

## ADS DE CHIMIE

### THÈME : MÉTHODES INNOVANTES DE PRODUCTION DE DIHYDROGÈNE

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

#### DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur d'eau à haute température », p 12 à 19, l'Actualité Chimique n°466, octobre 2021.

Article n°2 : « Les systèmes d'électrolyse de l'eau à membrane échangeuse de protons », p 20 à 27, l'Actualité Chimique n°466, octobre 2021.

#### ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

#### TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « les méthodes innovantes de production de dihydrogène » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

### 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<sub>H<sub>2</sub></sub>. Cette technologie présente en outre des spécificités telles que l'aptitude à la co-électrolyse (vapeur d'eau et CO<sub>2</sub>) 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<sub>H<sub>2</sub></sub>. This technology also has specific features, such as ability to co-electrolysis (steam and CO<sub>2</sub>) 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

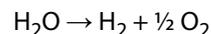
Dans ce contexte, il apparaît donc nécessaire de structurer et coordonner le marché de l'hydrogène, son infrastructure de production, transport et stockage, ainsi que ses modèles économiques entre les États membres. Il faudra notamment augmenter la capacité de production d'hydrogène décarboné, en premier 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 CO<sub>2</sub> 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 (H<sub>2</sub>O (g)) nécessite moins d'énergie par rapport à celle de l'eau liquide (H<sub>2</sub>O (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).

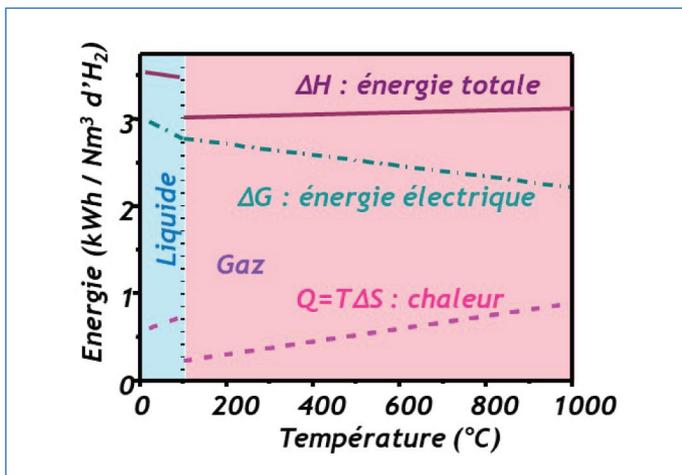


Figure 1 - Besoin énergétique pour la réaction d'électrolyse en fonction de la température; enthalpie ( $\Delta H$ ), enthalpie de Gibbs ( $\Delta G$ ), entropie ( $T\Delta S$ ). D'après [5].

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<sup>(1)</sup> 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

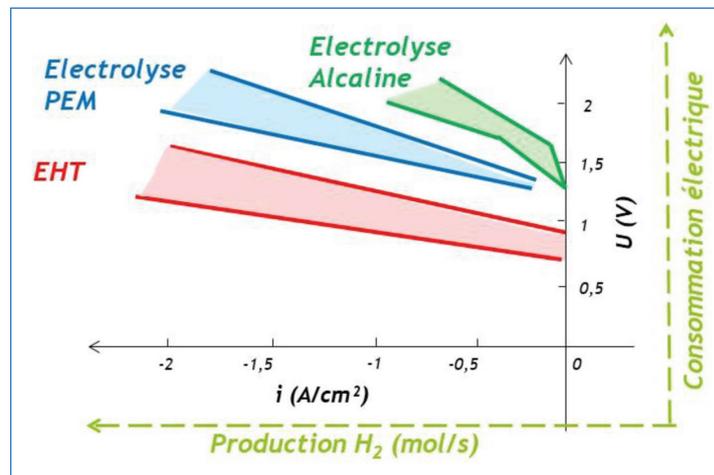


Figure 2 - Courbe de performance intensité-potential (i-V) comparée des trois technologies d'électrolyse : électrolyses de l'eau à basse température alcaline et PEM et électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EHT). Les axes secondaires (en vert) présentent les grandeurs auxquelles les densités 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)<sup>(2)</sup>, 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

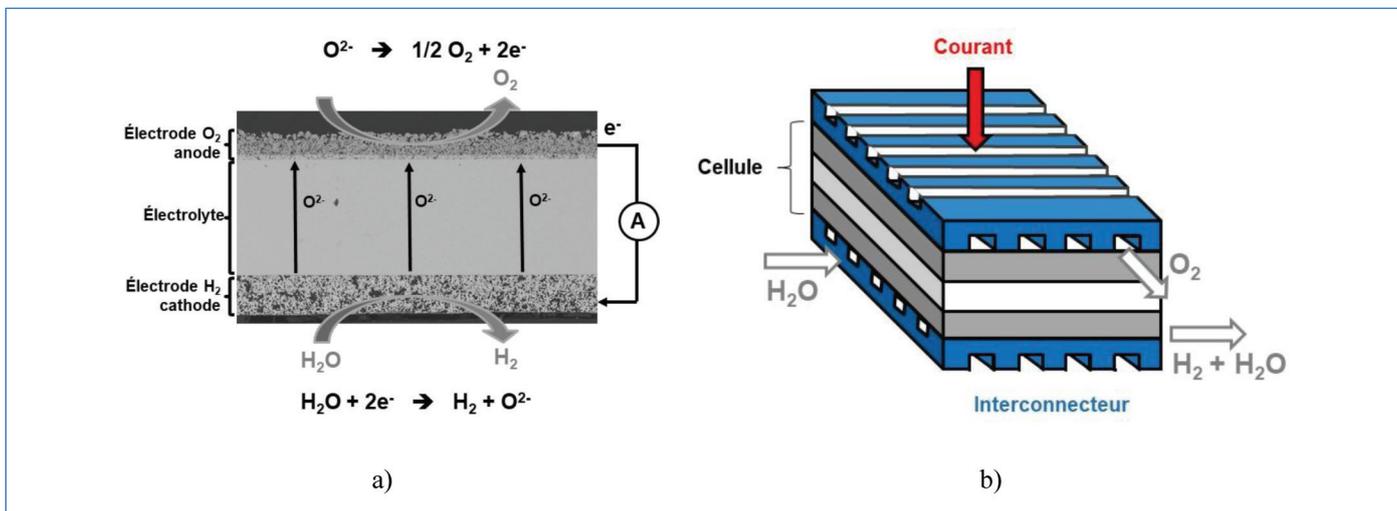


Figure 3 - a) Coupe d'une cellule et représentation schématique des demi-réactions aux électrodes. b) Représentation schématique d'un motif élémentaire, constitué d'une cellule et de deux demi-interconnecteurs.

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  $O^{2-}$ ), 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  $cm^2$ , permettant une production de quelques g/h d' $H_2$ . 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  $H_2$  et  $O_2$  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  $\mu m$  d'épaisseur) et deux électrodes minces – ce sont alors des cellules dites à électrolyte support (ESC) –, soit une électrode épaisse – l'électrode  $H_2$ , plusieurs centaines de  $\mu m$  d'épaisseur –, un électrolyte très mince (moins de 10  $\mu m$ ) et l'électrode  $O_2$  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  $A/cm^2$  contre environ - 0,6  $A/cm^2$  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' $H_2$  sur quantité totale introduite – élevés (> 85 %), comme cela est présenté sur la *figure 5b* [11].

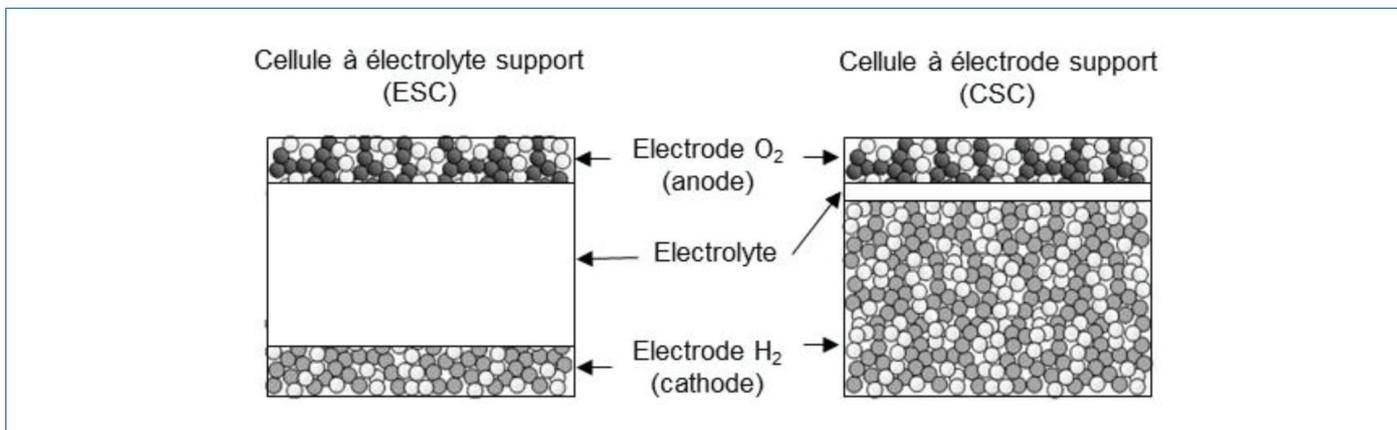


Figure 4 - Représentation schématique d'une cellule à électrolyte support (ESC) et d'une cellule à électrode support (CSC).

