

Chapitre IV. Electrolyse de l'eau

1-Introduction

L'hydrogène est un vecteur énergétique quasiment inexistant dans la nature à l'état moléculaire : il faut donc le produire avant de l'utiliser ou éventuellement le stocker. On y parvient par divers procédés : le reformage ou gazéification d'hydrocarbures, l'électrolyse de l'eau ou la dissociation thermochimique de l'eau ou de la biomasse).

Le choix du procédé (figure 1) se fait en fonction de nombreux paramètres : type d'énergie primaire, pureté, débits,

De fait, la quasi-totalité de l'hydrogène aujourd'hui disponible provient du reformage de gaz naturel. La thermochimie est au stade du laboratoire et l'électrolyse représente moins de 1% de la capacité totale de production de cet hydrogène; cette dernière n'est utilisée que si l'électricité est soit fatale (cas des renouvelables comme l'éolien ou le photovoltaïque), soit bon marché et/ou si une pureté élevée de l'hydrogène produit est requise. Actuellement, le recours croissant aux sources renouvelables conduit au développement de l'électrolyse, procédé bien adapté à la valorisation de ces énergies nouvelles.

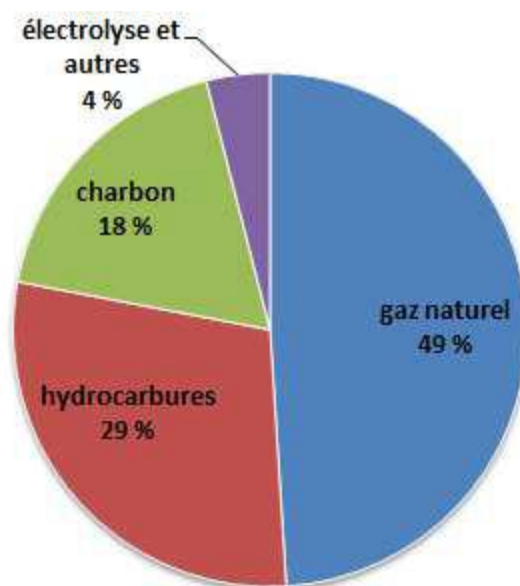


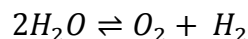
Figure 1 : (a) Sources d'énergies utilisées actuellement pour la production d'hydrogène.

L'hydrogène présente des qualités évidentes :

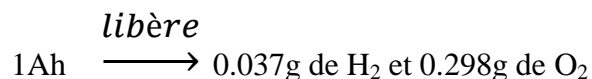
L'atome d'hydrogène est, sous forme d'eau, très abondant sur terre sa molécule est la plus énergétique (120 MJ kg⁻¹, soit le triple de l'essence ou le double du méthane) il n'est ni polluant ni toxique et sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau.

2-Fondement théorique

L'électrolyse de l'eau de l'eau permet d'obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène de grande pureté,



Selon la loi de Faraday



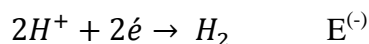
Ces masses correspondent respectivement à des volumes de 0.4176 litre de H_2 et 0.2088 litre à $0^\circ C$ et 760mmHg. Il s'ensuit que la consommation d'eau s'élèverait à environ 8litres par m^3 de H_2 si l'on pouvait négliger les pertes par évaporation

2.1. Aspect thermodynamique

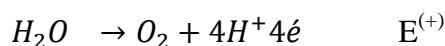
L'eau pure ne peut pas être telle quelle est pour l'électrolyse sa conductance était trop faible. C'est pour cette raison qu'on a recours à des solutions d'oxyacides ou d'une base qui ne soit pas trop diluée.

En solution acide :

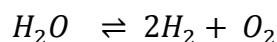
à la cathode



à l'anode



Réaction globale



Sous une pression atmosphérique

$$E_{H^+/H_2}^- = E_{H^+/H_2}^0 + 0.06 \text{Log}[H^+] = -0.06pH \quad ; \quad E_{H^+/H_2}^0 = 0V/ENH$$

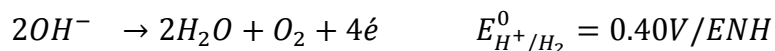
$$E_{O_2/H_2O}^+ = E_{O_2/H_2O}^0 + 0.06 \text{Log}[H^+] = 1.23 - 0.06pH \quad E_{O_2/H_2O}^0 = 1.23V/ENH$$

En solution alcaline

à la cathode



à l'anode



La tension de l'électrolyse de l'eau

$$\Delta E = E^+ - E^- = 1.23 V$$

La réaction de décharge est la même dans les deux cas conduisant à la formation de H_2 et O_2 quelque soit le pH de la solution.

