

Modélisation et validation basée sur la physique d'un stack d'un électrolyseur de type PEM

Nicolas Vignal^{1,3}, Zhongliang Li¹, Benoît Latour³, Daniel Hissel^{1,2}

¹ Université Marie et Louis Pasteur, FEMTO-ST, CNRS, UTBM, Belfort, 90000, France

² Institut Universitaire de France (IUF), France

³ Direction Opérationnelle Recherche et Développement, Michelin Ladoux, Cébazat, France

RESUME - La modélisation d'un électrolyseur d'eau destiné à la production d'hydrogène nécessite l'identification de paramètres non mesurables in-situ. Ce travail propose une modélisation électrochimique et de transport de matière couplée d'un stack d'électrolyseur à membrane échangeuse de protons (PEM). Le sous-modèle électrochimique est basé sur des équations établies, incorporant des corrections à la formule électrochimique standard pour améliorer la généralisation à différentes températures. L'identification des paramètres est basée sur des données réelles d'un stack d'électrolyseur PEM à l'aide de contraintes basées sur la physique.

Mots-clés—Électrolyseur, PEM, modèle analytique, modèles basés sur la physique, électrochimie, transport de matière, stack

1. INTRODUCTION

Dans le contexte de la neutralité carbone, le développement de technologies efficaces et durables pour réduire l'impact environnemental des industries a fait l'objet d'une attention particulière. Pour atteindre la neutralité carbone d'ici 2050, la France s'est engagée à investir dans le développement de l'énergie hydrogène, y compris l'installation d'une capacité d'électrolyse d'au moins 4,5 GW d'ici 2030 [1]. D'un point de vue plus large, l'Union européenne vise à atteindre la neutralité climatique d'ici 2050 par le biais d'une série d'actions, telles que le projet Green Deal [2]. Parmi les différentes alternatives pour produire de l'hydrogène, le couplage d'un électrolyseur à des énergies renouvelables permettrait de produire de l'hydrogène et serait robuste à l'intermittence de ces sources d'énergie [3]. Dans la production d'énergie, déterminer le rendement énergétique est important pour justifier l'utilisation d'une technologie. Différentes technologies existent pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau et dans cette étude, le choix a été d'utiliser la technologie à membrane échangeuse de protons (PEM – Proton exchange membrane). Cette technologie se distingue par sa capacité à produire un hydrogène très pur sous des conditions variables. Ces conditions impactant la production d'hydrogène, la modélisation du stack d'électrolyse permet d'analyser sa réponse sous différentes conditions d'usage. Ainsi, la modélisation précise du système permettra de déterminer les points de fonctionnement optimaux du système en fonction des paramètres de température.

Au cours de la dernière décennie, la plupart des modèles d'électrolyse PEM étaient empiriques, semi-empiriques ou analytiques, avec une validation limitée à l'aide de données expérimentales [4, 5]. Bien que plusieurs modèles, tels que ceux développés par Agbli *et al.* [6], aient fourni des bases précieuses, les progrès dans la modélisation d'électrolyse PEM ont été

relativement rares depuis la dernière étude complète sur le sujet [7]. Le modèle proposé dans cette étude s'appuie sur les travaux d'Agbli *et al.* [6]. Ce modèle incorpore des corrections aux équations électrochimiques pour modéliser finement les pertes d'activation, ohmiques et de diffusion et aider à la généralisation du modèle sur une plage de températures.

Cet article propose une modélisation électrochimique et de transport de matière couplée dans la première partie. La seconde partie présente la méthode d'identification des paramètres, soutenue par une validation à partir de données expérimentales.

2. MODELISATION PHYSIQUE

2.1. Modélisation électrochimique

Les équations électrochimiques utilisées sont basées sur la modélisation proposée par Agbli *et al.* [6], reprenant le modèle initial et développant certains paramètres. Les hypothèses associées à la modélisation sont :

- Les cellules sont identiques et indépendantes.
- La densité de courant est uniforme.
- La perte liée à la présence de bulles de gaz est négligeable jusqu'à $3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.
- La température est homogène au sein du stack.

La modélisation de la tension réversible, tension minimale nécessaire pour dissocier la molécule d'eau, est représentée par la relation fondamentale entre l'énergie libre de Gibbs et le potentiel électrique réversible standard. La réaction d'électrolyse de l'eau étant endergonique, cette énergie de réaction est toujours positive et nécessite un apport d'énergie pour se produire, ici une énergie électrique. L'énergie de Gibbs est impactée par deux principaux facteurs, la température et la pression. Ainsi, la température est le seul paramètre impactant cette relation. La formule empirique proposée par Harrison *et al.* [8] est utilisée :

$$V_{rev} = 1.229 - 0.910 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) \quad (1)$$

Avec T la température du stack [K], V_{rev} la tension réversible [V]

L'équation de Nernst permet de corriger la relation précédente en prenant en compte l'impact de la pression sur l'énergie nécessaire à la réaction d'électrolyse dans le système. La formule est la suivante :

$$V^0 = \left[V_{rev} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \left(\frac{p_{H_2} \cdot \sqrt{p_{O_2}}}{a_{H_2O}} \right) \right] \cdot N_{cell} \quad (2)$$

Avec n le nombre d'électrons échangés (2 dans notre modèle) [1], F la constante de Faraday [$C \cdot mol^{-1}$], R la constante des gaz parfaits [$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$], p_{H_2} la pression partielle de l'hydrogène à la cathode [Pa], p_{O_2} la pression partielle de l'oxygène à l'anode [Pa], a_{H_2O} l'activité de l'eau [1], N_{cell} le nombre de cellules du stack [1].