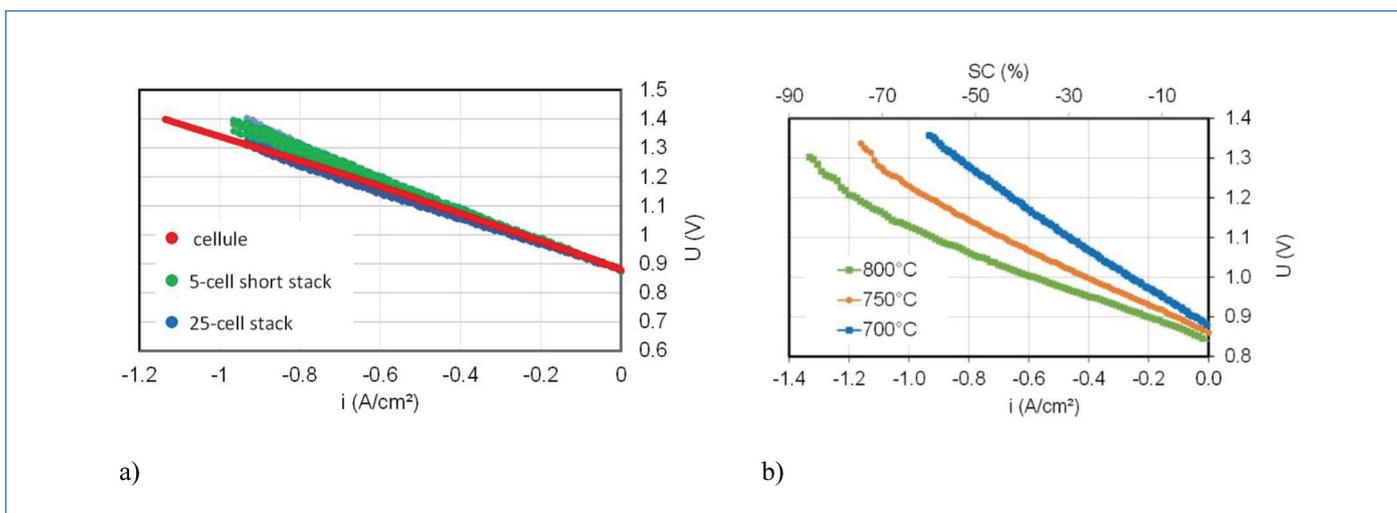


Figure 5 - a) Courbes i-V obtenues à 700 °C en 90 %H<sub>2</sub>O/10 %H<sub>2</sub> coté électrode H<sub>2</sub> (débit normalisé de 12 Nml/min/cm<sup>2</sup>), air coté électrode O<sub>2</sub> pour une monocellule (courbe rouge), un short stack de cinq cellules (5 courbes vertes) et un stack de vingt-cinq 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/cm<sup>2</sup> pour une tension de 1,3 V<sup>(3)</sup>, 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/cm<sup>2</sup> [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/cm<sup>2</sup>) [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

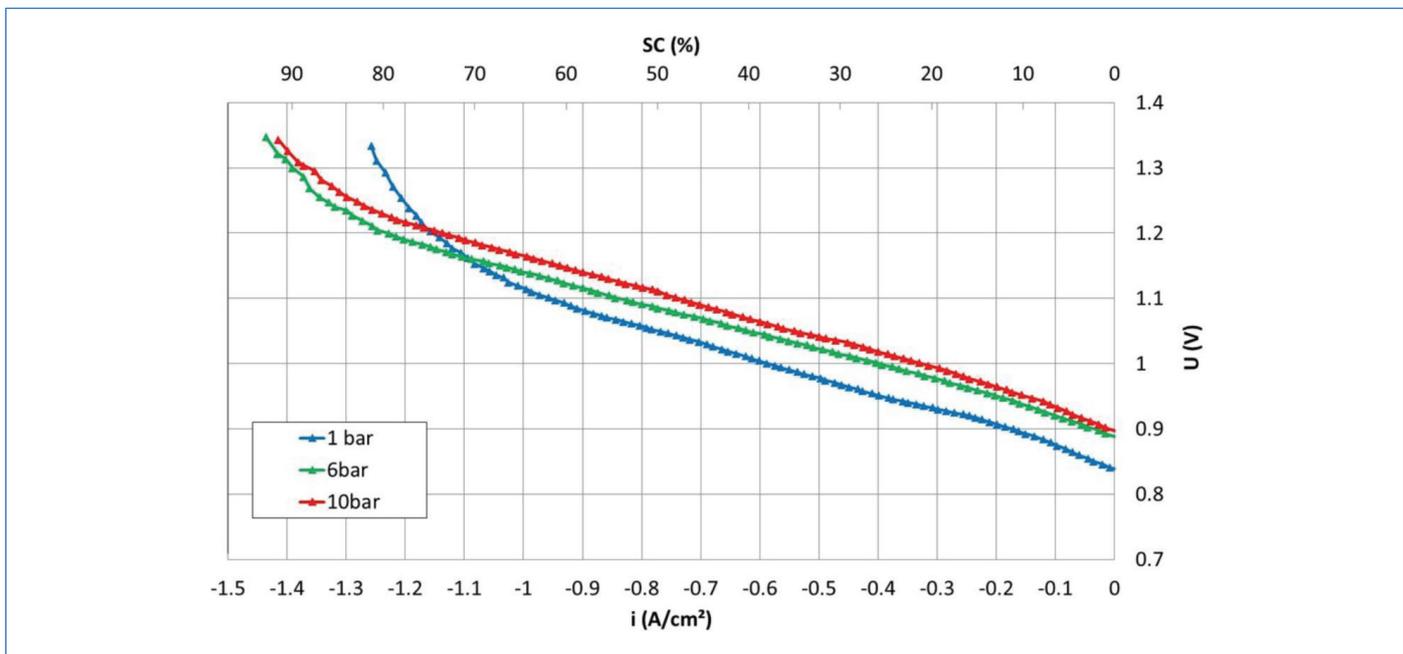


Figure 6 - Courbes i-V d'une cellule à électrode support obtenues à 800 °C, en 35 % N<sub>2</sub>/58,5 % H<sub>2</sub>O/6,5 % H<sub>2</sub> coté électrode H<sub>2</sub> (débit normalisé de 12 Nml/min/cm<sup>2</sup>), air coté électrode O<sub>2</sub> pour trois niveaux de pression (1, 6 et 10 bars); l'axe 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/cm<sup>2</sup>), 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

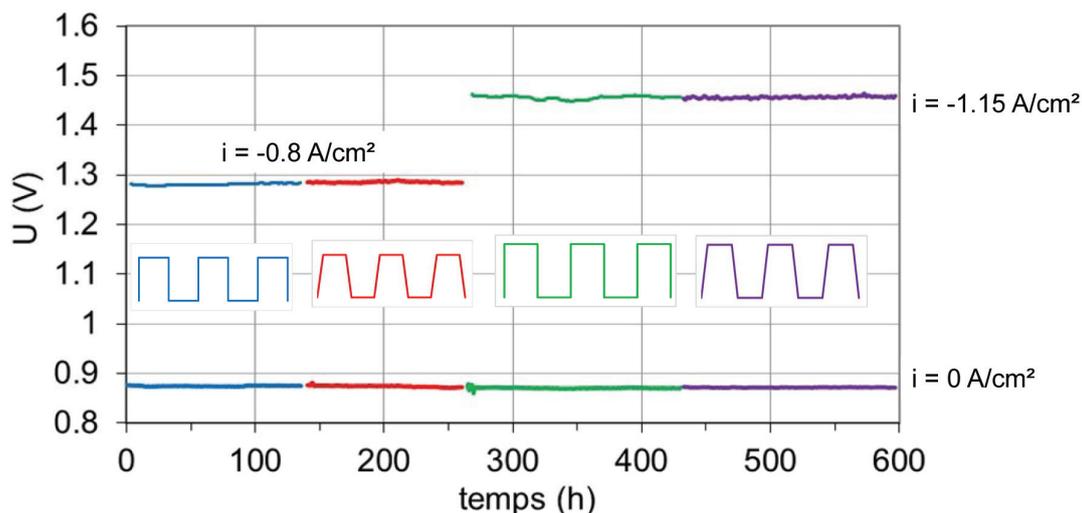
La production d'hydrogène décarboné nécessite une source d'électricité elle-même décarbonée, telle que les sources d'énergies renouvelables solaire ou éolienne. Or celles-ci sont par nature intermittentes, et la question du fonctionnement d'un EHT se pose alors de façon légitime. S'il semble invraisemblable 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 Nm<sup>3</sup>/h d'H<sub>2</sub> au point de fonctionnement choisi<sup>(4)</sup>. 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 $i = -0,8 \text{ A/cm}^2$ avec une rampe de $1 \text{ A/cm}^2/\text{s}$
Cycle lent (rouge)	Entre l'OCV et la tension thermoneutre (~ 1,3 V)	De $i = 0$ à $i = -0,8 \text{ A/cm}^2$ avec une rampe de $0,5 \text{ mA/cm}^2/\text{s}$
Cycle rapide (vert)	Entre l'OCV et une tension exothermique de ~ 1,5 V	De $i = 0$ à $i = -1,15 \text{ A/cm}^2$ avec une rampe de $1 \text{ A/cm}^2/\text{s}$
Cycle lent (violet)	Entre l'OCV et une tension exothermique de ~ 1,5 V	De $i = 0$ à $i = -1,15 \text{ A/cm}^2$ avec une rampe de $0,5 \text{ mA/cm}^2/\text{s}$

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 %H<sub>2</sub>O/10 %H<sub>2</sub>, pour quatre types de cycles décrits dans le tableau.

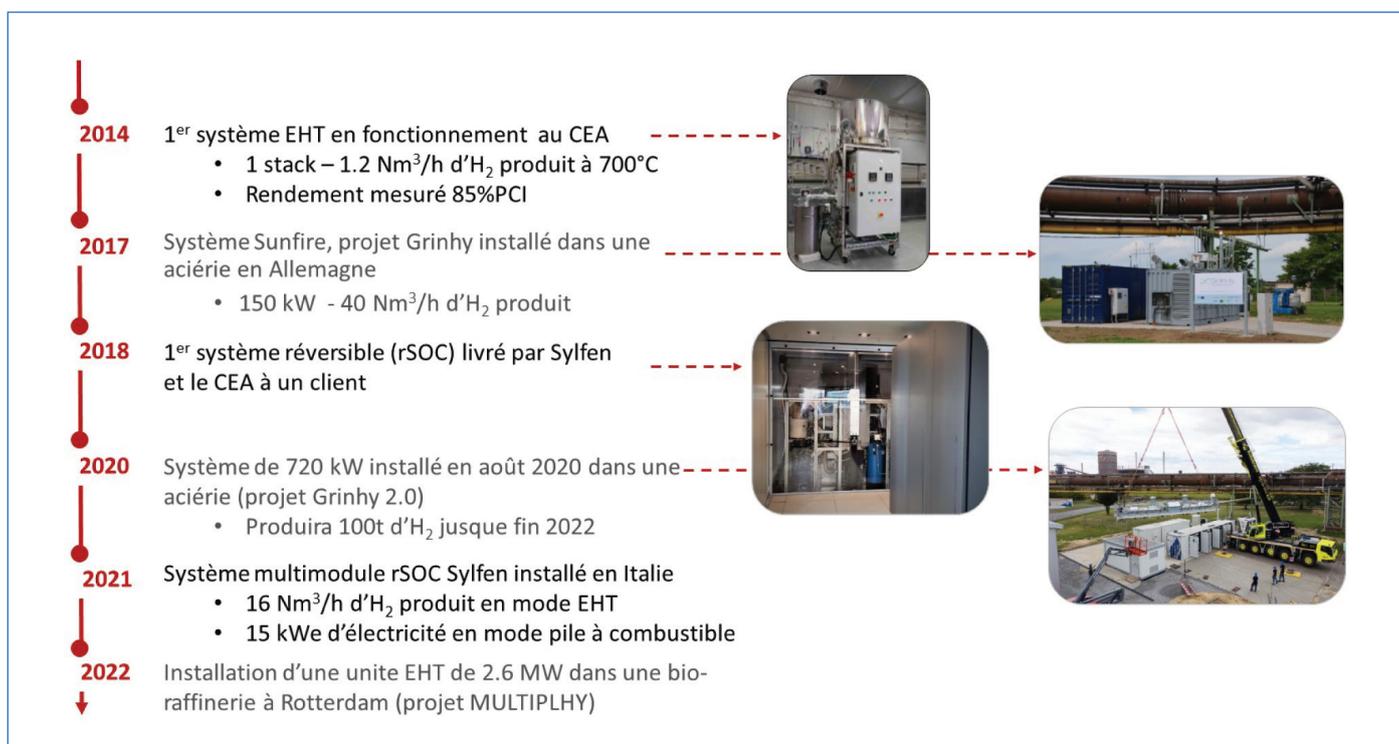


Figure 8 - Frise chronologique présentant les principaux systèmes installés ou prévus d'être installés dans les prochaines années.

