. Pour faire un premier pas vers le processus de validation, le plan de test qui est élaboré est appliqué dans un premier temps à deux jeux de données, J1 et J4. Pour être en mesure de commenter l'influence de la modélisation, les expérimentations sur J1 sont réalisées une première fois avec le modèle élaboré en Partie III puis une seconde fois avec une modélisation empirique de la forme  $a.e^{b.t} + c.e^{d.t}$ .

Nous aurons donc trois cas :

- Cas 1 : J1 + modèle empirique,
- Cas 2 : J1 + modèle de la partie III,
- Cas 3 : J4 + modèle de la partie III.

Dans chacun des trois cas, 9 procédures de ré-échantillonnages dont 4 ajustant le nombre de particules de façon autonome, et 6 formes de fonctions de likelihood sont testées. Par la suite, le modèle empirique est noté  $M_{emp}$  et le modèle de la partie III,  $M_\phi$ .

## 1.2 Choix des procédures de ré-échantillonnage

### ▷ Ré-échantillonnages sélectionnés.

- Nous avons déjà mentionné l'existence d'un travail de comparaison de 4 filtres de type SIR avec des procédures de ré-échantillonnage différentes (systématique, multinomiale, stratifiée, résiduelle) [85]. Cependant, le manque de points de comparaison pour la discussion des résultats avait été souligné. Pour pallier ce manque, nous décidons donc d'inclure ces 4 filtres dans notre plan de test. Le choix des procédures systématique, multinomiale, stratifiée et résiduelle se justifie donc essentiellement par la volonté de comparer nos résultats avec ceux de [85]. Ce sont également des procédures de base largement utilisées donc pas inintéressantes à comparer.

- Les ré-échantillonnages précédents fonctionnent avec un nombre de particules fixe. Un cinquième filtre utilisant un nombre fixe s'ajoute à cette liste : le SIR avec ré-échantillonnage partiel. Le ré-échantillonnage partiel propose de traiter différemment les particules en fonction de leur poids [152]. Dans un premier temps, les particules sont classées en fonction de leur poids (négligeable, modéré ou dominant). Ensuite, chaque groupe est ré-échantillonné séparément suivant différentes procédures. Cette procédure a été sélectionnée pour examiner l'apport d'un traitement différent en fonction de la pondération sur l'estimation de l'état et sur la dispersion des particules.

Il a été mis en avant lors des discussions précédentes que l'utilisation de filtres capables de faire varier automatiquement le nombre de particules en fonction des besoins de l'estimation est très intéressante, notamment pour gagner en vitesse si le nombre de particules initial est surestimé. Les procédures à nombre de particules variables et qui n'obligent pas à un changement de structure du filtre sont peu nombreuses. Pour permettre une comparaison avec les 5 filtres à N fixe, la base SIR est gardée, seul l'algorithme de ré-échantillonnage varie. Les algorithmes choisis sont : la réallocation, le branching, le rounding et le résiduel systématique (abrégié RSR). L'utilisation d'algorithmes tels que le KLD ou le ré-échantillonnage déterministe avait également été envisagés. Cependant l'approche essai-erreur préconisée par la littérature pour le réglage de ces procédures n'a pas permis de trouver le paramétrage adéquat pour obtenir des résultats présentables.

- La réallocation trie les particules en comparant leur poids à un seuil fixé à  $1/N$ . C'est ce qu'on appelle une méthode à base de rejet, le ré-échantillonnage est effectué sur une partie des particules seulement. Cela se traduit par une complexité de calcul réduite et

un temps d'exécution plus court. Si cette méthode s'avère performante, elle est intéressante en terme d'implantation en système réel.

- Les procédures de branching et rounding font partie de la même catégorie d'algorithmes. Elles utilisent toutes les deux des probabilités basées sur le produit  $N.w^i$  pour définir le nombre de particules à garder mais de manières légèrement différentes. Dans le rounding, cette valeur est arrondie à l'entier le plus proche. Nous aurions pu en sélectionner qu'une seule des deux mais il semble pertinent de vérifier si la petite différence entre les deux a une réelle incidence sur les résultats.

- Enfin, le RSR est une variante des procédures systématique et multinomiale. Le RSR accumule les contributions fractionnées de chaque particule d'une séquence jusqu'à ce que cela devienne assez important pour donner un échantillon. Cette procédure peut être utilisée avec un nombre fixe ou variable de particules. Le gain de temps est bien sûr plus intéressant avec un nombre variable.

Les détails de chacune des procédures de ré-échantillonnage sont disponibles en Annexe H.

▷ *Influence des processus stochastiques.* Le ré-échantillonnage faisant entrer en jeu des processus stochastiques, il est intéressant de connaître l'influence de ces phénomènes. Dans la plupart des applications à base de filtre particulière, les expérimentations sont réalisées un grand nombre de fois et les résultats moyennés. Les discussions portent alors sur une moyenne qui peut potentiellement comprendre des résultats excellents mais aussi de beaucoup moins bons noyés au milieu. Nous réalisons chaque estimation 50 fois. Cela nous permet de réaliser des statistiques, réfléchir sur la capacité de l'outil à reproduire les résultats et à l'utilité réelle de lancer autant de fois le filtre pour avoir des résultats.

### 1.3 Propositions de nouvelles fonction de likelihood

Traditionnellement, la forme de la fonction de likelihood est donnée par la distribution du bruit de l'équation d'observation. L'analyse de la littérature a montré que celle-ci est toujours choisie gaussienne même lorsque le bruit est inconnu. Nous proposons de s'affranchir de cette hypothèse gaussienne et de s'éloigner de la théorie en définissant la likelihood par rapport à ce qu'elle représente dans le processus de sélection : la concordance entre la dernière mesure et la prédiction du modèle.

Dans la plupart des applications utilisant un modèle à comparer à des données, cette concordance s'obtient par l'étude de l'erreur qui peut être relative, absolue ou sous d'autres formes plus évoluée (RSE, RMSE, etc.). Cette idée peut être également appliquée à la likelihood : les particules présentant l'erreur relative (équation 72) ou absolue (équation 73) la plus petite auront un poids plus élevé que les autres. Pour gérer les points aberrant qui n'auraient pas été préalablement filtrés, on peut également définir une likelihood sur la trajectoire. Pour éviter une éventuelle compensation entre signes positif et négatif, la likelihood est définie par rapport à l'erreur absolue cumulée sur la

trajectoire (équation 74). Enfin, on peut se demander si avoir une information combinée entre la concordance d'une particule à un instant  $t$  donné et celle de sa trajectoire passée n'améliorerait pas l'estimation. La question qui se pose à ce moment-là est comment pondérer chacune des mesures. On testera donc deux possibilités : (1) un poids défini par la somme des 2 likelihood (équation 75) et (2) un poids défini par la somme pondérée à 75% par la trajectoire et 25% par la position de la particule à l'instant  $T$  (équation 76). Pour être en mesure de discuter de l'intérêt de ces propositions, nous les comparons bien sûr à la forme gaussienne habituelle (équation 71).

$$L1(T, i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_T^i}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{y_T - x_T^i}{\sigma_T^i}\right)^2\right) \quad (71)$$

$$L2(T, i) = \frac{1}{y_T - x_T^i + \sigma_T^i} \quad (72)$$

$$L3(T, i) = \frac{1}{\text{abs}(y_T - x_T^i + \sigma_T^i)} \quad (73)$$

$$L4(T, i) = \frac{1}{\frac{1}{T} \sum_{t=1}^T \cdot \text{abs}(y_t - x_t^i + \sigma_t^i)} \quad (74)$$

$$L5(T, i) = L3(T, i) + L4(T, i) \quad (75)$$

$$L6(T, i) = 0.75xL3(T, i) + 0.25xL4(T, i) \quad (76)$$

On notera dans ces équations la présence du paramètre  $\sigma$ . Bien que nous ne fassions pas d'hypothèse sur la forme de la distribution du bruit, il faut tout de même tenir compte de son éventuelle présence. Sur les signaux J1 à J3, nous avons effectué un filtrage puis un lissage, les fluctuations dues au bruit n'apparaissent donc plus,  $\sigma$  n'est donc pas nécessaire. Pour J4, le bruit restant est d'une amplitude très faible. En regardant l'enveloppe du bruit, on se rend compte que  $\sigma$  est de l'ordre de 0.01. Comme cette valeur peut fluctuer, nous intégrons ce paramètre au vecteur d'état et laissons le filtre l'ajuster.

#### 1.4 Création du vecteur et des équations d'état

▷ **Transformation du modèle de dégradation.** Nous avons construit un modèle de dégradation de la puissance en fonction du courant et du temps  $P(I, t)$  et nous voulons en déduire une équation d'état. Etant donné que nous avons montré que l'état de santé du système est donné par la puissance, on peut écrire  $x \sim P$ . Nous avons donc une équation de  $x$  en fonction de  $t$  et  $I$ , il faut maintenant la transformer sous la forme  $x(t_k, I_k) = f(x(t_{k-1}, I_{k-1}), \Theta_{k-1}, I_k)$ .

Pour cela, nous passons du domaine continu au domaine discret. L'instant  $t$  devient  $t_k$  et le courant à cet instant devient  $I_k$ . L'équation (38) est définie et différentiable pour  $t_k$  et  $I_k$  dans  $]0, +\infty[$ . Pour mémoire, nous avons imposé l'hypothèse que même à l'OCV,  $I$  n'est jamais strictement nul. Nous pouvons donc écrire  $x(t_k, I_k)$  sous forme discrète et y faire apparaître l'expression de  $x(t_{k-1}, I_{k-1})$ . Le lecteur est invité à se rendre en

Annexe I pour la démonstration complète.

▷ **Mise à jour des paramètres.** En transformant notre modèle de dégradation, nous exprimons  $x(t_k, I_k)$  en fonction de l'état de la PEMFC à l'étape précédente  $x(t_{k-1}, I_{k-1})$  et de la consigne  $I_k$ . Il nous faut maintenant définir les équations qui permettent d'inclure la dépendance aux paramètres variables  $\Theta_{k-1}$ , que nous avons désignés sous le nom de Set 2 précédemment. Comme préconisé par l'analyse de la littérature, nous allons mettre à jour ces paramètres par marche aléatoire gaussienne. L'idée d'une mise à jour par réseaux de neurones est aussi une possibilité intéressante mais n'a pas encore été mise en œuvre. L'équation de mise à jour adoptée pour chacun des paramètres est donc :

$$\Theta_k = \Theta_{k-1} + N(0, \sigma_\Theta) \quad (77)$$

D'après l'analyse de sensibilité du modèle de dégradation, aucun paramètre n'a de fort impact sur la sortie du modèle lorsque la consigne et le temps varient. Nous décidons donc de régler  $\sigma_\Theta$  de sorte qu'il offre une bonne exploration de l'espace d'état sans que la variation créée ne fasse sortir le paramètre de son espace de définition. Des essais ont rapidement montré qu'il fallait que  $\sigma_\Theta$  soit au moins d'un ordre de grandeur inférieur de  $10^{-1}$  par rapport à l'ordre de grandeur du paramètre (Table 25).

TABLE 25 – Réglage des  $\sigma_\Theta$

$b_{loss}$	$b_{A1}$	$b_{A2}$	$b_{ion}$	$b_R$	$b_B$	$b_D$	p
$10^{-3}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-1}$

Un dernier paramètre est à mettre à jour, la variance du bruit  $\sigma$  dans l'expression de la likelihood. Comme les données filtrées sur lesquelles nous travaillons ne présentent qu'un bruit très faible, il est décidé de ne pas définir d'équation de mise à jour. Nous définissons simplement sa distribution initiale et le filtre choisit sa valeur dans cette distribution au gré des ré-échantillonnage. Notons que dans d'autres applications, se passer de cette équation de mise à jour n'est pas toujours possible.

## 1.5 Choix des procédures de propagation post-filtre

Nous avons vu qu'à l'heure actuelle trois méthodes ont été proposées pour propager les particules pour le pronostic : (1) une propagation avec le modèle d'état en gardant les derniers poids fixés par le filtre, (2) une propagation avec le modèle d'état en réinitialisant les poids à  $1/N$  et (3) une propagation avec le modèle d'état plus complexe proposée par [193]. Cette dernière, nous l'avons déjà mentionné, est difficile à justifier. Son intérêt repose sur l'utilisation de la position des particules dans la distribution pour définir l'état. Ceci peut pourtant être obtenu plus simplement par la proposition (2).

Nous décidons donc de ne tester que les deux premières approches. L'approche conservant les poids obtenus pendant le filtrage sera notée *P1* et la seconde *P2*.

## 2 Analyse des résultats

Le plan de test comprend  $3 \times 9 \times 6 \times 2 = 324$  combinaisons possibles, chacune lancée 50 fois. Aucune solution de programmation satisfaisante n'ayant été trouvée, les combinaisons likelihood sur la trajectoire / ré-échantillonnage à  $N$  variables ne sont pas abordées. Cela ramène les résultats à 252 combinaisons. Pour alléger l'analyse présentée ici, la majorité des tables de résultats sont déplacées en Annexe J.

### 2.1 Implémentation des filtres

▷ Toutes les expérimentations sont réalisées en utilisant la même base de filtre illustrée en Figure 61. Les longueurs testées sont [1200, 1300, 1400, 1500, 1600] pour J1 et [600, 700, 800, 900, 1000] pour J4.

▷ Pour chaque longueur d'apprentissage, le modèle est identifié à partir de l'équation (38) par la méthode des moindres carrés. Cela permet de définir une valeur moyenne de chaque paramètre du Set 2. A partir de là, une distribution initiale est créée pour chaque paramètre. Une distribution uniforme centrée sur la valeur estimée par ajustement et d'un écart-type représentant 50% de cette valeur est choisie. La distribution initiale de l'état est créée à partir des 100 premières heures de données représentées sous forme d'un histogramme de pas 0.1 W par classe (Figure 62). Le centre de chaque classe donne une valeur potentielle de particule et la pondération de la particule est créée à partir du nombre d'occurrences dans chaque classe. Cette pondération est ensuite normalisée. Dernière distribution à mettre en place, celle du bruit d'observation. La distribution est créée suivant les explications de la section 1.3. Pour ne pas introduire d'influence liée à l'initialisation, les 50 répétitions d'une même combinaison sont réalisées avec la même initialisation.

▷ Nous entrons ensuite dans le processus de filtrage. Le chronométrage du temps d'exécution est déclenché à ce moment-là. Les particules sont mises à jour, pondérées par une fonction de likelihood puis ré-échantillonnées. Pour les besoins de l'analyse des résultats, l'état à la date  $t_k$  n'est pas calculé tout de suite, mais toutes les distributions de l'état, des paramètres et des poids après ré-échantillonnage sont sauvegardées. Le processus est répété jusqu'à l'utilisation de toute la longueur des données d'apprentissage.

▷ A la fin du processus, la puissance à chaque instant est calculée et stockée, pour mémoire  $P_k = \sum_{i=1}^N w_k^i \cdot x_k^i$ . Le chronométrage est arrêté à cet instant là. Notons que l'implémentation choisie ne profite pas de la capacité de travail sous forme séquentielle du filtre. En effet, dans le cas d'une implantation en système embarquée, la puissance serait calculée à chaque étape et les résultats pourraient ne pas être stockés.

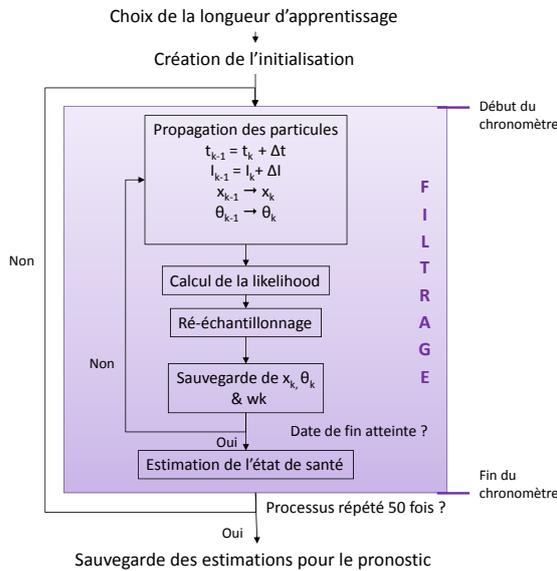


FIGURE 61 – Base de filtre particulaire utilisée pour les expérimentations

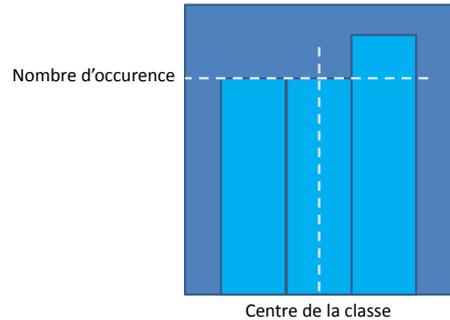


FIGURE 62 – Création de la distribution initiale

▷ Le pronostic est réalisé *a posteriori* à partir des résultats enregistrés. Le temps moyen de réalisation du pronostic par l'une ou l'autre des procédures étant compris entre 0.0004 et 0.0007 secondes, il est considéré comme négligeable par la suite.

## 2.2 Analyse : élimination des résultats hors critère

Certaines combinaisons Filtre/Likelihood/Modèle/Données peuvent être éliminées avant même l'analyse.

▷ Pour les données de micro-cogénération J4, les expérimentations avec la likelihood gaussienne, quel que soit le filtre, ne sont pas concluantes. En effet, après moins d'une dizaine d'itérations du filtre, la likelihood devient définitivement nulle, coupant court à la procédure de filtrage. L'origine de ce phénomène peut être la variation de courant, étant donné que les résultats sont positifs à courant constant. Pour en être sûr, il faudrait pouvoir disposer de données supplémentaires sur lesquelles renouveler les tests.

▷ Autres combinaisons s'étant soldées par des échecs, les combinaisons L2/ré-échantillonnage à  $N$  variables. Il semble que la présence de signes négatifs dans les distances relatives empêche l'utilisation des procédures à nombre de particules variables.

▷ Enfin, les combinaisons impliquant des likelihood à base de trajectoire (L4 à L6) et des ré-échantillonnages à nombre de particules variables n'ont pu être testées, faute de

programmation satisfaisante.

Compte tenu de la grande quantité de résultats restant à disposition, nous nous proposons d'éliminer dans un premier temps toutes les combinaisons ne satisfaisant pas nos critères d'évaluation. Pour mémoire, le coefficient de détermination doit être supérieur à 0.9 dans l'apprentissage comme dans la prédiction, la dispersion des résultats doit être dans un intervalle de  $\pm 5\%$  autour de la vraie valeur, et dans le cas de J1, le RUL doit respecter les normes de la Figure 17 (p. 39). Pour vérifier l'influence des phénomènes stochastiques, la dispersion du R2 est également considérée. Une dispersion faible suggère que cette influence est négligeable et qu'un seul lancement de la procédure est suffisant. Ce qui n'est pas négligeable en gain de temps.

Les éliminations progressives sont synthétisées en Figure 63.

▷ **Élimination par rapport au R2.** Le R2 considéré est la moyenne des R2 des 5 longueurs apprentissage. En ce qui concerne l'apprentissage, le R2 n'est pas un critère discriminant, seules 6 combinaisons sont éliminées (Figure 63, cases rouges).

Pour pouvoir commenter le R2 lors de la prédiction, on se doit d'abord de départager les deux procédures de propagations testées, Figure 64. Pour mémoire, *P1* propage les particules en gardant la dernière pondération donnée par le filtre, tandis que *P2* réinitialise tous les poids à  $1/N$ . On ne considère pour cela que la première décimale du R2. On constate que dans la très grande majorité des cas, les deux procédures donnent des résultats identiques. La méthode *P1* surpasse 9 fois *P2* mais l'inverse ne se produit jamais. Les différences de prédictions ne sont pas significatives, mais les statistiques sont légèrement favorables à *P1*. Nous conserverons donc cette procédure pour la suite.

Le choix de la procédure de propagation étant fait, nous pouvons maintenant éliminer les combinaisons ne satisfaisant pas le critère du R2 supérieur à 0.9 lors de la prédiction (Figure 63, cases oranges). On peut noter en comparant les Figures 63 et 64, que les procédures n'offrant pas de R2 convenables lors de l'apprentissage ne peuvent corriger leur erreur lors de la prédiction et auraient été éliminées lors de la sélection *M1/M2*.

Dans la suite, les indicateurs ne sont calculés que sur les combinaisons restantes.

▷ **Élimination par rapport à l'intervalle de confiance (IC).** Pour considérer les résultats très satisfaisants, nous avons postulé plus tôt qu'ils doivent être dans un intervalle de  $\pm 5\%$ . Pour mesurer l'IC, deux distances sont calculées. La première  $D1(t)$  est la distance entre la puissance  $P_t$  estimée à un instant  $t$  (pour mémoire  $\sum_i^N w_t^i . x_t^i$ ) et la particule de la distribution ayant la valeur de puissance minimum à l'instant  $t$ , notée  $x_t^{i_{min}}$ . Cette distance est ensuite ramenée à un pourcentage :

$$D1(t) = \frac{P_t - x_t^{i_{min}}}{P_t} . 100 \quad (78)$$

Cette distance est calculée à chaque instant, permettant de déduire une moyenne sur l'apprentissage  $D1_{moy\_appr}$  et une seconde sur la prédiction  $D1_{moy\_pred}$ . On se ramène à une statistique sur les 50 essais par des moyennes de ces deux indicateurs sur les 50 lancements. On les note  $D1_{moy\_appr\_50}$  et  $D1_{moy\_pred\_50}$ . On procède au même type

	L1			L2			L3		
	J1 M <sub>Emp</sub>	J1 M <sub>φ</sub>	J4 M <sub>φ</sub>	J1 M <sub>Emp</sub>	J1 M <sub>φ</sub>	J4 M <sub>φ</sub>	J1 M <sub>Emp</sub>	J1 M <sub>φ</sub>	J4 M <sub>φ</sub>
sys	Orange	Orange	Grey	Yellow	Yellow	Blue	Orange	Orange	Blue
mult	Orange	Orange	Grey	Yellow	Yellow	Purple	Orange	Orange	Blue
str	Orange	Orange	Grey	Yellow	Yellow	Purple	Yellow	Yellow	Blue
res	Orange	Orange	Grey	Yellow	Yellow	Orange	Orange	Orange	Blue
par	White	Orange	Grey	Red	Yellow	Red	Orange	Orange	Orange
rea	White	Orange	Grey	Grey	Grey	Grey	Orange	Orange	Blue
br	Red	Orange	Grey	Grey	Grey	Grey	Orange	Orange	White
rou	Red	Orange	Grey	Grey	Grey	Grey	White	Orange	Orange
RSR	White	Orange	Grey	Grey	Grey	Grey	Orange	Orange	Blue

	L4			L5			L6		
	J1 M <sub>Emp</sub>	J1 M <sub>φ</sub>	J4 M <sub>φ</sub>	J1 M <sub>Emp</sub>	J1 M <sub>φ</sub>	J4 M <sub>φ</sub>	J1 M <sub>Emp</sub>	J1 M <sub>φ</sub>	J4 M <sub>φ</sub>
sys	Yellow	Orange	Blue	Orange	Yellow	White	Orange	Orange	Blue
mult	Yellow	Orange	Orange	Yellow	Orange	White	Orange	Orange	Blue
str	Yellow	Orange	Blue	Orange	Orange	White	Orange	Orange	White
res	Yellow	Orange	Blue	Orange	Orange	White	Orange	Orange	Orange
par	Red	Red	Blue	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange
rea	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey
br	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey
rou	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey
RSR	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey

**Critère d'élimination**

	R2 appr < 0,9
	R2 pred < 0,9
	IC_moy_appr_50 > 5%
	IC_moy_pred_50 > 5%
	Disp_moy_R2_appr > 5%
	Disp_moy_R2_pred > 5%
	Disp_R2_pred > 5% au moins une fois pour J4

**Quantité éliminée**

6
19
0
4
2
55
9

**Légende et abréviations**

	Echec ou non testé		
sys	Systématique		
mult	Multinomial		
str	Stratifié		
res	Résiduel	br	Branching
par	Partiel	rou	Rounding
rea	Réallocation	RSR	Résiduel systématique

FIGURE 63 – Synthèse des combinaisons éliminées suivant les différents critères

de calcul avec la borne supérieure de la distribution  $x_t^{i,max}$  pour obtenir  $D2_{moy\_appr\_50}$  et  $D2_{moy\_pred\_50}$ . Pour aider à la compréhension  $D1(t)$  et  $D2(t)$  sont représentés en Figure 65.

Pour qu'une combinaison soit retenue,  $D1_{moy\_appr\_50}$ ,  $D2_{moy\_appr\_50}$ ,  $D1_{moy\_pred\_50}$  et  $D2_{moy\_pred\_50}$  doivent toutes être inférieures à 5%. Sur la Figure 63,  $D1_{moy\_appr\_50}$  et  $D2_{moy\_appr\_50}$  sont regroupés sous l'appellation "IC\_moy\_appr\_50" et les deux autres sous l'appellation "IC\_moy\_pred\_50". On constate que l'IC ne permet d'éliminer que 4 combinaisons (Figure 63, cases vertes et bleues), dans le reste des cas il n'exède pas les 2% (cf. Annexe J). Ce n'est donc pas un critère fortement discriminant. Il est important

	L1			L2			L3			L4			L5			L6		
	J1 M <sub>Emp</sub>	J1 M <sub>p</sub>	J4 M <sub>p</sub>	J1 M <sub>Emp</sub>	J1 M <sub>p</sub>	J4 M <sub>p</sub>	J1 M <sub>Emp</sub>	J1 M <sub>p</sub>	J4 M <sub>p</sub>	J1 M <sub>Emp</sub>	J1 M <sub>p</sub>	J4 M <sub>p</sub>	J1 M <sub>Emp</sub>	J1 M <sub>p</sub>	J4 M <sub>p</sub>	J1 M <sub>Emp</sub>	J1 M <sub>p</sub>	J4 M <sub>p</sub>
sys	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
mult	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
str	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
res	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
par	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
rea	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
br	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
rou	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
RSR	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

**Comparaison du R2 au 1/10      Total**

■	R2 < 0,9 pour les 2 méthodes	25
■	R2(P1) > R2(P2)	9
■	R2(P1) = R2(P2)	71
■	R2(P1) < R2(P2)	0

FIGURE 64 – Comparaison des procédures de propagations

de noter que l'IC, bien que parfois infime, n'est jamais nul. Cela indique qu'aucun des filtres ne souffre du problème de dégénérescence.

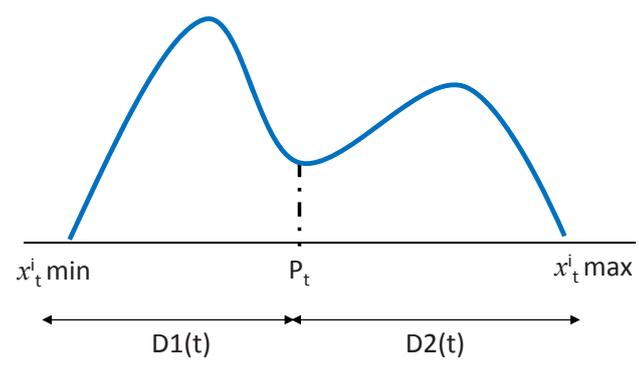


FIGURE 65 – Représentation des distances  $D1(t)$  et  $D2(t)$

▷ **Élimination par rapport à la dispersion du R2.** Obtenir une dispersion du R2 faible sur les 50 essais signifie que l'expérience est facilement répétable et que l'influence des phénomènes stochastiques lors du ré-échantillonnage sur les résultats est faible. Pour garder une cohérence avec la sélection précédente basée sur l'IC, il semble pertinent de garder la limite de  $\pm 5\%$  par rapport au R2 moyen. En effet, on peut penser que l'incertitude moyenne obtenue grâce à la distribution des particules est tellement faible qu'elle devient difficile à interpréter voire à prendre en compte. Ramené à un contexte industriel, discuter de la fiabilité de la prédiction sur l'IC moyen seul peut lever un certain nombre de doutes. Donner une prédiction avec une incertitude à  $10^{-3}\%$  près est difficilement crédible.

Les distances  $D1$  et  $D2$  sont transposées sur le cas de la distribution du R2, permettant

d'obtenir quatre nouveaux indicateurs de dispersion. Les deux dédiées à l'apprentissage sont regroupées sous le nom de "Disp\_moy\_R2\_appr" sur la Figure 63, tandis que celles dédiées à la prédiction sont nommées "Disp\_moy\_R2\_pred".

On constate que ce critère, notamment au niveau de la prédiction est fortement discriminant : 55 combinaisons sont éliminées (Figure 63, cases violées et marrons). De plus, toutes les combinaisons restantes impliquant J1 avec le modèle empirique sont écartées. On ne compte alors plus que 4 possibilités pour J1 associées à la modélisation empirique. La sélection est nettement moins claire pour J4 : 15 combinaisons restent disponibles.

En regardant le détail de cet indicateur (cf. Annexe J), on constate que pour les combinaisons restantes pour J1, malgré une dispersion moyenne inférieure à 5%, la borne inférieure de la distribution pour un apprentissage de 1400 heures est toujours supérieure à 5%. Elle peut même presque atteindre -10% par rapport au R2 moyen de cet apprentissage. Pour J4, on remarque que sur les 15 possibilités restantes, 6 ne présentent pas de bornes supérieures à 5% pour tous les apprentissages.

Compte tenu de ces remarques, on peut considérer que dans chacun des cas on peut se passer de lancer 50 fois le filtre. L'estimation peut être réalisée une seule fois, on considèrera alors que cette estimation est comprise dans un intervalle maximum de  $\pm 10\%$  pour J1 et dans un intervalle de  $\pm 5\%$  pour J4.

▷ **Synthèse des combinaisons restantes.** Dans le cas du profil de mission à courant constant de J1, quatre solutions à base de modèle empirique sont retenues.

- $M_{Emp}$  / L1 / Partiel,
- $M_{Emp}$  / L1 / Réallocation,
- $M_{Emp}$  / L1 / RSR,
- $M_{Emp}$  / L3 / Rounding.

Dans le cas du profil de micro-cogénération J4, six solutions semblent convenir.

- $M_\phi$  / L3 / Branching,
- $M_\phi$  / L5 / Systématique,
- $M_\phi$  / L5 / Multinomial,
- $M_\phi$  / L5 / Stratifié,
- $M_\phi$  / L5 / Résiduel,
- $M_\phi$  / L6 / Stratifié.

Essayons maintenant d'interpréter ces résultats et d'appliquer les conclusions aux jeux de données J2 et J3.

## 2.3 Synthèse et interprétation des expérimentations

▷ **Influence du profil de mission.** Cette influence ne semble pas négligeable au vu des résultats obtenus. En effet, en comparant les colonnes dédiées à J1 et J4 avec  $M_\phi$  sur la Figure 63, on trouve peu de points communs entre elles.

On constate que la majorité des combinaisons pour J1 sont éliminées à cause d'une dispersion trop grande du R2 sur les 50 essais, ce qui est très peu le cas pour J4 (6 contre 28 pour J1). Il semble que le processus d'adaptation du modèle soit plus compliqué avec

J1. La vitesse de progression de la dégradation et la longueur des données, toutes deux plus importantes pour J1, apparaissent comme des causes possibles des échecs des combinaisons J1- $M_\phi$ . Les données J1 sont plus longues de près de 500 heures que J4, la dégradation du stack a donc eu plus le temps de s'amplifier. On le voit très clairement sur le signal lissé de J1 (Figure 54, Chapitre 6). Les coefficients du modèle  $M_\phi$  varient donc de manière conséquente entre le début et la fin de vie du stack. Pour appuyer le propos de façon plus rigoureuse, on se propose de réaliser une expérimentation simple : (1) les coefficients de  $M_\phi$  sont identifiés et fixés à l'aide d'un algorithme des moindres carrés pour une longueur d'apprentissage donnée, (2) on fait varier le temps de  $t = 0$  à la fin du jeu de données avec le courant correspondant à chaque instant du profil de mission, (3) on calcule le R2. On réalise donc une prédiction sans l'aide du filtre particulière (et donc sans outil pour construire un quelconque intervalle de confiance). Les résultats sont synthétisés dans la Table 26. L'observation du R2 de prédiction pour des longueurs d'apprentissage petites (inférieures à la moitié des données) montre que même avec des paramètres fixés très tôt, on obtient des prédictions probantes, au point de rendre presque inutile l'utilisation du filtre particulière. Il est maintenant évident que la dégradation a peu progressé sur 1200 heures. Cela tend à confirmer que la vitesse de progression de la dégradation influe sur les résultats.

TABLE 26 – Coefficients de détermination des essais avec paramètres fixes

J1 $M_\phi$	1100	1200	1300	1400	1500				
R2 appr	0,914	0,949	0,968	0,977	0,988				
R2 pred	0,886	0,941	0,933	0,981	0,701				
J1 $M_{Emp}$	1100	1200	1300	1400	1500				
R2 appr	0,967	0,971	0,972	0,974	0,978				
R2 pred	-0,786	-0,867	-0,050	0,024	-0,073				
J4 $M_\phi$	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
R2 appr	0,965	0,985	0,992	0,992	0,993	0,994	0,995	0,995	0,996
R2 pred	0,994	0,991	0,987	0,982	0,991	0,999	0,998	0,998	0,990

▷ **Influence de la modélisation.** L'influence du modèle ne paraît pas non plus négligeable, en atteste le résultat final pour J1 : seules des combinaisons à base de  $M_{Emp}$  restent tandis que  $M_\phi$  est éliminé. La raison principale tient sûrement au nombre de paramètres à mettre à jour, il y en a deux fois moins dans le modèle empirique. Ceci avec peu d'informations. Par contre, si on se réfère à la Table 26, dès lors qu'on n'utilise plus un outil mettant à jour les paramètres des modèles, le modèle empirique donne des résultats catastrophiques.

▷ **Pertinence des formulations de likelihood.** Dans cette étude, nous avons proposé cinq nouvelles formulations pour la fonction de likelihood. Compte tenu que la forme gaussienne classique n'a pas fonctionné avec J4, proposer de nouvelles formulations semble être une idée pertinente. Il apparaît que les likelihood  $L2$  (distance relative) et  $L4$  (trajectoire seule) ne contribuent pas à fournir des résultats satisfaisants. La pertinence de

leur utilisation dans de futurs travaux peut être donc remise en cause. On constate cependant que l'utilisation de la distance absolue comme mesure de likelihood ( $L3$ ) ou une combinaison de cette formulation avec celle sur la trajectoire ( $L5$  et  $L6$ ) sont présentes dans les combinaisons restantes.

De plus, on constate que les propositions n'offrent pas toutes les mêmes performances suivant les combinaisons. Par exemple, il a été impossible de faire fonctionner les filtres avec la likelihood  $L1$  et les données J4 alors que de bonnes prédictions (en considérant le R2) ont été obtenues pour ces mêmes filtres avec J1. L'explication la plus plausible, et que nous avons déjà avancé plus tôt dans ce chapitre, est que les variations de courant dans J4 induisent des distances plus grande entre la distribution de particules et les données, donnant une likelihood systématiquement égale à zéro avec la formule de  $L1$ . La faible quantité de tests réalisés jusqu'à présent avec  $L3$ ,  $L5$  et  $L6$  n'autorisent toutefois pas à considérer ces propositions comme performantes. Il conviendra de mettre en œuvre ces propositions dans de nouvelles applications avant de tirer plus de conclusions.

▷ **Comparaison des ré-échantillonnages.** L'intérêt d'utiliser différentes procédures de ré-échantillonnages réside en partie dans la possibilité de comparer avec une analyse existante [85]. Pour mémoire, l'étude de [85] porte sur la comparaison de 4 procédures (multinomiale, résiduelle, stratifiée et systématique) utilisées dans un filtre de type SIR avec 500 particules. Les systèmes étudiés sont trois batteries (nommées par leur numéro) dont le vieillissement est modélisé par la somme d'un modèle linéaire et d'une exponentielle. Les résultats sont analysés grâce à l'ESS et l'erreur sur le RUL moyennés sur 50 lancements du filtres.

Les mêmes indicateurs sont donc construits avec les tests sur J1 et sont reportés dans la Table 27. Le nombre de particules étant différent, un ratio est calculé (ESS/nombre total) pour permettre la comparaison. Selon ces indicateurs, dans le cas de travail de [85], la procédure de ré-échantillonnage systématique était la meilleure (ratios les plus élevés, erreur sur le RUL la plus faible). Les tests réalisés sur la PEMFC tendent à désigner la procédure multinomiale. On en déduit que les résultats de ces études sont difficilement transposables d'un système à l'autre.

TABLE 27 – Comparaison des résultats de la thèse avec ceux de [85]

	Systematic	Stratified	Multinomial	Residual
Ratio ESS N◦5	0,658	0,654	0,644	0,636
Erreur RUL N◦5	17,8	24,48	27,3	39,26
Ratio ESS N◦6	0,632	0,626	0,616	0,61
Erreur RUL N◦6	13,14	21,08	23,62	23,84
Ratio ESS N◦18	0,662	0,66	0,638	0,636
Erreur RUL N◦18	2,46	10,22	23,1	25,46
Ratio ESS J1 $M_\phi$	0,86	0,86	0,86	0,86
Erreur RUL J1 $M_\phi$	22,3	22,4	20,6	21,6
Ratio ESS J1 $M_{Emp}$	0,86	0,87	0,86	0,87
Erreur RUL J1 $M_{Emp}$	22,3	21,3	15,3	22,7

Nous noterons avant de passer à la suite, que des procédures de ré-échantillonnage qui sont très similaires comme le branching et le rounding (qui arrondissent seulement le poids différemment) ne donnent pas les mêmes performances.

Nous allons maintenant utiliser les résultats de cette analyse pour proposer un début de cartographie du pronostic des PEMFC et vérifier les conclusions sur les deux jeux de données restants.

### 3 Vers une cartographie du pronostic de PEMFC

#### 3.1 Un début de cartographie

D'après les résultats des tests, on se propose de créer un début de cartographie pour réaliser de l'estimation d'état et du pronostic de PEMFC. Celle-ci est disponible en Figure 66.

