

# MODÉLISATION de PILES à COMBUSTIBLES par SPECTROSCOPIE d'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE

J.-P. DIARD, N. GLANDUT, P. LANDAUD, B. Le GORREC

École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de Grenoble,  
Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces,  
UMR 5631 CNRS-INPG-UJF, Domaine Universitaire, BP 75,  
38402 Saint Martin d'Hères, France. erase@lepmi.inpg.fr

## Abstract

On rappelle le principe de mesure de l'impédance d'une pile à combustible en fonctionnement sur une charge. On présente des résultats obtenus par cette méthode sur une pile directe au méthanol (DMFC). On introduit une méthode de mesure de l'impédance de l'anode et de la cathode d'un générateur, pile, accumulateur, PAC, supercapacités, fonctionnant sur une charge. On présente un modèle de comportement de la DMFC.

**Mots clés :** Spectroscopie d'impédance électrochimique, Pile à combustible, anode, cathode.

## 1 Introduction

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est largement utilisée pour l'étude des générateurs électrochimiques, piles, accumulateurs ou piles à combustibles (PAC) [1]. Les études ont été effectuées sur des demi-éléments, des générateurs en circuit ouvert ou dans des conditions de commande potentiodynamique ou intensiodynamique. On peut citer, les exemples suivants d'étude par SIE de PAC: l'étude de la cathode d'une PEMFC [2], l'étude en circuit ouvert de l'impédance d'une SOFC [3] ou d'une demi-SOFC [4], les études potentiodynamiques et intensiodynamiques de l'impédance d'une PAC au méthanol [5, 6], l'étude de matériaux pour cathode de MCFC [7]. Nous avons montré qu'il était possible d'étudier par SIE les générateurs électrochimiques au cours de leur décharge, en utilisant un banc de mesure d'impédance classique [8], sans utiliser de régulation supplémentaire. La méthode consiste à mesurer l'impédance du générateur en cours de décharge en

modulant sinusoïdalement le courant qui traverse le générateur débitant sur une charge. L'évolution de la résistance interne d'un accumulateur Ni/Cd en cours de décharge a ainsi été mise en évidence [9]. Nous avons montré, sur une PAC à membrane polymère, que cette méthode pouvait être utilisée lorsque la PAC fonctionne sur une charge constituée d'une résistance [10].

On présente des résultats originaux obtenus sur une pile directe au méthanol (DMFC) ainsi qu'une méthode de mesure permettant de mesurer l'impédance de l'anode et de la cathode de la PAC au cours de son fonctionnement sur une charge. On aborde les problèmes de modélisation de l'impédance de la PAC, ainsi que celui de l'utilisation de cette modélisation.

## 2 Mesures

### 2.1 Principe

**Impédance totale** Le principe de mesure de l'impédance d'un générateur fonctionnant sur une charge est rappelé sur la Fig. 1. Le générateur fournit lui même le courant de fonctionnement  $I$ , ce qui évite le recours à un dispositif de régulation externe, galvanostat ou charge électronique et permet de s'affranchir d'éventuelles limites de puissance.

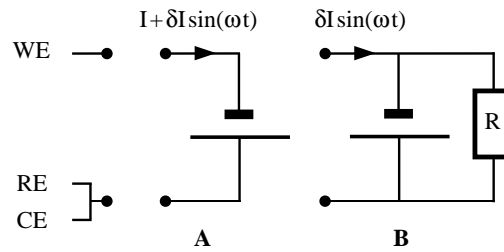


Figure 1: Montages utilisés pour l'étude par SIE d'une PAC en fonctionnement. A: utilisation d'une régulation externe, B: PAC débitant sur une charge.

L'impédance du générateur  $Z_G(\omega)$  est donnée par:

$$Z_G(\omega) = Z_A(\omega) + Z_C(\omega) \quad (1)$$

où  $Z_A$  et  $Z_C$  sont les impédances de l'anode et la cathode,  $\omega$  est la pulsation ( $\omega = 2\pi f$ ) et  $f$  la fréquence (Hz). En utilisant les connexions présentées dans la Fig. 1 A, l'impédance du générateur en parallèle avec la charge,  $Z_m$ , est mesurée selon [8, 9, 10]:

$$\frac{1}{Z_m(\omega)} = \frac{1}{Z_1(\omega)} + \frac{1}{Z_G(\omega)} \Rightarrow Z_G(\omega) = \frac{Z_1(\omega) Z_m(\omega)}{Z_1(\omega) - Z_m(\omega)} \quad (2)$$

où  $Z_1$  est l'impédance de la charge. Les impédances  $Z_1$  et  $Z_m$  doivent, cela va de soi, être mesurées aux mêmes fréquences.

