

**SPECTROSCOPIE
d'IMPÉDANCE d'une
PILE à COMBUSTIBLE
DIRECTE au MÉTHANOL**

Jean-Paul DIARD, Nicolas GLANDUT,
Bernard LE GORREC, Claude MONTELLA



LEPMI, UMR 5631 CNRS-INPG-UJF, Domaine Universitaire
BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères
erase@lepmi.inpg.fr

Résumé

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est très utilisée depuis la fin des années soixante-dix pour l'étude des piles et des accumulateurs [1]. En effet, le suivi de l'évolution du diagramme d'impédance d'un générateur électrochimique en fonction de son état de charge permet de renseigner, par exemple, sur la valeur de la résistance interne, la contribution de chaque électrode, etc., et de faire des diagnostics de dysfonctionnement [2].

Quelque soit leur nature (à membrane échangeuse de protons, à oxyde solide, etc.), les piles à combustible (PAC) sont étudiables à l'aide de la SIE [3-5]. En régime potentiostatique ou intensiostatique, la mesure des impédances de l'anode (Z_A) et de la cathode (Z_C) est facile si une électrode de référence est présente dans le système. Par contre, dans des conditions de fonctionnement sur une charge, la mesure de Z_A et Z_C n'est pas aussi simple. La méthode que nous présentons, appliquée à une PAC directe au méthanol débitant sur une charge, permet de pallier cette difficulté [6].

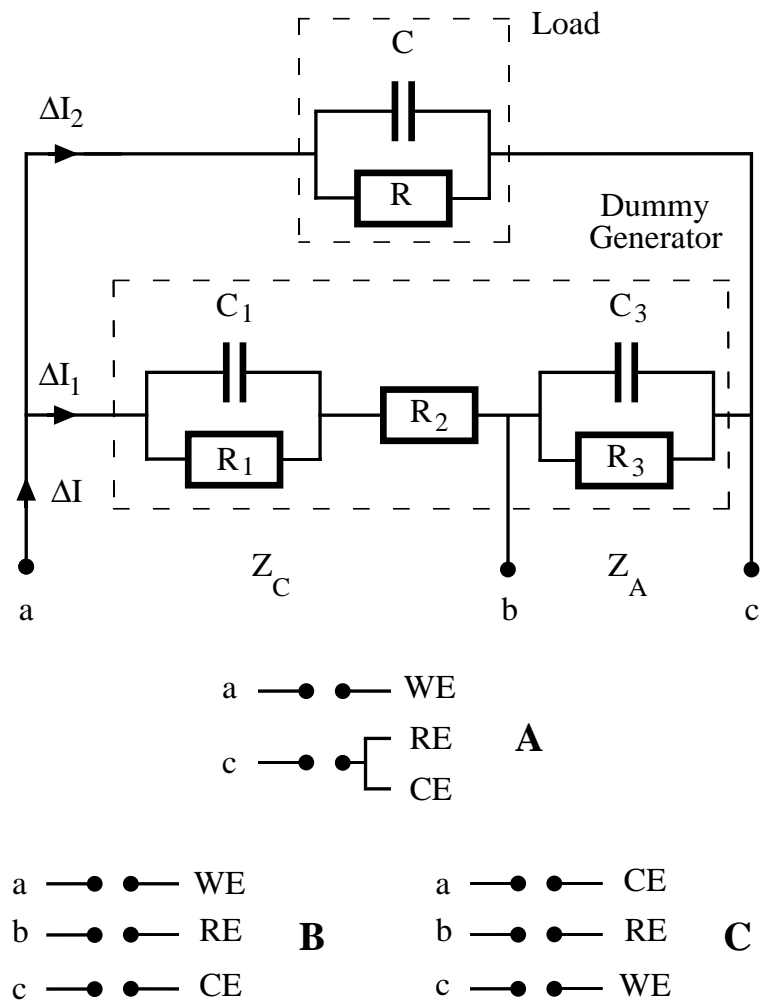


Fig. 1. Circuit électrique utilisé pour l'étude d'un générateur électrochimique fictif (*dummy generator*) débitant dans une charge (*load*). Les différentes connexions au potentiostat sont indiquées. $R = 50 \Omega$, $C = 9.4 \mu\text{F}$, $R_1 = 20 \Omega$, $C_1 = 5.7 \mu\text{F}$, $R_2 = 10 \Omega$, $R_3 = 51 \Omega$, $C_2 = 47 \mu\text{F}$.

