

Production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur d'eau à haute température

Résumé La technologie d'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EHT) est une technologie à haut rendement ayant le potentiel de produire de l'hydrogène décarboné à environ 2 €/kg_{H₂}. Cette technologie présente en outre des spécificités telles que l'aptitude à la co-électrolyse (vapeur d'eau et CO₂) et le fonctionnement réversible électrolyse/pile à combustible, ouvrant des perspectives additionnelles telles que la production de produits de synthèse à haute valeur ajoutée (power-to-X) et le stockage des énergies renouvelables.

Mots-clés **Électrolyse, hydrogène, cellule à oxyde solide, haut rendement, co-électrolyse, réversibilité.**

Abstract **Production of hydrogen by high temperature steam electrolysis**

High temperature steam electrolysis technology (HTE) is a high efficiency technology with the potential to produce carbon-free hydrogen at around 2 €/kg_{H₂}. This technology also has specific features, such as ability to co-electrolysis (steam and CO₂) and reversible operation (electrolysis/fuel cell), opening up additional perspectives such as the production of high added value synthetic products (power-to-X) and the storage of renewable energies.

Keywords **Electrolysis, hydrogen, solid oxide cell, high efficiency, co-electrolysis, reversibility.**

Le rôle de l'hydrogène dans la transition énergétique

La Commission européenne a présenté sa feuille de route pour aller vers une économie compétitive à faibles émissions de carbone en 2050. Pour réaliser ce « Green Deal » européen, il est nécessaire de repenser les politiques d'approvisionnement en énergie propre dans l'ensemble des secteurs économiques [1]. L'hydrogène et l'électricité sont tous deux des vecteurs d'énergie décarbonés pouvant être produits à partir de ressources renouvelables. Ils s'avèrent tous deux nécessaires dans un système énergétique durable et complémentaires l'un de l'autre [2]. L'hydrogène peut en effet jouer un rôle clé, en tant que ressource pour les procédés industriels, combustible pour le transport et le bâtiment, et vecteur de stockage de l'électricité de forte capacité et/ou à grande distance [3]. Une forte augmentation de la part de l'hydrogène dans le mix énergétique global européen est pressentie, avec une valeur atteignant 13-14 % en 2050 contre moins de 2 % actuellement [3].

Les enjeux

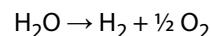
Dans ce contexte, il apparaît donc nécessaire de structurer et coordonner le marché de l'hydrogène, son infrastructure de production, transport et stockage, ainsi que ses modèles économiques entre les États membres. Il faudra notamment augmenter la capacité de production d'hydrogène décarboné, en premier lieu via l'électrolyse de l'eau. Au niveau européen, un plan de déploiement de 40 GW d'électrolyse est ainsi proposé d'ici 2030, permettant lors de son exploitation de produire 4,4 millions de tonnes d'hydrogène par an, auxquels s'ajoutent 40 GW additionnels en Afrique du Nord et Ukraine, l'ensemble permettant d'éviter l'émission de 82 millions de tonnes de CO₂ par an [2]. Cela nécessite également de développer le tissu industriel de production de ces électrolyseurs, sur toute la chaîne de la valeur requise. En outre, la production d'hydrogène décarboné n'est actuellement pas compétitive par rapport à la production

conventionnelle à partir d'énergie fossile (vaporeformage du gaz naturel en particulier). Le déploiement d'électrolyseurs de forte puissance et de l'infrastructure susmentionnée est de nature à baisser fortement le coût de l'hydrogène décarboné produit. En outre, l'électrolyse présente encore un potentiel d'innovations important, permettant de gagner en performance, en durée de vie et en rendement, ces trois paramètres jouant un rôle primordial sur le coût de l'hydrogène.

Les enjeux sont donc de différents ordres : politiques et stratégiques d'une part, industriels, techniques et scientifiques d'autre part.

La place de l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EHT)

L'électrolyse de l'eau pour produire de l'hydrogène et de l'oxygène peut être effectuée soit à basse température à partir d'eau liquide, soit à haute température à partir de vapeur d'eau. La réaction globale reste la même :



Par contre, la dissociation de la vapeur d'eau (H₂O (g)) nécessite moins d'énergie par rapport à celle de l'eau liquide (H₂O (l)) (figure 1) ; la différence correspondant à l'énergie nécessaire à la vaporisation de l'eau, qui se traduit par la discontinuité de la courbe de ΔH.

De plus, lorsque la température augmente, une partie de l'énergie électrique nécessaire pour dissocier la molécule d'eau en phase gazeuse peut être remplacée par de la chaleur. Une telle situation existe concrètement lorsqu'il y a localement une source de chaleur à bas coût, voire fatale, ce qui peut être le cas sur de nombreux sites, notamment industriels. De ce fait, il semblerait intéressant de travailler à une température la plus haute possible. La gamme de fonctionnement considérée comme la plus pertinente aujourd'hui se situe entre 700 et 850 °C, suffisamment élevée pour que la conductivité de l'électrolyte et les performances soient élevées, mais pas trop du fait de limitations liées à la tenue des matériaux à haute température (tenue mécanique et physico-chimique).

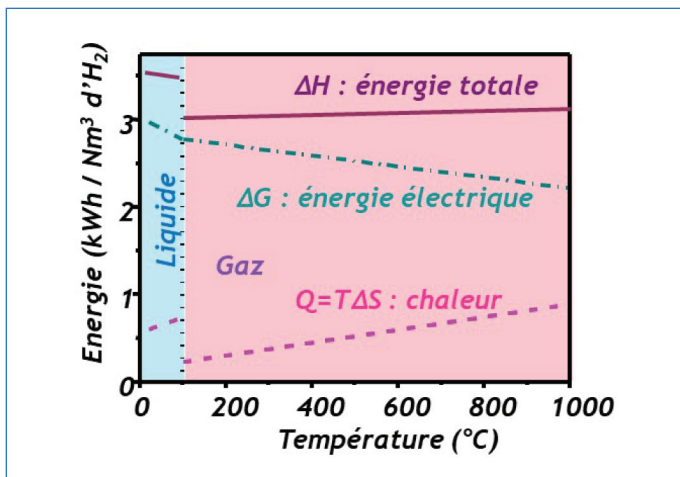


Figure 1 - Besoin énergétique pour la réaction d'électrolyse en fonction de la température; enthalpie (ΔH), enthalpie de Gibbs (ΔG), entropie ($T\Delta S$). D'après [5].

Ainsi, si l'on compare la part électricité/chaleur pour les technologies d'électrolyse, un ratio électricité/chaleur de 85/15 est obtenu pour les technologies d'électrolyse de l'eau liquide à basse température, alors qu'il peut atteindre 70/30 pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température [4]. La substitution d'une partie de l'énergie électrique par de la chaleur donne lieu à des rendements électriques élevés et contribue à diminuer le coût de l'hydrogène produit. En effet, le rendement électrique se définit par :

$$\eta_{el} = PCI_{H_2 \text{ produit}} / P_{\text{élec consommée}}$$

PCI étant le pouvoir calorifique inférieur⁽¹⁾ de l'hydrogène, soit 242 kJ/mol, et $P_{\text{élec consommée}}$ la puissance électrique utilisée pour produire une mole d' H_2 . Ainsi, plus la puissance électrique consommée est faible pour une même quantité d'hydrogène produite, plus le rendement est élevé.

