

## QUESTIONS DE SCIENCE

# Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau sur membrane acide

*PIERRE MILLET*

*Ingénieur de l'École nationale supérieure  
d'électrochimie et d'électrometallurgie  
de Grenoble*

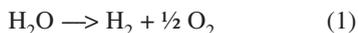
**P**our beaucoup d'entre nous, l'électrolyse de l'eau est une expérience découverte au lycée : le passage du courant électrique dans l'eau liquide acidulée provoque sa décomposition en deux gaz, l'hydrogène moléculaire (noté  $H_2$ ) et l'oxygène moléculaire (noté  $O_2$ ), dans le rapport volumique 2 pour 1. Cette expérience, simple, possède une valeur historique : c'est la première d'une longue série, réalisée dès le début du XIX<sup>e</sup> siècle, qui permit de découvrir cette branche de la science que l'on nomme l'électrochimie préparative, c'est-à-dire l'art de faire de la chimie avec de l'électricité. Elle semble également destinée à jouer un rôle majeur au cours des prochaines décennies : l'hydrogène est en effet considéré comme le vecteur énergétique de l'avenir. L'électrolyse de l'eau va permettre le stockage des énergies renouvelables, ce qui laisse entrevoir la possibilité de diminuer notre consommation de pétrole, de charbon et de gaz naturel, ainsi que les diverses pollutions qui les accompagnent. Comme le disait déjà Cyrus Smith dans l'île mystérieuse (Jules Verne, 1875) : « Oui mes amis, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène... fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisable et d'une intensité que la houille ne saurait avoir » et «... l'eau décomposée

*en ses éléments constitutifs... sans doute par l'électricité... ». Quelques mois après l'opération « Après le pétrole, l'hydrogène ? » qui s'est déroulée dans le cadre de Un chercheur, une manip au Palais de la découverte au printemps 2006, l'objectif de cet article est de proposer un rapide tour d'horizon de l'électrolyse de l'eau en milieu acide, procédé qui a récemment fêté son bicentenaire.*

## L'électrolyse de l'eau

### Historique

C'est à William Nicholson, chimiste britannique du XVIII<sup>e</sup> siècle (1753-1815), qu'est attribuée la paternité de l'électrolyse de l'eau, au tout début du XIX<sup>e</sup> siècle. Après avoir lu les travaux de Volta sur les batteries électriques, il en construisit une lui-même et découvrit qu'en immergeant les extrémités des conducteurs électriques dans l'eau, cette dernière était décomposée en hydrogène (H<sub>2</sub>) et oxygène (O<sub>2</sub>) moléculaires. Avec cette découverte, Nicholson devint le premier homme dont l'histoire a conservé le nom, qui réussit à effectuer une réaction chimique à l'aide de l'électricité :



Cette découverte fut aussi l'acte de naissance de l'électrochimie préparative.

### Principe

L'eau ne se décompose pas spontanément en hydrogène et en oxygène<sup>(1)</sup>. Il faut lui fournir de l'énergie pour cela. L'électrolyse de l'eau est donc une réaction électro-chimique

« forcée », qui se fait dans un appareil particulier appelé *électrolyseur*. Dans un tel appareil, on injecte un courant électrique (à l'aide d'un générateur électrique) et de l'eau liquide, et l'on récupère en sortie de l'hydrogène et de l'oxygène gazeux. On fait donc de la chimie, c'est-à-dire que l'on transforme un composé chimique (l'eau) en d'autres composés chimiques (H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>), avec de l'électricité.

En pratique, un *électrolyseur* comporte un ensemble de *cellules d'électrolyse* accolées. Une cellule d'électrolyse (fig. 1) est constituée par l'immersion de deux plaques métalliques appelées électrodes dans une *solution électrolytique* (souvent de l'eau dans laquelle un composé chimique soluble et conducteur du courant a été rajouté car l'eau pure ne conduit pas l'électricité). Dans le cas de l'électrolyse de l'eau en milieu acide, cet *électrolyte* peut être une solution d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou d'un autre acide. Une telle cellule contient donc deux interfaces métal-liquide en vis-à-vis. Les deux électrodes sont reliées à un générateur électrique, ce qui permet d'augmenter progressivement leur différence de potentiel. Lorsque cette dernière dépasse une certaine valeur (environ 1,5 V à 25 °C dans le cas de l'électrolyse de l'eau), on observe le passage d'un courant dans le circuit et les deux électrodes se couvrent de bulles gazeuses. L'analyse chimique révèle que de l'oxygène moléculaire (O<sub>2</sub>) se forme sur l'électrode reliée au pôle « plus » du générateur (cette électrode est appelée anode) et que de l'hydrogène moléculaire (H<sub>2</sub>) se forme sur celle qui est reliée au pôle « moins » (cette électrode est appelée cathode). Un séparateur (S), perméable au passage du courant, est introduit dans la cellule