Remarque : les mêmes considérations s'appliqueraient encore si l'électrolyte était un sel d'un métal alcalin et d'un oxyacide. Cependant, dans la technique de l'électrolyse de l'eau aucune solution n'est employée.

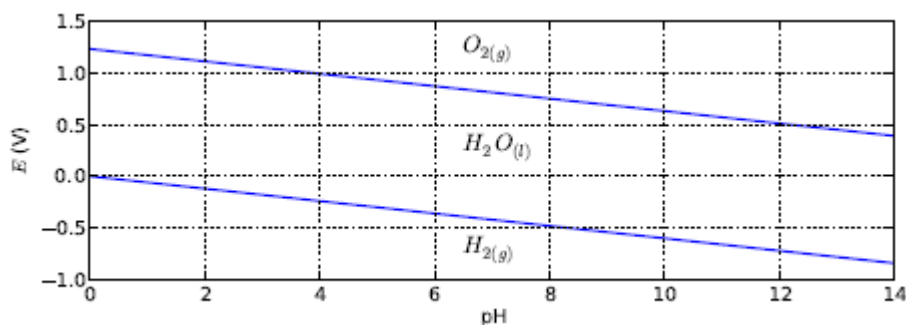


Diagramme tension pH

Au sein de la cellule, lorsque l'on applique du courant entre l'anode et la cathode, des processus irréversibles de fonctionnement apparaissent. Une partie de l'énergie apportée est dissipée (sous forme de chaleur) lors des réactions électrochimiques. Ces pertes d'énergie sont principalement liées :

1- aux résistances ohmiques (notées RI : R étant la résistance et I le courant). Les pertes ohmique proviennent de deux contributions principales: une liée à la résistivité de l'électrolyte et l'autre au résistances de collectage du courant.

✓ La première représente la résistance de l'électrolyte. Cette résistance va dépendre de la nature de l'électrolyte, de son épaisseur et de la température. Une solution afin de limiter les pertes ohmiques est de minimiser l'épaisseur de l'électrolyte (cellules à électrode support plutôt qu'à électrolyte support), de travailler à haute

température afin d'augmenter la conductivité ionique de l'électrolyte ou encore de choisir un matériau présentant une meilleure conductivité ionique.

✓ La deuxième contribution représente la résistance induite par la connexion électrique entre les cellules et les plaques/fils d'interconnexions: si le contact est mauvais une résistance importante apparaît. Cette résistance peut être réduite grâce à l'utilisation de matériaux très conducteurs, d'une couche de contact et d'un système de serrage adapté . Les pertes ohmiques dans les électrodes sont très faibles, elles sont supposées négligeables initialement.

2- Aux surtensions d'activation (η_{act}): Ces surtensions représentent la barrière énergétique à franchir pour que les réactions électrochimiques puissent se produire. Elles sont associées à des processus faradiques liés à l'irréversibilité du transfert électronique lors de la réaction électrochimique. L'amplitude de ces surtensions dépend de la vitesse du processus de transfert de charges, de la surface active de l'électrode, de l'activité électrocatalytique du matériau et de la température.

Les surtensions d'activation (η_{act}) anodique et cathodique sont liées classiquement à la densité de courant qui traverse la cellule par l'intermédiaire de la relation de Butler-Volmer (Eq

3-- Aux surtensions de concentration (η_{con}) : qui traduisent les effets de transport (l'accumulation ou l'appauvrissement en espèces électroactives) vers les sites réactionnels. Cette dissipation d'énergie dépend de la morphologie de l'électrode (surface active, porosité, taille des pores ect....), de la composition du matériau d'électrode et de celle de la phase gazeuse environnante ainsi que de la température. On distingue deux types de processus limitant les transports de masse: le processus de diffusion et celui de conversion.