Les consommations électriques des systèmes électrolyseurs actuels (reportées dans [6]) sont de l'ordre de 50 kWh/kg H_2 pour l'électrolyse alcaline (mettant en œuvre un électrolyte liquide alcalin), 55 pour l'électrolyse PEM (mettant en œuvre un électrolyte solide sous forme de membrane PEM, membrane polymère échangeuse de protons), et 40 pour l'EHT. Bien que les tailles d'électrolyseurs et leurs conditions de fonctionnement, notamment la pression de fonctionnement, différent d'un électrolyseur à l'autre, ces valeurs permettent de comparer qualitativement les technologies et confirment l'avantage de l'EHT sur ce point. Les perspectives visées à l'horizon 2030 sont respectivement de 48, 48 et 37 kWh/kg H_2 , soit 70 % de rendement PCI pour les électrolyses alcalines et PEM et 91 % pour l'EHT.

Le débit d'hydrogène produit est directement lié au courant électrique par la loi de Faraday :

$$Q_{H_2} = I/2F$$

Q_{H_2} étant le débit d'hydrogène produit (en mol/s) sous l'effet du courant I (en A), et F la constante de Faraday (96 500 C/mol).

Pour un même courant, et donc une même production d'hydrogène, une consommation électrique plus faible est le résultat d'une tension plus faible. Ainsi l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température, qui présente une consommation électrique plus faible que les autres technologies d'électrolyse, présente une tension de fonctionnement également plus faible. De manière schématique, la figure 2 compare les performances des trois technologies d'électrolyse : électrolyse de l'eau basse température PEM et alcaline, et électrolyse

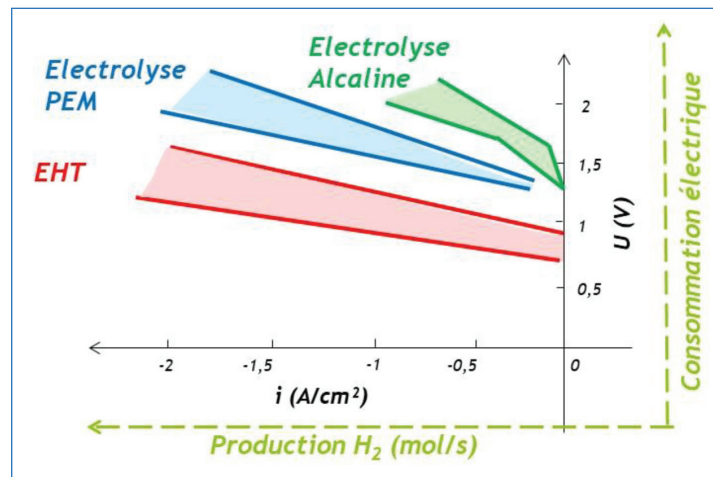


Figure 2 - Courbe de performance intensité-potential (i-V) comparée des trois technologies d'électrolyse : électrolyses de l'eau à basse température alcaline et PEM et électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EHT). Les axes secondaires (en vert) présentent les grandeurs auxquelles les densités de courant (ou courant) et tensions sont corrélées ; par convention les courants et densités de courant en mode électrolyse sont exprimés en négatif, par opposition au mode pile à combustible. D'après [7].

de la vapeur d'eau à haute température (EHT). En abscisse figure la densité de courant – unité permettant de comparer les technologies entre elles, même quand les surfaces des cellules d'électrolyse sont différentes – qui est corrélée au débit d'hydrogène produit. D'un point de vue investissement, il est préférable de produire le maximum d'hydrogène pour une même taille d'électrolyseur, et donc de pouvoir appliquer des densités de courant élevées. L'EHT, comme l'électrolyse PEM, permettent de fonctionner à des densités de courant élevées. En ordonnée figure la tension, corrélée à la consommation électrique. L'EHT permet la tension de fonctionnement la plus faible à densité de courant donnée, à l'origine du rendement électrique amélioré.

La technologie d'électrolyse alcaline, la plus mature, est actuellement la technologie présentant le coût d'investissement (CAPEX, « capital expenditure ») le plus faible, avec une valeur de 1 250 €/ (kg/j d' H_2 produit)⁽²⁾, soit 600 €/kW compte tenu du rendement associé. Les optimisations envisagées d'ici 2030 permettent d'anticiper un gain jusqu'à 800 €/ (kg/j d' H_2 produit), soit 400 €/kW [6].

La technologie d'électrolyse PEM présente un coût actuel plus élevé : 2 100 €/ (kg/j d' H_2 produit), soit 900 €/kW. En 2030, est visée une valeur de 1 000 €/ (kg/j d' H_2 produit), soit 500 €/kW. Enfin la technologie EHT, la moins mature à ce jour, présente actuellement un coût bien plus élevé : 3 550 €/ (kg/j d' H_2 produit), soit 2 130 €/kW. D'ici 2030, le gain en maturité de la technologie, associé à l'accroissement des capacités de production, permettent d'espérer un gain en termes de coût considérable et de viser une valeur de 800 €/ (kg/j d' H_2 produit), comme la technologie alcaline, soit 520 €/kW compte tenu du rendement associé [6].

La technologie EHT présente donc une perspective de baisse du CAPEX importante d'ici 2030. Compte tenu de son haut rendement, un gain sur le coût de fonctionnement (OPEX, « operational expenditure ») est également anticipé, conduisant à un LCOH (« levelized cost of hydrogen ») pouvant atteindre 2 €/kg, pour des unités de forte puissance (100 MW), avec un coût de l'électricité à 40 €/MWh. Cette valeur est inférieure aux cibles de l'Union européenne, qui visent moins de 3 €/kg d'ici 2030 pour la molécule d'hydrogène, quelle que

