



## Analyse métrologique de mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en température

**Fabrice Mauvy, Léo Galzin, Sébastien Fourcade**

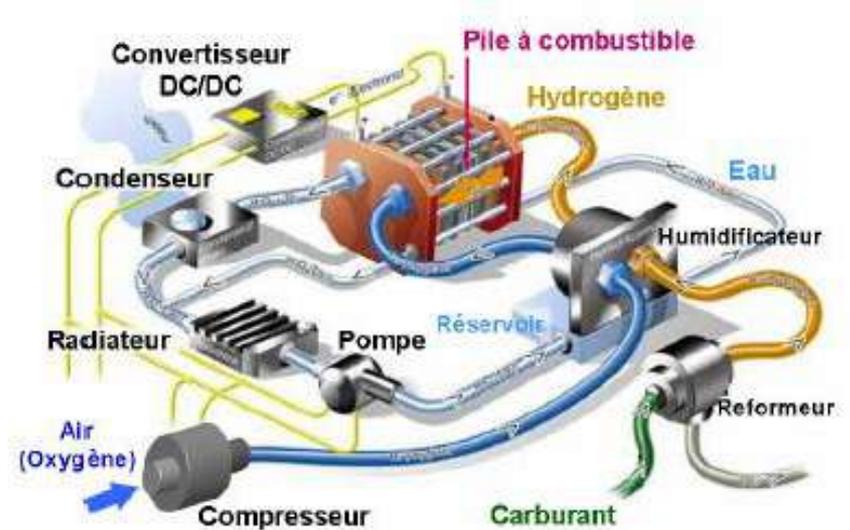
*CNRS, Université de Bordeaux, Bx INP, ICMCB-UMR 5026, F-33600 Pessac, France.*

## Le système pile à combustible

Une PàC est un système complet avec des « auxiliaires »...

Ils assurent :

- L'approvisionnement et conditionnements des réactifs
- L'évacuation des produits de réaction
- L'évacuation de la chaleur
- La conversion et exploitation de l'énergie électrique



