

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.

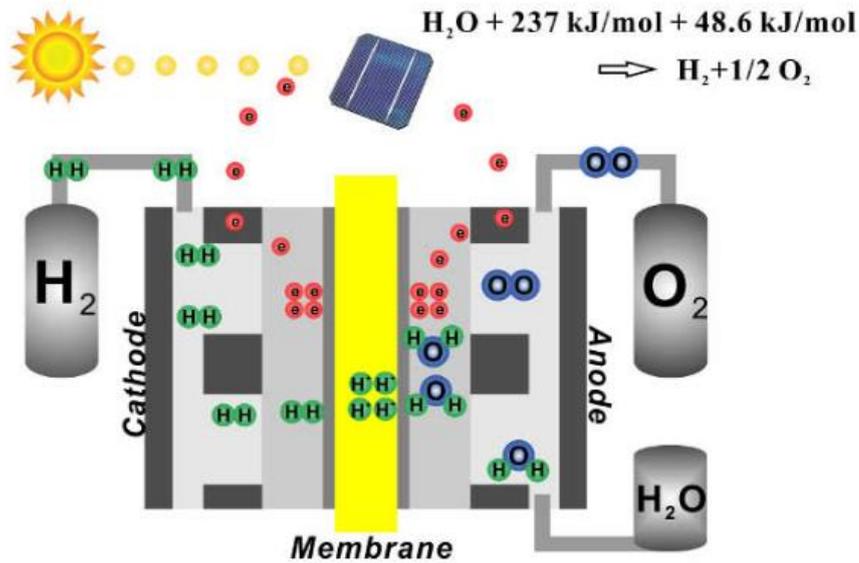


Fig. 1. – Production d’hydrogène par électrolyse de l’eau

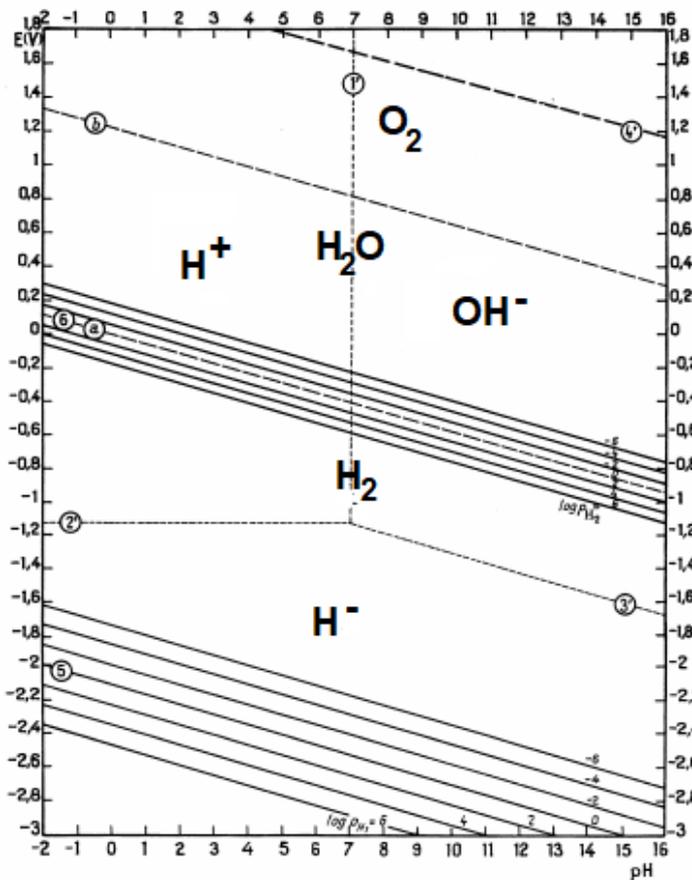
	Low Temperature Electrolysis			High Temperature Electrolysis		
	Alkaline (OH ⁻) electrolysis	Proton Exchange (H ⁺) electrolysis		Oxygen ion(O ²⁻) electrolysis		
	Liquid	Polymer Electrolyte Membrane		Solid Oxide Electrolysis (SOE)		
	Conventional	Solid alkaline	H ⁺ - PEM	H ⁺ - SOE	O ²⁻ - SOE	Co-electrolysis
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 $\text{H}_2 = 1 \text{ atm}$. 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 H_2SO_4 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 ?