Ces surtensions viennent s'ajouter au potentiel thermodynamique et augmentent la tension de cellule. La tension aux bornes de la cellule pour une densité de courant j s'écrit alors selon l'équation suivante:

$$E_{\text{Cellule}}(j) = \underbrace{E_{\text{Nernst}}(j=0)}_{\text{Thermodynamique}} + \underbrace{R \times j}_{\text{Ohmique}} + \underbrace{\eta_{\text{act}}^{\text{cath}} + \eta_{\text{con}}^{\text{anode}} + \eta_{\text{con}}^{\text{cath}} - \eta_{\text{act}}^{\text{anode}}}_{\text{Cinétique}}$$

Avec R : Résistance en ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

3- Choix de l'électrolyte

Dans la production industrielle de l' H_2 et l' O_2 par électrolyse on considère seulement, comme électrolyte, la soude et la potasse. Un tel choix est dû aux considérations suivantes:

1- Il est plus facile de trouver pour la réalisation des cellules, des matériaux résistants aux alcalins qu'aux acides.

2- La surtension d'hydrogène sur l'acier est notablement plus faible que sur toute autre métal, même sur un métal tel que le plomb, capable de résister à l'acide sulfurique (seul acide susceptible de présenter un certain intérêt pour ce procédé particulier).

Pour ces raisons, il vaut mieux choisir un électrolyte alcalin, bien que sa conductivité soit considérablement inférieure à celle de l'acide sulfurique.

On préfère utiliser le KOH comme électrolyte bien qu'elle est plus chère que le NaOH pour les raisons suivantes:

3.1-Électrolyse alcaline

est réalisée généralement à partir d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dont la concentration varie en fonction de la température (typiquement de 25% en masse à 80°C jusqu'à 40% à 160°C). La potasse est préférée à la soude, essentiellement pour des raisons de conductivité supérieure.

L'électrolyse alcaline est proposée en modules de petite ou moyenne capacité (0,5-800 Nm^3/h d'hydrogène). Certaines technologies d'électrolyseurs fonctionnent directement sous pression. Les modules de petite capacité opèrent typiquement de 3 à 30 bars.

Les électrolyseurs commerciaux comportent plusieurs cellules; de telles cellules peuvent être placées de différentes manières (en série ou en parallèle) du moment que

la configuration interne (composants) ne varie pas d'une cellule à l'autre. Les principales composantes sont :

- ✓ Les électrodes: l'anode est composée généralement de nickel (Ni), de cobalt (Co) et d'acier (Fe). La cathode est généralement composée de nickel (Ni) avec du charbon de platine activé comme catalyseur (C-Pt).
- ✓ L'électrolyte: une solution alcaline utilise normalement de l'hydroxyde de potassium (KOH) avec une concentration sur poids entre 25 et 35w.t% .
- ✓ La membrane: l'oxyde de nickel (NiO) et le Zirfon sont généralement utilisés comme membrane. Les premiers électrolyseurs alcalins qui ont été fabriqués utilisaient des tissus d'amiante comme séparateur.

Les matériaux utilisés dans la construction des électrodes doivent supporter le grand facteur de corrosion du KOH : ce type d'électrolyte est très corrosif, son pH a une valeur de 14.8 sur 15.

La figure 2 montre la distribution des éléments qui composent une cellule alcaline. La configuration des cellules à l'intérieur des électrolyseurs peut être de type monopolaire ou bipolaire.

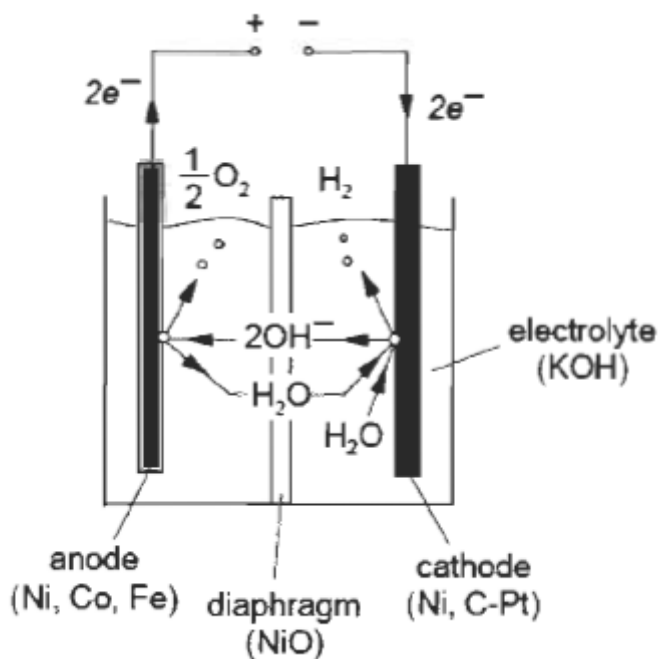


Figure 2. Cellule d'électrolyse de l'eau alcaline.