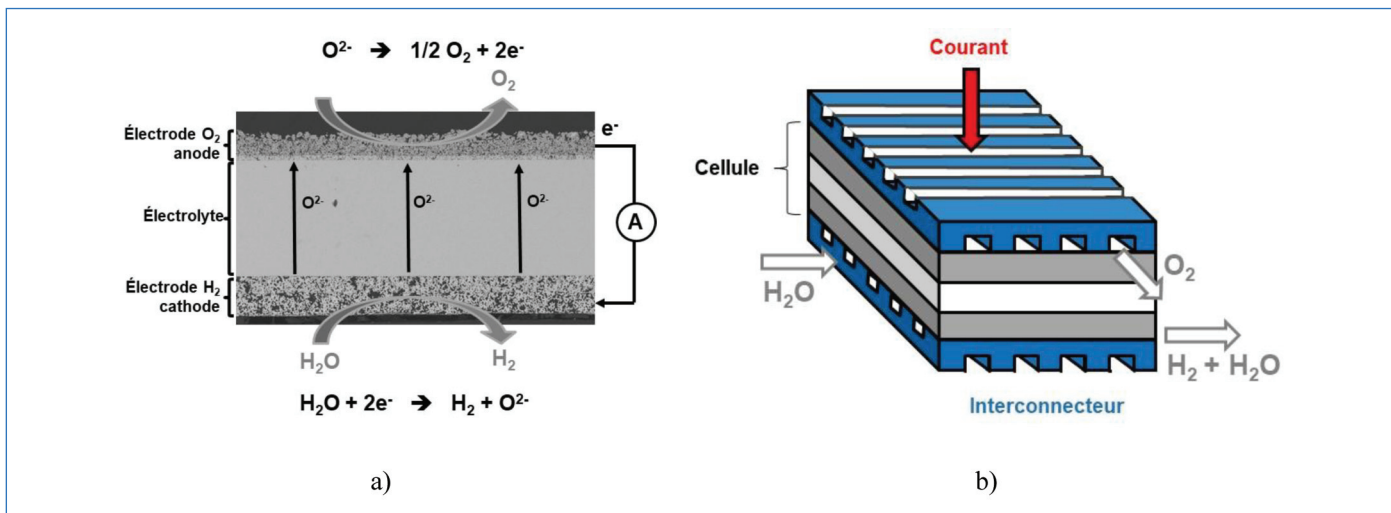


Figure 3 - a) Coupe d'une cellule et représentation schématique des demi-réactions aux électrodes. b) Représentation schématique d'un motif élémentaire, constitué d'une cellule et de deux demi-interconnecteurs.

soit la technologie retenue pour sa fabrication [6]. La technologie EHT présente donc un fort potentiel disruptif pour produire massivement de l'hydrogène à haut rendement et à bas coût.

La technologie EHT

Du fait de sa température de fonctionnement, comprise entre 700 et 850 °C, la cellule, cœur de la réaction électrochimique de production d'hydrogène, est en céramique. Elle n'inclut aucun catalyseur en métaux nobles et sa structure comme ses matériaux constitutifs sont actuellement identiques à ceux des cellules pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC, « solid oxide fuel cell ») [8]. Elle est ainsi constituée d'un électrolyte dense étanche aux gaz, en oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde d'yttrium (YSZ), conducteur ionique (ions O²⁻), et de deux électrodes, poreuses, conducteurs électroniques et ioniques, pour l'apport en réactifs et l'évacuation des produits.

L'électrode à hydrogène – la cathode – est un cermet nickel-zircone yttrée (Ni-YSZ). L'électrode à oxygène – l'anode – est un oxyde de structure pérovskite, souvent composé de La, Sr, Co et Fe, dénommé LSCF. La *figure 3a* présente une cellule en coupe et illustre les demi-réactions aux électrodes.

Une cellule EHT présente en général une surface de l'ordre de la centaine de cm², permettant une production de quelques g/h d'H₂. Afin d'atteindre les valeurs de productions massives requises pour les applications visées, les cellules sont empilées pour former des empilements (« stacks »). Pour ce faire, de part et d'autre d'une cellule sont placés deux demi-interconnecteurs métalliques, en acier inoxydable ferritique, afin de conduire le courant électrique, et pourvus de canaux pour apporter les réactifs et évacuer les produits. L'ensemble forme un motif élémentaire ou « single repeat unit » (SRU). Le nombre de SRU intégrés au stack est ajusté en fonction de la puissance visée, de l'ordre de plusieurs dizaines dans les stacks d'EHT actuels. Enfin, des étanchéités sont intégrées, afin de séparer les chambres H₂ et O₂ à l'intérieur du stack et vis-à-vis de l'extérieur. Ces étanchéités sont constituées de matériau vitrocéramique.

Comme pour les autres technologies d'électrolyse, les stacks sont ensuite assemblés en nombres variables dans des modules, qui intègrent les fonctions thermique, fluide,

électrique et mécanique nécessaires au fonctionnement du stack. Enfin, plusieurs modules peuvent être assemblés pour augmenter la puissance des électrolyseurs et forment alors un système d'électrolyse. Ce caractère modulaire offrira de la flexibilité dans le pilotage des unités de forte puissance, avec la possibilité de démarrer ou non certains modules selon le besoin en hydrogène, et facilitera les opérations de maintenance, l'ensemble de l'unité d'électrolyse ne devant pas être intégralement arrêté pour une intervention sur un module.

Statut et challenges de l'EHT

Performance et durabilité

Pour les cellules EHT, deux technologies sont principalement considérées. Toutes deux planaires, elles présentent soit un électrolyte épais (~ 100 µm d'épaisseur) et deux électrodes minces – ce sont alors des cellules dites à électrolyte support (ESC) –, soit une électrode épaisse – l'électrode H₂, plusieurs centaines de µm d'épaisseur –, un électrolyte très mince (moins de 10 µm) et l'électrode O₂ mince également – ce sont alors des cellules dites à électrode support (CSC) –, comme présenté schématiquement sur la *figure 4*. L'amincissement de l'électrolyte permet de diminuer les chutes ohmiques et donc d'améliorer fortement les performances de la cellule. Pour fixer les ordres de grandeur, des densités de courant jusqu'à deux fois supérieures sont obtenues avec des cellules à électrode support (- 1,2 A/cm² contre environ - 0,6 A/cm² pour des cellules à électrolyte support), pour une température inférieure de 100 °C (700-750 °C contre 800-850 °C) [9-10].

Les développements des stacks visent à conserver autant que possible les performances intrinsèques des cellules, ce qui nécessite en particulier d'assurer une bonne distribution fluide et électrique. La *figure 5a* compare les courbes i-V d'une cellule seule à un « short stack » de cinq cellules et à un stack échelle 1 composé de 25 cellules. Une bonne superposition des trois séries de courbes est observée, la performance de la cellule seule étant proche de celle de la meilleure cellule au sein des stacks. La bonne distribution fluide au sein du stack permet d'opérer avec des taux de conversion de la vapeur d'eau – quantité de vapeur d'eau nécessaire pour la réaction de production d'H₂ sur quantité totale introduite – élevés (> 85 %), comme cela est présenté sur la *figure 5b* [11].

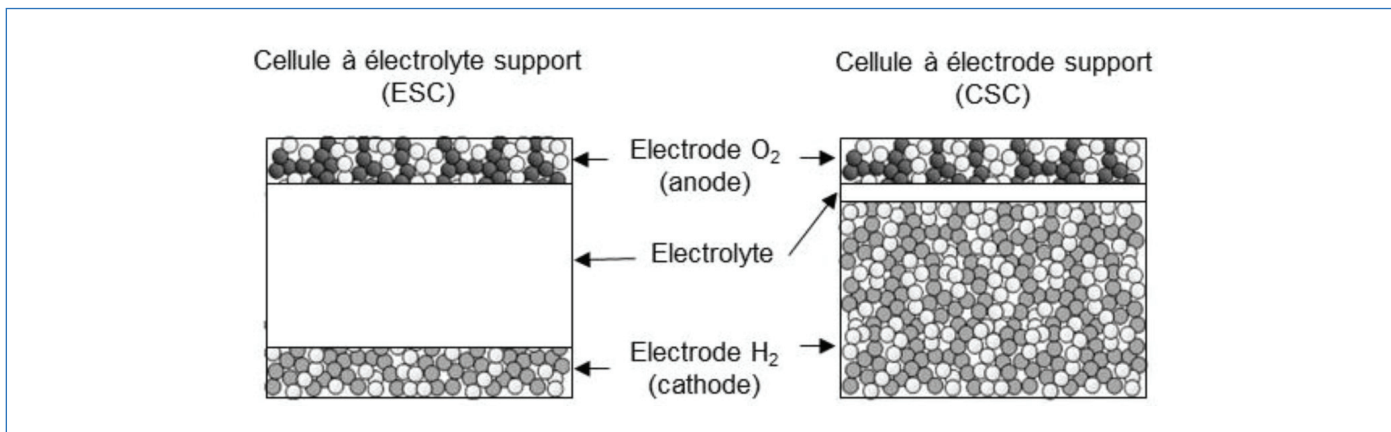


Figure 4 - Représentation schématique d'une cellule à électrolyte support (ESC) et d'une cellule à électrode support (CSC).

