

**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ENSEEG**

**DEA ELECTROCHIMIE INPG
cohabilité UJFG**

**ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE
ELECTROCHIMIQUE DE PILES A COMBUSTIBLE A
MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS**

Rapport présenté par : Stéphanie WALKIEWICZ

Soutenu le 16 Juillet 2001

Composition du jury : L. DESSEMOND
E. CHAINET

Auditeur : J.-P. PETIT

Responsables du stage : Y. BULTEL
J.-P. DIARD

Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION	1
II. MODÉLISATION	3
A. RÉGIME STATIONNAIRE.....	3
1. ÉTUDE CINÉTIQUE EN RÉGIME STATIONNAIRE.....	3
a) Deux systèmes réversibles	4
1) Différence de potentiel U mesurée aux bornes de la pile.....	5
2) Courbe de polarisation.....	6
b) Deux systèmes irréversibles.....	6
c) Un système réversible et un système irréversible.....	7
2. CAS GÉNÉRAL.....	8
a) Facteurs de symétrie égaux à 1/2.....	8
b) Facteurs de symétrie différents.....	9
B. REGIME DYNAMIQUE.....	9
1. ÉQUATIONS GENERALES DES IMPEDANCES	10
2. ÉTUDE CINÉTIQUE.....	11
a) Deux systèmes réversibles	11
b) Deux systèmes irréversibles.....	12
c) Une réaction réversible et l'autre irréversible.....	14
3. CAS GÉNÉRAL.....	16
a) Facteurs de symétrie égaux à 1/2.....	17
b) Facteurs de symétrie différents.....	18
III. EXPÉRIMENTATION.....	20
A. BANC DE MESURE ET LOGICIEL D'UTILISATION.....	20
B. GÉNÉRALITÉS SUR LES MESURES D'IMPÉDANCES.....	21
1. INTRODUCTION	21
2. UTILISATION D'UN COURANT SINUSOÏDAL.....	22
3. IMPÉDANCE DE LA PAC	23
4. INFLUENCE DE LA RÉSISTANCE DE CHARGE SUR LA MESURE D'IMPÉDANCE	24
C. KIT HTEC.....	24
1. PRÉSENTATION	24
2. ETUDE DE LA PILE.....	25
a) Mesure d'un diagramme.....	25
b) Exploitation d'un diagramme	27
c) La pile HTEC	28
D. EDUKIT HPOWER	30
1. PRÉSENTATION DE LA PAC.....	30
2. MESURES D'IMPÉDANCE.....	31
a) Diagrammes le long de la courbe de polarisation	31
b) Variation du débit d'oxygène.....	34
IV. CONCLUSION	36
V. BIBLIOGRAPHIE	38

ANNEXE

I. INTRODUCTION

C'est en 1839 que William Grove, physicien amateur anglais, a découvert le principe de la pile à combustible, c'est-à-dire le fonctionnement d'une cellule à électrolyse inversée [Tho00]. Une électrolyse convertit de l'énergie électrique en énergie chimique qui peut être stockée plus facilement. Dans une pile à combustible, le processus inverse est utilisé : l'énergie chimique est convertie directement, sans combustion, en énergie électrique. Ainsi, à partir de dihydrogène et de dioxygène, il produit de l'électricité et de l'eau. Mais ce n'est que dans les années soixante que l'industrie commença à reconnaître le potentiel commercial de la pile à combustible.

Au cours de ces dernières années, les recherches sur ces systèmes se sont multipliées. Il existe actuellement plusieurs types de piles à combustible qui, suivant l'électrolyte, fonctionnent à différentes températures. On peut les classer en trois catégories :

- les piles fonctionnant à haute température (entre 600 et 1000°C) : piles à carbonates fondus et les piles à électrolyte solide ;
- les piles fonctionnant à température moyenne (vers 200°C) : piles à acide phosphorique ;
- les piles fonctionnant à basse température (en dessous de 100°C) : piles alcalines et à membrane polymère [Tho00].

Cette étude s'intéresse tout particulièrement aux piles à électrolyte polymère (PEMFC : Polymère Electrolyte Membrane Fuel Cell [Der99, Boy99]). Ce sont les plus connues de par leur application comme pile embarquée dans les véhicules dits "véhicules électriques". Elles peuvent utiliser du dihydrogène ou du combustible (comme du méthanol) préalablement réformé en dihydrogène. Le combustible est stocké dans le réservoir du véhicule et l'air est obtenu grâce à l'atmosphère. Il existe aussi des piles à électrolyte polymère qui utilisent directement du méthanol à la place du dihydrogène : ce sont des DMFC (Direct Methanol Fuel Cell).

Une pile à combustible PEMFC est constituée d'un empilement d'éléments anode-électrolyte-cathode. Cet empilement est contenu entre deux plaques bipolaires qui, par un système de rainures, assurent une arrivée des gaz, combustible et comburant, de manière homogène sur toute la surface des électrodes. Le dihydrogène entre dans la pile du côté de l'anode et le dioxygène du côté de la cathode. Les électrodes de carbone sont des électrodes volumiques car elles sont constituées de deux couches (fig. 1) : une couche de diffusion et une couche active. La couche de diffusion est la zone hydrophobe où les gaz diffusent en phase gaz, dont l'épaisseur est notée δ (fig. 2). La couche active poreuse contient des nanoparticules de platine déposées sur du carbone et est remplie de l'électrolyte Nafion dans lequel le gaz qui arrive se dissout pour ensuite être consommé. Cette couche a déjà été étudiée [Bul97]. L'épaisseur de cette couche étant faible, on considère pour notre étude qu'elle peut être assimilée à un plan, et donc que les réactions ont lieu à l'interface électrode / membrane. L'électrolyte de la pile est une membrane po-

lymère en Nafion qui joue le rôle d'électrolyte conducteur protonique (H^+) et nécessite d'être hydratée.

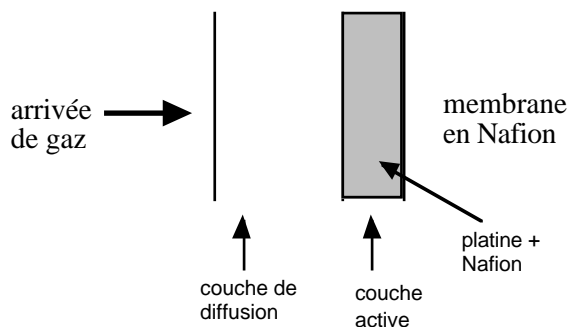


Fig. 1 : Représentation d'une électrode

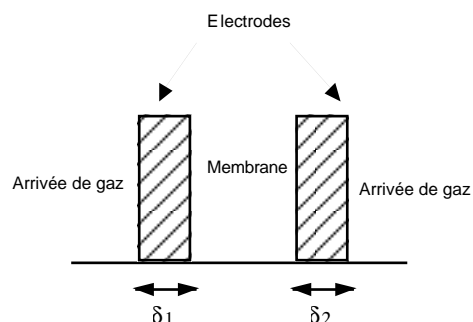


Fig. 2 : Représentation des couches de diffusion.

La réaction chimique comprend deux demi-réactions séparées : une demi-réaction d'oxydation au niveau de l'anode et une demi-réaction de réduction au niveau de la cathode. L'inconvénient est que la réduction du dioxygène est lente à la basse température d'utilisation, typiquement $80^{\circ}C$, au niveau du cœur de pile. Ainsi, le platine est utilisé comme catalyseur au niveau des électrodes pour augmenter la vitesse de chaque demi-réaction.

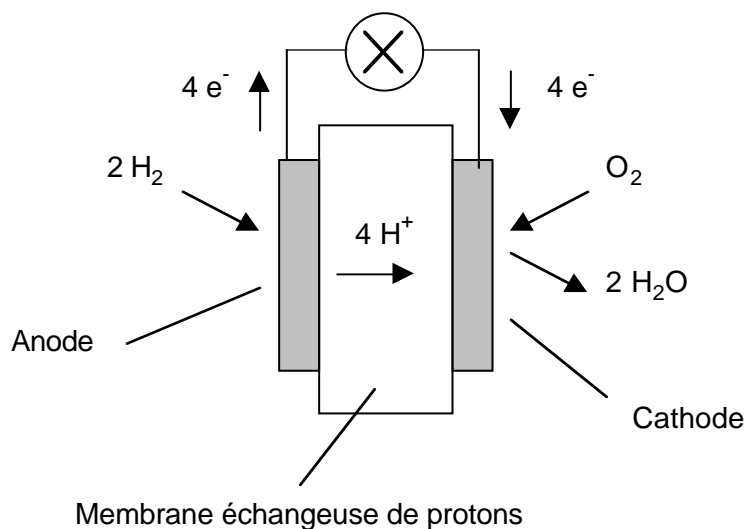
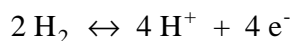
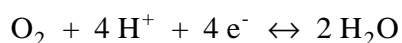


Fig. 3 : Principe de fonctionnement d'une PEMFC.

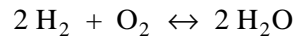
Lors de la demi-réaction d'oxydation, le dihydrogène gazeux produit des protons qui se déplacent à travers la membrane conductrice ionique vers la cathode, et des électrons qui se déplacent à travers un circuit extérieur comportant un moteur ou d'autres charges électriques qui consomment l'énergie générée par la cellule :



Lors de la demi-réaction de réduction, l'oxygène à la cathode se combine avec les protons et les électrons pour donner de l'eau:



Le bilan de la réaction est donc, avec production d'un excès de chaleur :



II. MODELISATION

A. REGIME STATIONNAIRE

Le but de ce chapitre est de présenter la plus simple des modélisations de la pile à combustible PEMFC. Pour cette étude, les réactions qui ont lieu aux électrodes sont considérées de type redox.



Soit les deux couples mis en jeu tels que : - pour le couple 1 : $E_{\text{th1}} = 0 \text{ V}$,

- pour le couple 2 : $E_{\text{th2}} = 1 \text{ V}$.

1. ETUDE CINETIQUE EN REGIME STATIONNAIRE

Dans cette étude, les phénomènes de transport de matière dans la couche de diffusion et la chute ohmique due à la résistance interne de la PAC (membrane) sont pris en compte. Le phénomène de diffusion dans la couche active est négligé. L'équation générale de la densité de courant faradique pour une réaction redox s'écrit alors de la manière suivante [Dia96] :

$$j_f = \frac{F (K_o R^* - K_r O^*)}{1 + \frac{K_r}{m_O} + \frac{K_o}{m_R}}$$

Avec : $K_r = k_r \exp(-\alpha_r n_f E)$; $K_o = k_o \exp(\alpha_o n_f E)$

K_o, K_r : constantes de vitesse de la réaction d'oxydation et de la réaction de réduction,

R^* et O^* : concentrations initiales loin de l'interface réactionnelle en réducteur et en oxydant pour chaque couple,

m_O et m_R : constantes de transport de matière des espèces oxydantes et réductrices.

n : nombre d'électrons échangés lors de la réaction,

F : constante de Faraday, E : potentiel,

k_r, k_o : paramètres cinétiques de l'étape de transfert se déroulant dans le sens de la réduction et de l'étape se déroulant dans le sens de l'oxydation,

α_r, α_o : facteurs de symétrie des réactions dans le sens de la réduction et de l'oxydation,

Cette équation de la densité de courant faradique en fonction des constantes de vitesse des réactions chimiques, pour une électrode, a été utilisée pour l'étude d'une PAC [Bul00] alors qu'il est plus judicieux de l'exprimer en fonction de la densité de courant d'échange et des densités de courant limites dans le cas des PAC :

$$j_f = j_o \frac{\exp(\alpha_o n f \eta) - \exp(-\alpha_r n f \eta)}{1 + j_o \left[\frac{\exp(\alpha_o n f \eta)}{j_{d_R}} - \frac{\exp(-\alpha_r n f \eta)}{j_{d_o}} \right]} \quad (1)$$

$$\text{avec : } \eta = E - E_{th} \quad ; \quad j_{d_o} = -nFm_o O^* \quad \text{et} \quad j_{d_R} = nFm_R R^* \quad (2)$$

$$j_o = nFk_o R^* \exp(\alpha_o n f E_{th}) = nFk_r O^* \exp(-\alpha_r n f E_{th}) = nFk_o R^* \alpha_r O^* \alpha_o \quad (3)$$

$$f = \frac{F}{RT} \quad ; \quad \alpha_o + \alpha_r = 1 \quad ; \quad m = \frac{D}{\delta} \quad (4)$$

j_o : densité de courant d'échange,

j_{d_o}, j_{d_R} : densité de courant limite de l'espèce oxydante et de l'espèce réductrice,

E_{th} : potentiel thermodynamique, T : température absolue, R : constante des gaz parfaits,

D : coefficient de diffusion effectif,

δ : épaisseur de la couche de diffusion.

Trois cas cinétiques seront considérées : deux systèmes réversibles, deux systèmes irréversibles, et un système réversible et l'autre irréversible.

a) Deux systèmes réversibles

L'hypothèse de réversibilité d'un système permet de considérer que les réactions sont rapides, et donc d'effectuer une simplification au niveau du dénominateur de l'expression de la densité de courant car : $\frac{j_o \exp(\alpha_o n f \eta)}{nFR^* m_R} \gg 1$ (5)

On obtient alors la relation suivante :
$$j_f = \frac{\exp(nf\eta) - 1}{\frac{\exp(nf\eta)}{j_{d_R}} - \frac{1}{j_{d_o}}} \quad (6)$$

Pour tracer la courbe de polarisation de la pile, il faut considérer chaque système séparément. Ensuite, il sera possible d'exprimer la différence de potentiel que l'on mesure en fonction de la densité de courant, et ainsi de tracer la courbe de polarisation.

1) Différence de potentiel U mesurée aux bornes de la pile

La fig. 4 présente l'allure des courbes intensité-potential de chaque système : à gauche se trouve la courbe du couple 1 qui passe par l'origine ; à droite, se trouve la courbe du couple 2 qui passe par le point du potentiel 1 V lorsque la densité de courant est nulle.

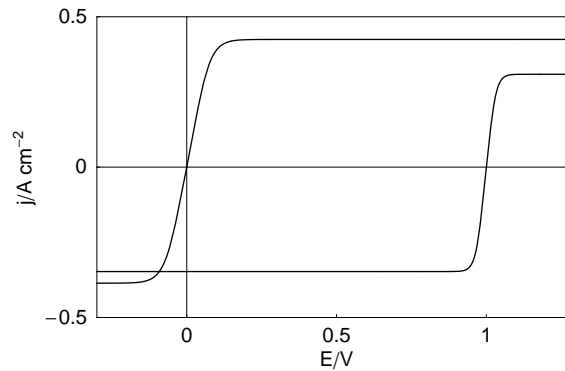


Fig. 4 : Allure des courbes j vs. E pour les deux couples mis en jeu.

