

# L'EHT, **un procédé de production de l'hydrogène** très prometteur

La production de l'hydrogène par électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EHT) figure comme une solution durable si l'énergie qui l'alimente est décarbonnée. Par ailleurs, elle offre également un rendement théorique meilleur que celui de l'électrolyse de l'eau à basse température. Pour toutes ces raisons, **l'EHT s'annonce donc comme un procédé de production d'hydrogène très prometteur qui pourrait répondre à une demande croissante d'hydrogène induite par le contexte énergétique actuel.** 



Test électrochimique d'une cellule d'électrolyseur EHT fonctionnant à 800 °C : mesure des performances en tension et en courant de la cellule avec évaluation de la quantité d'hydrogène produite.

epuis 2005, le CEA a engagé un programme U d'étude sur la faisabilité technologique et économique d'une production massive d'hydrogène<sup>(1)</sup> par EHT. Il faut dire que la raréfaction des réserves d'énergies fossiles, la consommation énergétique des pays développés toujours en hausse, la forte demande des pays émergents, appelaient la mise en place d'un mix énergétique et le développement de nouvelles technologies propres, durables et non émettrices de gaz à effet de serre. Dans ce nouveau contexte, l'hydrogène est apparu comme l'un des vecteurs énergétique capables de concurrencer directement l'électricité et la chaleur. Encore fallait-il en produire massivement – l'hydrogène étant rare dans la nature. Parmi les moyens à disposition, le CEA a choisi de privilégier l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EHT)<sup>(2)</sup>. Le procédé consiste à dissocier la molécule d'eau en hydrogène et en oxygène à des températures très élevées comprises entre 700 et 900 °C – d'où le nom du procédé. Deux

raisons expliquent ce choix : d'abord, la chaleur (moins chère que l'électricité) peut apporter une partie de l'énergie nécessaire à la réaction ; ensuite, le rendement de cette réaction s'avère meilleur à haute température. Pour démontrer l'intérêt de cette filière, le CEA développe des prototypes d'électrolyseurs destinés à être couplés à des sources d'énergie

(1) L'hydrogène est un terme inventé par le chimiste Antoine Lavoisier (1743-1794) à partir de deux racines grecques *hudôr* (l'eau) et *gennen* (engendrer) : l'hydrogène serait donc ce qui « formerait l'eau ». À l'origine, il désignait l'« air inflammable » découvert par Henry Cavendish (1731-1810), à savoir un gaz de formule chimique H<sub>2</sub> dont le nom scientifique est désormais dihydrogène.

(2) Il existe plusieurs procédés pour obtenir l'électrolyse de l'eau  $(H_2O \rightarrow H_2 + {}^{1/2}O_2)$ , lesquels se distinguent essentiellement par leur température de fonctionnement. L'électrolyse alcaline fonctionne à basse température (< 100 °C) et utilise une énergie entièrement électrique, alors que dans le cas de l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EHT), une partie de l'énergie nécessaire à la dissociation de la molécule d'eau est apportée sous forme de chaleur.

d'origine soit nucléaire, soit renouvelable (géothermique ou solaire). Pour atteindre cet objectif, deux entités du CEA ont uni leurs compétences pour étudier les matériaux destinés à la fabrication de différents composants de ce type de systèmes (interconnecteurs et cellules mais aussi joints d'étanchéité) et pour en développer les potentialités. Il s'agit du Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux (Liten) et du Département des matériaux (DMAT).

## Produire de l'hydrogène par EHT : un défi technologique, un choix économique

La conception de l'électrolyseur EHT repose sur un empilement de motifs élémentaires (figure 1). La cellule électrochimique, l'un de ses composants, comprend trois couches céramiques : anode, électrolyte, cathode - lieu où s'opère la réaction de dissociation de la molécule d'eau. L'empilement comprend également des interconnecteurs, dont la mission consiste à amener le courant électrique, à garantir la distribution fluidique au niveau de chaque cellule, et à séparer les compartiments anodique et cathodique des deux cellules adjacentes. L'électrolyseur EHT fonctionne dans une gamme de températures comprises entre 700 et 900 °C. Les atmosphères gazeuses en présence se composent d'un mélange eau/hydrogène  $(H_2O/H_2)$  côté cathode, et d'oxygène  $(O_2)$  côté anode. De ce fait, les contraintes pesant sur les matériaux composant cet électrolyseur EHT ne diffèrent guère de celles qui s'appliquent aux piles à combustible SOFC (pour Solid Oxide Fuel Cells) à quelques propriétés spécifiques près.