(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.

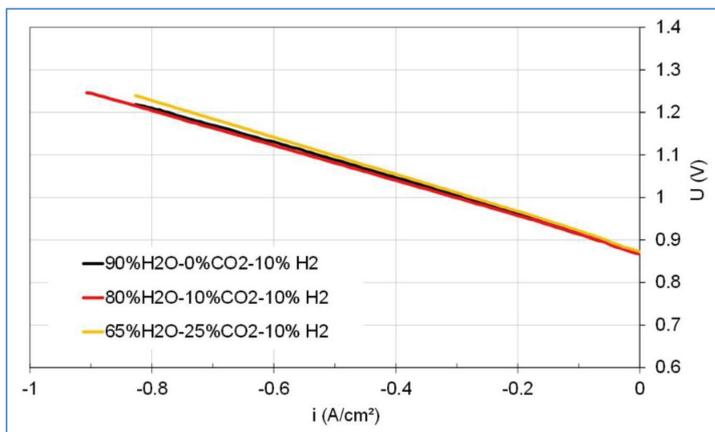


Figure 9 - Courbes i-V (tension moyenne de cellule) d'un stack testé dans un système complet de co-électrolyse, à 750 °C, pour deux compositions H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> : 65 % H<sub>2</sub>O/25 % CO<sub>2</sub>/10 % H<sub>2</sub> et 80 % H<sub>2</sub>O/10 % CO<sub>2</sub>/10 % H<sub>2</sub> (courbes jaune et rouge), et comparaison avec la performance en pure EHT (90 % H<sub>2</sub>O/10 % H<sub>2</sub>), courbe noire ; débit total de 12 Nml/min/cm<sup>2</sup> dans les trois cas.

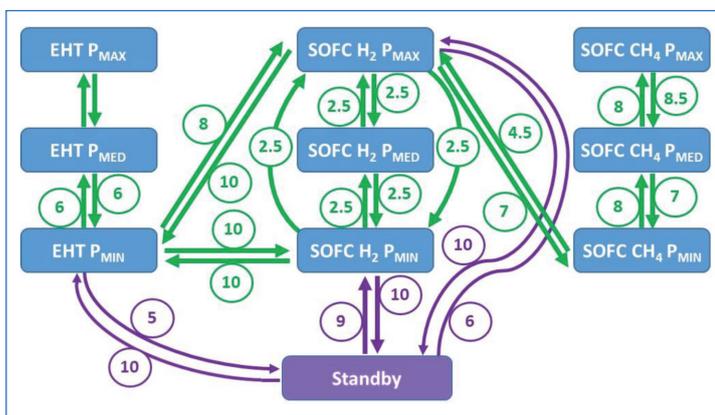


Figure 10 - Représentation schématique des trois modes de fonctionnement (EHT, SOFC-H<sub>2</sub> et SOFC-CH<sub>4</sub>) et des trois points de fonctionnement dans chaque cas (Pmin : puissance minimale ; Pmed : puissance moyenne ; Pmax : puissance maximale), ainsi que le mode standby. Les nombres figurant 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 CO<sub>2</sub> pour produire du CO, et donc de co-électrolyser de la vapeur d'eau et du CO<sub>2</sub> pour produire du syngas, un mélange H<sub>2</sub> + CO, pouvant ensuite être transformé par réaction catalytique en différentes molécules de synthèse (CH<sub>4</sub>, 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 H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> en entrée et de la densité de courant choisie, il est possible d'ajuster le ratio H<sub>2</sub>/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 (H<sub>2</sub> mais aussi CH<sub>4</sub>, 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<sup>er</sup> mars dernier avec pour ambition d'industrialiser une nouvelle génération d'électrolyseurs sur son site de Béziers (Hérault).

• [www.genvia.com](http://www.genvia.com)



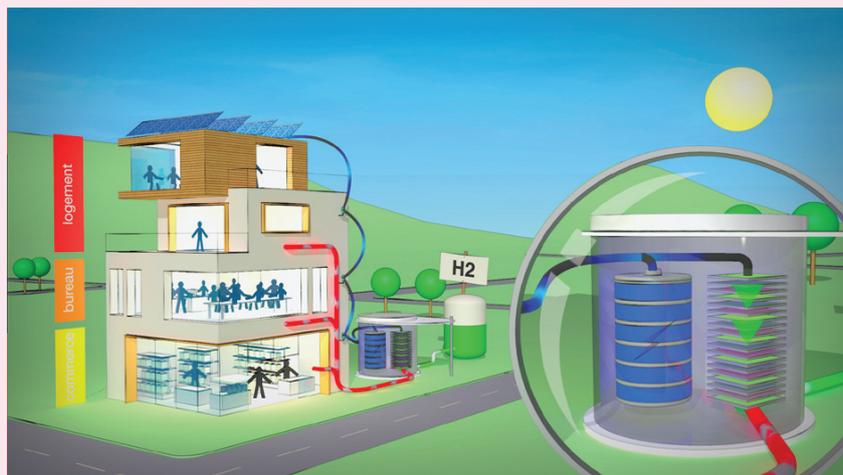
particulièrement adaptés pour le stockage des énergies renouvelables. En effet, en période de surplus d'électricité renouvelable, le système fonctionne en mode électrolyse et l'hydrogène produit est stocké. Inversement, en période où la demande excède la disponibilité d'électricité renouvelable, le système 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 H<sub>2</sub> et pile SOFC alimentée en CH<sub>4</sub>. 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 H<sub>2</sub> 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'H<sub>2</sub> 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 Nm<sup>3</sup>, 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*, 5<sup>th</sup> 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 CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O 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 H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> 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](mailto:Julie.mougin@cea.fr)

### Les systèmes d'électrolyse de l'eau à membrane échangeuse de protons

**Résumé** La production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau via une membrane échangeuse de protons est un procédé de conversion électrochimique de l'eau en oxygène et hydrogène grâce à l'application d'un courant électrique. Contrairement à d'autres procédés électrolytiques de production d'hydrogène, comme en milieu alcalin ou à haute température avec des électrolytes céramiques, la technologie PEM (« proton membrane exchange ») utilise une membrane polymère qui joue à la fois le rôle de séparateur de gaz et d'électrolyte. Dans cet article sont abordés les principes de fonctionnement et l'architecture classique des électrolyseurs PEM, leurs performances actuelles et les travaux de recherche et de développement visant à les améliorer.

**Mots-clés** Hydrogène, électrolyse basse température, électrolyte polymère conducteur protonique.

**Abstract** Water electrolysis system based on proton exchange membrane

Hydrogen production by water electrolysis using proton exchange membrane is an electrochemical process that converts water using electricity. Contrary to others electrochemical processes that involved alkaline media or high temperature and ceramic electrolyte, PEM technology uses a proton exchange membrane that acts as gases separator and electrolyte. In this article, the operating principle, the classical architecture of system and the actual performances and the ongoing research and development of PEM electrolyzers have been reviewed.

**Keywords** Hydrogen, low temperature electrolysis, proton exchange polymer membrane.

Depuis de nombreuses années, l'hydrogène est considéré comme un vecteur énergétique d'avenir, susceptible de pouvoir être utilisé à la fois pour stocker de l'énergie sous forme chimique et en tant que combustible propre. Si son utilisation est déjà une réalité dans bon nombre d'applications industrielles et dans certains marchés de niche, son déploiement massif nécessitera de travailler sur les procédés de production, de stockage et de distribution, et sur les méthodes les plus efficaces de l'utiliser pour remplacer des combustibles fossiles. En particulier, la production de l'hydrogène, efficace et à bas coût, à partir de sources d'énergies électriques renouvelables, constitue un des verrous à l'utilisation de l'hydrogène énergie.

La production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau est un procédé de conversion électrochimique de l'eau en dioxygène ( $O_2$ ) et dihydrogène ( $H_2$ ) grâce à l'application d'un courant électrique. S'il existe plusieurs matériaux pouvant servir à la conception et à la fabrication de ce type de convertisseur, trois principaux types de système, dont les caractéristiques principales sont rassemblées dans le *tableau I*, sont actuellement déployés à une échelle significative et font l'objet d'intenses activités de recherche et de développement.

Les électrolyseurs alcalins, utilisant des électrolytes liquides, sont ainsi les systèmes actuellement les plus déployés. Si ceux-ci utilisent des matériaux peu onéreux et ont donc l'avantage de pouvoir produire de l'hydrogène ultra pur à un coût raisonnable, ils ont comme inconvénients de ne pas pouvoir fonctionner à forte densité de courant, ce qui impacte leurs densités volumiques, et d'avoir des temps de réponse relativement longs. Les électrolyseurs à hautes températures, basés sur des matériaux céramiques sont considérés comme les plus prometteurs mais ont encore un niveau de maturité technologique encore faible et restent limités en termes de temps de réponse du fait d'un fonctionnement à hautes températures (600 ~ 800 °C). Moins matures que les électrolyseurs alcalins mais beaucoup plus compacts, les électrolyseurs

à membranes polymères conductrices protoniques possèdent des temps de réponse très courts, intimement liés au fonctionnement à basses températures et à l'utilisation d'électrolytes solides. Cette caractéristique en fait la technologie la plus à même d'être couplée simplement avec des sources d'énergie électrique intermittentes telles que les centrales éoliennes et solaires.

Nous nous focaliserons ici sur les procédés d'électrolyse utilisant des membranes polymères conductrices protoniques. Après un rapide rappel des principes de fonctionnement des électrolyseurs, l'architecture classique des électrolyseurs PEM sera décrite. Leurs performances obtenues actuellement seront discutées ainsi que les principaux axes d'amélioration étudiés à travers le monde afin de réduire les coûts de production de l'hydrogène (diminution du coût du système et de la consommation électrique) et d'augmenter la durée de vie des systèmes d'électrolyse.