Ce qui est mesuré aux bornes de la pile, c'est une différence de potentiel $U = E_2 - E_1$ pour une densité de courant fixée ; donc en décharge, sur une résistance par exemple. Une représentation des densités de courant j_1 et $(-j_2)$ en fonction du potentiel E permet de mieux visualiser cette différence de potentiel (fig. 5).

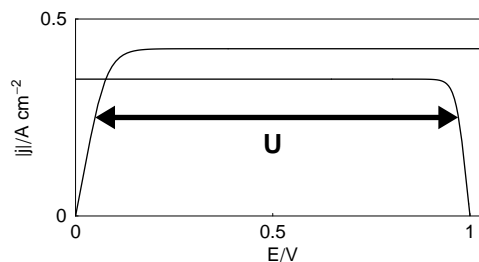


Fig. 5 : Allure de la courbe j vs. E côté anodique du couple 1 et côté cathodique, changé de signe, du couple 2.

En inversant les axes, c'est-à-dire en traçant le potentiel en fonction de la densité de courant, la différence de potentiel U se visualise mieux (fig. 6).

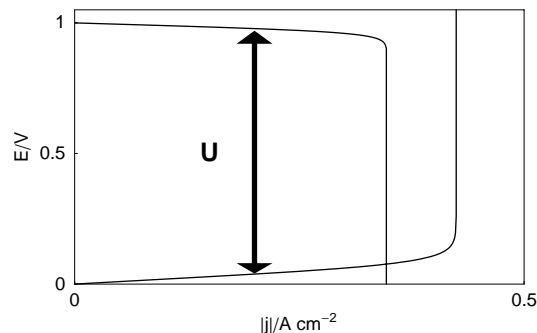


Fig. 6 : Allure de la courbe E vs. j côté anodique du couple 1 et côté cathodique inversé du couple 2.

Il est alors intéressant d'exprimer le potentiel en fonction de la densité de courant :

$$E = E_{th} + \frac{1}{nf} \ln \left[\frac{\frac{j}{j_{dR}} - 1}{\frac{j}{j_{dO}} - 1} \right] \quad (7)$$

2) Courbe de polarisation

A l'aide du calcul de la différence de potentiel entre le système 2 et le système 1, il suffit de fixer les valeurs des constantes cinétiques pour pouvoir tracer la courbe de polarisation U en fonction de la densité de courant (fig. 7). En soustrayant la chute ohmique à cette ddp, $U = Rj$, on obtient la courbe de polarisation tenant compte de la chute ohmique. Seule cette courbe est mesurable réellement aux bornes de la pile.

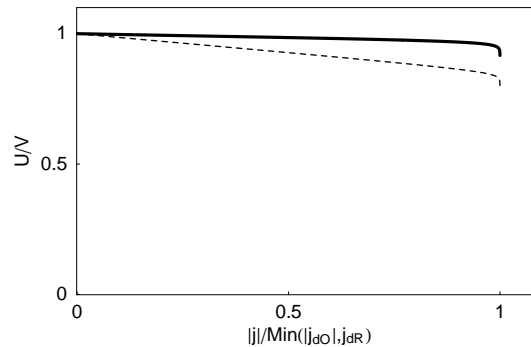


Fig. 7 : Courbe de polarisation U vs. j pour une anode et une cathode réversibles. En trait plein : courbe de polarisation, en pointillés : courbe tenant compte de la chute ohmique. Valeurs arbitraires des paramètres : $f = 38.9 \text{ V}^{-1}$; $F = 96484 \text{ C mol}^{-1}$; $j_{o1} = j_{o2} = 1 \text{ A cm}^{-2}$; $\alpha_{o1} = \alpha_{r1} = 1/2$; $\alpha_{o2} = \alpha_{r2} = 1/2$; $m_{O1} = m_{R1} = 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; $m_{O2} = m_{R2} = 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; $n_1 = 2$; $n_2 = 4$; $E_{th1} = 0 \text{ V}$; $E_{th2} = 1 \text{ V}$; $R_1^* = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol cm}^{-3}$; $O_1^* = 5.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$; $R_2^* = O_2^* = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$.

Dans ce paragraphe, la cinétique des deux couples étant réversible, cette courbe est définie en zéro. On peut aussi remarquer que la pente de la courbe de polarisation est très faible.

A partir de la mesure cette courbe, deux paramètres peuvent être déterminés : la valeur du courant limite et la pente qui donne la valeur de la résistance de polarisation R_p en fonction du courant.

b) Deux systèmes irréversibles

Pour chaque couple, deux réactions sont possibles, donc il y a deux constantes de vitesse de réaction : celle en réduction et celle en oxydation. L'irréversibilité d'une réaction signifie qu'une de ses vitesses partielles d'oxydation ou de réduction est négligeable devant l'autre. Ainsi, pour le couple 1, seule la réaction d'oxydation est considérée, et, pour le couple 2, seule la réaction de réduction est considérée. Soit j_1 et j_2 les expressions des densités de courant en fonction du potentiel respectivement pour le couple 1 et le couple 2 (Éq. 8).

$$j_1 = \frac{j_{o_1} \exp(\alpha_{o_1} n_1 f (E - E_{th_1}))}{1 + \frac{j_{o_1} \exp(\alpha_{o_1} n_1 f (E - E_{th_1}))}{j_{d_{R_1}}}} \quad j_2 = \frac{j_{o_2} \exp(-\alpha_{r_2} n_2 f (E - E_{th_2}))}{-1 + \frac{j_{o_2} \exp(-\alpha_{r_2} n_2 f (E - E_{th_2}))}{j_{d_{O_2}}}} \quad (8)$$

Les expressions du potentiel de chaque couple sont alors :

$$E_1 = E_{th_1} + \frac{1}{\alpha_{o_1} n_1 f} \ln \left[\frac{j_1}{j_{o_1} - \frac{j_1 \times j_{o_1}}{j_{d_{R_1}}}} \right] \quad E_2 = E_{th_2} + \frac{1}{\alpha_{o_2} n_2 f} \ln \left[\frac{j_2}{j_{o_2} - \frac{j_2 \times j_{o_2}}{j_{d_{O_2}}}} \right] \quad (9)$$

Des approches de modélisation faites côté dioxygène utilisent cette équation d'irréversibilité cinétique [Sen99, Der99, Squ99]. En fixant les constantes cinétiques, on obtient alors la courbe de polarisation U vs. j et la courbe de polarisation tenant compte de la chute ohmique.

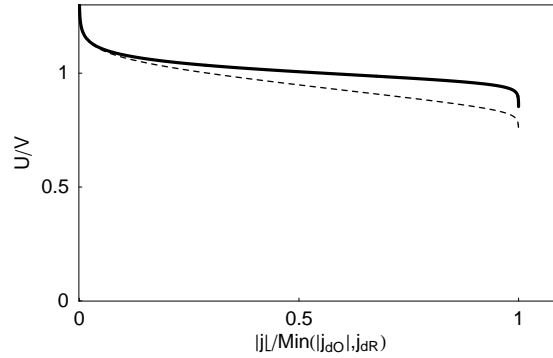


Fig. 8 : Courbe de polarisation U vs. j pour une anode et une cathode irréversibles. En trait plein : la courbe de polarisation, en pointillés : la courbe tenant compte de la chute ohmique. Valeurs arbitraires des paramètres : $f = 38.9 \text{ V}^{-1}$; $F = 96484 \text{ C mol}^{-1}$; $j_{o_1} = j_{o_2} = 1 \text{ A cm}^{-2}$; $\alpha_{o_1} = \alpha_{r_2} = 1/2$; $m_{R_1} = 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; $m_{O_2} = 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; $n_1 = 2$; $n_2 = 4$; $E_{th_1} = 0 \text{ V}$; $E_{th_2} = 1 \text{ V}$; $R_1^* = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$; $O_2^* = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$.

Les réactions étant cinétiquement irréversibles, la courbe de la fig. 8 n'est pas définie en zéro. Par contre, la pente est plus forte que dans le cas précédent.

c) Un système réversible et un système irréversible

Pour déterminer la différence de potentiel du système global, il suffit de reprendre les équations des potentiels correspondantes pour chacun des couples. Soit la réaction du couple 1 cinétiquement réversible et soit la réaction du couple 2 cinétiquement irréversible [Bul00].

Les équations des potentiels en fonction de la densité de courant sont alors :

$$E_1 = E_{th1} + \frac{1}{n_1 f} \ln \left[\frac{\frac{1}{j_{dR1}} - 1}{\frac{j}{j_{dO1}} - 1} \right] \quad E_2 = E_{th2} + \frac{1}{\alpha_{O_2} n_2 f} \ln \left[\frac{j}{j_{O_2} - \frac{j \times j_{O_2}}{j_{dO_2}}} \right] \quad (10)$$

Ces Éq. 10 permettent de tracer les courbes de polarisations. Ces courbes (fig. 9) ont des pentes intermédiaires aux deux cas que l'on a vus précédemment. L'un des systèmes étant cinétiquement irréversible, la courbe n'est pas définie en zéro.

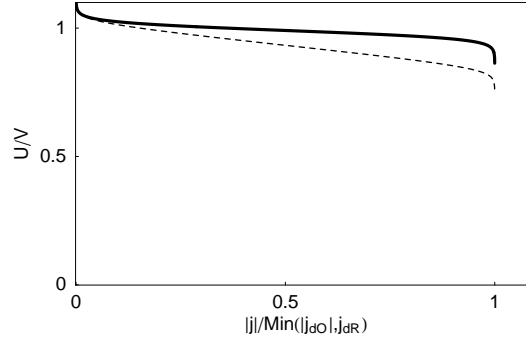


Fig. 9 : Courbe de polarisation U vs. j pour une anode réversible et une cathode irréversible. En trait plein : la courbe de polarisation, en pointillés : la courbe tenant compte de la chute ohmique. Valeurs arbitraires des paramètres : $f = 38.9 \text{ V}^{-1}$; $F = 96484 \text{ C mol}^{-1}$; $j_{O_1} = j_{O_2} = 1 \text{ A cm}^{-2}$; $\alpha_{O_1} = \alpha_{R_1} = 1/2$; $\alpha_{R_2} = 1/2$; $m_{O_1} = m_{R_1} = 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; $m_{O_2} = 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; $n_1 = 2$; $n_2 = 4$; $E_{th1} = 0 \text{ V}$; $E_{th2} = 1 \text{ V}$; $O_1^* = 5.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$; $R_1^* = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol cm}^{-3}$; $O_2^* = 2.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$.

2. CAS GENERAL

a) Facteurs de symétrie égaux à 1/2

Soit l'équation générale de la densité de courant faradique :

$$j_f = \frac{j_o \left[\exp\left(\frac{nf\eta}{2}\right) - \exp\left(\frac{-nf\eta}{2}\right) \right]}{1 + j_o \left[\frac{\exp\left(\frac{nf\eta}{2}\right)}{j_{dR}} - \frac{\exp\left(\frac{-nf\eta}{2}\right)}{j_{dO}} \right]} \quad (11)$$

À partir de cette Éq. 11, il est possible d'exprimer le potentiel en fonction de la densité de courant faradique (cf. Annexe) :

$$E = E_{th} + \frac{2}{nf} \ln \left[\frac{-j_f j_{dR} j_{dO} + \sqrt{j_f^2 j_{dR}^2 j_{dO}^2 - 4 j_{dO} j_o (j_f - j_{dR}) (j_{dO} - j_f) j_o j_{dR}}}{2 j_{dO} j_o (j_f - j_{dR})} \right] \quad (12)$$

Cette expression permet de tracer les courbes de polarisation correspondantes (fig. 10).

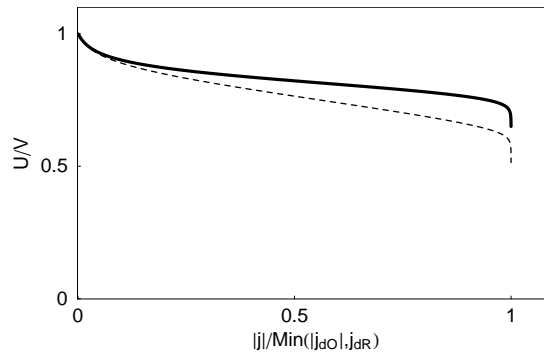


Fig. 10 : Courbe de polarisation U vs. j pour des facteurs de symétrie égaux à $1/2$. En trait plein : courbe de polarisation, en pointillés : courbe tenant compte de la chute ohmique. Valeurs arbitraires des paramètres : $f = 38.9 \text{ V}^{-1}$; $F = 96484 \text{ C mol}^{-1}$; $j_{01} = 0.01 \text{ A cm}^{-2}$; $j_{02} = 0.01 \text{ A cm}^{-2}$; $\alpha_{o1} = \alpha_{r1} = \alpha_{o2} = \alpha_{r2} = 1/2$; $m_{O1} = m_{R1} = 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; $m_{O2} = 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; $n_1 = 2$; $n_2 = 4$; $E_{th1} = 0 \text{ V}$; $E_{th2} = 1 \text{ V}$; $O_1^* = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$; $R_1^* = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$; $O_2^* = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$; $R_2^* = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$.

b) Facteurs de symétrie différents

Ce cas étant le plus général, il faut reprendre l'Éq. 1, qui exprime la densité de courant en fonction du potentiel. Pour calculer et tracer la courbe de polarisation, il faut établir l'équation du potentiel en fonction de la densité de courant mais il n'y a pas de solution analytique à l'Éq. 1. Pour résoudre ce problème, les valeurs de la densité de courant sont calculées en faisant varier le potentiel les deux potentiels thermodynamiques. A partir des coordonnées des points obtenus, une fonction d'interpolation, est utilisée afin d'établir, pour chaque réaction, l'équation du potentiel en fonction de la densité de courant. Enfin, en établissant la différence de potentiel à partir des deux fonctions d'interpolation, il est possible de tracer les courbes de polarisation (fig. 11).

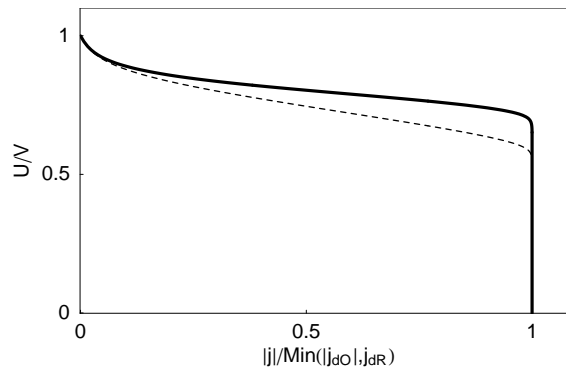


Fig. 11 : Courbe de polarisation U vs. j pour des facteurs de symétrie différents avec $\alpha_o = 0.4$. En trait plein : la courbe de polarisation, en pointillés : la courbe tenant compte de la chute ohmique. Valeurs arbitraires des paramètres : $f = 38.9 \text{ V}^{-1}$; $F = 96484 \text{ C mol}^{-1}$; $j_{01} = j_{02} = 0.01 \text{ A cm}^{-2}$; $\alpha_{o1} = \alpha_{o2} = 0.4$; $m_{O1} = m_{R1} = 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; $m_{O2} = 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; $n_1 = 2$; $n_2 = 4$; $E_{th1} = 0 \text{ V}$; $E_{th2} = 1 \text{ V}$; $O_1^* = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$; $R_1^* = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$; $O_2^* = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$; $R_2^* = 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$.

