

17<sup>ème</sup> Forum sur les Impédances Electrochimiques, C. Gabrielli (Ed.),  
Paris 31 Jan. 2005, p. 33-50.

# APPLICATION des MESURES d'IMPÉDANCE aux PILES à COMBUSTIBLE

J.-P. DIARD<sup>1</sup>, N. GLANDUT<sup>2</sup>, B. Le GORREC<sup>3</sup>,  
C. MONTELLA<sup>4</sup>

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

*2 Adresse actuelle : Department of Chemistry, University of California,  
Berkeley, CA 94720-1460*

*3 Membre de l'Institut Universitaire de Technologie I de Grenoble*

*4 Membre de Polytech' Grenoble*

## Résumé

Une méthode de mesure de l'impédance de l'anode et de la cathode d'une pile à combustible (PAC) directe au méthanol (DMFC: direct methanol fuel cell) en cours de fonctionnement sur une charge est proposée. Des mesures sont faites en régime intensiodynamique et pour la pile fonctionnant sur une charge. La comparaison des résultats permet de valider la méthode. Ils montrent que les performances de la DMFC sont limitées par la réduction du dioxygène, le module de l'impédance de l'anode étant environ 20 fois plus petit que celui de la cathode. La méthode est appliquée à un *stack* (empilement en français) de PAC dihydrogène-dioxygène dans le but de mesurer séparément l'impédance de chaque élément du *stack*. Aucune charge électronique, ni régulation n'est utilisée. Les résultats montrent qu'un appauvrissement en gaz apparaît d'élément en élément lorsque les gaz circulent à co-courant, l'impédance augmentant de l'élément proche de l'entrée des gaz jusqu'à l'élément proche de la sortie des gaz.

## 1 Introduction

Les piles à combustibles (PAC) sont des générateurs électrochimiques comme les autres. Ils comprennent donc une électrode positive, une électrode négative et un séparateur appelé membrane dans le domaine des PAC. De nombreuses références sur l'étude des générateurs électrochimiques par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) se trouvent dans [1, 2], par exemple. Chaque élément d'une PAC peut faire seul, ou associé à un autre élément, l'objet d'étude par SIE. On trouve de nombreuses études de tels systèmes souvent appelés demi-piles. Une revue récente sur les facteurs gouvernant la réduction de l'oxygène dans les cathodes des piles à combustibles à oxydes solides (SOFC) montre l'importance des résultats obtenus par SIE [3]. Des résultats, moins classiques, obtenus sur des PAC complètes, pile directe au méthanol (direct methanol fuel cell ou DMFC) et pile à électrolyte polymère (polymer electrolyte membrane fuel cell ou PEMFC) [4] sont présentés par la suite.

## 2 Mesure de l'impédance de générateurs électrochimiques

### 2.1 Mesure pour une commande en tension

Les mesures d'impédance de générateurs électrochimiques pour une commande en tension ont été couramment effectuées sur des générateurs en circuit ouvert. Le protocole expérimental est alors constitué de charges et décharges partielles suivies d'une période de retour à l'équilibre et de mesures d'impédance [5].

### 2.2 Mesure pour une commande en courant

Dans son utilisation habituelle la tension d'un générateur s'adapte à la charge sur laquelle il débite. Aussi une étude de son impédance en utilisant le mode intensio-dynamique forcé du générateur seul ou débitant dans sa charge permet d'étudier son comportement dans des conditions très proches de ses conditions réelles d'utilisation. Il devient ainsi possible d'étudier et de comparer le fonctionnement de générateurs de capacités identiques ou différentes pour différents régimes de décharge (ou de charge) et c'est pourquoi en général il est préférable d'utiliser le mode intensiodynamique pour l'étude par SIE des générateurs électrochimiques [6].

#### 2.2.1 Principe des mesures

**Utilisation d'une régulation** Le principe de mesure de l'impédance d'un générateur en cours de fonctionnement à l'aide d'une régulation externe est rappelé sur la Fig. 1A [7, 8, 9] pour une commande en courant.

**Utilisation d'une charge** Le principe de mesure de l'impédance d'un générateur fonctionnant sur une charge est rappelé sur la Fig. 1B [7, 8, 9]. Le générateur four-

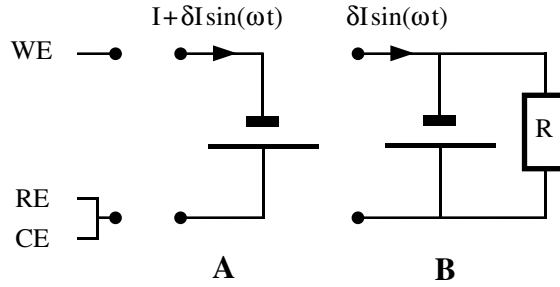


Figure 1: Montages utilisés pour l'étude par SIE d'un générateur électrochimique (pile, accumulateur, super-condensateur, ou PAC) en cours de fonctionnement réel. (A) : utilisation d'une régulation externe, et (B) : générateur débitant sur une charge. WE : électrode de travail, RE : électrode de référence et CE : contre électrode.

nit lui-même le courant de fonctionnement stationnaire,  $I$ , ce qui évite d'avoir recours à un dispositif de régulation externe (charge électronique par exemple) et permet de s'affranchir d'éventuelles limites de puissance.

En utilisant les connexions de la Fig. 1B, l'impédance du générateur  $Z_G$  en parallèle avec la charge,  $Z_{//}$ , est mesurée selon [7, 8, 9] :

$$Z_{//}(\omega)^{-1} = Z_G(\omega)^{-1} + Z_{ch}(\omega)^{-1}, \quad (1)$$

où  $Z_{ch}$  est l'impédance de la charge,  $\omega$  la pulsation du signal :  $\omega = 2\pi f$  et  $f$  sa fréquence (Hz). De l'Éq. (1), on déduit :

$$Z_G(\omega) = \frac{Z_{//}(\omega) Z_{ch}(\omega)}{Z_{ch}(\omega) - Z_{//}(\omega)} \quad (2)$$

Les impédances  $Z_{//}$  et  $Z_{ch}$  doivent, cela va de soi, être mesurées aux mêmes pulsations pour permettre l'utilisation de l'Éq. (2).

En résumé, utiliser une commande en courant permet donc la mesure de l'impédance d'un générateur en cours de fonctionnement, et faire l'étude sur la PAC fonctionnant sur une charge permet de s'affranchir des limites de puissance des régulations. On a montré sur un accumulateur Ni-Cd que les mesures faites par une méthode ou l'autre menaient aux mêmes résultats, dans la gamme de puissance de la régulation [7].

### 3 Mesure de l'impédances de PAC

#### 3.1 Pile fictive

**Impédance totale.** La méthode de mesure a été testée et validée sur le générateur fictif de la Fig. 2. La cathode de ce générateur fictif est modélisée ici par une résistance  $R_2 = 10 \Omega$  en série avec une résistance  $R_1 = 20 \Omega$  et un condensateur  $C_1 = 5,7 \mu\text{F}$

connectés en parallèle. L'anode est modélisée par une résistance  $R_3 = 51 \Omega$  en parallèle avec un condensateur  $C_3 = 47 \mu\text{F}$ . Les résultats expérimentaux présentés sur la Fig. 3 ont été obtenus, ainsi que les suivants, en utilisant un Autolab PGSTAT30 et le logiciel FRA 4.8.