$$Z_G(s) = Z_A(s) + Z_C(s)$$

$$= \frac{Z_l(s) Z_m(s)}{Z_l(s) - Z_m(s)}$$

La somme $Z_A + Z_C$ et le rapport
 $H_A/H_C = Z_A/Z_C$ sont connus

$$H_C(s) = \frac{Z_C(s) \Delta I_1(s)}{\Delta I(s)}$$

$\Rightarrow Z_A$ et Z_C d'un générateur en
fonctionnement peuvent être déterminés
séparément.

$$H_A(s) = \frac{Z_A(s) \Delta I_1(s)}{\Delta I(s)}$$

Pour la SIE : $\Delta I = \delta I \sin(\omega t)$; $s = j \omega$.

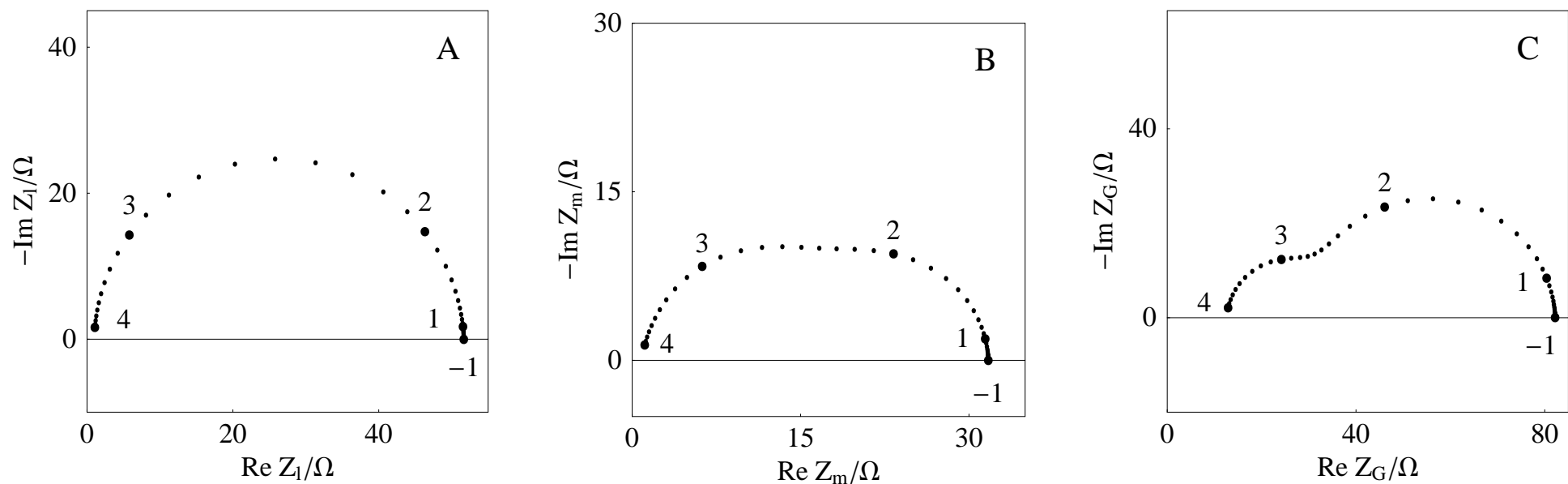


Fig. 2. Diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist des électrochimistes) de la charge (A) et du générateur fictif en parallèle avec la charge (B). (C) Diagramme d'impédance du générateur fictif en cours de fonctionnement réel calculé à partir des Figs. A et B. $\delta I = 1$ mA. Le logarithme décimal des fréquences décadiques est indiqué sur les graphes.