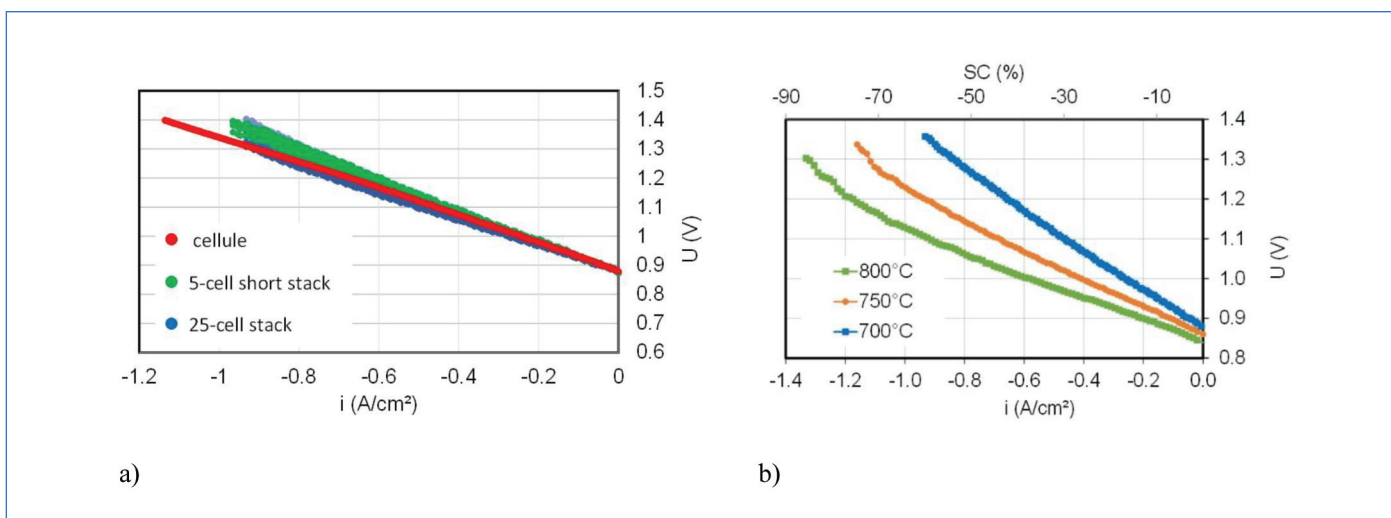


Figure 5 - a) Courbes i-V obtenues à 700 °C en 90 %H₂O/10 %H₂ coté électrode H₂ (débit normalisé de 12 Nml/min/cm²), air coté électrode O₂ pour une monocellule (courbe rouge), un short stack de cinq cellules (5 courbes vertes) et un stack de vingt-cinq cellules (25 courbes bleues); le type de cellules considéré est une cellule à électrode support, identique dans les trois cas. b) Effet de la température sur la courbe i-V du stack vingt-cinq cellules (tension moyenne reportée) pour les mêmes conditions de gaz que la figure 5a; l'axe x secondaire indique le taux de conversion de la vapeur d'eau SC.

Les courbes de la figure 5 confirment des valeurs de densité de courant de l'ordre de -1 A/cm² pour une tension de 1,3 V⁽³⁾, ainsi qu'un effet croissant de la température sur la densité de courant. L'augmentation du débit de vapeur d'eau influe dans le même sens (effet non présenté ici).

La feuille de route européenne vise à augmenter encore la densité de courant, pour atteindre en 2030 une valeur de -1,5 A/cm² [6]. Mais outre la performance intrinsèque atteignable avec les cellules et les stacks, leur durabilité est un paramètre important, particulièrement à ces niveaux de courant. Ce point constitue d'ailleurs à ce jour le principal enjeu de la technologie EHT, la plupart des mécanismes de dégradation des matériaux constitutifs, chimiques ou physico-chimiques étant thermiquement activés. La durabilité est évaluée lors d'essais de longue durée, typiquement sur plusieurs milliers d'heures. On notera que l'essai le plus long reporté à l'échelle laboratoire est aujourd'hui de 23 000 h à une densité de courant intermédiaire [12].

Le taux de dégradation est mesuré par l'augmentation de la tension nécessaire au maintien du courant et donc du flux d'hydrogène produit. Des taux de dégradation de l'ordre de 1 à 6 %/1 000 h sont reportés dans la littérature [9], pour des densités de courant et des taux de conversion de la vapeur généralement modérés, ces deux paramètres influant au

premier ordre sur la dégradation mesurée. Un des enjeux majeurs actuels porte donc sur l'abaissement de ce taux de dégradation, pour atteindre une valeur de 0,5 %/1 000 h, compatible avec une durée de vie de dix ans, au cours d'un fonctionnement à forte densité de courant (-1,5 A/cm²) [6]. L'atteinte de cet objectif passe par la compréhension fine des mécanismes de dégradation et la proposition de solutions permettant d'une part de limiter ces mécanismes et stabiliser les matériaux et leur microstructure actuelle, et d'autre part de proposer des solutions disruptives avec des matériaux et des microstructures plus stables que les solutions actuelles.

Fonctionnement en pression

Le fonctionnement en pression est également un objectif important. En effet, l'hydrogène, pour la plupart de ses usages, mais également pour son stockage ou son transport, doit être sous pression. Différentes études ont donc montré l'intérêt économique et technologique de le produire déjà pressurisé. Les électrolyses alcaline et PEM le font déjà pour la plupart, jusqu'à une trentaine de bars. La question du fonctionnement en pression de l'EHT se pose donc. Peu de laboratoires sont équipés d'installations EHT sous pression; on peut citer les instituts de recherche DTU au Danemark, DLR en Allemagne et le CEA-LITEN. La figure 6 présente l'effet de la pression sur