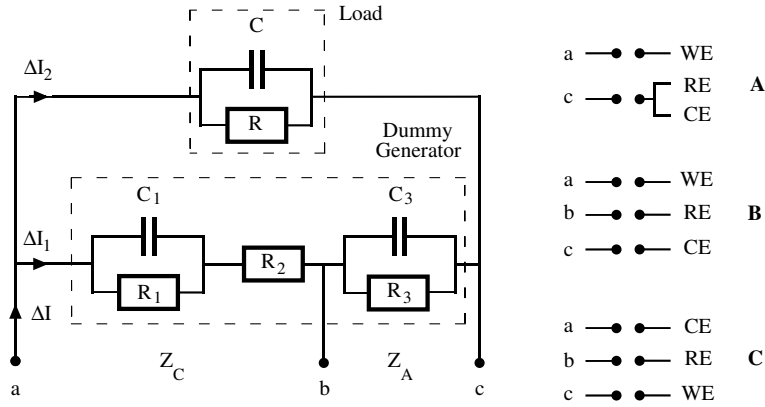


Figure 2: Circuit électrique simulant un générateur fonctionnant sur une charge, et connexions utilisées pour la détermination de (A) l'impédance totale du générateur, (B) l'impédance de la cathode et (C) celle de l'anode.  $R = 50 \Omega$ ,  $C = 9,4 \mu\text{F}$ ,  $R_1 = 20 \Omega$ ,  $C_1 = 5,7 \mu\text{F}$ ,  $R_2 = 10 \Omega$ ,  $R_3 = 51 \Omega$  et  $C_3 = 47 \mu\text{F}$ .

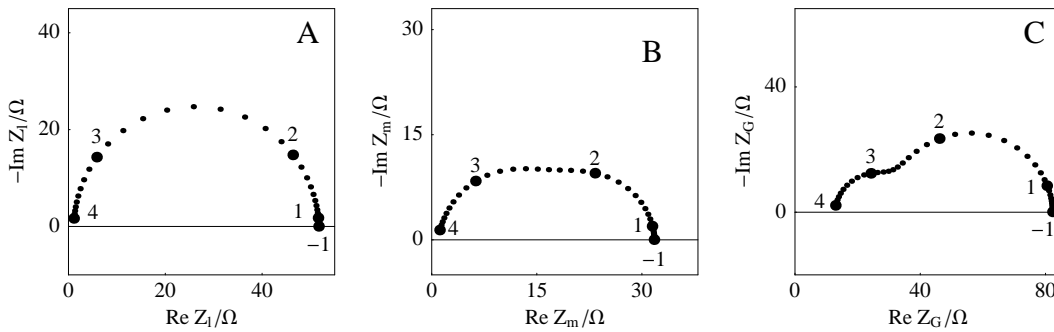


Figure 3: Graphes de Nyquist (représentation des électrochimistes) de l'impédance (A) de la charge, (B) du générateur fictif en parallèle avec la charge, et (C) du générateur fictif tracé à partir des graphes A et B. Tous les graphes sont paramétrés en logarithme décimal de la fréquence en Hz.

### 3.2 DMFC méthanol-air

La méthode qui vient d'être présentée sur une pile fictive a été appliquée à l'étude d'une DMFC. La DMFC est une pile H-TEC [10] (Lübeck, Allemagne). Les électrodes ont une surface de  $16 \text{ cm}^2$ . La cathode (électrode positive) opère à l'air ambiant. Une solution aqueuse à  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  en méthanol circule à l'anode (électrode négative) grâce à

une pompe centrifuge, avec un débit de  $1 \text{ L min}^{-1}$ . La membrane est très probablement faite de Nafion. L'électrode de référence est un fil de Pt plongeant dans la solution de méthanol, à proximité de l'anode (à environ 1 mm). Dans ces conditions, l'impédance de la cathode inclut l'impédance de la membrane.

**Courbe de polarisation.** La Fig. 4 présente la courbe de polarisation  $U$  vs.  $I$ , tracée en faisant fonctionner la DMFC sur des résistances variant de  $R = 10 \text{ k}\Omega$  à  $R = 4,6 \Omega$ . Le courant est calculé à l'aide de la loi d'Ohm ( $I = U/R$ ).

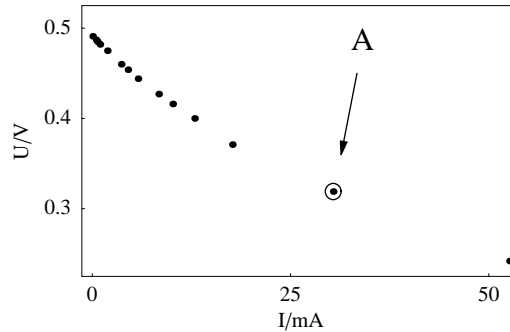


Figure 4: Courbe de polarisation de la DMFC commerciale. Point A : point d'étude de l'impédance.

**Impédance totale de la DMFC.** Les mesures d'impédance ont été effectuées au point A de la courbe de polarisation de la Fig. 4, voisin du maximum de puissance de la DMFC ( $I = 31 \text{ mA}$  et  $U = 0,315 \text{ V}$ , la charge ici étant une résistance de  $10,2 \Omega$ ).

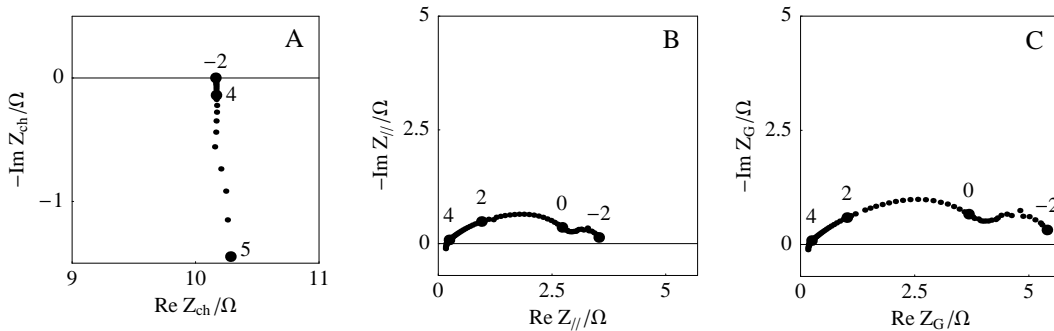


Figure 5: Graphes de Nyquist tracés pour la DMFC fonctionnant sur une charge, au point A de sa courbe de polarisation : (A) impédance de la charge ( $R = 10,2 \Omega$ ), (B) impédance du circuit DMFC-charge en parallèle et (C) impédance de la DMFC calculée à partir des graphes A et B.