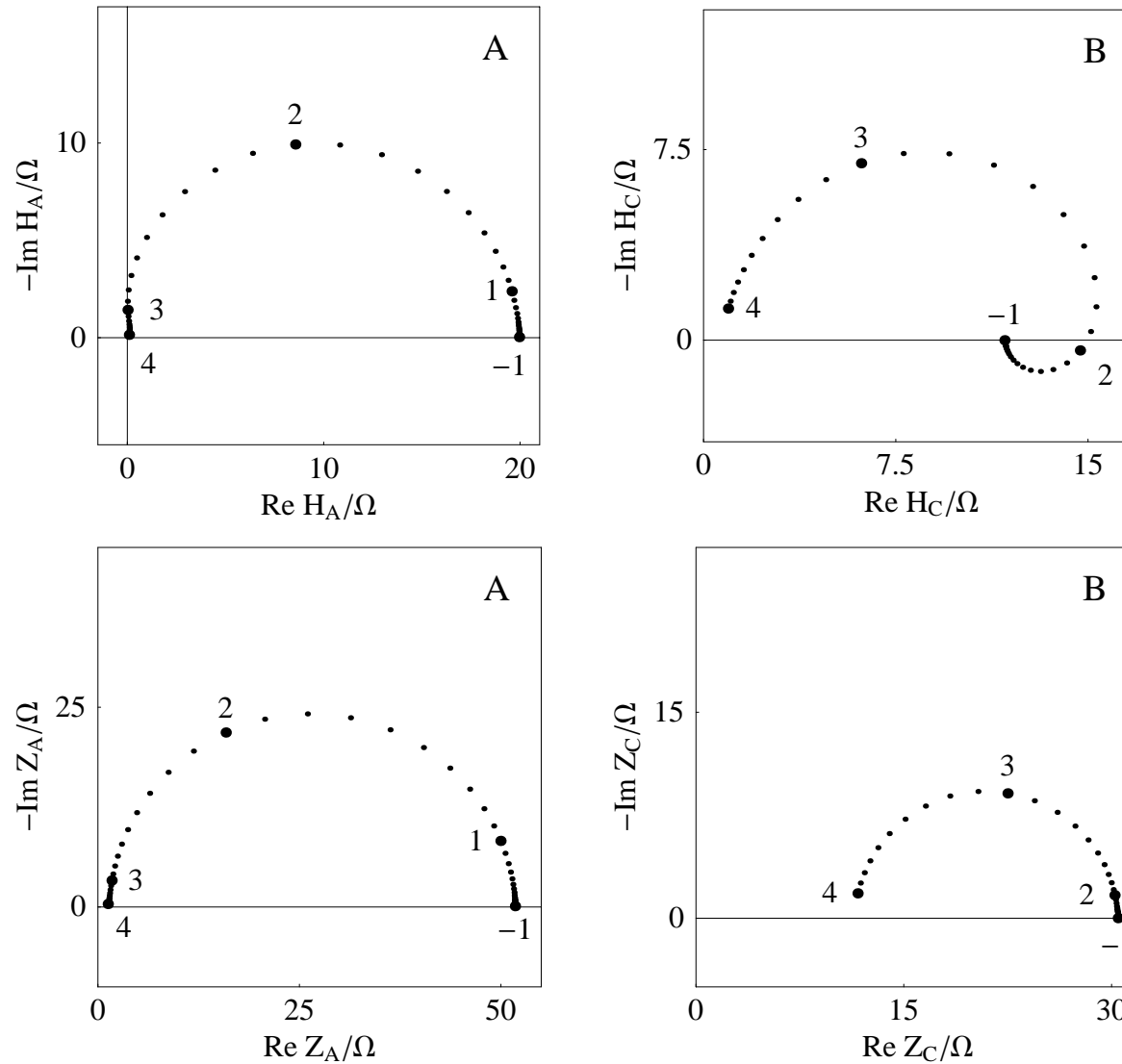


Fig. 3. En haut : diagrammes de “pseudo-impédance” pour H_A et H_C mesurés en utilisant les connexions des Figs. 1 B et C ($\delta I = 1$ mA). En bas : diagrammes d’impédance pour Z_A et Z_C calculés à partir des deux Figs. ci-dessus et de la Fig. 2 C.