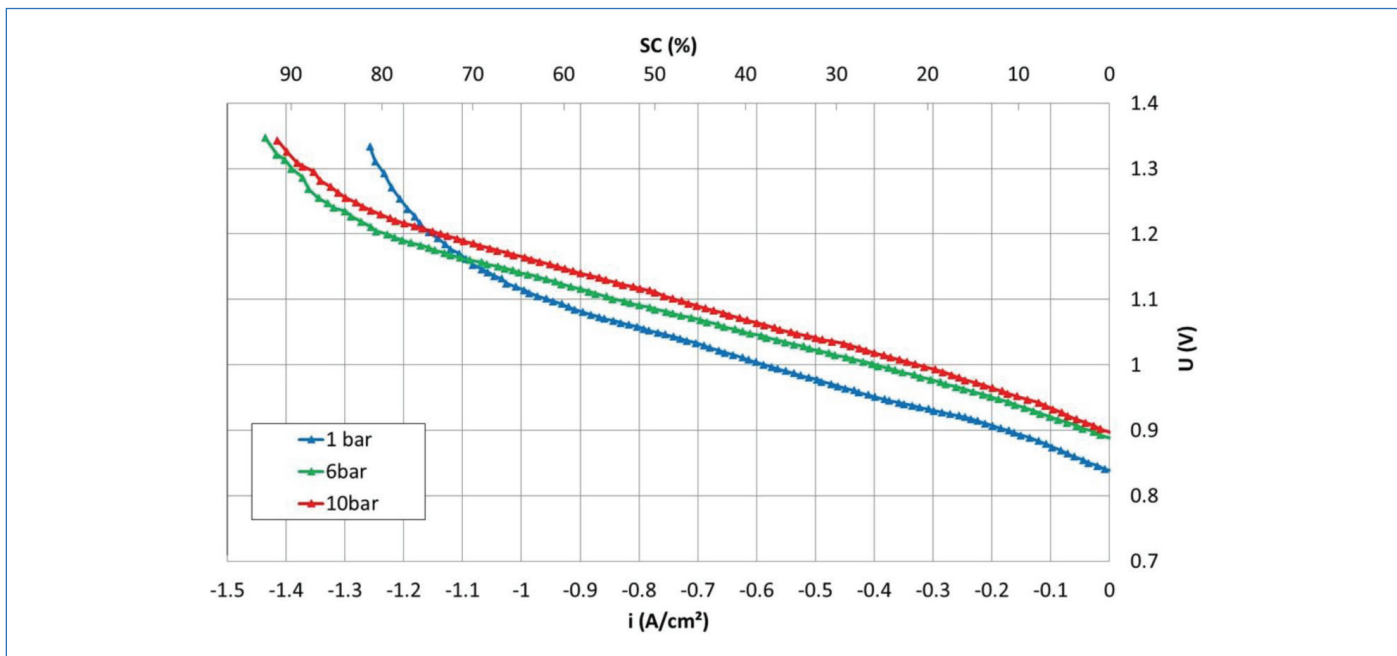


Figure 6 - Courbes i-V d'une cellule à électrode support obtenues à 800 °C, en 35 % N₂/58,5 % H₂O/6,5 % H₂ coté électrode H₂ (débit normalisé de 12 Nml/min/cm²), air coté électrode O₂ pour trois niveaux de pression (1, 6 et 10 bars); l'axe x secondaire indique le taux de conversion de la vapeur d'eau SC.

la courbe i-V d'une cellule. À faible densité de courant, on observe un effet négatif de la pression, la tension étant plus élevée du fait de l'augmentation de la tension à courant nul (OCV, « open circuit voltage ») avec la pression, selon la loi de Nernst. Par contre, à forte densité de courant, lorsque le comportement électrochimique de la cellule est piloté par le transport et la diffusion des gaz, l'effet de la pression devient favorable et les courbes se croisent. Pour l'essai reporté en figure 6, un gain de l'ordre de 20 % est observé sur la densité de courant maximum atteinte (1,4 A/cm²), et de manière associée un taux de conversion de la vapeur de presque 90 % [13]. Il apparaît de plus que le gain est obtenu entre 1 et 6 bars, et que le fait d'augmenter la pression à 10 bars n'ajoute rien en termes de performance électrochimique. Ce résultat, confirmé par les travaux de DTU [14] et DLR [15], indique que la technologie EHT est apte à fonctionner sous pression, comme l'électrolyse alcaline et PEM.

Il convient en outre de noter qu'au gain « électrochimique » s'ajoute un gain « système », le premier étage de compression de l'hydrogène entre 1 et 10 bars étant le plus énergivore.

Couplage aux énergies renouvelables

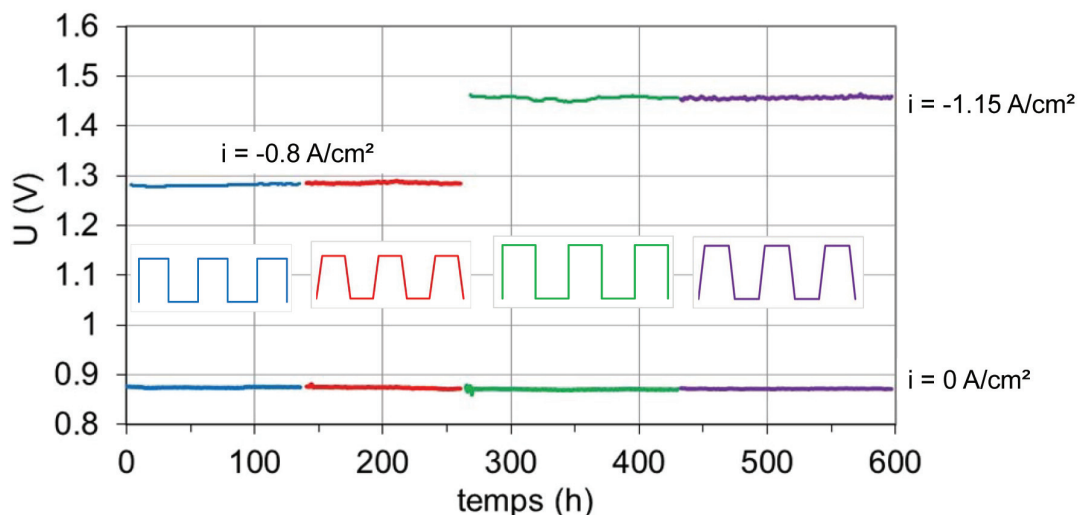
La production d'hydrogène décarboné nécessite une source d'électricité elle-même décarbonée, telle que les sources d'énergies renouvelables solaire ou éolienne. Or celles-ci sont par nature intermittentes, et la question du fonctionnement d'un EHT se pose alors de façon légitime. S'il semble invraisemblable de démarrer et arrêter un électrolyseur EHT en quelques minutes, il est en revanche envisageable, s'il est en « standby chaud », de démarrer rapidement la production d'hydrogène et d'effectuer un suivi de charge correspondant à l'électricité renouvelable disponible. La figure 7 présente quatre types de cycles de courant on/off appliqués sur un SRU. On observe d'une part qu'il a été possible d'effectuer ces quatre types de cycles, y compris les plus rapides et ceux conduisant à un fonctionnement en mode exothermique, et d'autre part qu'ils n'ont pas induit de dégradation accélérée du stack, la tension restant inchangée au cours de l'essai [16].

Schefold *et al.* confirment cela avec la réalisation de 80 000 cycles on/off à l'échelle d'une cellule [17]. Sous réserve d'un maintien du stack à chaud, le couplage de l'EHT aux énergies intermittentes semble donc tout à fait possible. La feuille de route européenne adresse ce point également et vise d'obtenir à l'échelle système à la fois des rampes en courant à partir d'un standby chaud (de l'ordre de quelques minutes), mais aussi des rampes de démarrage à froid en 4 h à l'horizon 2030 [6]. Ce point constitue un enjeu technologique majeur à l'échelle du SRU comme du stack.

