

14^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques,
Paris 14 Jan. 2002, p.221-230.

**ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE
D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE
DU COMPORTEMENT
EN FONCTIONNEMENT D'UNE PEMFC**

M. BAUTISTA, Y. BULTEL, J.-P. DIARD, S. WALKIEWICZ

*UMR 5631 CNRS-INPG-UJF, Laboratoire d'Electrochimie et de
Physicochimie des Matériaux et Interfaces,
Domaine Universitaire-BP 75
38402 Saint Martin d'Hères*

Résumé

La mesure de l'impédance électrochimique d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) en cours de fonctionnement sur une charge permet, d'une part, de suivre la variation de sa résistance interne et donc de l'état d'humidification de la membrane polymère, et d'autre part, d'observer les phénomènes de transport de matière et de transfert de charge aux électrodes. Par conséquent, la mesure de SIE est un outil d'analyse des limitations par le transport de matière aux électrodes et plus précisément à la cathode de la PEMFC fonctionnant sous air (influence des conditions opératoires : température, Débit, pression). Enfin, une modélisation simplifiée, nous permettra d'interpréter la forme des spectres d'impédance.

1. Introduction

La plupart des études de piles à combustible (PAC) par la méthode des impédances électrochimique, ont été effectuées sur un générateur en circuit ouvert [1,2] ou des demis éléments [3-5] dans des conditions de commande potentiodynamiques. Nous avons utilisé une nouvelle méthode de mesure expérimentale de l'impédance d'un générateur électrochimique fonctionnant sur une charge [6-8]. La méthode consiste à mesurer l'impédance de la PAC fonctionnant sur une boîte de résistance variable (charge) en modulant sinusoïdalement le courant traversant la PAC en parallèle avec la charge (fig. 1).

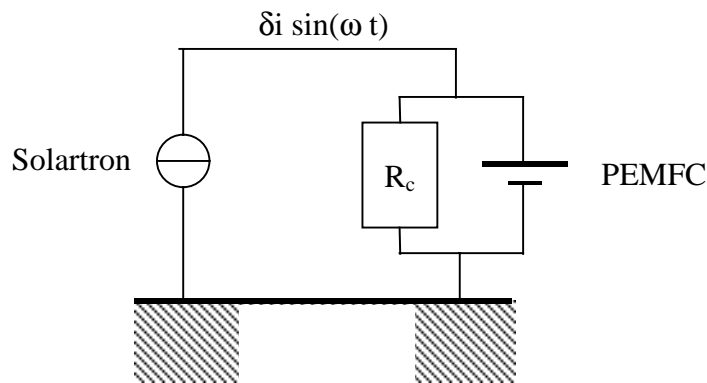


Fig. 1 : Montage utilisé pour l'étude de la SIE de la PAC fonctionnant sur une charge

A partir de cette mesure d'impédance Z_{mes} , il est possible de calculer l'impédance de la PAC (Z_{pac}) à partir de la relation suivante et connaissance l'impédance de la charge R_c :

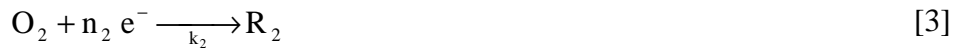
$$\frac{1}{Z_{mes}} = \frac{1}{Z_{PAC}} + \frac{1}{R_c} \quad [1]$$

Ces mesures d'impédances permettent de caractériser en cours de fonctionnement, la résistance interne de la PAC (intersection arc hautes fréquences et axe des réels) et donc l'état d'hydratation de l'électrolyte polymère NAFION[®], le transfert de charge aux interfaces (arcs hautes fréquences) et le transport de matière dans les électrodes volumiques (arcs basses fréquences) [9].

2. Modélisation d'une PAC [9]

La littérature propose des modèles en régime des impédances électrochimiques pour décrire les processus aux électrodes de PEMFC [4,10-13]. Cependant, la mise en œuvre de ces modèles devient très vite compliquée lorsque l'on souhaite prendre en compte l'ensemble des phénomènes de transport de matière dans les canaux d'amenée de gaz, la couche de diffusion puis la couche active, de transport de charge dans l'électrolyte et les transferts de charge aux interfaces. Par ailleurs, il existe peu de modèle capable de rendre compte du comportement dynamique d'un cœur de PEMFC [15]. On présente ici une modélisation volontairement simplifiée, conduisant à une solution analytique, qui décrit les phénomènes de transport de matière dans la couche de diffusion et les transferts de charge aux interfaces. Ce modèle néglige les phénomènes de transport de matière et de charge dans la couche active ce qui est une bonne approximation pour une PEMFC fonctionnant sous air [1].