**Impédance de l'anode et de la cathode** Mesurer l'impédance totale d'un générateur est parfois insuffisant. Dans le cas d'un stack constitué de plusieurs éléments il peut être utile de mesurer l'impédance de chaque élément et dans le cas d'un seul élément, on sait parfois introduire une électrode de référence dans un générateur [11]. La mesure de l'impédance d'un élément de stack ou de l'anode et la cathode d'un élément n'est pas possible directement pour un générateur en fonctionnement sur une charge utilisant le montage B de la Fig. 1.

En utilisant les connexions B et C de la Fig. 2 on peut mesurer les pseudo-impédances de l'anode et de la cathode:

$$H_A(\omega) = \frac{Z_A(\omega) \Delta I_1(\omega)}{\Delta I(\omega)}, H_C(\omega) = \frac{Z_C(\omega) \Delta I_1(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (3)$$

où  $\Delta I(\omega) = \Delta I_1(\omega) + \Delta I_2(\omega)$  (cf. Fig. 2).  $H_A(\omega)$  et  $H_C(\omega)$  ne sont pas les impédances de l'anode et de la cathode puisque le courant  $\Delta I(\omega)$  ne traverse pas ces deux éléments. Le rapport:

$$\frac{H_A(\omega)}{H_C(\omega)} = \frac{Z_A(\omega)}{Z_C(\omega)} \quad (4)$$

peut être calculé pour éliminer  $\Delta I_1(\omega)$ . À l'aide des Éqs. (2) et (4), la somme des impédances de l'anode et de la cathode  $Z_A(\omega) + Z_C(\omega)$  et leur rapport  $Z_A(\omega)/Z_C(\omega)$  sont déterminables. Dès lors,  $Z_A(\omega)$  and  $Z_C(\omega)$  sont facilement calculables.

## 2.2 Générateur fictif

**Impédance totale** La méthode de mesure a été testée sur le générateur fictif de la Fig. 2. Les résultats obtenus sur ce générateur fictif (Fig. 2) sont présentés sur la Fig. 3.

**Impédance de l'anode et la cathode** La Fig. 4 montre les impédances  $Z_A(\omega)$  et  $Z_C(\omega)$  déterminées par la méthode présentée précédemment. Les graphes des d'impédances correspondent bien aux circuits simulant l'anode et la cathode du générateur fictif.

## 2.3 Pile directe au méthanol

La méthode qui vient d'être présentée sur un générateur fictif a été appliquée à l'étude d'une DMFC. La DMFC est une pile H-TEC (Luebek, Allemagne [12]). Les électrodes ont une surface de 16 cm<sup>2</sup>. La cathode (électrode positive) opère à l'air. Une solution aqueuse 0.5 M en méthanol circule à l'anode (électrode négative), avec un débit de 1 L min<sup>-1</sup>.

**Courbe de polarisation** La Fig. 5 présente la courbe de polarisation  $U$  vs.  $I$ , tracée en faisant fonctionner la DMFC sur des résistances qui varient de  $R = 10$  k $\Omega$  à  $R = 4.6$   $\Omega$ . Le courant est calculé selon la loi d'Ohm ( $I = U/R$ ).

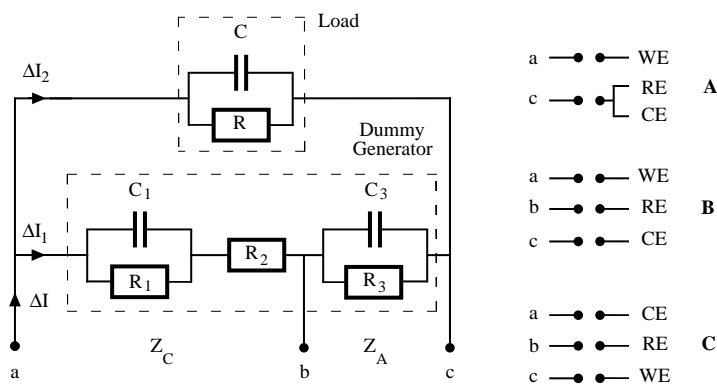


Figure 2: Circuit électrique simulant un générateur fonctionnant sur une charge et connexions utilisées pour la détermination (A) de l'impédance totale du générateur, (B) de l'impédance de la cathode et (C) de celle de l'anode.

