

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⁽¹⁾, avec le soutien de plusieurs centres de recherche et d'industriels

	Cibles pour la technologie PEM		Comparaison des technologies électrolytiques de production de H ₂		
	État de l'art en 2017	Cibles pour 2023	Technologie PEM	Technologie alcaline	Technologie haute température à membrane céramique
Indicateur-1 Consommation électrique (kWh/Nm ³)	5,1 - 5,4	4,5	4,4-5	4,2-5	3
Indicateur-2 Coût d'investissement (CAPEX) + les auxiliaires (€/kW _{el})	3 400	700	1 400 -2 100	800 - 1 500	< 2 000
Indicateur-3 Dégradation (μv/h) (%/an)	5,4 - 10,7 2 - 4	< 2,3 < 1	0,5 - 2,5	0,25 - 1,5	3 - 50
Indicateur-4 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 %
Indicateur-5 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[®] 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

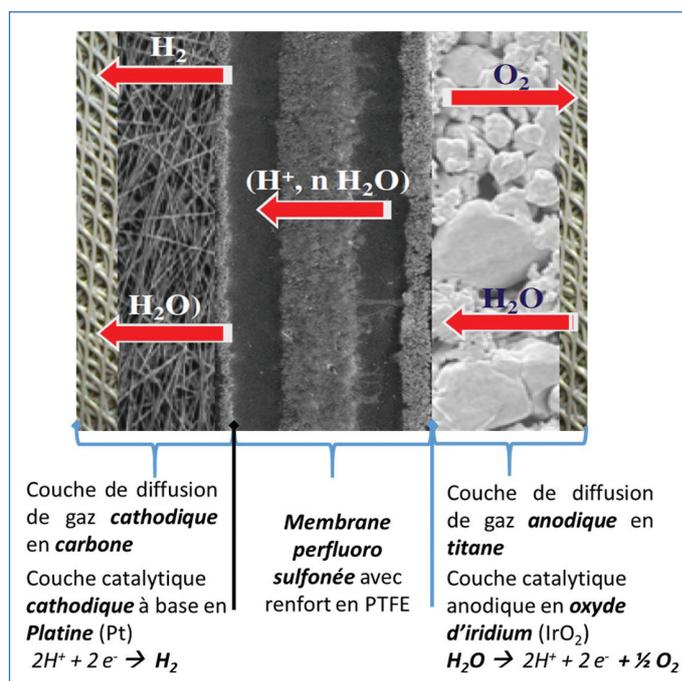


Figure 1 - Schéma d'une cellule d'électrolyse de l'eau à membrane échangeuse de protons (PEM).

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 H₂ dans O₂ en sortie anodique est