La perte d'activation est représentée par la formule inversée de l'équation de Butler-Volmer :

$$\eta_{act,k} = \frac{R \cdot T}{n \cdot \alpha_k \cdot F} \cdot \operatorname{asinh} \left(\frac{j}{j_{0,k}} \right) \cdot N_{cell} \quad (3)$$

Avec k correspondant à l'anode ou à la cathode, α_k le coefficient de transfert de charge de la couche catalytique k [1], $j_{0,k}$ la densité de courant d'échange de la couche catalytique k [$A \cdot cm^{-2}$], j la densité de courant [$A \cdot cm^{-2}$].

La perte d'activation totale est calculée par la relation suivante :

$$\eta_{act} = \eta_{act,anode} + \eta_{act,cathode} \quad (4)$$

Ensuite, les pertes de résistance ohmique représentent la résistance ionique et électronique du système. La résistance de la membrane est très grande devant les résistances des autres composants. Pour la représenter, nous utilisons la loi d'Ohm :

$$\eta_{ohm} = R_e \cdot j \cdot N_{cell} = \frac{\phi}{\sigma_m} \cdot j \cdot N_{cell} \quad (5)$$

Avec ϕ l'épaisseur de la membrane [m], σ_m la conduction ionique de la membrane [$S \cdot m^{-1}$], R_e la résistance ionique de la membrane [$\Omega m \cdot m^2$].

La dernière équation correspond aux pertes liées aux concentrations et diffusions des gaz à l'intérieur de chaque cellule. Ces pertes sont représentées par la formule de Nernst :

$$\eta_{diff} = \left[\frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^0} \right) + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^0} \right) \right] \cdot N_{cell} \quad (6)$$

Avec C_{O_2} la concentration de l'oxygène à l'interface membrane-anode [$mol \cdot l^{-1}$], $C_{O_2}^0$ la concentration de référence de l'oxygène à l'interface membrane-anode [$mol \cdot l^{-1}$], C_{H_2} la concentration de l'hydrogène à l'interface membrane-cathode [$mol \cdot l^{-1}$], $C_{H_2}^0$ la concentration de référence de l'hydrogène à l'interface membrane-cathode [$mol \cdot l^{-1}$].

La somme des pertes ajoutée à la tension réversible permet d'estimer réellement la réponse en tension du système.

$$U_{stack}(j, T) = V^0(T) + \eta_{act}(j, T) + \eta_{diff}(j, T) + \eta_{ohm}(j, T) \quad (7)$$

La détermination des surpotentiels d'activation et des pertes ohmiques nécessite une compréhension détaillée des paramètres qui les influencent, tels que les coefficients de transfert de charge de l'anode et de la cathode (α_{an} , α_{cat}), les densités de courant d'échange ($j_{0,an}$, $j_{0,cat}$), et la conductivité de la membrane (σ_m). Ces paramètres dépendent de la température, de la pression et des propriétés des matériaux utilisés dans la cellule. La section 2.3 développe cette modélisation.

2.2. Couplage et modélisation du transport de matière

Le modèle de transport d'espèces permet de déterminer la concentration des espèces chimiques et leur transport dans le système. La modélisation repose sur le modèle d'Abdin *et al.* [9]. Les valeurs de la concentration des espèces aux interfaces calculées sont utilisées dans le modèle électrochimique pour estimer la valeur réelle de la perte de tension.

Pour déterminer la quantité de moles à l'interface membrane-anode, l'équation (8) établit le bilan molaire d'oxygène. La production d'oxygène par seconde est relative au courant.

$$n_{O_2}^{an} = \int (\dot{N}_{O_2}^{prod} - \dot{N}_{O_2}^{out}) \cdot dt \quad (8)$$

$$\dot{N}_{O_2}^{prod} = \frac{I}{4 \cdot F} \quad (9)$$

Avec $\dot{N}_{O_2}^{prod}$ débit molaire d'oxygène [$mol \cdot s^{-1}$], I courant [A], F constante de Faraday [$C \cdot mol^{-1}$].

Le deuxième bilan d'espèces est celui de l'eau à l'interface membrane-anode :

$$n_{H_2O}^{an} = \int (\dot{N}_{H_2O}^{in} - \dot{N}_{H_2O}^{out} - \dot{N}_{H_2O}^{mem} - \dot{N}_{H_2O}^{cons}) dt \quad (10)$$

Et le flux molaire d'eau sortante est :

$$\dot{N}_{H_2O}^{out} = \dot{N}_{H_2O}^{in} - \dot{N}_{H_2O}^{mem} - \dot{N}_{H_2O}^{cons} \quad (11)$$

Avec $\dot{N}_{H_2O}^{out}$ débit molaire de l'eau sortante [$mol \cdot s^{-1}$], $\dot{N}_{H_2O}^{in}$ débit molaire de l'eau entrante [$mol \cdot s^{-1}$], $\dot{N}_{H_2O}^{mem}$ débit molaire de l'eau traversant la membrane [$mol \cdot s^{-1}$], $\dot{N}_{H_2O}^{cons}$ eau consommée par la réaction [$mol \cdot s^{-1}$].