B. REGIME DYNAMIQUE

1. EQUATIONS GENERALES DES IMPEDANCES

Un fonctionnement en dynamique est l'étude de perturbations autour d'un point de fonctionnement statique, donc en conservant les hypothèses du fonctionnement en stationnaire. La réaction redox, lorsqu'il y a aucune limitation par le transport de matière, est représentée par un circuit électrique équivalent RC parallèle. Lorsqu'il y a des variations non négligeables des concentrations interfaciales en oxydant et en réducteur, la réaction redox est représentée par un circuit équivalent $Z_f C$ parallèle (fig. 12). L'impédance faradique Z_f se compose de trois impédances en série : une résistance de transfert R_t , une impédance de diffusion de l'espèce oxydante $Z_O(\omega)$ et une impédance de diffusion de l'espèce réductrice $Z_R(\omega)$ [Dia96] :

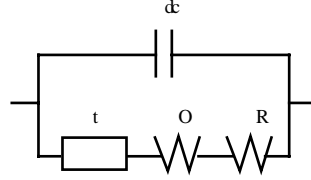


Fig. 12 : Circuit équivalent de l'impédance d'électrode.

Les équations respectives de ces impédances sont les suivantes :

$$R_t = \frac{1}{j_0 n f \left[\alpha_o \exp(\alpha_o n f \eta) \left(1 - \frac{j}{j_{dR}} \right) + \alpha_r \exp(-\alpha_r n f \eta) \left(1 - \frac{j}{j_{dO}} \right) \right]} \quad (14)$$

$$Z_O(\omega) = \frac{1}{m_O n^2 f F O^* \left[\alpha_o \exp(\alpha_o n f \eta) \left(1 - \frac{j}{j_{dR}} \right) + \alpha_r \left(1 - \frac{j}{j_{dO}} \right) \right]} \frac{\tanh \sqrt{I \omega \tau_{dO}}}{\sqrt{I \omega \tau_{dO}}} \quad (15)$$

$$Z_R(\omega) = \frac{1}{m_R n^2 f F R^* \left[\alpha_o \left(1 - \frac{j}{j_{dR}} \right) + \alpha_r \exp(-\alpha_r n f \eta) \left(1 - \frac{j}{j_{dO}} \right) \right]} \frac{\tanh \sqrt{I \omega \tau_{dR}}}{\sqrt{I \omega \tau_{dR}}} \quad (16)$$

$$\text{Avec : } \quad \eta = E - E_{th} \quad ; \quad \tau = \frac{\delta^2}{D} \quad (17)$$

Où : ω est la pulsation,

τ_{dO}, τ_{dR} : constantes de temps de diffusion pour l'espèce oxydante et l'espèce réductrice.

L'impédance d'électrode est la mise en parallèle de cette impédance faradique avec une capacité de double couche (fig. 12). L'expression de l'impédance d'électrode est donc la suivante :

$$Z(\omega) = \frac{Z_f(\omega)}{1 + I \omega C_{dc} Z_f(\omega)} \quad (18)$$

La pile totale se compose de deux électrodes en série avec une résistance interne R_i due à la membrane et aux résistances des électrodes ; on prendra pour notre étude : $R_i = 0.1 \Omega \text{ cm}^2$.

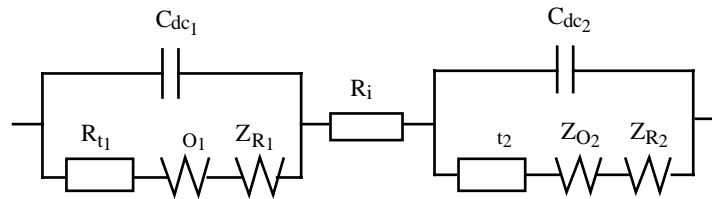


Fig. 13 : Circuit équivalent de la pile totale.

L'impédance totale Z_t de la pile est alors : $Z_t(\omega) = Z_1(\omega) + R_i + Z_2(\omega)$ (19)

Cette étude du régime dynamique va se diviser en deux parties : premièrement, détermination des impédances en faisant des hypothèses concernant la cinétique des réactions ; deuxièmement, détermination des impédances de la pile dans le cas général.

2. ETUDE CINETIQUE

a) Deux systèmes réversibles

La résistance de transfert est négligeable devant les impédances de concentration dans les conditions de réversibilité cinétiques [Dia96]. L'impédance faradique de chaque réaction est donc : $Z_f(\omega) = Z_O(\omega) + Z_R(\omega)$ (20)

En choisissant arbitrairement les paramètres, il suffit d'appliquer les Éq. 15 et 16 pour chaque réaction afin d'obtenir, grâce aux relations 18,19 et 20, l'impédance totale de la pile. les diagrammes d'impédance peuvent ainsi être tracés dans le plan de Nyquist en différents points de la courbe de polarisation tracée précédemment.

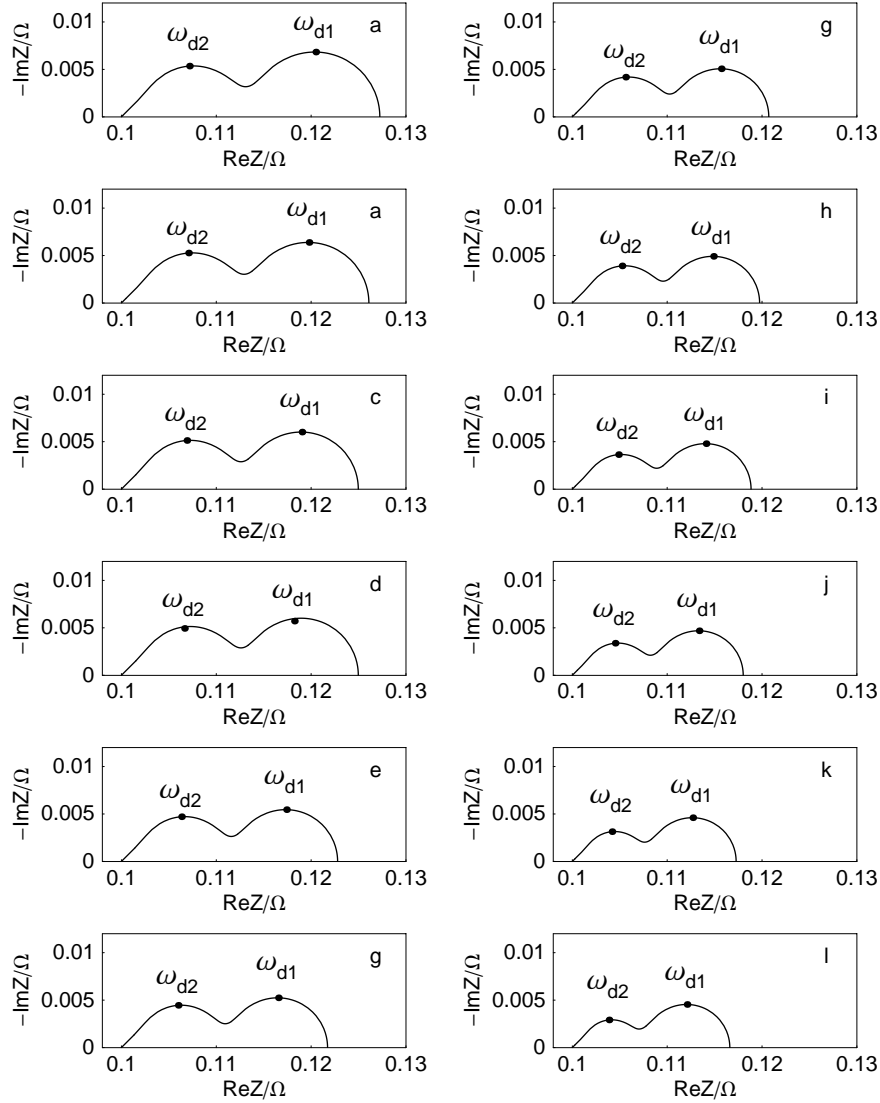


Fig. 14 : Diagrammes d'impédance calculés le long de la courbe de polarisation pour deux réactions cinétiquement réversibles. a : à l'abandon. De b à j : la densité de courant varie de 0.1 A cm⁻² à 1.1 A cm⁻². Les valeurs arbitraires de paramètres sont identiques à celles utilisées pour tracer la courbe de polarisation correspondante, avec en plus : C_{dc1} = C_{dc2} = 10⁻⁵ F ; τ_{dO1} = τ_{dR1} = 100 s ; τ_{dO2} = τ_{dR2} = 1 s.

Sur ces diagrammes, la fréquence est décroissante de gauche à droite. La limite en hautes fréquences est la résistance interne R_i de la pile. La limite en basses fréquences est la résistance de polarisation R_p. La pulsation au sommet d'un arc de diffusion est ω_d telle que :

$$\omega_d = \frac{2.54}{\tau_d} \quad (21)$$

Pour deux réactions cinétiquement réversibles (fig. 14), les diagrammes d'impédance se composent de deux arcs de transport de matière : l'arc de diffusion du couple 1 qui se situe en basses fréquences et celui du couple 2 qui se situe à des fréquences cent fois supérieures.

b) Deux systèmes irréversibles

Pour une réaction cinétiquement irréversible, l'impédance de l'une des espèces électroactives est négligeable devant l'autre. Pour le couple 1, seule l'espèce réductrice est considérée : les équations de la résistance de transfert et de l'impédance de concentration de l'espèce réductrice sont :

$$R_{t_1} = \frac{1}{j_{o_1} n_1 f \alpha_{o_1} \exp(\alpha_{o_1} n_1 f \eta_1) \left(1 - \frac{j}{j_{d_{R_1}}}\right)} \quad (22)$$

$$Z_{R_1}(\omega) = \frac{1}{m_{R_1} n_1^2 F f R_1^* \alpha_{o_1} \left(1 - \frac{j}{j_{d_{R_1}}}\right)} \frac{\tanh \sqrt{I \omega \tau_{d_{R_1}}}}{\sqrt{I \omega \tau_{d_{R_1}}}} \quad (23)$$

$$\text{L'impédance faradique est alors : } Z_{f_1}(\omega) = R_{t_1} + Z_{R_1}(\omega). \quad (24)$$

Pour le couple 2, seule l'espèce oxydante est prise en compte. Les termes de l'espèce réductrice se simplifient, les équations de la résistance de transfert et de l'impédance de concentration de l'espèce oxydante s'écrivent alors :

$$R_{t_2} = \frac{1}{j_{o_2} n_2 f \alpha_{r_2} \exp(-\alpha_{r_2} n_2 f \eta_2) \left(1 - \frac{j}{j_{d_{O_2}}}\right)} \quad (25)$$

$$Z_{O_2}(\omega) = \frac{1}{m_{O_2} n_2^2 F F O_2^* \alpha_{r_2} \left(1 - \frac{j}{j_{d_{O_2}}}\right)} \frac{\tanh \sqrt{I \omega \tau_{d_{O_2}}}}{\sqrt{I \omega \tau_{d_{O_2}}}} \quad (26)$$

$$\text{L'impédance faradique est alors : } Z_{f_2}(\omega) = R_{t_2} + Z_{O_2}(\omega) \quad (27)$$

A partir des Éq. 24 et 27, l'impédance totale de la pile peut être déterminée et, ainsi, les diagrammes d'impédance peuvent être tracés en différents points de la courbe de polarisation. Ces diagrammes se composent, dans ce cas, de deux arcs de transfert de charge confondus en un arc voisin d'un demi-cercle de diamètre égal à la somme des résistances de transfert de charge des deux réactions, $R_t = R_{t_1} + R_{t_2}$, et de deux arc de diffusion (fig. 15). La pulsation ω_{ci} d'un arc

$$\text{de transfert de charge est telle que : } \omega_{ci} = \frac{1}{R_i C_{dc}} \quad (i = 1, 2). \quad (28)$$

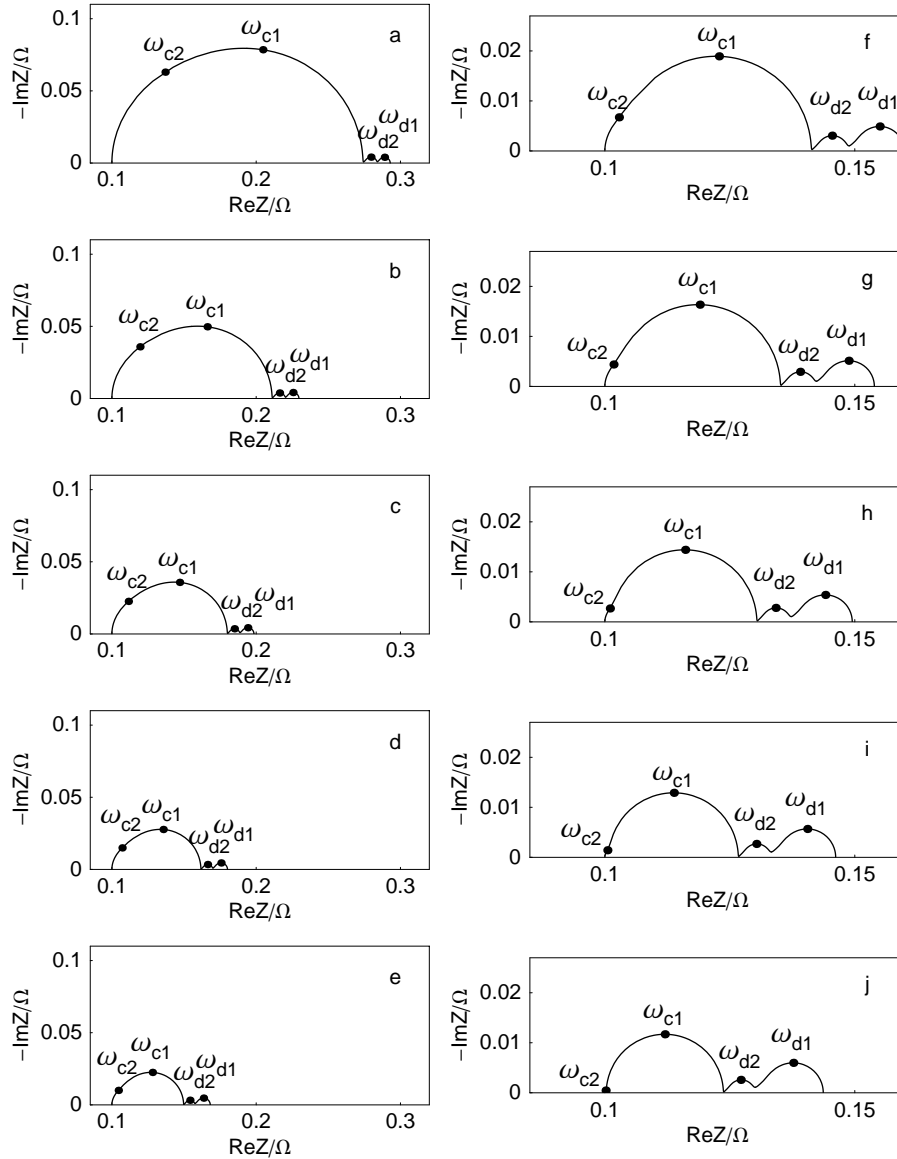


Fig. 15 : Diagrammes d'impédance calculés le long de la courbe de polarisation pour deux réactions cinétiquement irréversibles. De a à j : la densité de courant varie de 0.2 A cm^{-2} à 1.1 A cm^{-2} . Les valeurs arbitraires de paramètres sont identiques à celles utilisées pour tracer la courbe de polarisation correspondante, avec en plus : $C_{dc1} = C_{dc2} = 10^{-4} \text{ F}$; $\tau_{dR1} = 10^3 \text{ s}$; $\tau_{dO2} = 1 \text{ s}$.