Pour cette modélisation, on considère deux réactions électrochimiques irréversibles de type redox aux électrodes pour décrire l'oxydation de l'hydrogène R_1 à l'anode et la réduction de l'oxygène O_2 à la cathode :



$$\text{avec } j_1 = j_{o1} \exp(\alpha_{o1} n_1 f (E_1 - E_{th1})) R_1 ; j_2 = -j_{o2} \exp(-\alpha_{r2} n_2 f (E_2 - E_{th2})) O_2 \quad [4]$$

L'équation générale de la densité de courant faradique pour une réaction redox [16] s'écrit alors pour les deux systèmes irréversibles en fonction des constantes de vitesses et des densités de courants limites dans le cas d'une PEMFC (voir notations) :

$$j_1 = \frac{\gamma j_{o1} \exp(\alpha_{o1} n_1 f (E_1 - E_{th1}))}{1 + \frac{\gamma j_{o1} \exp(\alpha_{o1} n_1 f (E_1 - E_{th1}))}{j_{l1}}} ; j_2 = \frac{\gamma j_{o2} \exp(-\alpha_{r2} n_2 f (E_2 - E_{th2}))}{-1 + \frac{\gamma j_{o2} \exp(-\alpha_{r2} n_2 f (E_2 - E_{th2}))}{j_{l2}}} \quad [5]$$

$$\text{avec } j_{l1} = n_1 F m_{R1} R_1^* , R_1^* = P_{R1}^* / RT \text{ et } j_{l2} = n_2 F m_{O2} O_2^* , O_2^* = P_{O2}^* / RT \quad [6]$$

On en déduit les expressions des potentiels de chacun des couples pour une densité de courant donnée circulant dans le cœur de pile :

$$E_1 = E_{th1} + \frac{1}{\alpha_{o1} n_1 f} \ln \left(\frac{j}{\gamma j_{o1} - \frac{j \gamma j_{o1}}{j_{l1}}} \right); E_2 = E_{th2} + \frac{1}{\alpha_{r2} n_2 f} \ln \left(\frac{j}{\gamma j_{o2} - \frac{j \gamma j_{o2}}{j_{l2}}} \right) \quad [7]$$

et finalement, la tension de la pile, par :

$$U = E_2 - E_1 - R j \quad [8]$$

L'impédance faradique d'une électrode autour d'un point de fonctionnement stationnaire obtenue à partir des équations (9) et (10), se compose d'une résistance de transfert R_t et d'une impédance de diffusion de l'espèce réductrice R_1 coté anode Z_{R1} ou oxydante O_2 coté cathode Z_{O2} :

$$Z_{f1} = R_{t1} + Z_{R1}; \quad Z_{f2} = R_{t2} + Z_{O2} \quad [9]$$

qui sont données par :

$$R_{t1} = \frac{1}{\gamma j_{o1} n_1 f \alpha_{o1} \exp(\alpha_{o1} n_1 f \eta_1) \left(1 - \frac{j}{j_{l1}}\right)}; \quad Z_{R1} = \frac{\tanh \sqrt{i\omega\tau_1} / \sqrt{i\omega\tau_1}}{m_{R1} n_1^2 F f R_1^* \alpha_{o1} \left(1 - \frac{j}{j_{l1}}\right)} \quad [10]$$

$$R_{t2} = \frac{1}{\gamma j_{o2} n_2 f \alpha_{r2} \exp(-\alpha_{r2} n_2 f \eta_2) \left(1 - \frac{j}{j_{l2}}\right)}; \quad Z_{O2} = \frac{\tanh \sqrt{i\omega\tau_2} / \sqrt{i\omega\tau_2}}{m_{O2} n_2^2 F f O_2^* \alpha_{r2} \left(1 - \frac{j}{j_{l2}}\right)} \quad [11]$$

et l'impédance d'une électrode correspond alors à la mise en parallèle de l'impédance faradique Z_f et de la capacité de la double couche. Finalement, l'impédance totale de la pile se compose des deux impédances d'électrodes en série avec la résistance interne (fig. 2).