La Fig. 5C présente le graphe de Nyquist de l'impédance de la DMFC. Il a été obtenu à partir des graphes de la charge et du circuit DMFC-charge en parallèle. Le graphe d'impédance totale est constitué de deux arcs bien découplés en fréquence, l'arc

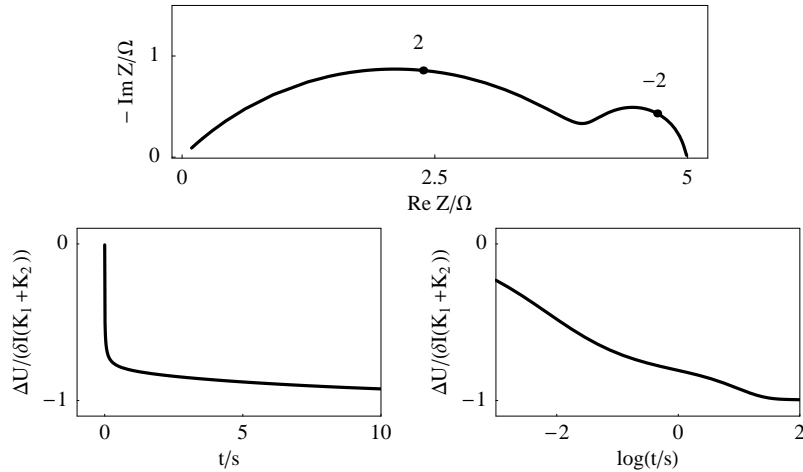


Figure 6: Graphes de Nyquist des électrochimistes de l'impédance de l'Éq. (3) pour  $K_1 = 4,2 \Omega$ ,  $\tau_1 = 10^{-2} \text{ s}$ ,  $K_2 = 0,8 \Omega$  et  $\tau_1 = 10 \text{ s}$ , et simulation de l'évolution de la ddp aux bornes de la DMFC.

hautes fréquences (10 kHz-1 Hz) pouvant correspondre à la coalescence de deux arcs mal découplés en fréquence.

**Modélisation.** La modélisation cinétique des réactions électrochimiques se déroulant dans une DMFC <sup>(1)</sup> n'est pas simple, compte tenu de la complexité des réactions électrochimiques se déroulant aux électrodes et/ou de la limitation des cinétiques par le transport de matière dans les électrodes volumiques. Même avec des hypothèses draconiennes, les modèles cinétiques restent compliqués [11]. La forme du graphe C de la Fig. 5 de l'impédance de la DMFC est néanmoins relativement simple, et il est possible de proposer un modèle de représentation (approche "boîte noire") à quatre paramètres sous la forme suivante:

$$Z(s) = \frac{K_1}{1 + \sqrt{\tau_1} s} + \frac{K_2}{1 + \tau_2 s}. \quad (3)$$

Une identification paramétrique grossière mène, pour des valeurs de paramètres  $K_1 = 4,2 \Omega$ ,  $\tau_1 = 10^{-2} \text{ s}$ ,  $K_2 = 0,8 \Omega$  et  $\tau_2 = 10 \text{ s}$ , à un graphe d'impédance théorique dont l'allure est très voisine du graphe expérimental (Figs. 5C et 6).

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, ou pour l'étude du démarrage et de l'arrêt d'une PAC [12]. 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, par définition :

$$Z(s) = \frac{\Delta U(s)}{\Delta I(s)}, \quad (4)$$

<sup>1</sup>Ainsi que dans une pile H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>.

d'où :

$$\Delta U(s) = Z(s) \Delta I(s) = \delta I \frac{Z(s)}{s} \quad (5)$$

pour un échelon de courant d'amplitude  $\delta I$  et de transformée de Laplace  $\delta I/s$ . On peut donc écrire par la suite :

$$\frac{\Delta U(t)}{\delta I} = \text{TL}^{-1} \left[ \frac{K_1}{s(1 + \sqrt{\tau_1} s)} + \frac{K_2}{s(1 + \tau_2 s)} \right], \quad (6)$$

qui présente la solution analytique <sup>(2)</sup> :

$$\frac{\Delta U(t)}{\delta I} = K_1 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\tau_1}} \right] + K_2 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right]. \quad (7)$$

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. 6.

## 4 Mesure de l'impédance de l'anode et de la cathode

### 4.1 Introduction

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 séparément, et dans le cas d'un seul élément, on sait parfois introduire une électrode de référence dans le générateur [5, 6]. Après assemblage, il est important de connaître le, ou les éléments, d'une pile à combustible responsable de son éventuel dysfonctionnement : l'anode, la cathode ou la membrane si l'on étudie une pile élémentaire, ou bien l'une des piles en série constituant un *stack* si l'on souhaite étudier ce genre de système plus puissant. Ainsi, si l'anode et la cathode d'une pile élémentaire fonctionnent de manière optimale mais que la membrane est trop résistive, une perte de puissance importante due à la chute ohmique sera observée. Une intervention sur la membrane est alors indispensable, mais pas sur les électrodes. De manière analogue, si seul un élément de stack fonctionne mal alors que tous les autres fonctionnent normalement, cet élément doit être remplacé sous peine de voir les performances du stack en entier chuter.

On se propose, dans cette partie, de mesurer les impédances de l'anode et de la cathode ( $Z_A$  et  $Z_C$ ) d'une DMFC commerciale de marque H-TEC [10] débitant sur une charge, c'est-à-dire en cours de fonctionnement réel. Dans de telles conditions, la mesure de  $Z_A$  et  $Z_C$  n'est pas directe, contrairement à une étude en régime potentiostatique ou intensiostatique [6]. Pour cette raison, une nouvelle méthode de mesure de  $Z_A$  et  $Z_C$  est proposée, cette méthode étant d'abord testée et validée à l'aide d'une pile fictive.

---

<sup>2</sup>L'Éq. (7) corrige l'erreur faite dans [13].

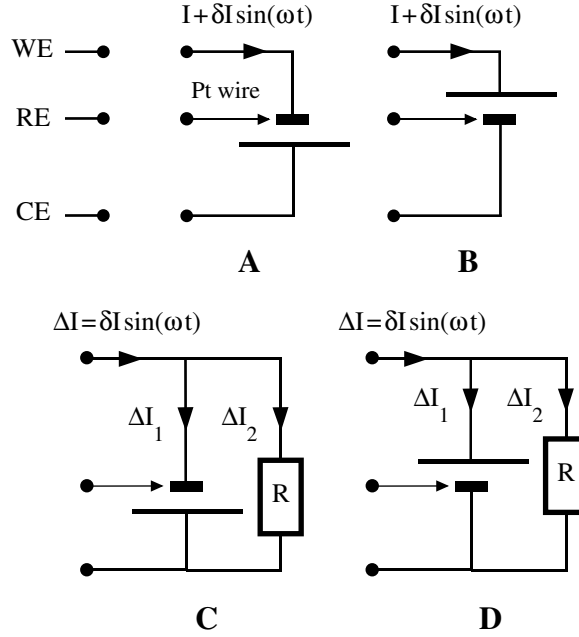


Figure 7: Montages utilisés pour la mesure de l'impédance de l'anode et de la cathode d'un générateur pour une commande en courant ((A) et (B) respectivement) ou fonctionnant sur une charge R ((C) et (D)).