• Ainsi, le matériau employé pour les interconnecteurs de l'électrolyseur EHT (un alliage métallique) doit d'abord offrir une bonne conductivité électrique, une forte résistance à l'oxydation dans les conditions particulières de l'EHT (température et environnement) et ensuite ne pas entraver le bon fonctionnement des cellules électrochimiques. Une double contrainte pèse donc sur lui : sur le plan mécanique, le défi consiste à éviter la rupture des cellules céramiques auxquelles il se trouve lié et donc à sélectionner un matériau d'une capacité de dilatation thermique équivalente ; sur le plan chimique, les études visent à supprimer tout risque d'émission de composés néfastes aux électrodes. À ces impératifs techniques s'en ajoute un autre, économique celui-là : l'EHT devra rester un système peu onéreux. À ce titre, le matériau d'interconnecteur doit être facile à « travailler », autrement dit apte à la découpe, à l'usinage et / ou à l'emboutissage.

• Quant aux caractéristiques recherchées pour les matériaux de la cellule, elles varient en fonction de ses composants : matériaux céramiques pour l'électrolyte ainsi que pour l'anode (lieu de production de l'oxygène) et un composite « céramique-métal », nommé cermet pour la cathode (lieu de production de l'hydrogène). L'électrolyte se compose d'un matériau présentant une étanchéité aux gaz (densité >95%, porosité ouverte nulle), une bonne conductivité ionique (>10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup> à la température de fonctionnement), un cœfficient de dilatation proche de celui des électrodes (l'objectif visé étant de limiter les contraintes mécaniques), une inertie chimique vis-àvis des matériaux d'électrodes, une stabilité en milieu oxydant et réducteur, puis enfin une stabilité mécanique en condition de fonctionnement. Concernant les électrodes, le matériau retenu doit présenter une conductivité électronique importante (>100 S/cm) avec, si possible, une part de conductivité ionique destinée à limiter les pertes ohmiques et à délocaliser la réaction électrochimique dans le volume de l'électrode. Ces électrodes se caractérisent par leur grande porosité, propriété indispensable à la diffusion de la vapeur d'eau, mais aussi à l'évacuation de l'hydrogène à la cathode et de l'oxygène à l'anode. Cette porosité devra être optimisée pour éviter des surpressions locales tendant à délaminer les couches constituant les électrodes. Plus spécifiquement, l'électrode à hydrogène nécessite à la fois des propriétés catalytiques indispensables à la réduction de l'eau et une capacité à demeurer stable en milieu réducteur. Quant à l'électrode à oxygène, elle présente des propriétés catalytiques pour l'oxydation des ions O2- tout en demeurant stable en milieu oxydant. D'un point de vue mécanique, la cellule doit également présenter une tenue suffisante, notamment la couche céramique qui assure le rôle de support mécanique (soit l'électrolyte, soit une des électrodes selon le type de cellule retenue). Enfin, et toujours dans l'optique de développer un procédé viable sur le plan économique, il importe que l'ensemble des matériaux constitutifs des cellules électrochimiques soient disponibles en grande quantité et à faible coût.

Figure 1. Représentation schématique du motif élémentaire d'électrolyseur EHT de technologie planaire et détail des réactions électrochimiques. En bleu, les plaques d'interconnecteurs, puis les trois couches céramiques, lieu de la réaction chimique (jaune, vert, rose).







Montage d'une cellule d'électrolyseur de l'eau à haute température (EHT) dans un banc de test permettant de déterminer sa performance et sa durabilité.