(1) En revanche, la réaction inverse se fait spontanément. Elle conduit à la formation de l'eau et libère de l'énergie. Quand cette réaction s'effectue dans un appareil appelé pile à combustible, on récupère cette énergie sous forme de courant électrique. Une pile à combustible est un générateur électrique.

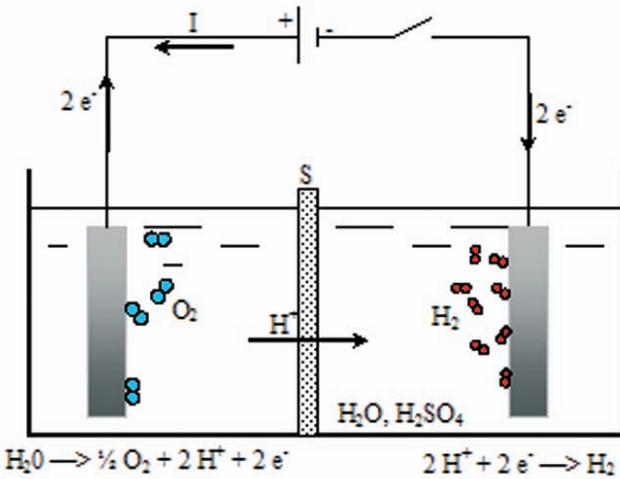


Figure 1  
Schéma de principe  
d'une cellule  
d'électrolyse de  
l'eau.

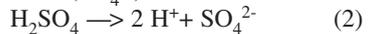
entre anode et cathode pour éviter la recombinaison spontanée des produits de la réaction que sont  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ .

**Mécanisme réactionnel détaillé**

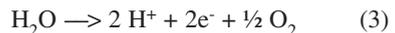
Comment fonctionne une cellule d'électrolyse ? Regardons de plus près le mécanisme conduisant à la formation d'hydrogène et d'oxygène sur chacune des deux électrodes de la figure 1, et tout d'abord, précisons ce qu'est le courant électrique. Il s'agit d'un mouvement ordonné de charges électriques dans un milieu conducteur. Dans les métaux, le transport des charges électriques est assuré par les électrons. Dans les solutions électrolytiques, ce transport est assuré par les ions (un ion est un atome ou une molécule possédant une charge électrique). Les électrons ne peuvent pas exister seuls en solution et les ions ne peuvent pas pénétrer dans les métaux. En revanche, lorsqu'un ion arrive près d'une interface entre un métal et une solution électrolytique, il peut recevoir ou céder un ou des électrons. Ce faisant, il change de nature chimique. Par conséquent, lorsqu'un courant électrique traverse une interface métal-électrolyte, le transfert de charge électrique qui s'y produit s'accompagne d'une transformation chimique localisée : l'électrochimie est avant tout une science des interfaces.

Dans le cas de l'électrolyse de l'eau acide,

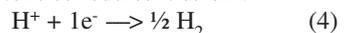
l'électrolyte utilisé est l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Mélangé à l'eau, il s'y dissout et s'y dissocie en libérant deux protons ( $\text{H}^+$ ) pour un anion sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) selon :



Dans l'eau, les protons sont hydratés et forment des cations hydroniums ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Dans une solution d'acide sulfurique, ce sont les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  qui conduisent l'électricité : ces espèces chargées se déplacent sous l'action du champ électrique créé par le générateur électrique externe. Que se passe-t-il lorsque l'on ferme l'interrupteur de la figure 1 ? Le courant circule dans le circuit. Dans la partie métallique (les fils reliés au générateur et les électrodes), il se produit un flux d'électrons. Entre les deux électrodes, en solution, il se produit un flux d'ions hydronium. Et aux deux interfaces métal-liquide, il se produit deux réactions chimiques différentes. Sur la première interface (anode-électrolyte), les molécules d'eau présentes dans la solution électrolytique se décomposent selon :