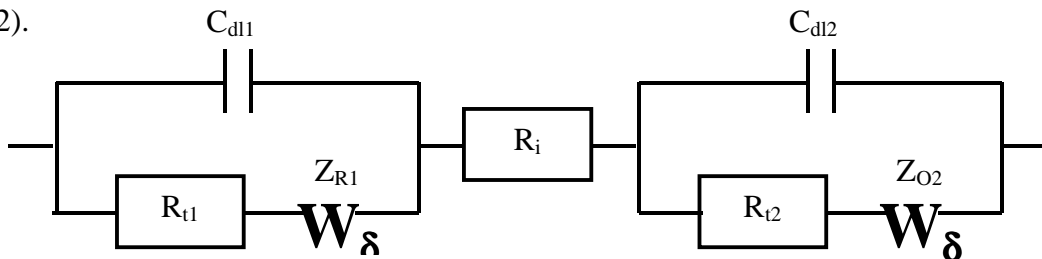


Figure 2 : Circuit équivalent du cœur de PAC total.

Les fig 3 et 4 donnent un exemple de simulation pour les réponses stationnaires et dynamiques d'une PEMFC à partir des paramètres physico-chimiques du tableau 1. La fig. 3 présente l'évolution de la tension de la PEMFC, des potentiels à la cathode et à

l'anode et de la chute ohmique en fonction du courant. La fig. 4 montre les spectres d'impédances correspondants à de faible et moyenne densités de courant (voir fig. 3). Les allures respectives de la courbe de polarisation (i-U) est des spectres d'impédances sont très classiques. Dans l'hypothèse de deux réactions irréversibles, les courbes tension et potentiels courant ne sont pas définies pour les faibles densités de courant (fig. 3).

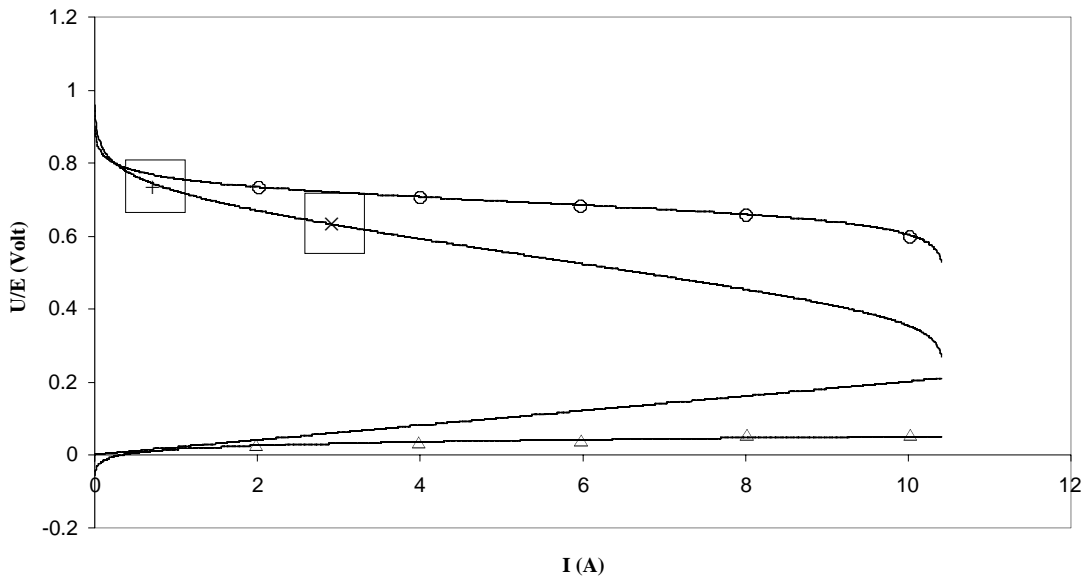


Fig. 3 : courbes de polarisations simulées (\square : tension de la pile ; \circ : potentiel de la cathode ; \triangle : potentiel de l'anode ; - : chute ohmique ionique).