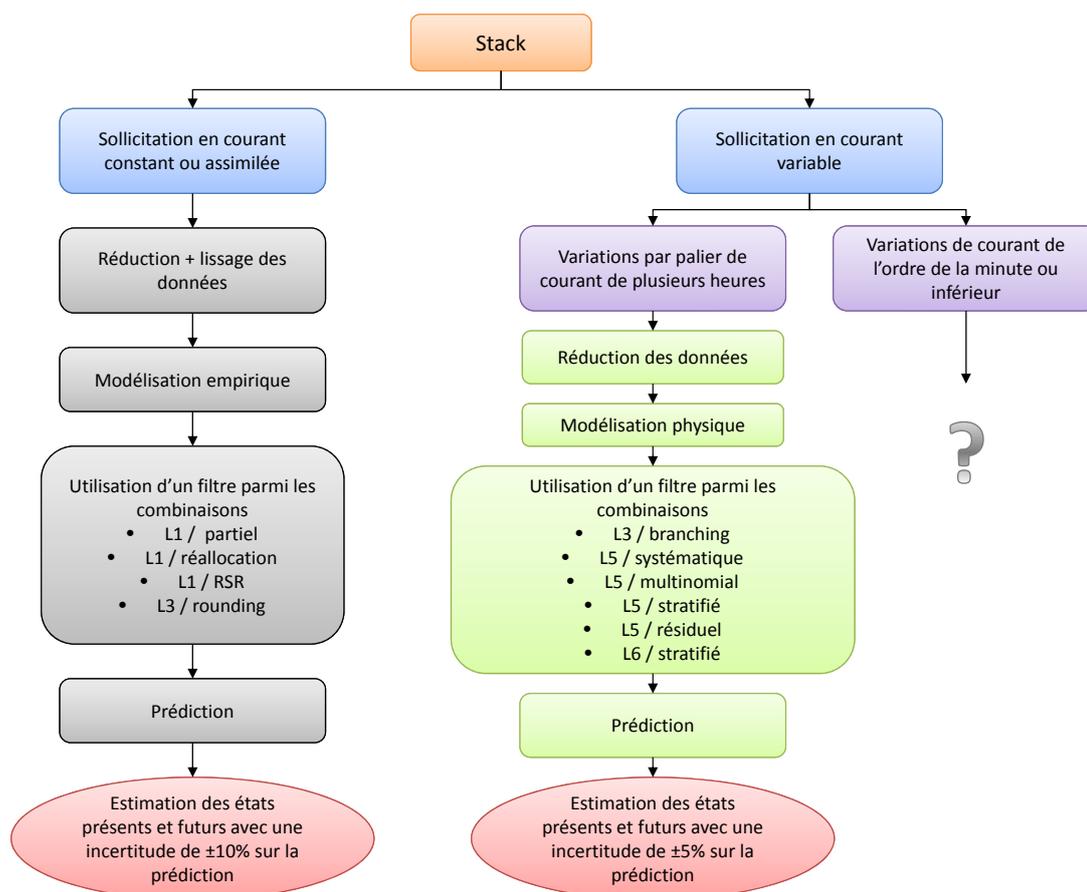


FIGURE 66 – Vers une cartographie pour le pronostic des PEMFC

Les tests ont montré que le cas de la sollicitation en courant constant était un cas de figure particulier qui ne nécessite pas une modélisation physique de la dégradation pour obtenir des estimations convaincantes. D'après les données que nous possédons, certains cas de profils de mission comme lors de faibles oscillations (J3) peuvent être assimilés au niveau de la dégradation au cas à courant constant. On distinguera donc deux catégories dans lesquelles classer un stack : (1) la sollicitation en courant constant ou profil assimilé et (2) le profil de mission variable.

Les revues de littérature ont montré que la vitesse des variations dans le profil de mission influent sur la dégradation. De plus, nous n'avons pas d'étude poussée de données de profil à variations dites rapides (de l'ordre de la minute ou de la seconde) pour positionner ce cas d'utilisation avec certitude. Nous choisissons donc de séparer la catégorie des profils de mission variable en deux entités tant qu'aucune étude supplémentaire n'aura été menée.

La suite de la cartographie se déduit des résultats obtenus tout au long de la thèse. Nous avons vu que pour des données obtenues à courant constant, pour suivre l'état de santé, il faut réduire et lisser le signal de puissance pour ne garder que la composante liée à la dégradation. Le plan de test développé dans ce chapitre a montré qu'alors, une sélection parmi quatre filtres particulière pouvait être effectuée pour estimer l'état de santé actuel du stack. La propagation de cette estimation permet d'avoir une estimation de l'état futur avec une incertitude pouvant aller au maximum jusqu'à  $\pm 10\%$ .

Pour le cas à courant variable par palier d'heures, après avoir réduit les données, on peut utiliser la modélisation construite en Partie 3. On en déduit l'estimation de l'état de santé actuel par l'un des 6 filtres proposés et on peut prédire celui futur avec une incertitude majorée à  $\pm 5\%$ .

Pour affiner cette cartographie de nouveaux critères pourraient être pris en compte. D'abord, même si le temps d'exécution n'est de l'ordre que de quelques secondes à chaque fois, on pourra tout de même chercher à le minimiser dans certaines applications. Ces temps d'exécution sont disponibles dans la Table 28. Il faut bien entendu prendre en compte qu'il s'agit d'une moyenne sur différents apprentissages, ils peuvent donc varier de quelques dixièmes de secondes. Un autre élément qui peut être pris en compte est la capacité de stockage du système d'estimation. En effet, pour les likelihood  $L5$  et  $L6$ , on utilise les données depuis la mise en route du système. Cela peut être une contrainte éliminatoire dans certains cas applicatifs.

TABLE 28 – Temps d'exécution des filtres sélectionnés pour la cartographie

$L1$ /Partiel	$L1$ /Réallocation	$L1$ /RSR	$L3$ /Rounding	$L3$ /Branching
4.1s	2.5s	3.5s	3.7s	2.1s
$L5$ /Systématique	$L5$ /Multinomial	$L5$ /Stratifié	$L5$ /Résiduel	$L6$ /Stratifié
5.3s	5.6s	5.5s	5.9s	5.4s

Notons que les filtres ont été sélectionnés par des tests se limitant à des horizons de prédictions maximum de 500 heures pour le cas à courant constant et de 600 heures pour

le courant variable. C'est à dire des horizons se situant dans les objectifs à atteindre. Les longueurs d'apprentissage, ne sont pas comparable dans les 2 cas puisqu'on commençait à 1200 heures avec J1 et à 600 heures avec J4. La réduction des longueurs d'apprentissage pourrait remettre en cause la cartographie proposée. Nous vérifions ceci pour la catégorie "courant constant et assimilé" dans la section suivante par des tests sur J2 et J3. Mais avant, nous n'avons pas encore représenté les estimations de RUL pour J1 obtenues avec les quatres filtres sélectionnés. Elles sont disponibles en Figure 67.

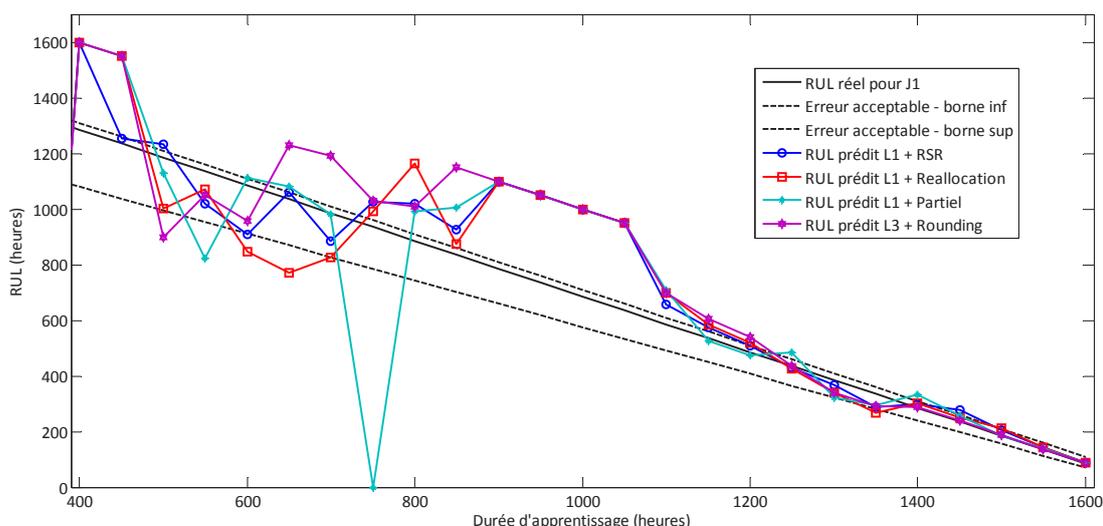


FIGURE 67 – Estimations du RUL pour J1 basées sur les sorties des filtres proposés dans la cartographie

A première vue, les meilleures estimations se produisent pour un apprentissage supérieur à 1150 heures, cela correspond à peu de choses près aux résultats obtenus en Partie II sur ces données et également à la plage d'apprentissage choisie dans le plan de test précédent. On observe majoritairement des prédictions en retard par rapport au RUL mais restant en dedans de la borne supérieure autorisée. Cependant, si on rajoute l'incertitude de 10% on sort presque toujours de cette limite. A partir de 900 heures, les performances des prédictions basées sur les sorties des quatre filtres sont équivalentes. Cependant, il semblerait qu'avant le RSR donne une meilleure base à la prédiction. Voyons si cela se confirme avec les données restantes.

### 3.2 Vérification sur J2 et J3

D'après la cartographie, J2 et J3 se situant dans la première catégorie, on travaille sur le signal réduit et lissé. La modélisation choisie est empirique. Pour tester un modèle différent de la Partie 2, nous adoptons ici le modèle  $M_{emp}$  du plan de test (pour mémoire,

une somme d'exponentielles) qui s'adapte tout aussi bien à ces données. Les Figures 68 et 69 reportent les mesures de R2 et les estimations de RUL de chacun des stacks.

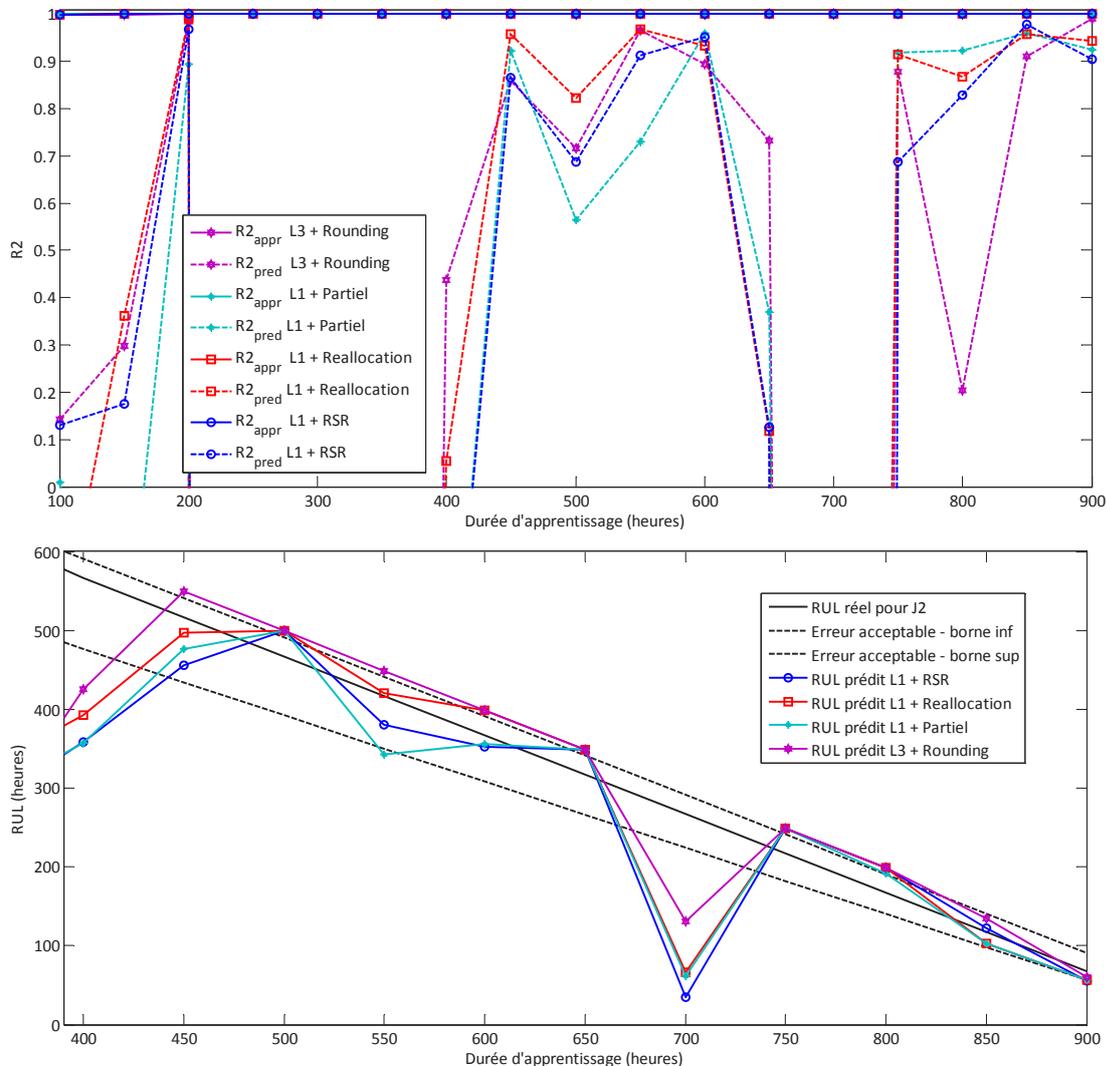


FIGURE 68 – R2 et RUL pour J2 estimés par les solutions proposées dans la cartographie

Considérons d'abord les R2. On remarque que dans tous les cas de figure, les estimations d'état de santé courant sont effectuées avec un coefficient de détermination égal à 1. Le modèle est bien identifié par tous les filtres. En revanche, le R2 pendant la prédiction est loin d'atteindre le 0.9 attendu dans tous les cas. Pour J2, le seuil de 0.9 est dépassé au maximum 7 fois par la prédiction basée sur la sortie de la combinaison L1/Partiel suivi de 6 fois pour la L1/Réallocation, 5 pour L1/RSR et 4 pour L3/Rounding. Du côté de J3, on obtient 7 pour L1/Réallocation, 6 pour L3/Rounding, 5 pour L1/Partiel et seulement 3 pour L1/RSR. Pourtant si on regarde les estimations de RUL la combinaison L1/RSR,

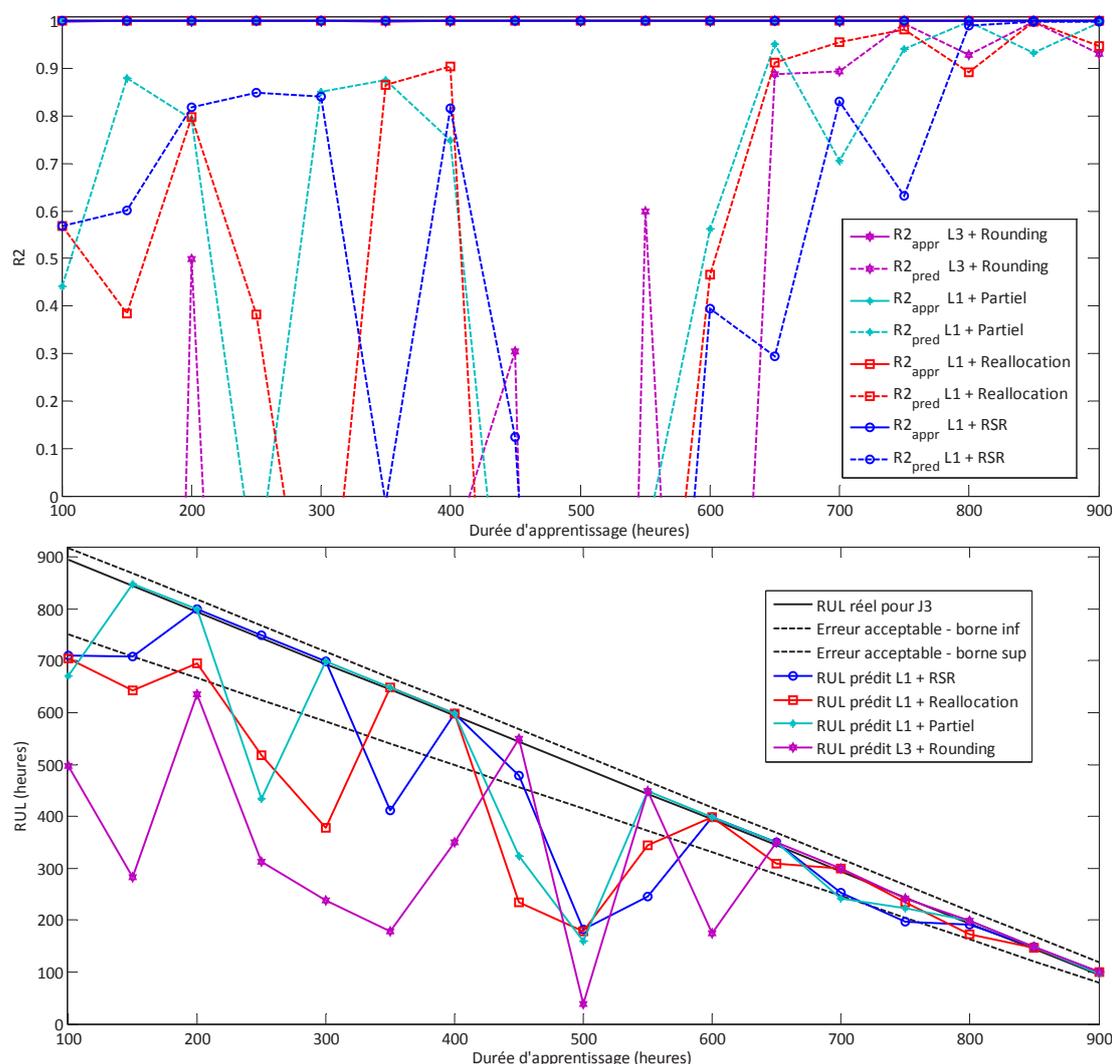


FIGURE 69 – R2 et RUL pour J3 estimés par les solutions proposées dans la cartographie

n'est pas satisfaisante en regard du R2, donne le plus d'estimations dans l'intervalle requis même si la L1/Partiel confirme ses bonnes performances.

De manière générale, malgré un accident à 700 heures sur J2, on confirme assez bien la méthode développée. On a des prédictions dans l'intervalle souhaité avec un horizon de prédiction supérieur à 300. Il est important de noter que les jeux J2 et J3 sont bien plus courts que J1. De plus, ils montrent une dégradation moindre : environ 5% contre près de 16% pour J1 dont le 5% de perte de performance se situe autour de 1200 heures. Cela se remarque notamment par la convexité des courbes lissées (Figure 54) de J2 et J3, la partie concave montrant l'accentuation de la dégradation n'est pas encore présente).

Cette vérification est donc à considérer avec prudence. Une nouvelle fois, il faudra plus de tests sur de nouvelles données, de préférence beaucoup plus longues.

### 3.3 Ouverture : quid d'un profil de mission automobile ?

Une des principales interrogations sur le modèle porte sur sa capacité à gérer des profils de mission présentant de fortes variations de courant. Les premières données d'expérimentations de profil automobile du projet PROPICE tendent à donner quelques indices. Seules les 80 premières heures de fonctionnement sont disponibles à l'heure actuelle sur les 1000 prévues. Le profil de mission suit un cycle répétant  $I1 = 5A$  pendant 10s puis  $I2 = 100A$  pendant 50s. La Figure 70 montre l'estimation de puissance fournie par le système obtenue avec le modèle développé dans la thèse et un filtre particulière de type likelihood  $L3$ /ré-échantillonnage systématique. Pour ce premier test, les données ne sont pas réduites ni filtrées. On constate que le modèle semble bien s'adapter à ce type de profil et que le changement d'échelle de temps (de l'heure à la seconde) ne pose pas de problème particulier. Le coefficient de détermination obtenu entre 1 et 30 heures (soit 72 000 mesures) est de 0.9995. Cela laisse présager des résultats intéressants pour les futures applications d'estimation d'état et de pronostic.

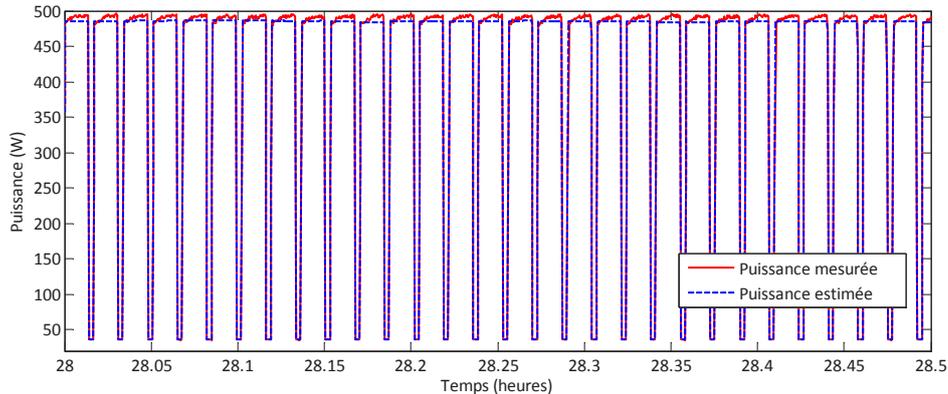


FIGURE 70 – Premier test du modèle proposé dans la thèse sur un profil de type automobile

## 4 Synthèse partielle

Dans ce chapitre, nous avons proposé un plan de test dont les objectifs sont multiples. Dans un premier temps, nous avons pu montrer que de nombreux facteurs peuvent influencer les prédictions finales : la formulation du modèle d'état, la formulation de la fonction de likelihood, la procédure de ré-échantillonnage ou encore l'adéquation entre

un profil de mission et la modélisation de l'état du système. De nouvelles formulations de fonctions de likelihood indépendantes de l'équation d'observation ont été proposées et montrent des résultats prometteurs.

La sélection de différentes combinaisons (profil de mission + likelihood + modèle + ré-échantillonnage) a permis de proposer une première cartographie pour le pronostic des PEMFC. Cette cartographie reste encore à compléter et à affiner mais se positionne comme une base intéressante pour de futurs travaux de pronostic à base de filtre particulière pour les PEMFC.

Il sera intéressant à l'avenir de proposer également des solutions pour mettre à jour la modélisation durant la phase de prédiction. En effet, le filtre particulière sélectionne les valeurs des paramètres les plus adéquates à un instant  $t$ . Cette sélection pourrait contenir des informations sur des tendances d'évolution modélisables de ces paramètres au cours du temps qui seraient utilisables durant la prédiction. Cette hypothèse reste encore à prospecter.



# CONCLUSION ET PERSPECTIVES

## Synthèse

A l'heure actuelle, un des freins majeurs au développement à grande échelle de la pile à combustible de type PEMFC est sa durée de vie trop courte. Pour contribuer à prendre des décisions conduisant à l'optimisation de l'engagement de ce type de système pour une mission donnée, nous proposons le développement d'une approche de pronostic basée sur du filtrage particulière. La mise en place de cette approche de pronostic aura nécessité presque autant de travail de réflexion sur les attentes en matière de résultats et sur les outils à utiliser, que sur la mise en place de modèles et de structure de pronostic adaptés. En effet, la nouveauté de la problématique du pronostic (et plus globalement du PHM des PEMFC) a imposé dans un premier temps de se poser un certain nombre de questions sur les contraintes technologiques liées par la PEMFC pour choisir un indicateur d'état de santé, sur l'horizon de prédiction utile à la prise de décision, ou encore sur l'incertitude admissible sur ces estimations. Devant le manque d'éléments présents dans la littérature et de retours industriels, nous avons défini une prédiction satisfaisante comme suit. Il s'agit d'une prédiction présentant une estimation d'état avec un coefficient de détermination supérieur à 0.9, sur un horizon minimal de 300 heures et, pour respecter les normes électriques en vigueur, une incertitude de  $\pm 5\%$  sur la puissance délivrée par le stack. Nous avons également proposé une formalisation du cadre de travail pour définir le périmètre et le domaine d'application des approches de PHM.

Ces éléments posés, nous nous sommes intéressés au cas particulier du fonctionnement de la PàC sous une sollicitation à courant constant. Ce cadre d'étude a permis de mettre en avant l'intérêt de suivre la dégradation du stack grâce aux mesures de tension et de courant. La tendance globale affichée par la puissance à courant constant est facilement approximable de manière empirique. Trois modèles ont été proposés. L'étude des modèles choisis a montré que quel que soit le modèle, ses paramètres évoluent au cours du temps. Cette constatation a guidé le choix de l'outil d'estimation d'état à intégrer dans le pronostic vers le filtre particulière. Une première approche de pronostic a donc été développée, offrant des résultats prometteurs. La modélisation a été poussée plus avant dans une seconde approche pour prendre en compte les phénomènes de récupération se produisant à chaque fois que le stack est sorti de son mode de fonctionnement nominal. Cela a permis de mettre en avant le caractère réversible de certains phénomènes entraînant des pertes de puissance. Bien que les résultats sont satisfaisants en regard des

critères de performance définis au préalable, l'intérêt majeur de ces approches a résidé dans les conclusions sur le niveau de modélisation nécessaire, sur le niveau de granularité sur lequel faire le pronostic (stack plutôt que cellule) et sur l'intérêt d'utiliser le filtrage particulière pour orienter la suite des travaux.

Il s'avère qu'en dehors du cas particulier d'un profil de mission en courant constant, utiliser une modélisation empirique de la puissance devient non adapté. De plus, un modèle empirique ne permet pas de faire le lien de manière évidente avec des phénomènes physiques. La troisième partie de la thèse a donc été consacrée au développement d'un nouveau modèle de comportement donc l'objectif principal est d'être utilisable dans le cadre du pronostic. Pour ce faire, un tel modèle doit inclure à la fois la dégradation et le profil de mission imposé au stack. Après une revue détaillée des phénomènes de dégradation se produisant dans le stack, nous avons proposé une analyse et une hiérarchisation de ceux-ci. Cette démarche a permis de sélectionner les composants et dégradations critiques à prendre en compte dans le modèle. C'est sur cette base que nous avons élaboré un nouveau modèle de comportement. Une procédure de traitement des données a également été mise en place afin de ne préserver du signal que la composante liée aux dégradations. Un premier pas vers la validation de ce modèle a été franchi, d'abord grâce à une analyse de sensibilité basée sur les indices de Sobol, et ensuite, par l'ajustement du modèle à tous les jeux de données en notre possession. L'estimation de la puissance actuelle et future est réalisée avec des coefficients de détermination supérieurs à 0.9. L'étape suivante consistait alors à intégrer ce modèle dans un filtre particulière en vue du pronostic.

La multitude de filtres particuliers présents dans la littérature, quelle que soit le domaine d'application, ne facilite pas la sélection d'un en particulier. De plus, le nombre d'applications de pronostic à base de filtre particulière n'a cessé d'augmenter sans amener autant de réponses qu'espérées sur la mise en œuvre de cet outil. Pour penser aller un jour vers une validation de ce type d'approche, une analyse de l'outil a donc été menée. Cela a permis de mettre en avant les avantages et limites de l'outil, ainsi que de nombreuses difficultés d'implémentation et quelques perspectives de travail. Sur cette base, nous avons formulé quelques pistes d'amélioration du filtrage. L'ensemble a abouti à la création d'un plan de tests aux objectifs multiples. Le premier était de comparer les performances de différents filtres sur une même application. Le second était d'observer l'influence du modèle d'état intégré dans le filtre ainsi que celle du profil de mission. L'analyse des résultats de ce plan de tests a également permis de proposer un début de cartographie pour réaliser le pronostic de PEMFC; nous avons pu associer à différents profils de mission, un modèle (empirique ou physique) et un ou plusieurs types de filtres particuliers permettant d'obtenir des prédictions satisfaisantes.

## **Perspectives**

Le chemin est encore long avant de pouvoir imaginer intégrer un module de pronostic dans un système pile à combustible. Plusieurs perspectives de développement découlent

de ce travail de thèse.

▷ **Des limites de l'étude.** Nous avons défini de nombreuses hypothèses limitant les conditions de fonctionnement du stack pour démarrer sur un pronostic "simple" à réaliser. Pour permettre un champ d'application plus large, ces hypothèses devront être levées tour à tour. Jusqu'à présent nous n'avons considéré que des conditions opératoires fixes. Par exemple, températures et pressions dans le stack sont considérées comme constantes bien qu'elles soient ajustées (même de quelques dixièmes) lors des variations de courant. De plus, nous avons postulé que les stacks évoluent dans un environnement contrôlé, nous permettant de négliger totalement l'influence de l'environnement. Les problématiques de contrôle des conditions opératoires, et par conséquent leur influence sur le stack, ne sont probablement pas les mêmes si le stack fonctionne dans un froid polaire, dans un désert, au bord de la mer ou à des hautes altitudes. Outre les conditions environnementales, un point crucial n'a pas été étudié : la procédure d'arrêt/démarrage du stack, connue pour fortement dégrader ses composants internes. L'ensemble de ces aspects en lien avec le périmètre de travail doit être considéré dans un futur proche. L'intérêt réel et l'applicabilité d'un outil de pronostic en conditions réelles en dépendent.

▷ **De la validité du modèle.** Le nombre d'évènements à prendre en compte conditionne directement le champs des phénomènes de dégradation sur lesquels se focaliser ainsi que la modélisation à développer pour estimer l'état de santé du stack. La levée d'hypothèses de fonctionnement risque de mettre en relief le caractère incomplet de l'analyse de dégradation développée dans cette thèse. Elle va nécessiter l'inclusion de nouvelles fautes et/ou défaillances ainsi que des études plus approfondies des phénomènes de dégradation au gré des améliorations de compréhension et de modélisation de ces derniers. Par ailleurs, le modèle doit être validé sur des stacks de tailles différentes, sur des technologies différentes et surtout sur un plus grand nombre de données, plus longues et présentant des profils de missions variés. L'utilisation du modèle sur un profil automobile s'avère prometteuse mais les capacités prédictives doivent être encore être démontrées. Au final, le travail sur le modèle de comportement construit dans cette thèse sur la base de l'analyse des dégradations peut encore être étendu.

▷ **De la granularité d'analyse.** Il existe également des perspectives au niveau système PàC. Pour cela, il faudrait avoir des modules de pronostic performants au niveau du stack, des systèmes d'alimentation en gaz, des convertisseurs, des collecteurs d'électricité, etc. Les auxiliaires ne sont pas infaillibles et peuvent subir des défaillances. Il conviendra donc à l'avenir d'étudier les effets produits sur le stack par ce type de défaillance. En résumé, tous les sous-systèmes en présence doivent être considérés et leurs interactions agrégées dans un module de pronostic complet. Il faudra encore quelques années pour arriver à un tel résultat. Rien qu'au niveau du stack, les perspectives de travail sont encore nombreuses.

▷ **De l'applicabilité de l'étude.** Concernant le pronostic, plusieurs angles de réflexion sont à envisager. Sur le cas particulier de la PEMFC, les discussions concernant les

attentes du pronostic (précision, horizon minimum, etc.) ont montré qu'une réflexion conjointe entre les acteurs des communautés PHM et PàC est nécessaire pour permettre le développement d'applications de pronostic cohérentes avec les applications industrielles. Cela passera également par le développement en parallèle d'un bouclage entre les premières applications de pronostic avec des modules de diagnostic (déjà fortement représenté dans la littérature) et des modules de décision. Le pronostic réalisé jusqu'à présent est en effet très "statique" vis à vis d'éventuels changements dans le profil de mission. A long terme, cela devrait également permettre une comparaison des divers approches de pronostic en cours de développement et aider au choix de celle(s) à implanter en fonction des contextes d'utilisation de la PàC.

▷ **De l'évolution du filtre particulaire.** D'autres perspectives de travail liées au pronostic concerne l'outil filtre particulaire. Nous avons montré que dans le cas de la PEMFC, il n'était nullement besoin d'utiliser un filtre avec une gestion des particules très évoluée. Pourtant, de nombreux efforts de recherche restent focalisés sur l'amélioration du filtre particulaire dans le PHM. Il serait intéressant de poursuivre le plan de tests amorcé dans cette thèse sur d'autres systèmes et porter la réflexion sur l'impact du modèle d'état sur les résultats. On peut se demander si les efforts ne devraient pas d'avantage porter sur la modélisation du système et la possibilité d'identifier les modèles plutôt que sur le fonctionnement de la procédure de filtrage. Le filtre ne doit pas principalement servir à combler des lacunes de modélisation.

▷ **De l'intégration système.** L'utilisation du filtre particulaire amène également des questions liées à l'interprétation de l'incertitude. Cette problématique n'a que partiellement été abordée dans cette thèse et mérite quelques réflexions pour mener cet outil à maturité. Ensuite, un autre axe de recherche concernant le filtre concerne la possibilité d'intégrer cet outil sur un système embarqué. Bien que les résultats puissent être obtenus de manière très rapide sur un PC de bureau, cela risque d'être beaucoup plus lent sur un système réel. De plus, il faut également prendre en compte les capacités de mémoire pour le stockage des résultats. Cela peut s'avérer être des verrous important pour une transition industrielle.

▷ **De la prédiction évolutive.** La projection de l'état de santé dans le futur doit également être considérée. Jusqu'alors, une fois l'identification des paramètres du modèles d'état achevée à la fin de l'apprentissage, ces paramètres sont conservés constants durant la prédiction. Or, comme dans la phase d'apprentissage, ils peuvent évoluer avec la dégradation future du système. Il sera donc intéressant de chercher dans les résultats de l'apprentissage d'éventuelles évolutions temporelles modélisables et/ou des corrélations entre la valeur d'un paramètre à un instant  $t$  et le profil de mission à ce même instant. Dans le cas de la PEMFC, on sait que ce type de corrélation entre la dégradation et l'amplitude du courant existe mais on ne sait pas encore la formaliser. On peut envisager l'intégration d'outils d'intelligence artificielle au pronostic pour la prendre en compte dans de futurs travaux.

▷ ***De la vérification et validation.*** Enfin, comme toute application de pronostic, le pronostic des PEMFC doit passer par des procédures de vérification et validation. Comme dans toutes les applications de pronostic, ce sera, sans nul doute, le verrou le plus long à lever. Un premier sera fait dans ce sens pour l'approche développée dans ce manuscrit, avec des tests sur un système réel du CEA LITEN (partenaire du projet ANR PROPICE).



# RÉFÉRENCES

- [1] ABBAS, M., FERRI, A., ORCHARD, M., AND VACHTSEVANOS, G. An intelligent diagnostic/prognostic framework for automotive electrical systems. In *Intelligent Vehicles Symposium, 2007 IEEE* (June 2007), pp. 352–357.
- [2] AN, D., CHOI, J.-H., AND KIM, N. H. A tutorial for model-based prognostics algorithms based on matlab code. In *Proceedings of the annual conference of the prognostics and health management society* (2012).
- [3] AN, D., CHOI, J.-H., AND KIM, N. H. Prognostics 101 : A tutorial for particle filter-based prognostics algorithm using matlab. *Reliability Engineering & System Safety* 115 (2013), 161–169.
- [4] ANTUNES, R. A., OLIVEIRA, M. C. L., ETT, G., AND ETT, V. Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells a review. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 8 (2010), 3632 – 3647.
- [5] ARAKI, T., KOORI, H., TANIUCHI, T., AND ONDA, K. Simulation of the current density distribution for a pemfc by using measured electrochemical and physical properties of the membrane. *Journal of Power Sources* 152, 0 (2005), 60 – 66.
- [6] ARULAMPALAM, M. S., MASKELL, S., GORDON, N., AND CLAPP, T. A tutorial on particle filters for online nonlinear/non-gaussian bayesian tracking. *Signal Processing, IEEE Transactions on* 50, 2 (2002), 174–188.
- [7] BAIK, K. D., HONG, B. K., AND KIM, M. S. Effects of operating parameters on hydrogen crossover rate through nafion membranes in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Renewable Energy* 57, 0 (2013), 234 – 239.
- [8] BAJPAI, H., KHANDELWAL, M., KUMBUR, E., AND MENCH, M. A computational model for assessing impact of interfacial morphology on polymer electrolyte fuel cell performance. *Journal of Power Sources* 195, 13 (2010), 4196 – 4205.
- [9] BARALDI, P., CADINI, F., MANGILI, F., AND ZIO, E. Model-based and data-driven prognostics under different available information. *Prob. Eng. Mechanics* 32 (2013), 66–79.
- [10] BARALDI, P., CADINIA, F., MANGILIA, F., AND ZIOA, E. Prognostics under different available information. *Chemical Engineering* 33 (2013), 163–168.
- [11] BARALDI, P., COMPARE, M., SAUCO, S., AND ZIO, E. Ensemble neural network-based particle filtering for prognostics. *Mech. Systems & Signal Proc.* 41, 1-2 (2013), 288–300.

- [12] BARALDI, P., MANGILI, F., AND ZIO, E. Investigation of uncertainty treatment capability of model-based and data-driven prognostic methods using simulated data. *Reliability Engineering & System Safety* 112 (2013), 94–108.
- [13] BARALDI, P., MANGILI, F., ZIO, E., ET AL. A kalman filter-based ensemble approach with application to turbine creep prognostics. *IEEE Tr. Reliability* 61, 4 (2012), 966–977.
- [14] BARROS, A., BÉRENGUER, C., AND GRALL, A. On the hazard rate process for imperfectly monitored multi-unit systems. *Reliab. Engineering & Systems Safety* 90, 1 (2005), 169–176.
- [15] BARUAH, P., AND CHINNAM, R. Hmms for diagnostics and prognostics in machining process. *International Journal of Production Research* 43, 6 (2005), 1275–1293.
- [16] BENKEDJOUH, T., MEDJAHER, K., ZERHOUNI, N., AND RECHAK, S. Health assessment and life prediction of cutting tools based on support vector regression. *Journal of Intelligent Manufacturing* (2013), 1–11.
- [17] BI, W., AND FULLER, T. F. Modeling of PEM fuel cell pt/c catalyst degradation. *Journal of Power Sources* 178, 1 (2008), 188 – 196.
- [18] BI, W., SUN, Q., DENG, Y., AND FULLER, T. F. The effect of humidity and oxygen partial pressure on degradation of pt/c catalyst in pem fuel cell. *Electrochimica Acta* 54, 6 (2009), 1826 – 1833.
- [19] BORUP, R., MEYERS, J., PIVOVAR, B., KIM, Y. S., MUKUNDAN, R., GARLAND, N., MYERS, D., WILSON, M., GARZON, F., WOOD, D., ET AL. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical reviews* 107, 10 (2007), 3904–3951.
- [20] BOSE, A., BABBURI, P., KUMAR, R., MYERS, D., MAWDSLEY, J., AND MILHUFF, J. Performance of individual cells in polymer electrolyte membrane fuel cell stack under-load cycling conditions. *Journal of Power Sources* 243, 0 (2013), 964 – 972.
- [21] BRESSEL, M., HILAIRET, M., HISSEL, D., AND OULD BOUAMAMA, B. Dynamical modeling of proton exchange membrane fuel cell and parameters identification. In *6th International Conference Fundamentals and Development of Fuel Cells, FDFC'15*. (Toulouse - France, feb 2015).
- [22] BROWN, D., GEORGOULAS, G., BAE, H., VACHTSEVANOS, G., CHEN, R., HO, Y., TANNENBAUM, G., AND SCHROEDER, J. Particle filter based anomaly detection for aircraft actuator systems. In *Aerospace conference, 2009 IEEE* (2009), pp. 1–13.
- [23] BUTLER, S., O'CONNOR, F., FARREN, D., AND RINGWOOD, J. A feasibility study into prognostics for the main bearing of a wind turbine. In *Control Applications (CCA), 2012 IEEE International Conference on* (2012), pp. 1092–1097.
- [24] BUTLER, S., AND RINGWOOD, J. Particle filters for remaining useful life estimation of abatement equipment used in semiconductor manufacturing. In *Control and Fault-Tolerant Systems (SysTol), 2010 Conference on* (2010), pp. 436–441.
- [25] BYINGTON, C., AND ROEMER, M. Prognostic enhancements to diagnostic systems for improved condition-based maintenance. In *2002 IEEE Aerospace Conference* (2002).
- [26] CAMCI, F., AND CHINNAM, R. B. Health-state estimation and prognostics in machining processes. *IEEE Tr. on Automation Science and Engineering* 7, 3 (2010), 581–597.
- [27] CANNAMO, F. Sensitivity analysis for volcanic source modeling quality assessment and model selection. *Computers and Geosciences* 44, 0 (2012), 52 – 59.
- [28] CEBALLOS, L. Caracterisation des proprietes fluidiques des couches de diffusion des piles a combustible pemfc par une approche numerique de type reseaux de pores et par une analyse d'images issues de la tomographie x.