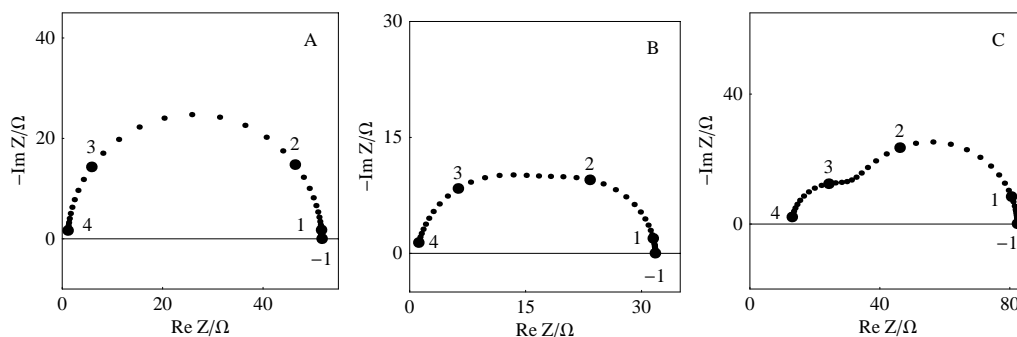


Figure 3: Graphes de Nyquist des électrochimistes tracés pour (A) la charge, (B) le générateur électrochimique fictif en parallèle avec la charge et (C) le graphe du générateur fictif tracé à partir des graphes A et B. Tous les graphes de Nyquist sont paramétrés en logarithme décimal de la fréquence.

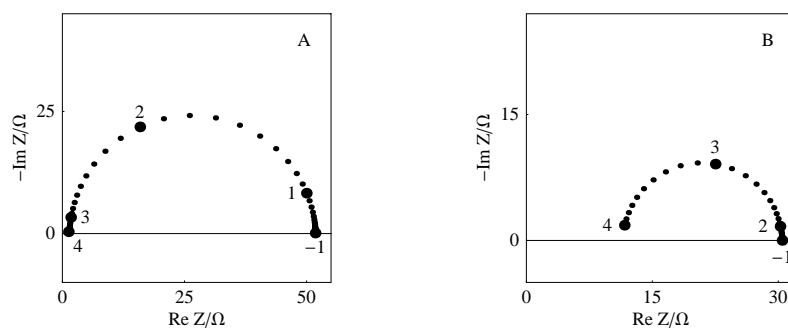


Figure 4: Graphes de Nyquist des électrochimistes de l'anode (A) et de la cathode (B) du générateur fictif.

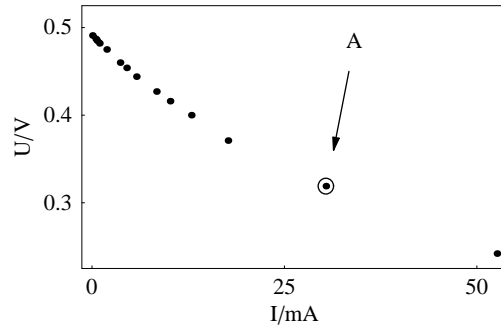


Figure 5: Courbe de polarisation de la DMFC. Point A, point d'étude de l'impédance.

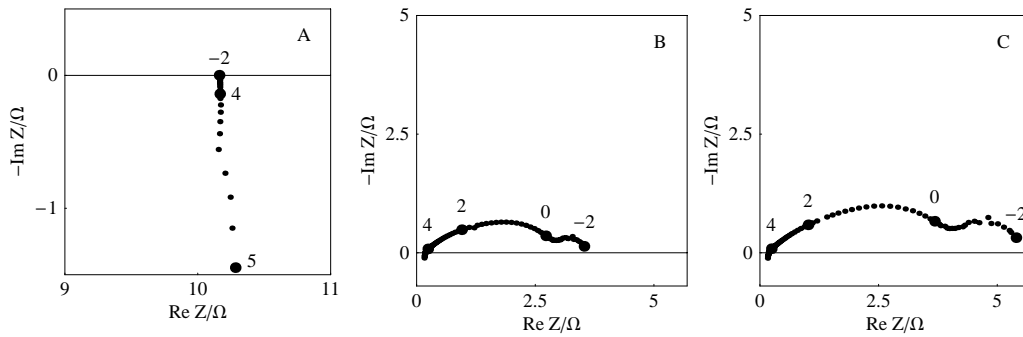


Figure 6: Graphes de Nyquist des électrochimistes tracés pour la DMFC fonctionnant sur une charge, au point A de sa courbe de polarisation: (A) impédance de la charge ( $R = 10.2 \Omega$ ), (B) impédance du circuit DMFC et charge en parallèle, (C) impédance de la DMFC calculée à partir des graphes A et B.

