

Les technologies d'électrolyse de l'eau

Arash A. Mofakhami

Résumé Cet article traite des connaissances actuelles et confirmées des technologies de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. Après une introduction aux phénomènes électrochimiques et thermodynamiques, il développe l'état d'avancement et d'innovation des différentes technologies telles que la technologie alcaline et la technologie PEM (acide) et présente les développements futurs souhaités et souhaitables.

Mots-clés Hydrogène, oxygène, membrane, séparateur, électrode, catalyseur, stack, électrolyseur.

Abstract **Water electrolysis technologies**

This article presents the actual knowledge on hydrogen production technologies from water electrolysis already confirmed. After introducing electrochemical and thermodynamic phenomena, the state of the arts and innovations on various technologies such as alkaline technology and PEM technology (acid) are developed and the future possible developments presented.

Keywords Hydrogen, oxygen, membrane, separator, electrode, catalyst, stack, electrolysis.

La réaction de l'oxygène sur l'hydrogène génère de l'eau vapeur et 237,22 kJ/mole tant que l'eau reste sous forme de vapeur, c'est-à-dire à « lower heating value » (LHV). La transformation de l'eau vapeur en eau liquide permet de récupérer environ 15 % d'énergie en plus : 285,84 kJ/mole d'hydrogène ; on parle alors de « higher heating value » (HHV), pouvoir calorifique haut.

Ceci explique que toute réaction électrochimique transformant inversement l'eau liquide en hydrogène et oxygène (sous forme de gaz), outre le coût de la réaction, consomme une partie de cette énergie pour faire passer l'eau de l'état liquide à l'état gazeux. Autrement dit, la quantité minimum d'énergie à fournir à la réaction est égale à la variation de l'enthalpie (1,4) de la réaction de dissociation (2 faraday sous 1,5 V), et la quantité minimum d'énergie électrique est égale à la variation de l'enthalpie libre (1,3) (2 faraday sous 1,23 V à pression et température ordinaires).

Électrolyse alcaline

La technologie la plus répandue pour l'électrolyse de l'eau est l'électrolyse alcaline. Les électrodes sont en nickel (passivable ou non attaquant en électrolyte alcalin), les échanges ioniques sont assurés par un électrolyte de potasse à une concentration optimale de 30 % et des séparateurs microporeux empêchent les gaz produits de se mélanger (appelés séparateurs ou diaphragmes).

Pour qu'un séparateur permette d'éviter le mélange des gaz, il faut assurer leur bonne évacuation au niveau de la surface des électrodes, donc de part et d'autre du séparateur. En conséquence, il est nécessaire de veiller à maintenir une bonne distance entre électrodes et séparateur, lequel est poreux. Nous parlons alors d'une conception à gap, contrairement à une conception zéro gap dans le cas des technologies qui utilisent des membranes échangeuses ioniques (à électrolyte solide). Il en résulte que l'épaisseur des cellules dans la conception alcaline est de quelques centimètres à 8 mm contre 5 à 3 mm pour la conception zéro gap.

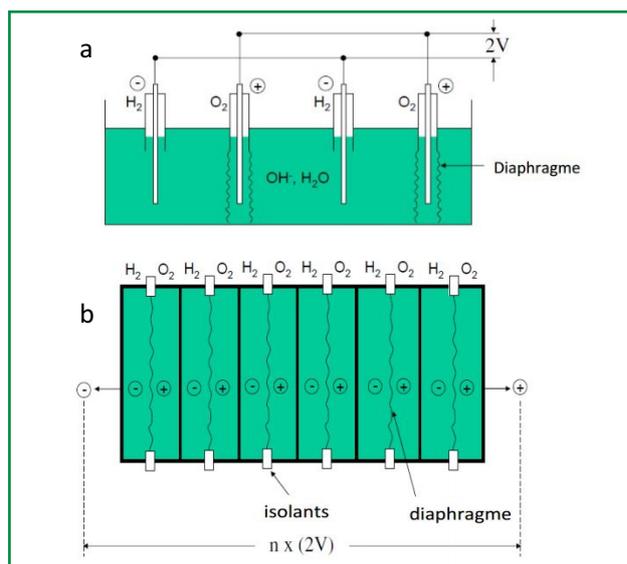


Figure 1 - Schéma d'un assemblage (a) monopolaire et (b) bipolaire.

L'accumulation de gaz entre les électrodes et le séparateur engendre une augmentation des résistances ohmiques et donc une limitation des courants ioniques entre les électrodes. Ce phénomène limite la dynamique de la production des électrolyseurs alcalins par rapport aux technologies zéro gap. Concrètement, la plage de fonctionnement des électrolyseurs alcalins est de 0 à 0,3 A/cm² contre 0 à 1,5 A/cm² pour ceux avec une conception zéro gap.

L'utilisation d'un électrolyte liquide conduit de plus à l'apparition de courants de fuite, significatifs dans les assemblages bipolaires (figure 1b), alors qu'ils sont quasi nuls en assemblages monopolaires (figure 1a). Malgré cet inconvénient, l'assemblage bipolaire présente des avantages suffisants pour avoir été choisi comme le modèle industriel le plus répandu. En effet, il favorise un faible courant et une forte tension, ce qui limite les problèmes de disponibilité et de coût de redresseurs adaptés.