- [29] CENELEC. European committee for electrotechnical standardization. <http://www.cenelec.eu/index.html>.
- [30] CERDEIRA, P. B. O., AND JOÃO PEDRO, R. K. H. G., AND MALÈRE, P. Particle filter prognostic applied in landing gear retraction.
- [31] CHEN, C., ZHANG, B., VACHTSEVANOS, G., AND ORCHARD, M. Machine condition prediction based on adaptive neuro-fuzzy and high-order particle filtering. *Industrial Electronics, IEEE Transactions on* 58, 9 (Sept 2011), 4353–4364.
- [32] CHEN, G., ZHANG, H., MA, H., AND ZHONG, H. Electrochemical durability of gas diffusion layer under simulated proton exchange membrane fuel cell conditions. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 19 (2009), 8185 – 8192.
- [33] CHEN, X., YU, J., TANG, D., AND WANG, Y. A novel pf-lssvr-based framework for failure prognosis of nonlinear systems with time-varying parameters. *Chinese Journal of Aeronautics* 25, 5 (2012), 715 – 724.
- [34] CHEN, Z. Bayesian filtering : From kalman filters to particle filters, and beyond. *Statistics* 182, 1 (2003), 1–69.
- [35] CHENG, S., AND PECHT, M. A fusion prognostics method for remaining useful life prediction of electronic products. In *IEEE Int. Conf. on Automation Science and Engineering, CASE* (2009), pp. 102–107.
- [36] CHINNAM, R. B., AND BARUAH, P. A neuro-fuzzy approach for estimating mean residual life in condition-based maintenance systems. *International Journal of Materials and Product Technology* 20, 1 (2004), 166–179.
- [37] CHOOKAH, M., NUHI, M., AND MODARRES, M. A probabilistic physics-of-failure model for prognostic health management of structures subject to pitting and corrosion-fatigue. *Reliability Engineering & System Safety* 96, 12 (2011), 1601–1610.
- [38] CLEGHORN, S., MAYFIELD, D., MOORE, D., MOORE, J., RUSCH, G., SHERMAN, T., SISOFO, N., AND BEUSCHER, U. A polymer electrolyte fuel cell life test : 3 years of continuous operation. *Journal of Power Sources* 158, 1 (2006), 446 – 454.
- [39] COLLETTE, F. M., THOMINETTE, F., MENDIL-JAKANI, H., AND GEBEL, G. Structure and transport properties of solution-cast nafion membranes subjected to hygrothermal aging. *Journal of Membrane Science* 435, 0 (2013), 242 – 252.
- [40] COLLIER, A., WANG, H., YUAN, X. Z., ZHANG, J., AND WILKINSON, D. P. Degradation of polymer electrolyte membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* 31, 13 (2006), 1838 – 1854.
- [41] COOPER, K., AND SMITH, M. Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement. *Journal of Power Sources* 160, 2 (2006), 1088 – 1095.
- [42] CUI, H.-J., MIAO, Q., LIANG, W., WANG, Z., AND PECHT, M. Application of unscented particle filter in remaining useful life prediction of lithium-ion batteries. In *Prognostics and System Health Management Conference 2012* (2012).
- [43] DAIGLE, M., AND GOEBEL, K. Model-based prognostics with fixed-lag particle filters. In *Proceedings of the Annual Conference of the Prognostics and Health Management Society* (2009).
- [44] DALAL, M., MA, J., AND HE, D. Lithium-ion battery life prognostic health management system using particle filtering framework. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part O : Journal of Risk and Reliability* 225, 1 (2011), 81–90.
- [45] DARLING, R. M., AND MEYERS, J. P. Kinetic model of platinum dissolution in pemfcs. *Journal of The Electrochemical Society* 150, 11 (2003), A1523–A1527.

- [46] DAUM, F. Nonlinear filters : beyond the kalman filter. *Aerospace and Electronic Systems Magazine, IEEE* 20, 8 (Aug 2005), 57–69.
- [47] DE BRUIJN, F., DAM, V., AND JANSSEN, G. Review : durability and degradation issues of pem fuel cell components. *Fuel Cells* 8, 1 (2008), 3–22.
- [48] DEPARTMENT OF ENERGY, U. S. The department of energy hydrogen and fuel cells program plan, 2011. [http://www.hydrogen.energy.gov/roadmaps\\_vision.html](http://www.hydrogen.energy.gov/roadmaps_vision.html).
- [49] DEPARTMENT OF ENERGY, U. S. The department of energy hydrogen and fuel cells program plan, 2015. <http://energy.gov/eere/fuelcells/comparison-fuel-cell-technologies>.
- [50] DHANUSHKODI, S., TAM, M., KUNDU, S., FOWLER, M., AND PRITZKER, M. Carbon corrosion fingerprint development and de-convolution of performance loss according to degradation mechanism in pem fuel cells. *Journal of Power Sources* 240, 0 (2013), 114 – 121.
- [51] DONG, H., JIN, X., AND WANG, C. Lithium-ion battery state of health monitoring and remaining useful life prediction based on support vector regression-particle filter. *Journal of Power Sources* 271 (2014), 114–123.
- [52] DONG, M., AND HE, D. A segmental hidden semi-markov model (hsmm)-based diagnostics and prognostics framework and methodology. *Mechanical Systems and Signal Processing* 21, 5 (2007), 2248–2266.
- [53] DOUCET, A., DE FREITAS, N., AND GORDON, N. *Sequential Monte Carlo methods in practice*. Springer, 2001.
- [54] DOUCET, A., DE FREITAS, N., GORDON, N., AND SMITH, A. *Sequential Monte Carlo Methods in Practice*. Information Science and Statistics. Springer, 2010.
- [55] DRAGOMIR, O. E., DRAGOMIR, F., GOURIVEAU, R., AND MINCA, E. Medium term load forecasting using anfis predictor. In *18th IEEE Mediterranean Conference on Control & Automation, MED* (2010), pp. 551–556.
- [56] DRAGOMIR, O. E., GOURIVEAU, R., DRAGOMIR, F., MINCA, E., ZERHOUNI, N., ET AL. Review of prognostic problem in condition-based maintenance. In *European Control Conference, ECC* (2009), pp. 1585–1592.
- [57] DURST, J., LAMIBRAC, A., CHARLOT, F., DILLET, J., CASTANHEIRA, L. F., MARANZANA, G., DUBAU, L., MAILLARD, F., CHATENET, M., AND LOTTIN, O. Degradation heterogeneities induced by repetitive start/stop events in proton exchange membrane fuel cell : Inlet vs. outlet and channel vs. land. *Applied Catalysis B : Environmental* 138-139, 0 (2013), 416–426.
- [58] EL-KHAROUF, A., AND POLLET, B. G. Chapter 4 - gas diffusion media and their degradation. In *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, M. M. Mench, E. C. Kumbur, and T. N. Veziroglu, Eds. Academic Press, 2012, pp. 215 – 247.
- [59] EL-KOUJOK, M., GOURIVEAU, R., AND ZERHOUNI, N. Reducing arbitrary choices in model building for prognostics : An approach by applying parsimony principle on an evolving neuro-fuzzy system. *Microelectronics Reliability* 51 (2011), 310–320.
- [60] EN13306. *Maintenance terminology*. European Standard, EN, 2001.
- [61] ENGEL, S. J., GILMARTIN, B. J., BONGORT, K., AND HESS, A. Prognostics, the real issues involved with predicting life remaining. In *IEEE Aerospace Conference* (2000), vol. 6, pp. 457–469.

- [62] FAN, J., YUNG, K.-C., AND PECHT, M. Physics-of-failure-based prognostics and health management for high-power white light-emitting diode lighting. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* 11, 3 (2011), 407–416.
- [63] FAN, J., YUNG, K.-C., AND PECHT, M. Predicting long-term lumen maintenance life of LED light sources using a particle filter-based prognostic approach. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* 42, 5 (2015), 2411–2420.
- [64] FANOMEZANA, A. M. Conception d’un code de calcul d’analyse de sensibilité. diploma thesis, Antananarivo University, 2009.
- [65] FCLAB. Fclab research. <http://www.fclab.fr/>.
- [66] FEARNHEAD, P., AND TAYLOR, B. M. An adaptive sequential monte carlo sampler. *Bayesian Anal.* 8, 2 (06 2013), 411–438.
- [67] FENNIE, C., REISNER, D., BARBETTA, J., AND SINGH, P. Fuzzy logic-based state-of-health determination of pem fuel cells.
- [68] FOUQUET, N., DOULET, C., NOUILLANT, C., DAUPHIN-TANGUY, G., AND OULD-BOUAMAMA, B. Model based pem fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements. *Journal of Power Sources* 159, 2 (2006), 905 – 913.
- [69] FOWLER, M. W., MANN, R. F., AMPHLETT, J. C., PEPPLEY, B. A., AND ROBERGE, P. R. Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* 106, 1 (2002), 274–283.
- [70] FOX, D. Adapting the sample size in particle filters through kld-sampling. *International Journal of Robotics Research* 22 (2003), 2003.
- [71] FRANCO, A. Modelling and analysis of degradation phenomena in pemfc. Woodhead, 2012.
- [72] GAUVAIN, M.-D., GOURIVEAU, R., ZERHOUNI, N., VARNIER, C., PIAT, N., AND HES-SABI, M. Defining and implementing a distributed and reconfigurable information system for prognostics. In *Progn. & System Health Management Conference, Shenzhen* (2011).
- [73] GE, S., AND WANG, C.-Y. In Situ Imaging of Liquid Water and Ice Formation in an Operating PEFC during Cold Start. *Electrochemical and Solid-State Letters* 9, 11 (2006), A499–A503.
- [74] GERTEISEN, D., HEILMANN, T., AND ZIEGLER, C. Modeling the phenomena of dehydration and flooding of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 187, 1 (2009), 165 – 181.
- [75] GHOSH, P., WUSTER, T., DOHLE, H., KIMIAIE, N., MERGEL, J., AND STOLTEN, D. In situ approach for current distribution measurement in fuel cells. *Journal of Power Sources* 154, 1 (2006), 184 – 191.
- [76] GITTLEMAN, C. S., COMS, F. D., AND LAI, Y.-H. Chapter 2 - membrane durability : Physical and chemical degradation. In *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, M. M. Mench, E. C. Kumbur, and T. N. Veziroglu, Eds. Academic Press, 2012, pp. 15 – 88.
- [77] GOEBEL, K., AND BONISSONE, P. Prognostics information fusion for constant load systems. In *7th annual Conference on Fusion* (2005), vol. 2, pp. 1247–1255.
- [78] GOEBEL, K., SAHA, B., SAXENA, A., CELAYA, J., AND CHRISTOPHERSEN, J. Prognostics in battery health management. *Instrumentation Measurement Magazine, IEEE* 11, 4 (2008), 33–40.
- [79] GORJIAN, N., MA, L., MITTINTY, M., YARLAGADDA, P., AND SUN, Y. A review on reliability models with covariates. In *Engineering Asset Lifecycle Management*. Springer, 2010, pp. 385–397.

- [80] GOURIVEAU, R. *Contribution à l'optimisation des processus de prédiction et de classification pour le Prognostics and Health Management*. Habilitation à diriger des recherches, ENSMM, June 2015.
- [81] GOURIVEAU, R., AND MEDJAHER, K. Chapter 2 : Industrial prognostic - an overview. In *Maintenance Modelling and Applications*, C. B. J. Andrews and L. Jackson, Eds., ISBN : 978-82-515-0316-7. Det Norske Veritas (DNV), 2011, pp. 10–30.
- [82] GOURIVEAU, R., AND ZERHOUNI, N. Connexionist-systems-based long term prediction approaches for prognostics. *IEEE Transactions on Reliability* 61, 4 (2012), 909–920.
- [83] GRIGORIU, M. Linear and nonlinear systems with non-gaussian white noise input. *Probabilistic Engineering Mechanics* 10, 3 (1995), 171 – 179.
- [84] GUCIK-DERIGNY, D. *Contribution au pronostic des systèmes à base de modèles : théorie et application*. PhD thesis, Univ. Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2011.
- [85] GUO, L., PENG, Y., LIU, D., AND LUO, Y. Comparison of resampling algorithms for particle filter based remaining useful life estimation. In *IEEE PHM conference 2014* (June 2014), pp. 1–8.
- [86] GUO, Q., CAYETANO, M., TSOU, Y.-M., DE CASTRO, E. S., AND WHITE, R. E. Study of ionic conductivity profiles of the air cathode of a pemfc by ac impedance spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society* 150, 11 (2003), A1440–A1449.
- [87] GYORGY, K., KELEMEN, A., AND DAVID, L. Unscented kalman filters and particle filter methods for nonlinear state estimation. *Procedia Technology* 12, 0 (2014), 65 – 74.
- [88] HAKENJOS, A., AND HEBLING, C. Spatially resolved measurement of {PEM} fuel cells. *Journal of Power Sources* 145, 2 (2005), 307 – 311.
- [89] HANSEN, R. J., HALL, D. L., AND KURTZ, S. K. A new approach to the challenge of machinery prognostics. *J. of engin. for gas turbines and power* 117, 2 (1995), 320–325.
- [90] HAO YE, D., AND GANG ZHAN, Z. A review on the sealing structures of membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 231, 0 (2013), 285 – 292.
- [91] HE, W., LIN, G., AND VAN NGUYEN, T. Diagnostic tool to detect electrode flooding in proton-exchange-membrane fuel cells. *AIChE Journal* 49, 12 (2003), 3221–3228.
- [92] HE, W., WILLIARD, N., OSTERMAN, M., AND PECHT, M. Prognostics of lithium-ion batteries based on dempster–shafer theory and the bayesian monte carlo method. *Journal of Power Sources* 196, 23 (2011), 10314–10321.
- [93] HENG, A., TAN, A. C., MATHEW, J., MONTGOMERY, N., BANJEVIC, D., AND JARDINE, A. K. Intelligent condition-based prediction of machinery reliability. *Mechanical Systems and Signal Processing* 23, 5 (2009), 1600–1614.
- [94] HENG, A., ZHANG, S., TAN, A. C., AND MATHEW, J. Rotating machinery prognostics : State of the art, challenges and opportunities. *Mechanical Systems and Signal Processing* 23, 3 (2009), 724–739.
- [95] HERMANN, A., CHAUDHURI, T., AND SPAGNOL, P. Bipolar plates for PEM fuel cells a review. *International Journal of Hydrogen Energy* 30, 12 (2005), 1297 – 1302.
- [96] HERR, N., NICOD, J.-M., VARNIER, C., JARDIN, L., SORRENTINO, A., GOURIVEAU, R., HISSEL, D., AND PÉRA, M.-C. Decision process to manage useful life of multi-stacks fuel cell systems under service constraint. In *6th International Conference Fundamentals and Development of Fuel Cells, FDFC'15*. (Toulouse - France, feb 2015), p. 8 pages.
- [97] HESS, A., CALVELLO, G., AND FRITH, P. Challenges, issues, and lessons learned chasing the "big p". real predictive prognostics. part 1. In *IEEE Aerospace Conference* (2005).

- [98] HISSEL, D., CANDUSSO, D., AND HAREL, F. Fuzzy-clustering durability diagnosis of polymer electrolyte fuel cells dedicated to transportation applications. *Vehicular Technology, IEEE Transactions on* 56, 5 (2007), 2414–2420.
- [99] HISSEL, D., TURPIN, C., ASTIER, S., BOULON, L., BOUSCAYROL, A., BULTEL, Y., ET AL. A review on existing modeling methodologies for pem fuel cell systems. *Fundamentals and developments of fuel cells conference* (2008).
- [100] HIZIR, F., URAL, S., KUMBUR, E., AND MENCH, M. Characterization of interfacial morphology in polymer electrolyte fuel cells : Micro-porous layer and catalyst layer surfaces. *Journal of Power Sources* 195, 11 (2010), 3463 – 3471.
- [101] HOCHSTEIN, A., AHN, H.-I., LEUNG, Y. T., AND DENESUK, M. Switching vector autoregressive models with higher-order regime dynamics. In *IEEE PHM conference 2014* (June 2014), pp. 1–10.
- [102] HODNIK, N., ZORKO, M., JOZINOVIC, B., BELE, M., DRAZIC, G., HOCEVAR, S., AND GABERSCEK, M. Severe accelerated degradation of PEMFC platinum catalyst : A thin film il-sem study. *Electrochemistry Communications* 30, 0 (2013), 75 – 78.
- [103] HONG, S., ZHOU, Z., AND LV, C. Storage lifetime prognosis of an intermediate frequency (if) amplifier based on physics of failure method. *Chemical Engineering* 33 (2013).
- [104] HOU, Y., YANG, Z., AND WAN, G. An improved dynamic voltage model of PEM fuel cell stack. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 20 (2010), 11154 – 11160.
- [105] HU, C., YOUN, B. D., WANG, P., AND TAEK YOON, J. Ensemble of data-driven prognostic algorithms for robust prediction of remaining useful life. *Reliability Engineering & System Safety* 103 (2012), 120–135.
- [106] HU, Y., BARALDI, P., DI MAIO, F., AND ZIO, E. A particle filtering and kernel smoothing-based approach for new design component prognostics. *Reliability Engineering & System Safety* 134 (2015), 19–31.
- [107] HU, Y., AND LUOB, P. Performance data prognostics based on relevance vector machine and particle filter. *CHEMICAL ENGINEERING* 33 (2013), 349–354.
- [108] HUANG, R., XI, L., LI, X., RICHARD LIU, C., QIU, H., AND LEE, J. Residual life predictions for ball bearings based on self-organizing map and back propagation neural network methods. *Mechanical Systems and Signal Processing* 21, 1 (2007), 193–207.
- [109] HUANYUAN, C., XINDONG, L., CAIQI, S., AND CHENG, Y. Power system dynamic state estimation based on a new particle filter. *Procedia Environmental Sciences* 11 (2011), 655–661.
- [110] INABA, M., KINUMOTO, T., KIRIAKE, M., UMEBAYASHI, R., TASAKA, A., AND OGUMI, Z. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta* 51, 26 (2006), 5746 – 5753.
- [111] ISO13374-2. *Condition monitoring and diagnostics of machines - data processing, communication and presentation - part 2 : data processing*. International Standard, ISO, 2006.
- [112] ISO13381-1. *Condition monitoring and diagnostics of machines prognostics Part1 : General guidelines*. International Standard, ISO, 2004.
- [113] JAO, T.-C., JUNG, G.-B., KUO, S.-C., TZENG, W.-J., AND SU, A. Degradation mechanism study of ptfe/nafion membrane in MEA utilizing an accelerated degradation technique. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 18 (2012), 13623 – 13630.
- [114] JAOUEN, F., AND LINDBERGH, G. Transient techniques for investigating mass-transport limitations in gas diffusion electrodes : I. modeling the pefc cathode. *Journal of The Electrochemical Society* 150, 12 (2003), A1699–A1710.

- [115] JARDINE, A. K., LIN, D., AND BANJEVIC, D. A review on machinery diagnostics and prognostics implementing condition-based maintenance. *Mechanical systems and signal processing* 20, 7 (2006), 1483–1510.
- [116] JAVED, K., GOURIVEAU, R., ZEMOURI, R., ZERHOUNI, N., ET AL. Features selection procedure for prognostics : An approach based on predictability. In *8th IFAC Int. Symp. On Fault Dectection, Supervision and Safety of Technical Processes* (2012), pp. 25–30.
- [117] JAVED, K., GOURIVEAU, R., AND ZERHOUNI, N. Data-driven prognostics of proton exchange membrane fuel cell stack with constraint based summation-wavelet extreme learning machine. In *6th International Conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells, FDFC'15*. (Toulouse - France., feb 2015), pp. 1–8.
- [118] JOUIN, M., GOURIVEAU, R., HISSEL, D., PÉRA, M.-C., AND ZERHOUNI, N. Prognostics and health management of PEMFC : state of the art and remaining challenges. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 35 (2013), 15307 – 15317.
- [119] JOUIN, M., GOURIVEAU, R., HISSEL, D., PÉRA, M.-C., AND ZERHOUNI, N. Prognostics of pem fuel cell in a particle filtering framework. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 1 (2014), 481–494.
- [120] JOUIN, M., GOURIVEAU, R., HISSEL, D., PÉRA, M.-C., AND ZERHOUNI, N. Prognostics of proton exchange membrane fuel cell stack in a particle filtering framework including characterization disturbances and voltage recovery. In *Proceedings of the 2014 IEEE International Conference on Prognostics and Health Management* (2014).
- [121] JOUIN, M., GOURIVEAU, R., HISSEL, D., PÉRA, M.-C., AND ZERHOUNI, N. Joint particle filters prognostics for PEMFC power prediction at constant current solicitation. *IEEE Transaction on Reliability* (2015).
- [122] JUNG, J. H., KIM, S. H., HUR, S. H., JOO, S. H., CHOI, W. M., AND KIM, J. Polymer electrolyte membrane fuel cell performance degradation by coolant leakage and recovery. *Journal of Power Sources* 226, 0 (2013), 320 – 328.
- [123] KACPRZYNSKI, G., SARLASHKAR, A., ROEMER, M., HESS, A., AND HARDMAN, B. Predicting remaining life by fusing the physics of failure modeling with diagnostics. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 56, 3 (2004), 29–35.
- [124] KAMAVARAM, V., VEEDU, V., AND KANNAN, A. Synthesis and characterization of platinum nanoparticles on in situ grown carbon nanotubes based carbon paper for proton exchange membrane fuel cell cathode. *Journal of Power Sources* 188, 1 (2009), 51 – 56.
- [125] KHELIF, R., MALINOWSKI, S., CHEBEL-MORELLO, B., AND ZERHOUNI, N. Unsupervised kernel regression modeling approach for rul prediction. In *Second European Conference of the Prognostics and Health Management Society* (Nantes, 2014).
- [126] KIM, T., KIM, H., HA, J., KIM, K., YOUN, J., JUNG, J., AND YOUN, B. D. A degenerated equivalent circuit model and hybrid prediction for state-of-health (SOH) of PEM fuel cell. In *IEEE PHM conference 2014* (June 2014), pp. 1–7.
- [127] KNOWLES, M., BAGLEE, D., MORRIS, A., AND REN, Q. The state of the art in fuel cell condition monitoring and maintenance. *World Electric Vehicle Journal* 4 (2012).
- [128] KOCHA, S. S. Chapter 3 - electrochemical degradation : Electrocatalyst and support durability. In *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, M. M. Mench, E. C. Kumbur, and T. N. Veziroglu, Eds. Academic Press, 2012, pp. 89 – 214.
- [129] KOTHAMASU, R., HUANG, S. H., AND VERDUIN, W. H. System health monitoring and prognostics-a review of current paradigms and practices. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 28, 9-10 (2006), 1012–1024.

- [130] KRUPA, M. Verification of particle filtering based framework implemented in matlab®.
- [131] KULIKOVSKY, A., SCHARMANN, H., AND WIPPERMANN, K. Dynamics of fuel cell performance degradation. *Electrochemistry communications* 6, 1 (2004), 75–82.
- [132] KUMAR, S., TORRES, M., CHAN, Y., AND PECHT, M. A hybrid prognostics methodology for electronic products. In *IEEE International Joint Conference on Neural Networks, IJCNN* (2008), pp. 3479–3485.
- [133] KUNDU, S., FOWLER, M., SIMON, L., AND GROT, S. Morphological features (defects) in fuel cell membrane electrode assemblies. *Journal of Power Sources* 157, 2 (2006), 650 – 656.
- [134] KUNDU, S., FOWLER, M., SIMON, L. C., AND ABOUATALLAH, R. Reversible and irreversible degradation in fuel cells during open circuit voltage durability testing. *Journal of Power Sources* 182, 1 (2008), 254 – 258.
- [135] KURIA KIMOTHO, J., MEYER, T., AND SEXTRO, W. PEM fuel cell prognostics using particle filter with model parameter adaptation. In *IEEE PHM conference 2014* (June 2014), pp. 1–6.
- [136] KUSOGLU, A., KARLSSON, A. M., SANTARE, M. H., CLEGHORN, S., AND JOHNSON, W. B. Mechanical response of fuel cell membranes subjected to a hygro-thermal cycle. *Journal of Power Sources* 161, 2 (2006), 987 – 996.
- [137] LAI, Y.-H., MITTELSTEADT, C. K., GITTLEMAN, C. S., AND DILLARD, D. A. Viscoelastic stress model and mechanical characterization of perfluorosulfonic acid PFSA polymer electrolyte membranes. ASME.
- [138] LAMBONI, M., IOOSS, B., POPELIN, A.-L., AND GAMBOA, F. Derivative-based global sensitivity measures : General links with sobol indices and numerical tests. *Mathematics and Computers in Simulation* 87, 0 (2013), 45 – 54.
- [139] LARMINIE, J., DICKS, A., AND McDONALD, M. S. *Fuel cell systems explained*, vol. 2. Wiley Chichester, 2003.
- [140] LASIA, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, vol. 32. Springer US, 1999.
- [141] LE SON, K., FOULADIRAD, M., AND BARROS, A. Remaining useful life estimation on the non-homogenous gamma with noise deterioration based on gibbs filtering : A case study. In *IEEE-PHM 2012, Denver, June 2012* (2012), p. 6.
- [142] LE SON, K., FOULADIRAD, M., BARROS, A., LEVRAT, E., AND IUNG, B. Remaining useful life estimation based on stochastic deterioration models : A comparative study. *Reliability Engineering & System Safety* 112 (2013), 165–175.
- [143] LEBOLD, M., AND THURSTON, M. Open standards for condition-based maintenance and prognostic systems. In *5th Annual Maintenance and Reliability Conference* (2001).
- [144] LECHARTIER, E., LAFFLY, E., PÉRA, M.-C., GOURIVEAU, R., HISSEL, D., AND ZERHOUNI, N. Proton exchange membrane fuel cell behavioral model suitable for prognostics. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 26 (jul 2015), 8384–8397.
- [145] LEE, C.-Y., AND LEE, Y.-M. In-situ diagnosis of local fuel cell performance using novel micro sensors. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 5 (2012), 4448 – 4456.
- [146] LEE, J., WU, F., ZHAO, W., GHAFARI, M., LIAO, L., AND SIEGEL, D. Prognostics and health management design for rotary machinery systems – reviews, methodology and applications. *Mechanical Systems and Signal Processing* 42, 1 (2014), 314–334.

- [147] LEGROS, B., THIVEL, P.-X., BULTEL, Y., BOINET, M., AND NOGUEIRA, R. Acoustic emission : Towards a real-time diagnosis technique for proton exchange membrane fuel cell operation. *Journal of Power Sources* 195, 24 (2010), 8124 – 8133.
- [148] LI, C. J., AND LEE, H. Gear fatigue crack prognosis using embedded model, gear dynamic model and fracture mechanics. *Mech. Systems & Signal Process.* 19, 4 (2005), 836–846.
- [149] LI, MING, H. Y.-F., AND NIAN, F.-Z. An improved particle filter algorithm and its performance analysis. *AISS : Advances in Information Sciences and Service Sciences* 4, 23 (2012), 547–555.
- [150] LI, J., LYU, C., WANG, L., ZHANG, L., AND LI, C. Remaining capacity estimation of li-ion batteries based on temperature sample entropy and particle filter. *Journal of Power Sources* 268 (2014), 895–903.
- [151] LI, T. Resampling codes for pf. <https://sites.google.com/site/tianchengli85/matlab-codes/resampling-methods>.
- [152] LI, T., BOLIC, M., AND P., D. Resampling methods for particle filtering. *IEEE Signal Processing Magazine (to appear)*.
- [153] LI, T., CORCHADO, J. M., BAJO, J., SUN, S., AND PAZ, J. F. Do we always need a filter ?
- [154] LI, T., SUN, S., CORCHADO, J., AND SIYAU, M. F. A particle dyeing approach for track continuity for the smc-phd filter. In *Information Fusion (FUSION), 2014 17th International Conference on* (July 2014), pp. 1–8.
- [155] LI, T., SUN, S., AND SATTAR, T. P. Adapting sample size in particle filters through kld-resampling. *Electronics Letters* 49, 12 (2013), 740–742.
- [156] LI, T., SUN, S., SATTAR, T. P., AND CORCHADO, J. M. Fight sample degeneracy and impoverishment in particle filters : A review of intelligent approaches. *Expert Systems With Applications* 41, 8 (2014), 3944–3954.
- [157] LI, X., AND SABIR, I. Review of bipolar plates in PEM fuel cells : Flow-field designs. *International Journal of Hydrogen Energy* 30, 4 (2005), 359 – 371.
- [158] LIM, K. H., OH, H.-S., AND KIM, H. Use of a carbon nanocage as a catalyst support in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochemistry Communications* 11, 6 (2009), 1131 – 1134.
- [159] LIN, R., LI, B., HOU, Y., AND MA, J. Investigation of dynamic driving cycle effect on performance degradation and micro-structure change of PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 5 (2009), 2369–2376.
- [160] LINGALA, N., PERKOWSKI, N., YEONG, H., NAMACHCHIVAYA, N. S., AND RAPTI, Z. Optimal nudging in particle filters. *Probabilistic Engineering Mechanics* 37, 0 (2014), 160 – 169.
- [161] LIU, D., AND CASE, S. Durability study of proton exchange membrane fuel cells under dynamic testing conditions with cyclic current profile. *Journal of Power Sources* 162, 1 (2006), 521 – 531.
- [162] LIU, J., WANG, W., MA, F., YANG, Y., AND YANG, C. A data-model-fusion prognostic framework for dynamic system state forecasting. *Engineering Applications of Artificial Intelligence* 25, 4 (2012), 814 – 823.
- [163] LIU, P. Handout for statistics 416 : Statistical design and analysis of microarray and rna - seq experiments. [http://streaming.stat.iastate.edu/~stat416/LectureNotes/handout\\_LOWESS.pdf](http://streaming.stat.iastate.edu/~stat416/LectureNotes/handout_LOWESS.pdf).

- [164] LIU, X., GUO, H., AND MA, C. Water flooding and two-phase flow in cathode channels of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 156, 2 (2006), 267 – 280.
- [165] LORTON, A., FOULADIRAD, M., AND GRALL, A. A methodology for probabilistic model-based prognosis. *European Journal of Operational Research* 225, 3 (2013), 443–454.
- [166] LUO, J., PATTIPATI, K., QIAO, L., AND CHIGUSA, S. Model-based prognostic techniques applied to a suspension system. *IEEE Tr. on Syst., Man, & Cybern.* 38 (2003), 1156–1168.
- [167] MAHAMAD, A. K., SAON, S., AND HIYAMA, T. Predicting remaining useful life of rotating machinery based artificial neural network. *Computers & Mathematics with Applications* 60, 4 (2010), 1078–1087.
- [168] MANGILI, F. *Development of advanced computational methods for Prognostics and Health Management in energy components and systems*. PhD thesis, Politecnico di Milano, 2013.
- [169] MARCU, A., TOTH, G., KUNDU, S., COLMENARES, L., AND BEHM, R. Ex situ testing method to characterize cathode catalysts degradation under simulated start-up/shut-down conditions – a contribution to polymer electrolyte membrane fuel cell benchmarking. *Journal of Power Sources* 215, 0 (2012), 266 – 273.
- [170] MARTINS, L., GARDOLINSKI, J., VARGAS, J., ORDONEZ, J., AMICO, S., AND FORTE, M. The experimental validation of a simplified pemfc simulation model for design and optimization purposes. *Applied Thermal Engineering* 29, 14 (2009), 3036 – 3048.
- [171] MATHIAS, M. F., MAKHARIA, R., GASTEIGER, H. A., CONLEY, J. J., FULLER, T. J., GITTLEMAN, C. J., KOCHA, S. S., MILLER, D. P., MITTELSTEADT, C. K., XIE, T., ET AL. Two fuel cell cars in every garage? *Interface-Electrochemical Society* 14, 3 (2005), 24–36.
- [172] MEDJAHER, K., TOBON-MEJIA, D. A., AND ZERHOUNI, N. Remaining useful life estimation of critical components with application to bearings. *IEEE Transactions on Reliability* 61, 2 (2012), 292–302.
- [173] MENCH, M., DONG, Q., AND WANG, C. In situ water distribution measurements in a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources* 124, 1 (2003), 90 – 98.
- [174] MIAO, Q., XIE, L., CUI, H., LIANG, W., AND PECHT, M. Remaining useful life prediction of lithium-ion battery with unscented particle filter technique. *Microelectronics Reliability* 53, 6 (2013), 805 – 810.
- [175] MIMOSA-CBM. Condition-based maintenance; MIMOSA est une association à but non lucratif visant à développer et à encourager l’utilisation d’architectures de données ouvertes. <http://www.mimosa.org/>.
- [176] MORANDO, S., JEMEI, S., GOURIVEAU, R., HISSEL, D., AND ZERHOUNI, N. Fuel cells remaining useful lifetime forecasting using echo state network. In *Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC’14)* (oct 2014), pp. IS1–4.
- [177] MOREIRA, J., DEL ANGEL, P., OCAMPO, A., SEBASTIÃO, P., MONTOYA, J., AND CASTELLANOS, R. Synthesis, characterization and application of a pd/vulcan and pd/c catalyst in a pem fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 29, 9 (2004), 915 – 920.
- [178] MORGAN, J. M., AND DATTA, R. Understanding the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells. i. how its structural characteristics affect diffusion and performance. *Journal of Power Sources* 251, 0 (2014), 269 – 278.
- [179] MOSALLAM, A., MEDJAHER, K., ZERHOUNI, N., ET AL. Bayesian approach for remaining useful life prediction. *Chemical Engineering Transactions* 33 (2013), 139–144.

- [180] MOUSA, G., GOLNARAGHI, F., DEVAAL, J., AND YOUNG, A. Detecting proton exchange membrane fuel cell hydrogen leak using electrochemical impedance spectroscopy method. *Journal of Power Sources* 246, 0 (2014), 110 – 116.
- [181] MUSIO, F., TACCHI, F., OMATI, L., STAMPINO, P. G., DOTELLI, G., LIMONTA, S., BRIVIO, D., AND GRASSINI, P. PEMFC system simulation in matlab-simulink environment. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 13 (2011), 8045 – 8052.
- [182] NASA. Jet propulsion laboratory pasadena, thermal imaging for diagnosing fuel cells, 2007. [http://www.techbriefs.com/component/ntb\\_HTML/load/Briefs/Nov01/NP021177.html](http://www.techbriefs.com/component/ntb_HTML/load/Briefs/Nov01/NP021177.html).
- [183] NEMA. American national standard for electric power systems and equipment voltage ratings (60 hz). <http://www.nema.org/Standards/Pages/American-National-Standard-for-Electric-Power-Systems-and-Equipment-Voltage-Ratings.aspx>.
- [184] NETINFORM. Hydrogen / fuel cells, 2015. <http://www.netinform.net/H2/H2Stations/Default.aspx>.
- [185] NIU, G., AND YANG, B.-S. Dempster-shafer regression for multi-step-ahead time-series prediction towards data-driven machinery prognosis. *Mechanical Systems and Signal Processing* 23 (2009), 740–751.
- [186] OH, H.-S., OH, J.-G., HAAM, S., ARUNABHA, K., ROH, B., HWANG, I., AND KIM, H. On-line mass spectrometry study of carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochemistry Communications* 10, 7 (2008), 1048 – 1051.
- [187] OLIVARES, B., CERDA MUNOZ, M., ORCHARD, M., AND SILVA, J. Particle-filtering-based prognosis framework for energy storage devices with a statistical characterization of state-of-health regeneration phenomena. *IEEE Tr. on Measurement* 62, 2 (2013), 364–376.
- [188] ONANENA, R., OUKHELLOU, L., CANDUSSO, D., HAREL, F., HISSEL, D., AND AKNIN, P. Fuel cells static and dynamic characterizations as tools for the estimation of their ageing time. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 2 (2011), 1730 – 1739.
- [189] ORCHARD, M., KACPRZYNSKI, G., GOEBEL, K., SAHA, B., AND VACHTSEVANOS, G. Advances in uncertainty representation and management for particle filtering applied to prognostics. In *Prognostics and Health Management, 2008. PHM 2008. International Conference on* (Oct 2008), pp. 1–6.
- [190] ORCHARD, M., TANG, L., SAHA, B., GOEBEL, K., AND VACHTSEVANOS, G. Risk-sensitive particle-filtering-based prognosis framework for estimation of remaining useful life in energy storage devices. *Studies in Informatics and Control* 19, 3 (2010), 209–218.
- [191] ORCHARD, M., TANG, L., AND VACHTSEVANOS, G. A combined anomaly detection and failure prognosis approach for estimation of remaining useful life in energy storage devices. In *Annual Conference of the Prognostics and Health Management Society* (2011), pp. 1–7.
- [192] ORCHARD, M., TOBAR, F., AND VACHTSEVANOS, G. Outer feedback correction loops in particle filtering-based prognostic algorithms : Statistical performance comparison. *Studies in Informatics and Control* 18, 4 (2009), 295–304.
- [193] ORCHARD, M. E., AND VACHTSEVANOS, G. J. A particle-filtering approach for on-line fault diagnosis and failure prognosis. *Transactions of the Institute of Measurement and Control* (2009).
- [194] PANDY, A., YANG, Z., GUMMALLA, M., ATRAZHEV, V. V., KUZMINYH, N. Y., SULTANOV, V. I., AND BURLATSKY, S. A carbon corrosion model to evaluate the effect of steady state and transient operation of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of The Electrochemical Society* 160, 9 (2013), F972–F979.

