

Une production d'hydrogène à haut rendement

Magali Reytier, Charlotte Bernard, André Chatroux, Stéphane Di Iorio, Jérôme Laurencin, Marie Petitjean, Guilhem Roux et Julie Mouglin

Résumé Produire l'hydrogène à partir d'électrolyse de l'eau avec une électricité décarbonée permettrait de réduire fortement l'empreinte carbone de ce vecteur énergétique. Parmi les technologies d'électrolyse, celle basée sur la technologie à oxydes solides est susceptible d'offrir les meilleurs rendements. De plus, elle est aussi réversible entre un mode électrolyse et un mode pile à combustible, offrant alors un intérêt tout particulier pour le stockage des énergies renouvelables intermittentes. Des essais à l'échelle d'un stack et d'un système en mode électrolyse, co-électrolyse et pile à combustible ont été réalisés au CEA-LITEN. Un empilement de 25 cellules de 100 cm² a produit jusqu'à 1,9 Nm³/h d'hydrogène à 800 °C en dessous de la tension thermoneutre (1,3 V) pour toutes les cellules pour une conversion de la vapeur en hydrogène de l'ordre de 50 %. Enfin, cette technologie d'empilement a été implémentée dans un système électrolyseur (*i.e.* incluant tous les auxiliaires thermiques, fluidiques et électriques) permettant de valoriser la chaleur au mieux et de démontrer les potentialités de cette technologie en termes de rendement énergétique avec une consommation électrique totale de 3,5 kWe/Nm³ d'hydrogène.

Mots-clés Technologie à oxyde solide, hydrogène, gaz de synthèse, système réversible.

Abstract **A high efficiency hydrogen production**
High temperature steam electrolysis based on solid oxide technology is a highly efficient way to produce massively hydrogen with low carbon footprint, if coupled to a CO₂-free electricity. Moreover, it can also produce syngas (H₂ + CO) by co-electrolyzing a mix of steam and CO₂. This syngas constitutes the basis of further synthetic fuels, offering therefore a very promising CO₂ reuse. Finally it can be operated in the reverse fuel cell (SOFC) mode, thus offering an interesting way to store intermittent renewable energies. Here experiments have been carried out at stack level in electrolysis, co-electrolysis and fuel cell modes. A 25-cell stack has produced up to 1.9 Nm³/h of hydrogen at 800°C below 1.3 V for all the cells and a steam conversion around 50%. Finally, this stack design has been plugged into an electrolyser system (including all balance of plant components), demonstrating the potentialities of the technology with a total electrical consumption of 3.5 kWe/Nm³ of hydrogen.

Keywords Solid oxide technology, hydrogen, syngas, reversible system.

L'hydrogène, utilisé majoritairement pour le raffinage et pour l'industrie de l'ammoniac, est aussi considéré aujourd'hui comme un vecteur énergétique « renouvelable » et décarboné, envisagé pour le stockage des énergies renouvelables intermittentes pour une production d'électricité à la demande ou encore pour le transport *via* des piles à combustible. Sa production actuelle se fait cependant à plus de 95 % par reformage de produits fossiles, donc avec une émission massive de CO₂. Il est toutefois envisageable de produire l'hydrogène à partir d'électrolyse de l'eau associée à une électricité décarbonée afin de diminuer son empreinte carbone.

Il existe plusieurs procédés d'électrolyse de l'eau basés sur des technologies d'électrolyte différentes [1]. La première, dite alcaline, présente un électrolyte en solution aqueuse. La seconde est basée sur une technologie à membrane polymère échangeuse de protons (PEM). Enfin la troisième, reposant sur un électrolyte à oxyde solide (SOEC : « solid oxide electrolysis cell ») fonctionne à haute température (700-900 °C) et est en cours de développement, notamment au CEA-LITEN depuis 2005.

Si ces trois technologies offrent des niveaux de maturité différents, la technologie SOEC permet de réduire significativement la consommation électrique de production d'hydrogène, atteignant près de 3,5 kWh/Nm³, alors que les technologies PEM et alcalines nécessitent entre 4,5 et 7 kWh/Nm³, offrant ainsi des perspectives de baisse de coût de l'hydrogène produit. En effet, pour l'électrolyse SOEC, la substitution d'une partie de l'énergie électrique requise par de l'énergie thermique (fatale de préférence) se solde par un gain énergétique significatif (> 15 % notamment pour la vaporisation de l'eau). De plus, cette dernière technologie d'électrolyse à haute température est réversible entre un mode électrolyse et un mode pile à combustible (dite SOFC), ce qui permet d'envisager son usage en tant que moyen de stockage des énergies renouvelables intermittentes. Des gains sont alors attendus en optimisant l'investissement grâce à un seul système utilisé quasi en continu, alors que les systèmes basse température nécessitent deux systèmes (un électrolyseur et une pile) fonctionnant chacun une partie du temps seulement. Elle offre aussi une production de chaleur valorisable et des rendements en cogénération très