- ❖ Dans les cellules mono-polaires, les anodes sont branchées en parallèle à la borne positive de la source de tension et les cathodes sont branchées de la même manière à la borne négative, les cellules d'électrolyse fonctionnent alors en parallèle. . Cette configuration fait en sorte que le design est plus simple. Par contre, la taille de l'électrolyseur devient plus grande .
- ❖ La configuration **bipolaire**, développés ensuite, utilisent des plaques jouant le rôle d'anode d'un côté et de cathode de l'autre, les cellules d'électrolyse fonctionnent alors en série. La conduction électrique s'opère à l'intérieur de l'électrode au travers de son épaisseur, permettant ainsi une limitation de la chute ohmique. Les assemblages bipolaires offrent l'avantage d'une densité de courant plus élevée et d'une meilleure compacité. Cette conception introduit cependant une difficulté supplémentaire: l'électrode présente une face en milieu oxydant (anode) et une en milieu réducteur (cathode). Tous les systèmes industriels, ou presque, reposent sur la technologie bipolaire, alors que quelques fournisseurs d'électrolyseurs de petite capacité proposent encore des structures monopolaires.

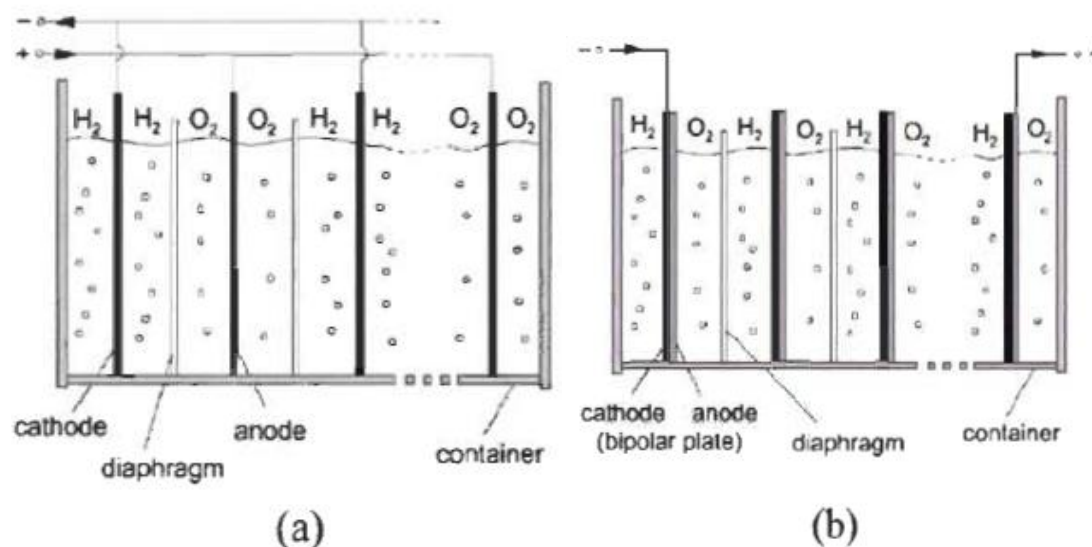


Figure 3. La configuration des cellules alcalines. (a) Configuration mono-polaire et (b) Configuration bipolaire.