Sur la seconde interface (cathode-électrolyte), les protons se réduisent selon :



La réaction globale dans l'électrolyseur est donc la somme des deux demi-réactions (3) et (4), c'est-à-dire la réaction (1). La demi-réaction (4) se produit deux fois pendant que la demi-

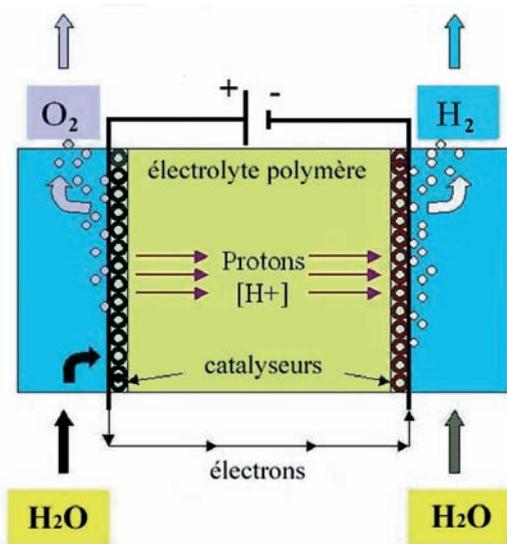


Figure 2  
Schéma de principe  
de l'électrolyse de  
l'eau à membrane  
acide.

réaction (3) se produit une fois pour équilibrer le nombre d'électrons échangés.

Il convient de remarquer que l'acide sulfurique participe au processus de décomposition de l'eau (il permet le passage de l'électricité dans la solution) mais qu'il n'est pas consommé. Les ions  $H^+$  formés en excès à l'anode migrent vers la cathode à travers le séparateur  $S$  où ils sont réduits en hydrogène  $H_2$ . Au bilan, seule l'eau est consommée durant d'électrolyse.

### L'électrolyse sur membrane acide

En matière d'électrolyse de l'eau, deux procédés principaux peuvent être utilisés : le procédé alcalin (l'électrolyte est de la potasse  $KOH$ ) et le procédé acide (l'électrolyte est de l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ ).

Jusqu'à récemment, seul le procédé alcalin s'est développé sur le plan industriel, bien que le procédé en milieu acide permette un rendement plus élevé. La raison vient de ce que la gestion d'électrolytes acides concentrés pose des problèmes de corrosion quasi insurmontables, les solutions techniques étant très onéreuses. Ainsi, l'utilisation de métaux nobles de la famille du platine comme matériau d'électrode permet un fonctionnement en milieu

acide mais ne règle pas le problème de la corrosion de la cuve d'électrolyse, des pompes et autres éléments où circulent les fluides. L'électrolyse acide n'est viable que lorsque l'électrolyte peut être confiné. L'idée d'utiliser un électrolyte solide de type polymère à la place d'une solution électrolytique liquide est apparue au début des années 1950, à l'aube du programme spatial américain, pour la fabrication de générateurs électrochimiques de type pile à combustible  $H_2/O_2$ . Cette approche réglait le problème du confinement de l'électrolyte acide (pour des questions de corrosion et de gestion des fluides en état d'apesanteur) tout en permettant de développer des systèmes plus compacts et plus performants. L'idée a été reprise plus tard, dans les années 1970, pour réaliser l'électrolyse de l'eau, lorsque des matériaux polymères suffisamment résistants à l'oxygène et aux potentiels élevés des anodes ont été découverts. L'électrolyse de l'eau sur membrane acide était née.

Il s'agit d'un concept intéressant selon lequel le matériau membranaire sert à la fois d'électrolyte « solide » acide et de séparateur pour éviter la recombinaison chimique de  $H_2$  et  $O_2$  (fig. 2). L'hydrogène et l'oxygène moléculaires issus de la réaction sont évacués en dehors de

*Figure 3*  
 Photographie  
 d'un électrolyseur  
 de l'eau  
 à membrane acide.  
 © CEA.



l'espace interpolaire. Ainsi, ces gaz (sous forme de bulles) n'introduisent plus de résistance électrique, ce qui permet de fonctionner à très haute densité de courant ( $> 1 \text{ A.cm}^{-2}$ ) avec d'excellents rendements énergétiques ( $> 80 \%$ ). La membrane peut être très mince (0,1 à 0,2 millimètres d'épaisseur), ce qui diminue les pertes électriques par effet Joule.