En utilisant la formule précédente, nous pouvons déterminer le débit d'eau sortant de la cheminée :

$$\dot{V}_{H_2O}^{out} = \dot{V}_{H_2O}^{in} - (\dot{N}_{H_2O}^{cons} + \dot{N}_{H_2O}^{mem}) \cdot \tilde{V} \cdot \frac{1}{R_h} \quad (12)$$

Avec $\dot{V}_{H_2O}^{out}$ débit d'eau sortante du stack [$m^3 \cdot s^{-1}$], $\tilde{V}$ volume molaire de l'eau [$m^3 \cdot mol^{-1}$], R_h résistance hydraulique du stack.

La concentration d'eau à l'interface membrane-anode est calculée à l'aide de la loi de Fick :

$$C_{H_2O}^{an,mem} = \frac{\rho_{H_2O}(T_{stack})}{M_{H_2O}} - \frac{\delta_{el}^{an} \cdot \dot{n}_{O_2}^{an}}{D_{eff}^{an}} \quad (13)$$

Avec $\rho_{H_2O}(T_{stack})$ Densité de l'eau en fonction de la température [$kg \cdot m^{-3}$], M_{H_2O} masse molaire de l'eau [$g \cdot mol^{-1}$], δ_{el}^{an} épaisseur de l'anode, $\dot{n}_{O_2}^{an}$ flux molaire d'eau à l'anode [$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$], D_{eff}^{an} coefficient de diffusion binaire effectif à l'anode [1].

Après avoir déterminé la concentration d'eau dans l'interface membrane-anode et en supposant que la concentration est homogène dans le composant, l'oxygène à l'interface peut être estimé. La loi de Fick est réutilisée pour déterminer la concentration d'oxygène à l'interface de l'électrode anodique et de la membrane avec l'équation (14).

$$C_{O_2} = \frac{P_{an} \cdot X_{O_2}}{R \cdot T_{stack}} + \frac{\delta_{el}^{an} \cdot \dot{n}_{O_2}^{an}}{D_{eff}^{an}} \quad (14)$$

$$C_{H_2} = \frac{P_{cat} \cdot X_{H_2}}{R \cdot T_{stack}} + \frac{\delta_{el}^{cat} \cdot \dot{n}_{H_2}^{cat}}{D_{eff}^{cat}} \quad (15)$$

Avec X_{O_2} la fraction molaire de l'oxygène à l'interface [1], X_{H_2} la fraction molaire de l'hydrogène à l'interface [1], δ_{el}^{an} l'épaisseur de la couche catalytique anodique [m], δ_{el}^{cat} l'épaisseur de la couche catalytique anodique [m], $\dot{n}_{H_2}^{cat}$ le flux molaire d'hydrogène à la cathode [$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$], $\dot{n}_{O_2}^{an}$ le flux molaire de l'oxygène à l'anode [$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$], D_{eff}^{an} le coefficient de diffusion à l'anode [1], D_{eff}^{cat} le coefficient de diffusion à la cathode [1], P_{an} pression à l'anode [Pa], P_{cat} pression à la cathode [Pa].

La fraction molaire indique la proportion d'oxygène dans les canaux de l'anode :

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}^{an}}{n_{O_2}^{an} + n_{H_2O}^{an}} \quad (16)$$

L'équilibre cathodique de l'hydrogène est identique à celui de l'oxygène à l'anode :

$$n_{H_2}^{cat} = \int (\dot{N}_{H_2}^{prod} - \dot{N}_{H_2}^{out}) dt \quad (17)$$

Avec $\dot{N}_{H_2}^{prod}$ débit molaire d'hydrogène [$mol \cdot s^{-1}$], $\dot{N}_{H_2}^{out}$ débit molaire d'hydrogène sortant de la cathode [$mol \cdot s^{-1}$].

Selon la conservation des masses (loi de Faraday) dans les parties cathodique et anodique, on peut établir l'équation suivante :

$$\dot{N}_{H_2}^{prod} = \frac{I}{2F} \quad (18)$$

Enfin, le dernier bilan de matière est celui de l'eau à l'interface membrane-cathode, représenté par ce bilan :

$$n_{H_2O} = \int (\dot{N}_{H_2O}^{in} - \dot{N}_{H_2O}^{out} + \dot{N}_{H_2O}^{mem}) dt \quad (19)$$

Le modèle précédent permet d'établir les bilans de matière aux interfaces du système et de simuler l'évolution de ces quantités en fonction du temps. L'utilisation de la concentration dans les pertes de tension permet de prendre en compte la dynamique liée à l'accumulation de matière aux interfaces. Pour calculer cette concentration, nous utilisons la formule des gaz parfaits :

$$C_{H_2}^{cat, ch} = \frac{P_{cat} \cdot X_{H_2}^{ch}}{R \cdot T_{stack}} \quad (20)$$

$$C_{H_2}^{cat, mem} = C_{H_2}^{cat, ch} + \frac{\delta_{el}^{cat} \cdot n_{H_2}^{cat}}{D_{eff}^{cat}} \quad (21)$$

Pour déterminer la pression partielle des gaz à chaque interface, nous utilisons la loi des gaz parfaits :

$$p_{H_2O} = X_{H_2O} \cdot P_{an} \quad (22)$$

$$p_{O_2} = X_{O_2} \cdot P_{an} \quad (23)$$

$$p_{H_2} = X_{H_2} \cdot P_{cat} \quad (24)$$

Avec p_i la pression partielle de l'espèce i [bar], X_i la fraction molaire de l'espèce i [1], P_{an} la pression à l'anode [bar], P_{cat} la pression à la cathode [bar].