#### L'électrolyseur PEM : principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'un électrolyseur à membrane est identique à celui de tous les systèmes électrolytiques. Il est basé sur l'utilisation du courant électrique afin de décomposer une espèce chimique. Dans le cas de l'électrolyse de l'eau, les gaz obtenus sous l'action de l'énergie électrique sont le dioxygène à l'anode et le dihydrogène à la cathode. Les performances d'une cellule d'électrolyse vont dépendre à la fois des équilibres thermodynamiques des réactions mises en jeu et de la vitesse à laquelle ces deux réactions vont avoir lieu. Ces performances sont classiquement reliées à la tension de fonctionnement du convertisseur et à la densité de courant traversant celui-ci, et il est possible de relier ces paramètres au rendement de conversion et donc à la consommation électrique de la cellule d'électrolyse lors de la production d'hydrogène [2-3]. Dans le document rédigé par le JRC<sup>(1)</sup>, avec le soutien de plusieurs centres de recherche et d'industriels

	Cibles pour la technologie PEM		Comparaison des technologies électrolytiques de production de H <sub>2</sub>		
	État de l'art en 2017	Cibles pour 2023	Technologie PEM	Technologie alcaline	Technologie haute température à membrane céramique
<b>Indicateur-1</b> Consommation électrique (kWh/Nm <sup>3</sup> )	5,1 - 5,4	4,5	4,4-5	4,2-5	3
<b>Indicateur-2</b> Coût d'investissement (CAPEX) + les auxiliaires (€/kW <sub>el</sub> )	3 400	700	1 400 -2 100	800 - 1 500	< 2 000
<b>Indicateur-3</b> Dégradation (μv/h) (%/an)	5,4 - 10,7 2 - 4	< 2,3 < 1	0,5 - 2,5	0,25 - 1,5	3 - 50
<b>Indicateur-4</b> Flexibilité d'opération Plage d'utilisation en pourcentage par rapport à la puissance nominale	5 - 100 %	0 - 300 %	0 - 100 %	20 - 100 %	- 100 % ou + 100 %
<b>Indicateur-5</b> Réactivité Départ à chaud : durée pour atteindre la puissance max Départ à froid : durée pour atteindre la puissance max	1 min 5 min	< 1 s 10 s	< 10 s 5 - 10 min	1 - 5 min 1 - 2 h	15 min plusieurs heures

Tableau I - Comparaison des principales caractéristiques des technologies d'électrolyse de l'eau [1].

travaillant dans le domaine, sont indiquées les différentes approches pour calculer les performances et le rendement d'un électrolyseur [4].

## L'architecture d'un système d'électrolyse PEM

### La cellule élémentaire

Comme tout système de conversion électrochimique, une cellule d'électrolyse PEM est constituée de deux électrodes, sièges des réactions électrochimiques, et d'un électrolyte, qui va séparer les deux électrodes, tout en assurant le passage d'un courant ionique et en évitant le passage d'un courant électronique. Un exemple de cellule élémentaire d'électrolyseur PEM est représenté sur la figure 1. Cet assemblage constitue le cœur de la cellule et se nomme « assemblage membrane électrodes » (AME).

### La membrane

Les membranes utilisées dans la réalisation de cellules d'électrolyse sont presque exclusivement des membranes perfluoro-sulfonées acides (PFSA), dont la plus connue est le Nafion<sup>®</sup> de la société Dupont de Nemours. Ces matériaux sont très résistants à la fois mécaniquement, thermiquement et chimiquement, et possèdent des conductivités protoniques très importantes de l'ordre de 0,1 S/cm [5]. Afin de limiter la chute ohmique et l'encombrement du système, la membrane PFSA doit être aussi fine que possible. Toutefois, cette membrane n'est pas parfaitement imperméable aux gaz et une partie des gaz produits peut donc la traverser. Ce phénomène de perméation de la membrane aux gaz peut s'avérer problématique. En effet, au-delà de 4 vol. % de dihydrogène dans le dioxygène, le mélange devient explosif [6]. Il est donc nécessaire d'avoir une épaisseur de membrane

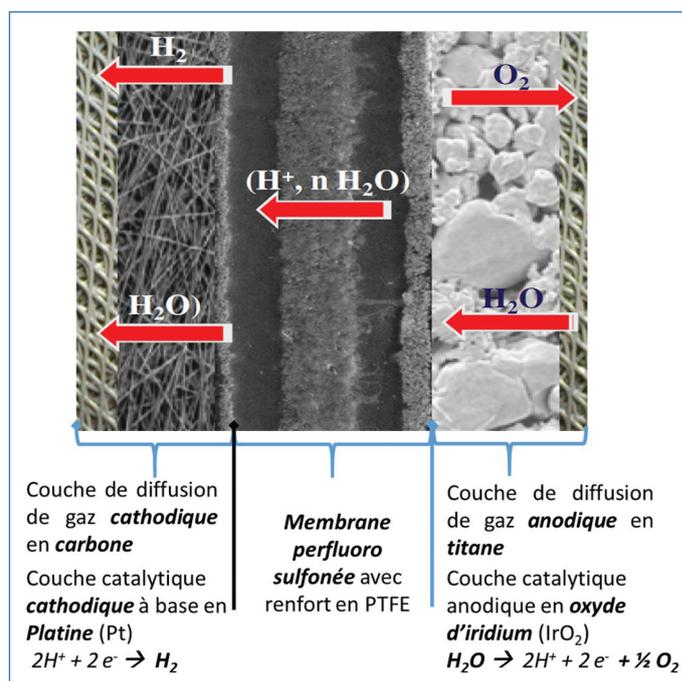


Figure 1 - Schéma d'une cellule d'électrolyse de l'eau à membrane échangeuse de protons (PEM).

suffisamment importante pour limiter ce phénomène de diffusion, en particulier quand les pressions de fonctionnement sont très supérieures à la pression atmosphérique. Dans la pratique, les membranes des systèmes d'électrolyse PEM ont des épaisseurs entre 90 et 200 μm, soit une épaisseur dix fois plus importante que celle utilisée pour la réalisation de piles à combustible. Dans tous les cas, pour prévenir des accidents, la teneur de H<sub>2</sub> dans O<sub>2</sub> en sortie anodique est

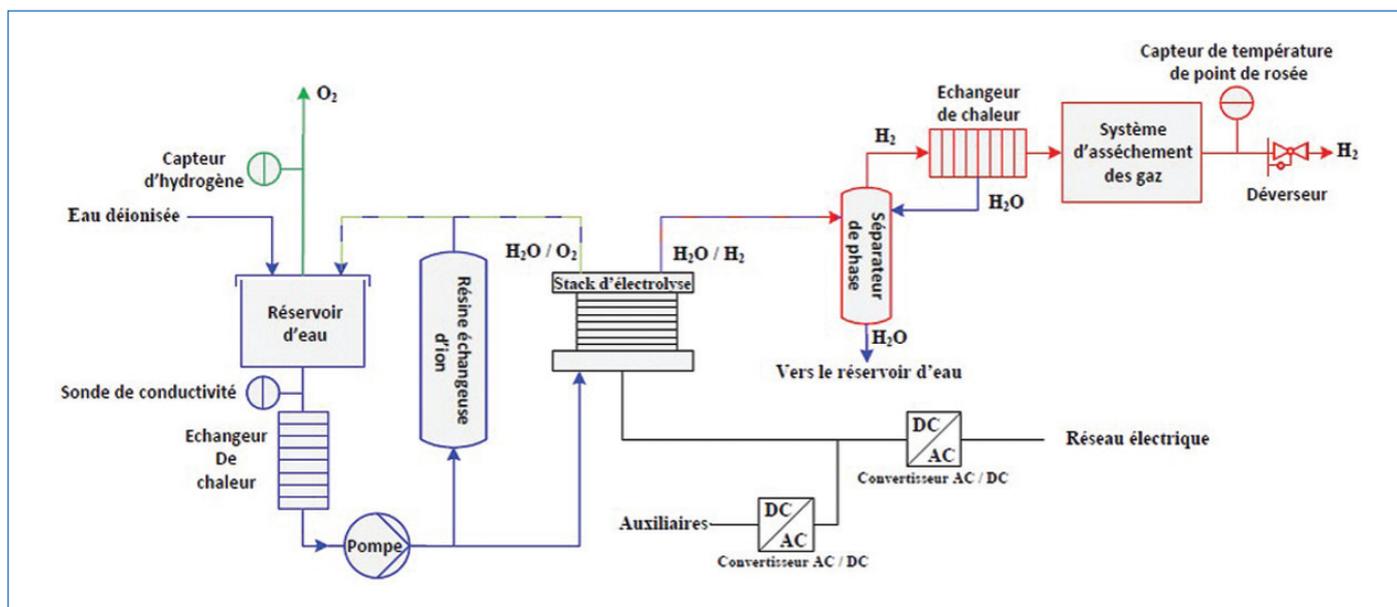


Figure 2 - Schéma simplifié d'un électrolyseur à membrane échangeuse de protons (PEM).

toujours mesurée et revêt une grande importance en termes de sécurité.

### Les électrodes

Les électrodes d'un réacteur électrochimique sont les sièges des réactions d'oxydo-réduction. Elles sont réalisées de manière à optimiser la surface utile de la cellule. Pour ce faire, le catalyseur est dispersé à la surface de la membrane et une couche supplémentaire appelée couche de diffusion est ajoutée à l'assemblage afin de pouvoir distribuer les réactifs sur l'ensemble de la surface, d'évacuer les produits de réaction, et de collecter ou distribuer les électrons de l'extérieur de la cellule électrochimique vers le siège des réactions d'oxydo-réduction.

Dans des conditions de forte acidité et de potentiel élevé, les matériaux utilisables pour les électrodes et les couches de diffusion de gaz sont très limités. Pour la réaction de réduction du proton, le platine est le catalyseur le plus utilisé et les chargements actuels, c'est-à-dire la quantité de métal noble utilisée pour la fabrication des électrodes, souvent exprimée en masse de métal par unité de surface, est comprise entre 0,5 et 1 mg/cm<sup>2</sup> [7]. Pour la réaction anodique d'oxydation de l'eau, la réaction est bien plus difficile et le platine ne peut pas être utilisé en tant que catalyseur. Le meilleur catalyseur est dans ces conditions de fort potentiel le ruthénium, mais sa stabilité n'est pas suffisante pour une utilisation en système d'électrolyse PEM. C'est donc l'oxyde d'iridium qui sert classiquement de catalyseur et les chargements sont bien plus élevés à l'anode avec environ 2 mg/cm<sup>2</sup>. Les distributeurs fluidiques ou couches de diffusion nécessaires au fonctionnement de l'électrolyseur peuvent être de natures différentes selon leur positionnement dans la cellule. À l'anode, ces couches doivent résister à un milieu oxydant et des poreux en titane sont souvent utilisés. À la cathode en revanche, des matériaux moins résistants peuvent être envisagés tels que des tissus ou des papiers réalisés en fibre de carbone.

### Le stack

Afin de produire une grande quantité d'hydrogène, la surface active disponible d'un électrolyseur doit être importante. Pour réaliser des électrolyseurs de puissance, il faut donc non

seulement travailler avec des cellules de grandes surfaces mais aussi utiliser plusieurs cellules simultanément. Parmi les architectures de réalisation d'électrolyseurs à membrane, celle du filtre presse, qui consiste à empiler en série plusieurs cellules (AME) dans un même objet, est de loin la plus répandue car elle permet d'obtenir des empilements de très forte compacité. Pour réaliser cet empilement ou « stack », il est nécessaire de disposer de plaques bipolaires qui vont séparer fluidiquement chaque AME tout en les connectant en série électriquement. Du fait des conditions de fonctionnement des électrolyseurs, le choix des matériaux est encore fortement restreint et c'est le titane qui est considéré comme le matériau de référence pour ces plaques. Néanmoins, un certain nombre d'autres matériaux tels que l'acier inoxydable protégé par une couche de passivation sont étudiés comme matériaux de plaques bipolaires [8].

