

TP N°7. Production de l'hydrogène par électrolyse

Attention !!

La production d'hydrogène par électrolyse est une activité qui peut présenter des risques, et il est essentiel de prendre des précautions appropriées pour assurer la sécurité des personnes et des équipements. Voici quelques précautions générales à suivre lors d'un TP de production d'hydrogène par électrolyse :

- **Inflammabilité** : L'hydrogène est extrêmement inflammable. Il peut former des mélanges explosifs avec l'air dans une large plage de concentrations (entre 4% et 75% en volume d'hydrogène dans l'air). Même une petite étincelle ou une flamme peut déclencher une combustion violente en présence d'hydrogène.
- **Explosivité** : L'hydrogène est léger et a tendance à s'élever dans l'air. En cas de fuite, l'hydrogène peut s'accumuler dans des espaces confinés, créant un risque d'explosion s'il atteint une concentration inflammable.
- **Flammabilité Invisible** : Lorsqu'il brûle, la flamme de l'hydrogène est généralement invisible à l'œil nu, ce qui peut rendre difficile la détection d'un incendie à ses débuts.
- **Réactivité Chimique** : L'hydrogène peut réagir avec divers matériaux, y compris certains métaux, formant des composés susceptibles d'augmenter le risque d'incidents.
- **Haute Pression** : L'hydrogène est souvent stocké et transporté sous forme gazeuse à très haute pression, ce qui peut présenter un risque supplémentaire en cas de fuite ou de défaillance de l'équipement.
- **Cryogénie** : Dans certaines applications, l'hydrogène est stocké sous forme liquide à des températures cryogéniques extrêmement basses. Cela peut présenter des risques liés à la manipulation de substances cryogéniques.

Pour réduire ces risques, il est crucial de suivre des protocoles de sécurité stricts lors de la manipulation :

- ✓ Ventilation Adequate : Assurez-vous que l'espace de travail est bien ventilé pour éviter l'accumulation d'hydrogène.
- ✓ Éviter les Sources d'Étincelles : Évitez les sources d'étincelles, comme les flammes nues, les équipements électriques non protégés, etc.
- ✓ Détection de Fuite : Utilisez des détecteurs de gaz pour surveiller la présence d'hydrogène dans l'air. Cela peut aider à détecter les fuites potentielles avant qu'elles ne deviennent un problème majeur.
- ✓ Éloignement des Matériaux Incompatibles : Évitez la proximité de matériaux incompatibles avec l'hydrogène, tels que les métaux non protégés, les substances chimiques réactives, etc.
- ✓ Équipement de Protection Individuelle (EPI) : Fournissez et assurez-vous que les opérateurs portent un équipement de protection individuelle approprié, comme des lunettes de sécurité, des gants résistants aux produits chimiques, etc.

1) La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

Produire de l'hydrogène par électrolyse consiste à décomposer les molécules de l'eau (H_2O) en dioxygène (O_2) et dihydrogène (H_2) grâce à un courant électrique. C'est aujourd'hui la solution la plus encouragée pour produire de l'hydrogène décarboné.

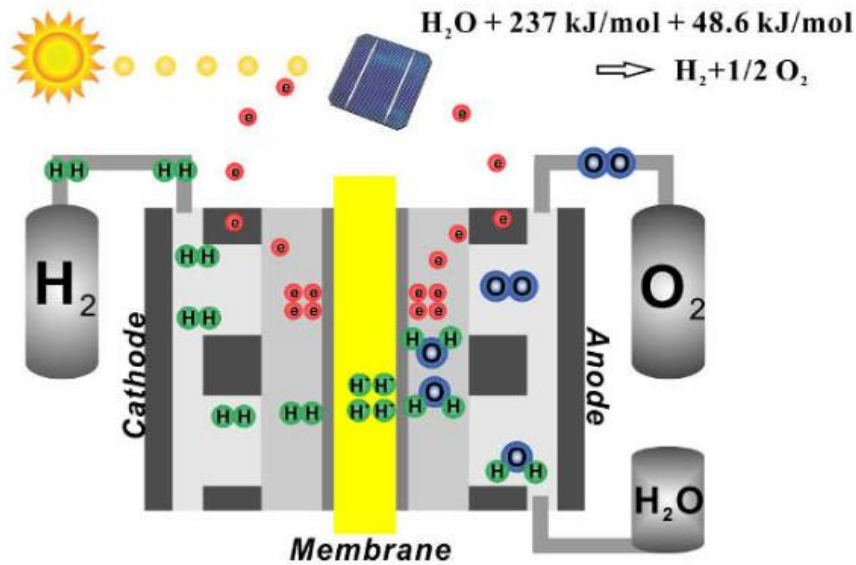
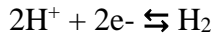