**c'est un système complexe...**

## Du système pile à combustible aux matériaux...

*Schéma d'une chaîne de diagnostic d'un système pile à combustible*

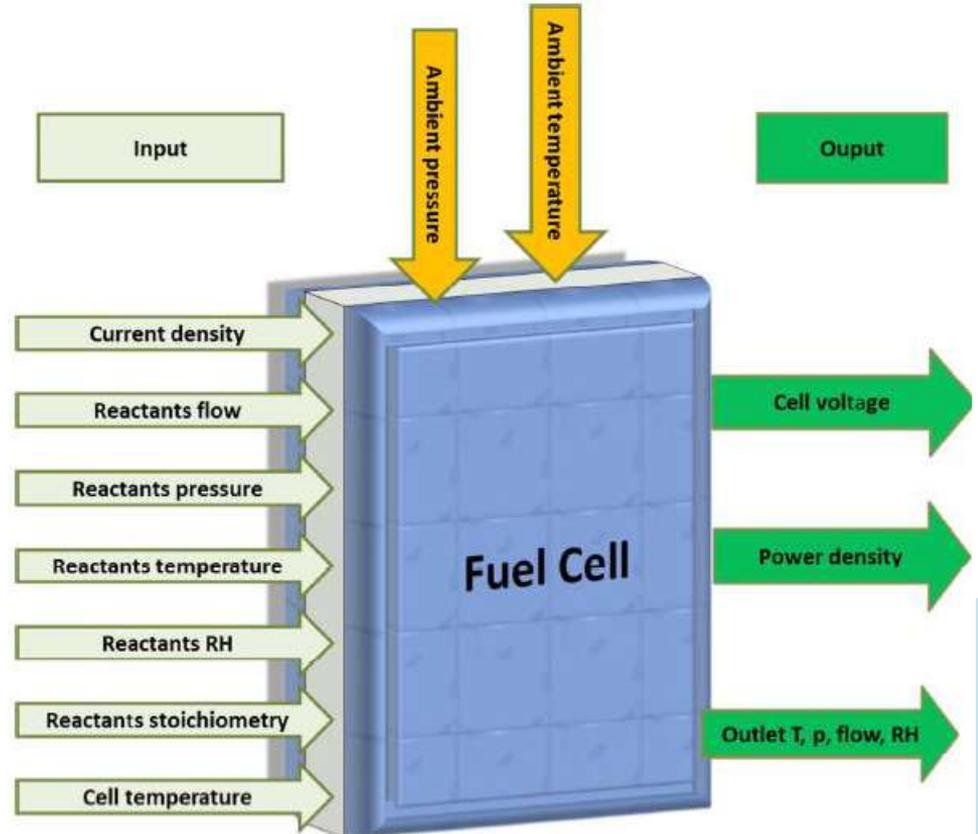


*Schéma d'une chaîne de développement d'un système pile à combustible*

**Quelle stratégie adopter pour effectuer un diagnostic ??**

## Le système pile à combustible

*Schéma des entrées/sorties d'un stack PàC*



**Les performances des PàC dépendent de nombreux paramètres**

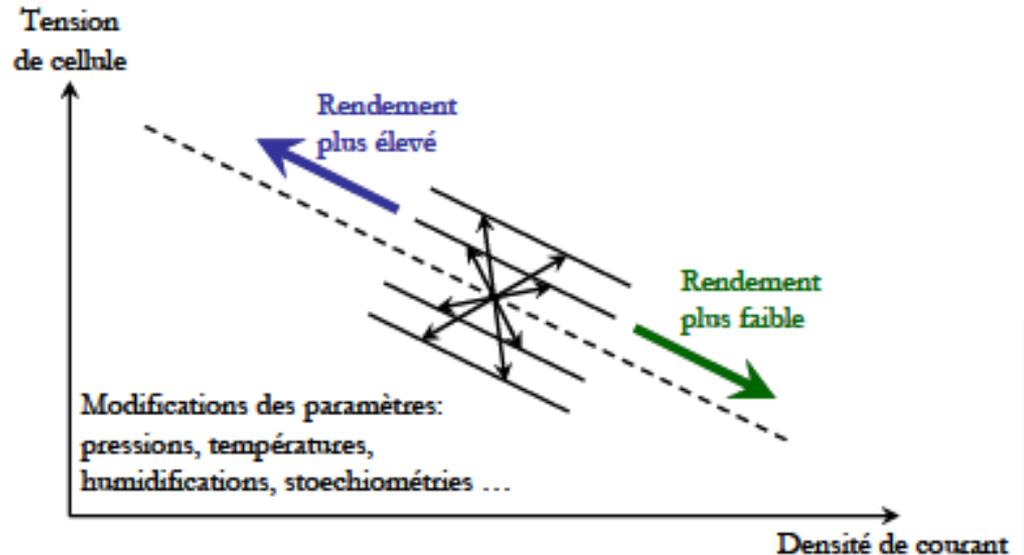
## Performances d'une pile à combustible

Elles sont fortement liées aux variations des paramètres de fonctionnement « *maîtrisables* » :

- Températures,
- Pressions, compositions des gaz,
- Facteurs d'utilisation des réactifs,
- Densité de courant, ...

Et d'autres facteurs moins « *contrôlables* » :

- Impuretés,
- Durée de vie (phénomènes de dégradation)
- ...



Comment caractériser les performances ???

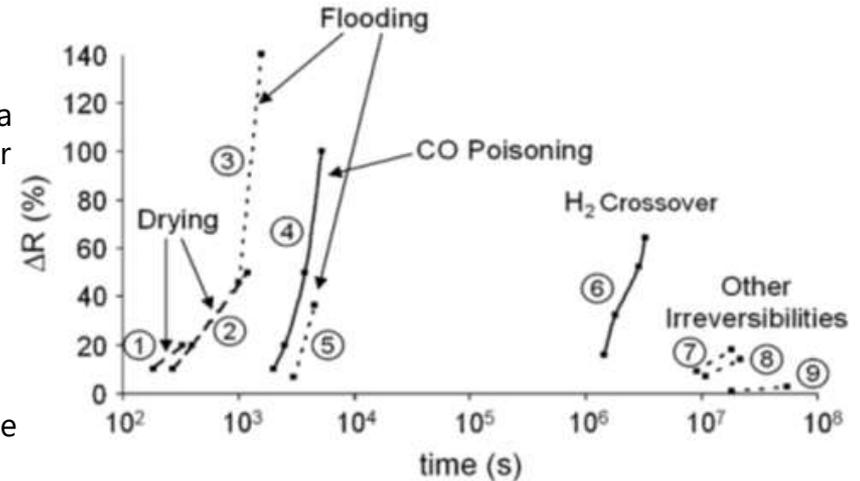
## Diagnostic d'une PàC en fonctionnement

1/ Les phénomènes **réversibles** ont un impact visible (évolution de la résistance interne) beaucoup plus rapide sur le comportement de la PàC de l'ordre de 100 à 10<sup>5</sup> secondes contre 10<sup>6</sup> à 10<sup>8</sup> secondes pour les phénomènes **irréversibles**.