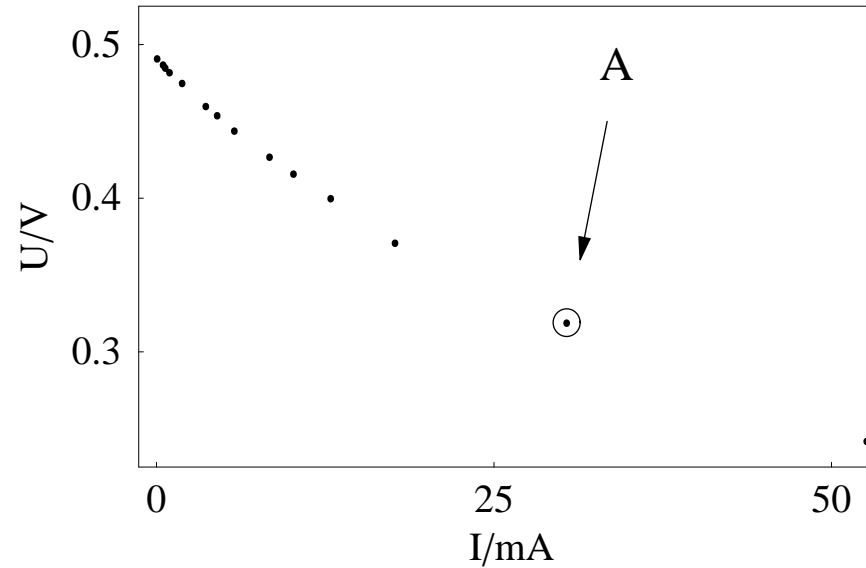


Fig. 4. Courbe de polarisation U vs. I stationnaire d'une pile à combustible directe au méthanol H-TEC (<http://www.h-tec.com>). À l'anode : [méthanol] = 0.5 mol L^{-1} et débit = 1 L min^{-1} . À la cathode : air ambiant. Le point A est le point stationnaire de mesure des diagrammes des Figs. 6 à 8.