Pour calculer la quantité de masse d'une espèce produite par seconde, nous pouvons utiliser l'équation (25).

$$\dot{m}_i = \dot{N}_i \cdot M_i \quad (25)$$

Avec $\dot{m}_i$ débit massique de l'espèce i [$kg \cdot s^{-1}$], $\dot{N}_i$ débit molaire de l'espèce i [$mol \cdot s^{-1}$], M_i masse molaire de l'espèce i [$kg \cdot mol^{-1}$].

Ces hypothèses et équations représentent le modèle de transport de masse utilisé dans cette modélisation multiphysique d'un électrolyseur PEM et décrivent efficacement le flux et la concentration des réactifs et des produits dans le système.

La figure suivante permet de représenter le couplage du modèle électrochimique et du modèle de transport de matières.

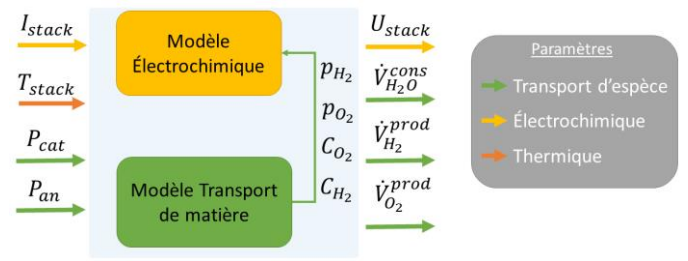


Fig. 1. Couplage multiphysique du modèle

Le couplage des modèles de transport d'espèces et d'électrochimie est réalisé en utilisant la sortie du premier modèle comme entrée du second.

Dans un premier temps, le modèle de transport de masse utilise les variables de tension et de température comme entrées pour obtenir les valeurs de concentration et de pression. Ensuite, le modèle électrochimique calcule la tension en prenant les valeurs des concentrations d'espèces et de la température du système. La valeur de certains paramètres est difficile à obtenir et nécessite une estimation basée sur des données expérimentales [10]. Dans le travail de Khajuria *et al.*, ils présentent un état de l'art de la formulation du problème d'optimisation pour le modèle d'un électrolyseur PEM et soulignent la nécessité d'utiliser une méthode métaheuristique dans le modèle mathématique.

Dans la partie suivante, les paramètres électrochimiques α_{an} , α_{cat} , $j_{0,an}$, $j_{0,cat}$ et σ sont identifiés à l'aide de courbes de polarisation obtenues expérimentalement.

2.3. Affinement des paramètres électrochimiques

Sur la base des formules physiques de chaque paramètre, l'influence des conditions de fonctionnement sur le paramètre peut être identifiée. En utilisant la densité de courant d'échange du livre de Barbir [11], ces dépendances sont montrées :

$$i_0 = f(P, T) \quad (26)$$

$$\alpha = f(P, T, C_i) \quad (27)$$

$$\sigma_m = f(T, RH) \quad (28)$$

P est la pression à l'interface électrode [bar], T la température de l'électrode [K], C_i la concentration à l'interface de l'électrode [mol] et RH l'humidité relative de la membrane [1].

Sur la base des données expérimentales du banc, la pression est fixée aux conditions atmosphériques. Pour faciliter la modélisation du système, la première hypothèse est de négliger l'impact des variations de pression sur le système. Ces variations sont très faibles, car le système fonctionne à la pression ambiante pendant les diverses acquisitions de caractérisation. La seconde hypothèse du modèle est que la membrane est toujours hydratée en raison de la présence d'eau à l'anode et de la pression hydraulique qui pousse l'eau vers la cathode. La concentration des espèces à l'interface de l'électrode est difficile à estimer au niveau du système dans des conditions de fonctionnement sans impact sur le système. Ainsi, ces hypothèses réduisent considérablement la complexité de l'espace des paramètres.

Compte tenu de ces hypothèses, la température apparaît comme le facteur dominant influençant le comportement des paramètres clés i_0 , α et σ_m . Afin de détailler l'identification des paramètres précédents, la loi d'Arrhenius provenant de la cinétique chimique est utilisée pour les paramètres de densité de courant d'échange et de conductivité de la membrane [12]. Pour le coefficient de transfert de charge, une simple relation linéaire

est utilisée d'après Tijani *et al.* [13]. Ainsi, les équations suivantes sont proposées :

$$\alpha_k(T) = \varrho_{\alpha,k} \cdot T + \psi_{\alpha,k} \quad (29)$$

$$j_{0,k}(T) = \varepsilon_{j0,k} \cdot \exp\left(-\frac{E_{j0,k}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (30)$$

$$\sigma_m(T) = \Phi_{\sigma} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\sigma}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (31)$$

Avec T_{ref} la température de référence [K], $\varrho_{\alpha,k}$ et $\psi_{\alpha,k}$ les coefficients spécifiques aux matériaux dérivés des données expérimentales, $E_{j0,k}$ l'énergie d'activation nécessaire à la demi-réaction à l'électrode k [J/mol], E_{σ} l'énergie d'activation nécessaire au transport des électrons à travers la membrane [J/mol] et $\varepsilon_{j0,k}$ et Φ_{σ} les facteurs pré-exponentiels spécifiques aux matériaux [1].