Maturité

Un dernier enjeu porte sur la montée en maturité de la technologie, avec en particulier la réalisation de systèmes d'électrolyse EHT de taille croissante et leur déploiement en conditions réelles hors du laboratoire. Le premier système de laboratoire a été mis en service au CEA en 2014 [18]. Il a permis de faire la preuve du concept de la technologie en intégrant un stack de vingt-cinq cellules et en produisant 1,2 Nm³/h d'H₂ au point de fonctionnement choisi⁽⁴⁾. Il a également permis de démontrer qu'il n'était pas nécessaire de disposer d'une source de chaleur à 700 °C pour atteindre d'excellents rendements. Le point de fonctionnement choisi pour ce système était légèrement exothermique. Grâce à la mise en œuvre d'échangeurs de chaleur performants, une récupération de la chaleur des gaz de sortie a pu être effectuée pour surchauffer la vapeur d'eau de 150 °C (température de la génération de vapeur) à 700 °C, sans consommer de puissance électrique.

Il a ainsi été démontré expérimentalement qu'une source de chaleur à 150 °C, utilisée dans ce cas uniquement pour vaporiser l'eau et produire la vapeur utilisée pour la réaction d'électrolyse, suffit pour obtenir un rendement de 85 % PCI. En l'absence de toute source de chaleur, le rendement vaudrait alors 74 % PCI, ce qui reste toutefois supérieur aux autres technologies d'électrolyse. Ce premier système de laboratoire a ouvert la voie et depuis, plusieurs systèmes ont pu être installés hors laboratoire par Sunfire, industriel allemand, et par Sylfen, startup du CEA, et d'autres sont déjà prévus



Type de cycle	Gamme de tension	Gamme de courant et rampe
Cycle rapide (bleu)	Entre l'OCV et la tension thermoneutre (~ 1,3 V)	De $i = 0$ à $i = -0,8$ A/cm ² avec une rampe de 1 A/cm ² /s
Cycle lent (rouge)	Entre l'OCV et la tension thermoneutre (~ 1,3 V)	De $i = 0$ à $i = -0,8$ A/cm ² avec une rampe de 0,5 mA/cm ² /s
Cycle rapide (vert)	Entre l'OCV et une tension exothermique de ~ 1,5 V	De $i = 0$ à $i = -1,15$ A/cm ² avec une rampe de 1 A/cm ² /s
Cycle lent (violet)	Entre l'OCV et une tension exothermique de ~ 1,5 V	De $i = 0$ à $i = -1,15$ A/cm ² avec une rampe de 0,5 mA/cm ² /s

Figure 7 - Effet d'un cyclage en courant sur l'évolution de la tension d'un SRU au cours du temps ; mesures effectuées à 800 °C, 90 %H₂O/10 %H₂, pour quatre types de cycles décrits dans le tableau.

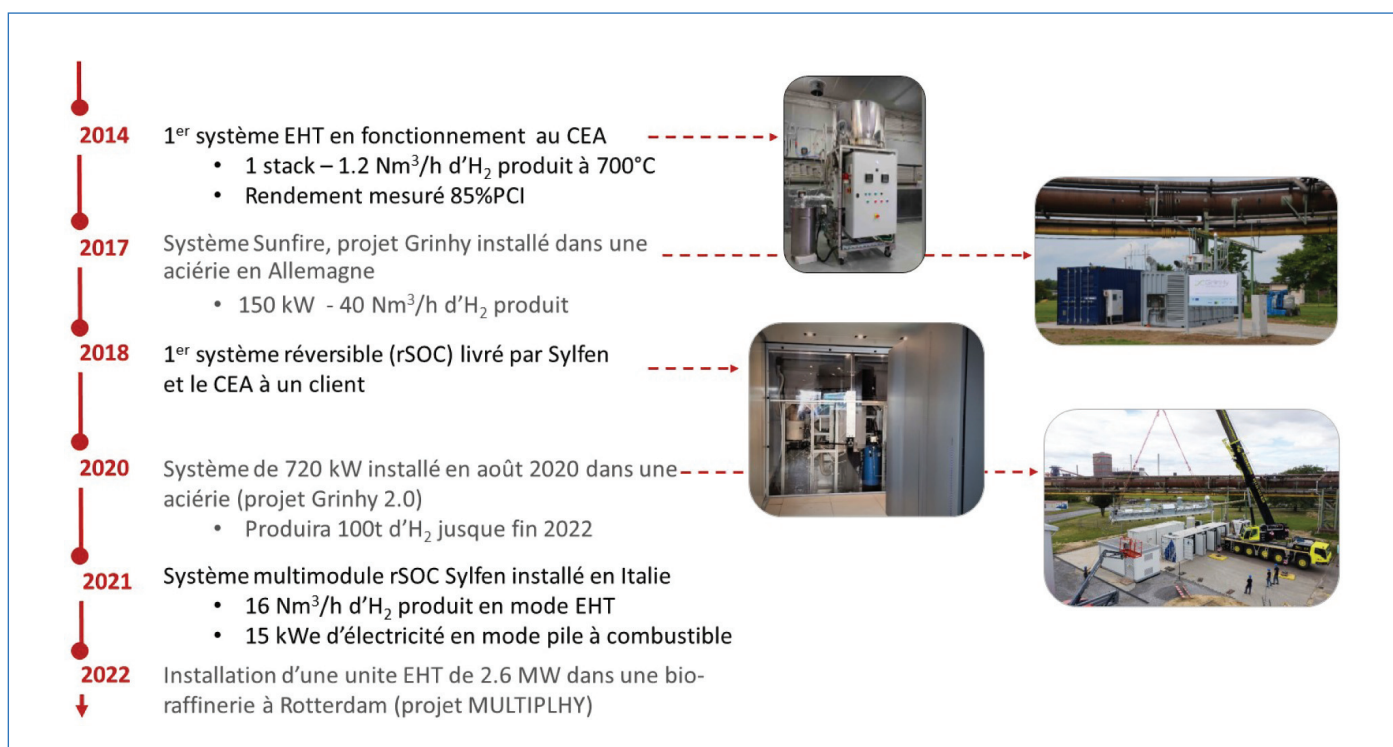


Figure 8 - Frise chronologique présentant les principaux systèmes installés ou prévus d'être installés dans les prochaines années.

(figure 8), menés par différents acteurs industriels, dont la société Genvia, créée en mars 2020, qui se positionne sur le déploiement de la technologie EHT issue du CEA pour le marché de la production massive d'hydrogène (voir encadré 1). Les feuilles de route nationales de déploiement

allemande ou française sont « exponentielles » en termes de puissance installée en fonction du temps et ambitionnent l'installation d'unités de l'ordre de la centaine de MW à l'horizon 2030, de manière cohérente avec la feuille de route européenne et les 2 x 40 GW d'électrolyse visés.