• Au regard des enjeux énergétiques du futur, les chercheurs travaillent à rendre ces électrolyseurs EHT toujours plus performants. Y parvenir suppose naturellement d'optimiser les différents éléments, qu'ils soient métalliques (interconnecteurs) ou céramiques (cellules) mais aussi les interfaces entre ces éléments. En effet, dans un électrolyseur EHT, les matériaux composant les cellules et les interconnecteurs sont en contact entre eux. De plus, leur empilement dans l'électrolyseur nécessite l'usage de joints, le plus souvent en verre, pour assurer les étanchéités entre les compartiments anodique et cathodique mais aussi avec l'extérieur. Cela suppose que les matériaux constitutifs de ces différents éléments soient compatibles chimiquement, voire mécaniquement, entre eux. Du point de vue chimique, il importe que les matériaux destinés aux électrodes restent faiblement sensibles aux polluants libérés par les interconnecteurs (par exemple le chrome) et par les joints de verre (le silicium notamment). Et réciproquement, le choix des matériaux d'interconnecteurs et de joints tendra à limiter l'émission d'espèces polluantes. Autre contrainte, et non des moindres, celle de garantir la qualité des interfaces entre les différents composants-l'objectif étant de favoriser les transferts de charge ion-électron et électronélectron et de limiter les pertes ohmiques en fonctionnement. Enfin, du point de vue mécanique, les recherches visent une compatibilité des cœfficients

Figure 2. Anode vue au microscope électronique à balayage après essai d'électrolyse à haute température en présence d'un alliage riche en chrome. Vue en surface (à gauche) et vue en coupe (à droite).

CLEFS CEA - Nº 59 - ÉTÉ 2010

d'expansion thermique des différents matériaux. Les électrolyseurs EHT étant appelés à fonctionner plusieurs dizaines de milliers d'heures, leurs propriétés doivent perdurer suffisamment pour assurer un taux de dégradation de l'empilement voisin de 0,5 % pour 1 000 heures de fonctionnement. Parmi les voies explorées pour augmenter la durabilité de ces systèmes, les chercheurs du CEA privilégient celles menant à la baisse de la température de fonctionnement sans pour autant perdre en performance. Actuellement, le compromis performance/durabilité du cœur d'électrolyseur figure donc comme l'enjeu majeur capable de démontrer la pertinence économique de la filière et donc son développement dans le futur.

## **Contraintes et solutions**

Température élevée, environnements gazeux agressifs, interactions chimique et mécanique des matériaux... Compte tenu des conditions de fonctionnement particulièrement sévères de l'électrolyseur EHT, la production massive d'hydrogène devra préalablement débloquer une série de verrous technologiques concernant les matériaux destinés aux différents composants de l'électrolyseur.

• Pour les interconnecteurs, la principale difficulté à résoudre tient dans un phénomène connu : l'empoisonnement au chrome. En effet, la majorité des alliages résistant à l'oxydation à haute température (aciers inoxydables, alliages à base de nickel) forment des couches d'oxydes riches en chrome relativement conductrices de l'électricité; mais, en contrepartie, elles émettent aussi des composés volatils chromés susceptibles de polluer la cellule. Cette complication découle du piégeage de ces vapeurs aux points triples anode / électrolyte / gaz, lieu de la réaction électrochimique, et dans l'anode elle-même (figure 2), ce qui dégrade les propriétés électrochimiques de la cellule.

Il existe d'autres alliages qui pourraient résister à l'oxydation mais ils présentent divers inconvénients (figure 3). Par exemple, ceux enrichis en silicium et / ou en aluminium forment des oxydes non empoisonnants mais ils s'avèrent très faiblement conducteurs, et cela, même pour de fines épaisseurs d'oxyde. D'autres, ceux formant des couches d'oxydes assez conductrices et non empoisonnantes, résistent mal à l'oxydation. La solution résiderait dans l'utilisation de métaux nobles (platine, or) seuls capables de s'affranchir de ces contraintes, mais leur coût demeure trop prohibitif pour une production industrielle. Pour l'interconnecteur, le choix du matériau réside dans un compromis. Parmi les alliages envisagés figurent les aciers inoxydables ferritiques. Peu onéreux, ils