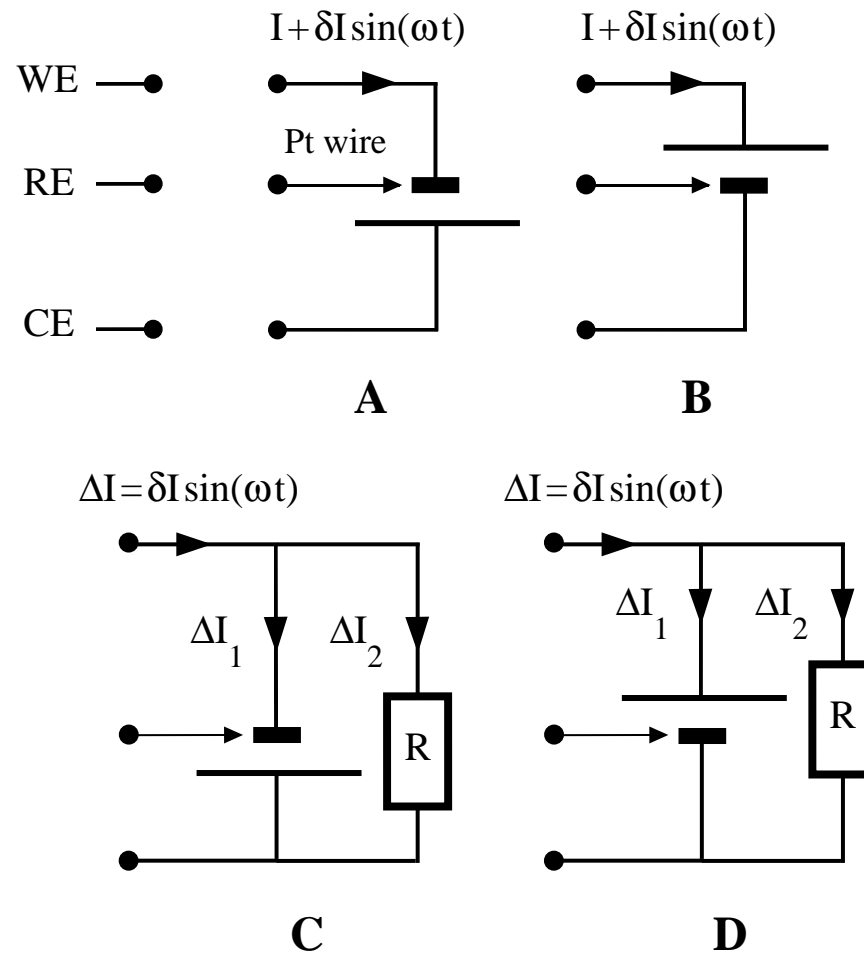


Fig. 5. En haut : connexions utilisées pour l'étude par SIE de l'anode (A) et de la cathode (B) d'une DMFC en régime intensiostatique. En bas : connexions utilisées pour l'étude de l'anode (C) et de la cathode (D) d'une DMFC en cours de fonctionnement sur une charge. Le fil de platine (*Pt wire*), qui sert d'électrode de référence, est positionné à moins de 1 mm de l'anode dans la solution de méthanol.

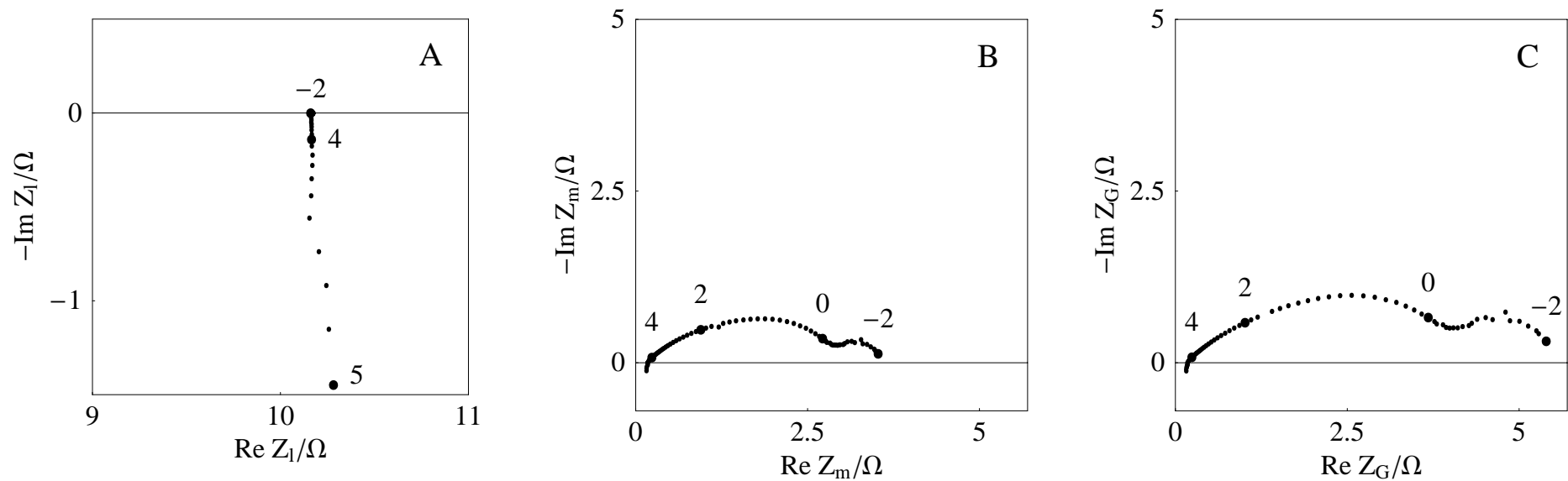


Fig. 6. Diagrammes d'impédance d'une DMFC en cours de fonctionnement réel : (A) impédance de la charge ($R(f \rightarrow 0) = 10.2 \Omega$), (B) impédance de la DMFC en parallèle avec la charge et (C) impédance de la DMFC en fonctionnement, calculée à partir des Figs. A et B. $\delta I = 1 \text{ mA}$.