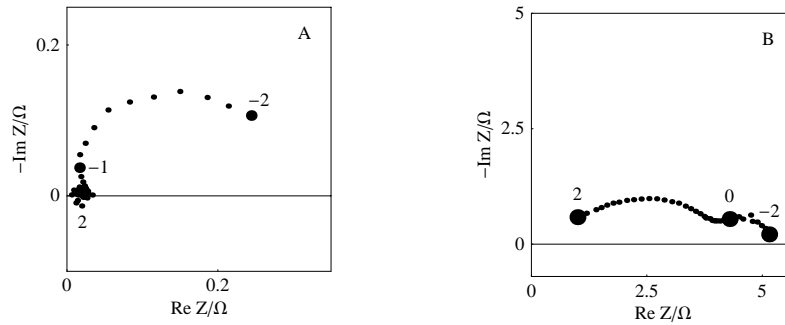


Figure 7: Graphes de Nyquist des électrochimistes tracés pour l'anode (A) et la cathode (B) de la DMFC fonctionnant sur une charge.

**Impédance de la DMFC** Les mesures d’impédances ont été effectuées au point A de la courbe de polarisation (Fig. 5), correspondant au maximum de puissance de la DMFC ( $I = 30 \text{ mA}$  and  $\Delta U = 0.320 \text{ V}$ ). Dans la Fig. 6 C, le graphe de Nyquist de l’impédance de la DMFC est présenté. Il a été obtenu à partir de du graphe de la charge et du circuit DMFC, charge en parallèle. Le graphe d’impédance est constitué de deux arcs bien découplés en fréquence. L’arc haute fréquence (10 kHz–1 Hz) pouvant correspondre à la coalescence de deux arcs mal découplés en fréquence.

**Impédances de l’anode et la cathode** En mesurant les pseudo-impédances de l’anode et de la cathode et connaissant la somme  $Z_A(\omega) + Z_C(\omega)$  et le rapport  $Z_A(\omega)/Z_C(\omega)$ ,  $Z_A(\omega)$  and  $Z_C(\omega)$  on peut déterminer l’impédance de l’anode et de la cathode. (Fig. 7). Seule les parties de graphe basse fréquence sont présentées ( $f < 100 \text{ Hz}$ ) car un arc parasite haute fréquence apparaît dans le second quadrant du plan complexe ( $\text{Re } Z < 0$  and  $-\text{Im } Z > 0$ ), dépendant de la position du fil de platine utilisé comme électrode de référence.

On constate que le module de l’impédance de l’anode est environ 20 fois plus faible que celui de la cathode, ce qui montre que les performances de la DMFC est principalement limitée par la réduction de l’oxygène, en accord avec des résultats antérieurs de Peppley *et al.* [13].

### 3 Modélisation

Connaître le graphe de l’impédance d’une PAC permet d’élaborer un modèle de connaissance de son comportement dynamique autour du point de mesure de ce diagramme. La modélisation cinétique des réactions électrochimiques se déroulant dans la PAC n’est pas simple, compte tenu de la complexité des réactions électrochimiques se déroulant aux électrodes de la PAC, et/ou de la limitation des cinétiques par le transport de matière dans des électrodes volumiques [14] et même avec des hypothèses draconiennes les modèles cinétiques restent compliqués [15, 16]. La forme du graphe C (Fig. 6) de l’impédance de la DMFC est néanmoins relativement simple. Et il est possible de proposer un modèle à de représentation à quatre paramètres sous la forme suivante:

$$Z(p) = \frac{K_1}{1 + \sqrt{\tau_1 p}} + \frac{K_2}{1 + \tau_2 p} \quad (5)$$

Une identification grossière mène pour les valeurs de paramètres  $K_1 = 4.2 \Omega$ ,  $\tau_1 = 10^{-2} \text{ s}$ ,  $K_2 = 0.8 \Omega$ ,  $\tau_2 = 10 \text{ s}$  à un graphe d’impédance théorique dont l’allure est très voisine du graphe expérimental (Fig. 8).