**Impédances de l'anode et de la cathode.** La mesure de l'impédance de l'anode et de la cathode d'un élément, ou de l'impédance d'un élément de stack, n'est pas directement possible pour un générateur en fonctionnement sur une charge, c'est-à-dire en utilisant le montage B de la Fig. 1 ou les montages C et D de la Fig. 7. L'impédance totale d'une PAC, en incluant la résistance de la membrane dans l'impédance d'une des deux électrodes s'écrit :

$$Z_G = Z_A + Z_C \quad (8)$$

En utilisant les connexions B et C de la Fig. 2, on peut mesurer les "pseudo-impédances" de l'anode et de la cathode,  $H_A$  et  $H_C$ , définies de la manière suivante [14] :

$$H_A(\omega) = \frac{Z_A(\omega) \Delta I_1(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{et} \quad H_C(\omega) = \frac{Z_C(\omega) \Delta I_1(\omega)}{\Delta I(\omega)}, \quad (9)$$

où  $\Delta I = \Delta I_1 + \Delta I_2$  (Fig. 2).  $H_A$  et  $H_C$  ne sont pas les impédances de l'anode et de la cathode puisqu'elles ne sont pas traversées par le courant  $\Delta I$ . Le rapport :

$$\frac{H_A(\omega)}{H_C(\omega)} = \frac{Z_A(\omega)}{Z_C(\omega)} \quad (10)$$

peut être calculé dans le but d'éliminer  $\Delta I_1$ , inconnu. De cette manière, la somme des impédances de l'anode et de la cathode,  $Z_G = Z_A + Z_C$ , est connue (Éqs. (2) et (8)), ainsi que leur rapport,  $Z_A/Z_C$  (Éq. (10)). Dès lors,  $Z_A$  et  $Z_C$  sont aisément calculables (système à deux équations et deux inconnues).



**Impédances de l'anode et de la cathode : pile fictive.** La Fig. 8 présente les graphes de Nyquist des pseudo-impédance  $H_A$  et  $H_C$ . La Fig. 9 présente les impédances  $Z_A$  et  $Z_C$  déterminées par la méthode décrite précédemment. Les graphes d'impédance correspondent bien aux circuits électriques simulant l'anode et la cathode fictives.

**Impédances de l'anode et la cathode : DMFC.** En mesurant les pseudo-impédances de l'anode et de la cathode (Fig. 10), et connaissant la somme  $Z_A + Z_C$  et le rapport  $Z_A/Z_C$ , on peut déterminer l'impédance de l'anode et de la cathode (Fig. 11).

Seules les parties basses fréquences des graphes sont présentées ( $f < 100$  Hz) car un arc parasite hautes fréquences 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 vingt fois plus faible que celui de la cathode, ce qui montre que les performances de la DMFC sont principalement limitées par la réduction de l'oxygène, en accord avec des résultats antérieurs de Peppley *et al.* [15].

Les Figs. 12 et 13 montrent les résultats obtenus dans les mêmes conditions que précédemment mais pour une commande intensiodynamique. Les résultats obtenus sont équivalents à ceux obtenus pour la DMFC fonctionnant sur une charge. Des mesures effectuées jusqu'à la fréquence de  $10^{-3}$  Hz montrent que le comportement de l'anode est inductif aux basses fréquences.

## 5 Mesure de l'impédance des éléments d'un stack

### 5.1 Stack dihydrogène-dioxygène

La méthode décrite ci-dessus peut aussi servir à déterminer l'impédance de chaque élément d'un stack de PEMFC, et ce, quelque soit le nombre d'éléments du stack. Pour cela, aucune électrode de référence n'est nécessaire, la fiche "électrode de référence" venant de l'appareil de mesure devant simplement être connectée à l'une des plaques bipolaires du stack pendant la mesure.

On applique cette méthode à un stack commercial de marque H Power [16] d'environ 10 W. Ainsi, l'impédance de chaque élément ( $Z_1, Z_2, Z_3, \dots$ , jusqu'à  $Z_n$ , où  $n$  est le nombre total d'éléments du stack) peut être déterminée.

**Conditions expérimentales.** Le stack de PEMFC étudié est le modèle Edu-Kit de la marque H Power [16]. C'est un stack de quatre éléments connectés en série. Par la suite, les éléments seront notés I, II, III et IV. La surface de chaque élément est de  $24 \text{ cm}^2$  ( $8 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ ). La membrane est très probablement faite de Nafion 113.5 et les électrodes sont des électrodes à diffusion gazeuse, classiques aujourd'hui.

Le dihydrogène et le dioxygène sont utilisés purs et secs pour les manipulations.

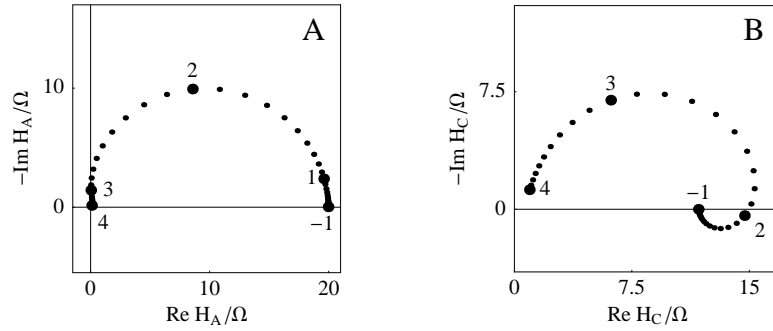


Figure 8: Graphes de Nyquist des pseudo-impédances  $H_A$  (connexions de la Fig. 1C) et  $H_C$  (connexions de la Fig. 1B).  $\delta I = 1$  mA.

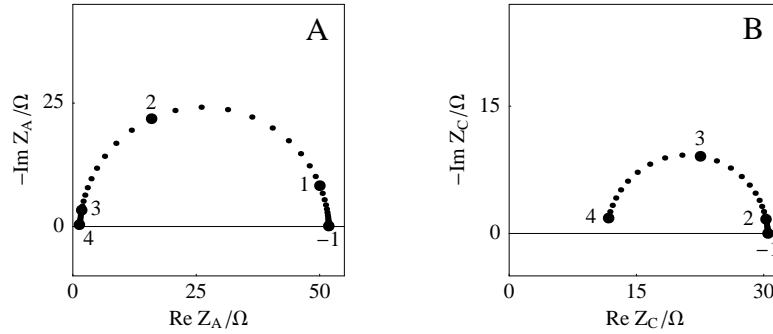


Figure 9: Graphes de Nyquist de l'anode (A) et de la cathode (B) du générateur fictif calculés à partir des données des Figs. 3C et 8 en utilisant les Éqs. (2) et (10).

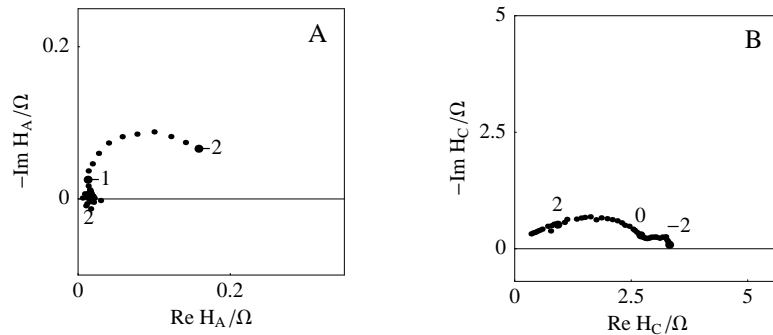


Figure 10: Graphes de Nyquist des pseudo-impédances  $H_A$  (A) et  $H_C$  (B) de la DMFC en cours de fonctionnement réel.