4. Le phénomène de remplissage gazeux

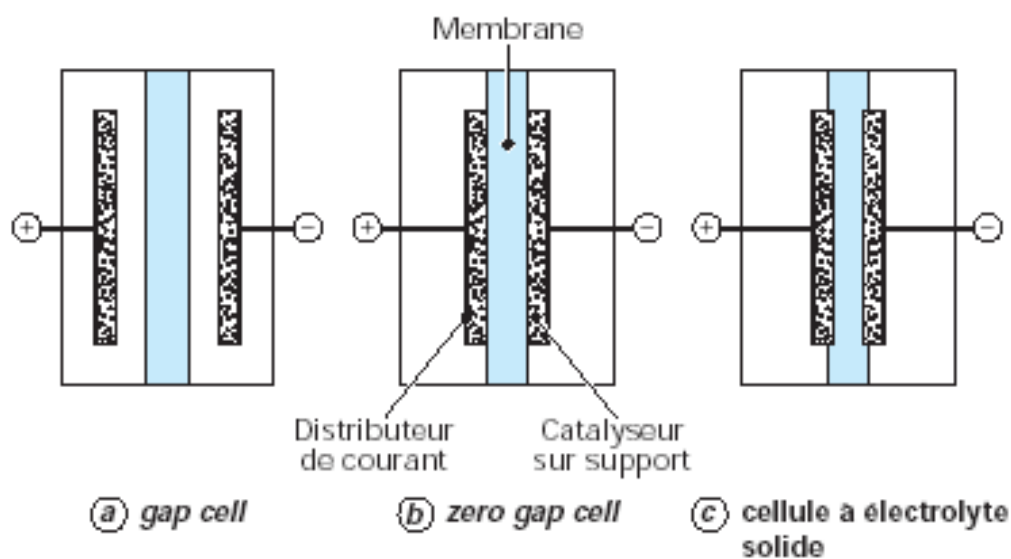
L'électrolyse de l'eau, lorsqu'elle est conduite dans une cellule électrochimique classique (gap cell), produit un double dégagement gazeux dans l'espace inter-polaire : l'oxygène à l'anode et l'hydrogène à la cathode.

Le gaz se dégage aux électrodes sous forme de petites bulles qui se détachent de la surface de l'électrode, seulement après avoir atteint une certaine taille. La surface effective de contact entre l'électrode métallique et la phase liquide conductrice est ainsi réduite et il en résulte une augmentation de la densité de courant réelle, ainsi que de la surtension.

La phase liquide conductrice de l'électrolyte est réduite et la résistance ohmique augmente. Le milieu est aussi influencé par les dégagements des vapeurs d'eau à température de fonctionnement. Toutes ces particularités ont de fortes conséquences énergétiques.

Au cours du XX^{ème} siècle, plusieurs innovations majeures ont permis d'accroître très sensiblement les rendements énergétiques et Faradiques des électrolyseurs.

Le concept de cellules zéro gap a été développé afin de pallier les inconvénients évoqués ci-dessus. Il consiste à plaquer des électrodes poreuses contre le séparateur solide de façon à réduire la distance inter-polaire et à rejeter la production gazeuse à l'arrière de l'espace inter-polaire.



Le concept zero gap à électrolyte immobilisé va encore plus loin : il consiste à maintenir l'électrolyte (acide) dans le séparateur de façon à pouvoir effectuer l'électrolyse de l'eau en milieu acide en s'affranchissant des problèmes de corrosion.

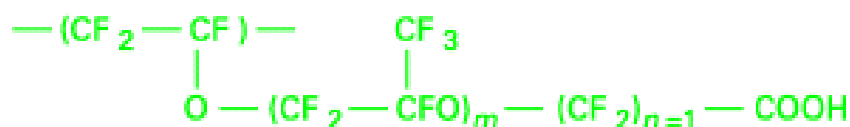
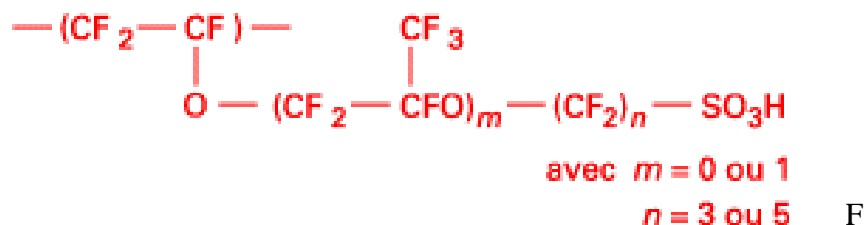
5.-Electrolyse acide à Membrane Polymère Solide PEM (PEM : Proton Exchange Membrane).

La plus ancienne façon de réaliser l'électrolyse de l'eau consiste à faire passer un courant électrique dans une solution à 15% en acide sulfurique. La forte conductivité électrique des solutions acides permet entre autre de minimiser les chutes ohmiques dans l'électrolyte. Mais du fait des problèmes de corrosion associés à la gestion d'un électrolyte aussi fortement acide, c'est la filière alcaline qui connut un développement industriel dès la fin du XIXème siècle.