3. IDENTIFICATION ET VALIDATION EXPERIMENTALE

Dans cette section, les paramètres à identifier à partir du modèle électrochimique sont calculés à l'aide d'un algorithme d'optimisation.

3.1. Acquisition des données

Le système étudié et modélisé dans notre étude est un stack électrolyseur PEM produit par Leancat, le produit LCWE-25-10, et présente les caractéristiques suivantes :

- Puissance maximale: 1 kW
- Plage de fonctionnement : 15 à 50 A en courant continu
- Température de fonctionnement : 30 à 70 °C
- Surface de la cellule : 25 cm²

Pour caractériser le système, un profil de courant (voir figure 2) a été défini. Il permet d'identifier les pertes par activation électrochimique et les pertes par résistance ohmique. Jusqu'à 2 A/cm², les pertes par bulles ne sont pas observables dans nos différents tests.

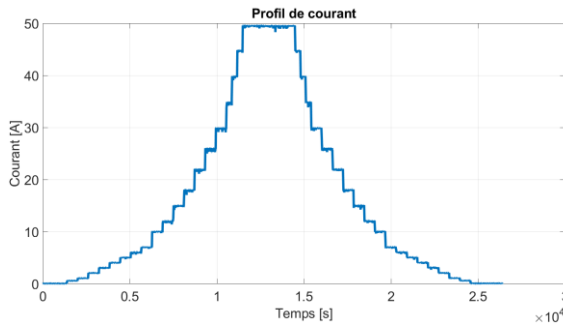


Fig. 2. Profil de courant de caractérisation

Les données ont été acquises dans les conditions de fonctionnement suivantes : 40°C, 45°C, 50°C, 60°C et 70°C. Toutes les températures ont été mesurées dans les mêmes conditions de pression, à savoir la pression atmosphérique. Le profil de courant utilisé pour l'identification des paramètres évolue de 0 A à 50 A, ce qui correspond à une densité de courant allant de 0 à 2 A/cm². Les mesures de tension, de courant et de température ont été automatiquement enregistrées toutes les 100 millisecondes. Le contrôle de la température est assuré par un réservoir tampon qui réchauffe l'eau avant de l'envoyer dans la cheminée et régule la circulation du circuit de refroidissement. La pression n'est pas régulée à la sortie de la cathode et le système fonctionne à la pression ambiante.

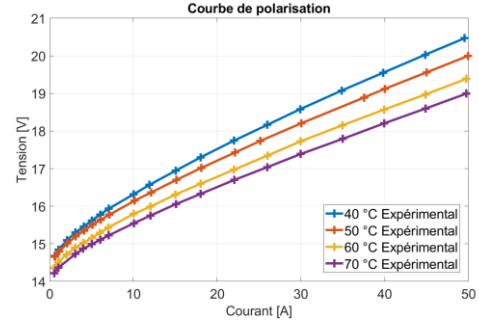


Fig. 3. Données expérimentales obtenues à différentes températures.

Les données acquises sur un banc d'essai sont utilisées pour identifier les coefficients des paramètres électrochimiques. En utilisant un algorithme génétique (AG) avec des contraintes physiques intégrant une pénalité pour respecter la valeur physique des paramètres identifiés, le tableau 1 présente les valeurs obtenues pour chaque coefficient.

Tableau 1. Valeurs obtenues par utilisation de l'AG pour chaque coefficient

Coefficients	Valeur	Coefficients	Valeur
$\varrho_{\alpha,an}$	$8.41 \cdot 10^{-1}$	$\psi_{\alpha,an}$	$1.72 \cdot 10^{-4}$
$\varrho_{\alpha,cat}$	$3.99 \cdot 10^{-1}$	$\psi_{\alpha,cat}$	$5.84 \cdot 10^{-4}$
$\varepsilon_{j0,an}$	$4.31 \cdot 10^4$	$E_{j0,an}$	$9.99 \cdot 10^{-9}$
$\varepsilon_{j0,cat}$	$6.41 \cdot 10^4$	$E_{j0,cat}$	$5.14 \cdot 10^{-3}$
Φ_{σ}	$6.93 \cdot 10^3$	E_{σ}	$5.25 \cdot 10^{-2}$

En utilisant les paramètres précédents dans le modèle présenté dans la partie 2 et la partie 3, il est possible de généraliser le fonctionnement du stack d'un électrolyseur de type PEM dans des conditions opératoires de pression atmosphérique. La figure 4 présente la courbe de polarisation estimée par le modèle et la courbe réelle observée expérimentalement à 45 °C.