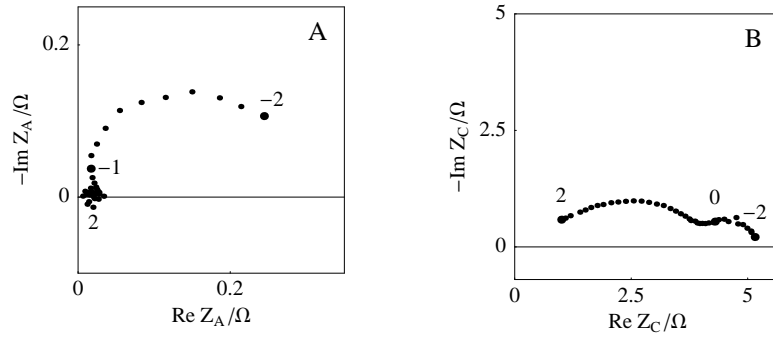


Figure 11: Graphes de Nyquist de l'impédance de l'anode (A) et de la cathode (B) de la DMFC en cours de fonctionnement réel.

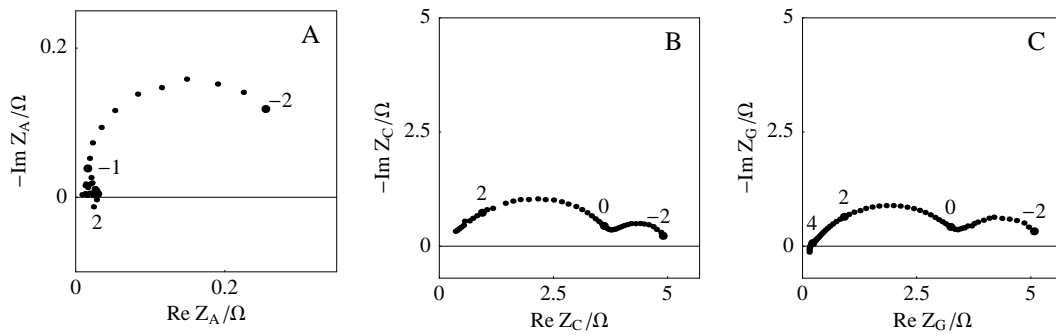


Figure 12: Graphes de Nyquist, pour une commande en courant, de (A) l'impédance de l'anode (connexions de la Fig. 7A), (B) l'impédance de la cathode (connexions de la Fig. 7B), et (C) de l'impédance totale (connexions de la Fig. 1A). Courant stationnaire  $I = 3$  mA et amplitude de la perturbation  $\delta I = 1$  mA.

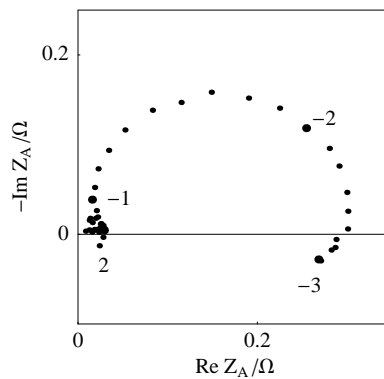


Figure 13: Graphe de Nyquist de l'impédance de l'anode mesurée jusqu'à  $10^{-3}$  Hz dans les conditions de la Fig. 12.

Les débits sont :  $Q_{H_2} = Q_{O_2} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ , et les pressions :  $P_{H_2} = 0,5 \text{ bar}$  et  $P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$ . Les deux gaz circulent à co-courant dans tout le stack, entrent au niveau de l'élément IV et sortent au niveau de l'élément I.

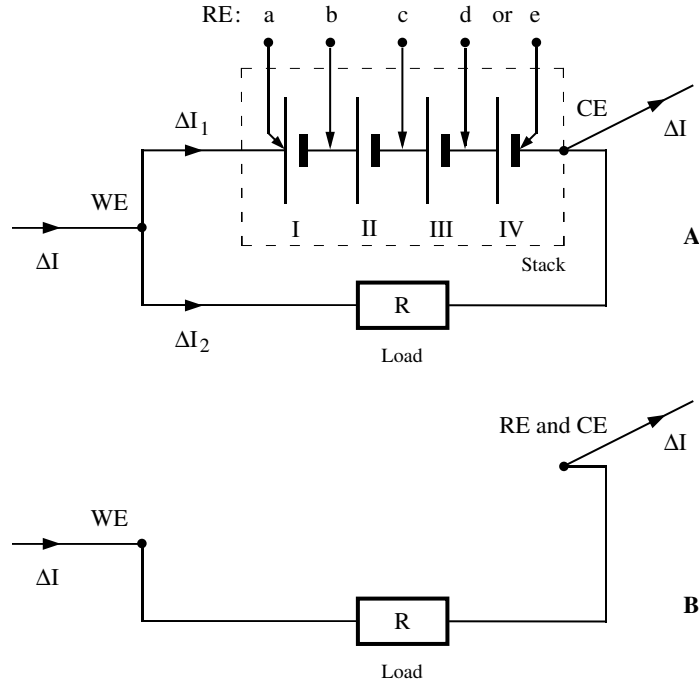


Figure 14: A : Connexions utilisées lors de l'étude par impédance de chaque élément d'un stack de PEMFC en cours de fonctionnement réel. WE : électrode de travail et CE : contre-électrode. RE (électrode de référence) en position a : mesure de  $H_a$ , b : mesure de  $H_b$ , c : mesure de  $H_c$ , d : mesure de  $H_d$  et e : mesure de  $Z_{//}$ . B : Montage à deux électrodes pour la mesure de  $Z_{ch}$ .

Sur la Fig. 14 sont montrées les connexions utilisées dans cette étude pour la détermination séparée de  $Z_I$ ,  $Z_{II}$ ,  $Z_{III}$  et  $Z_{IV}$ . La charge est ici une résistance de puissance de  $1 \Omega$ . Dans les positions a et e, la fiche "électrode de référence" est connectée aux plaques unipolaires des éléments I et IV, tandis que dans les positions b, c et d, elle est connectée aux plaques bipolaires qui séparent les éléments I et II, II et III, et III et IV. De plus, pour une analyse plus fine dans ce qui va suivre, nous incluons dans le stack un fil d'environ 3 cm de longueur connecté à la plaque unipolaire de l'élément I. Ce fil peut être considéré comme un élément supplémentaire du stack qui consommerait de l'énergie. Son impédance sera notée  $Z_\Omega$ .

Dans de telles conditions, la tension aux bornes du stack est de 3 V. Le courant circulant dans le système est donc de 3 A, c'est-à-dire très supérieur à la gamme de courant maximum de l'appareillage de mesure (1 A pour un Autolab PGSTAT30).

**Impédance totale du stack.** L'impédance totale du stack :

$$Z_{\text{stack}}(s) = Z_\Omega(s) + Z_I(s) + Z_{II}(s) + Z_{III}(s) + Z_{IV}(s) \quad (11)$$

est mesurée comme précédemment, c'est-à-dire à partir de la mesure de  $Z_{//}$  (Fig. 14Ae) et de la mesure de  $Z_{ch}$  (Fig. 14B).

La Fig. 15 présente les graphes de Nyquist de l'impédance du stack en parallèle avec la charge, l'impédance de la charge et l'impédance du stack calculé en utilisant l'Éq. 2 (avec  $s = 2\pi f i$ ).