2/ Ces phénomènes peuvent ainsi être dissociés du vieillissement de la PàC et donc être réajustés par le contrôle commande du système.

3/ Cependant, une bonne contre réaction sur celui-ci n'est possible que si les défaillances sont détectées et correctement attribuées à une cause.

4/ En effet, par exemple, un suivi seul de la tension de la pile ne pourra en identifier l'origine.



*Evolution relative dans le temps de la résistance interne d'une PEMFC due à différents phénomènes de dégradation*

**Comment mesurer la résistance interne d'une cellule ( $R_s + ASR$ ) ?**

**Les mesures par SIE sont – elles fiables ?**

**Dans quelles conditions de mesures ?**

**Avec quelle précision ?**

## Caractérisation des matériaux d'électrolyte (exemple: YSZ):

1

Échantillon et mise en forme

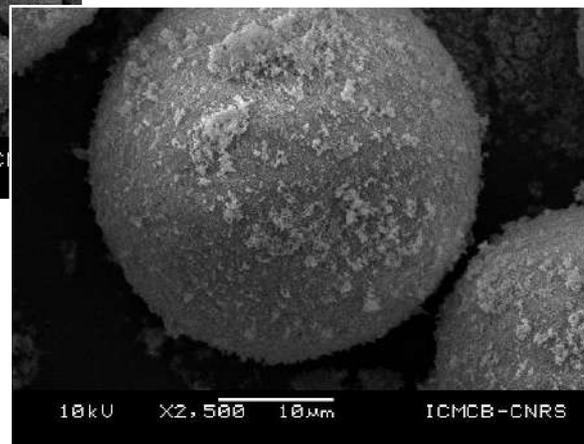
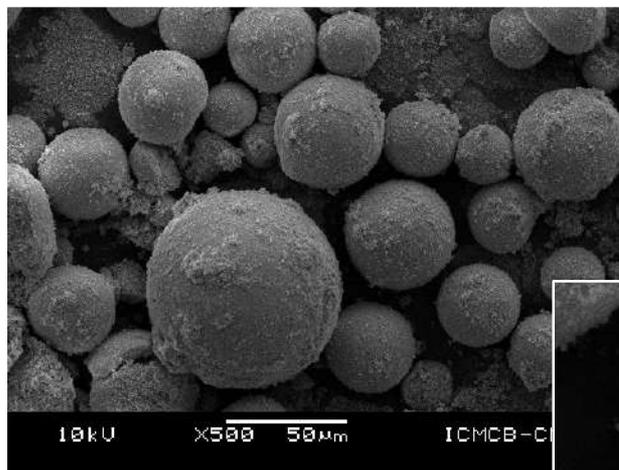
2