Fig. 1. – Production d’hydrogène par électrolyse de l’eau

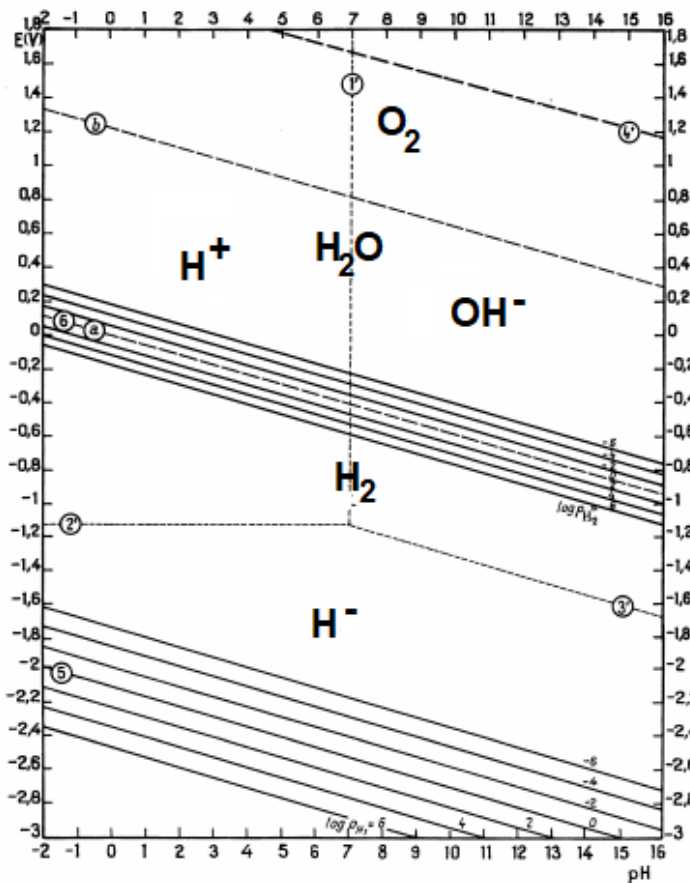
| | Low Temperature Electrolysis | | | High Temperature Electrolysis | | |
|-------------------------|---|--|--|---|--|---|
| | Alkaline (OH ⁻) electrolysis | Proton Exchange (H ⁺) electrolysis | | Oxygen ion(O ²⁻) electrolysis | | |
| | Liquid | Polymer Electrolyte Membrane | | Solid Oxide Electrolysis (SOE) | | |
| | Conventional | Solid alkaline | H ⁺ - PEM | H ⁺ - SOE | O ²⁻ - SOE | Co-electrolysis |
| Operation principles | | | | | | |
| Charge carrier | OH ⁻ | OH ⁻ | H ⁺ | H ⁺ | O ²⁻ | O ²⁻ |
| Temperature | 20-80°C | 20-200°C | 20-200°C | 500-1000°C | 500-1000°C | 750-900°C |
| Electrolyte | liquid | solid (polymeric) | | solid (ceramic) | | |
| Anodic Reaction (OER) | 4OH ⁻ → 2H ₂ O + O ₂ + 4e ⁻ | 4OH ⁻ → 2H ₂ O + O ₂ + 4e ⁻ | 2H ₂ O → 4H ⁺ + O ₂ + 4e ⁻ | 2H ₂ O → 4H ⁺ + 4e ⁻ + O ₂ | O ²⁻ → 1/2 O ₂ + 2e ⁻ | O ²⁻ → 1/2 O ₂ + 2e ⁻ |
| Anodes | Ni > Co > Fe (oxides) Perovskites: Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} , LaCoO ₃ | Ni-based | IrO ₂ , RuO ₂ , Ir _x Ru _{1-x} O ₂ Supports: TiO ₂ , ITO, TiC | Perovskites with protonic-electronic conductivity | La ₂ Sr _{1-x} MnO ₃ + Y-Stabilized ZrO ₂ (LSM-YSZ) | La ₂ Sr _{1-x} MnO ₃ + Y-Stabilized ZrO ₂ (LSM-YSZ) |
| Cathodic Reaction (HER) | 2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻ + 2H ₂ | 2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻ + 2H ₂ | 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ | 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ | H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ + O ²⁻ | H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ + O ²⁻ CO ₂ + 2e ⁻ → CO + O ²⁻ |
| Cathodes | Ni alloys | Ni, Ni-Fe, NiFe ₂ O ₄ | Pt/C MoS ₂ | Ni-cermets | Ni-YSZ Subst. LaCrO ₃ | Ni-YSZ perovskites |
| Efficiency | 59-70% | | 65-82% | up to 100% | up to 100% | - |
| Applicability | commercial | laboratory scale | near-term commercialization | laboratory scale | demonstration | laboratory scale |
| Advantages | low capital cost, relatively stable, mature technology | combination of alkaline and H ⁺ -PEM electrolysis | compact design, fast response/start-up, high-purity H ₂ | enhanced kinetics, thermodynamics: lower energy demands, low capital cost | | + direct production of syngas |
| Disadvantages | corrosive electrolyte, gas permeation, slow dynamics | low OH ⁻ conductivity in polymeric membranes | high cost polymeric membranes; acidic: noble metals | mechanically unstable electrodes (cracking), safety issues: improper sealing | | |
| Challenges | Improve durability/reliability; and Oxygen Evolution | Improve electrolyte | Reduce noble-metal utilization | microstructural changes in the electrodes: delamination, blocking of TPBs, passivation | | C deposition, microstructural change electrodes |