intéressants. Enfin, cette technologie autorise l'emploi d'espèces carbonées. Un fonctionnement en pile à combustible alimentée soit en hydrogène soit directement en méthane (gaz naturel), voire en biogaz est possible, tout comme l'électrolyse d'un mélange de vapeur d'eau et de CO_2 pour obtenir un gaz de synthèse ($\text{H}_2 + \text{CO}$), brique élémentaire d'autres carburants synthétiques (méthane, méthanol, diméthyl éther, diesel...).

La flexibilité de cette technologie offre donc une perspective de connexions précieuses entre réseau électrique, réseau de gaz et réseau de chaleur. Elle ouvre la voie du stockage de surplus d'électricité décarbonée associé à une valorisation du CO_2 .

Les défis techniques

Les principaux défis techniques sont liés aux conséquences d'un fonctionnement à haute température (700-900 °C). En effet, le cœur de la technologie repose sur une cellule électrochimique, assemblage de trois couches céramiques. Il s'agit aujourd'hui d'un électrolyte dense généralement en zircone yttrée compris entre deux électrodes poreuses : l'électrode H_2 est un cermet en nickel et zircone yttrée, alors que l'électrode O_2 est un oxyde de type manganite ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), cobaltite ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$) ou ferrocobaltique de lanthane ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$) dopée au strontium.

L'épaisseur totale de la cellule avoisinant les 500 μm , cette cellule, de par sa faible épaisseur et sa constitution multicouches céramiques, est fragile et toute rupture conduirait à des fuites d'hydrogène et d'oxygène rédhibitoires. Elle est assemblée entre deux interconnecteurs métalliques en acier inoxydable ferritique dont le rôle est d'alimenter la cellule en gaz réactifs, de récupérer les gaz produits et de garantir le collectage du courant électrique. Plusieurs étages cellules + interconnecteurs (appelés motifs élémentaires) sont ensuite assemblés afin de former un empilement (ou stack). Des étanchéités doivent être assurées entre cellules et interconnecteurs. Elles sont généralement réalisées à partir de joints vitrocéramiques. La conception de ces empilements doit garantir à la fois la circulation des fluides, mais aussi la tenue mécanique de ces étanchéités et de ces cellules, malgré les dilatations différentielles importantes, les longs temps de maintien à haute température et la répétition de cycles thermiques. De plus, les résistances de contact électriques entre interconnecteurs et cellules doivent être minimisées pour garantir le meilleur rendement d'électrolyse/pile possible. Le design des interconnecteurs est alors le premier point clé, associé à la mise en œuvre de couches de contact particulières pour minimiser ces résistances.

En plus des défis de type mécanique, cette technologie requiert une gestion thermique optimisée. Tout d'abord, le mode pile à combustible est exothermique et l'évacuation des calories par les gaz peu efficace. Par contre, en mode électrolyse, selon la tension d'électrolyse U , le système peut être endothermique ($U < 1,3 \text{ V}$), autotherme ($U = 1,3 \text{ V}$) ou exothermique ($U > 1,3 \text{ V}$). La conception de l'empilement et du système doit donc offrir une optimisation de cette gestion thermique, deuxième point clé de la technologie. Bien entendu, le vieillissement des matériaux à ces niveaux de températures est quasi inévitable et des couches protectrices doivent permettre de limiter son impact. Mais d'autres paramètres de fonctionnement (taux d'utilisation des gaz d'entrée, densité de courant, etc.) peuvent aussi accélérer la dégradation du système. Enfin, tous les choix de conception, de

fabrication et de pilotage doivent aboutir à un compromis performance/durabilité/coût permettant un déploiement réaliste de la technologie.

Les résultats majeurs

L'approche mise en œuvre au CEA-LITEN couvre toutes les échelles du matériau de cellule au système électrolyseur intégré.

La première brique de l'approche consiste à construire le lien entre la microstructure des électrodes et les performances de la cellule électrochimique. Ces paramètres de microstructure sont déterminés à partir de reconstructions géométriques 3D issues de nanotomographies au rayonnement synchrotron [2], de manière à bénéficier d'une haute résolution spatiale sur un large volume reconstruit. Ces analyses permettent d'accéder aux paramètres clés que sont porosité, tortuosité, surface spécifique, rayon moyen des pores... et sont introduits au sein d'un modèle multiphysique [3] permettant de décrire le comportement électrochimique de chacune des électrodes, puis le comportement thermique, fluide, électrochimique et mécanique d'un motif élémentaire.