### Le système

Le stack nécessitant un apport continu de réactifs (eau et énergie électrique) et une évacuation des produits (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) et de la chaleur de réaction, il doit être intégré au sein d'un système pour fonctionner. Le schéma d'un système d'électrolyse assez classique est représenté sur la figure 2. D'une manière générale, l'apport de réactifs et l'évacuation de la chaleur sont assurés par une pompe, qui va distribuer l'eau dans le compartiment anodique, et par un échangeur thermique permettant le refroidissement du convertisseur électrochimique. Les gaz produits à la fois du côté anodique et cathodique sortent du stack à des températures proches de la température de fonctionnement (environ 70-80 °C) et sont saturés en eau. Afin de pouvoir les utiliser, il convient de les sécher, ce qui en fonction de la teneur acceptable en eau dans l'application finale peut se faire en plusieurs étapes. Dans un premier temps, un échangeur de chaleur permet d'abaisser la température des gaz en sortie de stack et de condenser l'eau contenue dans l'hydrogène et l'oxygène. Afin d'obtenir de l'hydrogène parfaitement sec, une seconde étape est souvent nécessaire, qui est souvent réalisée à l'aide d'un système d'absorption PSA (« pression swing adsorption ») ou TSA (« thermal swing adsorption »). Ces procédés permettent d'adsorber l'eau sur des zéolithes qui doivent être régénérées

soit par de l'hydrogène sec et pressurisé (PSA), soit par chauffage (TSA). Cette régénération se fait en consommant une partie de l'hydrogène produit et a un impact sur le rendement global du système. Pour alimenter le stack et les auxiliaires en énergie électrique, il est nécessaire de disposer d'une source électrique. En fonction de la nature de celle-ci (alternative, continue), un ou plusieurs convertisseurs de puissance sont nécessaires au bon fonctionnement du système. Si ces technologies de conversion sont bien maîtrisées, elles peuvent être la source d'une déperdition énergétique pouvant atteindre 10 %, ce qui diminue le rendement global de l'électrolyseur.

### Performances actuelles et exemples d'utilisation

Du fait du nombre important d'applications visées, les caractéristiques réelles des systèmes d'électrolyse sont relativement disparates, mais on peut considérer qu'un électrolyseur PEM à l'échelle système consomme entre 5 et 6,5 kWh pour produire un Nm<sup>3</sup> d'hydrogène, et qu'un stack consomme entre 4 et 5 kWh environ pour le même volume d'hydrogène [1]. La consommation du système est donc liée à la performance des stacks (donc au choix de son point de fonctionnement), à la consommation des auxiliaires nécessaires, à l'évacuation de la chaleur, et à la purification des produits et des réactifs. Sur la *figure 3* sont rassemblées quelques courbes de polarisation d'électrolyseurs obtenues sur des stacks intégrés dans des produits commerciaux (ITM Power, Siemens, CETH2) ou sur des cellules en cours de développement susceptibles

d'équiper les nouvelles générations d'électrolyseurs (Proton Advanced, Lewinski, Suermann). Ces courbes traduisent la performance d'un système électrochimique, la tension de fonctionnement devant être la plus faible possible tout en permettant le passage d'une densité de courant la plus forte possible. Les courbes représentées sur cette *figure*, obtenues sur des assemblages avancés, sont représentatives des progrès très importants réalisés aux cours de ces dernières années. Cela permet d'envisager des systèmes fonctionnant à 4 A/cm<sup>2</sup> à 1,7 V, là où les systèmes commerciaux fonctionnent actuellement aux alentours de 2 A/cm<sup>2</sup> pour des tensions comprises entre 1,9 et 2,1 V.

Un grand nombre de systèmes d'électrolyse à membrane échangeuse de protons sont maintenant commercialement disponibles et sont déployés dans de nombreux sites et pour une gamme de production variée. Dans le *tableau II* sont regroupés, pour quelques applications, les débits d'hydrogène produits et la puissance requise des électrolyseurs.

Historiquement, les électrolyseurs à membrane acide ont été développés pour obtenir de l'hydrogène ou de l'oxygène de grande pureté, tout en limitant les problèmes d'encombrement et de corrosion inhérents à l'utilisation d'électrolyseurs alcalins. Leurs premiers déploiements ont eu lieu dans des applications de niche de types sous-marin, avion ou spatial. Avec la montée en maturité de la technologie et la baisse des coûts, les applications se sont diversifiées et la puissance des électrolyseurs installés a progressivement augmenté. Ainsi, Hydrogenics, en relation avec Air liquide, est en train de déployer à Bécancour dans la province de Québec au Canada, 20 MW d'électrolyseurs PEM permettant à terme de délivrer 3 000 tonnes d'hydrogène par an pour applications industrielles et de mobilité.

Du fait de la problématique du réchauffement climatique dû aux émissions de gaz à effet de serre en général et du CO<sub>2</sub> en particulier, l'intérêt pour la production de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique s'est fortement renforcé ces dernières années, et un effort très important a été porté sur le déploiement d'électrolyseurs PEM dans ce contexte. En effet, avec des temps de réponse de l'ordre de la dizaine de ms, l'électrolyse PEM est une technologie très réactive et particulièrement adaptée pour être couplée aux sources d'énergies intermittentes. À titre d'exemple, on peut voir sur la *figure 4* la réponse en tension et en densité de courant d'une cellule d'électrolyse lors d'une sollicitation caractéristique de la production d'énergie électrique par panneaux photovoltaïques. Les variations d'ensoleillement au cours d'une journée ont été simulées sur 12 h. L'augmentation de la

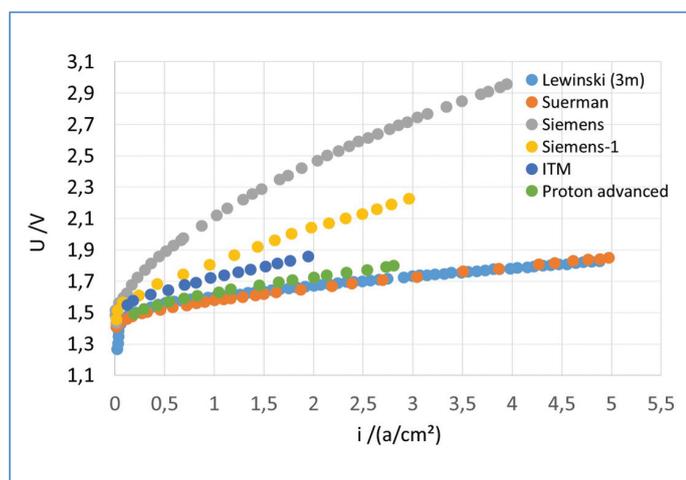


Figure 3 - Courbes de polarisation obtenues sur des cellules d'électrolyse à membrane échangeuse de protons [1].

	Taille Nm <sup>3</sup> /h	Puissance de l'électrolyseur kW
Générateur d'hydrogène pour bijouterie, laboratoire médical	0,005 - 0,5	0,125 - 12,5
Turbine de refroidissement dans les grands alternateurs	5 - 10	25 - 50
Station à hydrogène	5 - 60	25 - 300
Fabrication de pastilles de UO <sub>2</sub> à partir de UF <sub>6</sub>	50	250
Industrie électronique (H <sub>2</sub> comme gaz vecteur de gaz réactif)	100- 400	500 - 2 000
Métallurgie (frittage en atmosphère réductrice)	200 - 750	1 000 - 3 750
<b>Hypothèse, consommation électrique d'un électrolyseur MEP à 5 kWh/Nm</b>		

Tableau II - Les applications actuelles des électrolyseurs PEM.

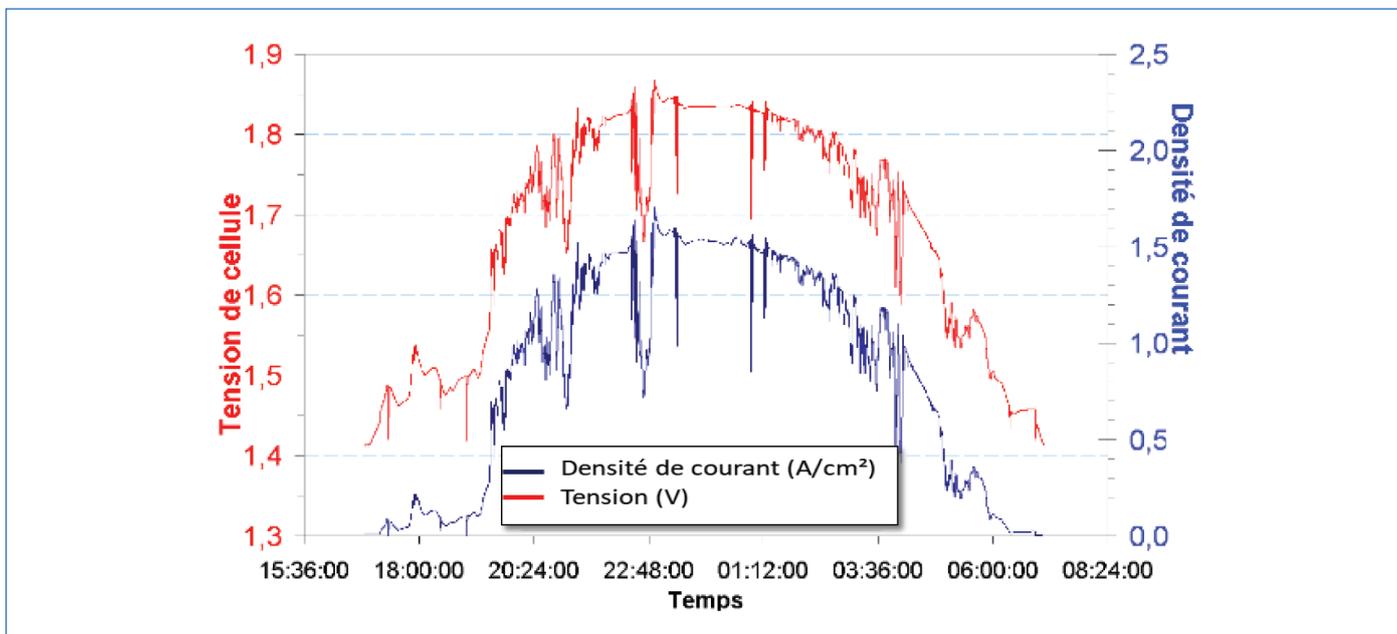


Figure 4 - Réponse en tension d'une cellule d'électrolyse à des sollicitations en courant simulant une cycle de production de panneau photovoltaïque.

tension de cellule correspond à un ensoleillement important (tension de cellule supérieur à 1,7 V), ce qui se traduit par une densité de courant plus importante (plus grande production d'hydrogène), alors que les périodes de début et de fin de la courbe simulent le début de matinée et début de soirée et donc des tensions plus faibles (inférieures à 1,6 V). On peut également voir des pics de tension correspondant à des passages sporadiques de nuages provoquant des chutes brutales de tension.