- [195] PARK, J., LI, X., TRAN, D., ABDEL-BASET, T., HUSSEY, D., JACOBSON, D., AND ARIF, M. Neutron imaging investigation of liquid water distribution in and the performance of a pem fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 13 (2008), 3373 – 3384.
- [196] PARK, Y.-C., KAKINUMA, K., UCHIDA, M., TRYK, D. A., KAMINO, T., UCHIDA, H., AND WATANABE, M. Investigation of the corrosion of carbon supports in polymer electrolyte fuel cells using simulated start-up/shutdown cycling. *Electrochimica Acta* 91, 0 (2013), 195 – 207.
- [197] PARK, Y.-C., KAKINUMA, K., UCHIDA, M., UCHIDA, H., AND WATANABE, M. Deleterious effects of interim cyclic voltammetry on pt/carbon black catalyst degradation during start-up/shutdown cycling evaluation. *Electrochimica Acta* 123, 0 (2014), 84 – 92.
- [198] PARTHASARATHY, P., AND VIRKAR, A. V. Electrochemical ostwald ripening of pt and ag catalysts supported on carbon. *Journal of Power Sources* 234, 0 (2013), 82 – 90.
- [199] PAUCHET, J., PRAT, M., SCHOTT, P., AND KUTTANIKKAD, S. P. Performance loss of proton exchange membrane fuel cell due to hydrophobicity loss in gas diffusion layer : Analysis by multiscale approach combining pore network and performance modelling. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 2 (2012), 1628 – 1641.
- [200] PECHT, M. *Prognostics & health management of electronics*. Wiley Online Library, 2008.
- [201] PECHT, M., AND GU, J. Physics-of-failure-based prognostics for electronic products. *Transactions of the Institute of Measurement and Control* 31, 3-4 (2009), 309–322.
- [202] PECHT, M., AND JAAI, R. A prognostics and health management roadmap for information and electronics-rich systems. *Microelectronics Reliability* 50, 3 (2010), 317–323.
- [203] PEIGHAMBARDOUST, S., ROWSHANZAMIR, S., AND AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 17 (2010), 9349 – 9384.
- [204] PENG, Y., DONG, M., AND ZUO, M. J. Current status of machine prognostics in condition-based maintenance : a review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 50, 1-4 (2010), 297–313.
- [205] PETRONE, R., ZHENG, Z., HISSEL, D., PÉRA, M., PIANESE, C., SORRENTINO, M., BECHERIF, M., AND YOUSFI-STEINER, N. A review on model-based diagnosis methodologies for pemfcs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 0 (2013), –.
- [206] PEYSSON, F., OULADSINE, M., NOURA, H., LEGER, J.-B., AND ALLEMAND, C. New approach to prognostic systems failures. In *Proc. of the 17th IFAC World Congress* (2007).
- [207] PIJOLAT, C., TOURNIER, G., AND VIRICELLE, J. Detection of co in h2-rich gases with a samarium doped ceria (sdc) sensor for fuel cell applications. *Sensors and Actuators B : Chemical* 141, 1 (2009), 7 – 12.
- [208] PITT, M. K., DOS SANTOS SILVA, R., GIORDANI, P., AND KOHN, R. On some properties of markov chain monte carlo simulation methods based on the particle filter. *Journal of Econometrics* 171, 2 (2012), 134 – 151.
- [209] PLACCA, L., AND KOUTA, R. Fault tree analysis for PEM fuel cell degradation process modelling. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 19 (2011), 12393 – 12405.
- [210] PRASANNA, M., CHO, E., LIM, T.-H., AND OH, I.-H. Effects of MEA fabrication method on durability of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta* 53, 16 (2008), 5434 – 5441.
- [211] PROVAN, G. An open systems architecture for prognostic inference during condition-based monitoring. In *2003 IEEE Aerospace Conference* (2003), vol. 7, pp. 3157–3164.

- [212] QIU, J., SET, B. B., YU, L. S., AND ZHANG, C. Damage mechanics approach for bearing lifetime prognostics. *Mechanical Systems and Signal Processing* 16, 5 (2002), 817–829.
- [213] RADEV, I., KOUTZAROV, K., LEFTEROVA, E., AND TSOTRIDIS, G. Influence of failure modes on PEFC stack and single cell performance and durability. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 17 (2013), 7133 – 7139.
- [214] RAMASSO, E., AND GOURIVEAU, R. Prognostics in switching systems : Evidential markovian classification of real-time neuro-fuzzy predictions. In *IEEE 2010 Conference Prognostics and Health Management* (2010).
- [215] RAMASSO, E., AND GOURIVEAU, R. Remaining useful life estimation by classification of predictions based on a neuro-fuzzy system and theory of belief functions. *IEEE Transactions on Reliability* 63, 2 (2014), 555–566.
- [216] RAO, R. M., AND RENGASWAMY, R. A distributed dynamic model for chronoamperometry, chronopotentiometry and gas starvation studies in PEM fuel cell cathode. *Chemical Engineering Science* 61, 22 (2006), 7393 – 7409.
- [217] REDDY, C. G., DUTTA, P. K., AND AKBAR, S. A. Detection of {CO} in a reducing, hydrous environment using cubr as electrolyte. *Sensors and Actuators B : Chemical* 92, 3 (2003), 351 – 355.
- [218] RESEARCH, F. Ieee phm data challenge 2014, 2014. <http://eng.fclab.fr/ieee-phm-2014-data-challenge/>.
- [219] ROBIN, C., GERARD, M., FRANCO, A. A., AND SCHOTT, P. Multi-scale coupling between two dynamical models for PEMFC aging prediction. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 11 (2013), 4675 – 4688.
- [220] SAHA, B., AND GOEBEL, K. Uncertainty management for diagnostics and prognostics of batteries using bayesian techniques. In *Aerospace Conference, 2008 IEEE* (March 2008), pp. 1–8.
- [221] SAHA, B., AND GOEBEL, K. Modeling li-ion battery capacity depletion in a particle filtering framework. In *Proceedings of the annual conference of the prognostics and health management society* (2009), pp. 1–10.
- [222] SAHA, B., AND GOEBEL, K. Model adaptation for prognostics in a particle filtering framework. *International Journal of Prognostics and Health Management Volume 2 (color)* (2011), 61.
- [223] SAHA, B., GOEBEL, K., AND CHRISTOPHERSEN, J. Comparison of prognostic algorithms for estimating remaining useful life of batteries. *Transactions of the Institute of Measurement and Control* 31, 3-4 (2009), 293–308.
- [224] SAHA, B., GOEBEL, K., POLL, S., AND CHRISTOPHERSEN, J. An integrated approach to battery health monitoring using bayesian regression and state estimation. In *Autotestcon, 2007 IEEE* (Sept 2007), pp. 646–653.
- [225] SAHA, B., KOSHIMOTO, E., QUACH, C. C., HOGGE, E. F., STROM, T. H., HILL, B. L., VAZQUEZ, S. L., AND GOEBEL, K. Battery health management system for electric uavs. In *Aerospace Conference, 2011 IEEE* (2011), IEEE, pp. 1–9.
- [226] SAHA, B., QUACH, C. C., AND GOEBEL, K. Optimizing battery life for electric uavs using a bayesian framework. In *Aerospace Conference, 2012 IEEE* (2012), IEEE, pp. 1–7.
- [227] SAHRAOUI, M., BICHIOUI, Y., AND HALOUANI, K. Three-dimensional modeling of water transport in PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 20 (2013), 8524 – 8531.

- [228] SANKARARAMAN, S. Significance, interpretation, and quantification of uncertainty in prognostics and remaining useful life prediction. *Mechanical Systems and Signal Processing* 52–53, 0 (2015), 228–247.
- [229] SANKIR, M., KIM, Y. S., PIVOVAR, B. S., AND MCGRATH, J. E. Proton exchange membrane for DMFC and h<sub>2</sub>/air fuel cells : Synthesis and characterization of partially fluorinated disulfonated poly(arylene ether benzonitrile) copolymers. *Journal of Membrane Science* 299, 1&A52 (2007), 8.
- [230] SATIJA, R., JACOBSON, D., ARIF, M., AND WERNER, S. In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating pem fuel cells. *Journal of Power Sources* 129, 2 (2004), 238 – 245.
- [231] SAXENA, A., CELAYA, J., BALABAN, E., GOEBEL, K., SAHA, B., SAHA, S., AND SCHWABACHER, M. Metrics for evaluating performance of prognostic techniques. In *IEEE International Conference on Prognostics and Health Management* (2008), pp. 1–17.
- [232] SAXENA, A., CELAYA, J., SAHA, B., SAHA, S., AND GOEBEL, K. On applying the prognostic performance metrics. In *Annual Conf. of the PHM Society* (2009).
- [233] SAXENA, A., CELAYA, J., SAHA, B., SAHA, S., AND GOEBEL, K. Metrics for offline evaluation of prognostic performance. *Int. Jour. of PHM* 1, 1 (2010), 1–20.
- [234] SAXENA, A., CELAYA, J. R., ROYCHOUDHURY, I., SAHA, S., SAHA, B., AND GOEBEL, K. Designing data-driven battery prognostic approaches for variable loading profiles : Some lessons learned. In *Eur. Conf. of Progn. and Health Management Society* (2012).
- [235] SCHMITTINGER, W., AND VAHIDI, A. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 180, 1 (2008), 1 – 14.
- [236] SERIR, L., RAMASSO, E., NECTOUX, P., AND ZERHOUNI, N. E2gkpro : An evidential evolving multi-modeling approach for system behavior prediction with applications. *Mechanical Systems and Signal Processing* 37 (2013), 213–218.
- [237] SHAH, A., RALPH, T., AND WALSH, F. Modeling and simulation of the degradation of perfluorinated ion-exchange membranes in pem fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society* 156, 4 (2009), B465–B484.
- [238] SHARAF, O. Z., AND ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology : Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014), 810 – 853.
- [239] SI, X.-S., WANG, W., HU, C.-H., AND ZHOU, D.-H. Remaining useful life estimation—a review on the statistical data driven approaches. *European Journal of Operational Research* 213, 1 (2011), 1–14.
- [240] SIKORSKA, J., HODKIEWICZ, M., AND MA, L. Prognostic modelling options for remaining useful life estimation by industry. *Mechanical Systems and Signal Processing* 25, 5 (2011), 1803–1836.
- [241] SIKORSKA, J., HODKIEWICZ, M., AND MA, L. Prognostic modelling options for remaining useful life estimation by industry. *Mechanical Systems and Signal Processing* 25, 5 (2011), 1803–1836.
- [242] SILVA, R., GOURIVEAU, R., JEMEI, S., HISSEL, D., BOULON, L., AGBOSSOU, K., AND STEINER, N. Y. Proton exchange membrane fuel cell degradation prediction based on adaptive neuro-fuzzy inference systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 21 (2014), 11128 – 11144.
- [243] SOBOL, I., TARANTOLA, S., GATELLI, D., KUCHERENKO, S., AND MAUNTZ, W. Estimating the approximation error when fixing unessential factors in global sensitivity analysis. *Reliability Engineering and System Safety* 92, 7 (2007), 957 – 960.

- [244] SOLASI, R., ZOU, Y., HUANG, X., AND REIFSNIDER, K. A time and hydration dependent viscoplastic model for polyelectrolyte membranes in fuel cells. *Mechanics of Time-Dependent Materials* 12, 1 (2008), 15–30.
- [245] SOLASI, R., ZOU, Y., HUANG, X., REIFSNIDER, K., AND CONDIT, D. On mechanical behavior and in-plane modeling of constrained PEM fuel cell membranes subjected to hydration and temperature cycles. *Journal of Power Sources* 167, 2 (2007), 366 – 377.
- [246] SOTO, A. Self adaptive particle filter. In *IJCAI* (2005), pp. 1398–1406.
- [247] STAFFELL, I., AND GREEN, R. The cost of domestic fuel cell micro-chp systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 2 (2013), 1088 – 1102.
- [248] STANO, P. M., LENDEK, Z., AND BABUSKA, R. Saturated particle filter : Almost sure convergence and improved resampling. *Automatica* 49, 1 (2013), 147 – 159.
- [249] STUMPER, J., LOHR, M., AND HAMADA, S. Diagnostic tools for liquid water in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 143, 1 (2005), 150 – 157.
- [250] SU, A., FERNG, Y., CHEN, W., CHENG, C., WENG, F., AND LEE, C. Investigating the transport characteristics and cell performance for a micro PEMFC through the micro sensors and CFD simulations. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 15 (2012), 11321 – 11333.
- [251] SWAMY, T., KUMBUR, E., AND MENCH, M. Characterization of interfacial structure in pefcs : water storage and contact resistance model. *Journal of The Electrochemical Society* 157, 1 (2010), B77–B85.
- [252] TANG, L., DECASTRO, J., KACPRZYNSKI, G., GOEBEL, K., AND VACHTSEVANOS, G. Filtering and prediction techniques for model-based prognosis and uncertainty management. In *Prognostics and Health Management Conference, 2010. PHM '10.* (Jan 2010), pp. 1–10.
- [253] TANG, L., ORCHARD, M., GOEBEL, K., AND VACHTSEVANOS, G. Novel metrics and methodologies for the verification and validation of prognostic algorithms. In *Aerospace Conference, 2011 IEEE* (March 2011), pp. 1–8.
- [254] TANG, Y., SANTARE, M. H., KARLSSON, A. M., CLEGHORN, S., AND JOHNSON, W. B. Stresses in proton exchange membranes due to hygro-thermal loading. *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 3, 2 (2006), 119–124.
- [255] TAWFIK, H., HUNG, Y., AND MAHAJAN, D. Chapter 5 - bipolar plate durability and challenges. In *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, M. M. Mench, E. C. Kumbur, and T. N. Veziroglu, Eds. Academic Press, 2012, pp. 249 – 291.
- [256] THOMPSON, M. L., AND KRAMER, M. A. Modeling chemical processes using prior knowledge and neural networks. *AIChE Journal* 40, 8 (1994), 1328–1340.
- [257] THRUN, S., BURGARD, W., AND FOX, D. *Probabilistic robotics*. 2005.
- [258] THRUN, S., J. L., AND VERMA, V. Risk sensitive particle filters. In *Advances in Neural Information Processing Systems 14* (2002), MIT Press.
- [259] TIAN, Y., LU, C., WANG, Z., AND TAO, L. Artificial fish swarm algorithm-based particle filter for li-ion battery life prediction. *Mathematical Problems in Engineering* (2014).
- [260] TOBON-MEJIA, D., MEDJAHER, K., AND ZERHOUNI, N. Cnc machine tool’s wear diagnostic and prognostic by using dynamic bayesian networks. *Mechanical Systems and Signal Processing* 28 (2012), 167–182.
- [261] TOBON-MEJIA, D. A., MEDJAHER, K., ZERHOUNI, N., AND TRIPOT, G. A data-driven failure prognostics method based on mixture of gaussians hidden markov models. *IEEE Transactions on Reliability* 61, 2 (2012), 491–503.

- [262] TSUSHIMA, S., TERANISHI, K., AND HIRAI, S. Magnetic resonance imaging of the water distribution within a polymer electrolyte membrane in fuel cells. *Electrochemical and Solid-State Letters* 7, 9 (2004), A269–A272.
- [263] TUBER, K., POCZA, D., AND HEBLING, C. Visualization of water buildup in the cathode of a transparent pem fuel cell. *Journal of Power Sources* 124, 2 (2003), 403 – 414.
- [264] UCKUN, S., GOEBEL, K., AND LUCAS, P. Standardizing research methods for prognostics. In *PHM Int. Conf. on* (2008), pp. 1–10.
- [265] UNGARALA, S. A direct sampling particle filter from approximate conditional density function supported on constrained state space. *Computers and Chemical Engineering* 35, 6 (2011), 1110 – 1118.
- [266] VACHTSEVANOS, G., LEWIS, F.-L., ROEMER, M., AND HESS, A. *Intelligent Fault Diagnosis and Prognosis for Engineering Systems*. New Jersey, Hoboken : Wiley & Sons, 2006.
- [267] VAN DER MERWE, R., DOUCET, A., DE FREITAS, N., AND WAN, E. The unscented particle filter. In *NIPS* (2000), pp. 584–590.
- [268] VAN NOORTWIJK, J. A survey of the application of gamma processes in maintenance. *Reliability Engineering & System Safety* 94, 1 (2009), 2–21.
- [269] VARNIER, C. *De l'ordonnancement des activités de maintenance au challenge de la décision post-prognostic*. Habilitation à diriger des recherches, ENSMM, June 2013.
- [270] VIANNA, W. O. L., DE MEDEIROS, I. P., AFLALO, B. S., RODRIGUES, L. R., AND MALERE, J. P. P. Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) impedance estimation using regression analysis. In *IEEE PHM conference 2014* (June 2014), pp. 1–8.
- [271] WAGNER, N., BAUDER, A., AND FRIEDRICH, K. Diagnostics of pem fuel cells, 2011. [http://iet.jrc.ec.europa.eu/fuel-cells/sites/fuel-cells/files/files/documents/events/diagnostics\\_of\\_pem\\_fuel\\_cells\\_-\\_n.wagner.pdf](http://iet.jrc.ec.europa.eu/fuel-cells/sites/fuel-cells/files/files/documents/events/diagnostics_of_pem_fuel_cells_-_n.wagner.pdf).
- [272] WAGNER, N., AND SCHULZE, M. Change of electrochemical impedance spectra during co poisoning of the pt and pt - ru anodes in a membrane fuel cell pefc. *Electrochimica Acta* 48 (2003), 3899 – 3907.
- [273] WANG, M., GUO, H., AND MA, C. Temperature distribution on the MEA surface of a PEMFC with serpentine channel flow bed. *Journal of Power Sources* 157, 1 (2006), 181 – 187.
- [274] WANG, P., AND GAO, R. X. Particle filtering-based system degradation prediction applied to jet engines. In *Annual conference of the prognostics and health management society 2014* (2014).
- [275] WANG, P., AND VACHTSEVANOS, G. Fault prognostic using dynamic wavelet neural networks. *Artif. Intell. for Engineer. Design Analysis & Manuf.* 15, 04 (2001), 349–365.
- [276] WANG, T. *Trajectory similarity based prediction for remaining useful life estimation*. PhD thesis, University of Cincinnati, 2010.
- [277] WANG, W. Q., GOLNARAGHI, M. F., AND ISMAIL, F. Prognosis of machine health condition using neuro-fuzzy systems. *Mechanical Systems and Signal Processing* 18, 4 (2004), 813–831.
- [278] WASTERLAIN, S., CANDUSSO, D., HAREL, F., HISSEL, D., AND OIS, X. F. Development of new test instruments and protocols for the diagnostic of fuel cell stacks. *Journal of Power Sources* 196, 12 (2011), 5325 – 5333.
- [279] WEE, J.-H. Applications of proton exchange membrane fuel cell systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11, 8 (2007), 1720 – 1738.

- [280] WITKOWSKA, A., PRINCIPI, E., CICCIO, A. D., DSOKE, S., MARASSI, R., OLIVI, L., CENTAZZO, M., AND ALBERTINI, V. R. Temperature and potential-dependent structural changes in a pt cathode electrocatalyst viewed by in situ XAFS. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354, 35–39 (2008), 4227 – 4232.
- [281] WU, B., ZHAO, M., SHI, W., LIU, W., LIU, J., XING, D., YAO, Y., HOU, Z., MING, P., GU, J., AND ZOU, Z. The degradation study of nafion/ptfe composite membrane in PEM fuel cell under accelerated stress tests. *International Journal of Hydrogen Energy*, 0 (2014), –.
- [282] WU, J., YUAN, X.-Z., MARTIN, J. J., WANG, H., YANG, D., QIAO, J., AND MA, J. Proton exchange membrane fuel cell degradation under close to open-circuit conditions : Part i : In situ diagnosis. *Journal of Power Sources* 195, 4 (2010), 1171 – 1176.
- [283] WU, J., YUAN, X. Z., MARTIN, J. J., WANG, H., ZHANG, J., SHEN, J., WU, S., AND MERIDA, W. A review of pem fuel cell durability : degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources* 184, 1 (2008), 104–119.
- [284] WU, J., YUAN, X. Z., WANG, H., BLANCO, M., MARTIN, J. J., AND ZHANG, J. Diagnostic tools in PEM fuel cell research : Part i electrochemical techniques. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 6 (2008), 1735 – 1746.
- [285] WU, J., YUAN, X. Z., WANG, H., BLANCO, M., MARTIN, J. J., AND ZHANG, J. Diagnostic tools in PEM fuel cell research : Part ii : Physical/chemical methods. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 6 (2008), 1747 – 1757.
- [286] WU, W., HU, J., AND ZHANG, J. Prognostics of machine health condition using an improved arima-based prediction method. In *2nd IEEE Conference on Industrial Electronics and Applications, ICIEA* (2007), pp. 1062–1067.
- [287] XINFENG, Z., YONG, S., TONG, Z., AND ZHEN, W. Statistic analysis on voltage degradation of pemfc under road environment. In *Proceedings of the International Conference on Future Electrical Power and Energy System* (2012).
- [288] XING, Y., MA, E. W., TSUI, K.-L., AND PECHT, M. An ensemble model for predicting the remaining useful performance of lithium-ion batteries. *Microelectronics Reliability* 53, 6 (2013), 811 – 820.
- [289] XING, Y., WILLIARD, N., TSUI, K.-L., AND PECHT, M. A comparative review of prognostics-based reliability methods for lithium batteries. In *Prognostics and System Health Management Conference (PHM-Shenzhen), 2011* (2011), IEEE, pp. 1–6.
- [290] XU, H., AND HOU, X. Synergistic effect of modified pt/c electrocatalysts on the performance of PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 17 (2007), 4397 – 4401.
- [291] YAN, H.-C., PANG, C. K., AND ZHOU, J.-H. Precognitive maintenance and probabilistic assessment of tool wear using particle filters. In *Industrial Electronics Society, IECON 2013 - 39th Annual Conference of the IEEE* (2013), pp. 7382–7387.
- [292] YAN, L., GRAY, T., PATANKAR, K., CASE, S., ELLIS, M., MOORE, R., DILLARD, D., LAI, Y.-H., LI, Y., AND GITTLEMAN, C. The nonlinear viscoelastic properties of pfsa membranes in water-immersed and humid air conditions. In *Experimental Mechanics on Emerging Energy Systems and Materials, Volume 5*, Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series. Springer New York, 2011, pp. 163–174.
- [293] YANG, W., YUAN, S., QIU, L., ZHANG, H., AND LING, B. A particle filter and lamb wave based on-line prognosis method of crack propagation in aluminum plates.

- [294] YANG, X.-G., BURKE, N., WANG, C.-Y., TAJIRI, K., AND SHINOHARA, K. Simultaneous measurements of species and current distributions in a pefc under low-humidity operation. *Journal of The Electrochemical Society* 152, 4 (2005), A759–A766.
- [295] YOUSFI-STEINER, N., HISSEL, D., MOÇOTÉGUY, P., AND CANDUSSO, D. Diagnosis of polymer electrolyte fuel cells failure modes (flooding and drying out) by neural networks modeling. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 4 (2011), 3067 – 3075.
- [296] YOUSFI-STEINER, N., MOÇOTÉGUY, P., CANDUSSO, D., HISSEL, D., HERNANDEZ, A., AND ASLANIDES, A. A review on PEM voltage degradation associated with water management : Impacts, influent factors and characterization. *Journal of Power Sources* 183, 1 (2008), 260 – 274.
- [297] YU, J., MATSUURA, T., YOSHIKAWA, Y., NAZRUL ISLAM, M., AND HORI, M. Lifetime behavior of a pem fuel cell with low humidification of feed stream. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005), 373–378.
- [298] YU, S., LI, X., LI, J., LIU, S., LU, W., SHAO, Z., AND YI, B. Study on hydrophobicity degradation of gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells. *Energy Conversion and Management* 76, 0 (2013), 301 – 306.
- [299] YU, T. H., LIU, W.-G., SHA, Y., MERINOV, B. V., SHIRVANIAN, P., AND III, W. A. G. The effect of different environments on nafion degradation : Quantum mechanics study. *Journal of Membrane Science* 437, 0 (2013), 276 – 285.
- [300] ZHANG, B., SCONYERS, C., PATRICK, R., AND VACHTSEVANOS, G. A multi-fault modeling approach for fault diagnosis and failure prognosis of engineering systems. In *Annual conference of the prognostics and health management society, San Diego, CA* (2009).
- [301] ZHANG, J., AND LEE, J. A review on prognostics and health monitoring of li-ion battery. *Journal of Power Sources* 196, 15 (2011), 6007 – 6014.
- [302] ZHANG, X., AND PISU, P. An unscented kalman filter based approach for the health-monitoring and prognostics of a polymer electrolyte membrane fuel cell. In *Proceedings of the annual conference of the prognostics and health management society* (2012).
- [303] ZHANG, X., AND PISU, P. Prognostic-oriented fuel cell catalyst aging modeling and its application to health-monitoring and prognostics of a pem fuel cell. *International Journal of Prognostics and Health Management* 5 (2014).
- [304] ZHANG, X., RUI, Y., TONG, Z., SICHUAN, X., YONG, S., AND HUAISHENG, N. The characteristics of voltage degradation of a proton exchange membrane fuel cell under a road operating environment. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 17 (2014), 9420 – 9429.
- [305] ZHENG, Z., PETRONE, R., PÉRA, M., HISSEL, D., BECHERIF, M., PIANESE, C., STEINER, N. Y., AND SORRENTINO, M. A review on non-model based diagnosis methodologies for {PEM} fuel cell stacks and systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 21 (2013), 8914 – 8926.
- [306] ZHONG, Z.-D., ZHU, X.-J., CAO, G.-Y., AND SHI, J.-H. A hybrid multi-variable experimental model for a PEMFC. *Journal of Power Sources* 164, 2 (2007), 746 – 751.
- [307] ZHOU, Z.-M., SHAO, Z.-G., QIN, X.-P., CHEN, X.-G., WEI, Z.-D., AND YI, B.-L. Durability study of pt–pd/c as pemfc cathode catalyst. *international journal of hydrogen energy* 35, 4 (2010), 1719–1726.
- [308] ZIO, E. Prognostics and health management of industrial equipment. *Diagnostics and Prognostics of Engineering Systems : Methods and Techniques* (2012), 333–356.

- 
- [309] ZIO, E., AND DI MAIO, F. A data-driven approach for predicting failure scenarios in nuclear systems. *Annals of Nuclear Energy* 37 (2010), 482–491.
  - [310] ZIO, E., AND DI MAIO, F. A data-driven fuzzy approach for predicting the remaining useful life in dynamic failure scenarios of a nuclear system. *Reliability Engineering & System Safety* 95, 1 (2010), 49–57.
  - [311] ZIO, E., AND PELONI, G. Particle filtering prognostic estimation of the remaining useful life of nonlinear components. *Reliability Eng. & System Safety* 96, 3 (2011), 403–409.

# ANNEXES



## Annexe A

# Dégradation des GDL - Détails des phénomènes

La dégradation des GDL peut être détectée par les changements de ses caractéristiques et de ses propriétés, et donc dans ses performances dans la pile. A cause de la grande difficulté qu'il existe pour séparer la dégradation des GDL de celle de l'AME, les études sur ce sujet-là sont souvent *ex-situ*. On voit apparaître deux changements importants lors de la dégradation [59] :

1. une modification du comportement vis à vis de l'eau due à la perte d'agents hydrophobes et aux changements dans la surface de carbone,
2. des changements dans la structure de la GDL à cause de la corrosion du carbone et de la tension mécanique.

## 1 Dégradation électrochimique

Les catalyseurs supportés par du carbone sont très susceptibles à l'agglomération et/ou la dissolution des nanoparticules. Les GDLs, constituées de carbone sont donc sensibles à ce phénomène. La corrosion entraîne une perte de performance à cause de la modification de la morphologie des pores et les caractéristiques de la surface. [59] reporte une diminution de la rigidité des GDL et une augmentation de la tension sous la pression de serrage de la PEMFC à cause de la dégradation électrochimique.

## 2 Dégradation mécanique

La forte compression résulte en une déformation de la GDL et un changement d'épaisseur dus à la cassure et au déplacement des fibres sous cette forte pression. Les variations d'épaisseur des GDL sont irréversibles et provoquent des changements dans les résistances électrique et thermique, associés à une perte de porosité. Les GDL sont soumises à des distributions de pression irrégulières à cause de l'intrusion de la GDL dans les canaux d'écoulement sur les plaques bipolaires elle-même due à la pression inégale imposée par

les vis de serrage sur les bords de la cellule. Des dégradations sont aussi attribuées aux transports d'eau à travers les GDL et aux températures très froides lors de certains démarrages.

### 3 Dégradation des transports dans les GDL

La manière dont les GDL interagissent avec l'eau change au cours de la durée de vie. Des changements semblent se produire au niveau micro-structurel mais peuvent se percevoir au niveau macroscopique. Un passage graduel d'hydrophobe à hydrophile se produit. La faible température à laquelle opèrent les PEMFC implique que l'eau produite est formée sous forme liquide et se stocke dans les pores de la couche catalytique. Elle doit être évacuée pour maintenir un chemin dégagé pour que les gaz atteignent les sites actifs des catalyseurs. Par conséquent, les phases liquides et gazeuses entrent souvent en compétition pour occuper les mêmes pores des couches catalytiques et du support de diffusion du gaz. Il est intéressant de noter que la teneur en eau est à la fois due aux conditions opératoires, à l'emplacement dans la couche catalytique et au taux de génération d'eau [20]. Au fur et à mesure que l'hydrophobicité des GDLs décroît le transport de masse diminue également. Des tests de vieillissement reportés par [20] montrent que l'hydrophobicité décroît dans le temps mais augmente avec la température, et que l'ajout de molécules de  $O_2$  tend à la réduire. Tandis que d'autres corrélient les changements de performance avec la décomposition du liant du PTFE dans le matériau poreux.

Le passage du caractère hydrophobe à hydrophile est dû à un changement de l'angle de contact entre l'eau (phase liquide) et la GDL (phase solide). L'angle est mesuré dans le fluide. Ce fluide est dit mouillant si cet angle est inférieur à  $90^\circ$ , non mouillant si il est supérieur à  $90^\circ$  et neutre si égale à  $90^\circ$ . En fonction de cet angle le milieu est dit hydrophile ( $<90^\circ$ ) ou hydrophobe ( $>90^\circ$ ) [29].

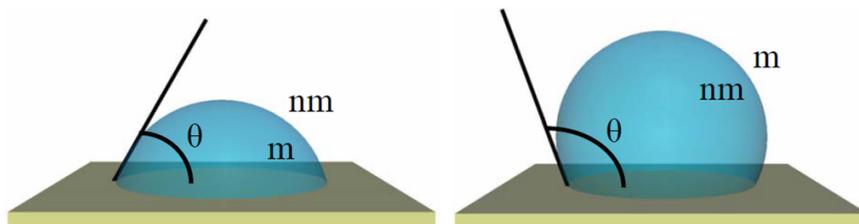


FIGURE 71 – Angle de contact dans les cas hydrophile et hydrophobe tiré de [29]

Ce changement dans le caractère hydrophobe a été étudié dans [298]. Le but du papier est d'étudier l'influence de l'environnement d'eau et de gaz sur la dégradation des propriétés hydrophobes des GDL. Le test est réalisé en deux parties : une immersion de 1200 h des GDLs dans un liquide acide proche de l'environnement des PEMFC, puis un test de performance une fois les GDL remis dans une cellule. Après l'immersion, les auteurs constatent une diminution de l'angle de contact sur les surfaces de la MPL et de

la GDB, indiquant donc une perte d'hydrophobicité. Une mesure de la perméabilité de l'eau montre qu'elle est 4 fois supérieure à celle mesurée avant immersion.

Une analyse par SEM met en lumière l'apparition de larges trous sur la surface de la MPL, surface devenue irrégulière. Cela peut augmenter la résistance de contact avec la couche catalytique et affecter l'hydrophobicité. De plus, un détachement du PTFE des fibres de carbone est observé sur le revêtement. Une rupture irréversible du revêtement de PTFE de la surface de la GDB aurait un effet important sur les caractéristiques de la surface. Lorsque le revêtement de PTFE se sépare des fibres de carbone, la fonction liante des fibres décroît et cela crée des surfaces hydrophiles sur la GDB.

Des changements sont également observés dans la section transversale. Un certain nombre de lacunes sont apparues au centre de la GDL immergée et sa structure physique est devenue plus lâche. Cela altère donc la proportion stable de parties hydrophiles et hydrophobes et influence le transport lisse d'eau et de gaz. En effet, de larges intervalles dans la structure interne de la GDL pourrait diminuer la résistance du flux à l'eau liquide dans les régions hydrophobes à cause de la plus faible force résistante de pores larges, ce qui affecterait l'efficacité de la diffusion du gaz des canaux jusqu'à la couche catalytique. Lors de ces changements irréversibles et marqués de la structure interne, certaines parties de la GDL peuvent se retrouver remplies d'eau et noyées.

## 4 Hiérarchisation des dégradations dans les GDLs

Il semble cependant que l'impact du changement d'hydrophobicité ne soit pas le facteur dominant dans la perte de performance. En effet, dans [33] les auteurs conduisent des tests sur des GDLs en les faisant vieillir ex-situ à différents courants de corrosion pendant 96 h puis les tests dans une cellule. Les résultats montrent que à angle de contact égale, les GDLs 2 et 3 montrent des pertes de puissances différentes (Figure 72). Les auteurs en concluent que dans leur cas la perte d'hydrophobicité n'est pas la cause principale de la perte de performance due aux GDLs. On peut se demander si cette constatation est généralisable. Cela permettrait d'affirmer que la corrosion du carbone est un facteur de plus grande importance dans la dégradation que le changement des propriétés hydrophobes.

Une autre constatation peut être mise en avant grâce à cet article. Les caractéristiques de la GDL 1 après vieillissement lui permettent encore d'offrir une performance égale à la GDL neuve. On peut alors en déduire qu'il existe des seuils minimum à partir desquels la GDL ne permet plus d'offrir des performances maximales. Si on se réfère aux données présentées dans ce papier, on doit avoir :

- une augmentation de la résistivité plane  $> 15\%$ ,
- une augmentation de la perméabilité  $> 51\%$ ,
- et une baisse de l'angle de contact  $> 11\%$

pour observer une chute de performance. Il serait intéressant d'avoir les données de d'autres expérimentations pour confirmer ou infirmer l'existence de tels seuils de dégradation sur les propriétés des GDLs.

Enfin, d'après les courbes de polarisation présentées, il semblerait que l'influence de la

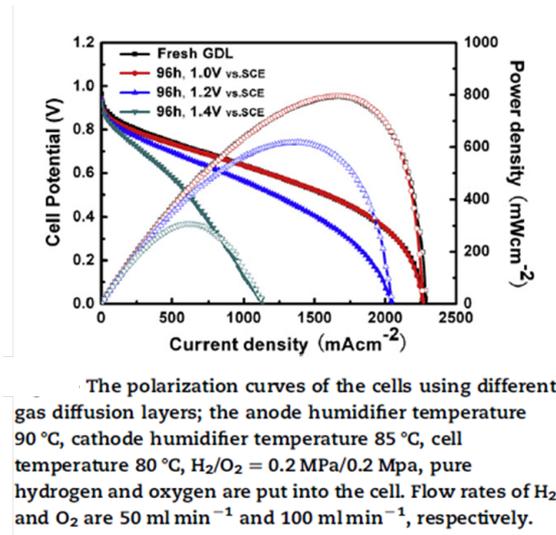


Table 1 – Physical characteristics of the various gas diffusion layers.					
GDL type	Oxidized potential (V vs. SCE)	Oxidized time (h)	In-plane resistivity (mΩ cm)	Through-plane permeability ( $\times 10^{-3}$ m <sup>2</sup> )	Contact angle (°)
Fresh GDL	0	0	6.44	2.72	146.5
GDL1	1.0	96	7.41	4.12	130.5
GDL2	1.2	96	8.73	31.1	129.5
GDL3	1.4	96	48.4	22.4	129.5

FIGURE 72 – Caractéristiques et mesures de performances des GDLs après corrosion [33]

dégradation des GDLs ait un impact visible essentiellement en présence de fortes densités de courant.

## 5 Modélisation de la dégradation

Les modèles existants concernant les GDLs sont surtout des modèles de comportement sur la diffusion du gaz et les transports de matière dans la pile. En effet, le rôle des GDL dans le transport d'eau est crucial pour la gestion de celle-ci. En revanche, des modèles la perte de performance lors du vieillissement et l'évolution temporelle des paramètres de diffusion sont plus rares.

Dans [199], les auteurs se proposent de lier la chute de performance de la pile à la perte d'hydrophobicité. Une approche par combinaison de modélisations est utilisée. Le premier modèle représente la perte de performance à l'échelle d'une cellule tandis que le second modélise un réseau de pores au niveau de la GDL (côté cathode). Après plusieurs simulations avec différentes conditions opératoires, les auteurs proposent deux relations. La première lie le potentiel électrique  $U$  à la fraction de pores hydrophiles  $f$  ainsi qu'au coefficient de diffusion  $D_{eff}$  :

$$\frac{dU}{dt}(t) = \frac{dU}{dD_{eff}}(D_{eff}) \cdot \frac{dD_{eff}}{df}(f) \cdot \frac{df}{dt}(t) \quad (79)$$

et  $f$  évolue avec l'angle de contact sur la GDL,

$$f(t) = \frac{\cos(\theta^*(t)) - \cos(\theta_{PTFE})}{\cos(\theta_{carbone}) - \cos(\theta_{PTFE})} \quad (80)$$

Les simulations ne prennent cependant en compte que le changement du caractère hydrophobe d'une GDL dans la perte de performance globale. On peut donc se demander si la relation resterait juste si le vieillissement des autres composants était également pris en compte.



# Annexe B

## Dégradation des électrodes

### 1 Vulnérabilité des électrodes

D'après [235], l'anode est très peu affectée par la dissolution, l'oxydation et l'agglomération du Pt, quelles que soient les conditions. En revanche la cathode se trouve fortement impactée et cela se traduit par une décroissance de la surface active dans le temps. Ceci est accentué par les cycles de potentiel, tout comme par les cycles de température et d'autres facteurs sur lesquels nous reviendrons plus loin.

### 2 Durabilité de la couche catalytique

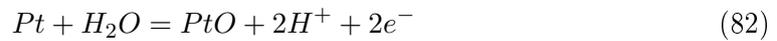
#### 2.1 Dégradation électrochimique du Pt

Dans les électrolytes acides, le diagramme de Pourbaix (potentiel vs pH) montre une zone étroite autour de 1.0 V dans laquelle le Pt est thermodynamiquement susceptible d'être dissout. L'équilibre thermodynamique pour la dissolution du Pt pur :

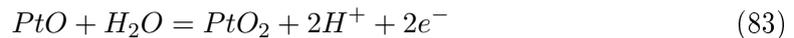


avec  $E_0 = 1.188 + 0.0295 \log[Pt^{2+}]V$

Le Pt forme des oxydes :



avec  $E_0 = 0.98 - 0.591pH$

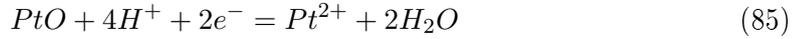


avec  $E_0 = 1.045 - 0.0591pH$

Ces oxydes peuvent également se dissoudre :



avec  $\log[Pt^{2+}] = -7.06 - 2pH$



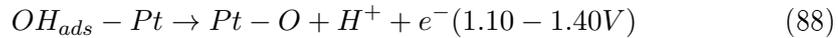
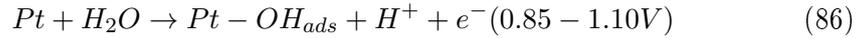
avec  $E_0 = 0.837 - 0.118pH - 0.0298\log[Pt^{2+}]$

Pour les nanoparticules de Pt dispersées sur le support de carbone, le potentiel de Nernst diminue :

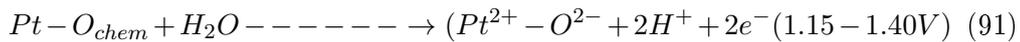
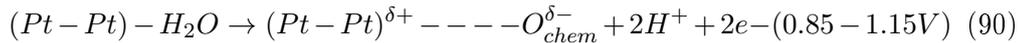
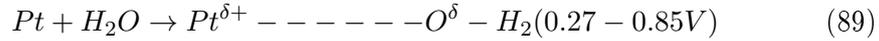
- 1.188 V pour le gros Pt
- 1.160 V pour les particules de 5 nm
- 1.088 V pour les particules de 1 nm

Identifier les espèces oxydées sur la surface de Pt est important pas seulement pour la compréhension des cinétiques de la réaction d'oxydo-réduction mais aussi pour celle de la dissolution du Pt. Pour essayer de comprendre la dissolution du Pt sur la gamme de potentiels possibles en fonctionnement, il devient nécessaire de caractériser les espèces de la surface oxydée qui pourraient contribuer à faire réagir le Pt brut, mais aussi à le dissoudre à des taux différents de celui du Pt brut. Il n'existe pas de consensus mais différentes hypothèses sont avancées et résumées par [128] :

1. une oxydation en deux temps par l'hydroxyde :



2. une oxydation en une seule étape directement en un oxyde anhydre :



Deux mécanismes fondamentalement différents sont proposés pour le transport de métal à la surface des supports.