On peut remarquer que, dans ce cas, la résistance de transfert est toujours importante. De plus, la succession en fréquence des arcs de diffusion est identique au cas précédent.

c) Une réaction réversible et l'autre irréversible

Comme pour le régime stationnaire, la réaction du couple 1 est considérée comme étant cinétiquement réversible et la réaction du couple 2 est considérée comme étant cinétiquement irréversible. Il suffit alors de reprendre les équations correspondantes.

Pour le couple 1, les impédances sont les suivantes :

$$Z_{O_1}(\omega) = \frac{1}{m_{O_1} n_1^2 fFO_1^* \left[\alpha_{o_1} \exp(\alpha_{o_1} n_1 f \eta_1) \left(1 - \frac{j}{j_{d_{R_1}}} \right) + \alpha_{r_1} \left(1 - \frac{j}{j_{d_{O_1}}} \right) \right]} \frac{\tanh \sqrt{I\omega\tau_{d_{O_1}}}}{\sqrt{I\omega\tau_{d_{O_1}}}} \quad (29)$$

$$Z_{R_1}(\omega) = \frac{1}{m_{R_1} n_1^2 fFR_1^* \left[\alpha_{o_1} \left(1 - \frac{j}{j_{d_{R_1}}} \right) + \alpha_{r_1} \exp(-\alpha_{r_1} n_1 f \eta_1) \left(1 - \frac{j}{j_{d_{O_1}}} \right) \right]} \frac{\tanh \sqrt{I\omega\tau_{d_{R_1}}}}{\sqrt{I\omega\tau_{d_{R_1}}}} \quad (30)$$

$$\text{Avec la relation : } Z_{f_1}(\omega) = Z_{O_1}(\omega) + Z_{R_1}(\omega) \quad (31)$$

Pour le couple 2, les équations des impédances sont :

$$R_{t_2} = \frac{1}{j_{o_2} n_2 f \alpha_{r_2} \exp(-\alpha_{r_2} n_2 f \eta_2) \left(1 - \frac{j}{j_{d_{O_2}}} \right)} \quad Z_{O_2}(\omega) = \frac{1}{m_{O_2} n_2^2 fFO_2^* \alpha_{r_2} \left(1 - \frac{j}{j_{d_{O_2}}} \right)} \frac{\tanh \sqrt{I\omega\tau_{d_{O_2}}}}{\sqrt{I\omega\tau_{d_{O_2}}}} \quad (32)$$

$$\text{Avec la relation : } Z_{f_2}(\omega) = R_{t_2} + Z_{O_2}(\omega) \quad (33)$$

L'impédance de la pile totale est alors :

$$Z(\omega) = \frac{Z_{f_1}(\omega)}{1 + I\omega C_{dc_1} Z_{f_1}(\omega)} + R_i + \frac{Z_{f_2}(\omega)}{1 + I\omega C_{dc_2} Z_{f_2}(\omega)} \quad (34)$$

A partir de ces équations, les diagrammes d'impédances sont tracés le long de la courbe de polarisation (fig. 16).

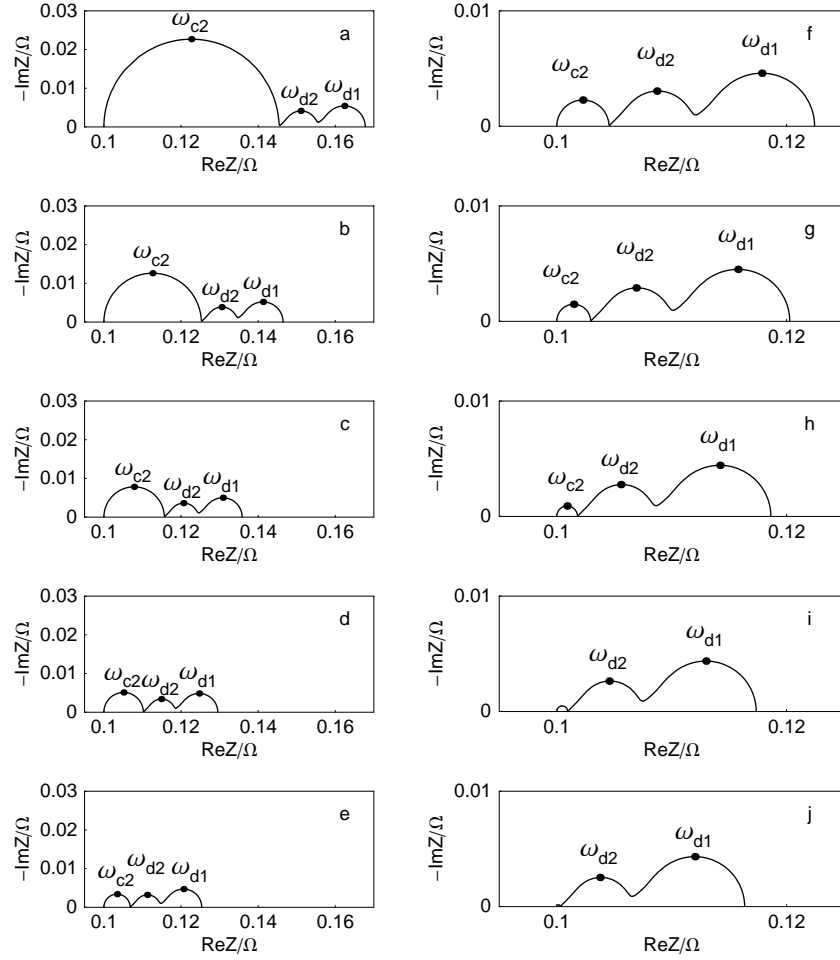


Fig. 16 : Diagrammes d'impédance calculés le long de la courbe de polarisation pour une réaction cinétiquement réversible et l'autre irréversible. De a à j : la densité de courant varie de 0.2 A cm^{-2} à 1.1 A cm^{-2} . Les valeurs arbitraires de paramètres sont identiques à celles utilisées pour tracer la courbe de polarisation correspondante, avec en plus : $C_{dc1} = 10^{-5} \text{ F}$; $C_{dc2} = 10^{-4} \text{ F}$; $\tau_{dO1} = \tau_{dR1} = 10^3 \text{ s}$; $\tau_{dO2} = 1 \text{ s}$.

Sur ces diagrammes, il y a toujours trois arcs mais dans ce cas l'arc de transfert de charge n'est dû qu'au couple 2 en raison de l'irréversibilité de sa cinétique de réaction. A partir d'une certaine valeur de la densité de courant, à peu près de 0.7 A cm^{-2} , cet arc en hautes fréquences n'apparaît quasiment plus.

3. CAS GENERAL

Dans cette partie, les hypothèses ne concernent plus la cinétique de réaction mais les facteurs de symétrie des espèces. Deux parties se distinguent : soit les facteurs sont égaux à $1/2$, soit ils sont différents et alors on est dans le cas le plus général.

a) Facteurs de symétrie égaux à 1/2

Les équations des impédances sont, d'après le § A., pour chaque réaction :

$$R_t = \frac{2}{j_o n f \left[\exp\left(\frac{nf\eta}{2}\right) \left(1 - \frac{j}{j_{dR}}\right) + \exp\left(\frac{nf\eta}{2}\right) \left(1 - \frac{j}{j_{dO}}\right) \right]} \quad (35)$$

$$Z_O(\omega) = \frac{2}{m_O n^2 f F O^* \left[\exp\left(\frac{nf\eta}{2}\right) \left(1 - \frac{j}{j_{dR}}\right) + 1 - \frac{j}{j_{dO}} \right]} \frac{\tanh\sqrt{I\omega\tau_{dO}}}{\sqrt{I\omega\tau_{dO}}} \quad (36)$$

$$Z_R(\omega) = \frac{2}{m_R n^2 f F R^* \left[1 - \frac{j}{j_{dR}} + \exp\left(-\frac{nf\eta}{2}\right) \left(1 - \frac{j}{j_{dO}}\right) \right]} \frac{\tanh\sqrt{I\omega\tau_{dR}}}{\sqrt{I\omega\tau_{dR}}} \quad (37)$$

Il est alors possible de déterminer l'impédance de la PAC à partir des équations 13, 18 et 19 ; et de tracer les diagrammes d'impédance pour différentes valeurs de la densité de courant j (fig. 17 et 18).

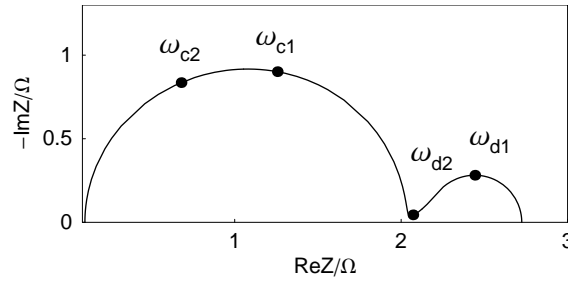


Fig. 17 : Diagramme d'impédance pour une cinétique générale avec les facteurs de symétrie égaux pour $j = 0$ A cm⁻². Les valeurs arbitraires de paramètres sont identiques à celles utilisées pour tracer la courbe de polarisation correspondante, avec en plus : $C_{dc1} = 10^{-3}$ F ; $C_{dc2} = 10^{-3}$ F ; $\tau_{dO1} = \tau_{dR1} = 10^2$ s ; $\tau_{dO2} = \tau_{dR2} = 1$ s.

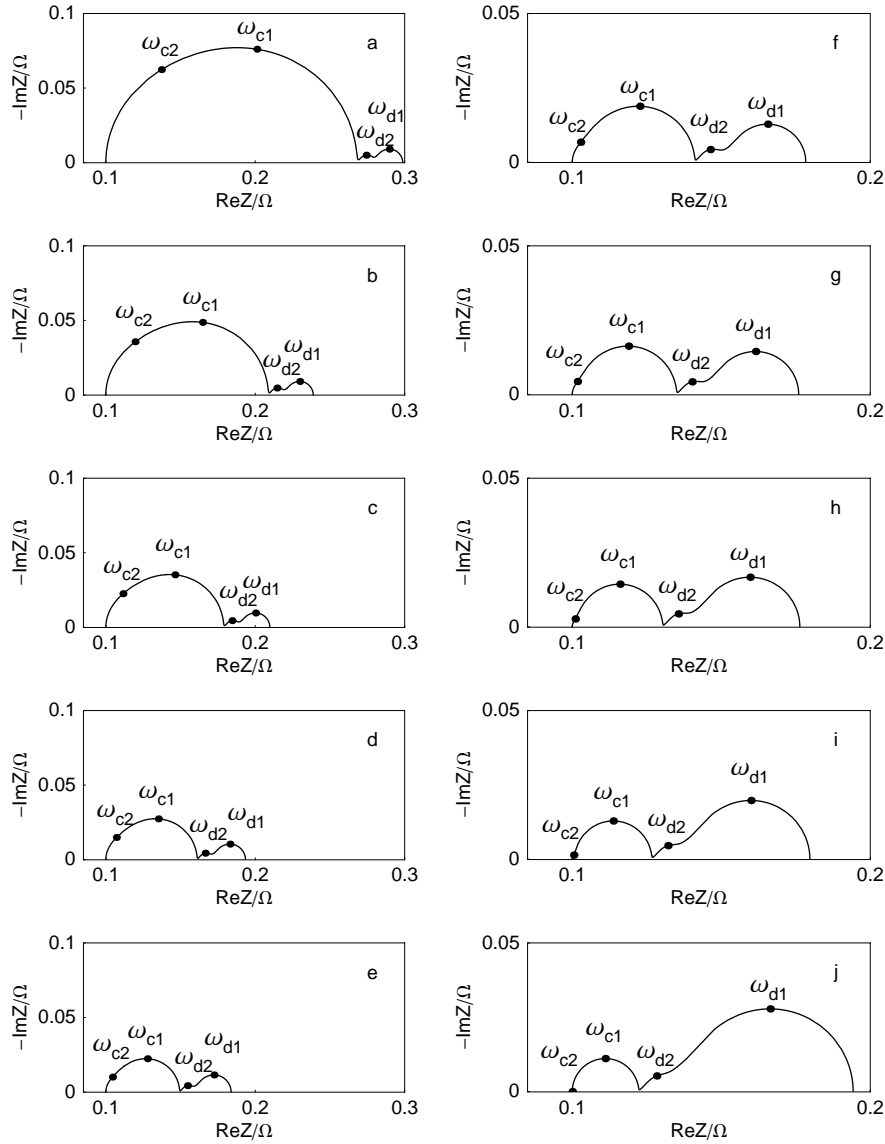


Fig. 18 : Diagrammes d'impédance le long de la courbe de polarisation pour une cinétique générale avec les facteurs de symétrie égaux. De a à j : la densité de courant varie de 0.2 A cm⁻² à 1.16 A cm⁻². Même paramètres que pour le diagramme à l'abandon.

Ces diagrammes montrent que plus la densité de courant augmente, plus la résistance de transfert de charge diminue et plus les arcs de diffusion augmentent.

b) Facteurs de symétrie différents

Pour ce cas général, comme on a vu dans l'étude cinétique en régime stationnaire, il faut utiliser une fonction d'interpolation pour déterminer le potentiel en fonction de la densité de courant. Ainsi, il faut remplacer le potentiel par cette fonction d'interpolation dans les équations des impédances 14,15,16 et 17, pour chaque réaction. Ensuite, l'impédance de la PAC étant déterminée à partir des impédances des réactions, les diagrammes d'impédance peuvent être tracés pour diffé-

rentes valeurs de la densité de courant.