Ces études ont permis de mieux comprendre les mécanismes réactionnels au sein des électrodes et ainsi de mieux appréhender les phénomènes de dégradation thermique-ment activés. Cette approche a ainsi permis de quantifier la dégradation des performances de l'électrolyseur due à l'agglomération du nickel dans l'électrode H_2 ou encore la démixtion des ferrocobaltiques pour l'électrode O_2 . Sur la base de cette connaissance fine du comportement des électrodes, des cartes de fonctionnement d'un motif élémentaire sont générées qui permettent de décrire de larges plages de fonctionnement et sont utilisées au sein de schémas procédés, de manière à optimiser soit le schéma lui-même, soit le point de fonctionnement de l'empilement au sein d'un système [4].

Le deuxième axe de développement majeur de la technologie porte sur le fonctionnement SOEC en pression. En effet, pour être stocké en vue de son utilisation ultérieure, l'hydrogène doit être comprimé. Le niveau de pression requis peut être obtenu soit en comprimant l'hydrogène produit, soit en comprimant l'eau liquide, ce qui est moins coûteux énergétiquement, à condition de pouvoir réaliser l'étape d'électrolyse à haute température et sous pression en conservant de bonnes performances. Devant les difficultés expérimentales de ce type d'essais, peu de données sont disponibles dans la littérature [5]. On montre que, malgré une augmentation de la tension en circuit ouvert (OCV), prédite par la thermodynamique avec la montée en pression et défavorable pour l'électrolyse, il est possible de trouver des conditions proches des niveaux de tension cibles pour la technologie (autotherme à 1,3 V) pour lesquels la pression est significativement favorable puisqu'elle conduit à une augmentation de la densité de courant, et donc à une augmentation de la production d'hydrogène en réduisant les surtensions de concentration [6]. Cet effet positif d'un fonctionnement sous pression à l'échelle de l'électrochimie sera d'autant plus favorable à l'échelle système, puisque qu'il permettra de supprimer au moins une étape de compression de l'hydrogène (entre 1 et une pression de 10 à 30 bar).

Le troisième axe de développement repose sur la réalisation de prototypes de démonstration à haut niveau de maturité technologique (TRL, « technology readiness level »). Les performances atteintes par l'empilement d'électrolyse

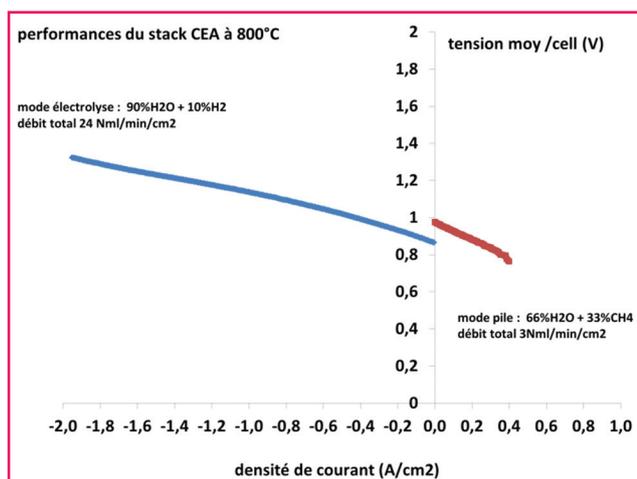


Figure 1 - Performances de l'empilement CEA à 800 °C.

haute température du CEA-LITEN constituent un premier aboutissement [7]. En effet, si le nombre d'acteurs de la SOFC dans le monde est significatif et que ce mode de fonctionnement est commercialement disponible aux États-Unis ou au Japon sans être réversible pour le moment, encore peu d'équipes présentent des résultats dans le mode électrolyse [8-10]. De plus, très peu d'empilements de plus de vingt cellules permettent d'atteindre une densité de courant de 1 A/cm². Grâce à un design d'interconnecteur optimisé associé au développement de couches de contact et d'étanchéités performantes, l'empilement CEA de 25 cellules de 100 cm² présente des performances au meilleur niveau (figure 1), avec une dispersion d'une cellule à l'autre au sein de l'empilement inférieure à 10 % [7]. Le mode électrolyse permet d'atteindre une densité de courant de près de 1,6 A/cm² sans dépasser la tension thermoneutre (1,3 V). De plus, on notera qu'un fonctionnement en électrolyse sous oxygène pur est possible et que la parfaite étanchéité des deux circuits H₂ et O₂ permet aussi d'envisager la valorisation de l'oxygène produit en plus de celle de l'hydrogène ciblée en priorité. Les taux de dégradation relevés à ce jour sont compris entre 2 et 4 % pour 1 000 h de fonctionnement, ce qui est au niveau de l'état de l'art pour les empilements SOEC [9] et dont l'amélioration est un axe prioritaire de recherches. Le mode pile à combustible en reformage interne direct permet d'atteindre une puissance de 0,4 W/cm² avec un rendement η_{PC} supérieur à 50 %. Le mode coélectrolyse a été validé et permet effectivement la production d'un gaz de synthèse.