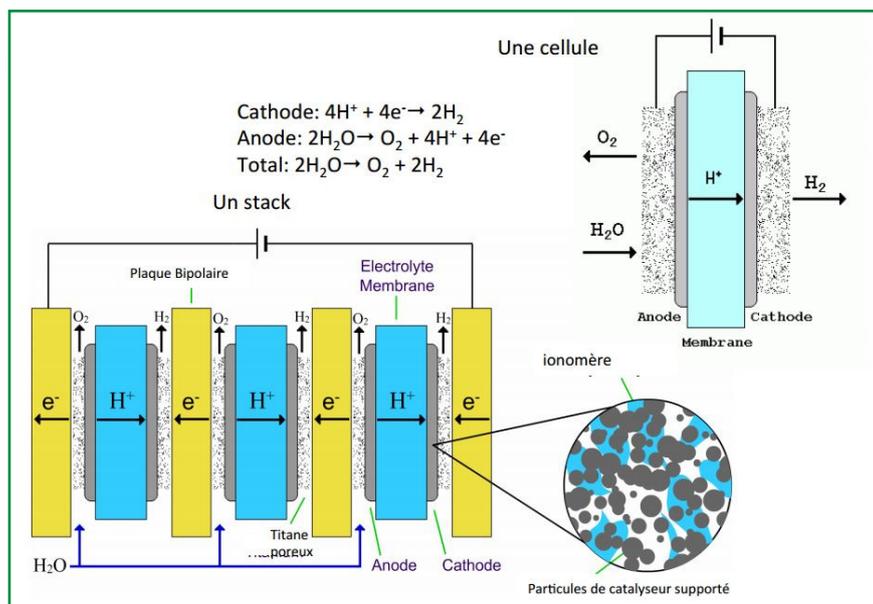


Figure 2 - Schéma d'un électrolyseur PEM.

Le rendement des électrolyseurs est une combinaison du rendement de la réaction électrochimique pour la production d'hydrogène et de la consommation électrique du système. Les systèmes alcalins industriels sont généralement de tailles importantes (plusieurs MW). Leur rendement au point de fonctionnement est de l'ordre de 55 à 77 % (0,1 à 0,3 A/cm² pour des voltages allant de 1,5 à 2 V/cellule).

Selon la qualité de l'eau, l'accumulation des impuretés oblige un renouvellement de l'électrolyte assez régulièrement (maintenance trimestrielle). La durée de vie constatée des électrolyseurs est de l'ordre de dix ans, avec une dégradation de 3 μV/h⁽¹⁾.

Technologie PEM

La technologie PEM est née grâce à l'invention des « électrolytes polymères pour l'électrolyse de saumure » dans les années 1960. Le plus connu d'entre eux est la membrane Nafion® inventée par Dupont de Nemours. Elle a été utilisée pour la fabrication des piles à combustible, notamment pour les missions Apollo, avant d'être utilisée pour l'électrolyse de l'eau pour la première fois en 1966.

Son intérêt majeur réside dans le fait que la membrane remplit trois fonctions primordiales simultanément :

- elle remplace l'électrolyte liquide : à base de polymères perfluorés sulfonés, elle joue le rôle d'un milieu acide capable de produire des ions hydronium à partir d'eau pure ;
- elle est capable de « conduire » les ions hydronium, grâce à la présence des groupes sulfonés ;

- elle empêche les gaz de se mélanger : sa structure polymère et perfluorée la rend étanche et la protège de l'hydrolyse ; les gaz ne peuvent pas la traverser et se mélanger, mise à part une petite quantité de gaz dissous qui s'échangent via le transport de l'eau.

En première approche, elle semble apporter des améliorations importantes à la technologie de l'électrolyse. En effet, une telle membrane permet de concevoir la cellule électrolytique de manière très différente par rapport à la technologie alcaline. Comme la membrane est un électrolyte solide et que l'eau pure n'est pas conductrice ionique, il est alors indispensable que les électrodes et les catalyseurs soient en contact intime avec la surface de la membrane tout en laissant circuler l'eau et les gaz produits (figure 2).

Le système devient alors très compact et la capacité des échanges ioniques de la membrane permet d'atteindre des courants importants de l'ordre de 2 A/cm² à 2 V (très variable selon la formulation des catalyseurs et l'épaisseur de la membrane).

Pour maintenir cette capacité de production, il faut absolument éviter de dégrader le cœur de tout le système, c'est-à-dire la présence de groupements sulfonés qui accumulent les impuretés de l'eau utilisée. Il est donc nécessaire d'utiliser une eau exempte de toutes impuretés ou trouver une méthode de régénération des membranes.