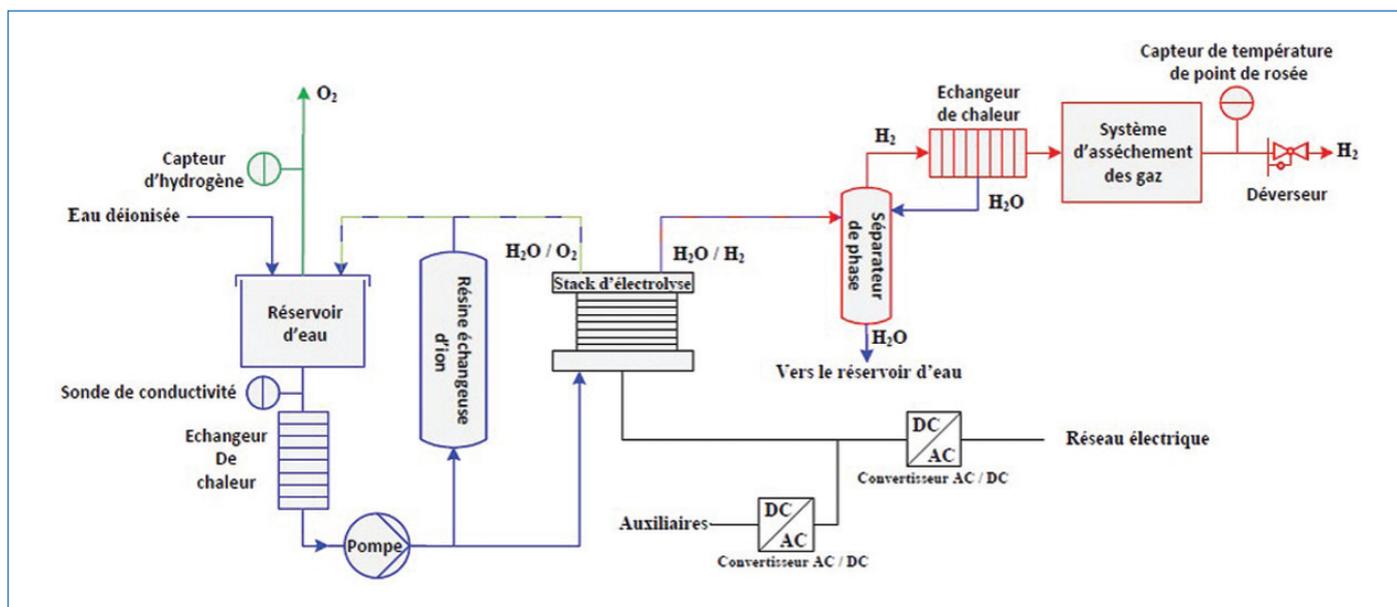


Figure 2 - Schéma simplifié d'un électrolyseur à membrane échangeuse de protons (PEM).

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/cm² [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/cm². 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 (H₂, O₂) 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 Nm³ 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/cm² à 1,7 V, là où les systèmes commerciaux fonctionnent actuellement aux alentours de 2 A/cm² 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 CO₂ 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

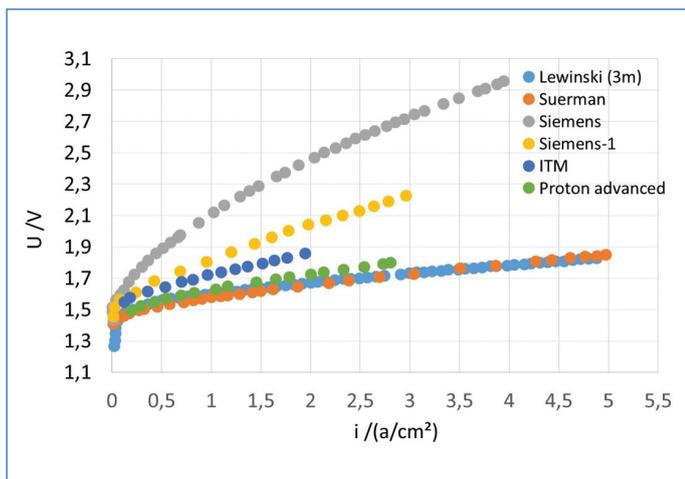


Figure 3 - Courbes de polarisation obtenues sur des cellules d'électrolyse à membrane échangeuse de protons [1].

	Taille Nm ³ /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 ₂ à partir de UF ₆	50	250
Industrie électronique (H ₂ comme gaz vecteur de gaz réactif)	100- 400	500 - 2 000
Métallurgie (frittage en atmosphère réductrice)	200 - 750	1 000 - 3 750
Hypothèse, consommation électrique d'un électrolyseur MEP à 5 kWh/Nm		

Tableau II - Les applications actuelles des électrolyseurs PEM.