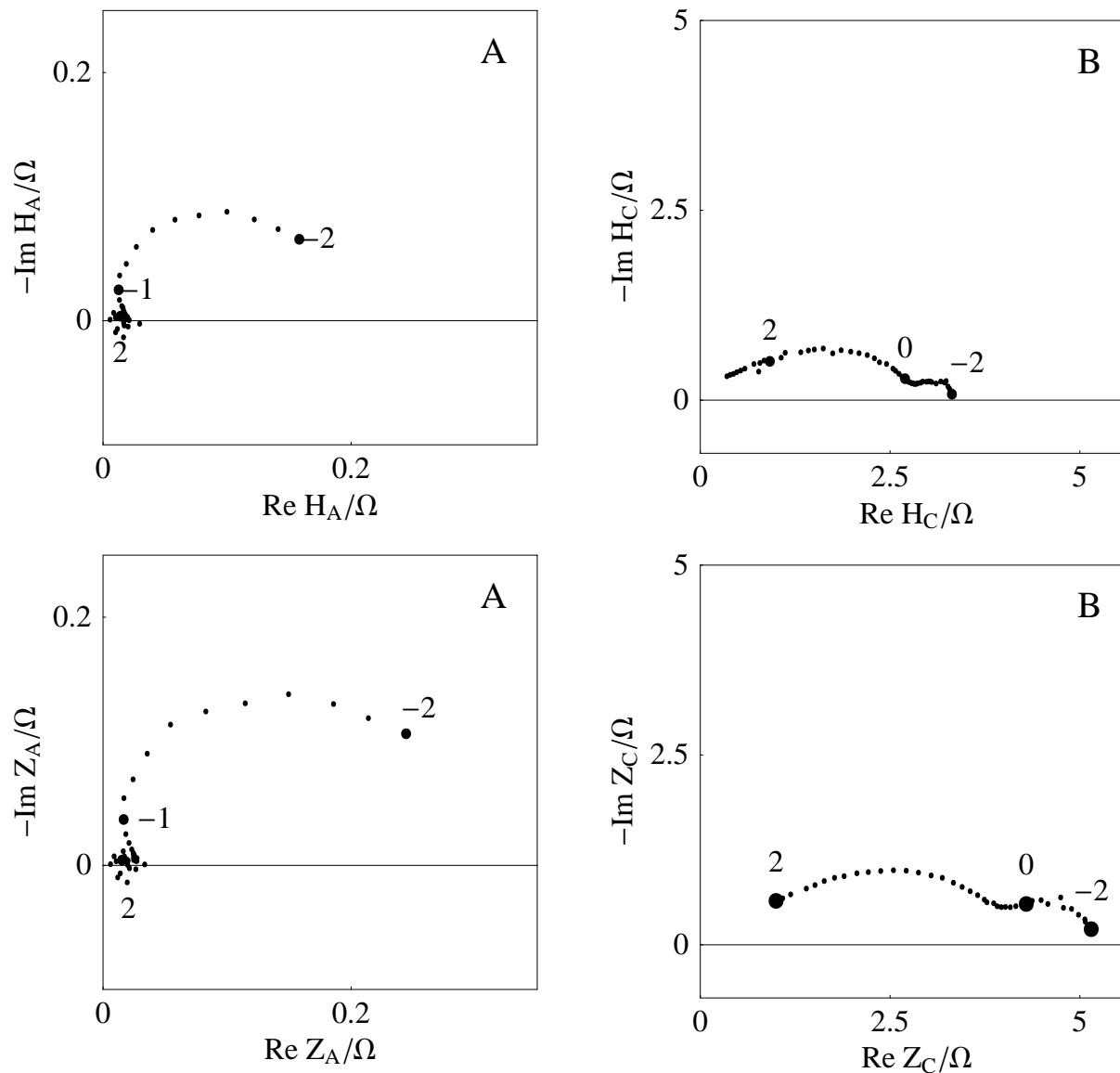


Fig. 7. En haut : diagrammes de “pseudo-impédance” pour H_A et H_C mesurés en utilisant les connexions des Figs. 5 C et D ($\delta I = 1$ mA). En bas : diagrammes d’impédance pour Z_A et Z_C calculés à partir des deux Figs. ci-dessus et de la Fig. 6 C.