Mesures d'impédances et montage expérimental

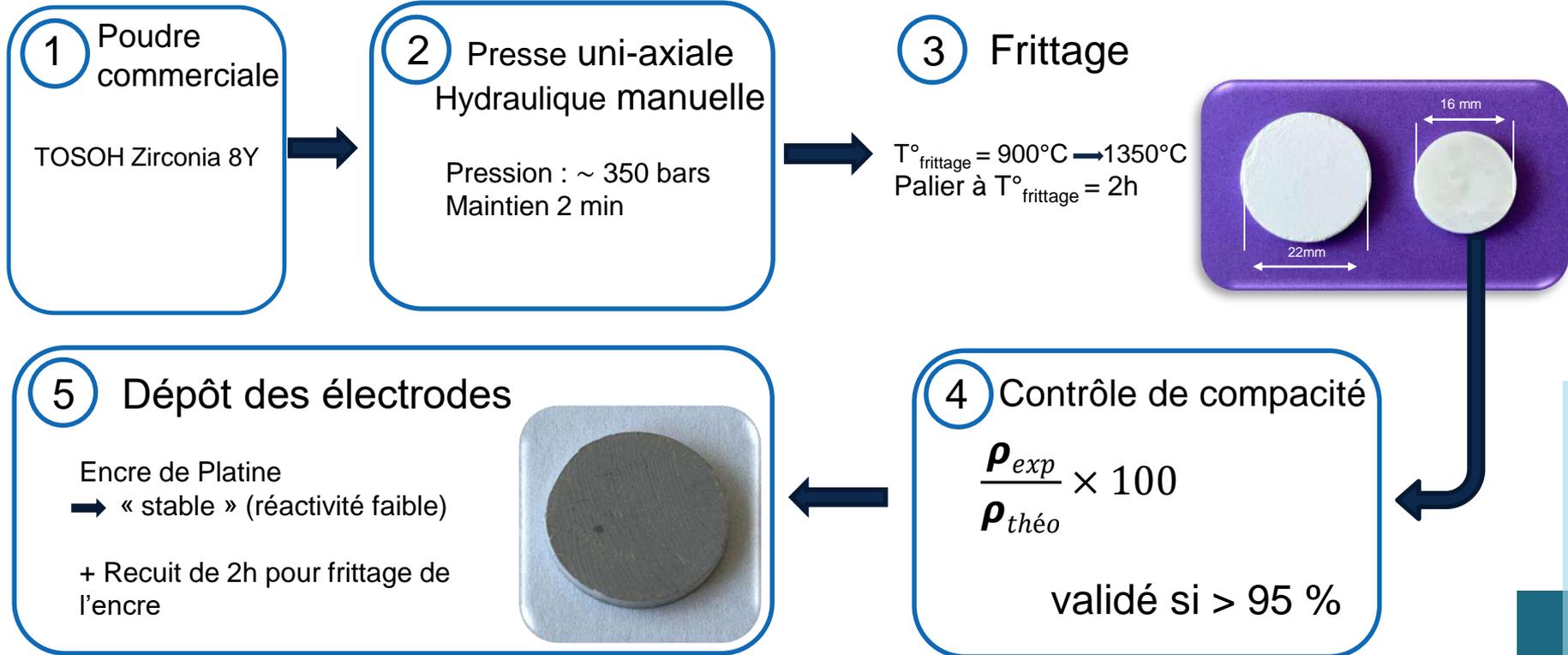
3

Résultats et analyse métrologique

## Caractérisation de l'électrolyte (ex: 8YSZ):



## Mise en forme et frittage (ex: 8YSZ):

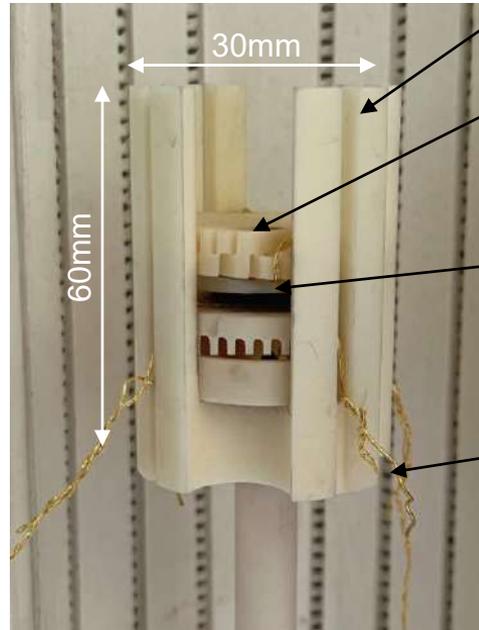


## Mesures par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Four



Tête de cellule

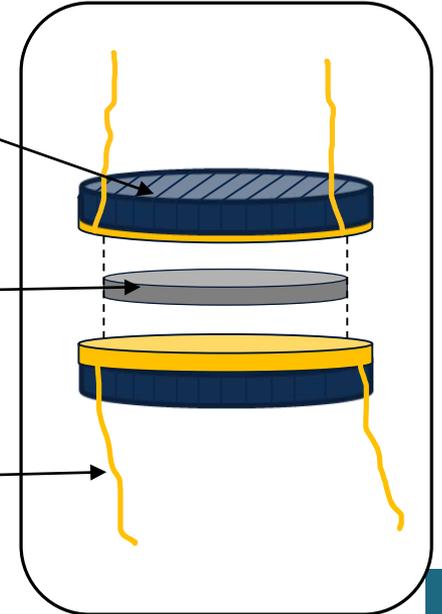


Support

Grille support

Échantillon

Fils d'or



## Mesures par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Modélisation par circuit RC :

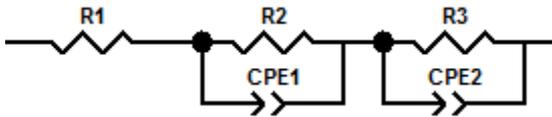
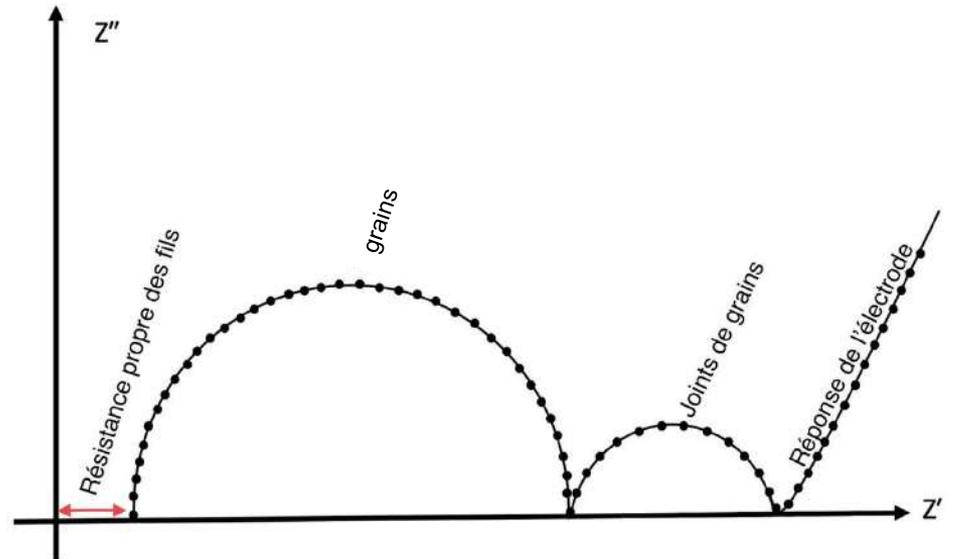


Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist



## Plan d'expérience – support de métrologie

Gamme de températures : 300°C – 800°C (pas de mesures : 50°C)