Dans une telle cellule, deux électrodes métalliques microporeuses (platinoïdes) sont déposées à la surface du matériau polymère. Aucun électrolyte liquide n'est utilisé. Seule de l'eau déminéralisée circule au contact de l'anode pour alimenter la réaction. Les ions  $\text{H}^+$  restent confinés dans le polymère.

Lorsqu'une différence de potentiel électrique suffisante est appliquée entre les deux électrodes, l'électrolyse de l'eau se produit selon les mêmes demi-réactions (3) et (4) que celles en milieu liquide. Hormis le coût qui reste élevé, le seul inconvénient de ce procédé est qu'il nécessite de l'eau très pure. Lorsqu'elle est insuffisamment purifiée, les composés ioniques qu'elle contient pénètrent dans la membrane et viennent se déposer sur les électrodes, ce qui progressivement détériore les performances de la cellule.

## Description des cellules d'électrolyse à membrane acide

### La cellule d'électrolyse élémentaire

Pratiquement, comment construit-on un électrolyseur ? Quels matériaux utiliser ? Quelles doivent être la forme et la taille des électrodes, à quelle distance doivent-elles être l'une de l'autre ? Combien d'électrodes doit-on mettre dans un électrolyseur pour assurer une production donnée ? Toutes ces questions sont du ressort de l'ingénieur électrochimiste dont la tâche consiste à concevoir, dans la mesure du possible, des appareils simples, performants, fiables, et peu onéreux. La figure 3 montre par exemple la manière dont est constituée une cellule d'électrolyse à membrane acide dans un appareil industriel.

On note la présence de trois composants différents :

- un assemblage membrane-électrodes appelé AME et noté (a) : c'est là que se font les réactions électrochimiques ;
- de part et d'autre de l'AME, un distributeur de courant poreux (b) ;
- ensuite, toujours de part et d'autre, des

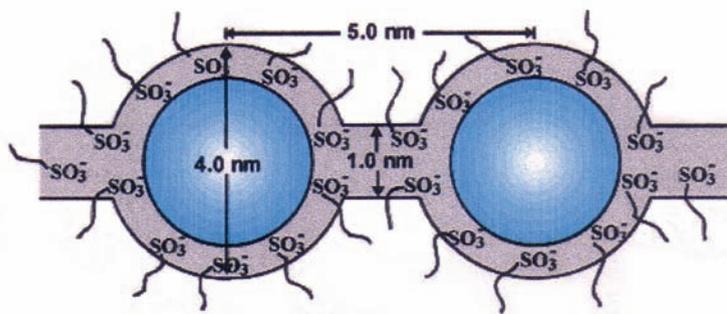


Figure 4  
Schéma  
représentant  
la microstructure  
interne des  
membranes  
perfluorosulfonées  
Nafion®.

plaques séparatrices cannelées notées (c) pour la circulation de l'eau et la collecte des gaz.

Un électrolyseur est constitué par l'empilement de plusieurs de ces cellules (jusqu'à une centaine).

### L'électrolyte polymère solide utilisé dans l'AME

Le matériau polymère utilisé comme électrolyte solide est un copolymère de tétrafluoréthylène et de perfluorovinyléther. Il a été mis au point dans les années 1960 et commercialisé par une société américaine sous le nom commercial de Nafion®. La chaîne principale est constituée d'un squelette fluoro-carboné chimiquement très stable. À intervalles réguliers, des chaînons latéraux courts, se terminant par des groupements sulfonates, confèrent au matériau ses propriétés ioniques. Sa microstructure présente une organisation particulière dite en « micelles inverses » : les chaînons ter-

minaux ont tendance à s'agglomérer entre eux pour former de petites cavités appelées clusters, reliées entre elles par des canaux (fig. 4).