présentent également des propriétés de volume intéressantes. Entre autres, ils s'avèrent particulièrement aptes à la mise en forme et au soudage, possèdent un comportement dilatométrique compatible avec celui de la cellule et ne se fragilisent pas excessivement lors



interface anode-électrolyte

cristaux issus des vapeurs piégées : oxyde spinelle mixte chrome/manganèse (Mn<sub>x</sub>Cr<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>)

matériau d'anode











d'une exposition prolongée à haute température. En revanche, leurs propriétés de surface ne sont pas pleinement satisfaisantes pour les fortes contraintes d'un électrolyseur EHT. En particulier, leur résistance à l'oxydation sous vapeur d'eau demeure médiocre et les couches d'oxydes formées, empoisonnantes pour les électrodes. Organismes de recherche et industriels travaillent aujourd'hui à optimiser la composition de ces aciers, notamment en tentant de maîtriser la nature des couches d'oxydes se formant naturellement. Par exemple, dans la nuance Crofer22APU (un alliage fer/chrome contenant 22 % de chrome) développée par Thyssen Krupp, l'ajout de manganèse à cet alliage favorise la formation, en extrême surface, d'un oxyde mixte de manganèse et de chrome. Cet oxyde présente le double avantage d'émettre moins de vapeurs chromées et de s'avérer bien meilleur conducteur que l'oxyde de chrome seul-même si celui-ci se forme néanmoins sous cet oxyde mixte. Ainsi, des terres rares (du lanthane, par exemple) sont ajoutées pour diminuer la vitesse de croissance de l'oxyde : plus fine, la couche devient plus adhérente et donc plus conductrice. Enfin, du titane est ajouté pour abaisser la résistivité de l'oxyde de chrome.

Malheureusement, l'efficacité de ces solutions demeure très limitée dans l'optique d'un fonctionnement des électrolyseurs EHT sur de longues durées. D'où les efforts engagés par les chercheurs du CEA pour améliorer les propriétés de surface des composants, notamment en utilisant des revêtements. Leurs études portent spécialement sur des oxydes, exempts de chrome, possédant une faible résistivité électrique, mais restant capables d'empêcher ou de ralentir fortement l'oxydation de l'alliage sous-jacent. Le principal composé étudié porte sur un oxyde mixte de manganèse et de cobalt, de structure spinelle et de composition (Co,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Son intérêt tient dans sa conductivité exceptionnelle : environ mille fois supérieure à celle de l'oxyde de chrome, à 800 °C. Mais d'autres composés comme les pérovskites au lanthane, dérivées des compositions d'électrode, intéressent également les chercheurs. De nombreuses techniques de dépôt sont également envisagées. La plupart combinent une opération de revêtement proprement dite avec un posttraitement destiné à obtenir la bonne stœchiométrie

et / ou à densifier le dépôt. Par exemple, Sandvik, fabricant d'alliages métalliques, propose aujourd'hui un acier inoxydable ferritique revêtu de cobalt par dépôt sous vide. Lors d'une oxydation à haute température, des oxydes de type spinelle se forment, réduisant l'évaporation du chrome et améliorant la conductivité.

Parmi ces pistes de recherche concernant les revêtements, le CEA a notamment choisi de s'engager sur la voie des dépôts métalliques de cobalt-manganèse, réalisés par pulvérisation sous vide, sur des aciers inoxydables ou des alliages de nickel. Cette technique permet d'obtenir des dépôts peu épais, denses et bien adhérents avec un procédé facilement industrialisable. Ainsi, les chercheurs travaillent-ils aujourd'hui sur les mécanismes de conversion de ces dépôts en oxyde spinelle avec pour ambition d'optimiser la structure et les propriétés des couches obtenues. En parallèle, les chercheurs évaluent la tenue du couple alliage/dépôt, lors d'expositions prolongées à haute température, d'un point de vue chimique et mécanique. Ces études ont déjà permis d'identifier les limites de la piste par pulvérisation sous vide ainsi que les voies d'amélioration possibles basées sur la maîtrise de la réactivité alliage-dépôt via des couches intermédiaires.