1. Les groupes de métaux ou les particules migrent sur la surface du support d'une manière similaire au mouvement brownien et fusionnent par collision, le facteur limitant pourrait être soit la diffusion de la surface soit la coalescence.
2. Les atomes de petites cristallites ou de particules s'évaporent ou se diffusent comme des adatoms sur la surface du support et se condensent en de plus gros comme dans la maturation de Ostwald (dissolution - diffusion - re-déposition) en solution.

## 2.2 Mouvements des particules de Pt - Focus sur maturation d'Ostwald

Des deux mécanismes proposés ci-dessus, la maturation d'Ostwald semble être celui qui fait le plus l'unanimité. Ce processus est décrit dans [198]. Dans les PEMFC, le transport de Pt électriquement neutre se produit via un processus couplé impliquant le transport d'ions ( $Pt^{2+}$  et/ou  $Pt^{4+}$ ) à travers le milieu aqueux et en parallèle le transport d'électrons à travers le support carbone. Le processus d'agglomération des particules de Pt peut être décrit par plusieurs cas de mouvements :

1. Deux particules de Pt isolées sont immergées dans un milieu conducteur d'ions Pt. Il existe une tendance des ions Pt provenant de la plus petite particule à se dissoudre et se précipiter sur la plus grosse à cause de la différence de potentiel chimique. Etant donné que la concentration en électrons en solution est négligeable, le transport d'ions Pt s'arrête et un quasi-équilibre est atteint. Il en résulte que la plus petite particule est chargée négativement et la plus grosse positivement (Figure 73-a).
2. Deux particules de Pt isolées sont supportées par un matériau conducteur (le carbone). Les ions Pt sont transportés par le milieu environnant et les électrons par le carbone. Comme il existe un chemin pour le transport des électrons, aucun équilibre ne peut être établi et la maturation d'Ostwald se poursuit (Figure 73-b).
3. Pour l'agglomération et le frittage un processus similaire se produit dans lequel le transport d'ion s'effectue par le milieu aqueux et le transport d'électron par contact direct entre les particules (Figure 73-c).

Il existe un modèle mécanique décrivant l'attraction entre les particules, présenté dans [198]. Cependant, au regard de l'échelle de modélisation et les grandeurs physiques concernées il ne semble pas pertinent de l'inclure dans la modélisation des dégradations.

## 3 Durabilité du support carbone

Le choix du noir de carbone en tant que support se justifie par :

- sa forte conductivité électronique
- sa grande surface ( $\approx 80 - 2000m^2/g$ )
- la formation une structure poreuse
- sa conteneur faible en contaminants
- sa disponibilité facile à un prix raisonnable

Son principal défaut selon [128] est qu'il est sujet à la corrosion dans tous les cas de fonctionnement de la pile. Le diagramme de Pourbaix montre que l'oxydation du C en  $CO_2$  gazeux à  $E_0 = 0.207$  V et en CO à  $E_0 = 0.518$  V. Le CO est instable et la réaction  $CO - CO_2$  se produit à  $E_0 = -0.103$  V. Les cinétiques de la corrosion du carbone sont lentes et la corrosion substantielle mesurable se produit seulement au dessus de 1 - 1.2 V en milieu acide. Dans les PEMFC, l'activité de l'eau et la dilution des acides ont un impact sur le taux de corrosion du carbone. Cette corrosion suit une loi log-log dans les

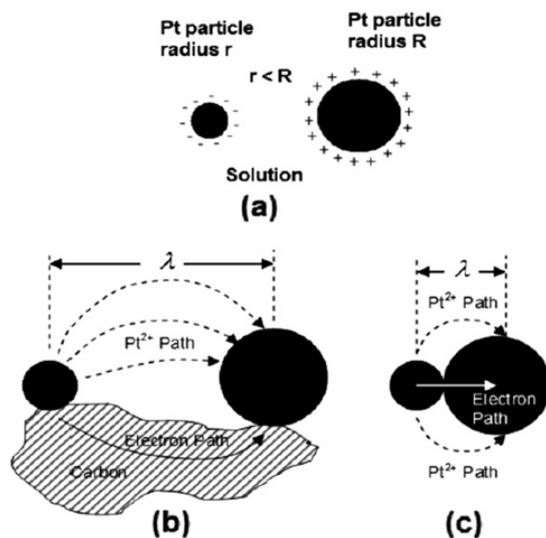


FIGURE 73 – Mouvements des particules de Pt [198]

électrolytes liquides et plus généralement en solution acide.

Le courant associé au carbone est  $\approx 0.01 - 0.1 mA/mg_C$  ( $0.01 - 0.1 mA/cm^2$ ) dans une PEMFC opérant à  $80^\circ C$  et à  $1.0 V$  à l'OCV. Les courants de crossover (perméabilité de la membrane) pour les membranes PFSA sont d'environ  $0.5 - 3.0 mA/cm^2$  en fonction de la température, de la pression partielle d'hydrogène et de l'épaisseur de la membrane. [128] soutient que certains travaux montrent que la relation log-log ( $\log i_{CO_2}$  vs  $\log t$ ) établi pour les électrolytes acides fonctionne bien aussi pour les PEMFC.

Selon [283], cette corrosion est négligeable pour des potentiels inférieure à  $1.1 V$  (vs RHE) à cause de ses cinétiques lentes. Cependant, elle est impliquée dans la perte de surface des électrodes. On peut donc se poser la question de la pertinence de la prise en compte de cette corrosion dans une modélisation de la pile.

### 3.1 Dégradation du support carbone dans les modes automobiles

Les arrêts et démarrages provoquent des excursions à des potentiels aussi élevés que  $1.5 V$ . On estime qu'il y aurait environ 30 000 arrêts-démarrages au cours de la vie d'une pile [128]. Le temps cumulé au cours duquel le catalyseur subirait un potentiel d'au moins  $1.2 V$  serait d'environ 100h, en considérant que le potentiel thermodynamique de l'air est subit pendant 10s pour les 30 000 arrêts-démarrages. Quand un véhicule est arrêté pour une période indéfinie, le compartiment anodique peut éventuellement être rempli d'air ( $O_2$  et  $N_2$ ) qui est passé à travers la membrane depuis la cathode ou qui provient de fuites depuis le milieu extérieur.

Lorsque le stack est redémarré et le flux d'hydrogène est remis en route, un front  $H_2$ -Air

passé dans les canaux de la chambre anodique depuis l'entrée jusqu'à la sortie. Durant ce type de démarrage incontrôlé du stack, une dégradation sans précédent se produit tout comme un amincissement de la couche de catalyseur. Le potentiel cathodique augmente pour atteindre des valeurs aussi élevées que 1.5 V durant le passage du front  $H_2$ -Air. A ces potentiels, le support de carbone de la couche catalytique de la cathode se corrode et libère du  $CO_2$ . Au fur et à mesure que le carbone se corrode, la structure de l'électrode se désintègre, perd de l'épaisseur et les nanoparticules de Pt s'agglomèrent en de plus grosses particules sur la surface diminuée.

### 3.2 Corrosion du carbone lors du manque de réactif à l'anode

Lorsque l'hydrogène n'est pas disponible dans une partie de l'anode alors que le stack est toujours connecté à un courant, le potentiel va augmenter jusqu'à une valeur supérieure à 1.2 V. En l'absence d'hydrogène à ces valeurs là, l'oxydation soit de l'eau soit du support carbone se produit.

## 4 Durabilité en fonctionnement

D'après les données collectées sur des véhicules par une équipe de Nissan, les taux de dégradations peuvent être séparés en 3 catégories d'influences différentes (Figure 74). Une chose est certaine c'est que la dégradation observée en laboratoire et en conditions réelles sont différentes [128]. Le mode de fonctionnement a un impact non négligeable sur la manière dont se dégradent les électrodes.

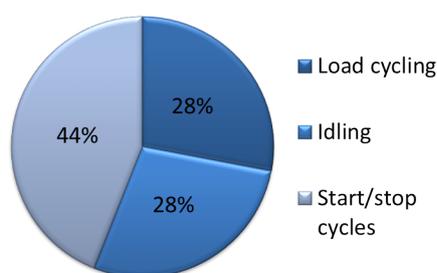


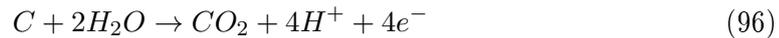
FIGURE 74 – Influence des modes de fonctionnement en application automobile

### 4.1 OCV et repos

Quand un véhicule en fonctionnement marque un arrêt, par exemple à un feu rouge, le stack doit continuer de fournir une puissance minimale pour alimenter les auxiliaires.

Dans ces cas, le courant demandé est très faible, ce qui correspond à un potentiel élevé dans chaque cellule du stack typiquement de l'ordre de 0.9 - 0.95 V.

Le potentiel théorique à l'équilibre du Pt sous des conditions nominales de 25°C et 100 kPa de  $O_2$  est d'environ 1.229 V. Cette valeur numérique différera en fonction des conditions opératoires à cause des différences de pression partielle des réactifs et de la température. Le potentiel pour le couple redox  $Pt/Pt^{2+}$  est situé autour de 1.18 V et donc les électrodes en Pt ne sont pas thermodynamiquement stables au potentiel réversible. Par conséquent la cathode est à un potentiel mixte provenant la réaction d'oxydo-réduction cathodique et des réactions anodiques liées à la formation d'oxydes de Pt, de la dissolution du Pt, de la corrosion du carbone, et dans une certaine mesure, l'oxydation et la réduction des impuretés. Les réactions principales menant à ce potentiel mixte sont les suivantes :



Les pertes ou les chutes de tension durant l'OCV (en plus des crossovers de  $H_2$ ) peuvent être dues à une combinaison de :

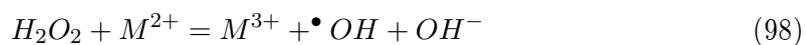
1. la formation d'espèces oxydes avec la perte conséquente des cinétiques d'ORR
2. un changement des taux de formation / réduction des oxydes
3. un changement des taux de dissolution / re-dépôt du Pt

Le mécanisme proposé par les auteurs est lié à la fois aux électrodes et à la membrane, il s'agit du suivant :

Le Pt se dissout à la cathode quand le potentiel est proche de 1V et les ions de Pt se diffuse à travers le ionomère et dans la membrane à cause du gradient de concentration. Au noyaux actifs de Pt dans la membrane, l'oxydation du  $H_2$  de crossover (depuis l'anode) et la réduction de l' $O_2$  (provenant de la cathode) se produisent. Le Pt se dépose et se re-dissout de façon répétitive dans la membrane et voyage dans celle-ci jusqu'à ce qu'il forme finalement une bande dans une zone où le potentiel mixte est proche de 0. Le processus de réduction des ions Pt peut s'écrire :



L'hypothèse sur la membrane sous OCV implique la formation de radicaux d'hydroxyle aux alentours de la bande de Pt. Ces radicaux peuvent attaquer à la fois les chaînes principales et terminales du polymère et générer la décomposition de produits de fluorure et de sulfate qui sont observés dans les eaux de sorties. Ce processus peut s'exprimer :



Comme la membrane se décompose doucement, le crossover des gaz augmente continuellement contribuant à la chute de tension et éventuellement à une défaillance catastrophique si le niveau de crossover devient inacceptable ( $\approx 50mA/cm^2$ ).

Les autres facteurs contribuant au taux de dégradation sont l'humidité et la température. Une humidité plus élevée dilue le peroxyde généré et retarde la décomposition de la membrane tandis qu'une température de fonctionnement élevée pour des raisons cinétiques évidentes, accélère la décomposition de la membrane.

## 4.2 Cycles de courant

Les conditions endurées par le stack dans les applications automobiles sont diverses et influent fortement sur l'utilisation du stack :

- style de conduite du conducteur,
- conditions de circulation : gradient, trafic, péages...
- conditions environnementales : température, altitude...
- système de contrôle du véhicule.

Elles vont donc modéliser des profils de courants à formes variables. Cependant, plusieurs motifs vont souvent apparaître. [128] propose un profil générique pour tenter de déterminer quelles parties du profil accentuent la plus la dégradation. Ce profil est représenté en Figure 75. La forme du véritable profil de mission dans les applications automobiles est complexe. Cependant, ses différentes portions peuvent être simulées par des cycles simples qui incorporent des signaux triangulaires et carrés. Les différents éléments du profil qui peuvent être modulés lors des expériences sont :

- la durée à faible potentiel,
- la durée de la rampe montante du faible au fort potentiel,
- la durée à fort potentiel,
- la durée de la rampe descendante du fort au faible potentiel,
- la magnitude du faible potentiel,
- la magnitude du fort potentiel.

La plupart des observations sont classiques. Le taux de dégradation de la surface active est supérieur à température élevée. Les auteurs trouvent que la dégradation du catalyseur est plus faible, à humidité relative faible, la bande de Pt à l'interface est plus forte pour 100% d'humidité. La dissolution et la diffusion du Pt peut être supprimée dans des conditions d'humidité très faible.

Pour un profil cyclé donné, la dégradation est habituellement supérieure par unité de temps à celle observée en régime permanent à potentiel fixe sur la même gamme et même durée. Cela montre qu'il y a une contribution significative dans la dégradation provenant des rampes montantes et descendantes. De plus, un plus fort taux de dégradation est observé pour un signal carré que pour un signal triangulaire. Les auteurs attribuent cela à la pente des rampes rencontrées pour passer du potentiel faible à fort et inversement. Les conclusions avancées laissent penser que les régimes transitoires peuvent avoir une influence importante sur la dégradation.

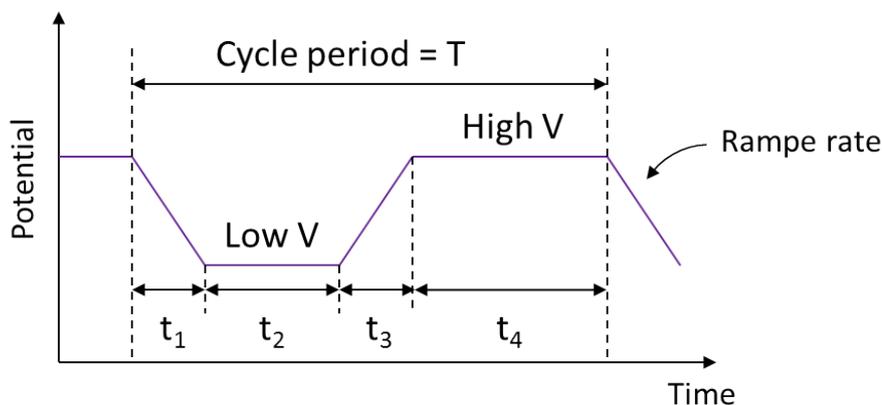


FIGURE 75 – Cycle de tension utilisées pour l'expérimentation

### 4.3 Contamination

La dégradation de performance des électrodes dans les PEMFC peut se produire à cause de divers impuretés rencontrées dans le carburant, dans le flux d'air, tout comme avec des produits dérivés de corrosions des composants de la cellule. C'est un facteur important du fait que les composants de la pile, comme les surfaces de carbone noir ou le ionomère PFSA, peuvent jouer le rôle de filtre et absorber facilement les impuretés. Le Pt est très susceptible à l'adsorption de différents contaminants qui réversiblement ou irréversiblement occupent les sites nécessaires à la lente ORR à  $4e^-$  à moins que ces impuretés soient oxydées ou repoussées de la surface. On peut citer entre autres contaminants :  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NO_2$ ,  $NO$ ,  $NH_3$ .

Le contaminant le plus courant, le CO, est nocif pour les catalyseurs. Ce genre de contamination peut survenir seulement du côté de l'anode. Les molécules de CO sont absorbées sur les sites catalytiques de Pt et empêchent l'hydrogène d'atteindre les particules de Pt. C'est un processus lent mais qui peut conduire à de sérieuses pertes de performances. Cependant, d'après [235] il ne semble pas avoir d'impact sur la durée de vie de la cellule et une purge du compartiment de l'anode rend le phénomène facilement réversible. Ce phénomène est facilement reconnaissable par la forme particulière adoptée par le lieu de Nyquist [272].

### 4.4 Arrêts - démarrages

Bien que les arrêts/démarrages ne vont pas faire l'objet d'une étude immédiatement, il est intéressant d'en noter rapidement les effets. Ces événements sont réputés pour dégrader très rapidement le carbone comme précédemment mentionné en section 3.1. Dans [128], un scénario pour le démarrage d'une seule cellule après qu'elle est été arrêtée

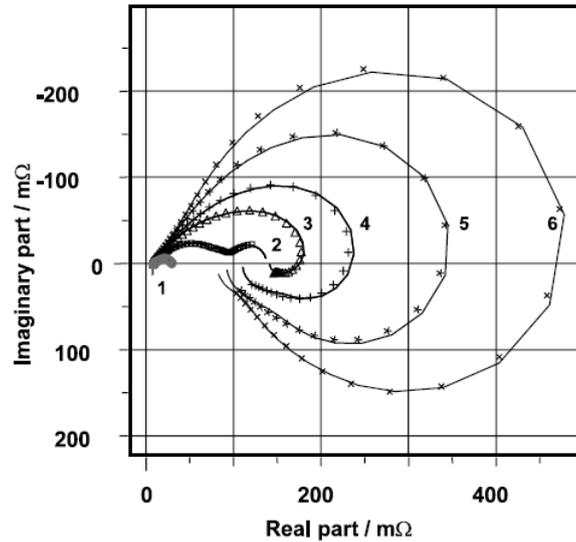


FIGURE 76 – Forme du lieu de Nyquist lors d'un empoisonnement au CO [272]

pour une période de temps suffisamment longue pour que les 2 chambres soient remplies d'air est décrit. Les processus suivants sont susceptibles d'apparaître une fois les flux de réactifs coupés :

- l'hydrogène résiduel dans les canaux de l'anode traverse la membrane pour rejoindre le côté de la cathode et fuit également dans l'atmosphère par les joints et les sorties.
- sur une longue durée, à cause entre autres du refroidissement et la condensation, la pression dans les canaux chute et l'air ambiant pénètre à l'intérieur.

Les deux compartiments de l'anode et de la cathode et toutes les lignes vont se remplir d'air. Durant le démarrage suivant du stack, l'hydrogène est remis en route et entre dans l'anode poussant et remplaçant l'air y résidant : cela crée un front  $H_2$ -Air pendant une brève période. Il a été observé que ce front diminue le potentiel de la phase électrolyte et augmente celui de la cathode jusqu'à 1.5 V. Cela entraîne une corrosion du support carbone et une dégradation de la cathode sans précédent. Lorsque le carbone se corrode, la structure de l'électrode se désintègre et les particules de Pt s'agglomèrent en de plus grosses particules. Le transport de protons dans le plan a une influence négligeable au delà du centième de centimètre comparé aux quelques cm du passage des flux gazeux. Une description simplifiée est illustrée en Fig 77.

Comme mentionné plus tôt, très peu, voire aucun dommage ne se produit sur la couche catalytique de l'anode en elle-même à cause du front. Mais ce phénomène peut se manifester localement :

- lorsque les surfaces ou les sections des canaux sont bloqués à cause de l'accumulation d'eau ou de gouttelettes.
- dans les zones de manque de carburant

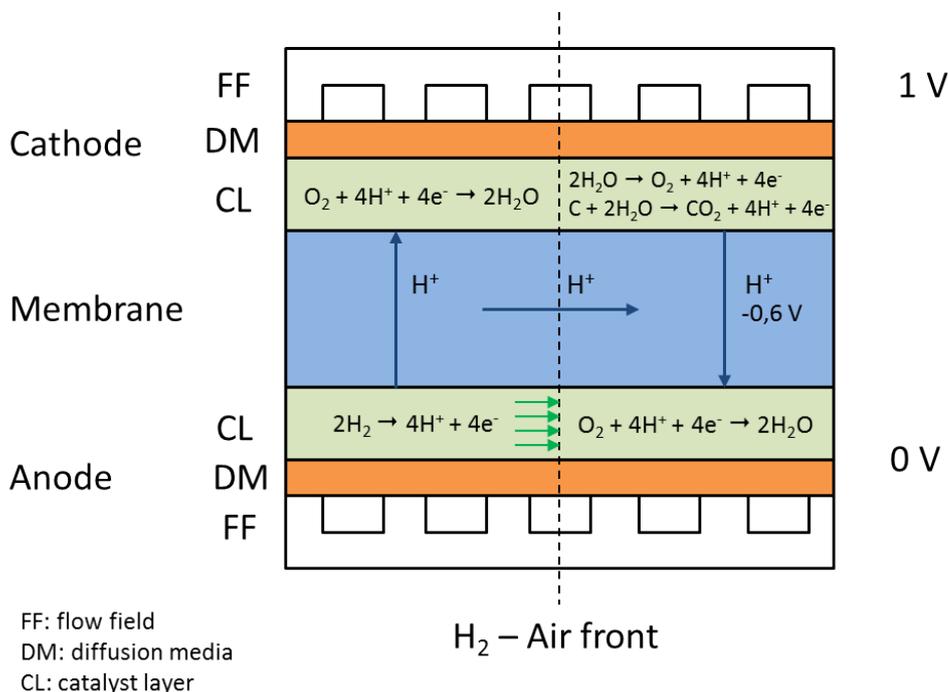


FIGURE 77 – Description simplifiée des phénomènes au démarrage de la pile [128]

- près du périmètre où les couches catalytiques de l'anode et de la cathode se superposent partiellement
- aux alentours des perforations de la membrane

#### 4.5 Opérations à moins de 0°C

Mis à part le cas particulier des arrêts-démarrages, une pile en fonctionnement génère plus que la chaleur suffisante pour empêcher l'eau à l'intérieur de geler. Il est donc improbable qu'elle montre un taux de dégradation accru dans ces conditions [128]. Le phénomène est mentionné ici mais ne sera pas plus étudié car il ne correspond pas rencontré dans les applications de cette thèse.

### 5 Modélisation de la dégradation

Modéliser tous les phénomènes influant sur la dégradation des électrodes peut être compliqué et il peut être intéressant de modéliser leurs impacts séparément. C'est sur la base de cette idée que les auteurs dans [51] ont cherché à modéliser ce qu'ils ont appelé "l'empreinte digitale" du carbone. La mise en place d'expérimentation à tension et température bien choisies, permet de faire en sorte que la corrosion du carbone et la

dissolution du Pt ne se produisent pas en même temps. Les expériences ont permis de montrer que la perte de performance de la pile ( $P$ ) pouvait être liée la perte de carbone lors du vieillissement ( $p_C$ ) par une loi de type exponentielle :  $P = a.exp(b.p_C)$ , la perte de carbone étant estimée grâce au taux de  $CO$  présent dans les gaz d'échappement. Les expériences sont reproduites pour différents type de cycles, puis en présence de la dégradation du Pt et semblent offrir une bonne reproductibilité. La loi exponentielle semble aussi appropriée pour modéliser l'impact de la perte de carbone sur la performance. Un extrait des résultats est présenté en figure 78.

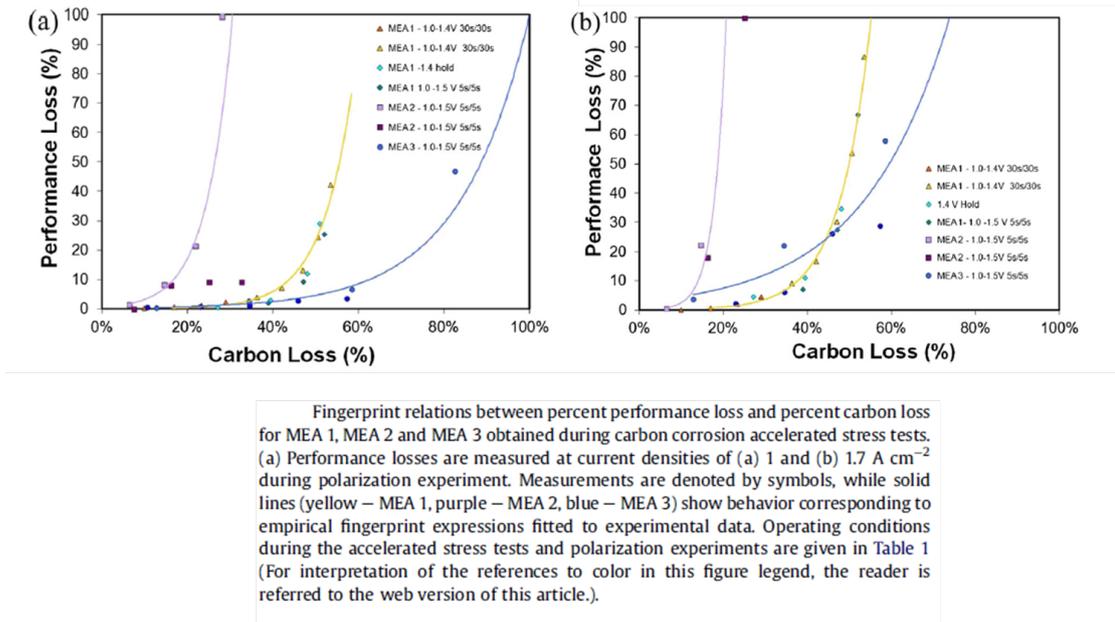


FIGURE 78 – “Empreinte digitale” de la dégradation du carbone sur la perte de performance [51]

Dans [18] en revanche, les auteurs ne cherchent pas à découpler les phénomènes et cherchent à faire un modèle qui leur permettrait de prédire :

- le taux de dissolution du Pt et son re-dépôt à la cathode ;
- le transport d’ions Pt par diffusion dans la membrane ;
- la réduction des ions Pt dans la membrane par l’hydrogène la traversant depuis l’anode ;

L’accord entre les prédictions du modèle et les données réelles est loin d’être optimal. Cela montre que si un modèle couplant corrosion du carbone et mécanismes de dégradation du Pt doit être mis au point, il ne peut pas se permettre de ne prendre un compte qu’une partie des phénomènes intervenant sur le platine.

De leur côté, les auteurs dans [171] proposent deux modèles. Le premier sert à modéliser les cinétiques de la corrosion du carbone :

$$i_{CO_2} \propto 10^{E/TS} \cdot e^{-E_a/RT} \cdot t^{-m} \quad (99)$$

avec une pente de Tafel de 150 mV/dec, une énergie d'activation  $E_a$  de 67 kJ/mol et un exposant de décroissance temporelle  $m$  de 0.3 (indépendant de la température et du potentiel). Le second modèle permet d'approximer la chute de tension lors d'une sollicitation à courant constant en se basant sur l'hypothèse que l'activité de la surface de Pt sur le catalyseur de la cathode est indépendant de la décroissance de la surface de Pt dans le temps (i.e. la densité de courant échangée ne change pas significativement).

$$\frac{\partial E_{cell}}{\partial t} |i, i_0, T, P \approx \frac{\partial E_{cathode}}{\partial t} |i, i_0, T, P = \frac{-b \cdot \log\left(\frac{S_{Pt}(t)}{S_{Pt}(t=0)}\right)}{\Delta t} \quad (100)$$

où  $\Delta t$  est la durée de l'expérience et  $b$  la pente de Tafel pour la réaction de réduction de l'oxygène (0.07V à 80°C). Ces deux modèles ne sont fournis sans démonstration, ni comparaison avec des données. Il est donc difficile de juger de leur validité.

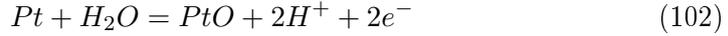
Dans [46], trois réactions relatives à dissolution du Pt sont prises en compte :

1. la dissolution du Pt



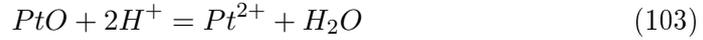
( $r_1$ )

2. la formation d'un film d'oxyde



( $r_2$ )

3. la dissolution du film d'oxyde



( $r_3$ )

Les coefficients de réaction de chacune des réactions sont calculés, ainsi que la concentration en proton (liée à la contenance en eau). Les équations bilans des espèces impliquées sont écrites, sauf pour  $H_2O$  et  $H^+$  dont les concentrations sont supposées fixes. Pour le PtO

$$\frac{d\Theta_{PtO}}{dt} = \left(\frac{r_2 - r_3}{\Gamma_{max}}\right) - \left(\frac{2\Theta_{PtO}}{r}\right) \frac{dr}{dt} \quad (104)$$

Pour le Pt

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{M}{\rho}(r_1 + r_2) \quad (105)$$

Pour le  $Pt^{2+}$

$$\epsilon \frac{dC_{Pt^{2+}}}{dt} = 4\pi r^2 N(r_1 + r_2) \quad (106)$$

Les coefficients manquants sont pris dans la littérature ou estimés pour coller aux données. La description de l'oxydation et dissolution du platine donnée par le modèle est cohérente avec les données des auteurs. Ce modèle servira d'ailleurs de base dans plusieurs autres travaux sur la dégradation des électrodes.

L'un d'eux en l'occurrence est une modélisation de la décroissance de la surface active pour la réalisation de pronostic par UKF [302]. La forme globale obtenue pour la décroissance de cette surface est :

$$\frac{dA}{dt} = \epsilon g(A, \text{potentiel}, \text{temperature}, \text{autresparametres}) \quad (107)$$

La forme exponentielle obtenue est cohérente avec d'autres observations reportées dans [283, 20, 161, 307, 102].

Une autre modélisation de la perte de surface active est proposée dans [19]. Cette perte est exprimée en fonction du nombre  $N$  de cycles de potentiels subits :

$$\frac{dS(N)}{dN} = -k_s \cdot S(N) \Leftrightarrow \ln\left(\frac{S(N)}{S_0}\right) = -k_s \cdot N \quad (108)$$

où  $k_s$  est la perte moyenne de surface par cycle. Cette équation est écrite de manière empirique relativement aux mesures obtenues par les auteurs pour différentes humidités relatives.



# Annexe C

## Dégradation de la membrane

### 1 Description des phénomènes de dégradation

Les études portant sur la dégradation de la membrane séparent plus la plupart les dégradations chimiques/électrochimiques, mécaniques et thermiques. Cependant [76] distingue principalement trois catégories de défaillance de la membrane :

1. Dégradation chimique : attaque directe du polymère de la membrane par les espèces radicales générées en plus ou issues de réactions parasites de la réaction électrochimique de la pile et causant une décomposition du polymère.
2. Dégradation mécanique : fracture de la membrane causée par des contraintes cycliques ou de fatigue imposées à la membrane par les fluctuations de température et d'humidité dans la cellule contrainte.
3. Court-circuit : un courant électronique passe à travers la membrane à cause d'une sur-compression ou des irrégularités topographiques par les composants environnant (électrodes, GDL) conduisant localement à trop de compression et au fluage.

Le point de vue choisi ici est de distinguer les dégradations du composant de ses modes de défaillance. Par conséquent, dans un premier temps les dégradations, chimiques / électrochimiques, mécaniques et thermiques, seront considérées tour à tour. Ensuite viendront les modes de défaillances (souvent issus des dégradations) tels que les court-circuits ou les crossovers de gaz.

### 2 Dégradation chimique et électrochimique

#### 2.1 Contexte

L'environnement oxydant du côté de la cathode et réducteur du côté de l'anode imposent des conditions difficiles à la membrane [41]. La dégradation chimique est reconnue comme un processus majeur limitant la durée de vie [76]. Elle est attribuée à l'action d'espèces radicales agressives qui se forment pendant le fonctionnement de la pile et attaquent les

liens cinétiquement vulnérables de la structure polystyrène. Les membranes en PFSA sont largement utilisées pour leur relativement haute stabilité chimique. Cependant ces matériaux perfluorés ne sont en aucun cas inertes pendant le fonctionnement de la pile surtout quand ils sont sujets à de rudes cycles impliquant de larges écarts d'humidité et cycles de tension. Cette dégradation est caractérisée par l'amincissement de la membrane et l'émission de HF,  $CO_2$  et  $H_2SO_4$  dans les vapeurs en sortie de pile. Un amincissement entraîne l'augmentation des crossovers de gaz et une fragilité mécanique propices aux défaillances. Le taux de dégradation chimique peut être mesuré *in-situ* en quantifiant le fluorure ou en surveillant le crossover d'hydrogène. Le degré de dégradation est souvent exprimé en terme perte totale de fluorure de la membrane mais cette valeur seule ne donne pas une indication significative de la santé de la membrane.

Les facteurs accélérant la dégradations chimiques sont [76] :

- température élevée
- faible humidité relative dans les vapeurs des gaz en entrée
- faible charge électrochimique
- forte pression des gaz réactifs

## 2.2 Rôle des radicaux dans la dégradation de la membrane

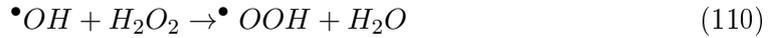
Il est d'avis général que la dégradation chimique des membranes PFSA est causée par l'action d'espèces agressives et hautement oxydantes [76]. Les espèces réactives incluent les radicaux d'hydroxyle ( $\bullet OH$ ), les radicaux d'hydroperoxyde ( $\bullet OOH$ ) et le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ).

Les sources de radicaux  $\bullet OH$  et l'initiation de leurs attaques sont discutées dans [76]. Ces sources sont à la fois chimiques et électrochimiques. Les origines chimiques impliquent des crossovers de gaz interagissant avec les catalyseurs de Pt pour former directement des radicaux. Certaines études montrent que ce processus peut se produire aussi bien à l'anode que à la cathode avec une dégradation comparable. La formation de ces radicaux se produit également à l'intérieur de la membrane à cause des gaz de crossover qui réagissent avec les nanocristaux de Pt qui se sont déposés dans la membrane. Le Pt présent dans la membrane varie en densité et en position en fonction de la composition du gaz et des pressions partielles. Le rapport de  $\bullet OH$  issu de dépôts de Pt dans la membrane peut être amélioré dans les régions de densité faible en Pt en comparaison aux zones associées à ce qu'on appelle la ligne de platine souvent observée dans les membranes dégradées.

Les radicaux d'hydroxyle peuvent aussi se former à partir de  $H_2O_2$  lors de réactions avec des métaux réactifs de Fenton comme le  $Fe^{2+}$  ou le Pt déposé dans la membrane. Le peroxyde d'hydrogène peut se former soit chimiquement via les crossovers de gaz soit électrochimiquement à des potentiels inférieur à 0.6 V.

Les radicaux d'hydroxyle ont une forte prédisposition à réduire les atomes d'hydrogène. Les deux sources les plus abondantes d'atomes d'hydrogène réduits sont : l'hydrogène gazeux et le peroxyde d'hydrogène. La réaction avec ces sources se produit facilement

pour produire de l'eau et des radicaux.



Ces deux réactions ensemble réduisent la durée de vie des radicaux d'hydroxyle dans la pile.

Les constantes de réaction, quand utilisées en combinaison avec des estimations raisonnables des concentrations aqueuses en  $H_2$  et  $H_2O_2$ , et du coefficient de diffusion de  $\bullet OH$  (environ le même que l'eau :  $2,5 \cdot 10^{-5} cm^2 \cdot s^{-1}$ ) peuvent être utilisées pour estimer la durée de vie moyenne ( $\approx 5s$ ) et la distance de diffusion de  $\bullet OH$  ( $\approx 0.1m$ ). La réaction dominante est celle de  $\bullet OH$  avec  $H_2$  qui produit également un radical au pouvoir fortement oxydant  $\bullet H$ .

La réaction d'abstraction de l'hydrogène avec les atomes d'hydrogène forme du gaz d'hydrogène dont la force du lien est de 436 kJ/mol. Le lien H-H formé est plus faible que les atomes d'hydrogène du PFSA, la réaction n'est donc pas significative.

Les radicaux d'hydrogène ont une forte force thermodynamique pour attirer les atomes de fluorure, grâce à la force liante extrêmement forte de HF (571 kJ/mol). Malgré la grande force de cette réaction, elle est très lente à côté de la réaction avec l'oxygène :



Les deux réactions les plus rapide disponibles pour  $\bullet OH$  dans une pile en fonctionnement produisent toutes deux des radicaux  $\bullet OOH$  relativement bénins. Par conséquent, la dégradation chimique de la membrane se produit à cause de cette fraction de  $\bullet OH$  qui échappe à sa désactivation par  $H_2$  et  $H_2O_2$ .

Le mécanisme d'attaque des radicaux sur les membranes sous forme général est donné dans [41] (P = polymère) :



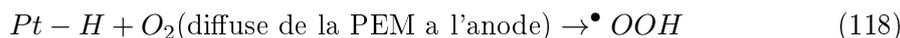
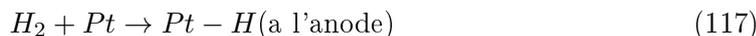
Les données présentes dans la table 29 montrent que le radical d'hydroxyle est loin d'être le plus réactif des trois espèces oxydantes, possédant une très forte tendance à attirer les atomes d'hydrogène des liens O-H et C-H pour former des molécules d'eau [76]. Cette réaction est thermodynamiquement conduite par la formation de forts liens O-H. Il faut noter que  $\bullet OOH$ , quand présent dans la pile, n'est pas capable d'attirer les atomes d'hydrogènes issus de dégradation intermédiaires et, quand il participe à des réactions sur les terminaisons de chaînes, il peut être considéré bénin d'un point de vue initiation et propagation. Le peroxyde d'hydrogène est certainement un participant actif dans les

TABLE 29 – Réactions des radicaux et potentiels correspondants [76]

Half cell reaction	reduction potential at pH=0
$\bullet OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2.59
$\bullet H + H^+ + e^- \rightarrow H_2$	2.30
$\bullet OOH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1.48
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.74

processus de dégradation de la pile, cependant lorsqu'il agit seul en solution, il n'est pas capable d'abîmer le PFSA.

Une autre réaction est mise en avant dans [20]. Les molécules d'oxygène pénètrent dans la membrane depuis le côté de la cathode et sont réduites par le catalyseur en Pt à l'anode pour former du peroxyde d'hydrogène.



### 2.3 Dégradation des sites acides

L'opération des PEMFC à de faibles humidités relatives et des potentiels élevés conduisent souvent à de forts taux de dégradation chimique. Un impact similaire du fonctionnement à faible humidité a été observé lors de tests ex-situ avec de la vapeur de peroxyde d'hydrogène sur des membranes PFSA [76].

Plusieurs hypothèses ont été proposées pour prendre en compte la dégradation accélérée en présence d'une faible humidité, dont celle d'une concentration accrue en  $H_2O_2$ , sûrement due à sa faible volatilité et son rendement électrochimique, l'activité accrue de  $H_2O_2$  ainsi que l'activité et la durée de vie plus importantes de  $\bullet OH$  [76]. Une autre explication serait le changement d'ionisation des groupes d'acide sulfonique à faible humidité relative.