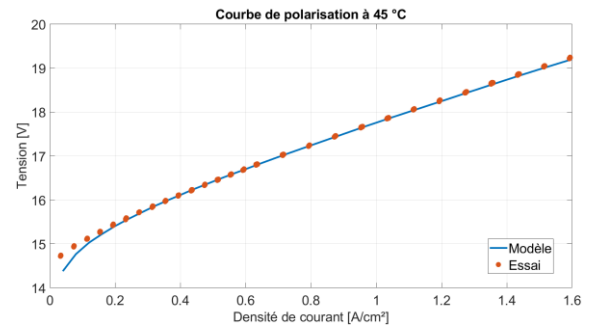


Fig. 4. Validation du modèle multiphysique à l'aide de données expérimentales

Les données obtenues sur le banc d'essai à différentes températures sont représentées sur la figure 3. D'après la figure, les données à 40°C et 50°C ne diffèrent pas de manière significative pendant la partie d'activation. Ceci est dû au fait que, comme la réaction ne génère pas assez de chaleur, la demande d'énergie électrique est la plus importante jusqu'à 50°C, ce qui correspond à la tension de neutralité thermique. Ensuite, au fur et à mesure que la température augmente, la demande de tension est réduite dans la section de perte d'activation. En observant ces valeurs, l'impact de la température sur la tension est important : l'utilisation d'une température plus élevée permet de réduire la tension.

3.2. Identification des paramètres électrochimiques

Les paramètres tels que la conductivité de la membrane et la cinétique de l'électrode régissent les performances et l'efficacité d'un électrolyseur. Pour trouver les valeurs de ces paramètres, cet article détaille la méthodologie d'estimation des coefficients des paramètres électrochimiques. Les données acquises précédemment pour la température à 40 °C, 50 °C, 60 °C et 70 °C sont utilisées pour identifier les paramètres. Pour l'étape de validation, les données acquises à 45 °C ont été utilisées avec la valeur précédente en tenant compte de l'hystérésis pour capturer la dynamique du système. Le processus suit les étapes clés suivantes :

1. Détermination des bornes physiques de validité des paramètres : Déterminer les bornes d'identification des paramètres électrochimiques initiaux tels que α_{an} , α_{cat} , $j_{0,an}$, $j_{0,cat}$ et σ_{cell} à l'aide de la littérature.
2. Identification à l'aide de l'algorithme génétique (AG) : Les valeurs précédentes obtenues donnent des indications rapides pour réduire la limite du problème d'optimisation. L'utilisation de l'AG permet d'obtenir de meilleurs résultats dans l'estimation des paramètres. Cette méthode permet d'approcher un optimum global et minimise l'erreur entre la prédiction du modèle et les données expérimentales.

Ce processus garantit que les estimations des paramètres sont à la fois physiquement significatives et capables de prédire le comportement du système dans une large gamme de conditions d'exploitation.

3.2.1. Contraindre physiquement l'identification

En se référant à la littérature sur les électrolyseurs PEM utilisant des espèces similaires, il est possible d'estimer des plages de paramètres plausibles. Cette gamme permet au modèle de conserver une réalité physique et reste cohérente avec les données établies.

Par exemple, la densité du courant d'échange (j_0) pour la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) et la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) dépend fortement des matériaux d'électrode. Dans un électrolyseur PEM, le matériau d'électrode le plus courant est l'oxyde d'iridium (IrO_2) pour l'anode et le platine (Pt) pour la cathode.

Étant donné les différences d'efficacité entre HER et OER, différentes contraintes sont imposées pour l'identification des paramètres. Les plages de définition des coefficients de transfert cinétique (α) pour l'anode et la cathode sont [13] :

$$0,1 < \alpha_{an} < 0,3 \quad (32)$$

$$0,6 < \alpha_{cat} < 1,1 \quad (33)$$

En outre, la relation $\alpha_{an} < \alpha_{cat}$ reflète l'efficacité supérieure de la réaction HER par rapport à la réaction OER.

Ensuite, les limites des densités de courant d'échange peuvent être définies comme suit :

- Anode:

$$1 \cdot 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} < j_{0,an} < 1 \cdot 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (34)$$

- Cathode:

$$1 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} < j_{0,cat} < 1 \cdot 10^{-1} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (35)$$

Ces plages sont basées sur les travaux de Lu *et al.* [19]. Il analyse le processus cinétique de la réaction de dégagement d'oxygène et les paramètres cinétiques sur l'électrode d'iridium.

Enfin, la conductivité de la membrane, facteur critique pour déterminer l'efficacité de la cellule au-delà de $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, est estimée entre :

$$100 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1} < \sigma_{cell} < 10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (36)$$

Ces valeurs sont cohérentes avec les études précédentes, telles que celles de Kopitzke *et al.* [14], qui ont étudié la conductivité des membranes dans les systèmes PEM.