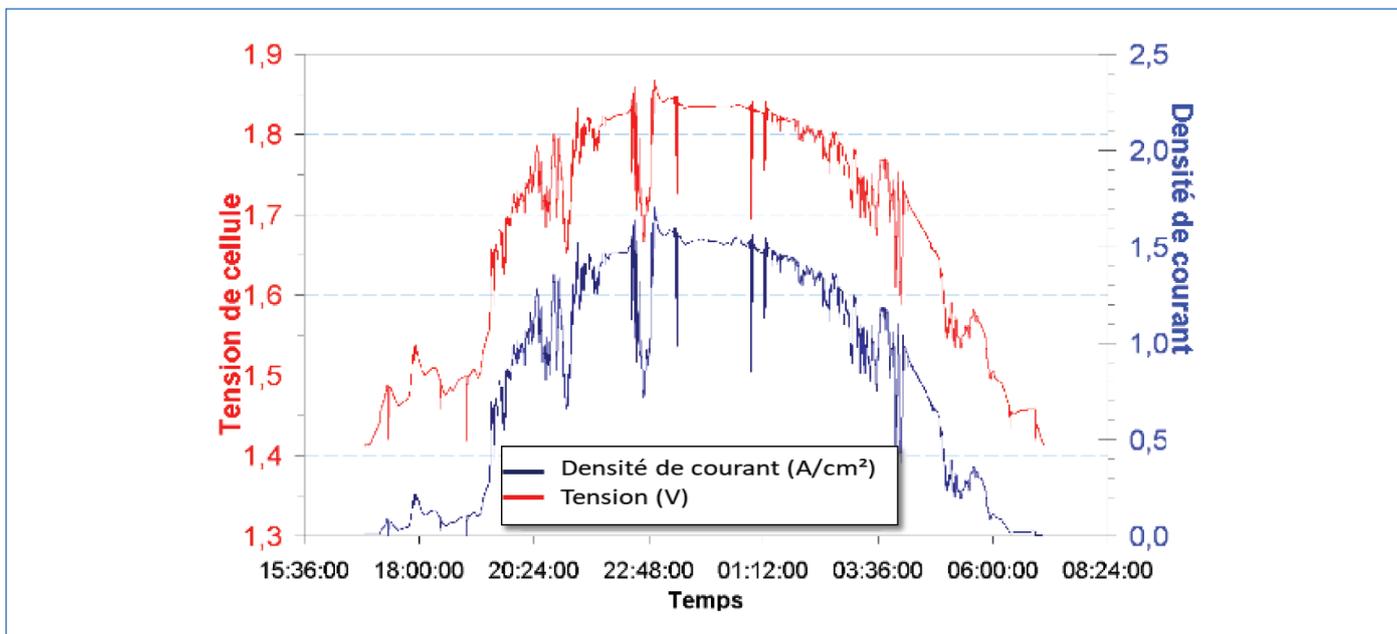


Figure 4 - Réponse en tension d'une cellule d'électrolyse à des sollicitations en courant simulant une cycle de production de panneau photovoltaïque.

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 (CH_4). Dans ce cas, le générateur d'hydrogène est une composante d'une installation plus vaste intégrant la récupération du 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)

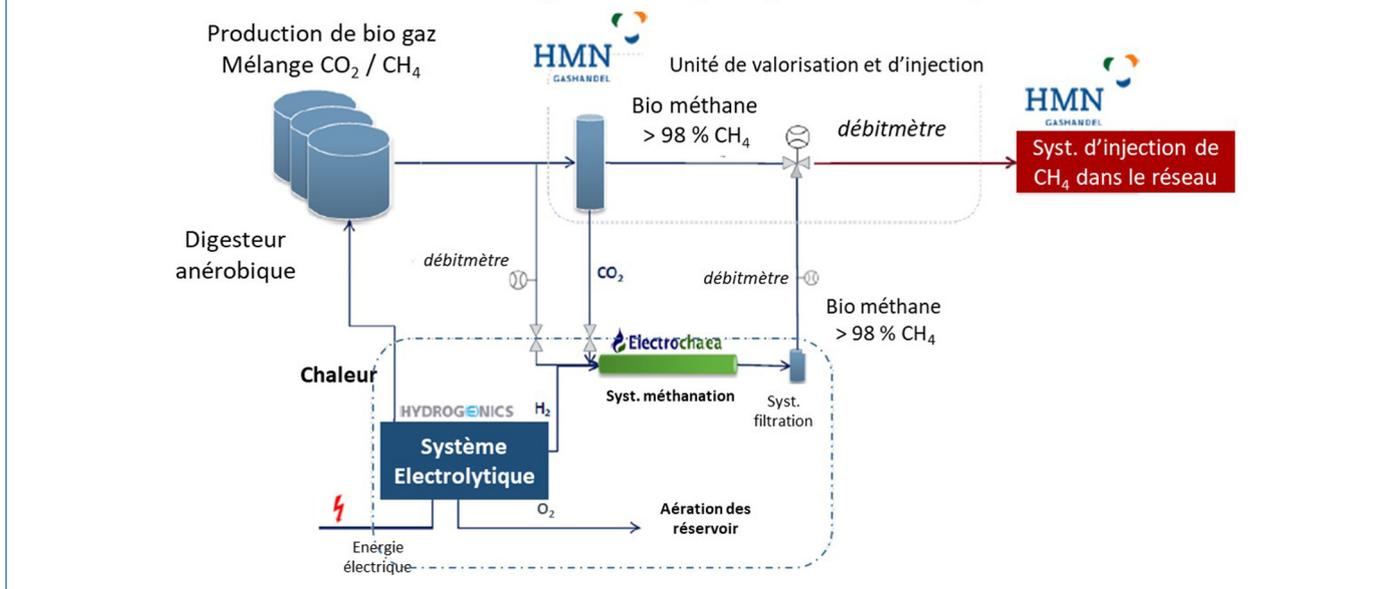


Figure 6 - Installation « power to gaz » du projet BioCat [11].