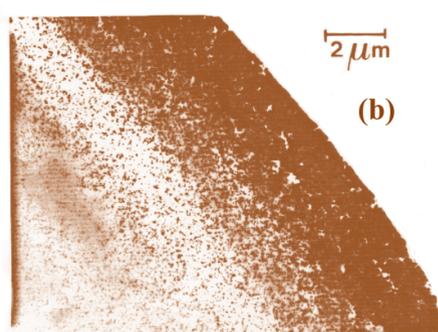
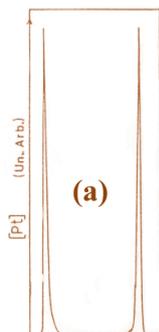
Le Nafion® possède des propriétés remarquables pour les applications en électrolyse de l'eau : une conductivité ionique élevée, voisine d'une solution concentrée en  $H_2SO_4$  ; une grande stabilité électrochimique ; une bonne tenue mécanique. Les limitations actuelles, hormis un coût qui reste élevé, concernent le domaine de température de fonctionnement (au-delà de 120 °C, les membranes perdent rapidement toute tenue mécanique), et les applications haute pression : l'oxygène et l'hydrogène qui diffusent à travers la membrane viennent polluer chacun des gaz produit.

### Les électrocatalyseurs

L'électrolyte solide utilisé étant un acide fort, les catalyseurs utilisés pour la décomposition de l'eau doivent être chimiquement

Figure 5

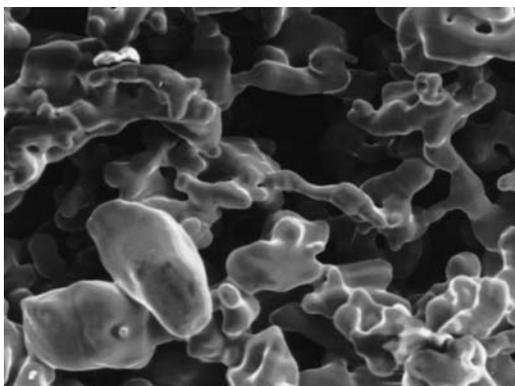
(a) Profil de concentration en platine le long de l'épaisseur de la membrane dans un AME.  
(b) Cliché obtenu en microscopie à transmission montrant la microstructure de l'interface.



stables à son contact. Les éléments de base de la plupart des compositions catalytiques utilisées en électrolyse de l'eau à membrane acide sont les éléments de la famille du platine. Cela est dû d'une part à leur grand pouvoir électrocatalytique vis-à-vis des réactions mises en jeu, et d'autre part à leur grande stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte acide fort qu'est le Nafion®. La figure 5 montre la microstructure d'un AME à base de platine et de Nafion®117. L'électrode proprement dite est constituée d'un dépôt externe poreux de quelques millimètres d'épaisseur et de particules à l'intérieur de la membrane.

### Les distributeurs de courant

Les distributeurs de courant doivent être essentiellement poreux, bons conducteurs électroniques, stables chimiquement, et posséder une tenue mécanique suffisante pour pouvoir répartir de façon homogène les forces de serrage dans l'empilement de cellules. Un matériau bien adapté pour cet usage est le titane fritté sous forme de plaques de quelques millimètres d'épaisseur : il se rend passif rapidement et reste chimiquement stable au contact de l'eau fortement déionisée. Les gaz s'évacuent au travers des pores (fig. 6).



*Figure 6*  
Cliché en microscopie électronique à balayage d'un distributeur de courant en titane. D. R.



*Figure 7*  
Électrolyseur de l'eau GenHy®100. © CETH.

## Les électrolyseurs modernes et leurs domaines d'application

### Production de gaz purs pour les besoins de laboratoire

Dans le domaine des faibles débits de production (jusqu'à quelques centaines de litres d'hydrogène par heure), les applications de l'hydrogène électrolytique sont très variées.

Elles concernent par exemple la production de gaz purs pour les besoins des laboratoires (chimie de synthèse, chromatographie, etc.) et pour la bijouterie (alimentation des chalumeaux). La figure 7 montre un appareil automatisé produisant au maximum 100 L/heure d'hydrogène à 99,95 % de pureté, fonctionnant à 80 °C, sous une pression comprise entre 1 et 3 bar, avec une densité de courant de l'ordre de 500 mA.cm<sup>2</sup>.