Cette modélisation de représentation peut être utilisée pour, par exemple, prédire l’évolution de la ddp aux bornes de la DMFC lors d’une variation de la valeur de la charge, si cette variation ne fait pas sortir la DMFC de son domaine de linéarité autour du point de mesure de son impédance. Une variation  $\Delta R$  de la charge, si celle ci est strictement résistive correspond en effet à une variation en échelon du

courant traversant la DMFC. On a:

$$Z(p) = \frac{\Delta U(p)}{\Delta I(p)} \Rightarrow \Delta U(p) = Z(p) \Delta I(p) = \delta I \frac{Z(p)}{p}$$

pour un échelon de courant d'amplitude  $\delta I$ . Soit:

$$\frac{\Delta U(t)}{\delta I} = \mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{K_1}{p(1 + \sqrt{\tau_1 p})} + \frac{K_2}{p(1 + \tau_2 p)} \right]$$

qui présente la solution analytique:

$$\frac{\Delta U(t)}{\delta I} = K_1 \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \operatorname{erfc}\sqrt{\frac{t}{\tau_1}} \right) + K_2 \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right)$$

L'allure prédite de la réponse transitoire de la ddp adimensionnelle  $\Delta U/(\delta I(K_1 + K_2))$  aux bornes de la DFMC est présentée sur la Fig. 8.

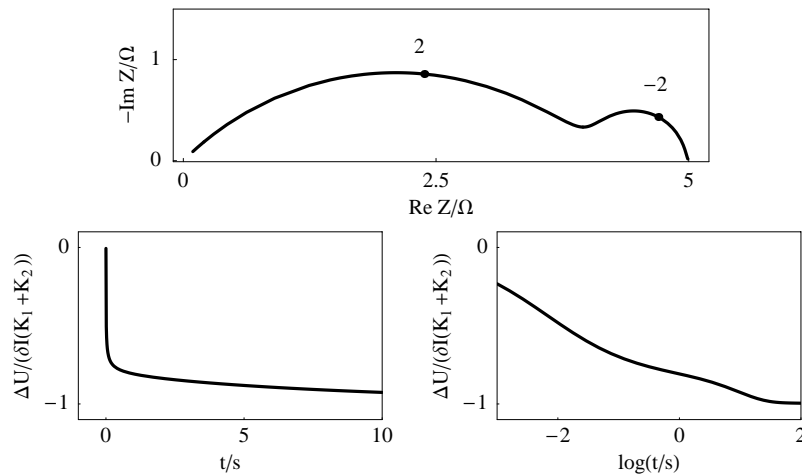


Figure 8: Graphes de Nyquist des électrochimiques de l'impédance (Éq. 5) pour  $K_1 = 4.2 \Omega$ ,  $\tau_1 = 10^{-2} \text{ s}$ ,  $K_2 = 0.8 \Omega$ ,  $\tau_2 = 10 \text{ s}$  et simulation de l'évolution de la ddp aux bornes de la DMFC.

## 4 Conclusion

Après avoir rappelé le principe de mesure de l'impédance d'une pile à combustible en fonctionnement sur une charge, on a introduit une méthode de mesure de l'impédance de l'anode et de la cathode d'un générateur fonctionnant sur une charge. Cette méthode a été appliquée à une pile à méthanol directe (DMFC) dont on a proposé un modèle de comportement.

## References

- [1] F. Huet, *J. Power Sources*, 70 (1998) 59.
- [2] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 587.
- [3] Y. Matsuzaki, I. Yasuda, *Solid State Ionics*, 126 (1999) 307.
- [4] M. Guillodo, P. Vernoux, J. Fouletier, *Solid State Ionics*, 127 (2000) 99.
- [5] J. T. Müller, P. M. Urban, *J. Power Sources*, 75 (1998) 139.
- [6] J. T. Mueller, P. M. Urban, W. F. Hölderich, *J. Power Sources* 84 (1999) 157.
- [7] F. J. Pérez, D. Duday, M. P. Hierro, C. Gómez, M. Romero, M. T. Casais, J. A. Alonso, M. J. Martínez, L. Daza, *J. Power Sources* 86 (2000) 309.
- [8] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, P. Landaud, C. Montella, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 3417.
- [9] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Power Sources*, 70 (1998) 78.
- [10] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, C. Poinsignon, G. Vitter, *J. Power Sources*, 74 (1998) 244.
- [11] A. Martinet, B. Le Gorrec, C. Montella, R. Yazami, *J. Power Sources*, 97-98 (2001) 83.
- [12] <http://www.h-tec.com>
- [13] J. C. Amphlett, B. A. Peppley, E. Halliop, A. Sadiq, *J. Power Sources* 96 (2001) 204.
- [14] Y. Bultel, L. Génies, O. Antoine, P. Ozil, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, sous presse.
- [15] M. Bautista, Y. Bultel, J.-P. Diard, S. Walkiewicz, 14ème Forum sur les Impédances électrochimiques, Paris 14/01/02, <http://www.Electrochimie.org>
- [16] S. Walkiewicz, Étude par spectroscopie d'impédance électrochimique de piles à combustible à membrane échangeuse de protons, DEA, Grenoble, 2001, <http://www.Electrochimie.org>