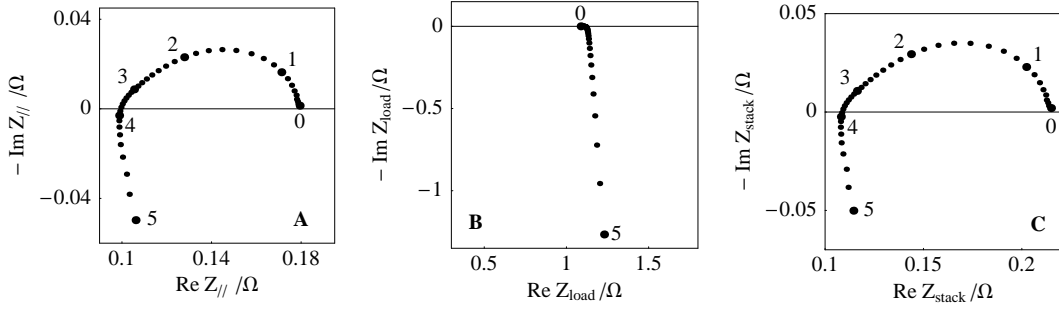


Figure 15: Graphes de Nyquist des impédances mesurées (A) pour le stack en parallèle avec la charge, (B) pour la charge, utilisant les connexions de la Fig. 14Ae et 14B respectivement. (C) Graphe de l'impédance du stack calculé à partir de  $Z_{||}$  et  $Z_{load}$  c'est-à-dire à partir des résultats de la Fig. 15A et B. Débits :  $Q_{H_2} = Q_{O_2} = 20 \text{ mL mn}^{-1}$ , et pression des gaz :  $p_{H_2} = 0.5 \text{ bar}$  and  $p_{O_2} = 0.2 \text{ bar}$ .  $I_{dc} = 3 \text{ A}$  et  $\delta I = 10 \text{ mA}$ .

**Mesure de  $H_a$  et calcul de  $Z_{\Omega}/(Z_I + Z_{II} + Z_{III} + Z_{IV})$ .** Lorsqu'un courant de 3 A circule dans un système électrochimique, la chute ohmique ne peut être négligée. C'est la raison pour laquelle le fil d'impédance  $Z_{\Omega}$  (cf. Conditions Expérimentales) doit être pris en considération. Ce choix est justifié par la valeur de la tension aux bornes de ce fil :  $-0,16 \text{ V}$ .

Les connexions de la Fig. 14Aa nous permettent de mesurer  $H_a$ , la pseudo-impédance relative à l'impédance  $Z_{\Omega}$ . Son expression est :

$$H_a(s) = \frac{\Delta E_a(s)}{\Delta I(s)} = Z_{\Omega}(s) \frac{\Delta I_1(s)}{\Delta I(s)}. \quad (12)$$

On peut aussi définir ici la pseudo-impédance  $K_a$ , complémentaire de  $H_a$ , relative à la somme des impédances  $Z_I + Z_{II} + Z_{III} + Z_{IV}$ , de la manière suivante :

$$\begin{aligned} K_a(s) &= \frac{\Delta E_e(s) - \Delta E_a(s)}{\Delta I(s)} = Z_{//}(s) - H_a(s) \\ &= \left[ Z_I(s) + Z_{II}(s) + Z_{III}(s) + Z_{IV}(s) \right] \frac{\Delta I_1(s)}{\Delta I(s)}. \end{aligned} \quad (13)$$

La division de  $H_a$  par  $K_a$  mène à :

$$\frac{Z_{\Omega}(s)}{Z_I(s) + Z_{II}(s) + Z_{III}(s) + Z_{IV}(s)} = \frac{H_a(s)}{Z_{//}(s) - H_a(s)}, \quad (14)$$

ce qui permet de s'affranchir du rapport  $\Delta I_1/\Delta I$ , inconnu.

**Mesures de  $H_b$ ,  $H_c$  et  $H_d$ , et calculs de  $(Z_\Omega + Z_I)/(Z_{II} + Z_{III} + Z_{IV})$ ,  $(Z_\Omega + Z_I + Z_{II})/(Z_{III} + Z_{IV})$  et  $(Z_\Omega + Z_I + Z_{II} + Z_{III})/Z_{IV}$ .** Ce qui est décrit dans cette Section est très similaire à la Section précédente. Les connexions de la Fig. 14Ab, c et d nous permettent de mesurer  $H_b$ ,  $H_c$  et  $H_d$ , qui sont les pseudo-impédances relatives aux impédances  $Z_\Omega + Z_I$ ,  $Z_\Omega + Z_I + Z_{II}$  et  $Z_\Omega + Z_I + Z_{II} + Z_{III}$ . Ces expressions, qui ne sont pas données, se déduisent aisément de l'Éq. (12) (voir aussi [17]). De la même manière, sont ensuite accessibles les pseudo-impédances  $K_b$ ,  $K_c$  et  $K_d$  relatives aux impédances  $Z_{II} + Z_{III} + Z_{IV}$ ,  $Z_{III} + Z_{IV}$  et  $Z_{IV}$ . Puis, pour finir, les rapports  $H_b/K_b$ ,  $H_c/K_c$  et  $H_d/K_d$  nous mènent aux trois rapports  $(Z_\Omega + Z_I)/(Z_{II} + Z_{III} + Z_{IV})$ ,  $(Z_\Omega + Z_I + Z_{II})/(Z_{III} + Z_{IV})$  et  $(Z_\Omega + Z_I + Z_{II} + Z_{III})/Z_{IV}$ .

La Fig. 16 présente les graphes de Nyquist des pseudo-impédances mesurées pour (A)  $H_a$ , (B)  $H_b$ , (C)  $H_b$ , et (D)  $H_d$  en utilisant les connexions de la Fig. 14a-d respectivement.

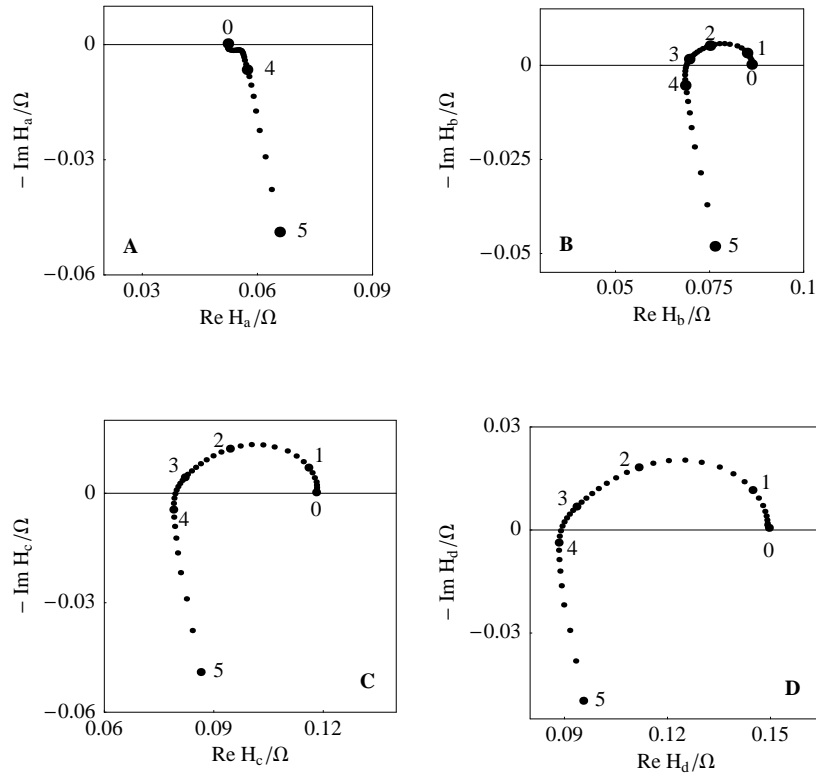


Figure 16: Graphes de Nyquist des pseudo-impédances mesurées pour (A)  $H_a$ , (B)  $H_b$ , (C)  $H_b$ , et (D)  $H_d$ .