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). 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 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 (TaO₂ ou TaC), de titane (TiO₂), 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

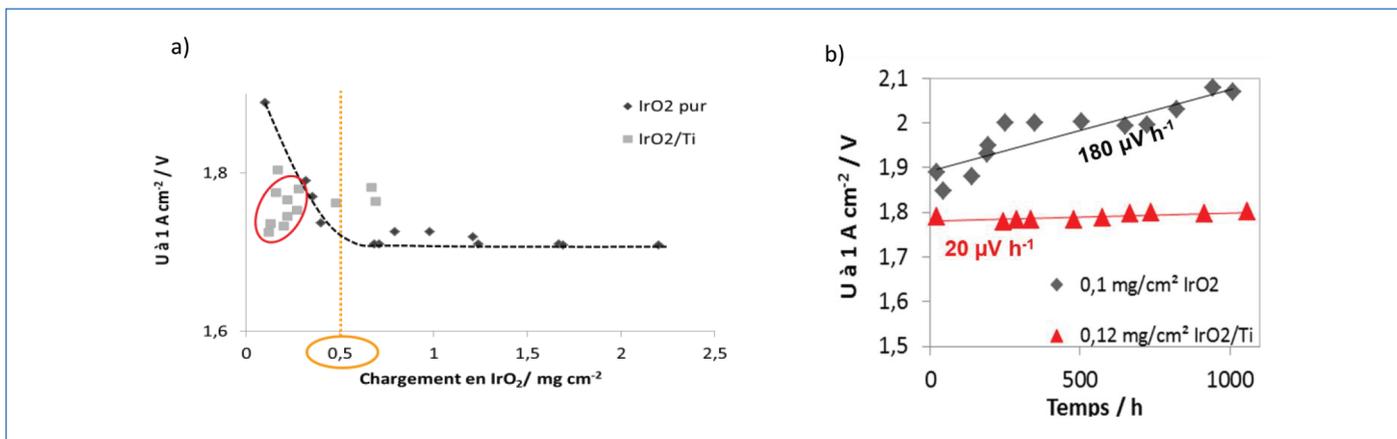


Figure 8 - Stratégie de réduction du chargement en catalyseur anodique : a) évolution de la performance à 1 A/cm^2 en fonction de la charge catalytique ; b) évaluation sur 1000 h à 1 A/cm^2 de la stratégie du mélange $\text{IrO}_2/\text{titane}$.

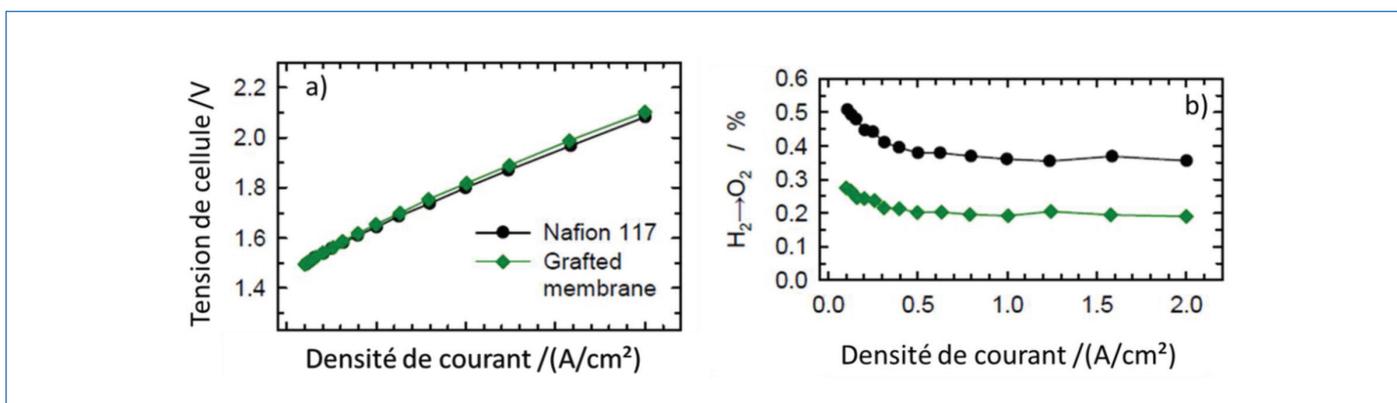


Figure 9 - Performances des membranes hydrocarbonées greffées [18] : a) comparaison des courbes de polarisation obtenues avec des membranes PFSA (Nafion™ 117) et avec des membranes ETFE greffées ; b) évolution du taux d'hydrogène dans l'oxygène le long des courbes de polarisation pour les deux types 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 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 IrO_2 de 1 mg/cm^2 à moins de $0,2 \text{ mg/cm}^2$ sans augmenter la tension de cellule à 1 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 €/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 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 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 Lettenmeier *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 mV à 5 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/cm² et 90 °C quand la performance de référence dans les mêmes conditions est de 2,5 V à 3 A/cm² [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

[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 electrolysis, 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

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

[12] Race for Water, Une fondation pour préserver l'eau, 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

[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 hexachloroactinates 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 electrolysis, *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

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



Toute l'actualité de la
Société Chimique de France

et bien plus...

societechimiquedefrance.fr