Anode	Electrolyte Nafion	Cathode
$\gamma=50$ (-) et $P_{H_2}=1.5$ Bar	$R_{\text{electrolyte}}=0.02 \Omega$	$\gamma=100$ (-) et $P_{O_2}=2$. Bar
$\delta=100 \mu\text{m}$; $D=10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$S_{\text{PEMFC}}=7.5 \text{ cm}^2$	$\delta=100 \mu\text{m}$; $D=5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
$j_0=10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$; $\alpha_0=0.5$; $n_1=4$	$T_{\text{PEMFC}}=60^\circ\text{C}$	$j_0=10^{-10} \text{ A cm}^{-2}$; $\alpha_0=0.5$; $n_2=2$

Tableau 1: paramètres physico-chimiques.

Les spectres d'impédances montrent un arc hautes fréquences qui diminue avec la tension, correspondant au transfert de charge et un arc basses fréquences (quart de lemniscate) qui augmente avec la tension et correspondant au transport de matière dans la couche de diffusion (dans notre cas, diffusion de l'oxygène à la cathode). La valeur de la fréquence au sommet de cet arc relatif au transport, permet de déterminer la

constante de temps de transport $\tau = \delta^2/D$ puis d'en déduire le coefficient apparent de diffusion dans la couche de diffusion.