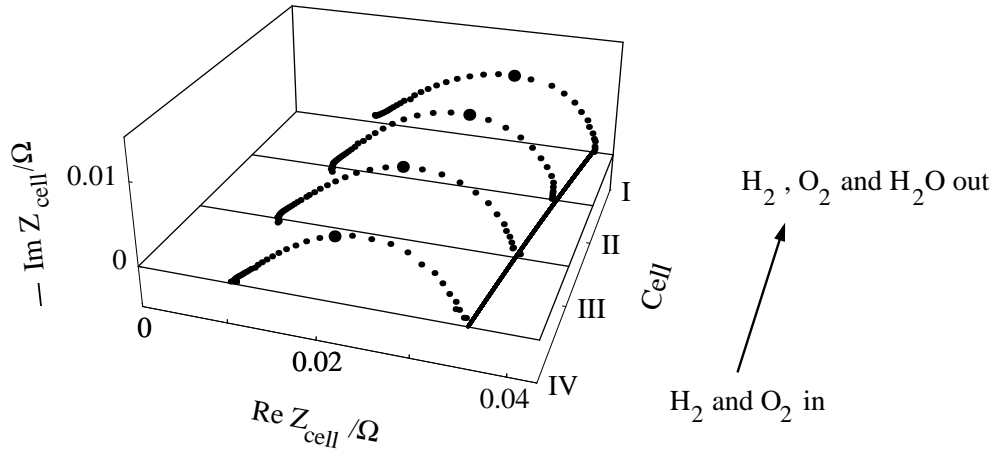


Figure 17: Representation 3D des diagrammes d'impédance pour chaque élément du stack. Le trait gras relie les limites basses fréquences ( $R_{BF}$ ). Les points indiquent la fréquence 100 Hz. Voir aussi Tableau 1.

**Calcul de  $Z_{\Omega}$ ,  $Z_I$ ,  $Z_{II}$ ,  $Z_{III}$  et  $Z_{IV}$  séparément.** On a vu précédemment que la somme  $Z_{\Omega} + Z_I + Z_{II} + Z_{III} + Z_{IV}$  était connue, ainsi que les quatre rapports  $Z_{\Omega}/(Z_I + Z_{II} + Z_{III} + Z_{IV})$ ,  $(Z_{\Omega} + Z_I)/(Z_{II} + Z_{III} + Z_{IV})$ ,  $(Z_{\Omega} + Z_I + Z_{II})/(Z_{III} + Z_{IV})$  et  $(Z_{\Omega} + Z_I + Z_{II} + Z_{III})/Z_{IV}$ . Il y a donc 5 équations indépendantes entre elles pour 5 inconnues : le système peut être résolu, c'est-à-dire que les 5 impédances  $Z_{\Omega}$ ,  $Z_I$ ,  $Z_{II}$ ,  $Z_{III}$  et  $Z_{IV}$  peuvent être calculées séparément. On utilise pour cela les fonctions `Solve` et `Table` du logiciel *Mathematica* [18].

**Interprétation des diagrammes d'impédance.** La Fig. 17 tridimensionnelle montre les diagrammes d'impédance pour les quatre éléments du stack. De plus, dans le Tab. 1 sont données pour chaque élément la tension, la résistance hautes fréquences ( $R_{HF}$ ), la résistance basses fréquences ( $R_{BF}$ ) et la fréquence caractéristique ( $f_c$ ) correspondant au minimum de la partie imaginaire.

	Tension/V	$R_{HF}/m\Omega$	$R_{BF}/m\Omega$	$f_c/Hz$
Élément I	0.777	11	41	100.0
Élément II	0.784	11	38	100.0
Élément III	0.793	10	37	75.0
Élément IV	0.799	11	35	56.2

Table 1: Valeurs mesurées pour la tension, les limites hautes et basses fréquences,  $R_{HF}$  et  $R_{BF}$ , et la fréquence caractéristique,  $f_c$ , pour chaque élément du stack. Voir aussi Fig. 17.

L'allure des quatre diagrammes est la même, ce qui signifie que les quatre éléments fonctionnent de la même manière. De plus, cette allure est classique et est la même

que pour des piles H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> unitaires étudiées par le passé [19, 20, 21] (faible densité de courant circulant dans une pile bien humidifiée).

Cependant, on peut aussi voir sur la Fig. 17 et dans le Tab. 1 que l'impédance augmente élément par élément, de l'élément IV à l'élément I, c'est-à-dire de l'entrée à la sortie des gaz. Cet effet peut être attribué à un appauvrissement en gaz tout au long de leur passage dans le stack (chute des pressions de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>). Un comportement similaire a déjà été mis en évidence par Kucernak *et al.* [22, 23] dans une pile élémentaire H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, mais à notre connaissance, c'est la première fois qu'un tel effet est mis en évidence dans un stack de PEMFC.

Pour finir, il est possible de déterminer la part  $p$  de la résistance interne  $R_{\text{HF}}$  qui est due à la membrane polymère, l'autre part étant due aux résistances ohmiques des électrodes volumiques, des plaques bipolaires, etc. L'épaisseur pour du Nafion 113.5 humidifié étant  $L = 90 \mu\text{m}$  et sa conductivité  $\sigma = 0,083 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  [24],  $p$  peut être exprimée de la manière suivante (distances en cm et résistances en  $\Omega$ ) :

$$p = \frac{L}{\sigma R_{\text{HF}} S} = \frac{90 \times 10^{-4}}{0,083 \times 11 \times 10^{-3} \times 24} = 0.41 \approx 40 \%. \quad (15)$$

Ainsi les 10 % annoncés récemment par Ciureanu et Roberge [21] sont discutables. En effet, dans leur étude,  $R_{\text{HF}}$  est déterminée de manière moins rigoureuse que nous et incluait des résistances ohmiques "parasites" qui ne font normalement pas partie de la pile à combustible.

## 6 Conclusions et perspectives

Nous avons montré qu'il était possible d'étudier par impédance des piles à combustible complètes et commerciales en cours de fonctionnement réel. Une nouvelle méthode pour mesurer séparément l'impédance de l'anode et celle de la cathode d'une DMFC a été proposée. Nous avons montré que les performances de notre DMFC étaient principalement limitées par la réaction de réduction du dioxygène à la cathode. Nous avons aussi montré que la boucle inductive visible aux basses fréquences sur le diagramme de l'impédance totale pouvait être attribuée à la réaction d'oxydation du méthanol à l'anode. Cependant, l'utilisation lors de cette étude d'un fil de platine plongeant dans la solution de méthanol comme électrode de référence a pu mener à certains problèmes de manipulation. En effet, un arc hautes-fréquences présent sur les diagrammes pourrait être attribué à ce fil de Pt, et c'est la raison pour laquelle seules les parties basses-fréquences des diagrammes ( $f < 100 \text{ Hz}$ ) ont été exploitées.