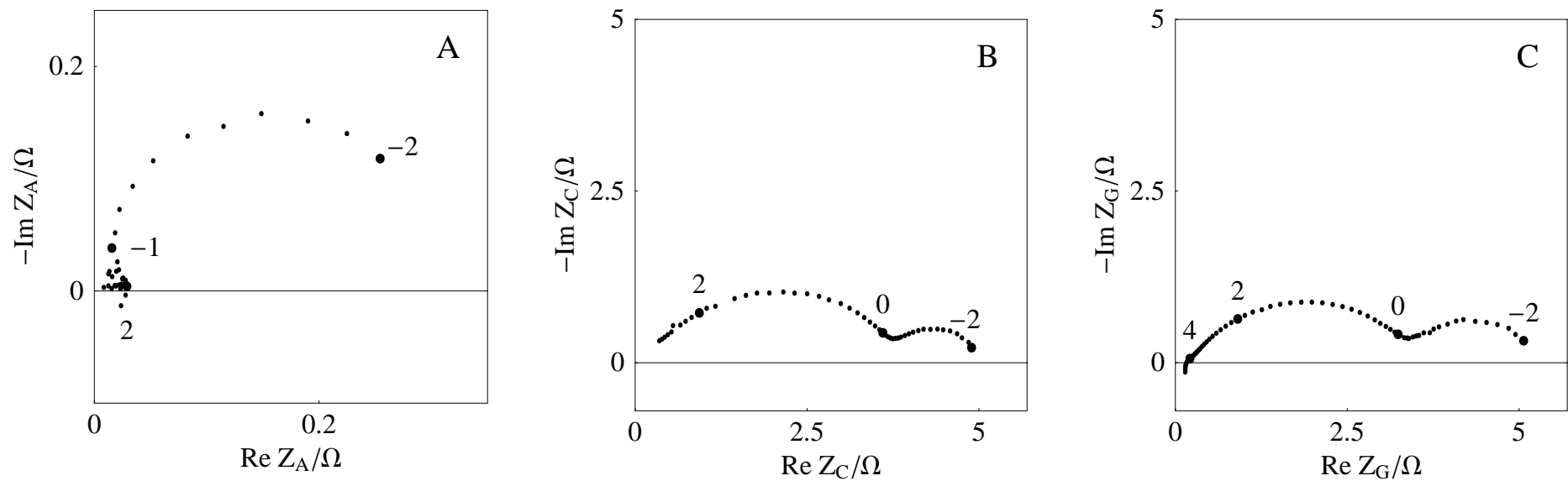


Fig. 8. Diagrammes d'impédance d'une DMFC mesurés en régime intensiostatique : (A) Z_A , (B) Z_C et (C) $Z_G = Z_A + Z_C$. Les connexions des Figs. 5 A et B ont été utilisées. $\delta I = 1$ mA.

Références

- [1] F. Huet, *J. Power Sources* 70 (1998) 59 et les références citées.
- [2] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Power Sources* 70 (1998) 78.
- [3] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 587.
- [4] Y. Matsuzaki, I. Yasuda, *Solid State Ionics* 126 (1999) 307.
- [5] J. T. Müller, P. M. Urban, W. F. Hölderich, *J. Power Sources* 84 (1999) 157.
- [6] J.-P. Diard, N. Glandut, P. Landaud, B. Le Gorrec, C. Montella, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 555.

N. G. remercie Jean-Yves Sanchez pour son intérêt dans ce travail et le Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie (MINEFI) pour son soutien financier.