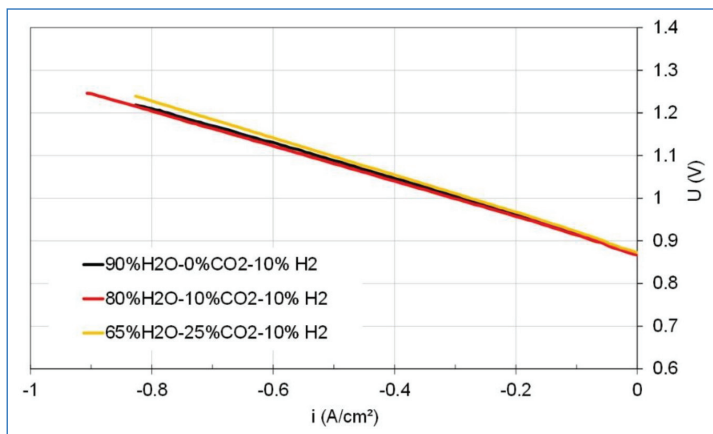


Figure 9 - Courbes i-V (tension moyenne de cellule) d'un stack testé dans un système complet de co-électrolyse, à 750 °C, pour deux compositions H₂O/CO₂/H₂ : 65 % H₂O/25 % CO₂/10 % H₂ et 80 % H₂O/10 % CO₂/10 % H₂ (courbes jaune et rouge), et comparaison avec la performance en pure EHT (90 % H₂O/10 % H₂), courbe noire ; débit total de 12 Nml/min/cm² dans les trois cas.

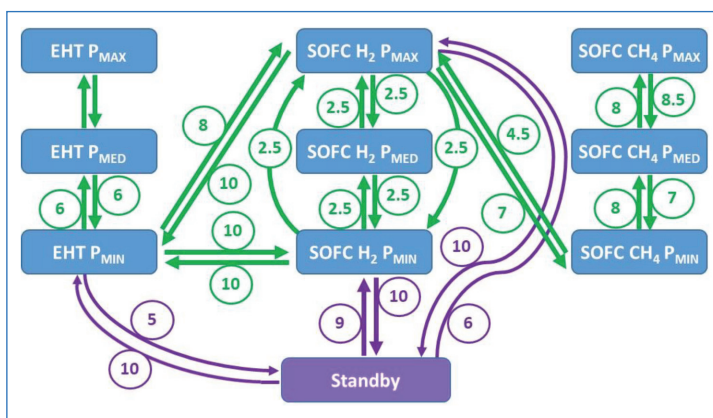


Figure 10 - Représentation schématique des trois modes de fonctionnement (EHT, SOFC-H₂ et SOFC-CH₄) et des trois points de fonctionnement dans chaque cas (Pmin : puissance minimale ; Pmed : puissance moyenne ; Pmax : puissance maximale), ainsi que le mode standby. Les nombres figurant dans les cercles sont les durées en minutes nécessaires aux transitions entre les différents points de fonctionnement.

Autres avantages

La technologie EHT présente deux avantages que ne présente pas l'électrolyse alcaline ou PEM. D'une part elle permet d'électrolyser non seulement la vapeur d'eau pour produire de l'hydrogène, mais également le CO₂ pour produire du CO, et donc de co-électrolyser de la vapeur d'eau et du CO₂ pour produire du syngas, un mélange H₂ + CO, pouvant ensuite être transformé par réaction catalytique en différentes molécules de synthèse (CH₄, méthanol, DME, diesel, etc.) : c'est la base du « power-to-X » [19]. La figure 9 présente des courbes i-V en mode co-électrolyse, pour deux ratios H₂O/CO₂ et les compare à une courbe d'électrolyse pure. Les trois courbes parfaitement superposées valident le fonctionnement en co-électrolyse avec cette technologie. En fonction du ratio H₂O/CO₂ en entrée et de la densité de courant choisie, il est possible d'ajuster le ratio H₂/CO dans le syngas produit, en fonction de la molécule de synthèse visée en aval [20].

D'autre part, elle permet de fonctionner dans le mode inverse, le mode pile à combustible (SOFC), avec différents types de combustibles (H₂ mais aussi CH₄, gaz naturel, biogaz, ammoniac et divers reformats de combustibles liquides). Cette flexibilité de fonctionnement autorise la conception de systèmes réversibles (rSOC, « reversible solid oxide cell »),

Encadré 1

Associant Schlumberger, le CEA, Vicat, Vinci Construction et l'Agence régionale Energie-Climat Occitanie, la co-entreprise Genvia a été officiellement lancée le 1^{er} mars dernier avec pour ambition d'industrialiser une nouvelle génération d'électrolyseurs sur son site de Béziers (Hérault).

• www.genvia.com



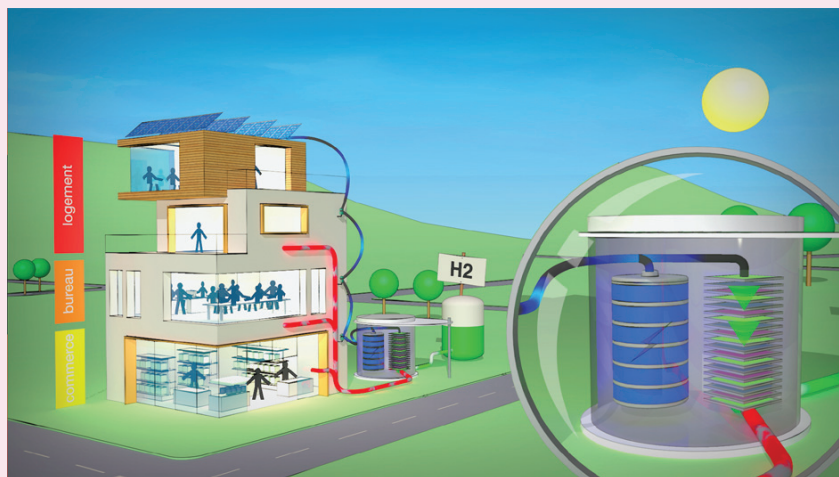
particulièrement adaptés pour le stockage des énergies renouvelables. En effet, en période de surplus d'électricité renouvelable, le système fonctionne en mode électrolyse et l'hydrogène produit est stocké. Inversement, en période où la demande excède la disponibilité d'électricité renouvelable, le système fonctionne alors en mode pile à combustible et produit de l'électricité à partir de l'hydrogène stocké. Par rapport aux technologies hydrogène conventionnelles non réversibles, qui nécessitent l'installation d'un électrolyseur et d'une pile, fonctionnant chacun à temps partiel, dans le cas présent un seul système est nécessaire, qui fonctionne à 100 % du temps, ce qui minimise l'investissement et maximise le retour sur investissement respectivement. En outre, pour un usage dans des bâtiments ou des écoquartiers, la chaleur produite par le système peut être valorisée. Ce type de système rSOC est développé par la société Sylfen (voir encadré 2).

Ce mode réversible a d'abord été testé en laboratoire, avec un système permettant de fonctionner selon trois modes : EHT, pile SOFC alimentée en H₂ et pile SOFC alimentée en CH₄. Pour chacun des trois modes, trois points de fonctionnement ont été définis, plus un mode standby. Le pilotage de ce système a démontré qu'il était possible de passer d'un point de fonctionnement à l'autre en moins de 10 minutes, témoignant de la flexibilité de cette technologie (figure 10) [21]. Sylfen a installé chez un client un système similaire hybridé avec des batteries et démontré sur site son fonctionnement [22].

Ce qu'il faut retenir...