Pour finir, cette nouvelle méthode de mesure a aussi été appliquée à un *stack* de quatre piles à combustible dihydrogène-dioxygène en série, d'une puissance d'environ 10 W. L'impédance de chaque cellule a pu être mesurée séparément en cours de fonctionnement, sans utilisation de charge électronique, et ce, même si le courant circulant dans le *stack* pendant la mesure (3 A) était plus grand que la gamme de courant de notre appareillage électrochimique (1 A pour l'Autolab PGSTAT 30). Nous avons mis



en évidence un appauvrissement en gaz de cellule en cellule lorsque le dihydrogène et le dioxygène circulaient à co-courant, l'impédance augmentant de la cellule qui se situait du côté de l'entrée des gaz jusqu'à la cellule qui se situait du côté de la sortie des gaz. Cette méthode pourrait être très utile pour détecter, par exemple, un dysfonctionnement dans un stack dû à un seul élément, alors que toutes les autres fonctionnent normalement.

La méthode présente plusieurs limites. L'impédance de la charge ne doit pas changer durant les mesures, il est bien entendu possible de mesurer l'impédance de cette charge systématiquement avant et après l'ensemble des mesures effectuées sur la PAC, ce qui ne serait pas utilisable pour un contrôle systématique du fonctionnement d'une PAC. Mesurer l'impédance des éléments d'un stack demande du temps. Pour réduire la durée d'acquisition des graphes d'impédance, il est possible d'envisager l'utilisation de potentiostat multivoies, Solartron [25] ou Bio-Logic [26], par exemple [27]. Mais la mesure de l'impédance des éléments sur les différentes voies ne semblent pas pouvoir être réalisée simultanément à l'heure actuelle.

Les PAC comme tous les systèmes électrochimiques sont des systèmes multi-entrées, multi-sorties [28, 29]. D'autres mesures de fonction de transfert sont envisageables : fonction de transfert avec comme commande un débit, une pression, une composition de gaz, ou la température. La mesure de telles fonctions de transfert permettrait la modélisation des PAC pour des entrées autres qu'électrique, mais ceci est plusieurs autres histoires.

## References

- [1] J.-P. Diard and B. LeGorrec. Comparaison des méthodes de mesure d'impédances électrochimiques: application à l'étude des générateurs électrochimiques. In C. Gabrielli, editor, *Proceeding of the 2th Forum sur les Impédances Électrochimiques*, Montrouge, 28-29 octobre 1987.
- [2] F. Huet. A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries. *J. Power Sources*, 70:59–69, 1998.
- [3] S. B. Adler. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. *Chem. Rev.*, 104:4791–4843, 2004.
- [4] N. Glandut. *Une étude des PEFMC et de leurs membranes*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2004. <http://www.Electrochimie.org>.
- [5] M. Dollé, F. Orsini, A. Gozdz, and J.-M. Tarascon. Development of reliable three-electrode impedance measurements in plastic Li-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 148:A851–A857o, 2001.
- [6] M. Keddad, Z. Stoyanov, and H. Takenouti. *J. Appl. Electrochem.*, 7:539–544, 1977.
- [7] J.-P. Diard, B. LeGorrec, C. Montella, and P. Landaud. *Electrochim. Acta*, 42:3417–3420, 1997.
- [8] J.-P. Diard, B. LeGorrec, and C. Montella. *J. Power Sources*, 70:78–84, 1998.
- [9] J.-P. Diard, B. LeGorrec, C. Montella, C. Poinignon, and G. Vitter. *J. Power Sources*, 74:244–245, 1998.

- [10] <http://www.h-tec.com>.
- [11] S. Walkiewicz. *Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique de piles à combustibles à membrane échangeuse de protons*. Diplôme d'Études Approfondies, 2001, Université Joseph Fourier et Institut National Polytechnique de Grenoble. <http://www.Electrochimie.org>.
- [12] J. Garnier, M.-C. Péra, D. Hissel, D. Candusso, N. Glandut, J.-P. Diard, A. De Bernardinis, J.-M. Kauffmann, and G. Coquery. Dynamic PEM fuel cell modeling for automotive applications. In *58th IEEE Semiannual Vehicular Technology Conference (VTC)*, Orlando, USA, 2003.
- [13] J.-P. Diard, N. Glandut, P. Landaud, and B. LeGorrec. In J.-P. Yonnet and F. Badin, editors, *Actes du 5<sup>ème</sup> Colloque C-VELEC*, pages 113–120, Grenoble, 25-26 Juin 2002. <http://www.Electrochimie.org>.
- [14] J.-P. Diard, N. Glandut, P. Landaud, B. LeGorrec, and C. Montella. A method for determining anode and cathode impedance of a direct methanol fuel cell running on a load. *Electrochim. Acta*, 48:555–562, 2003.
- [15] C. Amphlett, B. A. Peppley, E. Halliop, and A. Sadik. *J. Power Sources*, 96:1204–213, 2001.
- [16] <http://www.plugpower.com>. H Power est aujourd'hui une filiale de Plug Power.
- [17] J.-P. Diard, N. Glandut, B. Le Gorrec, and C. Montella. Impedance measurement of each cell of a 10 W PEMFC stack under load. *J. Electrochem. Soc.*, 151:A2193–A2197, 2004.
- [18] S. Wolfram. *The Mathematica Book, Fourth Edition*. Wolfram Media/Cambridge University Press, 1999.
- [19] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, S., and Gottesfeld. *J. Electrochem. Soc.*, 143:587–599, 1996.
- [20] V. A. Paganin, C. L. F. Oliveira, E. A. Ticianelli, T. E. Springer, and E. R. Gonzalez. *Electrochim. Acta*, 43:3761–3766, 1998.
- [21] M. Ciureanu and R. Roberge. *J. Phys. Chem. B*, 105:3531–3539, 2001.
- [22] D. J. L. Brett, S. Atkins, N. P. Brandon, V. Vesovic, N. Vasileiadis, and A. R. Kucernak. *Electrochem. Comm.*, 3:628–632., 2001.
- [23] D. J. L. Brett, S. Atkins, N. P. Brandon, V. Vesovic, N. Vasileiadis, and A. R. Kucernak. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6:A63–A66, 2003.
- [24] Fiche information n° NAE 101 datant de novembre 2002 téléchargeable sur <http://www.dupont.com>.
- [25] <http://www.solartronanalytical.com>.
- [26] <http://www.bio-logic.info>.
- [27] J. Smith and V. Hinson-Smith. The potentiostat: electrochemistry's utility player. *Anal. Chem.*, pages 539A–541A, 2002.
- [28] A. Olivier, J.-P. Chopart, J. Douglade, C. Gabrielli, and B. Tribollet. *J. Electroanal. Chem.*, 227:275, 1987.
- [29] C. Gabrielli and B. Tribollet. A transfer function approach for a generalized electrochemical impedance spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 141:1147–1157, 1994.