Ce couplage entre énergie renouvelable et électrolyseur permet d'obtenir un hydrogène bas carbone susceptible d'être utilisé dans un certain nombre d'applications, en particulier dans le domaine de l'énergie. Une des applications qui suscitent le plus d'intérêt est celle des stations-service de recharge pour les véhicules à hydrogène (HRS, « hydrogen refuelling station »). Ces installations sont capables de fournir de l'hydrogène jusqu'à 600 kg/jour en couplant un électrolyseur avec un système de stockage et de compression. L'hydrogène est délivré à 900 bars de façon à réduire le temps de recharge des véhicules à environ 3 min. Une carte interactive des stations hydrogène en Europe est disponible [9] ; on y recense 144 stations en Europe, mais le nombre de stations en France n'y est pas mis à jour puisqu'on y compte que trois stations alors qu'il en existe plus d'une dizaine [10] (figure 5).

Une autre utilisation émergente des générateurs d'hydrogène porte sur l'utilisation de l'hydrogène bas carbone comme réactif pour la fabrication du méthane ( $\text{CH}_4$ ). Dans ce cas, le générateur d'hydrogène est une composante d'une installation plus vaste intégrant la récupération du  $\text{CO}_2$  et un bloc de méthanation. Le méthane ainsi formé est injecté dans le réseau de gaz naturel, comme le montre le schéma de la figure 6 issu du projet Biocat [11].

Une autre application des électrolyseurs PEM est le stockage de l'énergie électrique provenant de sources intermittentes de types solaires ou éoliennes sous forme d'énergie chimique. Si un certain nombre de démonstrateurs existent à l'échelle mondiale pour l'alimentation de site isolé comme la plateforme MYRTE en Corse, des applications plus récentes comme les démonstrateurs Race for Water [12] et Energy Observer [13]



Figure 5 - Station de ravitaillement située à Nantes. Cette station est ouverte aux particuliers utilisant des voitures à hydrogène mais également aux utilitaires et aux bus. L'avantage de l'hydrogène par rapport aux véhicules électriques à batterie réside d'une part dans l'augmentation drastique de l'autonomie – un véhicule familial peut parcourir environ 100 km avec 1 seul kg d'hydrogène – et d'autre part dans la réduction tout aussi importante des temps de recharge puisqu'il est possible de faire le plein en quelques minutes seulement. © Jean-Claude MOSCHETTI/IMN/CNRS Photothèque.

ont servi de vitrine pour les systèmes de stockage énergétique basés sur l'hydrogène. Dans le cas d'Energy Observer par exemple, la chaîne hydrogène est composée d'un électrolyseur PEM de  $4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , alimenté par de l'eau de mer purifiée, et d'un système de stockage à 350 bars permettant d'alimenter un système pile à combustible de 115 kW (figure 7).

### Vers des électrolyseurs toujours plus performants et compétitifs

Le déploiement de systèmes d'électrolyse PEM est encore à l'heure actuelle freiné par deux verrous. D'une part leurs coûts de fabrication restent relativement importants, et d'autre part leurs durées de vie sont faibles comparées à celles des électrolyseurs alcalins. Ainsi, le coût annoncé d'un électrolyseur PEM est encore actuellement compris entre 900 et 1 200 €/kW et sa durée de vie est de l'ordre de 40 000 à 50 000 heures,

## Power-to-Gas via Biological Catalysis (P2G-BioCat)

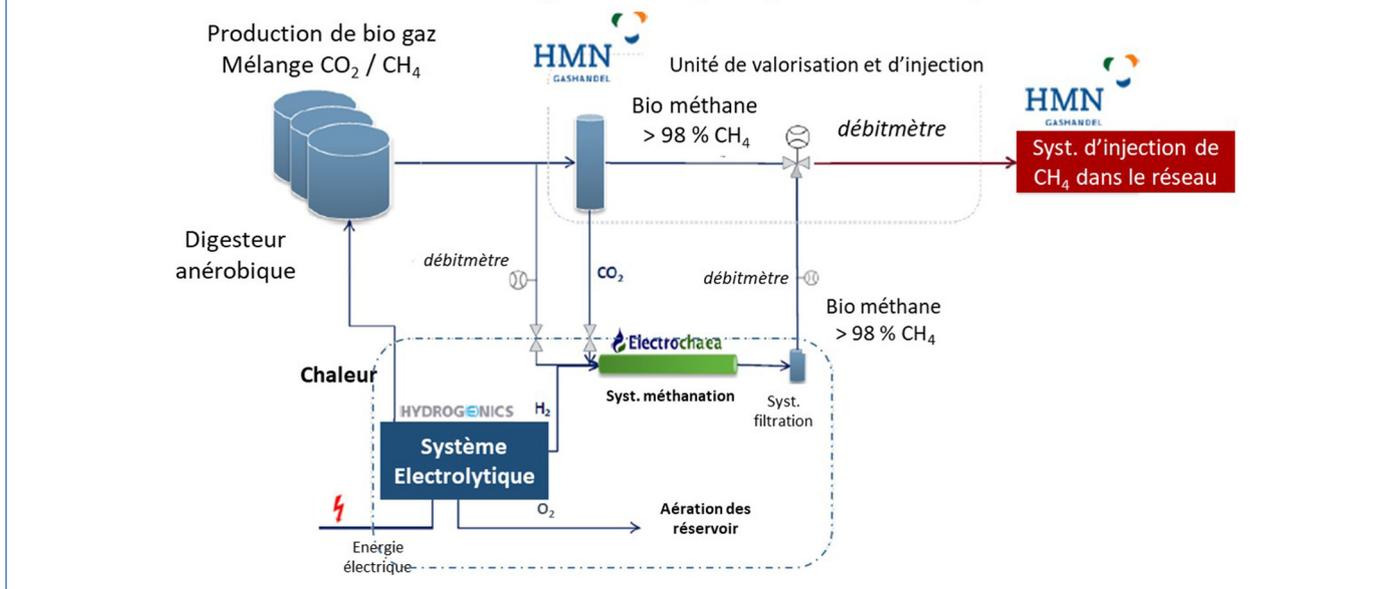


Figure 6 - Installation « power to gaz » du projet BioCat [11].



Figure 7 - « Bateau laboratoire », Energy Observer allie trois sources d'énergies renouvelables (solaire, éolien et hydrolien) et deux formes de stockage (batteries pour le court-terme et hydrogène pour le long terme). L'hydrogène est produit à bord grâce à une chaîne de production installée dans les flotteurs du navire, qui permet de désaliniser, purifier, électrolyser, comprimer et enfin stocker l'hydrogène dans huit réservoirs ([www.energy-observer.org/fr](http://www.energy-observer.org/fr)). Crédits photos : bateau : © Energy Observer/David Champion ; réservoir : © Energy Observer/Jérémy Bidon.

là où les systèmes alcalins coûtent entre 450 et 800 €/kW et ont des durées de vie deux fois plus importantes.

Ces deux verrous impactent nécessairement le coût de production de l'hydrogène et diminuent la compétitivité des systèmes d'électrolyse PEM vis-à-vis de technologies plus matures. Si ces verrous sont en partie compensés par la très grande compacité, la grande pureté des gaz produits et la capacité de fonctionner sous pression, il est néanmoins nécessaire de poursuivre les développements afin d'atteindre une rentabilité économique, en particulier lorsqu'on envisage l'hydrogène en tant que vecteur énergétique.

Étant donné le coût des catalyseurs utilisés dans les stacks d'électrolyse PEM, un grand nombre de travaux se sont focalisés sur le remplacement du platine et de l'iridium par des matériaux moins onéreux ou plus performants. Dans un électrolyseur PEM, la réaction anodique d'oxydation de l'eau est la plus difficile (environ 100 millions de fois plus lente que la réduction des protons) et limite donc les performances

du stack. Des nanoparticules à base d'alliages de ruthénium et d'iridium ont montré des performances de cellules très intéressantes ( $E < 1,7 \text{ V}$  à  $1 \text{ A/cm}^2$ ) avec un chargement anodique à  $0,34 \text{ mg/cm}^2$  [14]. Néanmoins, même si ces stratégies ont montré leur robustesse sur des durées de vie relativement courtes ( $< 2 \text{ 000 h}$ ), il reste à évaluer quelles seraient les performances de ces nouvelles électrodes dans un test de vieillissement de plus longue durée ( $> 10 \text{ 000 h}$ ). D'autres matériaux à base de tantale (TaO<sub>2</sub> ou TaC), de titane (TiO<sub>2</sub>), d'étain ou d'antimoine, avec ou sans ajout de platinoïdes ont aussi été évalués [15]. Du côté cathodique, bien que la réaction soit plus rapide que la réaction à l'anode, de nombreuses recherches se sont portées sur des alternatives au platine. Même si des matériaux ont été évalués, comme les alliages de nickel [16], des alliages Cu/Pt, Pt/Co/Mn ou Pt/Ir/Ru, des oxydes de molybdène [17], il apparaît cependant que l'écart entre les performances du platine et celles des catalyseurs non nobles reste important (près de 300 mV d'écart

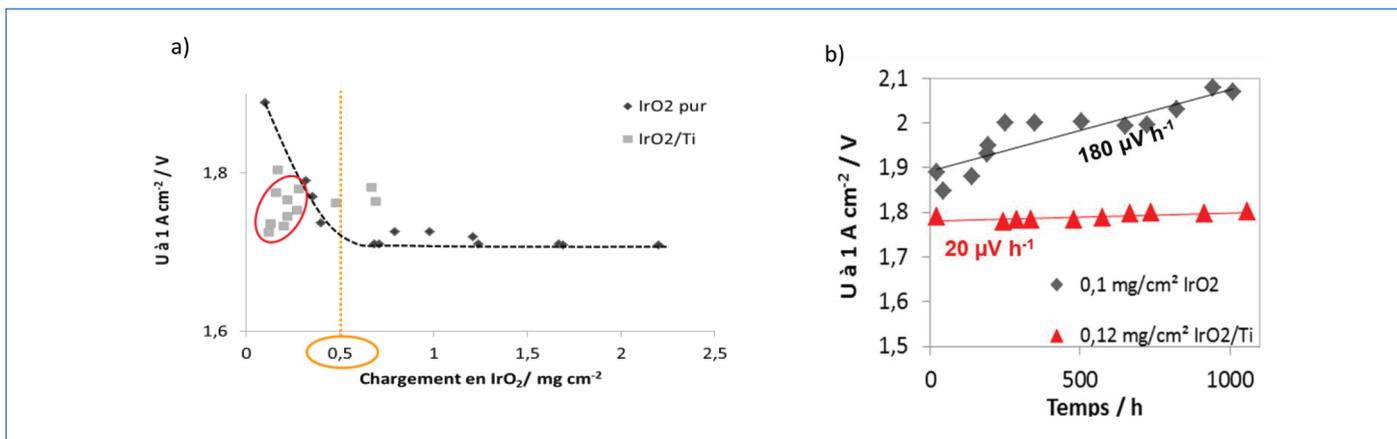


Figure 8 - Stratégie de réduction du chargement en catalyseur anodique : a) évolution de la performance à  $1 \text{ A/cm}^2$  en fonction de la charge catalytique ; b) évaluation sur 1 000 h à  $1 \text{ A/cm}^2$  de la stratégie du mélange  $\text{IrO}_2/\text{titane}$ .