L'apparition des premières membranes échangeuses d'ions dans les années 1940 permis d'envisager sérieusement des applications industrielles pour ce concept zéro gap à électrolyte immobilisé. Notamment, dès 1953, à l'aube du programme spatial américain, la société US General Electric suggéra pour la première fois d'utiliser des membranes échangeuses de cations comme électrolyte polymère solide pour la réalisation de piles à combustibles acides. Le concept SPE (de l'acronyme US Solid Polymer Electrolyte) était né. Appliqué à l'électrolyse de l'eau, il laissait espérer pouvoir fonctionner à forte densité de courant (de l'ordre de l'ampère par cm^2). Cette possibilité était intéressante pour minimiser les coûts d'investissement .

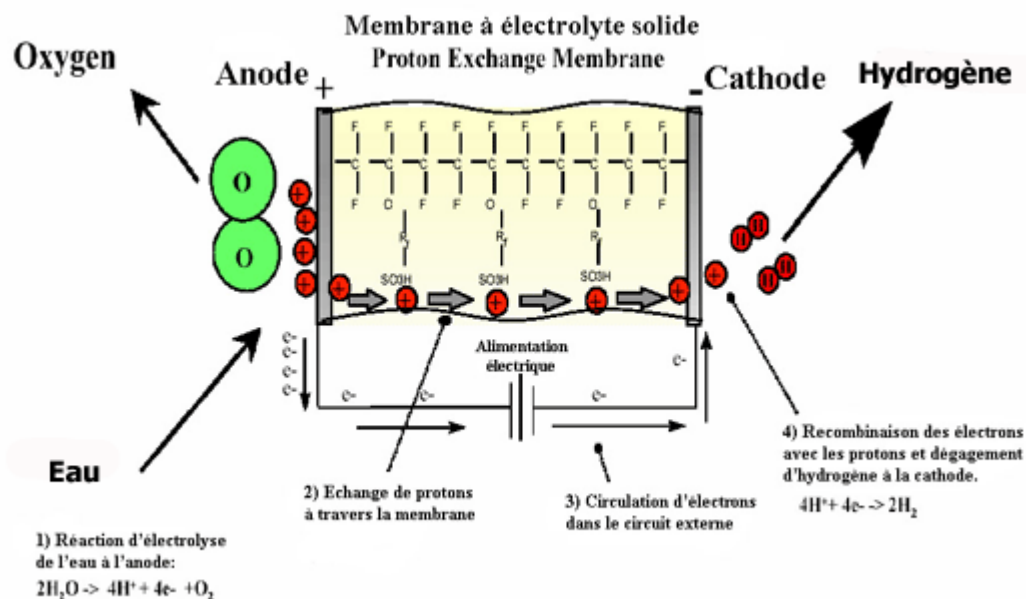
La membrane doit être chimiquement stable et résistante dans les conditions de l'électrolyse, ce qui est le cas, en général, des résines fluorées.

La membrane est ainsi constituée d'une matrice polymère fluorée comportant des groupes ioniques de type cationique ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$...) qui confèrent au matériau ses capacités de transfert ionique.

Membrane perfluorocarboxylique :**Membrane perfluorosulfonique :**

La forte acidité de cet électrolyte membranaire, même immobilisé, requiert cependant l'utilisation d'électro-catalyseurs insensibles à la corrosion : principalement les métaux nobles de la famille du platine. Pour cette raison, cette technologie est restée pendant une trentaine d'années limitée à des applications spéciales pour lesquelles le coût n'est pas fondamental : applications spatiales et production d'oxygène pour les sous-marins.

L'électrolyse classique alcaline emploie un électrolyte aqueux basique (KOH). Dans le cas de l'électrolyse PEM, les cellules à électrodes-électrolyte polymère solide comprennent un électrolyte polymère solide ou une membrane échangeuse d'ions dont l'épaisseur est faible (200 μm environ) portant des dépôts métalliques sur ses deux faces opposées qui servent d'électrodes : l'une étant une cathode et l'autre une anode. Les membranes sont constituées en principe de polymère perfluorosulfonique formant un réseau d'anions fixes et comprenant en outre des cations mobiles ou labiles à l'intérieur de ce réseau. Un exemple de membranes les plus couramment utilisées sont les membranes NAFION développées dans laquelle les anions sont des ions SO_3^- et les cations peuvent être de natures diverses. Toutefois, on tend à préférer l'emploi de protons car la conductivité ionique de la membrane et donc son rendement est meilleur.



L'électrolyse de l'eau peut être réalisée à l'aide de telles cellules en alimentant l'anode en eau pure : un dégagement d'oxygène a lieu à cet endroit alors que les protons produits par l'électrolyse traversent la membrane en direction de la cathode. Il y a donc circulation permanente de protons à l'intérieur de la membrane. L'hydrogène se dégage au voisinage de la cathode. Afin d'augmenter le rendement énergétique de ces cellules, des catalyseurs métalliques sont utilisés sous la forme de dépôts sur les faces de la membrane.