On considère ici, par exemple, que le facteur $\alpha_o = 0.4$, sachant que $\alpha_o + \alpha_r = 1$. À partir des équations générales des impédances, on détermine les diagrammes d'impédance en différents de la courbe de polarisation (fig. 19 et 20).

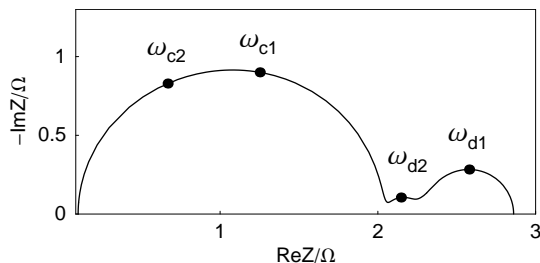


Fig. 19 : Diagramme d'impédance pour une cinétique générale avec les facteurs de symétrie différents, pour $j = 0$ A cm⁻². $C_{dc1} = 10^{-3}$ F ; $C_{dc2} = 10^{-3}$ F ; $\tau_{dO1} = \tau_{dR1} = 10^2$ s ; $\tau_{dO2} = \tau_{dR2} = 1$ s.

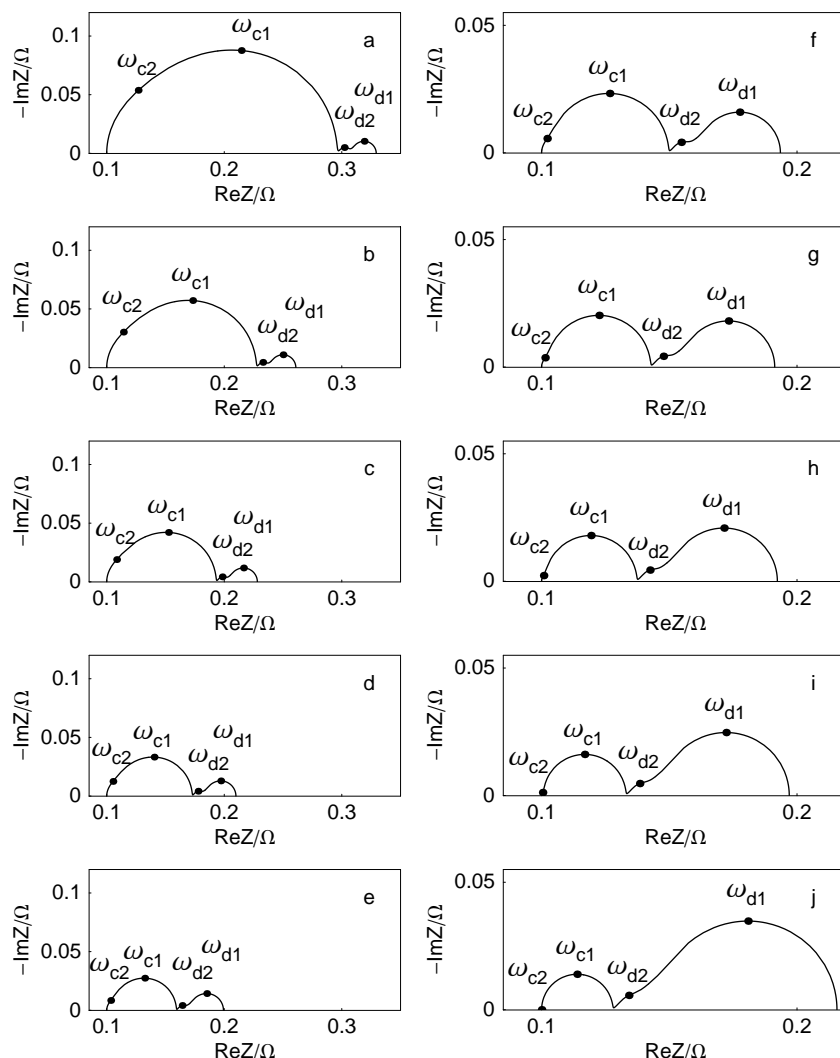


Fig. 20 : Diagrammes d'impédance le long de la courbe de polarisation pour une cinétique générale avec les facteurs de symétrie différents. De a à j : la densité de courant varie de 0.2 A cm⁻² à 1.16 A cm⁻². Même paramètres que pour le diagramme à l'abandon.

Ces diagrammes ont une allure similaire au cas précédent.

III. EXPERIMENTATION

A. BANC DE MESURE ET LOGICIEL D'UTILISATION

Le banc de mesure se compose d'une interface électrochimique Solartron 1286 et d'un analyseur de fonction de transfert Solartron 1250, reliés à un PC. Le logiciel SAMDIE (Système Automatique de Mesure de Diagrammes d'Impédance Electrochimiques) permet d'utiliser le banc de mesure et propose trois méthodes d'étude des systèmes électrochimiques, chaque méthode offrant plusieurs possibilités de mesures [Dia91].

La première méthode est une étude du système à l'abandon ou en fonctionnement statique :

- Evolution temporelle du potentiel,
- Evolution temporelle du courant pour un potentiel imposé,
- Courbe courant-tension et évolution temporelle du courant pour un potentiel imposé,
- Evolution temporelle du potentiel à courant imposé,
- Courbe courant-tension et évolution temporelle du potentiel pour un courant imposé.

La deuxième méthode permet essentiellement de tracer des diagrammes d'impédance :

- Diagramme d'impédance pour un potentiel imposé,
- Courbe courant-tension en tension et diagrammes d'impédance associés,
- Diagramme d'impédance pour un courant imposé,
- Courbe courant-tension en courant et diagrammes d'impédance associés,
- Charge ou décharge intensiostatique au repos et diagramme d'impédance.

La troisième méthode est une étude du type corrosion :

- Evolution temporelle du potentiel d'abandon et courbe courant-tension en tension,
- Evolution temporelle du potentiel d'abandon et courbe courant-tension en courant,
- Evolution temporelle du potentiel d'abandon et diagramme d'impédance en tension,
- Evolution temporelle du potentiel d'abandon et diagramme d'impédance en courant.

Les échelles des graphes sont ajustées automatiquement au cours des mesures. Les fichiers de mesure obtenus peuvent être convertis pour, ensuite, être exploités à l'aide d'applications telles que Kaleidagraphe ou Mathematica.

Pour effectuer une mesure d'impédance, la pile débite sur une résistance et, à l'aide du Solartron, un courant sinusoïdal est appliqué (fig. 1).

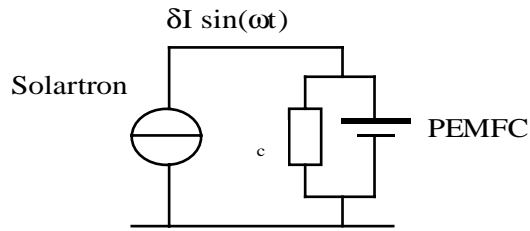


Fig. 1 : Montage utilisé pour l'étude SIE de la PAC fonctionnant sur une résistance Rc.

Le banc d'impédance utilisé comporte quatre électrodes. Les mesures sont effectuées avec deux électrodes ; c'est pour cela que l'on relie l'électrode de travail avec la première électrode de référence et la contre électrode avec la deuxième électrode de référence. Ensuite, pour la mesure, l'électrode de travail est reliée à la cathode de la pile et la contre électrode à l'anode de la pile.

Pour l'expérimentation, deux types de mesure seulement sont utilisés. D'abord, l'étude de l'évolution du potentiel en fonction du temps au niveau de la première méthode permet de vérifier la stabilité du système car la mesure d'impédance n'a de sens que si le point de fonctionnement est stationnaire. Ensuite, l'étude de l'évolution temporelle du potentiel d'abandon et le tracé du diagramme d'impédance en courant, de la troisième méthode, permettent d'obtenir la mesure de l'impédance du système en appliquant un courant modulé de faible amplitude tout en connaissant la valeur du potentiel avant et après le mesure d'impédance. Le domaine maximal de fréquence est compris entre 65 000 Hz et 1 mHz. Le balayage en fréquence peut se faire de manière croissante ou décroissante, ce qui permet de vérifier une éventuelle évolution du diagramme d'impédance dans le temps. Pour toutes les mesures, 8 points sont mesurés par décade.

B. GENERALITES SUR LES MESURES D'IMPEDANCES

1. INTRODUCTION

La technique de mesure de l'impédance électrochimique d'une batterie à été largement utilisée durant les deux dernières décennies pour étudier la cinétique des batteries primaires et secondaires et déterminer leur état de charge et leur état de fonctionnement [Hue98]. La plupart des travaux ont été effectués sur des piles à faible capacité. Plus récemment, les études concernent les piles à forte capacité, et une nouvelle méthode expérimentale a été développée. Elle consiste à mesurer, à l'aide d'une perturbation sinusoïdale du courant, l'impédance de la pile en décharge sur une résistance [Dia97]. Les diagrammes obtenus sont alors identiques à la première méthode. De plus, cette méthode permet de mesurer l'impédance de batteries à haute capacité et à faible impédance. Un test comparatif des mesures acquises par les deux procédés a permis de valider cette deuxième méthode pour l'étude de tout type de batteries et piles à combustible [Dia98a, Dia98b].

2. UTILISATION D'UN COURANT SINUSOÏDAL

Pour faire une mesure d'impédance, un courant sinusoïdal de faible amplitude est appliqué aux bornes de la pile alors que la pile débite un courant continu. Une étude électrocinétique du circuit utilisé va aider à comprendre ce qui se passe au niveau électrique. Pour cela, il faut utiliser le théorème de superposition qui est le suivant : « L'intensité du courant dans une branche quelconque d'un réseau comportant des sources indépendantes et des sources contrôlées est la somme des courants dus à chacune des sources indépendantes, agissant séparément » [Que96, Edm95]. Soit le circuit électrique utilisé pour faire les mesures (fig. 2).

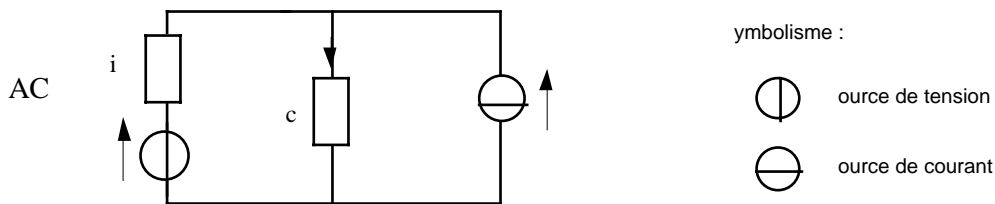


Fig. 2 : Schéma de principe du circuit utilisé lors des mesures d'impédance aux bornes d'une PAC.

Sur ce circuit, on retrouve la PAC en tant que source de tension E , sa résistance interne R_i , la résistance de charge R_c et la source de courant sinusoïdal j que l'on applique. Le courant i qui passe dans la résistance de charge est donc la somme des courants dus à chaque source. On va donc considérer que chacune des sources agit seule en passant¹ les autres sources, et ensuite, on va superposer leurs effets. Pour cela, il y a deux règles à suivre. D'abord, lorsqu'une source de tension est supprimée, elle est remplacée par un court-circuit. Ensuite, lorsqu'une source de courant est supprimée, elle est remplacée par un circuit ouvert.

Dans notre cas, il y a deux sources, donc il y a deux circuits à étudier (fig. 3 et 4). Soit C_1 le premier circuit : il ne comprend que les résistances et la PAC ; I_1 est le courant qui traverse la résistance de charge. Soit C_2 le deuxième circuit : il ne comprend que les résistances et la source de courant ; i_2 le courant qui traverse la résistance de charge. En superposant les effets de chaque source, on a : $i = I_1 + i_2$.

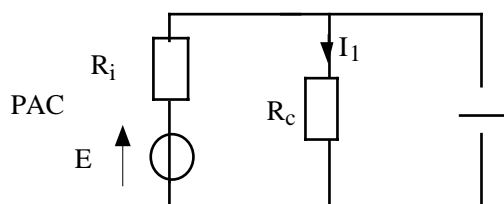


Fig. 3 : Circuit C_1 .

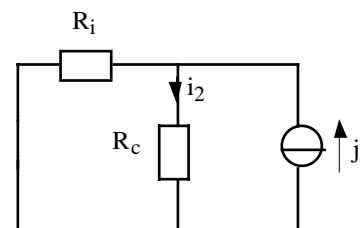


Fig. 4 : Circuit C_2 .

¹ Passiver une source signifie éteindre la source.

Avec le circuit C₁, on a l'équation :
$$I_1 = \frac{E}{R_i + R_c} \quad (1)$$

Avec le circuit C₂, on peut écrire (diviseur de courant) :
$$i_2 = j \frac{R_i}{R_i + R_c} \quad (2)$$

Le courant i qui traverse la résistance de charge peut ainsi être calculé, même lorsqu'un courant sinusoïdal parcourt la PAC qui débite du courant continu. L'Éq. 2 montre que lorsque la résistance $R_c \gg R_i$ tout le courant j passe dans la PAC. Ces fig. 3 et 4 montrent qu'il n'est pas possible d'effectuer une mesure d'impédance en faisant une attaque avec une source de tension car la résistance de charge serait court-circuitée au niveau du circuit C₁.

Maintenant, considérons le circuit réellement utilisé (fig. 5).

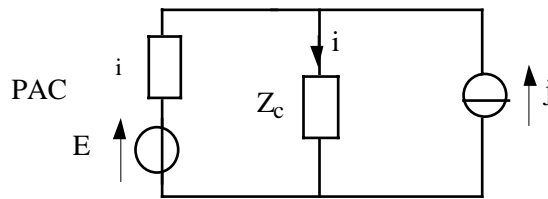


Fig. 5 : Circuit utilisé lors des mesures d'impédance aux bornes d'une PAC.

Les résistances considérées ne sont pas des résistances pures mais, plus généralement, des impédances. Dans ce cas, lorsque la partie réelle de l'impédance de la charge est du même ordre de grandeur que la partie réelle de l'impédance de la PAC, le courant j ne passe pas totalement dans la charge. Ainsi, l'impédance mesurée est celle du système (PAC + Z_c) en parallèle.

3. IMPEDANCE DE LA PAC

Pour obtenir l'impédance de la PAC, il faut mesurer l'impédance de la résistance de charge dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'impédance du système (fig. 6).