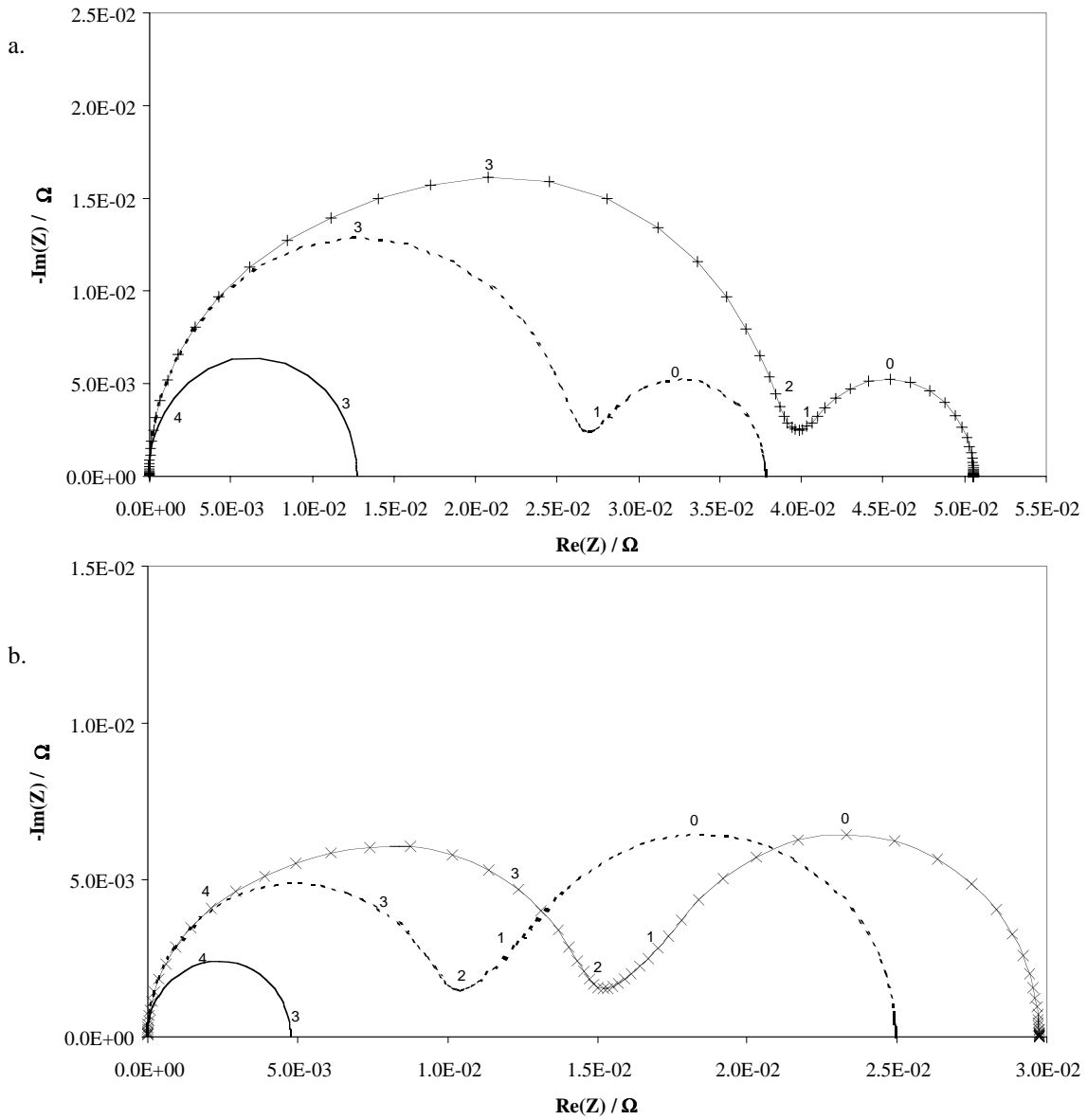


Fig. 4 : Diagramme d'impédance simulés pour les faibles densités de courant (a : + : PEMFC ; --- : cathode ; — : anode) et pour les densités de courant moyennes (× : PEMFC ; --- : cathode ; — : anode).

3. Etude expérimentale

3.1. Dispositif expérimental

Pour nos mesures expérimentales, nous avons utilisé une PAC PEMFC d'une surface électroactive active de 7.5 cm_2 (Electrodes SORAPEC) avec une membrane NAFION[®] 117 alimenté en H_2/Air . Un fil de platine disposé coté anode sert de référence et permet de mesurer l'impédance de la cathode. Les résultats expérimentaux ont été acquis avec le logiciel SAMDIE [17].

3.2. Résultats et discussion

Les fig. 5 et 6 montrent respectivement la courbe de polarisation de la PEMFC et les diagrammes d'impédance en deux points de fonctionnement. Qualitativement, le modèle de PEMFC proposé au paragraphe 2, permet de rendre compte le comportement stationnaire et dynamique de notre système. On observe en effet un arc de transfert suivi d'un arc de transport qui respectivement diminue et augmente quand le courant augmente.

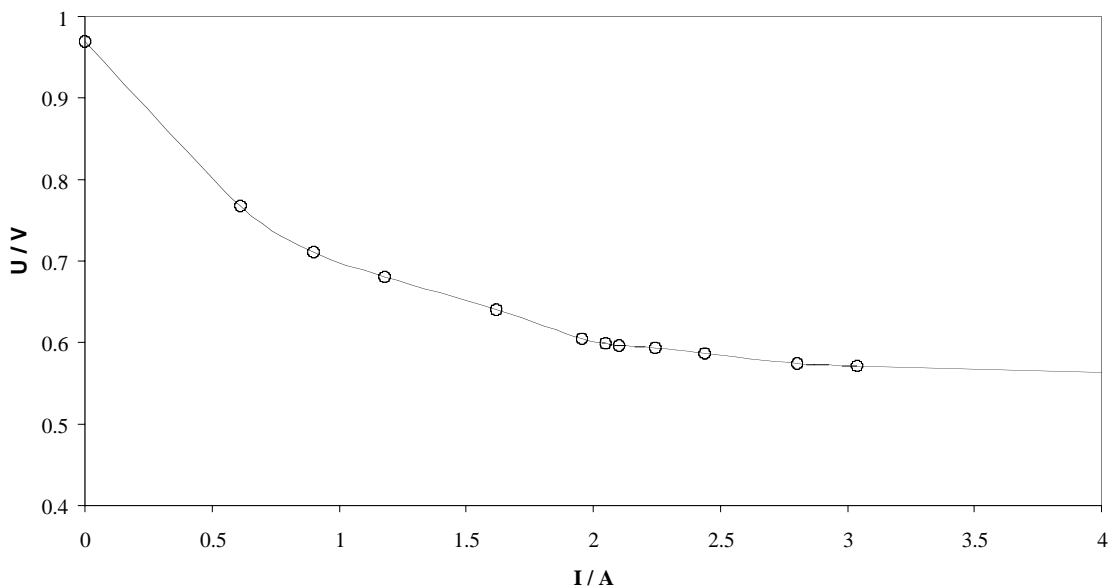


Fig. 5 : courbe tension courant expérimentale pour une PEMFC alimentée sous H_2/Air ($T_{\text{cell}}=T_{\text{hum}}=60^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=1 \text{ Bar}$, $Q_{\text{H}_2}=1.75 \text{ L h}^{-1}$, $P_{\text{O}_2}=2.2 \text{ Bar}$, $Q_{\text{O}_2}=6.25 \text{ L h}^{-1}$).