5-1 Avantages de la technologie PEM .

L'électrolyse à Membrane Polymère Solide (PEM : Proton Exchange Membrane), conductrice de protons, est la principale alternative à l'électrolyse alcaline. Les avantages de cette technologie sont la compacité, la simplicité de fonctionnement et la limitation des problèmes de corrosion. Cette technologie est déjà utilisée pour des applications sous marines et spatiales, pour la génération d'oxygène. Cette technologie est très avantageuse pour les systèmes jusqu'à 10-50 Nm³/h (30 à 150 kW) ne pouvant supporter, pour des raisons économiques d'exploitation, une maintenance suivie.

6-Méthode d'amélioration des conditions technologiques de l'électrolyse de l'eau

Les points suivants résument les conditions à observer soigneusement pour maintenir la tension de la cellule à une valeur aussi basse que possible, afin d'améliorer la consommation en énergie:

- 1- Un choix judicieux du matériau constituant les électrodes permet de réduire les pertes d'énergies par surtension. Ce matériau doit être choisi parmi ceux qui résiste bien à l'action de l'électrolyte et des gaz.
- 2- Une élévation de température abaisse la surtension et la résistivité de l'électrolyte .Cependant; cette pratique est également limitée.
- 3- La concentration de l'électrolyte est également un facteur important. En effet ,la conductance spécifique d'un électrolyte à une température donnée, atteint un maximum pour une certaine concentration. Excepté quand , en augmentant la concentration, on atteint la saturation de la solution avant d'avoir obtenu le maximum de conductivité. Ce n'est pas le cas pour la potasse et la soude caustique aux températures, comprises entre 0C° et 100C° .Par conséquent , en choisissant convenablement la température et la concentration, la chute ohmique peut être réduit au minimum.
- 4- Tout moyen permettant de faire circuler rapidement l'électrolyte permet d'éviter la formation d'une cellule de concentration. Dans ce but, on s'arrange, sur certaines modèle de cellules d'électrolyse, à mélanger l'anolyte et le catholyte . Cependant , on peut faire certaines objections à ce procédé , puisque la pureté des gaz peut en souffrir, à cause de l'hydrogène et de l'oxygène qui saturent respectivement le catholyte et l'anolyte.
- 5- Tout système facilitant l'élimination rapide des bulles de gaz et de vapeur entre les électrodes est très avantageux. La méthode la plus courante consiste à utiliser des électrodes formées de plaques perforées au travers des quelles les bulles de gaz formées, peuvent s'échapper librement de l'espace séparent les électrodes.

- 6- La résistance interne de la cellule peut être modifier dans le bon sens, si l'on prend soin de maintenir une distance convenable entre les électrodes. la distance optimale ne doit être ni trop grande, ni trop faible, car les gaz formation doivent pouvoir s'échapper très rapidement entre les électrodes.
- 7- La résistance interne de la cellule peut aussi être réduite efficacement, en maintenant une circulation rapide d'électrolyte et en facilitant, par un orifice de construction, l'élimination rapide des gaz de l'électrolyte.
- 8- Un accroissement de la surface active des électrodes en leur donnant une surface lamellaire, nervurée; etc. abaisse la densité de courant réelle, pour des dimensions extérieurs identiques, et, par suite , réduit également l'importance des surtensions.

7. Electrolyse de l'eau sous pression

Certaines méthodes ont été aussi élaborées pour électrolyse de l'eau sous des pressions considérablement élevé que la pression atmosphérique. En effet, il est possible de réduire la dU celle , étant donné la faible taille des bulles de gaz s'élevant au sein de l'électrolyte sous l'effet de la température, la conductance de ce dernier se trouve augmentée il en résulte une diminution de la résistance électrique et donc la chute ohmique.

En pratique le gain réalisé en réduisant la chute ohmique en opérant à pression élevée est considérablement plus important que l'énergie supplémentaire nécessitée par la compression .

Les inconvénients :

- 1-plus grande complexité de la cellule
- 2-accroissement de la solubilité des gaz (H_2 , O_2) dans le bain électrolytique.
- 3-Difficulté de contrôler la pression qui doit être constante de part et d'autre de diaphragme .