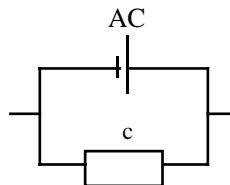


Fig. 6 : Circuit équivalent

Soit Z_{mes} l'impédance mesurée du système. Soit Z_{PAC} l'impédance de la pile seule. Soit, d'après le circuit équivalent, la relation suivante :
$$\frac{1}{Z_{mes}} = \frac{1}{Z_{PAC}} + \frac{1}{R_c} \quad (3)$$

D'où la relation de l'impédance de la PAC seule :
$$Z_{PAC} = \frac{R_c Z_{mes}}{R_c - Z_{mes}} \quad (4)$$

4. INFLUENCE DE LA RESISTANCE DE CHARGE SUR LA MESURE D'IMPEDANCE

L'impédance de cette résistance de charge a plus ou moins d'effet sur le diagramme d'impédance de la PAC. Pour vérifier cela, nous avons tracé les diagrammes d'impédance obtenus pour un cas général avec les facteurs de symétrie égaux à 1/2, et nous les avons superposés avec les diagrammes de Z_{mes} calculés pour différentes valeurs de résistance de charge (fig. 7).

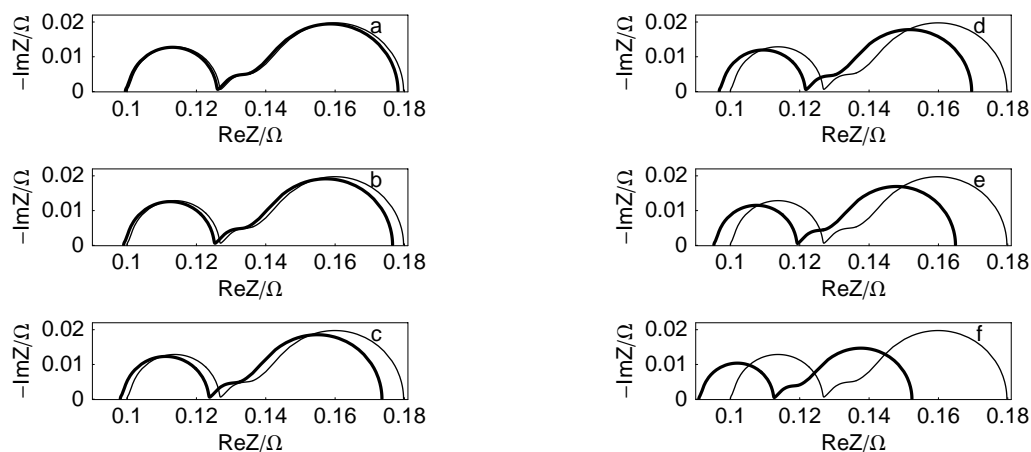


Fig. 7 : Diagrammes d'impédance calculés pour différentes valeurs de résistance de charge, pour une densité de courant égale à 1 mA cm^{-2} , dans le cas général avec des facteurs de symétrie égaux. a) $R_c = 20 \text{ } \Omega$, b) $R_c = 10 \text{ } \Omega$, c) $R_c = 5 \text{ } \Omega$, d) $R_c = 3 \text{ } \Omega$, e) $R_c = 2 \text{ } \Omega$, f) $R_c = 1 \text{ } \Omega$. En trait plein : Z_{mes} . En trait fin : Z_{PAC} .

Cette fig. 6 montre que plus la résistance est petite, plus les diagrammes sont décalés. Cela montre aussi que les informations tirées des diagrammes mesurés, comme, par exemple, la valeur de la résistance interne au niveau de la partie réelle en hautes fréquences, ne sont pas correctes. Il faut donc, à chaque fois, corriger le diagramme obtenu en tenant compte de l'impédance de la résistance utilisée et il est préférable de mesurer l'impédance de la résistance dans les mêmes conditions de mesure que pour le diagramme d'impédance obtenu en premier lieu. Le diagramme d'impédance de la pile seule est alors obtenu par calcul.

C. KIT HTEC

1. PRESENTATION

La pile à combustible que l'on étudie est une PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell [Taz00, Dan00]) de la société HTEC. Cette PEMFC a pour dimensions $80 \times 80 \times 24 \text{ mm}$. Son poids est de 225 grammes. L'élément central est constitué de deux électrodes de platine qui ont une surface de 16 cm^2 entre lesquelles il y a une membrane échangeuse de protons. Autour de cet élément central, il y a des collecteurs de courant. Enfin, deux plaques de Plexiglas fixées entre elles par des boulons permettent de maintenir le tout.

Les deux gaz sont apportés à l'aide de bouteilles sous pression, on a ainsi des flux de gaz continus. Des tuyaux en silicone sont utilisés pour connecter les bouteilles de gaz sous pression avec les entrées de gaz de la pile à combustible.

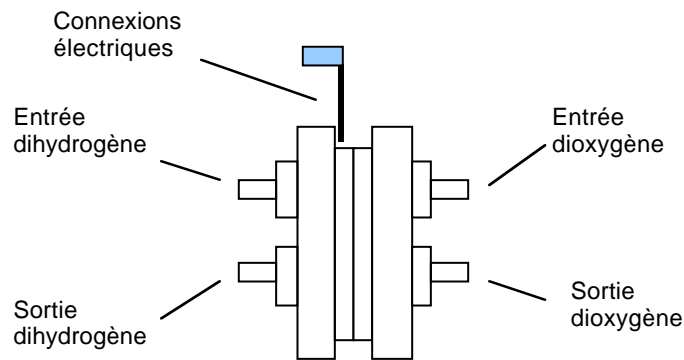


Fig. 8 : Schéma du kit de la pile HTEC.

Au niveau des sorties de gaz, deux montages sont possibles : à sorties ouvertes ou à sorties fermées. Pour un montage à sortie ouverte, il faut relier chaque sortie de la pile à combustible, à l'aide de tuyaux, à un récipient rempli d'eau déionisée. Les flux de gaz doivent être faibles. Pour vérifier cela, il suffit d'obtenir à la sortie à peu près une bulle de gaz par minute dans les récipients d'eau. Pour un montage à sorties fermées, il s'agit de fermer les tuyaux de sortie de la pile à combustible par une agrafe pour éviter une perte de gaz. S'il y a un excès de pression dépassant les 0,6 bar, cela ne causera aucun dommage au niveau de la pile. Mais si cet excès ne peut pas sortir de manière continue, certains constituants, comme les gaz inertes qui ne sont pas utilisés au niveau de la pile, peuvent devenir trop concentrés. Dans le cas le plus extrême, ils peuvent remplir la pile entièrement et ainsi bloquer les arrivées de gaz. Cela peut être évité en ouvrant brièvement l'agrafe pour permettre aux gaz indésirables de s'échapper.

Cette pile peut être utilisée sans oxygène pur. L'oxygène est alors apporté par l'air à la température ambiante et à la pression atmosphérique. Le gaz pénètre dans la pile à combustible par diffusion et convection. Les performances de la pile, pour une utilisation à l'air, ont été augmentées en créant une aspiration de l'air à l'aide d'une trompe à eau, les performances seraient quand même inférieures à celles obtenues avec de l'oxygène pur. L'utilisation de cette pile avec de l'oxygène permet d'obtenir une puissance de 600 mW ; avec de l'air, on peut obtenir une puissance de 300 mW.

2. ETUDE DE LA PILE

a) Mesure d'un diagramme

Soit une résistance de charge de 5 Ω . Pour observer la chute de potentiel due à la mise en parallèle de la résistance de charge, le début de la mesure se fait à l'abandon durant environ une

minute. Puis, la résistance est mise en parallèle et la mesure de la tension dure encore environ une minute pour que la tension ait le temps de se stabiliser (fig. 9).

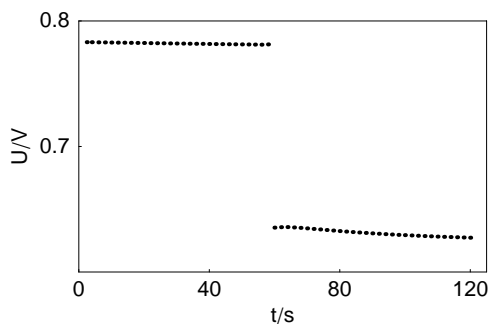


Fig. 9 : Courbe U vs. t aux bornes de la PAC.

Ensuite commence la mesure du diagramme d'impédance de la PAC en faisant varier la fréquence de manière décroissante : de 65 000 Hz à 1 Hz. La modulation du courant appliqué, dans ce cas, a une amplitude de 1 mA. Au début de cette mesure le potentiel est de 628 mV. Durant le temps de mesure, le potentiel a baissé de 8 mV, soit de 1.3 %. On peut donc dire que la pile est stable pendant la durée de la mesure. La fig. 10 présente le diagramme obtenu.

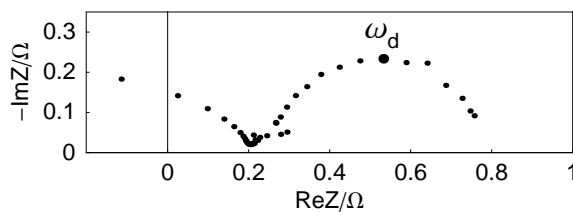


Fig. 10 : Diagramme d'impédance de la PAC HTEC en parallèle avec une résistance de 5 Ω.

Le diagramme d'impédance obtenu n'est pas celui de la PAC elle-même mais celui de la PAC en parallèle avec la résistance (cf. Part. III, chap. B, § 3). Ainsi, il est nécessaire de mesurer l'impédance de la résistance de charge avec les fils de connexion (fig. 11).

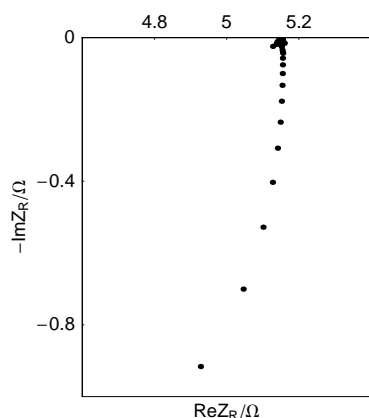


Fig. 11 : Diagramme d'impédance de la résistance de charge de 5 Ω avec les fils de connexion.

A l'aide des équations 3 et 4, il est alors facile de calculer le diagramme d'impédance de la PAC. De plus, il est intéressant de voir, en superposant le diagramme de la pile seule obtenu par le calcul et le diagramme mesuré, l'influence de l'impédance de la résistance par rapport à l'impédance mesurée (fig. 12).

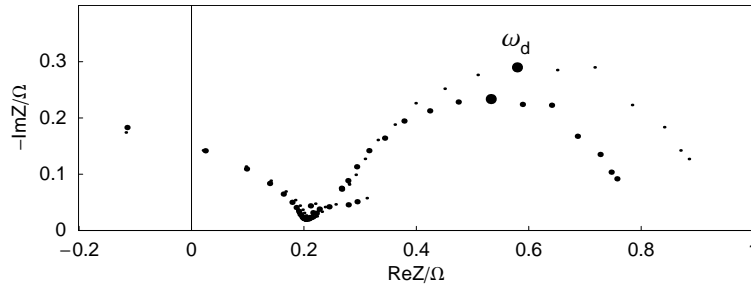


Fig. 12 : Diagrammes d'impédance. En points épais : impédance mesurée de la PAC en parallèle avec la résistance. En point fins : impédance de la PAC après calculs ($\omega_d = 30.6255 \text{ rad s}^{-1}$).

b) Exploitation d'un diagramme

Sur la fig. 12, l'arc en hautes fréquences est dû à l'appareillage, donc il n'est pas pris en compte dans cette étude. À partir du diagramme d'impédance de la PAC, il est envisageable de déterminer des paramètres. La partie réelle en hautes fréquences renseigne sur la valeur de la résistance interne, donc ici $R_i = 0.211 \Omega$. L'arc a la forme d'un quart de lemniscate, c'est donc le graphe d'une impédance de diffusion dont l'expression est de la forme : $Z = R_d \frac{\text{th}\sqrt{I\omega\tau}}{\sqrt{I\omega\tau}}$, R_d étant un facteur d'échelle. Connaissant la fréquence au point ω_d du sommet de cet arc, la valeur de la constante de temps de transport peut être calculée grâce à la relation suivante :

$$\tau = \frac{2.54}{\omega_d} = \frac{2.54}{2\pi f_d} \text{ avec } f_d = 4.8742 \text{ Hz.} \quad (5)$$

D'où, $\tau = 0.083 \text{ s}$. Dans la modélisation, le symbole D a été utilisé pour exprimer le coefficient de diffusion dans la couche de diffusion. Mais l'électrode est un milieu poreux, et la géométrie n'est pas linéaire. La fréquence du sommet de l'arc ne permet que de calculer un coefficient de diffusion effectif D_{eff} , grâce à la relation suivante : $\tau = \frac{\delta^2}{D_{\text{eff}}}$, d'où : $D_{\text{eff}} = \frac{\delta^2}{\tau}$. (6)

L'épaisseur de la couche de diffusion est voisine de 1 mm . D'où : $D_{\text{eff}} = 0.1206 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La valeur du coefficient de diffusion D théorique du dioxygène dans l'air est voisine de $0.17 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [Han64]. Cette valeur correspond à un coefficient de diffusion effectif que l'on peut calculer à partir de l'équation suivante : $D_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon D}{t}$, où t est la tortuosité et ε est la porosité [Fre01, Pag98]. Soient $t = 2.89$ et $\varepsilon = 0.5$. Donc : $D_{\text{eff}/\text{théor}} = 0.0294 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Le coefficient mesuré est supérieur au coefficient théorique. Cela montre que l'on a pas que de la diffusion mais aussi de la convection. Cette augmentation peut aussi être due à une contribution du phénomène de diffusion dans la couche active.

Pour étudier la PAC, les diagrammes d'impédance sont mesurés en différents points de fonctionnement.

c) La pile HTEC

Une première mesure d'impédance est faite à l'abandon (fig. 13). Ensuite, les mesures sont faites pour différentes valeurs de la résistance de charge, et donc en différents points de la courbe de polarisation (fig. 14).

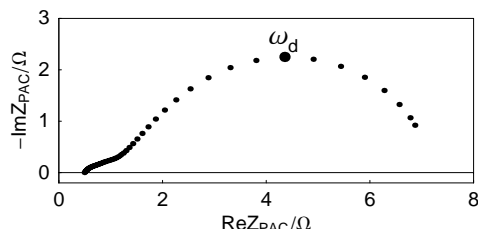


Fig. 13 : Diagramme d'impédance de la PAC mesuré à l'abandon : la fréquence varie de 50 000 Hz à 0.1 Hz, l'amplitude de la modulation du courant est de 10 mA et la tension U varie de 0.6624 V à 0.6599 V.