La mesure de l'impédance de la pile permet pour chaque point de fonctionnement d'évaluer les contributions de chacune des résistances internes ($R_i=0.2 \Omega$), de transfert de charge et de transport de matière aux électrodes. D'une part, les spectres d'impédances (fig. 6) sont obtenus après soustraction des résistances internes et d'autre part, l'impédance de l'anode a été obtenue par le soustraction de l'impédance de la cathode à celle de la pile à combustible.

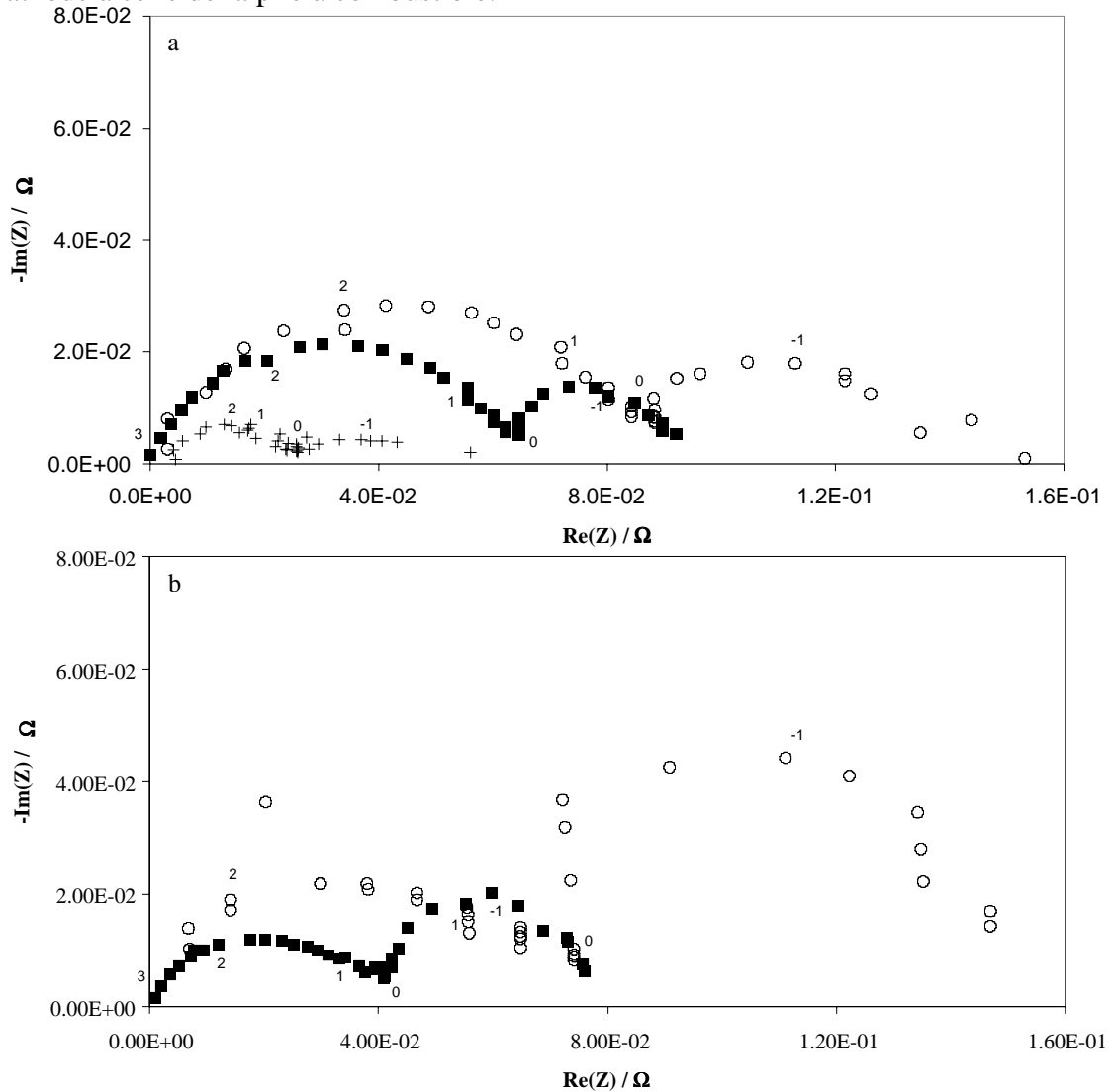


Fig. 6 : Diagrammes d'impédances expérimentaux pour les faibles (a : $U=711 \text{ mV}$) et les moyennes densités de courant (b : 640 mV). + : anode ; ■ : cathode ; ○ : PEMFC.

Dans nos conditions de fonctionnement, il apparaît que le transport de matière coté cathode mais aussi coté anode (arc basse fréquence) limite les performances de la PEMFC. Cet effet peut être attribué à l'accumulation d'eau dans la couche de diffusion qui peut diminuer l'apport en hydrogène. Par ailleurs, la mesure de l'impédance de l'anode n'a pas été rendu possible avec notre références (fils de platine).

4. Conclusion

La mesure de l'impédance d'une pile à combustible en fonctionnement est donc un outil performant pour étudier les mécanismes et leurs effets ainsi que contrôler le fonctionnement de la pile : hydratation de la membrane par la mesure de la résistance interne à hautes fréquences et accumulation d'eau aux électrodes par la mesure de l'impédance de diffusion (arc basses fréquences). Par conséquent, cette méthode nous permettra d'analyser d'une part, l'influence des conditions opératoires (pressions, débits et température) et d'autre part, l'influence de la structure de nouvelles électrodes ou d'électrolytes sur les performances de la pile en fonctionnement.

Notations :

C_{dl} : capacité de la double couche ;	R_i : résistance interne du cœur de PAC ;
D : coefficient de diffusion ;	S : surface ;
E : potentiel ;	T : température ;
F : constante de Faraday ;	U : tension ;
f : $=F/RT$;	Z : impédance ;
j : densité de courant réelle ;	Z_f : impédance faradique ;