3.2.2. Identification des paramètres

La dernière étape consiste à trouver le meilleur coefficient à partir de la formule précédente, en utilisant l'algorithme génétique (AG) pour optimiser les paramètres de chaque équation. Ils sont moins susceptibles de rester bloqués dans des optima locaux que de nombreuses méthodes d'optimisation traditionnelles telles que la méthode des moindres carrés [15, 16]. L'erreur quadratique moyenne (EQM) est sélectionnée comme fonction objective dans cette identification. En plus de la fonction de coût, des contraintes physiques sont imposées par une fonction de pénalité. Pour chaque contrainte non respectée, une pénalité est ajoutée à l'erreur totale afin de maximiser les résultats de l'optimisation tout en respectant la physique du système. Le coût total de la fonction objectif correspond à l'équation suivante :

$$\text{Coût} = EQM + r \cdot p_x \quad (37)$$

Avec r le facteur de pénalité et p_x la distance entre les bornes inférieures ou supérieures et l'estimation de la valeur du paramètre.

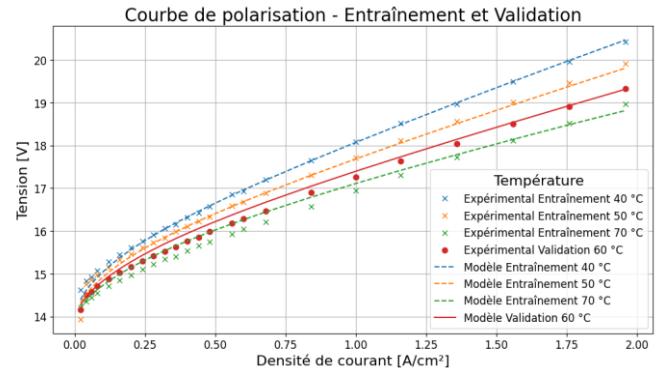


Fig. 5 Résultats d'optimisation des coefficients électrochimiques à différentes températures.

Dans ce problème d'optimisation, la population de l'AG est composée de 100 individus avec une sélection de 10 parents destinés pour la mutation à chaque itération. La sélection par tournoi prend un nombre aléatoire d'individus et sélectionne le meilleur d'entre eux, ce qui permet une exploration plus large des solutions. Le résultat de cette optimisation est une MSE de 0,0371 V² pour l'entraînement sur des données de température à 40, 50 et 70 °C et la validation sur 60 °C donne une MSE est de 0,0236 V². La différence entre la formation et la validation n'est pas très grande et l'erreur est moins importante à cette température. Les données d'identification à différentes températures (40 °C, 50 °C et 70 °C) présentent une erreur moyenne est de 90 mV. C'est une erreur très faible pour une pile de 10 cellules. Et l'erreur d'identification à 60 °C est de 112 mV. Ensuite, le modèle est validé sur une plage de fonctionnement de 40 °C à 70 °C.

3.2.3. Validation du modèle

La validation du modèle est effectuée avec des données supplémentaires à 45 °C. Les résultats de la simulation (Fig. 12) sont très qualitatifs, avec des erreurs inférieures à 5 %. Le modèle avec une température de 45 °C et une pression de 1 bar donne une valeur d'erreur MSE de 0,003 V² et RMSE de 56 mV. Ce niveau d'erreur met en avant la robustesse de l'identification des paramètres et de la précision du modèle, rendue possible par la prise en compte explicite de la dépendance à la température dans la simulation. Le modèle capture la dynamique essentielle du système avec un écart négligeable par rapport aux données expérimentales. En utilisant les données d'identification complètes mesurées à différentes températures (40 °C, 50 °C, 60 °C et 70 °C), l'erreur moyenne est de 95,5 mV. Il s'agit d'une erreur très faible pour une pile de 10 cellules. Ensuite, le modèle est validé sur une plage de fonctionnement de 40 °C à 70 °C.

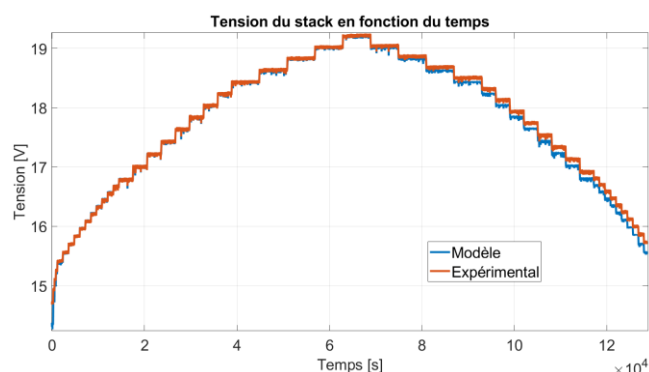


Fig. 6 Simulation du modèle à 45 °C et comparaison avec les données expérimentales

À de faibles densités de courant ($< 0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$), le modèle rend compte avec précision de la forte augmentation de la tension due aux pertes d'activation. L'équation de Butler-Volmer représente avec succès les réactions électrochimiques, les coefficients de transfert (α_{an} , α_{cat}) et les densités de courant d'échange ($j_{0,an}$, $j_{0,cat}$) étant les facteurs clés qui déterminent la pente dans cette région. L'accord étroit dans cette région indique que le modèle caractérise correctement la cinétique électrochimique. Dans la plage de densité de courant intermédiaire ($0,5\text{--}2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$), la tension augmente linéairement avec la densité de courant, un comportement dominé par les pertes ohmiques. Les prédictions ohmiques du modèle correspondent aux résultats expérimentaux, ce qui confirme que la représentation de la conductivité ionique (σ) et d'autres éléments résistifs est exacte.