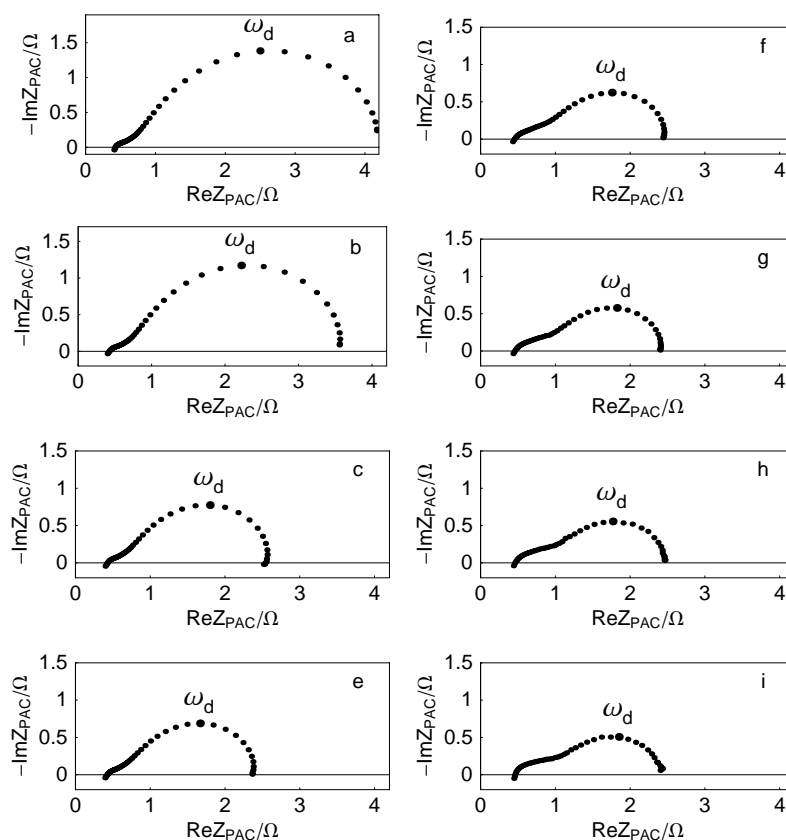


Fig. 14 : Diagrammes d'impédances de la PAC HTEC mesurés le long de la courbe de polarisation : la fréquence varie de 60 000 Hz à 0.1 Hz de a à c et varie de 60 000 Hz à 0.2 Hz de d à i. L'amplitude de la modulation du courant est de 10 mA. a : $R_c = 59 \Omega$ et $I = 0.011 \text{ A}$; b : $R_c = 29 \Omega$ et $I = 0.021 \text{ A}$; c : $R_c = 9 \Omega$ et $I = 0.055 \text{ A}$; d : $R_c = 7 \Omega$ et $I = 0.064 \text{ A}$; e : $R_c = 5 \Omega$ et $I = 0.081 \text{ A}$; f : $R_c = 3 \Omega$ et $I = 0.1068 \text{ A}$; g : $R_c = 2 \Omega$ et $I = 0.1332 \text{ A}$; h : $R_c = 1 \Omega$ et $I = 0.1866 \text{ A}$; i : $R_c = 0.5 \Omega$ et $I = 0.2051 \text{ A}$.

Lors des mesures d'impédance, la tension varie mais ces variations sont négligeables ; on peut donc considérer que la pile est stable durant les mesures d'impédance. Ces diagrammes (fig. 14) sont formés de deux arcs : le premier, de faible diamètre, est un arc de transfert de charge ; le deuxième, ayant la forme d'un quart de lemniscate, est un arc de transport de matière. L'allure de

ces diagrammes correspond à l'allure des diagrammes calculés en modélisation avec un petit arc de transfert de charge et un seul arc de diffusion.

Les valeurs des paramètres peuvent être déterminées. La résistance interne varie de 0.42 à 0.47Ω ; celle-ci a évolué au cours du temps. De plus, sur le diagramme du paragraphe a), la résistance interne est de 0.21Ω . Cela montre que, pendant les quelques semaines qui se sont écoulées entre ces deux séries de mesures, l'état de la pile (membrane) a évolué. Au niveau de l'arc de diffusion, les valeurs de la couche de diffusion peuvent être déterminées pour chaque diagramme. La fréquence au sommet de cet arc, ω_d , évolue de 0.6667 Hz à 8.001 Hz . En utilisant les Éq. 5 et 6, on trouve des valeurs de D_{eff} qui varient entre $0.0165 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $0.1979 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, du diagramme a au diagramme i. Pour un faible courant, les valeurs sont en accord avec la valeur théorique de $0.0294 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. A fort courant, les valeurs sont nettement supérieures à la valeur théorique. Comme précédemment, on a pas que de la diffusion mais aussi de la convection et peut être une contribution du phénomène de diffusion dans la couche active.

Les coordonnées des points de fonctionnement de la PAC sont déterminées en faisant la moyenne des variations ΔU pour chaque valeur de la résistance de charge et en utilisant la loi d'Ohm pour déterminer la valeur du courant correspondante. La courbe de polarisation est tracée à partir de ces points (fig. 15). De plus, sachant que la puissance est le produit de la tension avec le courant $P = U \times I$, on peut aussi tracer la courbe de puissance en fonction du courant (fig. 15).

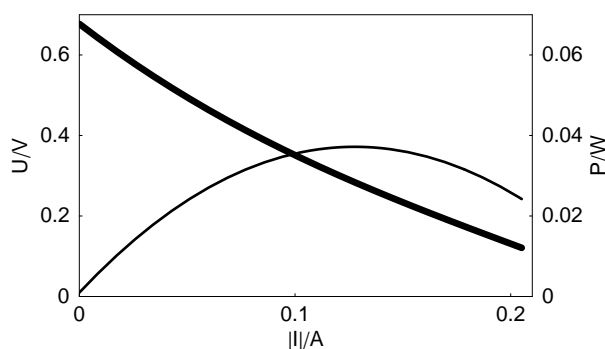


Fig. 15 : Courbe de polarisation (trait gras) et courbe de puissance de la pile HTEC (trait fin).

La fig. 15 montre que les performances obtenues sont nettement inférieures à celles qui sont données par le constructeur : la puissance maximale est ici de 35.5 mW .

En calculant la dérivée de la courbe de polarisation, les valeurs de la résistance de polarisation R_p sont obtenues en fonction de la valeur absolue du courant (fig. 16). Cette courbe de R_p permet de vérifier les mesures d'impédances. En effet, la valeur de R_p , pour un courant donné, doit correspondre avec la partie réelle en basses fréquences du diagramme d'impédance. L'intérêt est donc de vérifier si les diagrammes mesurés sont complets ou non, sinon des mesures supplémentaires allant en plus basses fréquences sont nécessaires.

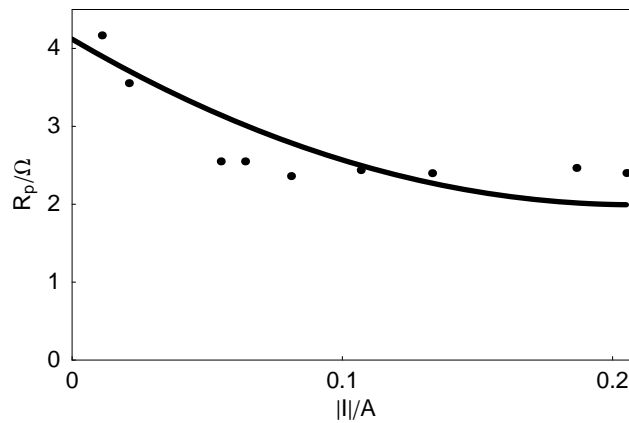


Fig. 16 : Trait plein : représentation de la résistance de polarisation R_p calculée en fonction de la valeur absolue du courant. Points : représentation des R_p mesurées à partir des diagrammes d'impédance de la fig. 15.

Sur la fig. 16, les valeurs calculées de R_p varient de 4.11Ω à 1.99Ω lorsque le courant augmente. Sur la fig. 14, R_p varie de 4.17Ω à 2.40Ω . Les écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées sont compris entre 0.06Ω et 0.59Ω . Les valeurs calculées sont cohérentes avec les valeurs mesurées.

D. EDUKIT HPOWER

1. PRESENTATION DE LA PAC

Ce kit éducatif est un stack² comprenant quatre piles de type PEMFC en série. Tout le montage est fixé sur une plaque (fig. 17). Le stack a pour dimensions $241 \times 152 \times 66$ mm, et son poids est de 1.14 kg.

² Stack : empilement.

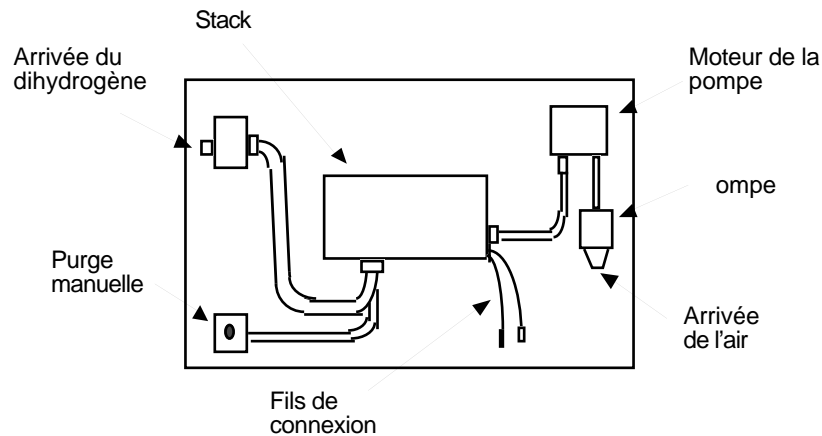


Fig. 17 : Schéma de l'édukit HPOWER.

Il fonctionne au dihydrogène et à l'air ambiant. L'air est alimenté à l'aide d'une pompe comportant un filtre pour éviter toute contamination de la pile, alimentée par un générateur qui lui applique une tension U_p . Une valve manuelle permet de purger périodiquement l'eau qui se forme durant le fonctionnement au niveau du passage interne du dihydrogène. Avec ce stack, on peut atteindre une puissance de 14 W sous un courant de 5 A, mais il ne faut pas dépasser les 5 A pour ne pas surchauffer la pile car cela lui causerait des dommages.

2. MESURES D'IMPEDANCE

a) Diagrammes le long de la courbe de polarisation

Pour étudier le stack, des mesures d'impédance ont été faites à l'abandon (fig. 18) et en différents points de fonctionnement (fig. 19) en modifiant la résistance de charge pour faire varier la valeur du courant débité par la PAC. L'impédance de la PAC a été déterminée comme précédemment (cf. Part III, chap. B, §3).

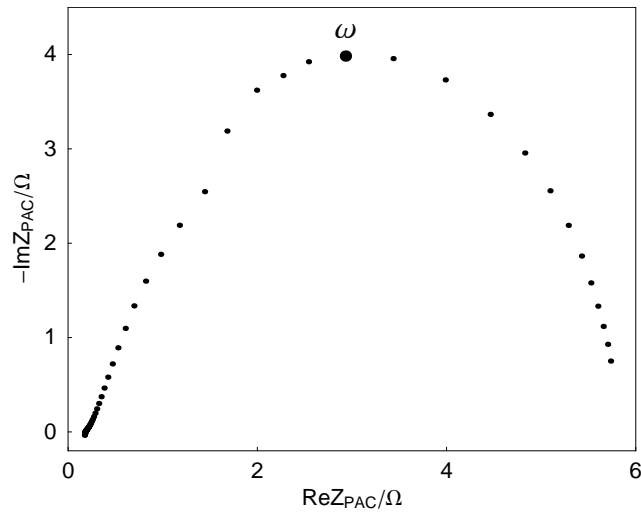


Fig. 18 : Diagramme d'impédance du stack mesuré à l'abandon : la fréquence varie de 5 000 Hz à 1 mHz, l'amplitude de la modulation du courant est de 200 mA et la tension U varie de 3.94 V à 5.56 V.

La tension du stack varie durant la mesure de l'impédance à l'abandon ; ce qui peut expliquer la forme du diagramme.

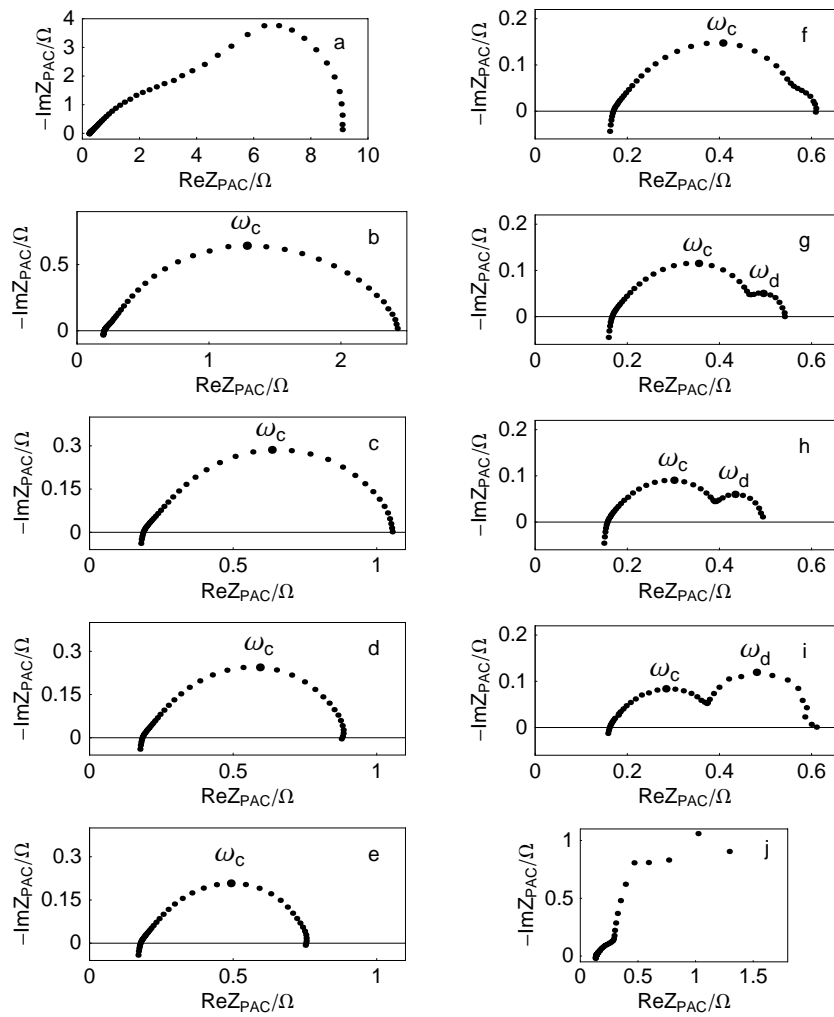


Fig. 19 : Diagrammes d'impédances de la PAC mesurés le long de la courbe de polarisation ; plage de fréquences : 5 000 Hz à 0.01 Hz et l'amplitude de la modulation du courant est de 200 mA. a : $R_c = 39 \Omega$ et $I = 0.083 \text{ A}$;

b : $R_c = 19 \Omega$ et $I = 0.166 \text{ A}$; c : $R_c = 9 \Omega$ et $I = 0.339 \text{ A}$; d : $R_c = 7 \Omega$ et $I = 0.43 \text{ A}$; e : $R_c = 5 \Omega$ et $I = 0.591 \text{ A}$;
 f : $R_c = 3 \Omega$ et $I = 0.958 \text{ A}$; g : $R_c = 2 \Omega$ et $I = 1.377 \text{ A}$; h : $R_c = 1.5 \Omega$ et $I = 1.813 \text{ A}$; i : $R_c = 1 \Omega$ et $I = 2.56 \text{ A}$;
 j : $R_c = 0.5 \Omega$ et $I = 3.521 \text{ A}$.