En parallèle à ces deux pistes majeures, une autre piste s'ouvre avec les procédés de dépôt de suspensions de poudres. Dans ce cas, les revêtements s'opèrent par sérigraphie. Il s'agit d'une méthode d'impression consistant à déposer une suspension (c'est-à-dire un mélange de poudre avec un solvant, éventuellement aqueux, et des additifs : dans ce cas, des encres), sur la surface à revêtir, par passage au travers d'un écran. Les chercheurs travaillent sur le contrôle de paramètres critiques, comme la viscosité ou le taux de matière sèche, pour obtenir la densité appropriée après la consolidation de la couche.

• Concernant les cellules de l'électrolyseur EHT, les matériaux de référence diffèrent. Pour l'électrode à hydrogène, il s'agit d'un cermet nickel / zircone, stabilisé à l'oxyde d'yttrium (Ni-YSZ) avec généralement 8 % d'oxyde d'yttrium ; pour l'électrolyte, les chercheurs utilisent de la zircone yttriée (YSZ) et, pour l'électrode à oxygène, un manganite de lanthane dopé au strontium, de type La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub>, noté LSM<sup>(3)</sup> (figure 4). Il s'agit de matériaux particulièrement adaptés pour un fonctionnement à 800 °C. En

(3) Il s'agit d'une structure pérovskite de type ABO<sub>3</sub> où, dans le cas présent, du magnésium se trouve sur les sites B, et du lanthane et du strontium sur les sites A. Diverses substitutions sont en effet possibles sur les sites A et B, comme c'est le cas ici, où le lanthane, sur les sites A, est substitué par du strontium, afin d'augmenter la conductivité électrique du matériau.



Vue en coupe d'une cellule à électrolyte support, constituée d'un cermet nickel / zircone, stabilisé à l'oxyde d'yttrium (Ni-YSZ), d'un électrolyte en zircone yttriée (YSZ) et d'une anode LSM (voir note 3).



NEA.



Figure 5. Cellule à électrolyte support (a), cellule à électrode support (b), cellules à métal support (c).

revanche, pour une température de fonctionnement permettant de minimiser les mécanismes de dégradation (650 à 750 °C), des solutions optimisées sont à l'étude afin d'obtenir de bonnes performances électrochimiques à température intermédiaire. Pour les chercheurs, il s'agit, de palier à la fois une baisse de la conductivité ionique de l'électrolyte et une cinétique plus lente des réactions électrochimiques. De nouveaux matériaux sont donc attendus pour l'électrolyte et les électrodes, en même temps que de nouvelles configurations – par exemple, des cellules à électrode support ou à métal support (figure 5).

Pour les nouveaux matériaux d'électrolyte adaptés à des températures intermédiaires, la zircone stabilisée à l'oxyde de scandium (ScSZ), au vu de sa conductivité ionique plus élevée, paraît une meilleure candidate que la zircone yttriée (YSZ). Néanmoins, les chercheurs vérifient encore ses capacités de stabilité et sa résistance au vieillissement, d'autant que son coût s'avère