Les diatomiques de gaz d'hydrogène peuvent théoriquement être formées à la pression atmosphérique par la réduction de l'eau à des potentiels inférieurs à ceux indiqués dans la Figure 2 par la ligne (a), qui se réfère à l'équilibre de la réaction (6) dans le cas particulier où pression de H₂ = 1 atm. Ces conditions de potentiel peuvent être obtenues soit électrochimiquement (en utilisant des cathodes appropriées), soit chimiquement (en utilisant des métaux corrodibles ou d'autres substances réductrices). Surtensions d'hydrogène. Courants d'échange. Comme on le sait bien, le degré d'irréversibilité de la réaction d'évolution de l'hydrogène



qui peut être représenté par le "surtension" de cette réaction, varie considérablement en fonction de la nature et de l'état de la surface métallique (ou de la surface d'une autre substance à conduction électronique) sur laquelle la réaction se produit. À titre d'exemple, quelques valeurs de "surtensions d'hydrogène" sont données ci-dessous pour vingt-deux éléments en présence d'une solution de H₂SO₄ à 1 M, à 25 °C (Tableau D).



| Element | Surtension (V) |
|---------|----------------|
| Pd | 0.00000 |
| Pt | 0.000002 |
| Ru | 0.00043 |
| Os | 0.00148 |
| Ir | 0.00255 |
| Rh | 0.004 |
| Au | 0.0165 |
| Ag | 0.097 |
| V | 0.1352 |
| Ni | 0.1375 |
| W | 0.157 |
| Mo | 0.168 |
| Cu | 0.19 |
| Si | 0.192 |
| Sb | 0.233 |
| C | 0.335 |
| As | 0.369 |
| Bi | 0.388 |
| Ta | 0.39 |
| Pb | 0.402 |
| In | 0.533 |
| Hg | 0.570 |

Fig. 2. – Diagramme de Pourbaix du système hydrogène – eau (25°C).

2) Produits et matériels :

- Chlorure de sodium (NaCl),
- Soude (NaOH), Acide sulfurique (H₂SO₄)
- Générateur de courant, Cellule d'électrolyse, Électrodes en : platine, acier inox, cuivre, zinc, ou carbone.
- Bain + éprouvette
- Équipement de protection individuelle (EPI) : gants, lunettes de sécurité, blouse, etc.

3) Mode opératoire :

1. Préparation de l'électrolyte :
 - Dissolvez le sel de chlorure de sodium dans de l'eau distillée, pour préparer une solution de 250 mL d'électrolyte 0.1N ;
 - Ajouter de l'acide sulfurique (H₂SO₄) (1N) ou de la soude NaOH (1N) pour ajuster le pH à 4, 7 et 10.
2. Montage de la cellule d'électrolyse :
 - Mesurer la surface de chaque électrode.
 - Montez la cellule d'électrolyse en plaçant l'anode et la cathode dans la solution d'électrolyte. Assurez-vous que les électrodes ne se touchent pas ;
 - Imposer un courant de 1 ampère pendant 10 minutes
 - Mesurer le volume de gaz d'hydrogène formé au cours de l'électrolyse ;

➤ Questions :

1. Ecrire les réactions oxydo-réduction au niveau des deux électrodes ?
2. Quel est l'effet du pH sur la formation de l'hydrogène ?
3. Calculer le volume théorique de l'hydrogène formé ?