La fig. 19 montre que la résistance interne diminue lorsque le courant augmente : elle varie de 0.241Ω à 0.133Ω . Ce résultat permet de confirmer que la valeur de la résistance interne informe sur l'état d'hydratation de la membrane. En effet, plus le courant est grand, plus la pile produit de l'eau et donc plus la membrane est hydratée. Cela est confirmé par la sortie de quelques gouttes d'eau, au niveau des sorties prévues à cet effet sous le stack, au cours des mesures d'impédance à fort courant. Ainsi, l'augmentation de l'hydratation de la membrane se visualise par une diminution de la valeur de la résistance interne. Cela permet de contrôler le fonctionnement du stack. Ce stack comprend quatre PAC mises en série que l'on considère identiques. L'impédance totale est alors : $Z_{PAC} = 4 Z_t$. Le coefficient 4 est un facteur d'échelle. Ainsi, la résistance de transfert de charge d'un élément est égale au quart de la valeur mesurée sur les diagrammes et le sommet de l'arc de transfert de charge ω_{c1} permet de calculer la valeur de la capacité de double couche d'une PAC : elle varie de 95.5 mF à 67.6 mF , lorsque le courant augmente. Sur les diagrammes g, h et i, apparaît un arc de transport de matière en basses fréquences. La fréquence du sommet de cet arc, au point ω_d , varie de 0.2 Hz à 0.375 Hz . D'après les Éq. 5, 6 et 7, le coefficient de diffusion effectif varie entre $0.00495 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $0.00928 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Ces valeurs sont faibles par rapport à la valeur théorique que l'on a déterminée précédemment et qui est de $D_{\text{eff}/\text{théor}} = 0.0294 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Ne connaissant pas le montage interne de ce stack, on peut penser que le gaz qui arrive traverse un diffuseur poreux de grande épaisseur qui joue à la fois le rôle de diffuseur et de collecteur de courant. L'épaisseur de la couche de diffusion serait alors plus grande que 1 mm . On peut remarquer que le phénomène de diffusion du dioxygène ne devient un facteur limitant qu'à partir d'une certaine valeur de courant comprise entre 0.591 A et 0.958 A .

Durant les mesures d'impédance la tension varie peu. En faisant une moyenne entre la tension avant et après la mesure du diagramme d'impédance, la valeur de la tension est déterminée pour chaque valeur de la résistance de charge, donc pour chaque valeur du courant.

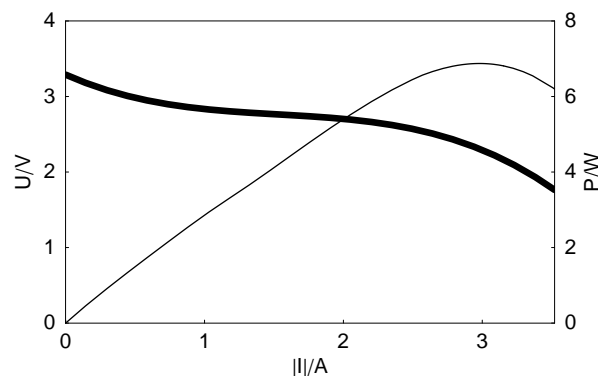


Fig. 20 : Courbe de polarisation (trait gras) et courbe de puissance du stack (trait fin).

La fig. 20 représente la courbe de polarisation qui en découle et la courbe de puissance. La puissance maximale atteinte pour le stack est de 6.87 W. Le calcul de la dérivée de la courbe de polarisation donne la valeur de R_p en fonction du courant (fig. 21).

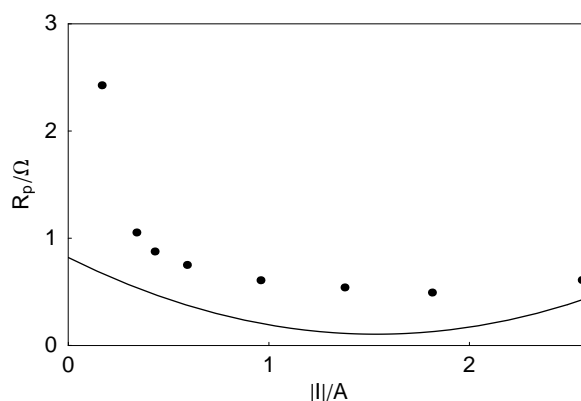


Fig. 21 : Trait plein : représentation de la résistance de polarisation R_p calculée en fonction de la valeur absolue du courant. Points : représentation des R_p mesurées à partir des diagrammes d'impédance de la fig. 20, sauf pour les diagrammes a et j qui sont non représentables.

Sur la fig. 21, les valeurs calculées de R_p varient de 0.82Ω à 0.11Ω , puis de 0.11Ω à 0.42Ω lorsque le courant augmente. Sur la fig. 19, R_p , du diagramme b au diagramme i, varie de 2.43 à 0.49Ω , puis de 0.49Ω à 0.61Ω . Les écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées sont compris entre 1.75Ω et 0.19Ω . Les valeurs calculées et les valeurs mesurées ne concordent pas. En considérant la forme exacte des diagrammes g, h et i, l'arc de transfert de matière a plutôt l'allure d'un demi cercle que d'un quart de lemniscate. Cet arc correspond peut être un arc de diffusion dans la couche active. Alors, le calcul de l'épaisseur de la couche de diffusion est plus complexe.

b) Variation du débit d'oxygène

Lorsqu'un diagramme d'impédance est mesuré, le seul paramètre que l'on peut faire varier au niveau du stack est le débit des gaz. La débit du dioxygène peut être modifiée si la tension U_p , appliquée à la pompe à air, est modifiée. Pour étudier les conséquences d'une variation de pression du dioxygène sur le diagramme d'impédance, deux diagrammes sont mesurés (fig. 22) en modifiant la tension U_p et en conservant les mêmes conditions de mesure, c'est-à-dire les mêmes plages de fréquence, la même amplitude du courant et la même pression pour le dihydrogène. Durant les mesures de ces diagrammes, la pile est stable car la tension varie seulement de 1 % environ.

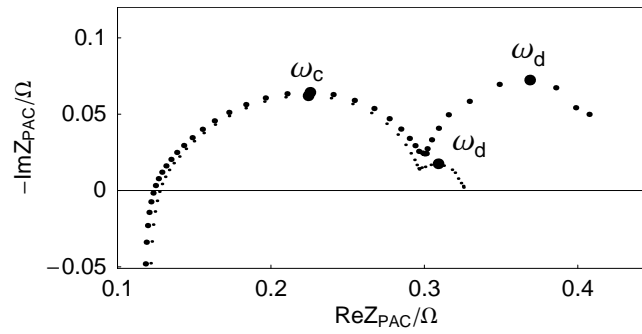


Fig. 22 : Diagrammes d'impédance du stack tenant compte de l'impédance de la résistance utilisée qui est de 1Ω . Les conditions de mesure sont identiques pour les deux diagrammes : la fréquence varie de 65 000 Hz à 100 mHz ; l'amplitude du courant est de 200 mA. En points fins : $U_p = 6 \text{ V}$; en points épais : $U_p = 3.5 \text{ V}$.

L'arc en hautes fréquences peut être un arc de transfert de charge. Les deux arcs sont superposables donc l'arc n'a pas été modifié d'un diagramme à l'autre. L'arc en basses fréquences est caractéristique d'un phénomène de transport de matière du dioxygène car il évolue avec le débit de dioxygène. En points fins, la fréquence du sommet, au point ω_d , est de 0.65 Hz alors qu'en points épais, la fréquence du sommet est de 0.2055 Hz. Pour le diagramme en points fins, le coefficient de diffusion effectif est plus grand, ce qui signifie qu'il y a de la convection. Ce diagramme représente de meilleures conditions de fonctionnement du stack car R_p est plus petit, ce qui se traduit par une pente plus faible de la courbe de polarisation en ce point de fonctionnement, et par un courant limite supérieur.

IV. CONCLUSION

Cette étude de piles à combustible à membrane échangeuse de protons se divise en deux aspects. L'aspect théorique a été développé à travers une modélisation simple de la PAC, d'abord en régime stationnaire puis en régime dynamique. Pour cela, on a considéré que la réaction a lieu à l'interface électrode / membrane et donc que les gaz qui arrivent ne diffusent que dans une couche de diffusion et que la couche active est plane. Après avoir établi les équations correspondants à chaque hypothèse de cinétique de réaction, l'allure de la courbe de polarisation et l'allure des diagrammes d'impédance le long de la courbe de polarisation ont été tracés en choisissant arbitrairement les valeurs des paramètres. Ainsi, les diagrammes d'impédance comportent un arc de transfert de charge (ou non suivant la cinétique de réaction) et un arc de transport de matière pour chaque gaz.

Pour l'aspect expérimental, il a fallu d'abord s'intéresser au banc de mesure et au logiciel d'utilisation, puis réfléchir à propos des circuits électriques utilisés pour effectuer les mesures. Enfin, après avoir montré qu'il est facile de déterminer l'impédance de la PAC connaissant l'impédance de la résistance de charge, des mesures ont été faites. Deux PAC ont été étudiées.

Les diagrammes de la PAC HTEC comportent deux arcs : un arc de transfert de charge (de faible diamètre mais visible sur tous les diagrammes) et un seul arc de diffusion. Différents paramètres ont été calculés à partir des diagrammes mesurés. La résistance interne est de quelques centaines de $m\Omega$. La détermination du coefficient de diffusion montre qu'à faible courant les valeurs mesurées sont proches de la valeur théorique dans l'air. Par contre, à fort courant, les valeurs sont plus élevées et la convection doit sans doute contribuer au transport des gaz. Cette augmentation peut aussi être due à une contribution du phénomène de diffusion dans la couche active.

A partir de la courbe de polarisation, on a tracé la courbe de puissance puis la courbe de la résistance de polarisation en fonction du courant. On a obtenu une puissance maximale d'une trentaine de mW. Enfin, la comparaison des valeurs calculées et mesurées de la résistance de polarisation montre la cohérence des mesures en dynamique et en stationnaire.

Les diagrammes du stack HPOWER sont différents. En effet, on ne visualise d'abord qu'un arc de transfert de charge, puis, à forts courants, apparaît un arc de transport de matière. La résistance interne du stack est de quelques $m\Omega$. Ainsi, en considérant que le stack est une mise en série de quatre piles identiques, la résistance interne d'une PAC élémentaire est de quelques dizaines de $m\Omega$, ce qui est bien inférieur aux valeurs de la HTEC. On a vu que cette valeur diminue lorsque le courant augmente car la membrane est alors mieux hydratée. La capacité de double

couche est proche de la centaine de mF. Les valeurs du coefficient de diffusion déduites des diagrammes sont très petites. On peut penser, ne connaissant pas le montage interne de ce stack, que le gaz est amené par un diffuseur. Cela expliquerait les faibles valeurs du coefficient de diffusion car l'épaisseur de la couche de diffusion est alors plus grande que 1 mm, valeur prise pour les calculs. De plus, la forme de l'arc de transport de ressemble plutôt à un arc de diffusion dans une couche active, ce qui remettrait en cause les calculs du coefficient de diffusion. Il est difficile dans ce cas de faire des comparaisons avec les modélisations. Enfin, la courbe de polarisation et la courbe de puissance ont été tracées. La puissance maximale obtenue est d'environ 7 W. L'accord entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées de la résistance de polarisation est moins bon que pour la pile HTEC. Cela montre encore la complexité du fonctionnement de ce stack.

Cette étude peut s'appliquer aussi au prototype de PAC du laboratoire car les premier diagrammes obtenus font apparaître un arc de transfert de charge et un arc de transport de matière.

Ce travail montre qu'il est possible de modéliser de manière simple les réactions d'une PAC et, qu'à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique, il est non seulement possible de déterminer des paramètres de la réaction tels que la capacité de double couche mais aussi de contrôler le fonctionnement de la PAC grâce à des mesures de paramètres tels que la résistance interne ou le coefficient de diffusion.

V. BIBLIOGRAPHIE

- [Boy99] C. Boyer, S. Gamburgzev, A. J. Appleby, *J. Appl. Electrochem.*, 29 (1999) 1095.
- [Bul97] Y. Bultel, Modélisation des couches actives d'électrodes volumiques de piles à combustible à membrane échangeuse de protons, Doctorat de l'INPG, 1997.
- [Bul00] Y. Bultel, J.-P. Diard, V. Fasquelle, V. Lamy, B. Le Gorrec, Colloque de Belfort « Piles à Combustible et Interfaces pour les transports », 9 et 10 Novembre 2000.
- [Dan99] K. Dannenberg, P. Ekdunge, G. Lindgergh, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 1377.
- [Der99] D. Chu, R. Jiang, *J. Power Sources*, 83 (1999) 128.
- [Dia91] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, 5^{ème} forum sur les impédances électrochimiques, Montrouge (1991) 145.
- [Dia96] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique Electrochimique*, Ed. Hermann (1996).
- [Dia97] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, P. Landaud, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 3417.
- [Dia98a] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, C. Poinsignon, G. Vitter, *J. Power Sources*, 74 (1998) 244.
- [Dia98b] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Power Sources*, 70 (1998) 78.
- [Edm95] J. Edministe, M. Nahvi, *Circuits Electriques, Théorie et Problèmes, Série Chaum* (1995).
- [Fre01] T. J. P. Freire, E. R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.*, 503 (2001) 57.
- [Han64] *Handbook of Chemistry and Physics*, published by The Chemical Rubber C0, 1964.
- [Hue98] F. Hue, *J. Power Sources*, 70 (1998) 59.
- [Pag98] V. A. Paganin, C. L. F. Oliveira, E. A. Ticianelli, T. E. Springer, E. R. Gonzalez, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 3761.
- [Que96] J.-L. Queyrel, J. Mesplede, *Précis de Physique, Electrocinétique*, Ed. Bréal (1996) 41.
- [Sen99] D. R. Sena, E. A. Ticianelli, V. A. Paganin, E. R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.*, 477 (1999) 169.
- [Squ99] G. Squadrito, G. Maggio, E. Passalacqua, F. Lufrano, A. Patti, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 1449.
- [Taz00] B. Tazi, O. Savadogo, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 4329.
- [Tho00] S. Thomas, M. Zalbowitz, « Fuel Cells Green Power », Los Alamos National Laboratory, <http://www.education.lanl.gov/resources/fuelcells> (2000).