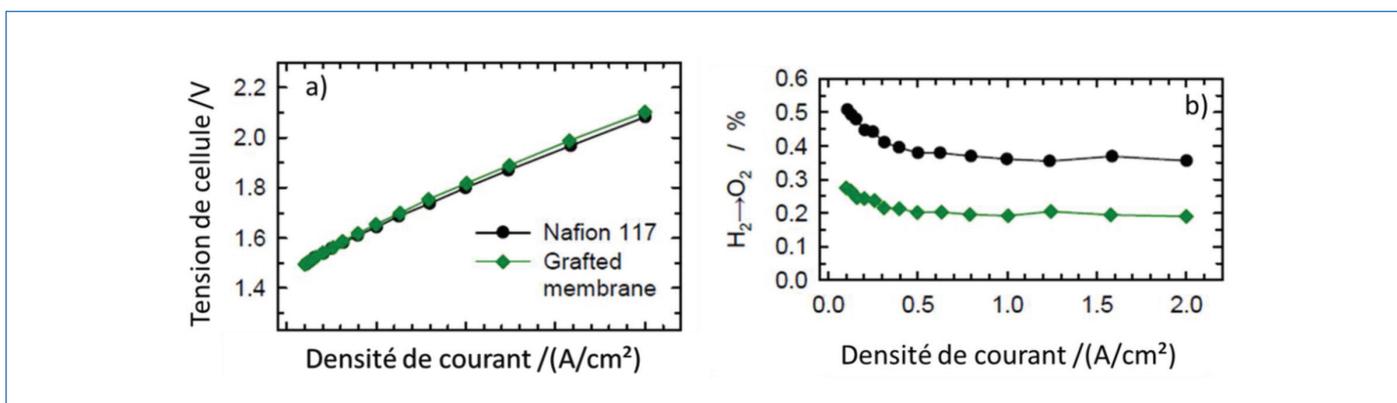


Figure 9 - Performances des membranes hydrocarbonées greffées [18] : a) comparaison des courbes de polarisation obtenues avec des membranes PFSA (Nafion™ 117) et avec des membranes ETFE greffées ; b) évolution du taux d'hydrogène dans l'oxygène le long des courbes de polarisation pour les deux types de membranes.

à  $0,6 \text{ A/cm}^2$  lors de l'utilisation de cobalt clathrochélate) [18]. Une autre approche consiste à garder les catalyseurs classiques, mais à travailler la structure de l'électrode afin d'optimiser l'utilisation du catalyseur. Dans les travaux présentés en *figure 8*, Rozain *et coll.* ont par exemple réduit la teneur des électrodes en  $\text{IrO}_2$  tout en assurant la percolation électronique par l'ajout de microparticules de titane [19]. Cette approche a permis de passer le chargement en  $\text{IrO}_2$  de  $1 \text{ mg/cm}^2$  à moins de  $0,2 \text{ mg/cm}^2$  sans augmenter la tension de cellule à  $1 \text{ A/cm}^2$ .

Un autre axe de baisse des coûts consiste à travailler sur des membranes polymères alternatives aux membranes PFSA. En effet, leurs coûts de l'ordre de  $500$  à  $800 \text{ €/m}^2$  limite la compétitivité des électrolyseurs membranaires. Beaucoup d'études ont donc cherché à remplacer ces membranes par des alternatives moins onéreuses, plus résistantes ou moins perméables à l'hydrogène. Des essais avec des membranes polymères à base de PBI (polybenzimidazole), de PEEK (polyétheréthercétone) sulfonées, de PES (polyéthersulfone) ont ainsi été réalisés [15]. À titre d'exemple, les performances obtenues par les équipes de L. Gubler sur des membranes ETFE (éthylène tétrafluoroéthylène) modifiée par des groupes styrènes et sulfonées sont représentées sur la *figure 9*. Ces membranes hydrocarbonées préparées par irradiation et greffage ont à la fois des bonnes propriétés de conductivité protonique et de faibles taux de perméation de gaz [20].

Un des derniers axes d'amélioration qui suscitent une forte activité de recherche à l'échelle des laboratoires de recherche

et des industriels porte sur l'optimisation de la distribution des réactifs et l'évacuation des gaz à l'intérieur même de la cellule d'électrolyse. En effet la présence de bulles de gaz à la surface des électrodes induit une perte d'accessibilité de l'eau et entraîne une perte de performances importante, en particulier à forte densité de courant. Grigoriev *et coll.* ont ainsi montré qu'un mauvais dimensionnement de la microstructure des poreux de diffusion pouvait mener à une augmentation du potentiel d'électrolyse de  $100 \text{ mV}$  – ce qui équivaut à une augmentation de la consommation électrique de  $0,25 \text{ kWh/Nm}^3$  – à un point de fonctionnement de  $2 \text{ A/cm}^2$  [21]. Bien que des travaux de compréhension des écoulements diphasiques soient menées, grâce notamment à des simulations numériques [22] et à des observations neutroniques ou de radiographie X [23], il reste encore beaucoup de points à éclaircir afin d'éviter les phénomènes d'engorgement qui se produisent à forte densité de courant ( $> 3 \text{ A/cm}^2$ ). Néanmoins, certains travaux ont contribué à des avancées notables de la technologie. On peut citer par exemple les travaux de Lettenmeir *et coll.* [24] qui ont montré l'intérêt de l'insertion d'une couche macroporeuse entre la couche catalytique de l'AME et le poreux de titane. Ils ont observé un gain de  $400 \text{ mV}$  à  $5 \text{ A/cm}^2$  qu'ils ont attribué à une diminution des résistances de contact et une meilleure gestion entre des flux de gaz et d'eau à l'anode. Un autre exemple porte sur la fabrication et l'utilisation de membrane polymère perfluorosulfonée, mais ayant une masse équivalente plus faible que les membranes de références. Siracusano *et coll.*, en utilisant une

membrane polymère de ce type, ont atteint 1,8 V à 3,2 A/cm<sup>2</sup> et 90 °C quand la performance de référence dans les mêmes conditions est de 2,5 V à 3 A/cm<sup>2</sup> [25].

## L'électrolyse PEM : une technologie d'avenir

L'électrolyse à membrane échangeuse de protons est une technologie d'électrolyse qui possède l'avantage de pouvoir produire de l'hydrogène de grande pureté directement sous pression, et avec des systèmes compacts nécessitant un faible entretien. Malgré des coûts de production encore relativement élevés, du fait des prix des matériaux constituant le stack d'électrolyse et des rendements encore insuffisants, ces systèmes sont de plus en plus utilisés aussi bien pour remplacer l'hydrogène dans des applications industrielles, que pour démontrer la pertinence de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique. Dans les prochaines années, des progrès importants, soutenus par des travaux de recherche et de développement académiques et industriels, devraient permettre à la fois de baisser les coûts des matériaux mis en jeu dans ces systèmes d'électrolyse, et d'augmenter de manière importante les rendements de conversion par l'optimisation de chaque composant mis en jeu dans la production et le conditionnement de l'hydrogène. Ces progrès devraient permettre aux électrolyseurs PEM de réduire le coût de production de l'hydrogène de 10 €/kg à moins de 5 €/kg [26], ce qui constitue la cible ultime pour que l'hydrogène devienne compétitif avec le diesel et l'essence pour les applications liées à la mobilité.

(1) JRC : Joint Research Centre, centre commun de recherche scientifique de l'Union européenne basé à Bruxelles.

[1] A. Buttler, H. Spliethoff, Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2018**, 82, p. 2440-454.

[2] P. Millet, Électrolyseurs de l'eau à membrane acide, *Tech. Ing.*, **2007**, 20.

[3] A. Grimaud, L'électrolyse de l'eau en quête de performance... et donc d'électrocatalyseurs, *L'Act. Chim.*, **2019**, 438-439, p. 23-28.

[4] A. Pilenga, G. Tzotridis, European Commission, Joint Research Centre, *EU harmonised terminology for low temperature water electrolysis for energy storage applications*, [http://publications.europa.eu/publication/manifestation\\_identifiant/PUB\\_KJNA29300ENN](http://publications.europa.eu/publication/manifestation_identifiant/PUB_KJNA29300ENN)

[5] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, H. Takenaka, Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions, Int. Conf. Hydrog. Prod. ICH2P-2010, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2011**, 36, p. 10527-540.

[6] P. Millet, R. Ngameni, S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, Scientific and engineering issues related to PEM technology: water electrolyzers, fuel cells and unitized regenerative systems, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2011**, 36, p. 4156-163.

[7] M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, A comprehensive review on PEM water electrolysis, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2013**, 38, p. 4901-934.

[8] S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, D.G. Bessarabov, P. Millet, Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2020**, 45, p. 26036-6058.

[9] <https://h2-map.eu>

[10] [www.h2-mobile.fr/stations-hydrogene](http://www.h2-mobile.fr/stations-hydrogene)

[11] P2G-BioCat, <http://biocat-project.com>

[12] Race for Water, Une fondation pour préserver l'eau, [www.raceforwater.org/fr](http://www.raceforwater.org/fr)

[13] Cap sur l'énergie du futur, [www.cea.fr/multimedia/Documents/publications/les-defis-du-cea/les-defis-du-CEA-219.pdf](http://www.cea.fr/multimedia/Documents/publications/les-defis-du-cea/les-defis-du-CEA-219.pdf)

[14] S. Siracusano, N. Hodnik, P. Jovanovic, F. Ruiz-Zepeda, M. Šala, V. Baglio, A.S. Arico, New insights into the stability of a high performance nanostructured catalyst for sustainable water electrolysis, *Nano Energy*, **2017**, 40, p. 618-632.

[15] M. Rashid, M.K.A. Mesfer, H. Naseem, M. Danish, Hydrogen production by water electrolysis: a review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis, *Int. J. Eng. Adv. Technol.*, **2015**, 4, p. 80-93.

[16] C.C.L. McCrory, S. Jung, I.M. Ferrer, S.M. Chatman, J.C. Peters, T.F. Jaramillo, Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, p. 4347-357.