Impédancemètre : gamme de fréquences de 1Hz à 1MHz

- 1 lot de pastilles (même lot de poudre, même procédure de mise en forme et frittage, électrodes de Pt)
- 6 cellules de mesures électrochimiques

**Un échantillon, plusieurs cellules**

P1	P2	P2	P3	P4	P5	La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>
Rahoul	Rahoul	Rahoul	Fieuzal	Rahoul	Lagrange	Rahoul
	Fieuzal	Brown		Brown		Chasserat
	Lagrange	Fieuzal		Chasserat		Lagrange
	Brown					

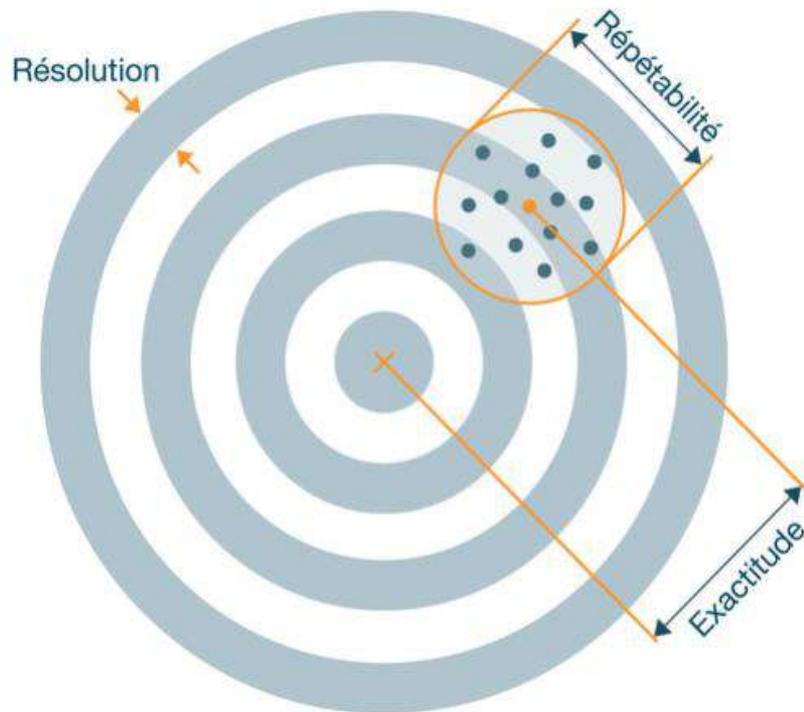
**Une cellule, plusieurs échantillons**

Rahoul	Fieuzal	Lagrange	Brown	Chasserat
P1	P2	P2	P2	P1
P2	P3	P3	P3	La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>
P3	P4		P4	
P4		La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>		
La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>				