#### Figure 6.

Courbes intensité-potentiel (intensité : densité de courant en ampère par cm<sup>2</sup>; potentiel : en volts) obtenues en mode EHT sur des cellules à électrolyte support de type Ni-GDC / YSZ / anode ; l'anode étant soit la pérovskite LSM (symboles rouges), soit le nickelate (Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+0</sub>) (symboles verts), pour trois températures de fonctionnement ; le débit d'hydrogène produit (en litre par heure) est également indiqué sur l'échelle secondaire des abscisses ; les chiffres sur les courbes indiquent le taux de conversion de la vapeur d'eau en hydrogène mis en œuvre dans les conditions de test. relativement élevé. Pour l'électrode à oxygène, les travaux portent essentiellement sur le remplacement de la pérovskite LSM par un matériau conducteur mixte électronique et ionique. Y parvenir permettrait de diminuer l'importance des surtensions de polarisation inhérentes à une température inférieure à 800 °C avec cette électrode. Les oxydes mixtes pressentis appartiennent encore à la catégorie des pérovskites<sup>(4)</sup>-la cobaltite de lanthane<sup>(5)</sup> ou ferrobaltite de lanthane<sup>(6)</sup> dopée au strontium notamment. Les raisons de ce choix découlent des propriétés de ce matériau qui offre des conductivités ionique et électronique importantes à basse température. Ces pérovskites, en réagissant rapidement avec la zircone pour former des phases isolantes, nécessitent la mise en place d'une couche barrière située entre l'électrolyte et l'électrode. Elle se compose généralement de cérine gadoliniée ou yttriée<sup>(7)</sup>, chimiquement compatible à la fois avec l'électrolyte à base de zircone et avec le matériau d'électrode. Ainsi, bon nombre de cellules à électrode support, développées pour un fonctionnement à une température voisine de 700 à 750 °C, contiennent une anode LSCF<sup>(6)</sup> et une couche à base de cérine faisant barrière. Enfin, de manière plus prospective, des matériaux appartenant à la famille des nickelates sont en cours de développement et de qualification pour un fonctionnement dans un électrolyseur EHT. Ces matériaux, développés par l'Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB/CNRS) en collaboration avec EDF et le CEA, semblent particulièrement prometteurs. En particulier, ceux de la famille  $A_2NiO_{4+\delta}^{(8)}$ . En effet, les premiers résultats montrent qu'une cellule où le nickelate (Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+ $\delta$ </sub>) a remplacé le LSM développe des performances d'électrolyse supérieures, d'un facteur 2 à une température de 850 °C, et d'un facteur 4 à 750 °C (figure 6).

Concernant l'électrode à hydrogène, le nickel reste l'électrocatalyseur le plus efficace connu à ce jour. Des matériaux de type nickel/cérine dopée à l'oxyde de

 $\begin{array}{l} (4) \ De \ type \ Ln_{1-x}Sr_xA_{1-y}B_yO_{3-\delta} \ (avec \ Ln = La, \ Pr, \ Nd, \ Sm, \\ Gd \ et \ A \ et \ B \ des \ métaux \ de \ transition, où \ \delta \ témoigne \\ une \ sous-steechiométrie \ en \ oxygène). \end{array}$ 

(5) La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (LSC).

(6)  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  (LSCF).

(7) Cérine (CeO<sub>2</sub>) dopée à l'oxyde de gadolinium (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

ou d'yttrium (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et notée respectivement GDC ou YDC.

(8) Dans la formule, « A » correspond à du lanthane, du néodyme ou du praséodyme, « Ni » du nickel et « O » de l'oxygène, celui-ci étant en sur-stœchiométrie dans la structure (d'où le δ dans la formule). gadolinium (Ni-GDC) ou de samarium (Ni-SDC) remplacent les classiques cermets nickel-zircone yttriée pour une meilleure conductivité à basse température. Des travaux sont également conduits au CEA sur les cermets de type nickel-zircone scandiée, particulièrement pertinents dans l'optique de l'utilisation d'électrolytes en zircone scandiée. Le CEA travaille également sur des matériaux d'électrode à hydrogène tout oxyde, à la fois conducteurs mixtes, ioniques et électroniques-en particulier des matériaux de la famille des titanates<sup>(9)</sup>. L'intérêt de ces composés tient dans leur conductivité électronique satisfaisante et leur bonne stabilité en conditions réductrices. L'optimisation de leur microstructure se poursuit pour en faire des anodes performantes et durables.