Image non disponible.  
Se reporter à la version papier  
du n° 343 de la revue *Découverte*

*Figure 8*

*Station hydrogène comprenant une station hydrogène automatisée GenHy®2 500 (à droite), une bouteille de stockage (à gauche) et une pile à combustible (en arrière-plan). © CETH.*

### Production d'hydrogène pour le stockage des énergies renouvelables

Dans le domaine des débits intermédiaires, des systèmes allant jusqu'à 10 Nm<sup>3</sup>/heure d'hydrogène sont commercialisés, par exemple pour le stockage des énergies renouvelables. Grâce à un caisson de pressurisation, ils peuvent fonctionner jusqu'à 30 bar. Ils peuvent être connectés à des systèmes photovoltaïque ou éolien moyennant une gestion électrique adéquate. L'hydrogène produit peut être stocké (sous pression ou sous forme d'hydrures chimiques) ou transporté (réseau de canalisations) selon les sites et les applications souhaitées. La figure 8 montre une station hydrogène automatisée avec un électrolyseur permettant la production de 2,5 m<sup>3</sup>/heure d'hydrogène (à droite de la photographie), couplé à un réservoir à hydrure (la

bouteille à gauche) et à une pile à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (à l'arrière-plan). L'ensemble constitue une station électrique autonome qui peut être également utilisée comme station d'hydrogène pour les applications mobiles.

### Centrales à oxygène pour les applications anaérobies

L'hydrogène n'est pas le seul des deux gaz à pouvoir être valorisé. Les premières applications des électrolyseurs à membrane acide testées en France dans les années 1980 étaient destinées à la production d'oxygène haute pression pour des applications sous-marines. Dans ce cas, c'est l'oxygène qui est le produit valorisé pour permettre à l'équipage de respirer. Des prototypes ont également été développés et testés pour des applications spatiales (systèmes réversibles pour la gestion énergétique).

### Domaine des forts débits

Il existe de nombreux autres domaines d'applications pour l'hydrogène électrolytique, par exemple dans l'industrie alimentaire, dans l'industrie des semi-conducteurs ou pour le refroidissement des paliers de turbine dans les centrales nucléaires. Pour les capacités de production comprises entre 10 et 100 m<sup>3</sup>/heure, c'est surtout le procédé alcalin d'électrolyse, plus ancien et plus mûr technologiquement, qui est utilisé. En France, des unités de plusieurs mégawatts de puissance ont été développées depuis la fin des années 1970 pour différentes applications. Au-delà de 100 Nm<sup>3</sup>/heure, l'hydrogène électrolytique cesse d'être compétitif par rapport à d'autres procédés tels que le vaporéformage du gaz naturel.

### Conclusion

L'électrochimie est la science qui permet de réaliser des transformations chimiques à l'aide de l'électricité. Il s'agit d'une discipline d'une grande importance industrielle, qui permet de synthétiser de nombreux produits chimiques tels que le chlore et la soude, le fluor, les hypochlorites, les chlorates et perchlorates. Elle permet aussi la synthèse de nombreux composés organiques et de nombreux métaux (aluminium, métaux alcalins) ainsi que leur traitement. L'électrochimie s'intéresse également aux processus inverses, c'est-à-dire la production d'électricité à partir de réactions chimiques : c'est le domaine des générateurs électrochimiques que sont les piles (dont les piles à combustible) et les batteries d'accumulateurs.

L'électrolyse de l'eau est plus spécifiquement considérée dans cet article, et notamment la technique sur membrane acide qui, dans le contexte énergétique actuel, apparaît très prometteuse pour la production d'hydrogène et la valorisation des énergies renouvelables.

P. M.

Image non disponible.  
Se reporter à la version papier du n° 343 de la revue *Découverte*

Image non disponible.  
Se reporter à la version papier du n° 343 de la revue *Découverte*

*Figure 9*  
Centrale à oxygène par électrolyse sur membrane acide, côté oxygène en haut, côté hydrogène en bas. © CEA.



Ingénieur de l'École nationale supérieure d'électrochimie et d'électrometallurgie de Grenoble, **Pierre Millet** est docteur de l'Institut national polytechnique de Grenoble et maître de conférence à l'université Paris-Sud.