C'est malheureusement l'une des raisons pour laquelle la technologie PEM de grande taille ne s'est pas développée dans les domaines industriels où la qualité de l'eau pure industrielle n'est pas satisfaisante pour de telles installations. Une autre barrière à son développement est l'utilisation de catalyseurs en métaux nobles tels que le platine et l'oxyde d'iridium, tous deux rares et onéreux, ainsi que le coût des membranes perfluorées.

Technologie CERAPEM®

La technologie CERAPEM®, inventée en 2005 par la société Ceram Hyd, est une technologie membranaire qui permet de disposer de membranes étanches aux gaz et capables de conduire aussi bien des anions que des cations. Ces membranes ont des fonctions acides et basiques faibles, évitant ainsi les problèmes de précipitations ioniques. En effet, la membrane CERAPEM® est obtenue à partir de nitrure de bore hexagonal, activé nanométrique, lié par un polymère adapté (figure 3). Elle possède des groupes (-B-OH) et (-N-H) qui permettent la conduction de tous les anions et cations. Son coût matière est très faible en comparaison à celui des produits perfluorés.



Figure 3 - La technologie CERAPEM®.

Elle peut donc être utilisée aussi bien dans les électrolyseurs PEM que dans les alcalins, mais dans les deux cas en présence d'électrolyte liquide. Un intérêt particulier de cette technologie est son utilisation pour les électrolyseurs alcalins avec une architecture zéro gap. Dans un milieu basique, cette architecture zéro gap permet de rassembler le meilleur des deux technologies :

- réduire la taille des cellules électrolytiques et donc celle des stacks (empilement des cellules) ;
- réduire le coût des catalyseurs en utilisant des métaux non nobles comme le nickel ;
- augmenter la flexibilité de la technologie alcaline grâce à une conception zéro gap ;
- éviter les problèmes de précipitation dans la membrane et sur les électrodes en utilisant un électrolyte liquide qui sera renouvelé lors des maintenances.

La conductivité de la membrane CERAPEM® est mesurée à 0,2 S/cm dans un électrolyte d'acide sulfurique 1 M. Les réalisations à 25 °C dans les deux milieux acide (acide sulfurique 1 M) et base (NaOH 5 M) montrent des courants de 0,6 A/cm² pour 1,9 V à 2 A/cm² pour 2,5 V.

Cette technologie, peu sensible aux impuretés de l'eau, peut être utilisée dans le domaine des électrolyseurs industriels avec la qualité d'eau pure industrielle. En revanche, elle est relativement récente et la durée de vie de la membrane n'a été testée que pour 3 000 h, or une technologie n'est considérée viable dans ce domaine d'application que si elle satisfait à une durée de fonctionnement d'au moins 40 000 h avec moins de 2 % de perte de rendement par an (8 700 h).

Conclusion

L'élément limitatif dans la production d'hydrogène pour le stockage d'énergie renouvelable est son coût, de l'ordre de

1,5 €/kg par reformage de gaz (« steam methane reforming ») contre 5 à 7 €/kg par électrolyse. Les deux leviers les plus importants pour réduire ce coût sont la baisse de l'investissement initial et l'augmentation du rendement. La réduction de l'investissement est déjà réalisée par les électrolyseurs alcalins grâce au choix des matériaux, alors que l'augmentation du rendement est atteinte par les électrolyseurs PEM grâce à l'architecture zéro gap de la cellule et les catalyseurs.

Créer des électrolyseurs capables de combiner ces deux avantages est le défi actuel, en développant des membranes et des catalyseurs performants pour une architecture zéro gap des électrolyseurs alcalins.

Note et références

- (1) Source : Wikipédia, Alkaline water electrolysis.
- Rozain C., Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, thèse Université Paris-Sud XI/CEA, 2013.
 - Matériau pour un dispositif électrochimique, Brevet français n° 08 51454 du 6 mars 2008 au nom de CERAMHYD ; extension PCT déposée le 4 mars 2009 sous le n° PCT/FR2009/050352, WO2009115732(A1), publiée le 24 sept. 2009 ; Brevet européen EP 2253036 A1 du 24 nov. 2010.



Arash Arthur Mofakhami

est directeur de recherche de la société Neusca SAS. Il est le fondateur et conseiller technologique de la société Ceram Hyd SA*.

* Ceram Hyd SA, 21 rue de l'Église, F-77760 Buthiers.
Courriel : am@neusca.fr



Le cycle des Colloques « Chimie &... »
s'enrichit d'un nouvel opus :

Chimie & Changement climatique

Mercredi 18 novembre 2015
Maison de la Chimie, Paris

L'objectif de ce colloque transdisciplinaire organisé dans le contexte de la COP-21 par la Fondation de la Maison de la Chimie est de débattre avec notamment des spécialistes du climat, des océans et de l'atmosphère de ce qui est et pourrait être l'apport des chimistes, qu'ils soient chercheurs ou responsables industriels, dans la compréhension des facteurs du changement climatique et dans la recherche de solutions.

Le colloque est ouvert à un large public, et notamment aux lycéens, étudiants et à leurs enseignants, pour permettre des échanges aussi vivants que souhaitable.

Inscription gratuite mais obligatoire.

<http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-31.html>