## Résultats et analyses métrologiques

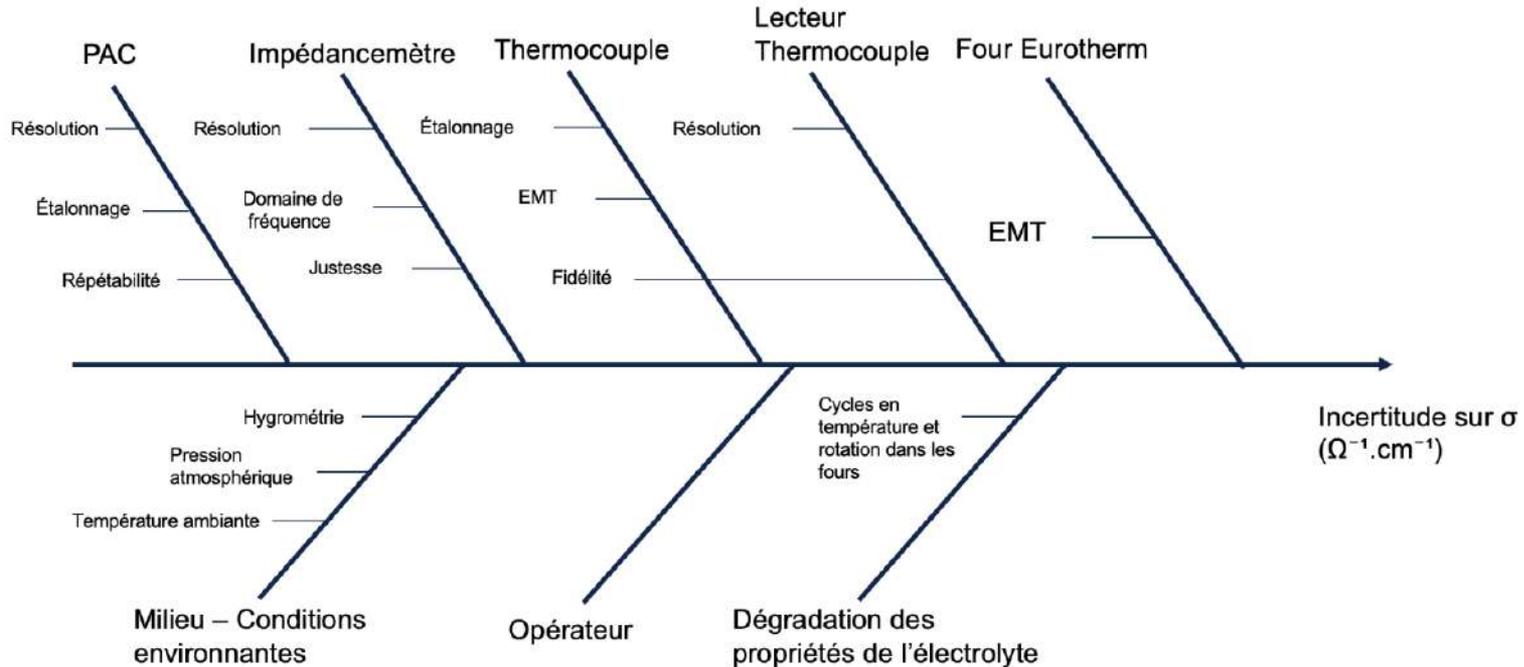
### Relation entre : Précision, exactitude et résolution

Par résolution, on entend la plus petite unité de comptage, dans ce cas la distance entre les anneaux de la cible. La dispersion des impacts de balles indique la précision, c'est une mesure de la reproductibilité des impacts. La dispersion des trous de balle vers le centre de la cible est exprimée par la précision. (Seuls les écarts systématiques sont pris en compte)