Enfin, la dernière échelle présentée concerne la mise en œuvre d'un système électrolyseur haute température, incluant tous les auxiliaires thermiques, fluidiques et électriques nécessaires (figure 2). L'enjeu au sein de ce système complet est de valoriser du mieux possible la chaleur disponible au sein du procédé de manière à limiter la consommation électrique de l'empilement et de tous les auxiliaires. Pour cela, une bonne isolation thermique de la zone chaude et des échangeurs à haut rendement permettent de récupérer la chaleur des gaz de sortie pour préchauffer les gaz d'entrée. On montre qu'à la température de fonctionnement de 700 °C, couplé à une source externe à température ~ 150 °C de manière à vaporiser l'eau nécessaire, le système produit 1,2 Nm³/h d'hydrogène sans avoir besoin de surchauffe électrique pour augmenter la température des gaz d'entrée de 150 à 700 °C. Ainsi, le système CEA atteint un rendement électrique de 3,5 kWh/Nm³ d'hydrogène [4]. Il permet désormais d'envisager le démarrage d'opérations de démonstration en



Figure 2 - Système SOEC/SOFC.

dehors du laboratoire à court terme, et de travailler à la réalisation de systèmes de plus forte puissance.

Conclusions et perspectives

L'approche mise en œuvre au CEA-LITEN a permis une montée en niveaux de maturités de la technologie, entre 2009 et 2014. La cible en performance est atteinte à l'échelle d'un système de quelques kilowatts et l'ensemble de ces travaux a donné lieu à un portefeuille de près de trente brevets clés. Grâce à des essais longs suivis de caractérisations approfondies des composants, la recherche d'une compréhension fine des paramètres majeurs pilotant la dégradation est en cours de manière à proposer des solutions possibles aux différentes échelles (choix matériaux, design stack et point de fonctionnement système). Après le développement du mode électrolyse seul permettant d'atteindre des rendements inégalés, l'autre axe d'innovation et de progrès consiste à travailler sur la réversibilité en mode SOFC et sur la flexibilité en gaz avec ou sans l'introduction de gaz carbonés, tout en conservant de hauts niveaux de rendement.

Références

- [1] Mofakhami A.A., Les technologies d'électrolyse de l'eau, *L'Act. Chim.*, **2015**, 400-401, p. 115.
- [2] Laurencin J. *et al.*, Characterisation of SOFC Ni-8YSZ substrate by Xray nanotomography: from 3D reconstruction to microstructure quantification, *J. Power Sources*, **2012**, 198, p. 182.
- [3] Usseglio-Viretta F. *et al.*, Quantitative microstructure characterization of a Ni-YSZ bi-layer coupled with simulated electrode polarization, *J. Power Sources*, **2014**, 256, p. 394.
- [4] Bernadet L. *et al.*, Influence of pressure on solid oxide electrolysis cells investigated by experimental and modeling approach, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, 40, p. 12918.
- [5] Reyrier M. *et al.*, Stack performances in high temperature steam electrolysis and co-electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, 40, p. 11370.
- [6] Chatroux A. *et al.*, A packaged and efficient SOEC system demonstrator ECS trans, **2015**, 68(1), p. 3519.
- [7] Jensen S.H. *et al.*, Hydrogen and synthetic fuel production using pressurized solid oxide electrolysis cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, 35(18), p. 9544.
- [8] O'Brien J.E. *et al.*, Performance of planar high-temperature electrolysis stacks for hydrogen production from nuclear energy, *Nuclear Technology*, **2007**, 158(2), p. 118.
- [9] Brisse A. *et al.*, High temperature electrolysis at EIFER, main achievements at cell and stack level, *Energy Procedia*, **2012**, 29, p. 53.
- [10] Diethelm S. *et al.*, Electrolysis and co-electrolysis performance of SOE short stacks, *Fuel Cells*, **2013**, 13(4), p. 631.



Magali Reyrier, Charlotte Bernard, André Chatroux, Stéphane Di Iorio, Jérôme Laurencin, Marie Petitjean, Guilhem Roux (auteur correspondant) et Julie Mougin sont chercheurs au CEA-LITEN*.

* CEA-LITEN, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9. Courriel : guilhem.roux@cea.fr