La technologie EHT est une technologie à haut rendement. Par des stratégies de pilotage optimisées, elle permet de s'affranchir d'une source de chaleur à haute température, d'être alimentée par des énergies renouvelables intermittentes et de fonctionner en pression (jusqu'à 30 bars). Grâce à ces atouts, les études technico-économiques prévoient qu'un coût de l'hydrogène de l'ordre de 2 €/kg H₂ pourra être atteint pour les unités de très grande taille, faisant de cette technologie un « game changer » pour la génération d'hydrogène. Sa maturité reste actuellement moindre que celle des autres technologies d'électrolyse, mais des démonstrateurs fonctionnent désormais hors des laboratoires, avec des prévisions de puissances installées en croissance « exponentielle » en fonction du temps. Enfin, cette technologie présente des spécificités, telles que la co-électrolyse et le fonctionnement réversible, ouvrant des perspectives additionnelles à la pure production d'hydrogène, telles que la production de produits de synthèse à haute valeur ajoutée et le stockage des énergies renouvelables.

L'auteure remercie Jérôme Aicart, Karine Couturier, Stéphane di Iorio, Jérôme Laurencin, Marie Petitjean et Julien Vulliet, dont les travaux sont particulièrement illustrés dans cet article, ainsi que l'ensemble des collègues du service des Technologies Hydrogène pour leur contribution



© Sylfen.

Startup du CEA créée en 2015, Sylfen développe des solutions intégrées de stockage d'énergie et de production d'énergie par cogénération, à destination des bâtiments et écoquartiers souhaitant couvrir leurs besoins à partir de sources d'énergies locales et renouvelables. Le Smart Energy Hub de Sylfen, basé sur la technologie d'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température, hybridée avec des batteries, permet de stocker les énergies renouvelables produites sur un bâtiment et de les réutiliser localement afin de maximiser l'autoconsommation. En outre, il permet de fournir de la chaleur au bâtiment, en cogénération.

• <https://sylfen.com>

au développement global et à l'étude des cellules, stacks et système EHT. Le support de l'Europe via le programme H2020 – FCH-JU et les projets Sophia, Eco, REFLEX, Balance, NewSOC, de l'Agence nationale de la recherche (ANR) via les projets Django et Ecoreve, et enfin de l'Institut Carnot Energies du Futur ont été précieux dans l'atteinte de ces résultats.

(1) Une expression du rendement avec le PCS (pouvoir calorifique supérieur) de l'hydrogène est également possible ; il convient de préciser quelle convention est retenue.

(2) Pour la technologie d'électrolyse, il est préférable d'exprimer le coût par rapport à un débit d'hydrogène produit, d'où l'unité reportée en €/kg/j d'H₂ produit). L'expression en €/kW (kW consommés) est fournie à titre indicatif car souvent usitée, mais n'est pas la plus judicieuse pour la comparaison entre des technologies de rendements différents. En effet, une technologie ayant un moins bon rendement présentera un coût en €/kW plus faible, alors qu'il est au contraire souhaitable, pour produire un même débit d'hydrogène, d'avoir la consommation en kW la plus faible.

(3) La tension de 1,3 V par cellule est souvent considérée, car elle correspond à la tension thermoneutre. La réaction d'électrolyse de l'eau et de la vapeur d'eau est endothermique, mais des pertes ohmiques (effet Joule) existent. À la tension thermoneutre, ces pertes compensent exactement l'endothermicité de la réaction d'électrolyse. Si le point de fonctionnement correspond à une tension supérieure à 1,3 V par cellule, alors le fonctionnement est exothermique, et inversement si la tension est inférieure à 1,3 V par cellule, il est endothermique.

(4) Le norme mètre cube, de symbole Nm³, est une unité de mesure de quantité de gaz qui correspond au contenu d'un volume d'un mètre cube, pour un gaz se trouvant dans les conditions normales de température et de pression.

[1] The European Green Deal, European Commission, 11/12/2019.

[2] Green Hydrogen for a European Green Deal: A 2x40 GW Initiative, Hydrogen Europe, 03/2020.

[3] A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe, European Commission, 08/07/2020.

[4] P. Millet, Fundamentals of water electrolysis, in *Hydrogen Production by Electrolysis*, A. Godula-Jopek (ed.), Wiley-VCH, 2015.

[5] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5th vol., p. 331, Oxford University Press, 2002.

[6] Strategic Research and Innovation Agenda, Hydrogen Europe, Oct. 2020.

[7] C. Graves, S.D. Ebbesen, M. Mogensen, Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO₂ and H₂O with renewable or nuclear energy, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2011, 15, p. 1-23.

[8] F. Lefebvre-Joud, J. Mougin, L. Antoni., E. Bouyer, G. Gebel, Matériaux de la filière hydrogène – Partie 1 : Production et conversion, *Techniques de l'Ingénieur*, N 1205, 2010.

[9] J. Mougin, Hydrogen production by high temperature steam electrolysis, Chap. 8 in *Compendium of Hydrogen Energy, Vol. 1: Hydrogen production and purification*,

V. Subramani, A. Basile, T.N. Veziroglu (eds), Woodhead Publishing Series in Energy, Elsevier, 2015.

[10] A. Ploner, J. Mougin *et al.*, Optimization of solid oxide cells and stacks for reversible operation, *ECS Transactions*, 2019, 91, p. 2517-526.

[11] J. Mougin *et al.*, Development of a solid oxide electrolysis stack able to operate at high steam conversion rate and integration into a SOE system, *ECS Transactions*, 2017, 78, p. 3065-075.

[12] J. Scheffold *et al.*, 23,000 h steam electrolysis with an electrolyte supported solid oxide cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2017, 42, p. 13415-426.

[13] L. Bernadet *et al.*, Influence of pressure on solid oxide electrolysis cells investigated by experimental and modeling approach, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2015, 40, p. 12918-928.

[14] S.H. Jensen *et al.*, Characterization of a planar solid oxide cell stack operated at elevated pressure, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, 163, p. F1596-604.

[15] M. Riedel *et al.*, Analysis of pressurized operation of 10 layer solid oxide electrolysis stacks, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2019, 44, p. 4570-581.

[16] J. Mougin *et al.*, High temperature steam electrolysis stack with enhanced performance and durability, *Energy Procedia*, 2012, 29, p. 445-454.

[17] J. Scheffold *et al.*, 80,000 current on/off cycles in a one year long steam electrolysis test with a solid oxide cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2020, 45, p. 5143-154.

[18] A. Chatroux, J. Mougin *et al.*, A packaged and efficient SOEC system demonstrator, *ECS Transactions*, 2015, 68, p. 3519-526.

[19] Y. Zheng *et al.*, A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, p. 1427-463.

[20] M. Reytier, J. Mougin *et al.*, Stack performances in high temperature steam electrolysis and co-electrolysis, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2015, 40, p. 11370-377.

[21] J. Aicart, J. Mougin *et al.*, Transition cycles during operation of a reversible solid oxide electrolyzer/fuel cell (rSOC) system, *Fuel Cells*, 2019, 19, p. 381-388.

[22] A. Nechache, S. Hody, Test and evaluation of an hybrid storage solution for buildings, based on a reversible high-temperature electrolyzer, *ECS Transactions*, 2019, 91, p. 2485-494.

Julie MOUGIN*,

Chef du Service des Technologies Hydrogène, CEA/LITEN/DTCH/
STH2, Grenoble.

* Julie.mougin@cea.fr