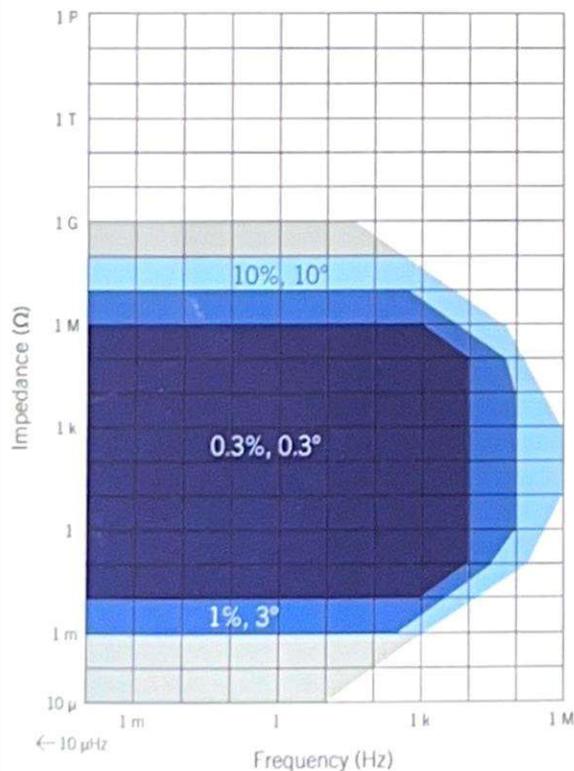


# Résultats et analyses métrologiques

## Diagramme des causes et effets



## Caractéristiques Modulab Solartron Analytical:



### Analysis channels

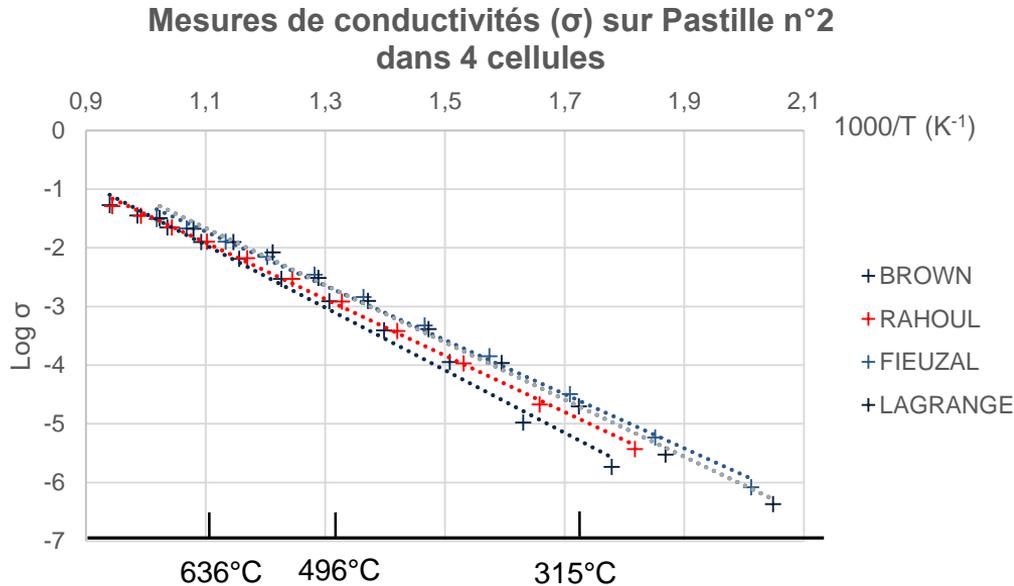
Accuracy (ratio)	$\pm 0.1\%$ , $\pm 0.1^\circ$
Anti-alias and digital filters	Automatic
Analysis channels	RE, WE, Aux A/B/C/D
Analysis modes:	Single sine, FFT, harmonic
DC Bias rejection	Automatic

### Potentiostat Accuracy

This is the accuracy specification for the core potentiostat, core + HV option and the core + 2A option. This specification applies in the following conditions:

- Potentiostatic mode 10 mV AC stimulus used for core and core + 2A options.
- Higher AC voltage is recommended for core + HV option, since this is often used for testing batteries and fuel cell stacks with multiple cells (each of which typically require 10 mV AC voltage drop).
- Galvanostatic mode is recommended for low impedance cells (1  $\Omega$  or less).
- Standard 2 meter cell connection cables.
- 3 terminal mode used for  $>1$  k $\Omega$  cell impedance, 4 terminal mode for  $\leq 1$  k $\Omega$  impedance.
- Faraday cage is required for high impedance cells.
- 2A option recommended for measurements lower than 100  $\Omega$ .