Dans une membrane PFSA entièrement humidifiée, les groupes d'acide sulfonique sont virtuellement déprotonés à 100%, avec les protons acides résidant dans les molécules d'eau et formant  $H_3O^+$  qui transporte les protons dans les piles. Donc en conditions humides, les groupes d'acide sulfonique existent sous la forme de sels de sulfonate inertes  $-SO_3^-$ . Lorsque le niveau d'hydratation diminue, la valeur du pka de l'acide sulfonique augmente nécessairement à cause de la solvatation plus faible des produits chargés de la ionisation. À la limite sèche, les protons acides se retrouvent dans les groupes d'acide sulfonique sous forme de  $SO_3H$ .

Au plus la membrane devient sèche, au plus le proton passe de temps dans le groupement d'acide sulfonique. La localisation du proton a un impact important sur la dégradation

chimique de la membrane sèche. Quand un proton réside dans un groupement  $-SO_3$  sous la forme  $-SO_3H$  il est susceptible de réagir avec  $\bullet OH$  pour former un radical  $-SO_3\bullet$ .

## 2.4 Contamination par des espèces chimiques étrangères

La corrosion des composants du stack, les impuretés présentes dans les gaz ou les réservoir de l'humidificateur peuvent être à l'origine d'une contamination par impuretés métalliques. En application réelle en milieu urbain, la pile peut être exposée à de nombreux polluants. L'eau en excès aussi peut grandement accentuer cette contamination en permettant le transport de ces métaux. [41] reporte que après 10 000 h d'opération réalisées sur une pile, l'AME a montré la présence de  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  et  $Mg^{2+}$ .

La membrane est spécialement vulnérable à la présence de cations étrangers à cause de l'affinité des groupes d'acide sulfoniques avec ces derniers. Les cations prennent la place des protons dans la membrane et on observe une baisse de la conductivité protonique proportionnelle à la charge ionique de cations, et donc une baisse de la tension en sortie de pile [41]. Il a cependant été observé que en faisant circuler le carburant et en utilisant un oxydant sec, la tension remontait à sa valeur opérationnelle laissant penser que la contamination est au moins partiellement réversible.

La position des impuretés est un facteur important dans la sévérité de la dégradation. [41] reporte qu'une distribution uniforme dans la membrane est moins préjudiciable qu'une concentration près de l'anode qui l'est moins qu'une concentration près de la cathode. Il a aussi été observé que la tolérance au CO diminuait en présence d'une contamination par des métaux. Les traces de métaux accélèrent également la dégradation chimique en catalysant la formation de radicaux de peroxyde :



## 2.5 Formation de la bande de platine

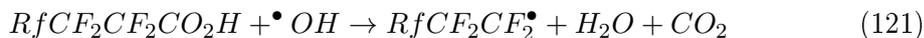
La dissolution du platine de la cathode et le dépôt de particules à l'intérieur de la membrane appelé bande de Pt est un autre phénomène sérieux de dégradation en fonctionnement : pendant un cycle de potentiel et à l'OCV [20]. La bande de Pt est formée à l'endroit où le profil théorique de potentiel dans la membrane change soudainement depuis le côté de la cathode ( $\approx 1V$ ) à celui de l'anode ( $\approx 0V$ ). Par conséquent, le potentiel nécessaire pour la formation de  $H_2O_2$  ( $E^\ddagger = 0.695V$ ) est atteint. Un autre facteur d'influence est le flux d'oxygène qui augmente le phénomène car la bande de Pt est formée à proximité de la couche catalytique de la cathode sous des conditions  $H_2$ /air.

## 2.6 Dégradation chimique des membranes PFSA

En fonctionnement, les espèces suivantes ont été retrouvées dans l'eau de purge : ions fluorures, ions sulfates et acide perfluorosulfonique de faible masse moléculaire. Des tests de durabilité sous OCV ont mis à jour, par spectroscopie de masse gazeuse, la formation de  $HF$ ,  $H_2O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $H_2SO_2$ ,  $H_2SO_3$  [20, 41]. La présence de fluorure de carbonyle et de fluorocarbones a également été observée.

Il a été déterminé que le poids équivalent de polymère ne change pas et qu'il y a un ratio fixe de produits libérés contenant fluorure, carbone et soufre. Cela suggère que des unités complètes de polymères et leurs groupes sulfonates sont dissouts lors de la dégradation [41]. Les radicaux d'hydroxyl et d'hydroperoxyl attaquent les sites terminaux du polymère et initie la décomposition. Lorsque cette décomposition commence sur un groupe terminal, c'est toute l'unité de PFSA qui est décomposée en  $HF$ ,  $CO_2$  et en composant à faible masse moléculaire par la réaction de dépolymérisation radicalaire, appelée "unzipping reaction" [20]. Cette réaction, une scission de la chaîne principale est impliquée dans la décomposition de la membrane.

La susceptibilité à des attaques de radicaux peroxyde est attribuée à la quantité infime de groupes terminaux de polymère avec les groupes terminaux contenant H [20]. Les radicaux formés à l'anode vont attaquer les groupes terminaux contenant de l'hydrogène et le mécanisme d'abstraction de l'hydrogène serait le suivant : les radicaux de perfluorocarbonate peuvent réagir avec les radicaux d'hydroxyle pour produire du  $HF$  et de l'acide de fluorure, la dernière étape étant l'hydrolyse de cet acide [41, 76] :



D'après ce mécanisme, la concentration en fluorure dans l'eau produite pourrait servir d'indicateur sur le taux de dégradation chimique.

Le processus de décomposition commence avec l'abstraction d'un atome d'hydrogène d'un groupe d'acide perfluorocarboxylique par  $\bullet OH$  pour former un radical perfluorocarboné, du  $CO_2$  et  $H_2O$ . Le radical fluorocarboné est emprisonné dans le fluoroalcool qui perd deux équivalents  $HF$  pour finalement devenir un autre acide carboxylique mais raccourci d'une unité  $CF_2$  [76].

Ce mécanisme de dégradation, qui est thermodynamiquement dirigé par la formation de très forts liens H-F, peut continuer un grand nombre de fois dans le "unzipping process", dans lequel la masse moléculaire moyenne du polymère décroît avec la masse équivalente restée constante car la dégradation progresse depuis les groupes terminaux.

Plusieurs bémols sont cependant à prendre en compte :

- ce mécanisme suppose la présence de groupes terminaux vulnérables et ne fournit aucun moyen d'en créer de nouveaux. On pourrait alors supposer le taux de dégradation comme constant, les expériences montrent que ce n'est pas le cas.

- ce schéma implique qu'un polymère PFSA parfait sans aucun groupe terminal vulnérable serait stable dans les conditions de l'OCV. Ce n'est pas cohérent avec les résultats obtenus des piles qui ont montré une corrélation entre les taux de dégradation et le nombre de groupes terminaux vulnérables dans les membranes neuves.

Ces découvertes suggèrent que la création de groupes terminaux et les processus de scission des chaînes contribuent à la dégradation chimique durant le fonctionnement de la pile.

## 2.7 Étude par mécanique quantique : vers une preuve des phénomènes impliqués dans la dégradation des membranes PFSA

Pour confirmer ou infirmer les différents mécanismes de dégradation proposés au cours de ces dernières années, les auteurs de [299]. Les démonstrations sont basées sur la faisabilité et la dominance des réactions en fonction de l'énergie des liaisons (en eV). Les équations des réactions diffèrent suivant que la chaîne principale ou les groupes terminaux sont impliqués. Elles ne seront pas détaillées ici. En revanche, ce qu'il est important de retenir c'est que ces réactions vont être légèrement différentes si la pile fonctionne en présence d'un crossover d'hydrogène, d'un crossover d'oxygène ou sans aucun crossover du tout. En effet, sans crossover d'hydrogène, il n'y a pas de radical d'hydrogène  $H^\bullet$  disponible pour enclencher l'attaque de la membrane du côté de la cathode. Pareillement sans crossover d'oxygène vers l'anode, les radicaux ne seront pas dus à une réaction avec l'oxygène mais à une réaction entre Pt et H.

## 3 Dégradation mécanique

Comme les PEM sont au moins partiellement contraintes dans la pile par les électrodes, les GDL et les plaques bipolaires, l'expansion et la contraction de la membrane lors de changements de température ou d'hydratation peuvent provoquer des contraintes mécaniques. En effet, les conditions opératoires varient pour palier à la demande de puissance changeante ce qui entraîne des fluctuations de température et d'humidité conduisant à une fatigue hygrothermique. Cette fatigue peut provoquer une dégradation mécanique et des défaillances par le biais d'initiation et propagation de fissures microscopiques permettant le crossover de gaz réactifs.

La pile est sujette à une large variété de conditions opératoires allant du gel à des états proches de l'ébullition et d'un environnement sec à complètement humide. Les membranes contraintes sont nominalemant maintenues à un effort total nul, avec des contraintes mécaniques compensant les tensions hygrothermiques d'environ 10 à 20%, mais elles peuvent subir une déformation mécanique excédant leur limite élastique.

[41] reporte que les défaillances mécaniques sont les causes principales de la perte de fluorure. Elles peuvent apparaître sous différentes formes : fissures, déchirures, perforations, cloques ou micro-trous. La préparation de la membrane est un facteur crucial pour

l'apparition de défaillances futures, notamment à cause de la présence d'impuretés ou de répartition non uniforme de la pression lors de l'assemblage avec les électrodes et les plaques bipolaires. Le manque d'eau intervient également sur la dégradation mécanique. En effet, une membrane sèche est fragile et cassante. Une faible teneur en eau décompose la structure cristalline, diminue les canaux ioniques et l'activité électrochimique.

La pénétration de particules provenant du catalyseur peut créer des régions à forte contrainte locale [41]. L'inversion du fonctionnement de la cellule est également un facteur de dégradation. En effet, de l'oxygène va se former à l'anode par le biais de l'électrolyse de l'eau. Cela va créer une augmentation locale de chaleur pouvant ramollir voire faire fondre la membrane, entraînant alors l'apparition de perforations et de trous dans la membrane. Ces ouvertures vont permettre le crossover des gaz diminuant les performances de la cellule et entraînant un cycle destructeur de dégradation.

### 3.1 Résistance mécanique de la membrane

Peu de caractérisations de la résistance et de l'endurance à la fracture de la membrane ont été réalisées [76]. La plupart de ce qui a été appris à ce sujet l'a été à travers des tests de tension sur des spécimens neufs ou entaillés.

Une observation importante est que le fluage statique et la fatigue aux fuites cyclique sont presque identiques lorsque la durée de vie de la membrane est donnée par le temps total sous contrainte. Ce résultat suggère que la durée de vie est fortement déterminée par l'ampleur des contraintes et le temps accumulé en état contraint, plus que par le nombre de cycles ou leur fréquence. Cela suggère aussi qu'il est possible de suivre la dégradation de la membrane et donc prédire sa durée de vie en fonctionnement si on connaît l'historique des contraintes et si on l'incorpore dans un modèle de dommages cumulés.

### 3.2 Fluage de la membrane

En conditions normales de fonctionnement de la pile, l'assemblage membrane-électrode est soumis à des forces compressives entre les plaques bipolaires. Sous une contrainte compressive constante, la PEM subit une déformation dépendante du temps (fluage). Le fluage du polymère peut causer un amincissement permanent de la membrane et éventuellement des défaillances (formation de trous, etc.) et peut être un facteur important quand il est associé à des dégradations chimiques ou d'autres sortes de dégradations physiques [20].

Le fluage du Nafion se produit à un taux lent, ce qui implique que des défaillances catastrophiques ne se produisent qu'au bout de milliers d'heures au moment où les propriétés mécaniques cèdent aux forces compressives exercées sur la cellule.

### 3.3 Fractures et microfissures

Elles sont habituellement observées dans les régions où se concentre un stress local, telle que le bord d'un canal d'écoulement où la surface et les rainures des plaques bipolaires se rencontrent. Un autre lieu commun est la région frontière entre les zones de réaction et de non-réaction de la membrane [20]. Des contraintes locales peuvent aussi venir d'un mauvais alignement des GDLs avec les couches catalytiques ou d'une différence de dilatation entre les zones de réaction et de non-réaction.

La dépendance des propriétés mécaniques de la membrane à la température et à son hydratation peut avoir un fort impact sur la stabilité à long terme de la pile. Sous une température normale de fonctionnement ( $\leq 80^\circ\text{C}$ ), les défaillances catastrophiques peuvent être repoussées de plusieurs milliers d'heures, bien que la déformation du Nafion se produise dans un laps de temps relativement court. D'un autre côté, lorsque la température opérationnelle augmente, une défaillance de la membrane peut se produire plus rapidement à cause d'une baisse des propriétés mécaniques même lors de conditions sèches. En cas de conditions humides, la situation est encore pire, car le fluage de la membrane augmente.

## 4 Dégradation thermique

La zone de température de travail favorable pour la pile est située entre  $60$  et  $80^\circ\text{C}$ . Les membranes sont sujettes à des ruptures critiques à haute température ( $80^\circ\text{C} \approx$  température de transition vitreuse) [283]. La conductivité des protons diminue à haute température et faible humidité.

La dégradation augmente avec la température [41]. La principale conséquence est la réduction de la teneur en eau conduisant éventuellement à un assèchement irréversible. Il est à noter que la structure du Nafion est visiblement affectée à des températures supérieures à  $150^\circ\text{C}$ , donc bien au-delà de la fenêtre de fonctionnement de la pile. La stabilité de la membrane lors du changement de température est vital pour le maintien de la performance. Le problème avec une fluctuation importante de température est que l'eau présente dans la pile gel puis fonde jouant ainsi sur le volume et la résistance mécanique de la membrane. Les changements de phase et de volume d'eau dus aux cycles de gel/dégel ont un effet néfaste sur la durée de vie de la membrane.

## 5 Court-circuit de la membrane

Le court-circuit ohmique à travers la membrane est un des modes de défaillance principal dans la PEMFC. Un court-circuit se produit quand les électrons passent directement de l'anode à la cathode au lieu de l'appareil à alimenter. Non seulement il réduit les performances de la pile, mais il peut aussi conduire à de la génération de chaleur locale aux alentours et causer des dommages sur la membrane provoquant des crossovers de gaz.

Plusieurs défis existent concernant l'étude des court-circuits dans les PEM [76] :

- les sites de court-circuits extrêmement localisés sont très difficiles à trouver,
- quand il se produit, la morphologie du court-circuit est souvent perdue car le processus postmortem demande le retrait des GDLS au bord desquelles il s'était initié,
- ce type de défaillance est souvent accompagné et éclipsé par d'autres modes de défaillance comme la fonte de la membrane, son amincissement ou l'apparition de trous.

General Motors fait la distinction entre 2 types de court-circuits de la membrane [76] :

1. Les court-circuits softs : peu critiques, ils ne conduisent pas immédiatement à la défaillance de la pile,
2. Les courts-circuits forts : très critiques, ils résultent d'un emballement thermique d'un court-circuit soft déjà existant. Ils peuvent conduire directement au crossover et à la défaillance de la cellule. Ils peuvent se produire soudainement dans un stack en fonctionnement dans lequel une cellule développe une résistance ohmique très supérieure au reste du stack.

### 5.1 Les court-circuits courts induits par la compression

Leur cause exacte est toujours sous étude, mais il est d'avis assez général que la pénétration mécanique dans la membrane d'objets externes conducteurs électroniquement joue un rôle majeur. Les fibres de carbone et les liants des GDLS s'agrègent dans les couches catalytiques ou des débris conducteurs se retrouvent piégés entre la membrane et l'électrode / GDL pendant la fabrication de l'AME.

### 5.2 Les court-circuits forts induits par la tension

Un court-circuit fort peut se former, si une résistance locale de court-circuit provenant d'un court-circuit soft est réduite suffisamment par la pénétration d'objets conducteurs sous une compression croissante de la cellule. Le soft peut alors se transformer en un court-circuit fort facilement détectable sous un potentiel élevé comme celui trouvé lors de l'inversion de courant dans la cellule causée par une grande résistance ohmique lors de l'assèchement de la membrane.

Une observation clé rapportée par [76] montre que la déviation standard relativement élevée de la résistance ohmique suggère une nature fortement statistique du court-circuit de la membrane. La charge de compression à la détection du court-circuit fort donne un signal net et précis de la défaillance.

Une série de test chez GM montre que la tension moyenne de court-circuit est de 2.76 V avec une déviation standard de 0.8 V. Pas un seul échantillon n'a développé de court-circuit fort en dessous de 1 V, comme cette valeur représente la valeur typique de l'OCV dans une PEMFC automobile, les résultats laissent penser qu'il est improbable que de court-circuits forts se développent dans une pile en fonctionnement normal [76].

### 5.3 Analyse thermo-électrique

Cette analyse fournit un bon moyen d'examiner les conditions de démarrage des court-circuits forts. En supposant que les membranes PFSA doivent atteindre la température de décomposition du Nafion (entre 280°C et 470°C) pour initier le court-circuit fort, la tension critique de la cellule est située entre 1.4 et 4.5 V pour un soft plus faible que 1000Ω. Autre fait important, quand le potentiel cellulaire est sous le potentiel de l'OCV de 1 V, la température à l'épicentre est inférieure à 200°C même pour la plus faible résistance de court-circuit, suggérant que les court-circuits forts causés par un emballement thermique ne sont pas supposés exister lors du fonctionnement normal de la pile et quelle que soit l'amplitude du court-circuit soft.

## 6 Crossover de gaz à travers la membrane

Lorsqu'une pile est à court d'hydrogène, on observe une inversion de courant. Cette défaillance peut conduire à une dégradation du catalyseur anodique et l'apparition de trous dans la membrane dus à la génération de chaleur locale. En conséquence, l'hydrogène passe à travers l'assemblage membrane-électrodes sans réagir et la pile souffre d'une perte de performance. Dans [8], il est rappelé que en 1981, des recherches sur les membranes en Nafion suggéraient un modèle distinguant 3 régions structurales pour expliquer le passage des gaz :

1. une phase de fluorocarbone
2. une zone d'interface
3. une région de formation des groupements ioniques où se produirait la perméation de gaz

Selon [8], les facteurs connus pour influencer le crossover d'hydrogène sont : la température opératoire, l'humidité relative, la pression des gaz et l'épaisseur de la membrane. L'influence de ces différents facteurs est testées dans [8]. Des expériences sont réalisées sur une seule cellule de surface active 25cm<sup>2</sup> avec des plaques bipolaires sans canaux pour les gaz pour éliminer l'influence de la pression de compression de l'hydrogène sur le taux de crossover. Des membranes de différentes épaisseurs sont testée (NRM - 1 à 5 pour 25.4 à 254 μm). Les variations de différents paramètres sont testées séparément (Table 30).

TABLE 30 – Paramètres testés dans [8]

Parameters	Values
Temperature	55/65/75/85°C
Relative Humidity	25/50/75/100%
Hydrogen absolute pressure at anode	1.00/1.25/1.50/1.75/2.00 bar
Nitrogen absolute pressure at cathode	1.00 bar

Plusieurs conclusions sont avancées par les auteurs :

1. Il est observé que le taux de crossover d'hydrogène augmente linéairement avec la température quelle que soit l'épaisseur de la membrane. Cela peut s'expliquer par le fait que le coefficient de perméabilité (=coefficient de diffusion x coefficient de solubilité) augmente avec la température. En effet, le coefficient de diffusion augmente avec la température car le mouvement des molécules de gaz devient plus actif.
2. Le taux de crossover augmente également lorsque l'humidité relative augmente, cela est dû à une plus grande teneur en eau et donc à l'augmentation du coefficient de perméabilité. Une raison avancée : quand l'eau est absorbée par la membrane, la distance intermoléculaire entre les chaînes de polymère est agrandie ce qui offre un passage de plus pour le gaz. Il est à noter que cette augmentation est de plus en plus faible lorsque l'épaisseur de la membrane augmente.
3. Une augmentation proportionnelle du taux de crossover est observé en augmentant la pression d'hydrogène. D'après la loi de Henry, l'augmentation de la pression d'hydrogène augmente sa pression partielle et donc sa concentration dans la membrane. En conséquence, quand la pression d'hydrogène est supérieure du côté de l'anode par rapport à celui de la cathode, une augmentation du crossover est à prévoir.
4. Concernant l'influence de l'épaisseur, selon la loi de Fick, le taux de crossover à travers la membrane est proportionnel au coefficient de diffusion et au gradient de concentration à travers la membrane mais inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane.

Une régression linéaire est effectuée pour comprendre la relation entre toutes ces variables. La forme retenue est :

$$y = a_0 + a_1.T + a_2.RH + a_3.P_{H_2} + a_4.(lnt)^{-1} \quad (124)$$

La comparaison entre le modèle et les données est visible en Fig 79. La contribution de chacun des facteurs est calculée et montre que l'inverse de l'épaisseur de la membrane joue le plus grand rôle ( $\beta = 0.893$ ), suivi par la pression ( $\beta = 0.313$ ), l'humidité relative ( $\beta = 0.138$ ) et enfin la température ( $\beta = 0.078$ ). Lors d'une modélisation de la membrane dans un stack fonctionnant en conditions opératoires variables, cette analyse des contributions pourra être intéressante pour savoir d'une part quels paramètres garder et d'autre part comment pondérer ces paramètres dans le modèle.

En normalisant le tracé d'impédance sur le lieu de Nyquist, [180] constate que la forme du spectre change lors de la présence d'une fuite d'hydrogène et varie en fonction de sa gravité.

Enfin, plusieurs études reportent un crossover d'hydrogène qui augmente de façon exponentielle avec le temps dont [161]. Un seuil de crossover avec un courant de crossover de  $10mA.cm^{-2}$  est proposé dans [48] comme seuil de fin de vie de la membrane pour taux de crossover trop important.

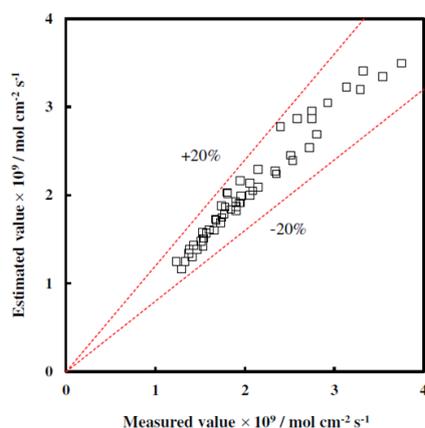


FIGURE 79 – Corrélation entre les valeurs estimées et les données [8]

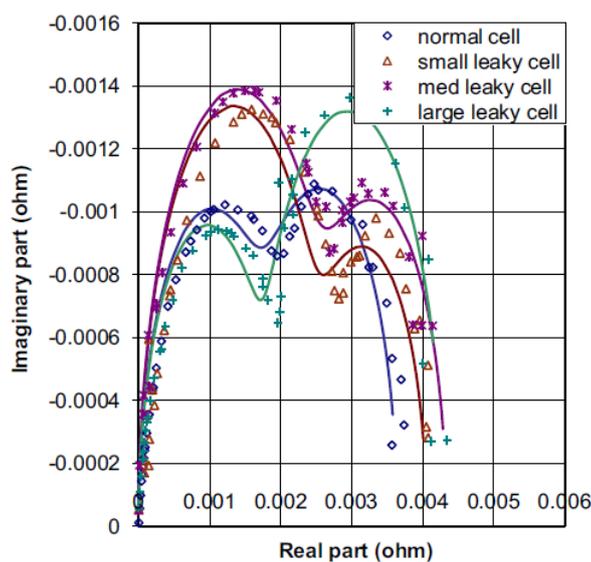


FIGURE 80 – Comparaison du lieu de Nyquist pour une cellule normale et des cellules avec fuites d'hydrogène de différentes gravités [180]

## 7 Modélisation de la dégradation

Une petite revue des modèles de contrainte de la membrane incorporant les dépendances thermiques et hydriques est réalisée dans [76] :

- comportement du matériau indépendant du temps basé sur l'élasticité linéaire [254] ou la plasticité linéaire [136, 245],

- modèle dépendant du temps constitué de la viscoélasticité [137], de la viscoplasticité [244] et de la viscoélasticité non linéaire [292].

Cependant ces modèles sont des modèles comportementaux pas des modèles de dégradation, (mais peut être contiennent-ils des éléments utilisables pour la modélisation du vieillissement).

Parmi la revue, un modèle de vieillissement de la membrane est sorti du lot et pourra peut-être servir de base pour la suite [237]. La membrane n'est pas modélisée seule mais avec les autres composants de l'AME pour prendre en compte un maximum de phénomènes. Comme les hypothèses de modélisation et les mises en équations sont nombreuses, pour plus de clarté, le papier en entier peut être retrouvé en Annexe. Les résultats confirment l'hypothèse mentionnée en début de chapitre sur l'existence d'une vague de dégradation se propageant d'un côté à l'autre de la pile. Seulement contrairement à [131], cette vague a une explication réelle basées sur les dégradations chimiques.

## Annexe D

# Dégradations aux interfaces et couplage des phénomènes

### 1 Couplage des phénomènes de dégradation

Comme dans de nombreux états de l'art de la dégradation des PEMFC, les mécanismes de dégradation des composants ont été étudiés de manière individuelle et totalement découplés. Dans la réalité, ces mécanismes interagissent et influent sur l'évolution des uns et des autres. Des simulations comparatives prenant en compte dans le modèle certaines dégradations et pas d'autres ont permis à [71] de montrer l'influence du couplage des mécanismes de dégradation. Certains exemples sont repris ici pour illustrer le propos. Tout d'abord, une comparaison de deux modèles à différents courants constants est réalisée, ils prennent en compte :

1. la corrosion du carbone à la cathode seule
2. la dégradation de la membrane et celle du carbone en même temps

Dans le premier cas, l'auteur observe un effondrement brutal du potentiel interprété comme une signature de la perte de surface active à courant optimal offrant la durée de vie maximum. Dans le second, la durabilité maximum est obtenue par l'OCV puis une chute de tension en forme de cloche qui montre l'impact de la dégradation de la membrane. Une simulation à courant constant permet de comparer l'épaisseur des différentes parties de la cellule. La conclusion est que la dégradation des chaînes de la PEM pourrait ralentir celle du carbone. Cela s'expliquerait par la baisse calculée de la conductivité de  $H^+$  de la PEM qui contribue à diminuer le courant inversé de protons et donc ralenti la corrosion du carbone. Une conclusion serait que le support carbone de la cathode se corrode moins en présence d'une membrane dont la conductivité se dégrade facilement.

Ensuite, la compétition entre la corrosion du carbone à la cathode et la dégradation du Pt est étudiée. L'auteur compare :

1. un modèle couplant l'oxydation, la dissolution et la maturation du Pt à la cathode avec la corrosion du carbone
2. un modèle n'incluant pas la maturation

Dans les deux cas, la perte de masse de carbone augmente lorsque la charge de Pt augmente (le Pt catalyse la corrosion du carbone). La comparaison montre que lorsque la maturation du Pt est prise en considération, la corrosion du carbone semble ralentie. La maturation induit une augmentation du rayon moyen des nanoparticules de Pt et la diminution de la surface spécifique de catalyseur et donc la corrosion du carbone semble être de moins en moins catalysée.

Une hypothèse est émise : la conductivité électronique du carbone entre les nanoparticules de Pt ne change pas au cours du processus de corrosion, elle diminue lentement pendant le processus de maturation du Pt.

Ces deux exemples tendent à montrer qu'un modèle ne faisant que additionner les différents mécanismes ne captera jamais la dégradation réelle du stack. Cependant, on peut faire deux remarques :

1. les 2 exemples cités au-dessus sont issus de simulations et leurs conclusions restent hypothétiques,
2. même si un modèle additif ne reflète pas fidèlement la réalité, il peut permettre de donner une tendance et une borne supérieure de la dégradation réelle.

## 2 Dégradations aux interfaces entre composants

Outre le couplage des dégradations, un phénomène qui reste très peu étudié est la dégradation se produisant aux interfaces entre composants. Dans [100], les auteurs se proposent d'étudier ce qui se passe à la frontière entre la couche microporeuse de la GDL et la couche catalytique. Les observations au microscope montrent des correspondances entre des fissures présentes sur chacun des composants. De plus, la surface de contact se dégrade avec le temps ce qui peut causer des interférences dans les flux d'électrons, des inégalités de température et des pressions de compression mal réparties. Des sillons peuvent également se créer et servir de lieu d'accumulation d'eau. Des modèles de dégradation de cette interface sont également proposés dans [9] et dans [251] et confirment ces hypothèses de dégradations.

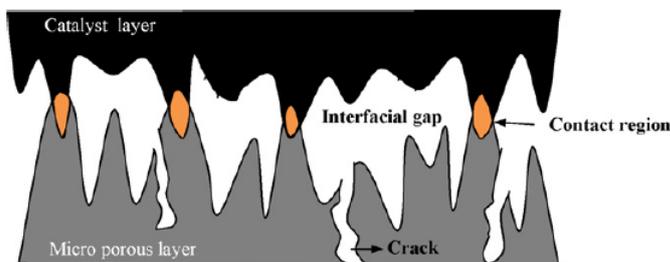


FIGURE 81 – Interface dégradée entre couche microporeuse et couche catalytique

## Annexe E

# Validation pour la prédiction du modèle de la Partie [III](#)

## 1 Applications

The particle filter used for the experiments is of the systematic resampling type and uses a homemade Matlab code.

As this approach is mainly developed for applications with variable mission profiles. It is first tested on D1 to show that the approach is generic. However, in the cases of constant current or ripples, our previous approaches [[119](#), [120](#)] give very good results with simpler models. Then, it is applied to the dataset D4. Different length of training sets are defined, ranging from 400 to 1000 hours with a step of 100 hours for D4, and from 800 to 1600 hours with the same step for D1. The threshold is fixed at 175W (almost 15%) reached at  $t = 1685h$  for D1 to use the whole length of the data.

For each couple training length, tests are repeated 50 times to limit the influence of the random processes inherent to the use of particle filters when evaluating the results. The evaluation is made by using the median prediction and the 25<sup>th</sup> and 75<sup>th</sup> percentiles of the 50 results.

As no RUL is calculated for D4, the R2 is kept for evaluating the results while the predictions for D1 are evaluated thanks to the RUL estimates. Figure [82](#) shows the RUL estimates for D1 for both cases S1 and S2, while Figures [83](#) and [84](#) propose the results for D4 only with the solution S2. Power predictions are proposed with a learnings of 600 hours, as well as the coefficient of correlation for learning and prediction with the different learning lengths (Figure [84](#)).

## 2 Discussion

The focus is first on D1. The particle filter gives a distribution of the RUL. The median of this distribution is considered as the RUL estimate while the 25<sup>th</sup> and 75<sup>th</sup> percentiles allow assessing the uncertainty coming with the predictions. Regarding the RUL estimates, both S1 and S2 give interesting results. For learnings equal or greater than

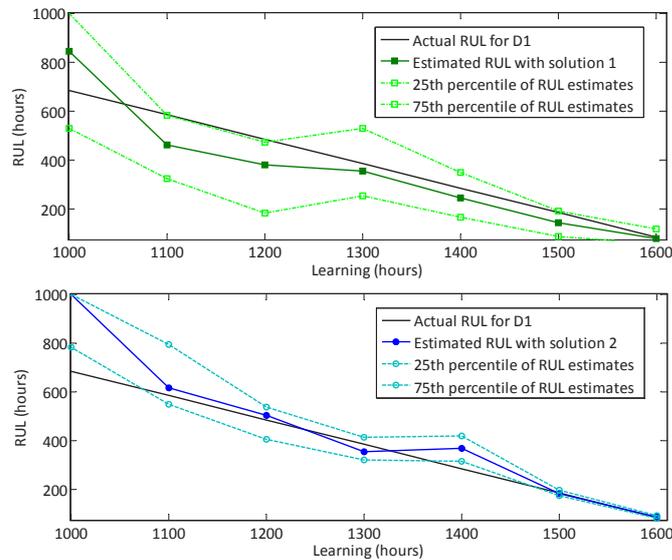


FIGURE 82 – RUL estimates for the 5-cell stack D1 aged with a constant current profile - Upper part : fixing the less sensitive parameters - Lower part : making all the parameters evolving

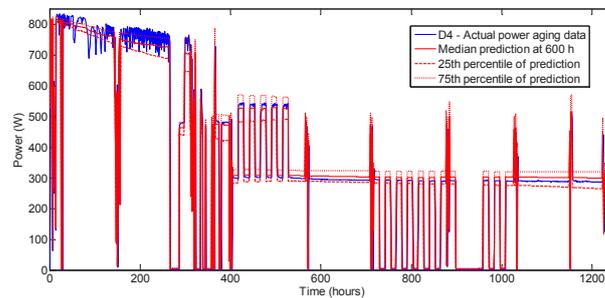


FIGURE 83 – Power predictions for the 8-cell stack D4 aged with micro-cogeneration profile with a learning 600h

1100 hours, S1 gives only early predictions with a mean error of 57.5 hours while S2 gives mainly late predictions with a mean error of 17.6 hours. To avoid a failure, early predictions are preferred even if the mean error is greater. So S1 seems to have a slight advantage on S2. However, by looking at the 25<sup>th</sup> and 75<sup>th</sup> percentiles of the predictions, it can be seen that the uncertainty on the predictions is clearly lower with S2. A lower uncertainty is not negligible for further decision making. Knowing that S2 might give a prediction that can be late of maximum one day but with less uncertainty, in practical applications, S2 should be chosen. Moreover, tests run on D4 confirm that S2 can give as many early predictions as late predictions, always with less uncertainty. As these do

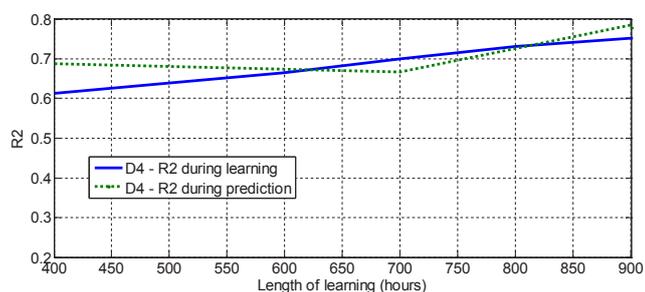


FIGURE 84 – Correlation coefficient during learning and prediction for D4

not bring something new to the analysis, they are not presented in this paper and only the results obtain with S2 are considered for D4 in Figures 83 and 84.

When D4 is concerned, the R2 estimates during the learning tend to show that a particle filter is able to learn such a complicated model, even with current variations, quite well. Also, it can be seen that R2 for the prediction is located around 0.7 indicating good prediction performances. Even if these performances can be further improved, it is one of the major achievement of that work as a model that can follow accurately the state of health of the stack and also predict it when the current varies was not available in the literature until now.



## Annexe F

# Classification des méthodes bayésiennes en fonction des hypothèses d'utilisation

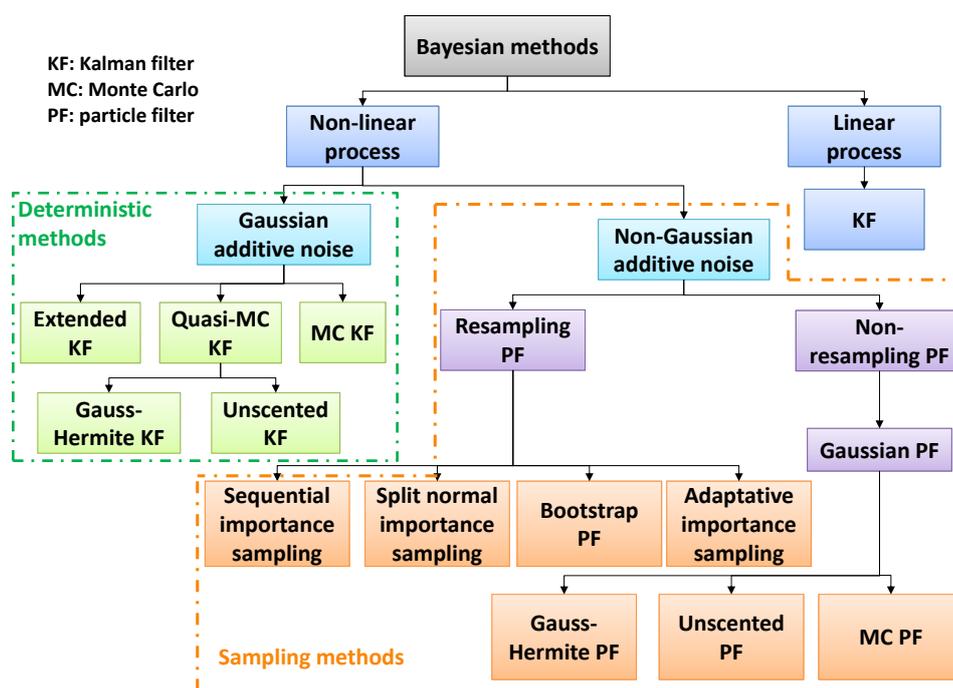


FIGURE 85 – A proposal of Bayesian methods' classification from [240]



## Annexe G

# Compléments à l'analyse des filtres particulaires du chapitre 8

### 1 Travaux de pronostic à base de filtre particulaire

TABLE 31 – Prognostics works based on particle filters considered for the review

Reference	Application case
[12, 192, 193, 252, 293, 311]	crack growth
[2, 3, 43, 45, 52, 78, 85, 92, 106, 150, 162, 174, 187, 191, 220, 224, 225, 221, 222, 253, 259, 288]	Li-ion batteries
[119, 120, 135]	PEM fuel cells
[10, 13]	turbine blade (creep growth)
[34]	water tank system
[44]	pneumatic valve
[291]	tool wear
[31]	landing gear retraction
[25]	semi-conductor manufacturing
[107]	simulated data
[23]	aircraft actuator system
[24]	wind turbine
[64]	LED light sources
[32]	carrier plate
[189]	vibration feature
[274]	jet engine
[300]	bearing

## 2 Avantages du FP proposés dans la littérature

Tous les items qui suivent sont des citations directes de la littérature. Le FP est un outil efficace pour le pronostic car :

- les algorithmes bayésiens récursifs sont bien adaptés à la résolution de problèmes d'estimation en temps réel puisqu'ils incorporent les données mesurées. Cela permet aux informations provenant de différentes sources de mesure d'être fusionnées de manière logique [311],
- c'est une méthode de MC pour les modèles d'espace d'état non-linéaires non-gaussiens [311],
- il est capable de prendre en compte la stochasticité du processus et le bruit affectant les mesures [311],
- il peut être utilisé pour estimer et ajuster les paramètres du modèle et pour suivre les processus (de vieillissement de la batterie) ayant des caractéristiques non-linéaires et non-gaussiennes [288],
- les paramètres du modèles peuvent être inclus dans le vecteur d'état réalisant conjointement l'identification du modèle et l'estimation de l'état [221, 288],
- il est applicable à un processus non-linéaire et/ou non-gaussien [34],
- il génère une sortie probabiliste qui est pratique pour représenter et gérer l'incertitude [34],
- il supporte la fusion d'informations de plusieurs sources de manière logique [34],
- son attractivité réside dans la structure fournie pour prendre en compte les niveaux significatifs d'incertitude inhérente à la génération de prédictions à long terme [31].
- cette technique a l'aptitude d'ajuster des paramètres du modèle non-stationnaire en simultané avec l'estimation d'état, dont la combinaison avec la représentation d'espace d'état par de multiples particules pondérées, la rend idéale pour le suivi d'état et la prédiction [221],
- il est capable d'ajuster dynamiquement les paramètres du modèle dans des conditions non-stationnaires et prédire les paramètres inconnus grâce aux données historiques [259],
- l'implémentation du SIS aide à réduire le nombre d'échantillons requis pour approximer la distribution de probabilité de l'état futur comparé aux méthodes classiques de MC, augmentant la vitesse et l'efficacité de calcul [2, ?].