4. CONCLUSION

Cet article propose une nouvelle approche fine de la modélisation électrochimique couplée à une modélisation du transport de matière et validée à l'aide de données expérimentales issues d'un stack d'un électrolyseur de type PEM. L'ensemble des coefficients et le modèle des paramètres électrochimiques proposés ont été identifiés expérimentalement et validés à l'aide de nouvelles données expérimentales. Ce modèle a été établi et validé sur un électrolyseur PEM d'une puissance de 1 kW constitué de 10 cellules. L'intégration de formulations détaillées tenant compte de la dépendance à la température des paramètres électrochimiques permet d'étendre la validité du modèle sur une large plage de températures.

Contraire à l'AG avec une dépendance physique des paramètres a permis de prédire un ensemble de paramètres représentatifs avec peu d'itérations. La modélisation présentée ici permet de représenter différentes conditions de fonctionnement et d'étudier l'impact de paramètres tels que la température ou la pression sur le comportement du système.

5. REMERCIEMENT

Ce travail a été soutenu par la Graduate School EUR EIPHI, Michelin et la région Bourgogne Franche-Comté.

6. REFERENCES

- [1] D. g. d. Entreprises, «Mise à jour de la stratégie nationale hydrogène | Direction générale des Entreprises,» Direction générale des Entreprises, 16 Avril 2025. [En ligne]. Available: <https://www.entreprises.gouv.fr/la-dge/actualites/mise-jour-de-la-strategie-nationale-hydrogene>. [Accès le 2 mai 2025].
- [2] «2050 long-term strategy,» European Commission, mars 2020. [En ligne]. Available: https://climate.ec.europa.eu/eu-action/climate-strategies-targets/2050-long-term-strategy_en. [Accès le 17 décembre 2024].
- [3] «Global Hydrogen Review 2024,» IEA, Paris, 2024.
- [4] D. Falcão et A. Pinto, «A review on PEM electrolyzer modelling: Guidelines for beginners,» 7 2020. [En ligne]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652620312312>.
- [5] A. Arsal, M. Hannan, A. Q. Al-Shetwi, R. Begum, M. Hossain, P. J. Ker et T. I. Mahlia, «Hydrogen electrolyzer technologies and their modelling for sustainable energy production: A comprehensive review and suggestions,» 8 2023. [En ligne].
- [6] K. S. Agbli, M. C. Péra, D. Hissel, O. Rallières, C. Turpin et I. Dombia, «Multiphysics simulation of a PEM electrolyser: Energetic Macroscopic Representation approach,» International Journal of Hydrogen Energy, vol. 36, n° 12, pp. 1382-1398, 1 2011.
- [7] H. Marefatjouikilevae, F. Auger et J.-C. Olivier, «Static and Dynamic Electrical Models of Proton Exchange Membrane Electrolysers: A Comprehensive Review,» 9 2023. [En ligne].
- [8] K. W. Harrison, E. Hernández-Pacheco, M. Mann et H. Salehfar, «Semiempirical Model for Determining PEM Electrolyzer Stack Characteristics,» Journal of Fuel Cell Science and Technology, vol. 3, n° 12, pp. 220-223, 5 2006.
- [9] Z. Abidin, C. J. Webb et E. M. Gray, «Modelling and simulation of a proton exchange membrane (PEM) electrolyser cell,» International Journal of Hydrogen Energy, vol. 40, n° 139, pp. 13243-13257, 10 2015.
- [10] R. Khajuria, S. Yeliseti, R. Lamba et R. Kumar, Optimal model parameter estimation and performance analysis of PEM electrolyzer using modified honey badger algorithm, vol. 49, Pergamon, 2024, pp. 238-259.
- [11] F. Barbir, «Fuel Cell Electrochemistry,» PEM Fuel Cells, pp. 33-72, 2013.
- [12] I. V. Zenyuk, P. K. Das et A. Z. Weber, «Understanding Impacts of Catalyst-Layer Thickness on Fuel-Cell Performance via Mathematical Modeling,» Journal of The Electrochemical Society, vol. 163, n° 17, pp. F691-F703, 4 2016.
- [13] A. S. Tijani, N. A. Binti Kamarudin et F. A. Binti Mazlan, «Investigation of the effect of charge transfer coefficient (CTC) on the operating voltage of polymer electrolyte membrane (PEM) electrolyzer,» International Journal of Hydrogen Energy, vol. 43, n° 119, pp. 9119-9132, 5 2018.
- [14] R. W. Kopitzke, C. A. Linkous, H. R. Anderson et G. L. Nelson, «Conductivity and Water Uptake of Aromatic-Based Proton Exchange Membrane Electrolytes,» Journal of The Electrochemical Society, vol. 147, n° 15, p. 1677, 2000.
- [15] B. Alhijawi et A. Awajan, Genetic algorithms: theory, genetic operators, solutions, and applications, vol. 17, 2023, pp. 1245-1256.
- [16] S. Katoch, S. S. Chauhan et V. Kumar, A review on genetic algorithm: past, present, and future, vol. 80, 2021, pp. 8091-8126.
- [17] Y. Lu, W. Wang et F. Xie, «Investigation of oxygen evolution reaction kinetic process and kinetic parameters on iridium electrode by electrochemistry impedance spectroscopy analysis,» Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 871, p. 114281, 8 2020.