j_l : densité de courant limite ;	$Z_{R/O}$: impédance de diffusion ;
j_o : densité de courant d'échange ;	α : facteur de symétrie ;
$m_{R/O}$: constante de transport de matière ($=D/\delta$) ;	γ : facteur de rugosité ;
n : nombre d'électrons échangés ;	δ : épaisseur de la couche de diffusion ;
R_c : impédance de la charge ;	τ : constante de temps ($=\delta^2/D$) ;
R_t : résistance de transfert de charge ;	ω : pulsation ;

Références :

- [1] VA Paganin, C.L.F. Oliveira, E.A. Ticianelli, T.E. Springer and E.R. Gonzales, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 3761.
- [2] Y. Matsuzaki, I. Yasuda, *Solid State Ionics*, 126 (1999) 307.
- [3] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, MS. Wilson, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 587.
- [4] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, 499 (2001) 85.
- [5] L. Geniès, Thèse INPG, Grenoble (1999).
- [6] J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, P. Landaud, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 3417.
- [7] J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Power Sources*, 70 (1998) 78.
- [8] J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, C. Poinignon, G. Vitter, *J. Power Sources*, 74 (1998) 244.
- [9] S. Walkiewicz, DEA Electrochimie, INPG, 2001.
<http://www.enseeg.inpg.fr/enseignements/cours/electrochimie/aiii33.htm#DEAWalk>
- [10] M. Keddam, C. Rakotomavo, H. Takenouti, *J. of Applied Electrochem.*, 14 (1984) 437.
- [11] T.E. Springer, I. D. Raistrick, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 1594.
- [12] I. D. Raistrick, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1579.
- [13] A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 500 (2001) 30.
- [15] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, *J. Electroanal. Chem.*, 475 (1999) 107.
- [16] J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Ed. Hermann (1996).
- [17] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella 5ème forum sur les Impédance Électrochimiques ed. C. Gabrielli, Montrouge, France, 1991, p. 145