## 3 Types de filtres utilisé dans la littérature pronostic

### 3.1 Sampling importance resampling filter - SIR

Le SIR est la forme la plus classique du FP. Il est clairement décrit dans [7, 35]. Les points clés sont expliqués ici.

L'attractivité du SIR réside dans le fait que les hypothèses nécessaires pour utiliser le filtre sont très faibles. Les dynamiques de l'état et la fonction d'observation doivent être connues, et il est nécessaire d'être capable d'échantillonner des réalisations de la distri-

bution du bruit du processus et de celle antérieure [7]. De plus, il est requis d'avoir la fonction de likelihood pour l'évaluation des particules (ou au moins une fonction proportionnelle). Cet algorithme peut facilement être déduit du SIS décrit en partie I par les choix appropriés (1) de la densité d'importance (choisie comme étant la densité antérieure) et (2) de l'étape de ré-échantillonnage (appliqué à chaque étape). Un avantage de l'algorithme est que n'importe quelle procédure de ré-échantillonnage peut être intégrée. De plus, le choix de la densité antérieure en tant que densité préférentielle est très pratique. Cependant, la densité préférentielle d'échantillonnage pour le SIR est indépendante des mesures. Cela signifie que l'espace d'état est exploré sans connaissance des observations. Par conséquent, ce filtre est sensible aux données aberrantes et peut être inefficace. A cela s'ajoute que le ré-échantillonnage est réalisé à chaque itération, pouvant résulter en une perte de diversité rapide parmi les particules.

### 3.2 Unscented particle filter - UPF

L'algorithme de l'UPF a d'abord été introduit dans [267]. Il utilise l'unscented Kalman filter (UKF) pour générer une distribution préférentielle et permettre à la probabilité postérieure de prendre en compte les dernières observations. L'UPF est divisé en deux étapes :

1. appliquer l'UKF pour obtenir la distribution préférentielle,
2. utiliser le FP standard pour obtenir les résultats.

Le point clé de l'UPF est son aptitude à utiliser la dernière observation contrairement au SIR.

### 3.3 Pronostic à base de risk sensitive PF

Ce type de filtre incorpore un modèle de coût dans la distribution d'importance pour générer plus de particules dans les régions à haut risque de l'espace d'état. Il a été introduit en premier par [258] puis ensuite rencontré dans [190] à des fins de pronostic. Selon les auteurs de ce dernier papier, il est critique de noter que cette approche de filtrage particulière utilise des modèles exogènes pour évaluer et estimer le risque associé à chaque mode de défaillance. En pratique, le RSPF implique une estimation plus conservatrice du RUL d'une pièce d'équipement. Il est attendu de ce type de routines qu'elles anticipent de possibles changements soudains dans les conditions opératoires du système.

En termes simples, le RSPF incorpore un modèle de coûts lorsqu'il génère les particules. Les états étant plus critiques pour la performance du système ont plus de chances d'être suivis. Dans [190], l'approche proposée utilise une variante du RSPF où la fonction de coût permet d'échantillonner des particules dans les régions de l'espace d'état représentant des conditions à haut risque pour le système et où la dimension de la faute a une faible likelihood. Elle est programmée en modifiant le noyau du bruit de processus  $w(t)$  :

$$w(t) \approx \delta w'(t) + (1 - \delta)w^*(t) \quad (125)$$

Les paramètres de ce bruit sont corrigés grâce à une boucle de correction interne proposée dans [192] et qui sera expliquée plus loin.

### 3.4 Regularized particle filter - RPF

Quand on utilise le RPF, l'idée est de changer l'approximation discrète de la pdf postérieure en une continue lors de l'étape de ré-échantillonnage avec une procédure de réajustement du noyau [274] :

$$p(x_t|z_t) = \sum_{i=1}^N w_t^i K_h(x_t - x_t^i) \quad (126)$$

avec

$$K_h(x) = \frac{1}{h^{n_x}} K\left(\frac{x}{h}\right) \quad (127)$$

où  $K(\cdot)$  est la densité du noyau et  $h$  la bande passante du noyau.

### 3.5 Adaptive particle filter

Le FP auto-adaptatif a été proposé par [246]. Il donne au filtre l'aptitude d'ajuster le nombre de particules ainsi que la fonction de propagation à chaque itération.

Le fait derrière cette idée d'ajuster le nombre de particules est que l'utilisation d'un nombre fixe de particules est souvent inefficace [246]. Les dynamiques du systèmes introduisent une grande variabilité dans la complexité de la distribution postérieure. Donc le nombre initial de particules peut être plus grand que le nombre réel exigé pour réaliser une bonne estimation de la distribution postérieure. A l'opposé, ce nombre peut être trop petit causant la divergence du filtre. La méthode développée pour ajuster le nombre de particules part de l'algorithme KLD-sampling. Ce type de procédure est censé donner de meilleures estimations d'état et réduire la charge de calcul quand le nombre de particules est surestimé.

### 3.6 Artificial fish swarm-based particle filter - AFSA-PF

L'artificial fish swarm algorithm (AFSA) a été initialement proposé comme un nouvel algorithme d'optimisation par recherche aléatoire basé sur la simulation d'un banc de poisson dans la nature. Cet algorithme imite quatre comportements du banc de poisson : (1) le comportement de chasse pour trouver la solution optimale, (2) le comportement de fourmillement pour rassembler le banc de poisson dans la région optimale, (3) le comportement de suivi pour libérer le banc des solutions optimales locales et (4) le comportement aléatoire pour trouver la solution optimale dans un champ plus large. Cela a les avantages d'une optimisation globale et rapide, une insensibilité aux valeurs initiales, la robustesse et une opération facile [259]. Cet algorithme est utilisé pour conduire les particules dans les régions de forte likelihood. Nous reviendrons plus tard sur son utilisation dans les applications de pronostic en Section 3.8.

### 3.7 Estimation bayésienne utilisant un HMM d'ordre $m$

Les auteurs dans [32] soulèvent la problématique d'HMM d'ordre élevé. La formulation est la suivante :

$$\begin{cases} x_t = f_t(x_{t-1}, \dots, x_{t-m}, w_{t-1}) \\ y_t = h(x_t, \nu_t) \end{cases} \quad (128)$$

Ils démontrent que la formulation des poids reste la même :

$$w_t^i = w_{t-1}^i \cdot \mathcal{P}(y_t | x_t^i) \quad (129)$$

Par mesure de simplicité, la démonstration n'est pas reproduite ici et le lecteur est invité à se référer à [32].

Cependant la construction du modèle qui utilise les états des p-étapes précédentes peut être compliquée. Donc une approche utilisant un ANFIS est proposée pour la modélisation de l'état [32]. Elle utilise les quatre derniers états  $x_{t-1}$  à  $x_{t-4}$  en entrée et donne l'estimée du l'état mis à jour  $\hat{x}_t$  et du bruit de processus  $w_{t-1}$ . Ce bruit suit une distribution gaussienne dont les moyenne et variance initiales sont générées par la modélisation de l'erreur par l'ANFIS. Les différentes étapes de la procédure sont :

1. l'ANFIS est entraîné avec les données disponibles pour modéliser le processus propagation d'un défaut,
2. le modèle de croissance du défaut représenté par l'ANFIS et le bruit de processus sont employés avec un FP d'ordre 4 pour construire un jeu de particules. Des prédictions à un et plusieurs pas sont réalisées,
3. le bruit du processus est mis à jour avec :

$$\mu_w = \frac{\sum_{i=0}^{n-1} z_{x-i}}{n} \quad (130)$$

$$\sigma_w = \sqrt{\frac{\sum (z_{x-i} - \mu_w)^2}{n}} \quad (131)$$

où  $z_{x-i}$  est un résidu,

4. on répète 2 et 3

### 3.8 Échantillonnage préférentiel

Diriger les particules vers les régions de haute likelihood est une manière classique d'améliorer la qualité des résultats. Plusieurs solutions sont proposées dans la littérature.

#### 3.8.1 AFSA-PF

L'algorithme associant Artificial fish swarm et FP a déjà été proposé comme alternative au filtre traditionnel. Les auteurs de [259] proposent d'appliquer l'AFSA-PF dans le contexte du pronostic. La combinaison de l'AFSA et du FP est appliquée pour la sélection de la fonction d'objectif et l'ajustement des poids. L'AFSA force les particules

à bouger vers les zones de haute likelihood en se basant sur une fonction d'objectif  $Y$  (les observations) définie par :

$$p(y_k^i | x_k^i) = \frac{1}{(2\pi\lambda^2)^{\frac{1}{2}}} \exp \left[ -\frac{1}{2\lambda^2} (y_k - y_{k|k-1}^i)^2 \right] \quad (132)$$

### 3.8.2 PF-KS

Dans [106], une procédure pour bouger les particules grâce à un kernel smoothing (KS) est expliqué. Le KS est basé sur l'application de deux étapes :

1. le shrinkage bouge les particules des valeurs de paramètres vers leur valeur estimée :

$$\tilde{p}_t^i = p_t^i \sqrt{1 - h^2} + \hat{p}_t (1 - \sqrt{1 - h^2}) \quad (133)$$

où  $\tilde{p}_t^i$  est la nouvelle valeur de la particule,  $p_t^i$  la valeur actuelle,  $\hat{p}_t$  la valeur attendue et  $h$  est le paramètre du noyau entre 0 et 1 (les auteurs de [106] suggèrent 0.1).

2. alors que la perturbation ajoute un bruit contrôlé pour maintenir la variance désirée dans la population :

$$p_{t+1}^i = \tilde{p}_t^i + \mathcal{N}(0, h^2 \nu(p_t^i)) \quad (134)$$

Le PF-KS a l'avantage de garder la variance des valeurs des paramètres inchangée dans la population de particules.

## 3.9 Boucles de correction internes

Dans un but d'améliorer la précision des résultats, la création de boucles de corrections internes au FP a été proposée avec plus ou moins de complexité. L'idée principale est de corriger les prédictions passées sur la base de plus récentes.

### 3.9.1 Fixed-lag particle filter

Le principe du FP à retard fixe est très simple [44] : l'estimation de l'état actuel est utilisée pour corriger l'estimée  $x_{t-L}$ . Par conséquent, la distribution de lissage à retard fixe peut s'écrire :

$$p(x_{t-L} | y_{0:t}) = \sum w_t^i \delta(x_{t-L} - x_{t-L}^i) \quad (135)$$

Les auteurs ont testé différentes valeurs de  $L$  allant de 0 à 4 et affirment que  $L=2$  est optimal pour la plupart des métriques testées avec leurs données.

### 3.9.2 Boucle de correction extérieure

Les boucles de correction mesurent typiquement la capacité de prédiction du modèle de progression d'une faute, via l'erreur de prédiction à court-terme. Elles améliorent également la performance de l'algorithme soit en modifiant la structure du modèle, soit en

mettant à jour des hyper-paramètres qui définissent le bruit de processus/d'observation dans l'équation de mise à jour du modèle [192].

Pour introduire la boucle de correction, l'énoncé du problème est modifié :

$$\begin{cases} x_{t+1} = x_t + \alpha_F(x_t, \alpha_t) + w_t \\ \alpha_{t+1} = L(\alpha_t, e_t^s) + w'_t \\ y_t = x_t + \nu_t \end{cases} \quad (136)$$

où  $\alpha_t$  est un paramètre variant dans le temps lié au taux de croissance de l'état  $x_t$  et  $e_t^s = y_t - \hat{y}_t^s$  est l'erreur de prédiction à  $s$  pas en avant avec  $\hat{y}_t^s = \hat{x}_t^s$ .

La première approche consiste à manipuler la variance du noyau du bruit  $w'_t$  :

$$\begin{cases} L(\alpha_t, e_t^s) = \alpha_t \\ var(w'_t) = \begin{cases} p.var(w'_t) & \text{if } |e_t^s| \leq e^{th} \\ q.var(w'_t) & \text{if } |e_t^s| > e^{th} \end{cases} \end{cases} \quad (137)$$

Cela permet à l'algorithme d'augmenter la probabilité de créer des échantillons d'une sous partie plus large du domaine pour la seconde composante du vecteur d'état  $[x_t, \alpha_t]$ . La seconde approche manipule à la fois la fonction de transition de  $\alpha_t$  et la variance du bruit  $w'_t$ .

$$\begin{cases} L(\alpha_t, e_t^s) = \begin{cases} \alpha_t & \text{if } |e_t^s| \leq e^{th} \\ \alpha_t + \eta \cdot e_t^s & \text{if } |e_t^s| > e^{th} \end{cases} \\ var(w'_t) = \begin{cases} p.var(w'_t) & \text{if } |e_t^s| \leq e^{th} \\ \sigma_0^2 & \text{if } |e_t^s| > e^{th} \end{cases} \end{cases} \quad (138)$$

où  $\eta$  est le gain de retour et  $\sigma_0^2$  une constante.



## Annexe H

# Procédures de ré-échantillonnage utilisées dans les travaux

Les pseudo-codes des algorithmes proposés ici sont issus de [152]. Les codes utilisés dans les expérimentations sont adaptés des fichiers Matlab proposés par le premier auteur de la référence sur son site internet personnel [151].

**Code 3** Multinomial/Stratified/Systematic  
resampling

---

$$\left[ \left\{ \hat{x}_t^{(n)} \right\}_{n=1}^N \right] = \text{Resample} \left[ \left\{ x_t^{(m)}, w_t^{(m)} \right\}_{m=1}^M, N \right]$$
$$\left[ \left\{ Q_t^{(m)} \right\}_{m=1}^M \right] = \text{CumulativeSum} \left[ \left\{ w_t^{(m)} \right\}_{m=1}^M \right]$$
 $n = 0$ 

*/Systematic/stratified choice runs:*  
 $m = 1$   
*/Systematic choice runs*  
 $u_0 \sim U(0, 1/N]$   
WHILE ( $n \leq N$ )  
*/Stratified choice runs*  
 $u_0 \sim U(0, 1/N]$   
*/Systematic/stratified choice runs*  
 $u = u_0 + n/N$   
*/Multinomial choice runs*  
 $u \sim U(0, 1] ; m = 1$   
WHILE ( $Q_t^{(m)} < u$ )  
 $m = m + 1$   
END  
 $n = n + 1$   
 $\hat{x}_t^{(n)} = x_t^{(m)}$   
END

---

**Code 7** Reallocation resampling

---

$$\left[ \left\{ \hat{x}_t^{(n)}, \hat{w}_t^{(n)} \right\}_{n=1}^{N^*} \right] = (\text{Reallocation})\text{Resample} \left[ \left\{ x_t^{(m)}, w_t^{(m)} \right\}_{m=1}^M, N \right]$$
 $n = 0$ 

FOR  $m = 1 : M$   
IF  $w_t^{(m)} \geq 1/N$   
 $N_t^{(m)} = \text{Floor}(N \times w_t^{(m)})$  (or  $N_t^{(m)} = \text{Floor}(N \times w_t^{(m)}) + 1$ )  
FOR  $h = 1 : N_t^{(m)}$   
 $n = n + 1$   
 $\hat{x}_t^{(n)} = x_t^{(m)} ; \hat{w}_t^{(n)} = w_t^{(m)} / N_t^{(m)}$   
END  
ELSE  
 $u \sim U(0, 1/N]$   
IF  $w_t^{(m)} \geq u$   
 $n = n + 1$   
 $\hat{x}_t^{(n)} = x_t^{(m)} ; \hat{w}_t^{(n)} = 1/N$   
END  
END  
END  
 $N^* = n$

---

**Code 1** Cumulative sum of normalized weights

---


$$\left[ \left\{ Q_t^{(m)} \right\}_{m=1}^M \right] = \text{CumulativeSum} \left[ \left\{ w_t^{(m)} \right\}_{m=1}^M \right]$$

$Q_t^{(1)} = w_t^{(1)}$   
 FOR  $m = 2 : M$   
    $Q_t^{(m)} = Q_t^{(m-1)} + w_t^{(m)}$   
 END

---

**Code 2** Deterministic replication of particles

---


$$\left[ \left\{ \tilde{x}_t^{(n)} \right\}_{n=1}^{N_t}, N_t \right] = \text{Replication} \left[ \left\{ x_t^{(m)}, N_t^{(m)} \right\}_{m=1}^M \right]$$

$n = 0$   
 FOR  $m = 1 : M$   
   FOR  $h = 1 : N_t^{(m)}$   
      $n = n + 1$   
      $\tilde{x}_t^{(n)} = x_t^{(m)}$   
   END  
 END  
 $N = n$

---

**Code 5** Branch-kill/Rounding-copy resampling

---


$$\left[ \left\{ \tilde{x}_t^{(n)} \right\}_{n=1}^N \right] = \text{Resample} \left[ \left\{ x_t^{(m)}, w_t^{(m)} \right\}_{m=1}^M, N_{ref} \right]$$

FOR  $m = 1 : M$   
 /Branch-kill choice runs the following five lines  
    $u \sim U(0, 1/N_{ref})$   
    $N_t^{(m)} = \text{Floor}(N_{ref} \times w_t^{(m)})$   
   IF  $(N_{ref} \times w_t^{(m)} - N_t^{(m)}) \geq u$   
      $N_t^{(m)} = N_t^{(m)} + 1$   
   END  
 /Rounding-copy choice runs  
    $N_t^{(m)} = \text{Round}(N_{ref} \times w_t^{(m)})$   
 END  
 $\left[ \left\{ \tilde{x}_t^{(n)} \right\}_{n=1}^N, N \right] = \text{Replication} \left[ \left\{ x_t^{(m)}, N_t^{(m)} \right\}_{m=1}^M \right]$

---

**Code 4** Residual resampling/RSR

---


$$\left[ \left\{ \tilde{x}_t^{(n)} \right\}_{n=1}^N \right] = \text{Resample} \left[ \left\{ x_t^{(m)}, w_t^{(m)} \right\}_{m=1}^M, N \right]$$

/RSR choice runs

$$\Delta u \sim U(0, 1/N)$$

FOR  $m = 1 : M$

/Residual choice runs the following two lines

$$N_t^{(m)} = \text{Floor}(N \times w_t^{(m)})$$

$$\hat{w}_t^{(m)} = w_t^{(m)} - N_t^{(m)}/N$$

/RSR choice runs the following two lines

$$N_t^{(m)} = \text{Floor}(N \times (w_t^{(m)} - \Delta u)) + 1$$

$$\Delta u = \Delta u + N_t^{(m)}/N - w_t^{(m)}$$

END

$$\left[ \left\{ \tilde{x}_t^{(n)} \right\}_{n=1}^{N_t}, N_t \right] = \text{Replication} \left[ \left\{ x_t^{(m)}, N_t^{(m)} \right\}_{m=1}^M \right]$$

/Residual choice runs the following five lines

FOR  $m = 1 : M$

$$\hat{w}_t^{(m)} = \hat{w}_t^{(m)} \times N / (N - N_t)$$

END

$$\left[ \left\{ \tilde{x}_t^{(n)} \right\}_{n=N_t+1}^N \right] =$$

$$(\text{Multinomial})\text{Resample} \left[ \left\{ x_t^{(m)}, \hat{w}_t^{(m)} \right\}_{m=1}^M, N - N_t \right]$$


---

## Annexe I

# Preuve de la forme récursive du modèle de dégradation

Dans tout ce qui suit, on suppose que, même à l'OCV, le courant peut être proche mais jamais égal à zéro.

1. L'équation originale est scindée en plusieurs morceaux pour faciliter la transformation.

$$\begin{aligned} P(I_k, t_k) = n \cdot I_k \cdot & \left[ E_{rev} - \frac{RT}{2\alpha_a F} \cdot \ln(i_{loss,0} \cdot e^{b_{loss} \cdot t_k} + \frac{I_k}{k_1}) + \frac{RT}{2\alpha_a F} \cdot \ln(i_{0,a}) \right. \\ & - \frac{RT}{4\alpha_c F} \cdot \ln(i_{loss,0} \cdot e^{b_{loss} \cdot t_k} + \frac{I_k}{k_1}) \\ & + \frac{RT}{4\alpha_c F} \cdot \ln(i_{0,c}) - \frac{I_k}{k_1} \cdot (R_{ion,0} \cdot e^{b_{ion} \cdot t_k} + R_0 + b_R \cdot t_k) \\ & \left. + (B_c + b_B \cdot t_k) \cdot \ln(1 - \frac{\frac{I_k}{k_1}}{k_3 \cdot (D_{O_2} + b_D \cdot t_k)}) \right] - p \quad (139) \end{aligned}$$

avec  $k_1 = A_0 \cdot e^{b_{A1} \cdot t_k} + A_1 \cdot e^{b_{A2} \cdot t_k}$  et  $k_3 = \frac{4FP_{O_2}}{RTL_{GDL}}$

2. Ensuite, on remplace  $t_k$  by  $t_{k-1} + \Delta t$  et  $I_k$  by  $I_{k-1} + (\Delta I)_k$  en supposant que  $\Delta t$  est toujours constant et que  $(\Delta I)_k$  est constant entre deux pas  $k - 1$  et  $k$  mais

que sa valeur peut changer en fonction du profil de mission.

$$\begin{aligned}
P(I_k, t_k) = n. & (I_{k-1} + (\Delta I)_k) \cdot [E_{rev} - \frac{RT}{2\alpha_a F} \cdot \ln(i_{loss,0} \cdot e^{b_{loss} \cdot (t_{k-1} + \Delta t)} \\
& + \frac{I_{k-1} + (\Delta I)_k}{k_1}) + \frac{RT}{2\alpha_a F} \cdot \ln(i_{0,a}) \\
& - \frac{RT}{4\alpha_c F} \cdot \ln(i_{loss,0} \cdot e^{b_{loss} \cdot (t_{k-1} + \Delta t)} + \frac{I_{k-1} + (\Delta I)_k}{k_1}) + \frac{RT}{4\alpha_c F} \cdot \ln(i_{0,c}) \\
& - \frac{I_{k-1} + (\Delta I)_k}{k_1} \cdot (R_{ion,0} \cdot e^{b_{ion} \cdot (t_{k-1} + \Delta t)} + R_0 + b_R \cdot (t_{k-1} + \Delta t)) \\
& + (B_c + b_B \cdot (t_{k-1} + \Delta t)) \cdot \ln(1 - \frac{\frac{I_{k-1} + (\Delta I)_k}{k_1}}{k_3 \cdot (D_{O_2} + b_D \cdot (t_{k-1} + \Delta t))})] - p \quad (140)
\end{aligned}$$

et

$$k_1 = A_0 \cdot e^{b_{A1} \cdot (t_{k-1} + \Delta t)} + A_1 \cdot e^{b_{A2} \cdot (t_{k-1} + \Delta t)} \quad (141)$$

3. On doit ensuite faire apparaître  $P(I_{k-1}, t_{k-1})$  dans l'équation (140). D'abord,  $k_1$  est factorisé.

$$k_1 = (A_0 \cdot e^{b_{A1} \cdot t_{k-1}} + A_1 \cdot e^{b_{A2} \cdot t_{k-1}}) \cdot (e^{b_1 \cdot \Delta t} + e^{b_2 \cdot \Delta t} - \frac{A_0 e^{b_1 \cdot t_{k-1} + b_2 \cdot \Delta t} + A_1 e^{b_2 \cdot t_{k-1} + b_1 \cdot \Delta t}}{A_0 \cdot e^{b_{A1} \cdot t_{k-1}} + A_1 \cdot e^{b_{A2} \cdot t_{k-1}}}) \quad (142)$$

Pour des raisons pratiques, on définit

$$— k'_1 = A_0 \cdot e^{b_{A1} \cdot t_{k-1}} + A_1 \cdot e^{b_{A2} \cdot t_{k-1}}$$

$$— \text{and } k_2 = e^{b_1 \cdot \Delta t} + e^{b_2 \cdot \Delta t} - \frac{A_0 e^{b_1 \cdot t_{k-1} + b_2 \cdot \Delta t} + A_1 e^{b_2 \cdot t_{k-1} + b_1 \cdot \Delta t}}{A_0 \cdot e^{b_{A1} \cdot t_{k-1}} + A_1 \cdot e^{b_{A2} \cdot t_{k-1}}}$$

tel que  $k_1 = k'_1 \cdot k_2$ .

Chaque terme de  $P(I_k, t_k)$  est maintenant transformé séparément.

### Premier terme

$$\begin{aligned}
& \ln(i_{loss,0} \cdot e^{b_{loss} \cdot (t_{k-1} + \Delta t)} + \frac{I_{k-1} + (\Delta I)_k}{k_1}) = \\
& \ln(i_{loss,0} \cdot e^{b_{loss} \cdot t_{k-1}} \cdot e^{b_{loss} \cdot \Delta t} + \frac{I_{k-1}}{k'_1 \cdot k_2} + \frac{(\Delta I)_k}{k'_1 \cdot k_2}) \\
& = \ln[(i_{loss,0} \cdot e^{b_{loss} \cdot t_{k-1}} + \frac{I_{k-1}}{k'_1}) \cdot (e^{b_{loss} \cdot \Delta t} + \frac{1}{k_2} + \frac{\frac{(\Delta I)_k}{k'_1 \cdot k_2} - \frac{i_{loss,0} \cdot e^{b_{loss} \cdot t_{k-1}}}{k_2} - \frac{I_{k-1} \cdot e^{b_{loss} \cdot \Delta t}}{k'_1}}{i_{loss,0} \cdot e^{b_{loss} \cdot t_{k-1}} + \frac{I_{k-1}}{k'_1}})] \quad (143)
\end{aligned}$$

**Second terme**

$$\begin{aligned}
& \frac{I_{k-1} + (\Delta I)_k}{k'_1 \cdot k_2} \cdot (R_{ion,0} \cdot e^{b_{ion} \cdot (t_{k-1} + \Delta t)} + R_0 + b_R \cdot (t_{k-1} + \Delta t)) \\
&= \frac{I_{k-1}}{k'_1} \cdot (R_{ion,0} \cdot e^{b_{ion} \cdot t_{k-1}} + R_0 + b_R \cdot t_{k-1}) \\
&+ \frac{I_{k-1}}{k'_1} \cdot \left( \frac{1}{k_2} \cdot (R_{ion,0} \cdot e^{b_{ion} \cdot (t_{k-1} + \Delta t)} + R_0 + b_R \cdot (t_{k-1} + \Delta t)) - R_{ion,0} \cdot e^{b_{ion} \cdot t_{k-1}} \right. \\
&\left. + R_0 + b_R \cdot t_{k-1} \right) + \frac{(\Delta I)_k}{k'_1 \cdot k_2} \cdot (R_{ion,0} \cdot e^{b_{ion} \cdot (t_{k-1} + \Delta t)} + R_0 + b_R \cdot (t_{k-1} + \Delta t)) \quad (144)
\end{aligned}$$

Pour ce terme, aucun facteur naturel n'apparaît. On l'introduit artificiellement en utilisant +1-1.

**Troisième terme**

$$\begin{aligned}
& \ln\left(1 - \frac{\frac{I_{k-1}}{k'_1 k_2} + \frac{(\Delta I)_k}{k'_1 k_2}}{k_3 \cdot (D_{O_2} + b_D \cdot (t_{k-1} + \Delta t))}\right) \\
&= \ln\left(1 - \frac{I_{k-1}}{k'_1 k_2 k_3 \cdot (D_{O_2} + b_D \cdot (t_{k-1} + \Delta t))} - \frac{(\Delta I)_k}{k'_1 k_2 k_3 \cdot (D_{O_2} + b_D \cdot (t_{k-1} + \Delta t))}\right) \quad (145)
\end{aligned}$$

on a :

$$D_{O_2} + b_D \cdot t_{k-1} + b_D \Delta t = (D_{O_2} + b_D \cdot t_{k-1}) \left(1 + \frac{b_D \Delta t}{D_{O_2} + b_D \cdot t_{k-1}}\right) \quad (146)$$

on pose  $k_4 = D_{O_2} + b_D \cdot t_{k-1}$  d'où

$$\begin{aligned}
\frac{I_{k-1}}{k'_1 k_2 k_3 \cdot (D_{O_2} + b_D \cdot (t_{k-1} + \Delta t))} &= \frac{I_{k-1}}{k'_1 k_2 k_3 k_4 \left(1 + \frac{b_D \Delta t}{D_{O_2} + b_D \cdot t_{k-1}}\right)} \\
&= \frac{I_{k-1}}{k'_1 k_3 k_4} \cdot \frac{1}{k_2 \left(1 + \frac{b_D \Delta t}{D_{O_2} + b_D \cdot t_{k-1}}\right)} \quad (147)
\end{aligned}$$

ensuite

$$\begin{aligned}
& \ln\left(1 - \frac{I_{k-1}}{k'_1 k_3 k_4} \cdot \frac{1}{k_2 \left(1 + \frac{b_D \Delta t}{k_4}\right)} - \frac{(\Delta I)_k}{k'_1 k_2 k_3 \cdot (k_4 + b_D \cdot \Delta t)}\right) \\
&= \ln\left[\left(1 - \frac{I_{k-1}}{k'_1 k_3 k_4}\right)(a + b + c)\right] \quad (148)
\end{aligned}$$

où

$$\begin{aligned}
- a &= 1 \\
- b &= \frac{1}{k_2(1 + \frac{b_D \Delta t}{k_4})} \\
- c &= \frac{\frac{(\Delta I)_k}{k'_1 k_2 k_3 (k_4 + b_D \Delta t)} - \frac{1}{k_2(1 + \frac{b_D \Delta t}{k_4})} + \frac{I_{k-1}}{k'_1 k_3 k_4}}{1 - \frac{I_{k-1}}{k'_1 k_3 k_4}}
\end{aligned}$$

4. En insérant toutes les factorisations dans l'équation (140), on obtient

$$\begin{aligned}
P(I_k, t_k) &= n \cdot (I_{k-1} + (\Delta I)_k) \cdot [E_{rev} - (\frac{RT}{2\alpha_a F} + \frac{RT}{4\alpha_c F}) \cdot (\ln(i_{loss,0} \cdot e^{b_{loss} \cdot t_{k-1}} + \frac{I_{k-1}}{k'_1}) \\
&\quad + \ln(e^{b_{loss} \cdot \Delta t} + \frac{1}{k_2} + \frac{\frac{(\Delta I)_k}{k'_1 \cdot k_2} - \frac{i_{loss,0}}{k_2} \cdot e^{b_{loss} \cdot t_{k-1}} - \frac{I_{k-1} \cdot e^{b_{loss} \Delta t}}{k'_1}}{i_{loss,0} \cdot e^{b_{loss} \cdot t_{k-1}} + \frac{I_{k-1}}{k'_1}})) \\
&\quad + \frac{RT}{2\alpha_a F} \cdot \ln(i_{0,a}) + \frac{RT}{4\alpha_c F} \cdot \ln(i_{0,c}) - \frac{I_{k-1}}{k'_1} \cdot (R_{ion,0} \cdot e^{b_{ion} \cdot t_{k-1}} + R_0 + b_R \cdot t_{k-1}) \\
&\quad - \frac{I_{k-1}}{k'_1} \cdot (\frac{1}{k_2} \cdot (R_{ion,0} \cdot e^{b_{ion} \cdot (t_{k-1} + \Delta t)} + R_0 + b_R \cdot (t_{k-1} + \Delta t)) - R_{ion,0} \cdot e^{b_{ion} \cdot t_{k-1}} + R_0 \\
&\quad + b_R \cdot t_{k-1}) - \frac{(\Delta I)_k}{k'_1 \cdot k_2} \cdot (R_{ion,0} \cdot e^{b_{ion} \cdot (t_{k-1} + \Delta t)} + R_0 + b_R \cdot (t_{k-1} + \Delta t)) \\
&\quad + (B_c + b_B \cdot t_{k-1}) \cdot (\ln(1 - \frac{I_{k-1}}{k'_1 k_3 k_4}) \\
&\quad + \ln(1 + \frac{1}{k_2(1 + \frac{b_D \Delta t}{k_4})} + \frac{\frac{(\Delta I)_k}{k'_1 k_2 k_3 (k_4 + b_D \Delta t)} - \frac{1}{k_2(1 + \frac{b_D \Delta t}{k_4})} + \frac{I_{k-1}}{k'_1 k_3 k_4}}{1 - \frac{I_{k-1}}{k'_1 k_3 k_4}})) \\
&\quad + b_B \cdot \Delta t \cdot (\ln(1 - \frac{I_{k-1}}{k'_1 k_3 k_4}) + \ln(1 + \frac{1}{k_2(1 + \frac{b_D \Delta t}{k_4})} + \\
&\quad \frac{\frac{(\Delta I)_k}{k'_1 k_2 k_3 (k_4 + b_D \Delta t)} - \frac{1}{k_2(1 + \frac{b_D \Delta t}{k_4})} + \frac{I_{k-1}}{k'_1 k_3 k_4}}{1 - \frac{I_{k-1}}{k'_1 k_3 k_4}}))] - p \quad (149)
\end{aligned}$$

5. Enfin, on isole les termes correspondants à  $P(I_{k-1}, t_{k-1})$  dans la dernière équation

$$\begin{aligned}
P(I_k, t_k) &= P(I_{k-1}, t_{k-1}) + \frac{(\Delta I)_k}{I_{k-1}} (P(I_{k-1}, t_{k-1}) + p) \\
&\quad + n \cdot (I_{k-1} + (\Delta I)_k) \left[ \left( \frac{RT}{2\alpha_a F} + \frac{RT}{4\alpha_c F} \right) \cdot \ln(e^{b_{loss} \cdot \Delta t} + \frac{1}{k_2}) \right. \\
&\quad \left. + \frac{\frac{(\Delta I)_k}{k'_1 \cdot k_2} - \frac{i_{loss,0}}{k_2} \cdot e^{b_{loss} \cdot t_{k-1}} - \frac{I_{k-1} \cdot e^{b_{loss} \cdot \Delta t}}{k'_1}}{i_{loss,0} \cdot e^{b_{loss} \cdot t_{k-1}} + \frac{I_{k-1}}{k'_1}} \right) \right] \\
&\quad - \frac{I_{k-1}}{k'_1} \cdot \left( \frac{1}{k_2} \cdot (R_{ion,0} \cdot e^{b_{ion} \cdot (t_{k-1} + \Delta t)} + R_0 + b_R \cdot (t_{k-1} + \Delta t)) - R_{ion,0} \cdot e^{b_{ion} \cdot t_{k-1}} + R_0 \right. \\
&\quad \left. + b_R \cdot t_{k-1} - \frac{(\Delta I)_k}{k'_1 \cdot k_2} \cdot (R_{ion,0} \cdot e^{b_{ion} \cdot (t_{k-1} + \Delta t)} + R_0 + b_R \cdot (t_{k-1} + \Delta t)) \right. \\
&\quad \left. + (B_c + b_B \cdot t_{k-1} + b_B \cdot \Delta t) \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{k_2 \left(1 + \frac{b_D \Delta t}{k_4}\right)}\right) \right. \\
&\quad \left. + \frac{\frac{(\Delta I)_k}{k'_1 k_2 k_3 (k_4 + b_D \Delta t)} - \frac{1}{k_2 \left(1 + \frac{b_D \Delta t}{k_4}\right)} + \frac{I_{k-1}}{k'_1 k_3 k_4}}{1 - \frac{I_{k-1}}{k'_1 k_3 k_4}} \right) \right] + b_B \cdot \Delta t \cdot \ln\left(1 - \frac{I_{k-1}}{k'_1 k_3 k_4}\right) \quad (150)
\end{aligned}$$



## Annexe J

# Résultats des tests d'estimation de santé et de pronostic de PEMFC

Tous les résultats détaillés de la Partie IV sont proposés ici. Les tables se lisent suivant les indications proposées en Figure 86.