[17] M.K. Debe *et al.*, Initial performance and durability of ultra-low loaded NSTF electrodes for PEM electrolyzers, *J. Electrochem. Soc.*, **2012**, 159, K165.

[18] S.A. Grigoriev *et al.*, Hydrogen production by proton exchange membrane water electrolysis using cobalt and iron hexachloroalatochelates as efficient hydrogen-evolving electrocatalysts, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2017**, 42, p. 27845-850.

[19] C. Rozain, Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, Thèse de l'Université Paris Sud, **2013**.

[20] L. Gubler, P.S. Institut, Membranes for water electrolysis. Durability and degradation issues in PEM electrolysis cells and its components, 16 fév. **2016**, Fraunhofer ISE, Freiburg (All.).

[21] S.A. Grigoriev, P. Millet, S.A. Volobuev, V.N. Fateev, Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2009**, 34, p. 4968-973.

[22] A. Nouri-Khorasani, E. Tabu Ojong, T. Smolinka, D.P. Wilkinson, Model of oxygen bubbles and performance impact in the porous transport layer of PEM water electrolysis cells, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2017**, 42, p. 28665-680.

[23] M.A. Hoeh *et al.*, In operando synchrotron X-ray radiography studies of polymer electrolyte membrane water electrolyzers, *Electrochem. Commun.*, **2015**, 55, p. 55-59.

[24] P. Lettenmeier, S. Kolb, F. Burggraf, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Towards developing a backing layer for proton exchange membrane electrolyzers, *J. Power Sources*, **2016**, 311, p. 153-158.

[25] S. Siracusano, V. Baglio, A. Stassi, L. Merlo, E. Moukheiber, A.S. Arico, Performance analysis of short-side-chain Aquivion® perfluorosulfonic acid polymer for proton exchange membrane water electrolysis, *J. Membr. Sci.*, **2014**, 466, p. 1-7.

[26] A. Christensen, Assessment of hydrogen production costs from electrolysis: United States and Europe, **2020**, [https://theicct.org/sites/default/files/publications/final\\_icct2020\\_assessment\\_of%20hydrogen\\_production\\_costs%20v2.pdf](https://theicct.org/sites/default/files/publications/final_icct2020_assessment_of%20hydrogen_production_costs%20v2.pdf)

**Sébastien GERME**, technicien de recherche et développement, **Frédéric FOUADA-ONANA**, ingénieur-chercheur, et **Sébastien ROSINI\***, ingénieur-chercheur, Université Grenoble Alpes, CEA LITEN-DEHT, Grenoble.

\* [Sebastien.rosini@cea.fr](mailto:Sebastien.rosini@cea.fr)



Toute l'actualité de la  
Société Chimique de France

et bien plus...

**societechimiquedefrance.fr**

# Classification Périodique

légende

masse atomique en  $\text{g.mol}^{-1}$  (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le  $^{12}\text{C}$

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

période	Classification Périodique																																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																													
I	1 1,0 <b>H</b> Hydrogène																	2 4,0 <b>He</b> Hélium																													
II	3 6,9 <b>Li</b> Lithium	4 9,0 <b>Be</b> Béryllium											5 10,8 <b>B</b> Bore	6 12,0 <b>C</b> Carbone	7 14,0 <b>N</b> Azote	8 16,0 <b>O</b> Oxygène	9 19,0 <b>F</b> Fluor	10 20,2 <b>Ne</b> Néon																													
III	11 23,0 <b>Na</b> Sodium	12 24,3 <b>Mg</b> Magnésium											13 27,0 <b>Al</b> Aluminium	14 28,1 <b>Si</b> Silicium	15 31,0 <b>P</b> Phosphore	16 32,1 <b>S</b> Soufre	17 35,5 <b>Cl</b> Chlore	18 39,9 <b>Ar</b> Argon																													
IV	19 39,1 <b>K</b> Potassium	20 40,1 <b>Ca</b> Calcium	21 45,0 <b>Sc</b> Scandium	22 47,9 <b>Ti</b> Titane	23 50,9 <b>V</b> Vanadium	24 52,0 <b>Cr</b> Chrome	25 54,9 <b>Mn</b> Manganèse	26 55,8 <b>Fe</b> Fer	27 58,9 <b>Co</b> Cobalt	28 58,7 <b>Ni</b> Nickel	29 63,5 <b>Cu</b> Cuivre	30 65,4 <b>Zn</b> Zinc	31 69,7 <b>Ga</b> Gallium	32 72,6 <b>Ge</b> Germanium	33 74,9 <b>As</b> Arsenic	34 79,0 <b>Se</b> Sélénium	35 79,9 <b>Br</b> Brome	36 83,8 <b>Kr</b> Krypton																													
V	37 85,5 <b>Rb</b> Rubidium	38 87,6 <b>Sr</b> Strontium	39 88,9 <b>Y</b> Yttrium	40 91,2 <b>Zr</b> Zirconium	41 92,9 <b>Nb</b> Niobium	42 95,9 <b>Mo</b> Molybdène	43 99 <b>Tc</b> Technétium	44 101,1 <b>Ru</b> Ruthénium	45 102,9 <b>Rh</b> Rhodium	46 106,4 <b>Pd</b> Palladium	47 107,9 <b>Ag</b> Argent	48 112,4 <b>Cd</b> Cadmium	49 114,8 <b>In</b> Indium	50 118,7 <b>Sn</b> Étain	51 121,8 <b>Sb</b> Antimoine	52 127,6 <b>Te</b> Tellure	53 126,9 <b>I</b> Iode	54 131,3 <b>Xe</b> Xénon																													
VI	55 132,9 <b>Cs</b> Césium	56 137,3 <b>Ba</b> Baryum	57 138,9 <b>La</b> Lanthane	72 178,5 <b>Hf</b> Hafnium	73 180,9 <b>Ta</b> Tantale	74 183,9 <b>W</b> Tungstène	75 186,2 <b>Re</b> Rhénium	76 190,2 <b>Os</b> Osmium	77 192,2 <b>Ir</b> Iridium	78 195,1 <b>Pt</b> Platine	79 197,0 <b>Au</b> Or	80 200,6 <b>Hg</b> Mercure	81 204,4 <b>Tl</b> Thallium	82 207,2 <b>Pb</b> Plomb	83 209,0 <b>Bi</b> Bismuth	84 210 <b>Po</b> Polonium	85 210 <b>At</b> Astaté	86 222 <b>Rn</b> Radon																													
VII	87 223 <b>Fr</b> Francium	88 226 <b>Ra</b> Radium	89 227 <b>Ac</b> Actinium	<table border="1"> <tr> <td>58 140,1 <b>Ce</b> Cérium</td> <td>59 140,9 <b>Pr</b> Praséodyme</td> <td>60 144,2 <b>Nd</b> Néodyme</td> <td>61 145 <b>Pm</b> Prométhium</td> <td>62 150,4 <b>Sm</b> Samarium</td> <td>63 152,0 <b>Eu</b> Europium</td> <td>64 157,3 <b>Gd</b> Gadolinium</td> <td>65 158,9 <b>Tb</b> Terbium</td> <td>66 162,5 <b>Dy</b> Dysprosium</td> <td>67 164,9 <b>Ho</b> Holmium</td> <td>68 167,3 <b>Er</b> Erbium</td> <td>69 168,9 <b>Tm</b> Thulium</td> <td>70 173,0 <b>Yb</b> Ytterbium</td> <td>71 175,0 <b>Lu</b> Lutétium</td> </tr> <tr> <td>90 232,0 <b>Th</b> Thorium</td> <td>91 231,0 <b>Pa</b> Protactinium</td> <td>92 238,0 <b>U</b> Uranium</td> <td>93 237,0 <b>Np</b> Neptunium</td> <td>94 242 <b>Pu</b> Plutonium</td> <td>95 243 <b>Am</b> Américium</td> <td>96 247 <b>Cm</b> Curium</td> <td>97 247 <b>Bk</b> Berkélium</td> <td>98 251 <b>Cf</b> Californium</td> <td>99 254 <b>Es</b> Einsteinium</td> <td>100 253 <b>Fm</b> Fermium</td> <td>101 256 <b>Md</b> Mendélévium</td> <td>102 254 <b>No</b> Nobélium</td> <td>103 257 <b>Lr</b> Lawrencium</td> </tr> </table>																58 140,1 <b>Ce</b> Cérium	59 140,9 <b>Pr</b> Praséodyme	60 144,2 <b>Nd</b> Néodyme	61 145 <b>Pm</b> Prométhium	62 150,4 <b>Sm</b> Samarium	63 152,0 <b>Eu</b> Europium	64 157,3 <b>Gd</b> Gadolinium	65 158,9 <b>Tb</b> Terbium	66 162,5 <b>Dy</b> Dysprosium	67 164,9 <b>Ho</b> Holmium	68 167,3 <b>Er</b> Erbium	69 168,9 <b>Tm</b> Thulium	70 173,0 <b>Yb</b> Ytterbium	71 175,0 <b>Lu</b> Lutétium	90 232,0 <b>Th</b> Thorium	91 231,0 <b>Pa</b> Protactinium	92 238,0 <b>U</b> Uranium	93 237,0 <b>Np</b> Neptunium	94 242 <b>Pu</b> Plutonium	95 243 <b>Am</b> Américium	96 247 <b>Cm</b> Curium	97 247 <b>Bk</b> Berkélium	98 251 <b>Cf</b> Californium	99 254 <b>Es</b> Einsteinium	100 253 <b>Fm</b> Fermium	101 256 <b>Md</b> Mendélévium	102 254 <b>No</b> Nobélium	103 257 <b>Lr</b> Lawrencium
58 140,1 <b>Ce</b> Cérium	59 140,9 <b>Pr</b> Praséodyme	60 144,2 <b>Nd</b> Néodyme	61 145 <b>Pm</b> Prométhium	62 150,4 <b>Sm</b> Samarium	63 152,0 <b>Eu</b> Europium	64 157,3 <b>Gd</b> Gadolinium	65 158,9 <b>Tb</b> Terbium	66 162,5 <b>Dy</b> Dysprosium	67 164,9 <b>Ho</b> Holmium	68 167,3 <b>Er</b> Erbium	69 168,9 <b>Tm</b> Thulium	70 173,0 <b>Yb</b> Ytterbium	71 175,0 <b>Lu</b> Lutétium																																		
90 232,0 <b>Th</b> Thorium	91 231,0 <b>Pa</b> Protactinium	92 238,0 <b>U</b> Uranium	93 237,0 <b>Np</b> Neptunium	94 242 <b>Pu</b> Plutonium	95 243 <b>Am</b> Américium	96 247 <b>Cm</b> Curium	97 247 <b>Bk</b> Berkélium	98 251 <b>Cf</b> Californium	99 254 <b>Es</b> Einsteinium	100 253 <b>Fm</b> Fermium	101 256 <b>Md</b> Mendélévium	102 254 <b>No</b> Nobélium	103 257 <b>Lr</b> Lawrencium																																		

(H Bépa, chimie PCSI)