Les cellules formées avec les différents matériaux évoqués ci-dessus peuvent être, soit planaires, soit tubulaires, selon l'architecture d'empilement dans lesquelles elles seront intégrées. Le CEA travaille sur les deux types d'architectures. Pour les cellules planaires, dans une logique de production massive de cellules de grande taille, des procédés bas coût conventionnels sont mis en œuvre, tels que la sérigraphie ou le coulage en bande. Cette technique consiste à former une bande crue (non frittée) en déposant une suspension (mélange de poudres avec un solvant, éventuellement aqueux, et des additifs de types dispersant, liant, plastifiant nommé également barbotine) sur un banc de coulée, en contrôlant son épaisseur par la vitesse et la position du couteau. Une fois la bande séchée (le solvant est éliminé), le traitement thermique de consolidation suit deux phases : le déliantage, qui s'opère dans une gamme de températures allant de 300 à 600 °C, destiné à éliminer les additifs organiques, puis le frittage (1 550 °C pour l'YSZ) conférant la tenue mécanique au support de la cellule. Cette technique permet d'obtenir des épaisseurs supérieures à 80 µm. Elle est parfaitement adaptée à la préparation du support (électrolyte ou électrode) de cellules planes. En revanche, la fabrication des cellules tubulaires nécessite la mise en œuvre de procédés spécifiques compatibles avec cette géométrie. Ainsi, pour les cellules tubulaires, l'électrolyte est élaboré par la technique du plasma-formage et l'électrode à hydrogène, tapissant la partie interne du tube, par trempage (dipcoating) ou par enduction. Enfin, l'électrode à oxygène recouvrant la partie externe se trouve déposée par sérigraphie ou enduction.

(9)  $(La_{1-x}Sr_xTiO_{3+\delta})$ .



Composants EHT planaires : électrolytes, cellules à électrolyte support et cellules à électrode support.



Cellules EHT tubulaires. Développement de cellules de 600 cm<sup>2</sup> pour l'architecture innovante coaxiale. Dépôt des électrodes par enduction.

Avant d'espérer le véritable déploiement des électrolyseurs EHT qui permettrait une production massive d'hydrogène, les chercheurs doivent donc résoudre une série de questions posées par les conditions de fonctionnement en milieu extrême de ces systèmes : température élevée, environnements gazeux agressifs, interactions chimique et mécanique des matériaux. La clef de ce verrou technologique réside dans l'obtention d'un compromis satisfaisant entre la performance et la durée de vie des électrolyseurs, et le coût de ses différents composants. Dans cette optique, le CEA développe des actions de R&D mettant en œuvre une approche pluridisciplinaire, multimatériaux et multiphysique soutenue par des actions de modélisation des mécanismes mis en jeu.

### > Julie Mougin et Emmanuel Rigal

Institut Liten (Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux) Direction de la recherche technologique CEA Centre de Grenoble

> > Julien Vulliet et Thierry Piguero Département des matériaux

Direction des applications militaires CEA Centre du Ripault

## **POUR EN SAVOIR PLUS**

- . « Matériaux de la filière hydrogène », F. Lefebvre-Joud, J. Mougin, L. Antoni, E. Bouyer, G. Gebel, (partie 1 : production et conversion), in *Techniques de l'ingénieur*, numéro 1 205 (avril 2010).
- « Procédé et dispositif d'électrolyse de l'eau comprenant un matériau oxyde d'électrode particulier », P. Stevens, C. Lalanne, J.M. Bassat, F. Mauvy et J.C. Grenier, Brevet CNRS EDF (F) FR 2872174 2005-12-30.
- « A new anode material for solid oxide electrolyser : The neodymium nickelate  $Nd_2NiO_{4+\delta}$ », F. Chauveau, J. Mougin, J.M. Bassat, F. Mauvy, J.C. Grenier, *Journal of Power Sources*, numéro 195 (page 744 à 749), 2010.
- Titanates de structure pérovskite ou dérivée et ses applications », G. GAUTHIER, . DELAHAYE, brevet français N° FR 08 02032 (2008).
- « Solid oxide electrolyte tubular cells for hydrogen production », T. PIQUERO, B. VERGNE, J. VULLIET, K. WITTMANN-TENEZE, N. CARON, and F. BLEIN, *Shaping*, Madrid, 15-18 novembre 2009.