Critère considéré	Longueur d'apprentissage					Type de likelihood
	1200	1300	1400	1500	1600	mean
R2 appr	0,999999893	1	1	1	1	1
Systematic	0,999999844	1	1	1	1	1
Multinomial	0,999999903	1	1	1	1	1
Stratified						

FIGURE 86 – Indication de lecture des résultats

R2 appr J1 D <sub>Emp</sub>	L1	L2	L3	L4	L5	L6
	mean	mean	mean	mean	mean	mean
Systematic	1,0000	0,9998	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Multinomial	1,0000	0,9996	1,0000	0,9999	1,0000	1,0000
Stratified	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Residual	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Partial	1,0000	0,6147	0,9999	0,6929	1,0000	1,0000
Reallocation	1,0000		1,0000			
Branching	-5,8606		1,0000			
Rounding	-6,3092		1,0000			
RSR	1,0000		1,0000			

R2 appr J1 D <sub>p</sub>	L1	L2	L3	L4	L5	L6
	mean	mean	mean	mean	mean	mean
Systematic	0,9988	0,9943	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Multinomial	0,9988	0,9955	1,0000	0,9999	1,0000	1,0000
Stratified	0,9988	0,9989	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Residual	0,9988	0,9968	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Partial	1,0000	0,9946	1,0000	0,1421	1,0000	1,0000
Reallocation	1,0000		1,0000			
Branching	1,0000		1,0000			
Rounding	1,0000		1,0000			
RSR	1,0000		1,0000			

R2 pred J1 D <sub>p</sub>	L1	L2	L3	L4	L5	L6
	mean	mean	mean	mean	mean	mean
Systematic	0,9450	0,1689	0,9230	0,9545	0,8777	0,9176
Multinomial	0,9482	-19,1766	0,9014	0,5971	0,9132	0,9164
Stratified	0,9406	-0,8755	0,8812	0,8769	0,9154	0,9443
Residual	0,9435	-0,7507	0,9150	0,9281	0,9294	0,9244
Partial	0,9487	0,6112	0,9503	-17,9307	0,9442	0,9431
Reallocation	0,9411		0,9169			
Branching	0,9484		0,9345			
Rounding	0,9508		0,9116			
RSR	0,9337		0,9315			

R2 appr J4 D <sub>p</sub>	L2	L3	L4	L5	L6
	mean	mean	mean	mean	mean
Systematic	0,9907	0,9949	0,9963	0,9919	0,9925
Multinomial	0,9876	0,9921	0,9957	0,9919	0,9924
Stratified	0,9901	0,9938	0,9963	0,9939	0,9931
Residual	0,9936	0,9948	0,9962	0,9936	0,9917
Partial	0,5703	0,9868	0,9931	0,9905	0,9919
Reallocation		0,9935			
Branching		0,9927			
Rounding		0,9944			
RSR		0,9919			

R2 pred J4 D <sub>p</sub>	L2	L3	L4	L5	L6
	mean	mean	mean	mean	mean
Systematic	0,9852	0,9919	0,9910	0,9909	0,9911
Multinomial	0,9901	0,9907	0,9775	0,9907	0,9905
Stratified	0,9809	0,9895	0,9880	0,9920	0,9925
Residual	0,9833	0,9923	0,9888	0,9926	0,9892
Partial	0,8320	0,9834	0,9684	0,9811	0,9802
Reallocation		0,9904			
Branching		0,9907			
Rounding		0,9782			
RSR		0,9913			

R2 pred J1 D <sub>Emp</sub>	L1	L2	L3	L4	L5	L6
	mean	mean	mean	mean	mean	mean
Systematic	0,9685	0,5317	0,9196	0,8736	0,9177	0,9418
Multinomial	0,9738	0,6041	0,8978	0,6665	0,8685	0,9160
Stratified	0,9690	0,4304	0,8918	0,8231	0,9231	0,9027
Residual	0,9681	-1,3520	0,9324	0,8959	0,9011	0,9299
Partial	0,9715	-0,6817	0,9811	-14,0667	0,9742	0,9797
Reallocation	0,9876		0,9894			
Branching	0,9851		0,9865			
Rounding	0,9848		0,9884			
RSR	0,9844		0,9886			

Intervalle de confiance	J1 D <sub>emp</sub>	L1	L3	L5	L6
		mean	mean	mean	mean
Systematic	Borne inf appr	0,0076	0,0049	5,7E-06	5,6E-06
	Borne sup appr	0,0076	0,0039	5,6E-06	6E-06
	Borne inf pred	0,0071	0,0040	0,00332	0,00351
	Borne sup pred	0,0073	0,0041	0,00344	0,00367
Multinomial	Disp inf appr	0,0077	0,0049		5,3E-06
	Disp sup appr	0,0077	0,0039		5,3E-06
	Disp inf pred	0,0080	0,0046		3,3E-03
	Disp sup pred	0,0079	0,0046		3,4E-03
stratified	Disp inf appr	0,0076		6E-06	6,8E-06
	Disp sup appr	0,0076		6,2E-06	6,9E-06
	Disp inf pred	0,0073		0,00355	4,0E-03
	Disp sup pred	0,0075		0,00367	4,1E-03
Residual	Disp inf appr	0,0075	0,0048	6,2E-06	5,2E-06
	Disp sup appr	0,0075	0,0038	6,3E-06	5,4E-06
	Disp inf pred	0,0073	0,0040	0,00389	3,4E-03
	Disp sup pred	0,0074	0,0040	0,00386	3,5E-03
Partial	Disp inf appr	0,0060	0,0019	3,2E-06	3,3E-06
	Disp sup appr	0,0060	0,0018	3,2E-06	3,5E-06
	Disp inf pred	0,0073	0,0014	0,00126	1,2E-03
	Disp sup pred	0,0073	0,0014	0,00127	1,3E-03
Reallocation	Disp inf appr	0,0072	0,0043		
	Disp sup appr	0,0072	0,0039		
	Disp inf pred	0,0065	0,0017		
	Disp sup pred	0,0065	0,0018		
Branching	Disp inf appr		0,0040		
	Disp sup appr		0,0038		
	Disp inf pred		0,0016		
	Disp sup pred		0,0017		
Rounding	Disp inf appr		0,0011		
	Disp sup appr		0,0012		
	Disp inf pred		0,0005		
	Disp sup pred		0,0005		
RSR	Disp inf appr	0,0068	0,0041		
	Disp sup appr	0,0068	0,0038		
	Disp inf pred	0,0057	0,0017		
	Disp sup pred	0,0057	0,0018		

Intervalle de confiance	J1 D <sub>q</sub>	L1	L3	L4	L5	L6
		mean	mean	mean	mean	mean
Systematic	Borne inf appr	0,0066	0,0040	0,0041		6,1E-06
	Borne sup appr	0,0066	0,0031	0,0039		6,1E-06
	Borne inf pred	0,0034	0,0030	0,2785		3,0E-03
	Borne sup pred	0,0034	0,0030	0,2126		2,9E-03
Multinomial	Disp inf appr	0,0065	0,0039		5,2E-03	5,8E-06
	Disp sup appr	0,0065	0,0031		4,8E-03	5,7E-06
	Disp inf pred	0,0074	0,0031		5,3E-03	3,2E-03
	Disp sup pred	0,0073	0,0031		5,2E-03	2,9E-03
stratified	Disp inf appr	0,0066			6,6E-03	5,8E-06
	Disp sup appr	0,0066			6,6E-03	6,2E-06
	Disp inf pred	0,0075			7,5E-03	2,9E-03
	Disp sup pred	0,0075			7,5E-03	3,0E-03
Residual	Disp inf appr	0,0065	0,0039	0,0033	4,6E-03	5,9E-06
	Disp sup appr	0,0065	0,0029	0,0032	4,2E-03	5,8E-06
	Disp inf pred	0,0074	0,0029	0,2103	7,4E-02	3,0E-03
	Disp sup pred	0,0073	0,0029	0,1765	6,2E-02	2,9E-03
Partial	Disp inf appr	0,0053	0,0013		3,3E-03	5,4E-06
	Disp sup appr	0,0051	0,0013		3,2E-03	5,4E-06
	Disp inf pred	0,0060	0,0005		3,2E-03	5,5E-04
	Disp sup pred	0,0053	0,0005		2,9E-03	5,4E-04
Reallocation	Disp inf appr	0,0074	0,0040			
	Disp sup appr	0,0073	0,0031			
	Disp inf pred	0,0084	0,0033			
	Disp sup pred	0,0080	0,0032			
Branching	Disp inf appr	0,0069	0,0037			
	Disp sup appr	0,0069	0,0029			
	Disp inf pred	0,0078	0,0030			
	Disp sup pred	0,0077	0,0029			
Rounding	Disp inf appr	0,0054	0,0007			
	Disp sup appr	0,0053	0,0008			
	Disp inf pred	0,0059	0,0007			
	Disp sup pred	0,0058	0,0008			
RSR	Disp inf appr	0,0070	0,0039			
	Disp sup appr	0,0069	0,0030			
	Disp inf pred	0,0079	0,0032			
	Disp sup pred	0,0078	0,0030			

Intervalle de confiance J4 Dq en %	L2	L3	L4	L5	L6	
	mean	mean	mean	mean	mean	
Systematic	Borne inf appr	0,4622	1,1959	1,5634	0,0107	1,2E-02
	Borne sup appr	1,0451	1,2181	1,8206	0,0118	1,2E-02
	Borne inf pred	0,8297	0,9531	7,4857	0,75005	9,0E-01
	Borne sup pred	0,8248	0,9536	7,5570	0,80323	9,4E-01
	Disp inf appr	1,8020	1,1959	0,37206	6,9E-03	7,2E-03
Multinomial	Disp sup appr	0,3199	1,2181	0,3772	7,6E-03	7,2E-03
	Disp inf pred	0,7435	0,9531	3,64637	7,4E-01	7,5E-01
	Disp sup pred	0,7458	0,9536	3,64275	7,9E-01	7,4E-01
	Disp inf appr	0,7921	1,09629	1,17892	1,2E-02	1,1E-02
	Disp sup appr	0,7249	1,07144	1,21619	1,0E-02	1,1E-02
stratified	Disp inf pred	0,8838	0,65539	6,47752	9,9E-01	9,9E-01
	Disp sup pred	0,8389	0,68487	6,31388	1,0E+00	1,0E+00
	Disp inf appr	0,6896	1,0613	1,0557	9,0E-03	8,2E-03
	Disp sup appr	0,6905	0,9709	1,1061	7,7E-03	7,5E-03
	Disp inf pred	0,9197	0,7721	5,6245	9,6E-01	8,3E-01
Residual	Disp sup pred	0,8431	0,7197	5,7611	8,8E-01	7,9E-01
	Disp inf appr		2,1701	1,05574	1,9E-01	2,1E-01
	Disp sup appr		2,3299	1,10614	2,0E-01	2,0E-01
	Disp inf pred		2,0857	5,62447	1,9E+00	1,9E+00
	Disp sup pred		2,1189	5,76114	1,9E+00	1,9E+00
Partial	Disp inf appr		1,2895			
	Disp sup appr		1,2366			
	Disp inf pred		0,9294			
	Disp sup pred		0,9612			
	Disp inf appr		1,1783			
Reallocation	Disp sup appr		1,1389			
	Disp inf pred		0,8176			
	Disp sup pred		0,8647			
	Disp inf appr		0,8667			
	Disp sup appr		0,9375			
Branching	Disp inf pred		1,2357			
	Disp sup pred		1,3476			
	Disp inf appr		1,2385			
	Disp sup appr		1,1985			
	Disp inf pred		0,8497			
Rounding	Disp sup pred		0,8103			
	Disp inf appr					
	Disp sup appr					
	Disp inf pred					
	Disp sup pred					
RSR	Disp inf appr					
	Disp sup appr					
	Disp inf pred					
	Disp sup pred					
	Disp inf appr					

Dispersion du R2 J1 Dq en %		L5					L6						
		1200	1300	1400	1500	1600	mean	1200	1300	1400	1500	1600	mean
Systematic	Inf R2 appr							4,6E-05	2,6E-04	8,3E-06	9,0E-06	6,8E-05	7,8E-05
	Sup R2 appr							1,0E-05	5,2E-04	3,1E-06	4,0E-06	1,9E-04	1,5E-04
	Inf R2 pred							515,66	24,61	42,07	5,89	8,66	119,38
	Sup R2 pred							32,54	5,22	8,38	2,60	1,20	9,99
Multinomial	Inf R2 appr	7,3E-05	3,5E-04	2,4E-05	5,6E-06	7,0E-05	1,1E-04	1,1E-04	2,8E-04	1,2E-05	4,7E-06	5,3E-05	9,3E-05
	Sup R2 appr	1,7E-05	4,7E-04	6,1E-06	4,3E-06	1,7E-04	1,3E-04	1,3E-05	4,8E-04	4,1E-06	3,3E-06	2,0E-04	1,4E-04
	Inf R2 pred	616,37	24,86	24,20	12,80	4,83	136,61	388,83	38,06	18,39	16,01	10,49	94,36
	Sup R2 pred	36,68	3,35	10,15	2,73	0,88	10,76	33,33	4,82	8,27	2,92	1,09	10,09
Stratified	Inf R2 appr	4,3E-05	1,9E-04	1,2E-05	1,2E-05	6,5E-05	6,4E-05	2,5E-05	2,7E-04	1,1E-05	6,3E-06	7,5E-05	7,8E-05
	Sup R2 appr	1,2E-05	4,7E-04	4,5E-06	3,4E-06	1,8E-04	1,3E-04	1,1E-05	4,7E-04	5,5E-06	3,7E-06	1,7E-04	1,3E-04
	Inf R2 pred	464,6	32,944	15,143	10,494	12,924	107,22	49,975	10,847	26,214	15,098	33,721	27,17
	Sup R2 pred	36,692	3,6488	8,8636	2,0978	1,4735	10,56	12,537	2,8686	10,04	2,5725	1,8262	5,97
Residual	Inf R2 appr	3,4E-05	1,1E-03	5,7E-06	1,5E-05	3,9E-05	2,4E-04	5,9E-05	2,9E-04	2,5E-05	4,2E-06	5,8E-05	8,8E-05
	Sup R2 appr	1,4E-05	5,1E-04	4,4E-06	5,2E-06	2,1E-04	1,5E-04	1,4E-05	4,1E-04	4,7E-06	3,4E-06	2,0E-04	1,3E-04
	Inf R2 pred	305,88	10,739	57,573	10,543	12,562	79,46	250,95	29,432	18,693	9,8284	5,8677	62,95
	Sup R2 pred	22,703	2,3925	10,881	2,5131	1,815	8,06	28,919	3,7779	8,6443	2,3111	1,1642	8,96
Partial	Inf R2 appr	1,5E-03	5,6E-04	2,2E-04	8,0E-05	9,2E-05	4,8E-04	1,4E-03	1,2E-03	4,9E-04	1,4E-05	6,5E-05	6,4E-04
	Sup R2 appr	2,1E-04	3,7E-04	2,0E-05	8,8E-06	2,1E-04	1,6E-04	1,5E-04	4,6E-04	3,8E-05	4,1E-06	2,1E-04	1,7E-04
	Inf R2 pred	206,24	5,4706	17,228	14,035	4,7114	49,54	114,21	5,8808	11,2	5,2146	8,5239	29,01
	Sup R2 pred	14,362	1,5808	9,507	2,4857	0,8067	5,75	16,97	1,2784	8,5971	2,7491	1,4989	6,22

Dispersion du R2	L1						L3						L4						
	J1 Dcp en %						mean						mean						
	1200	1300	1400	1500	1600	mean	1200	1300	1400	1500	1600	mean	1200	1300	1400	1500	1600	mean	
Systematic	Inf R2 appr	1,6E-05	1,8E-04	7,0E-06	8,0E-06	3,5E-05	5,0E-05	8,1E-05	1,9E-04	2,4E-05	9,4E-06	5,2E-05	7,1E-05	1,1E-03	1,3E-03	3,7E-04	3,0E-04	4,0E-04	7,0E-04
	Sup R2 appr	3,3E-06	1,3E-04	1,6E-06	2,3E-06	2,3E-05	3,3E-05	2,1E-05	3,7E-04	7,9E-06	4,1E-06	1,4E-04	1,1E-04	3,8E-04	5,1E-04	1,5E-04	1,3E-04	1,5E-04	2,6E-04
	Inf R2 pred	193,20	9,02	5,99	10,72	0,98	43,98	181,75	20,40	19,40	10,96	5,27	47,56	80,90	22,29	30,98	28,69	10,60	34,69
Multinomial	Sup R2 pred	19,25	0,67	7,72	2,42	0,60	6,13	26,21	3,81	10,16	2,82	1,22	8,84	12,14	2,61	4,15	3,34	1,77	4,80
	Inf R2 appr	3,0E-05	3,1E-04	9,1E-06	6,9E-06	6,4E-05	8,3E-05	3,8E-04	5,0E-04	2,5E-04	5,2E-05	1,4E-04	2,6E-04						
	Sup R2 appr	5,3E-06	1,6E-04	2,2E-06	2,7E-06	2,7E-05	4,0E-05	6,1E-05	3,6E-04	1,8E-05	8,5E-06	1,7E-04	1,2E-04						
Stratified	Inf R2 pred	72,14	5,01	14,37	7,92	4,88	20,87	535,96	23,56	29,02	8,72	8,24	121,10						
	Sup R2 pred	13,59	1,14	9,70	1,98	0,76	5,43	47,64	4,50	9,33	2,90	1,05	13,09						
	Inf R2 appr	6,3E-05	1,8E-04	9,2E-06	3,3E-06	8,2E-05	6,7E-05												
Residual	Sup R2 appr	5,1E-06	1,4E-04	1,6E-06	2,6E-06	2,4E-05	3,4E-05												
	Inf R2 pred	129,66	2,33	12,85	7,10	1,74	30,73												
	Sup R2 pred	20,78	0,48	5,28	1,67	0,63	5,77												
Partial	Inf R2 appr	2,0E-05	1,4E-04	5,7E-06	2,7E-06	2,7E-05	3,9E-05	4,8E-04	2,4E-04	3,0E-05	1,3E-05	8,3E-05	1,7E-04	1,1E-03	1,0E-03	2,7E-04	2,9E-04	7,0E-04	6,7E-04
	Sup R2 appr	3,3E-06	9,9E-05	1,3E-06	2,2E-06	2,1E-05	2,5E-05	3,2E-05	4,0E-04	9,9E-06	3,6E-06	1,6E-04	1,2E-04	5,4E-04	7,8E-04	2,6E-04	1,8E-04	2,0E-04	3,9E-04
	Inf R2 pred	117,01	2,42	16,02	3,46	1,43	28,07	392,24	28,83	34,86	26,50	3,93	97,27	151,60	16,42	31,83	19,72	18,61	47,64
Reallocation	Sup R2 pred	20,35	0,72	6,73	1,90	0,62	6,06	392,24	28,83	34,86	26,50	3,93	97,27	26,88	4,21	4,59	3,43	2,53	8,33
	Inf R2 appr	2,0E-05	4,1E-04	7,7E-06	4,2E-06	5,6E-05	9,9E-05	5,7E-04	2,2E-03	6,1E-04	3,0E-05	9,2E-03	2,5E-03						
	Sup R2 appr	7,6E-06	1,7E-04	2,9E-06	2,8E-06	2,7E-05	4,2E-05	5,8E-04	5,2E-04	1,6E-04	6,7E-05	4,1E-04	3,5E-04						
Branching	Inf R2 pred	151,16	2,75	7,24	10,87	1,20	34,64	99,06	5,37	17,62	20,25	6,29	29,72						
	Sup R2 pred	16,21	0,48	5,24	2,56	0,45	4,98	12,40	1,19	8,59	2,59	0,85	5,12						
	Inf R2 appr	1,1E-05	2,6E-04	5,5E-06	7,3E-06	1,9E-06	5,8E-05	1,3E-04	4,2E-04	2,9E-05	1,0E-04	1,8E-05	1,4E-04						
Rounding	Sup R2 appr	2,8E-06	1,6E-04	1,3E-06	3,2E-06	1,0E-06	3,3E-05	3,3E-05	3,9E-04	1,2E-05	1,1E-05	2,7E-06	8,9E-05						
	Inf R2 pred	162,69	3,34	11,29	12,17	0,89	38,08	657,25	26,559	33,731	7,5349	1,1633	145,25						
	Sup R2 pred	24,21	0,51	6,25	1,94	0,33	6,65	34,036	3,733	10,722	2,1528	0,3648	10,20						
RSR	Inf R2 appr	7,5E-06	1,7E-04	7,3E-06	5,0E-06	2,0E-06	3,8E-05	8,4E-05	2,2E-04	3,8E-05	8,5E-06	1,9E-05	7,4E-05						
	Sup R2 appr	3,6E-06	1,2E-04	1,3E-06	2,3E-06	8,0E-07	2,5E-05	2,4E-05	3,9E-04	7,6E-06	2,5E-06	1,0E-06	8,5E-05						
	Inf R2 pred	198,42	2,94	6,01	5,57	0,91	42,77	206,37	17,384	20,855	18,714	8,7008	54,41						
RSR	Sup R2 pred	18,01	0,45	8,01	1,94	0,30	5,74	20,808	3,5063	8,1076	3,5	0,8702	7,36						
	Inf R2 appr	1,4E-05	2,4E-04	5,1E-06	4,3E-06	2,6E-06	5,4E-05	2,8E-04	3,1E-04	2,1E-05	8,1E-06	2,6E-06	1,3E-04						
	Sup R2 appr	3,6E-06	1,6E-04	9,6E-07	2,7E-06	9,8E-07	3,5E-05	4,0E-05	3,7E-04	5,4E-06	4,6E-06	5,1E-07	8,3E-05						
RSR	Inf R2 pred	67,31	3,59	9,23	7,69	1,87	17,94	479,68	14,948	59,536	10,535	2,9396	113,53						
	Sup R2 pred	16,53	0,62	6,83	2,05	0,34	5,27	38,224	3,8673	10,502	2,3385	0,7025	11,13						
	Inf R2 appr	2,0E-05	3,3E-04	1,6E-05	7,5E-06	3,3E-06	7,5E-05	9,7E-05	4,3E-04	4,5E-05	7,3E-06	1,9E-05	1,2E-04						
RSR	Sup R2 appr	2,6E-06	1,8E-04	1,4E-06	2,6E-06	1,0E-06	3,8E-05	2,0E-05	3,6E-04	6,1E-06	2,5E-06	1,1E-06	7,7E-05						
	Inf R2 pred	157,97	2,31	10,08	9,63	0,59	36,12	355,34	34,623	19,86	16,774	5,736	86,47						
	Sup R2 pred	27,41	0,69	7,88	2,57	0,27	7,76	22,182	3,7989	8,8543	3,2722	0,8722	7,80						

Dispersion du R2 J1 D <sub>emp</sub> en %		L1						L3						L5					
		1200	1300	1400	1500	1600	mean	1200	1300	1400	1500	1600	mean	1200	1300	1400	1500	1600	mean
		2E-04	1E-04	7E-06	1E-05	1E-05	6E-05	5E-04	2E-04	2E-04	2E-04	2E-05	5E-05	3E-04	2E-04	4E-04	3E-04	2E-05	2E-04
Systematic	Inf R2 appr	6E-06	5E-05	4E-06	6E-06	1E-05	1E-05	2E-04	2E-04	2E-04	2E-04	2E-05	5E-05	3E-04	2E-04	4E-04	3E-04	2E-05	2E-04
	Sup R2 appr	1,86	18,16	8,86	2,37	0,35	6,32	7,79	14,43	364,59	65,28	32,25	96,87	3E-04	2E-04	2E-04	1E-04	1E-05	1E-04
	Inf R2 pred	0,51	8,88	3,79	1,03	0,47	2,93	1,40	5,43	31,26	8,13	2,11	9,67	4,27	14,98	344,93	62,83	25,25	90,45
	Sup R2 pred	1E-04	8E-05	1E-05	1E-05	2E-05	5E-05	4E-04	5E-04	3E-04	2E-04	8E-05	3E-04	1,27	6,37	36,61	6,19	1,08	10,30
Multinomial	Inf R2 appr	5E-06	5E-05	5E-06	6E-06	1E-05	2E-05	3E-04	3E-04	1E-04	3E-05	1E-04	2E-04						
	Sup R2 appr	3,75	12,50	15,18	5,13	0,57	7,42	6,03	17,81	342,89	313,04	21,67	140,29						
	Inf R2 pred	0,47	6,79	2,83	0,86	0,54	2,30	1,30	5,20	32,96	20,52	2,76	12,55						
	Sup R2 pred	4E-05	8E-05	8E-06	1E-05	2E-05	3E-05												
Stratified	Inf R2 appr	4E-06	6E-05	4E-06	6E-06	9E-06	2E-05												
	Sup R2 appr	2,04	10,41	29,18	2,89	0,47	9,00												
	Inf R2 pred	0,58	9,66	3,93	0,89	0,71	3,15												
	Sup R2 pred	2E-05	1E-04	1E-05	9E-06	4E-05	5E-05	5E-04	2E-04	3E-04	3E-05	9E-05	2E-04	3E-04	2E-04	2E-04	2E-05	7E-05	2E-04
Residual	Inf R2 appr	3E-06	6E-05	4E-06	7E-06	1E-05	2E-05	4E-04	2E-04	1E-04	1E-05	9E-05	2E-04	3E-04	2E-04	2E-04	1E-04	1E-05	1E-04
	Sup R2 appr	1,82	12,94	13,72	3,50	0,50	6,50	9,50	14,18	298,96	23,10	17,75	72,70	5,01	10,69	626,07	661,32	102,36	281,09
	Inf R2 pred	0,41	10,26	3,89	1,04	0,40	3,20	1,15	6,13	26,70	4,32	1,46	7,95	1,01	5,19	31,27	19,15	3,47	12,02
	Sup R2 pred	3E-05	1E-04	6E-06	1E-05	2E-05	4E-05	2E-03	1E+00	2E-04	3E-03	9E-03	2E-01	6E-04	4E-02	2E-04	1E-04	3E-04	9E-03
Partial	Inf R2 appr	6E-06	5E-05	4E-06	8E-06	9E-06	2E-05	4E-04	4E-02	3E-04	3E-04	6E-04	6E-04	3E-04	2E-03	2E-04	2E-05	1E-04	6E-04
	Sup R2 appr	1,61	7,69	7,79	2,46	0,87	4,08	4,8219	8,818	20,231	1,5777	0,491	7,19	2,94	12,58	132,52	2,89	1,99	30,59
	Inf R2 pred	0,63	7,43	2,69	1,19	0,82	2,55	0,7716	3,1165	4,5094	0,5971	0,4392	1,89	0,55	3,47	7,94	0,80	0,54	2,66
	Sup R2 pred	9E-05	8E-04	7E-05	8E-04	2E-05	3E-04	5E-04	1E-02	4E-04	8E-04	2E-04	3E-03						
Reallocation	Inf R2 appr	2E-05	4E-04	1E-05	2E-04	4E-06	1E-04	2E-04	2E-03	3E-04	7E-05	1E-04	6E-04						
	Sup R2 appr	0,72	5,35	6,14	2,94	0,54	3,14	6,06	8,52	7,61	1,95	1,22	5,07						
	Inf R2 pred	0,29	2,09	2,18	1,06	0,19	1,16	0,77	2,67	1,15	0,31	0,27	1,03						
	Sup R2 pred	Inf R2 appr																	
Branching	Inf R2 appr	3E-04	1E-03	3E-04	8E-04	2E-04	2E-03	7E-04	7E-03	3E-04	8E-04	2E-04	2E-03						
	Sup R2 appr	8,46	8,59	10,33	1,57	5,13	6,82	8,46	8,59	10,33	1,57	5,13	6,82						
	Inf R2 pred	1,11	2,84	1,53	0,47	0,59	1,31	1,11	2,84	1,53	0,47	0,59	1,31						
	Sup R2 pred	9E-04	2E-02	7E-04	2E-03	6E-04	6E-03	9E-04	2E-02	7E-04	2E-03	6E-04	6E-03						
Rounding	Inf R2 appr	3E-04	3E-03	4E-04	2E-04	1E-04	8E-04	3E-04	3E-03	4E-04	2E-04	1E-04	8E-04						
	Sup R2 appr	3,43	5,08	9,21	3,38	1,59	4,54	3,43	5,08	9,21	3,38	1,59	4,54						
	Inf R2 pred	1,13	2,08	1,58	0,55	0,27	1,12	1,13	2,08	1,58	0,55	0,27	1,12						
	Sup R2 pred	6E-04	1E-02	9E-04	8E-04	5E-05	3E-03	6E-04	1E-02	9E-04	8E-04	5E-05	3E-03						
RSR	Inf R2 appr	2E-05	3E-04	1E-05	2E-04	5E-06	1E-04	3E-04	2E-03	3E-04	5E-05	8E-05	5E-04						
	Sup R2 appr	1,13	4,73	6,59	1,92	0,30	2,94	2,98	8,38	9,64	5,30	4,69	6,20						
	Inf R2 pred	0,39	2,04	3,51	1,47	0,19	1,52	1,01	2,09	1,52	0,55	0,36	1,11						
	Sup R2 pred																		

Dispersion du R2 J1 D <sub>Emp</sub> en %		L6					
		1200	1300	1400	1500	1600	mean
Systematic	Inf R2 appr	3E-04	1E-03	3E-04	2E-05	4E-05	3E-04
	Sup R2 appr	4E-04	2E-04	1E-04	1E-05	9E-05	2E-04
	Inf R2 pred	5,82	16,71	137,28	134,19	24,11	63,62
	Sup R2 pred	1,22	5,99	13,38	8,77	1,98	6,27
Multinomial	Inf R2 appr	3E-04	8E-04	2E-04	6E-05	5E-05	3E-04
	Sup R2 appr	3E-04	2E-04	1E-04	1E-05	1E-04	2E-04
	Inf R2 pred	7,24	12,71	182,88	265,16	18,03	97,21
	Sup R2 pred	1,51	4,75	32,18	11,08	1,35	10,18
Stratified	Inf R2 appr	3E-04	3E-04	2E-04	2E-05	6E-05	2E-04
	Sup R2 appr	3E-04	2E-04	2E-04	1E-05	8E-05	1E-04
	Inf R2 pred	6,18	13,86	411,29	65,82	177,09	134,85
	Sup R2 pred	1,03	6,32	39,74	9,13	4,42	12,13
Residual	Inf R2 appr	3E-04	1E-03	3E-04	2E-05	3E-05	4E-04
	Sup R2 appr	3E-04	2E-04	2E-04	1E-05	1E-04	2E-04
	Inf R2 pred	7,80	12,89	426,84	73,84	109,92	126,26
	Sup R2 pred	1,65	5,99	19,77	8,33	3,40	7,83
Partial	Inf R2 appr	4E-04	2E-02	2E-04	4E-04	6E-04	5E-03
	Sup R2 appr	2E-04	1E-03	2E-04	3E-05	1E-04	3E-04
	Inf R2 pred	5,63	10,33	26,94	8,52	1,05	10,50
	Sup R2 pred	1,06	4,18	3,37	1,03	0,47	2,02

Dispersion du R2 J4 D <sub>p</sub> en %		L5						L6					
		600	700	800	900	1000	mean	600	700	800	900	1000	mean
Systematic	Inf R2 appr	0,78	0,72	1,15	0,59	1,84	1,02	1,07	0,79	0,56	1,34	0,49	0,85
	Sup R2 appr	1,24	0,73	0,95	0,54	0,64	0,82	0,79	1,12	0,58	0,71	0,56	0,75
	Inf R2 pred	4,45	2,89	2,15	1,65	4,70	3,17	7,14	2,14	1,38	1,33	6,54	3,71
	Sup R2 pred	2,11	0,45	0,35	0,55	0,84	0,86	2,15	0,59	0,35	0,27	0,80	0,83
Multinomial	Inf R2 appr	0,89	3,35	0,92	1,87	1,66	1,73	2,35	0,79	2,22	1,51	0,52	1,48
	Sup R2 appr	0,60	0,94	0,57	0,92	0,46	0,70	1,14	0,94	0,61	0,73	0,42	0,77
	Inf R2 pred	4,11	1,79	2,54	1,81	4,12	2,87	6,19	6,58	1,96	3,19	6,15	4,81
	Sup R2 pred	1,70	0,60	0,52	0,45	1,13	0,88	1,55	0,73	0,38	0,46	1,35	0,90
Stratified	Inf R2 appr	3,38	0,67	1,40	0,71	0,32	1,30	2,77	0,80	1,49	1,37	0,34	1,35
	Sup R2 appr	1,06	0,99	1,01	0,62	0,44	0,82	0,85	0,82	0,93	1,05	0,52	0,83
	Inf R2 pred	3,59	2,27	1,22	3,70	2,97	2,75	4,22	1,12	2,77	0,96	2,12	2,24
	Sup R2 pred	1,92	0,53	0,24	0,28	0,78	0,75	1,75	0,35	0,42	0,26	0,70	0,69
Residual	Inf R2 appr	2,43	1,10	1,57	1,16	0,43	1,34	0,70	1,30	1,26	1,56	0,85	1,13
	Sup R2 appr	1,64	0,55	0,77	0,68	0,41	0,81	0,84	0,91	0,65	0,68	0,80	0,78
	Inf R2 pred	4,46	1,46	1,84	1,31	3,47	2,51	7,34	2,82	1,84	1,02	13,75	5,35
	Sup R2 pred	1,68	0,38	0,32	0,26	0,77	0,68	1,78	0,60	0,43	0,28	2,06	1,03
Partial	Inf R2 appr	3,54	2,67	2,04	2,31	1,33	2,38	2,56	4,00	2,98	2,84	1,80	2,84
	Sup R2 appr	1,01	0,90	0,48	0,71	0,65	0,75	0,85	1,18	0,71	0,95	0,72	0,88
	Inf R2 pred	4,06	5,10	3,29	5,06	16,93	6,89	5,27	7,97	7,21	3,39	16,00	7,97
	Sup R2 pred	1,62	2,26	1,10	0,92	3,40	1,86	1,87	2,43	1,44	1,00	2,96	1,94

Dispersion du R2 J4 Dxp en %		L2					L3					L4							
		600	700	800	900	1000	600	700	800	900	1000	600	700	800	900	1000	mean		
Systematic	Inf R2 appr	4,54	12,56	0,44	1,88	3,62	4,61	0,92	0,73	0,85	2,08	0,78	1,07	0,48	0,31	0,35	0,35	0,21	0,34
	Sup R2 appr	0,98	1,81	0,45	0,78	0,73	0,95	0,83	0,46	0,58	0,68	0,55	0,62	0,41	0,44	0,19	0,25	0,24	0,31
	Inf R2 pred	6,18	3,71	4,94	2,41	5,94	4,64	5,73	2,12	2,00	1,28	5,73	3,37	2,98	1,22	0,79	1,47	2,14	1,72
	Sup R2 pred	1,48	1,11	1,30	0,92	2,04	1,37	1,64	0,50	0,33	0,32	0,98	0,75	0,63	1,11	0,44	0,54	0,93	0,73
Multinomial	Inf R2 appr	7,82	61,42	6,84	13,75	4,70	18,91	0,92	0,73	0,85	2,08	0,78	1,07	0,53	1,41	1,53	1,12	0,58	1,03
	Sup R2 appr	1,65	2,54	1,27	1,15	0,93	1,51	0,83	0,46	0,58	0,68	0,55	0,62	0,52	0,64	0,78	0,53	0,72	0,64
	Inf R2 pred	3,58	7,99	2,66	2,88	3,37	4,10	5,73	2,12	2,00	1,28	5,73	3,37	7,10	5,54	4,56	4,18	20,90	8,46
	Sup R2 pred	1,27	1,22	0,49	0,69	1,04	0,94	1,64	0,50	0,33	0,32	0,98	0,75	1,47	1,51	1,22	1,08	5,88	2,23
Stratified	Inf R2 appr	14,05	3,66	23,48	16,66	0,53	11,67	1,42	0,81	0,42	0,40	0,35	0,68	0,44	0,38	0,46	0,42	0,24	0,39
	Sup R2 appr	1,24	1,33	0,79	1,00	0,33	0,94	0,98	0,57	0,58	0,27	0,58	0,60	0,54	0,38	0,35	0,31	0,21	0,36
	Inf R2 pred	7,64	3,77	3,52	6,72	21,25	8,58	6,80	3,05	3,11	4,89	2,55	4,08	3,81	3,67	1,27	1,43	6,20	3,28
	Sup R2 pred	2,04	1,00	1,03	1,09	4,26	1,89	2,82	0,61	0,47	0,38	0,68	0,99	1,28	1,30	0,71	0,70	1,55	1,11
Residual	Inf R2 appr	4,40	7,93	1,15	2,83	0,70	3,40	1,00	0,60	0,23	0,54	0,45	0,56	0,31	0,40	0,43	0,25	0,26	0,33
	Sup R2 appr	0,83	0,85	0,40	0,64	0,44	0,63	0,68	0,79	0,38	0,47	0,47	0,56	0,25	0,31	0,33	0,31	0,26	0,29
	Inf R2 pred	5,05	3,19	2,35	4,50	18,91	6,80	6,60	2,83	1,13	2,31	6,56	3,89	3,06	4,37	1,42	1,59	7,11	3,51
	Sup R2 pred	1,51	1,29	0,45	1,22	3,72	1,64	1,71	0,52	0,24	0,30	0,83	0,72	0,93	1,24	0,79	0,62	1,53	1,02
Partial	Inf R2 appr							0,78	5,14	3,50	1,33	1,79	2,51	0,31	0,40	0,43	0,25	0,26	0,33
	Sup R2 appr							0,95	2,50	0,97	0,61	0,67	1,14	0,25	0,31	0,33	0,31	0,26	0,29
	Inf R2 pred							6,17	8,25	2,73	3,25	9,04	5,89	3,06	4,37	1,42	1,59	7,11	3,51
	Sup R2 pred							1,15	2,64	1,46	0,73	2,13	1,62	0,93	1,24	0,79	0,62	1,53	1,02
Reallocation	Inf R2 appr							1,27	1,21	1,59	0,72	0,99	1,16						
	Sup R2 appr							0,80	0,72	0,57	0,39	0,53	0,60						
	Inf R2 pred							4,27	5,80	2,08	1,17	4,86	3,63						
	Sup R2 pred							1,20	1,26	0,50	0,38	1,15	0,90						
Branching	Inf R2 appr							1,12	0,56	0,61	0,52	0,64	0,69						
	Sup R2 appr							0,81	0,70	0,49	0,45	0,67	0,62						
	Inf R2 pred							4,81	3,15	1,65	2,22	2,46	2,86						
	Sup R2 pred							2,24	0,74	0,31	0,25	0,84	0,88						
Rounding	Inf R2 appr							1,00	0,98	0,86	0,54	0,72	0,82						
	Sup R2 appr							0,70	0,44	0,80	0,48	0,42	0,57						
	Inf R2 pred							4,31	6,26	3,67	3,35	22,79	8,08						
	Sup R2 pred							2,42	2,52	1,46	1,50	2,78	2,14						
RSR	Inf R2 appr							1,03	1,57	1,49	0,48	0,40	0,99						
	Sup R2 appr							0,49	1,22	0,72	0,53	0,33	0,66						
	Inf R2 pred							5,61	2,00	1,73	1,67	1,32	2,46						
	Sup R2 pred							2,05	0,43	0,43	0,28	0,77	0,79						





## Résumé :

Le développement de nouveaux convertisseurs d'énergie, plus efficaces et plus respectueux de l'environnement, tels que les piles à combustibles, tend à s'accélérer. Leur diffusion à grande échelle suppose cependant des garanties en termes de sécurité et de disponibilité. Une solution possible pour ce faire est de développer des solutions de Prognostics and Health Management (PHM) de ces systèmes, afin de mieux les surveiller, anticiper les défaillances et recommander les actions nécessaires à l'allongement de leur durée de vie. Dans cet esprit, cette thèse porte sur la proposition d'une approche de pronostic dédiée aux piles à combustibles de types PEMFC à l'aide de filtrage particulaire.

Le raisonnement s'attache tout d'abord à mettre en place une formalisation du cadre de travail ainsi que des exigences de mise en. Ceci se poursuit par le développement d'un modèle basé sur la physique permettant une estimation d'état de santé et de son évolution temporelle. L'estimation d'état est réalisée grâce à du filtrage particulaire. Différentes variantes de filtres sont considérées sur la base d'une de la littérature et de nouvelles propositions adaptées au PHM sont formulées et comparées à celles existantes. Les estimations d'état de santé fournies par le processus de filtrage sont utilisées pour réaliser des prédictions de l'état de santé futur du système, puis de sa durée de vie résiduelle. L'ensemble des propositions est validé sur 4 jeux de données obtenus sur des PEMFC suivant des profils de mission variés. Les résultats montrent de bonnes performances de prédictions et d'estimations de durée de vie résiduelle avant défaillance.

## Summary :

The development of new energy converters, more efficient and environment friendly, such as fuel cells, tends to accelerate. Nevertheless, their large scale diffusion supposes some guaranties in terms of safety and availability. A possible solution to do so is to develop Prognostics and Health Management (PHM) on these systems, in order to monitor and anticipate the failures, and to recommend the necessary actions to extend their lifetime. In this spirit, this thesis deals with the proposal of a prognostics approach based on particle filtering dedicated to PEMFCs. The reasoning focuses first on setting a formalization of the working framework and the expectations. This is pursued by the development of a physic-based modelling enabling a state of health estimation and its evolution in time. The state estimation is made thanks to particle filtering. Different variants of filters are considered on the basis of the literature and new proposals adapted to PHM are proposed and compared to existing ones. State of health estimates given by the filter are used to predict the future state of the system and its remaining useful life. All the proposals are validated on four datasets from PEMFC following different mission profiles. The results show good performances for predictions and remaining useful life estimates before failure.

**Mots clés :** Prognostics and Health Management, Pronostic, Filtre particulaire, PEMFC, Etat de santé

**Keywords :** Prognostics and Health Management, Prognostics, Particcle filter, PEMFC, State of Health

The logo for the SPIM (École doctorale SPIM) features the letters 'S', 'P', 'I', and 'M' in a large, white, sans-serif font. The 'S' is stylized with a thick, white horizontal bar extending to the left, creating a graphic element.