## Résultats typiques:



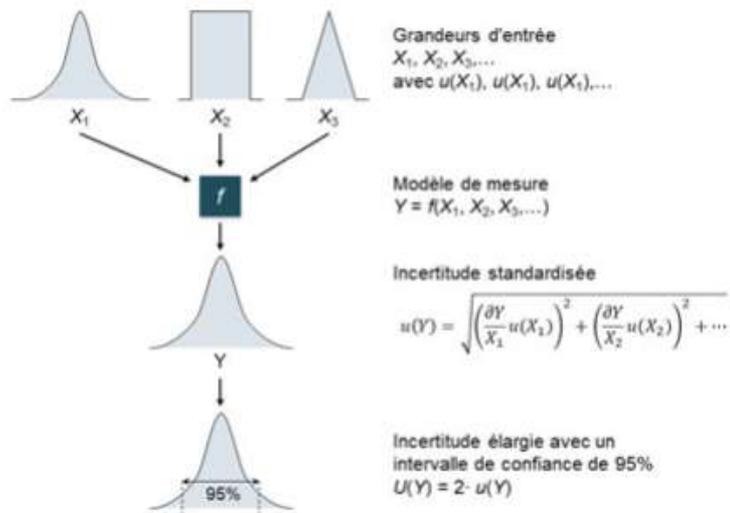
Détermination de la conductivité :

$$\sigma (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = \frac{1}{R} \times \frac{e}{S}$$

Modélisation par la Loi d'Arrhénus :

$$\sigma = \sigma_0 \times e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)}$$

## Détermination de l'incertitude de mesure



La détermination de l'incertitude de mesure est généralement effectuée selon la procédure décrite. Les différentes grandeurs d'influence  $X_i$  sont décrites selon leur distribution sous forme de fonctions de probabilité  $u(X_i)$ , compensées avec les sensibilités associées du modèle de mesure  $Y = f(X_i)$  et combinées par la méthode de somme quadratique à une incertitude de mesure standard  $u(Y)$ . L'incertitude de mesure standard  $u(Y)$  est la mesure de la dispersion de la mesure. Afin d'exprimer une plage de valeurs dans laquelle se trouve la vraie valeur mesurée avec une probabilité d'environ 95%, l'incertitude de mesure du niveau est multipliée par un facteur de couverture. Dans la plupart des cas, une distribution normale est applicable. Le multiplicateur correspond à la valeur numérique 2.

## Analyses métrologiques:

Coefficients de sensibilité  $C_i^2$  - dérivées partielles

Sur le diamètre  $d$



$$C_{d(600)}^2 = 8,20 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Sur l'épaisseur  $e$



$$C_{e(600)}^2 = 1,58 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Sur la résistance  $R$



$$C_{R(600)}^2 = 2,06 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Incertitude type de mesure  $u_i^2$

Pied à coulisse

$$u_{e-d}^2 = 8,33 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$$

$$u_{e-d} = 2,88 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$u_{e-d} = 29 \mu\text{m}$$

Impédancemètre

$$u_R^2 = 8,33 \cdot 10^{-10} \Omega^2$$

$$u_R = 2,88 \cdot 10^{-5} \Omega$$

## Analyses métrologiques:

Incertitude type composée

$$u_{\sigma(600)} = \sqrt{\sum \left[ \left( \frac{\partial \sigma}{\partial i} \right)^2 \times u_i^2 \right]}$$

$$u_{\sigma(600)} = 1,18 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Incertitude type élargie

$$U_{\sigma} = k \times u_{\sigma} \quad \text{avec } k = 2$$

$$U_{\sigma(600)} = u_{\sigma} \times 2 = 2,35 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Exemple de résultat de mesure et son incertitude pour pastille P2 (Rahoul) à 600°C

$$\sigma_{(600)} = (6,67 \pm 0,24) \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Soit 7,2% d'erreur à 600°C et 7,7% en moyenne sur l'ensemble de la gamme de température pour P2 (Rahoul)

## Analyses métrologiques:

Exemple de résultat de mesure et son incertitude pour pastille P2 (Rahoul) à 600°C

P2 (600°C)	
Cellule de mesures	$\sigma$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
Rahoul	$(6,67 \pm 0,24) \cdot 10^{-3}$
Lagrange	$(6,54 \pm 0,25) \cdot 10^{-3}$
Brown	$(6,52 \pm 0,25) \cdot 10^{-3}$
Fieuzal	$(7,04 \pm 0,28) \cdot 10^{-3}$

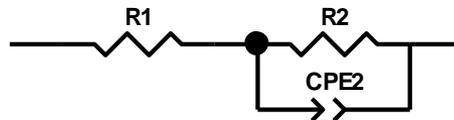
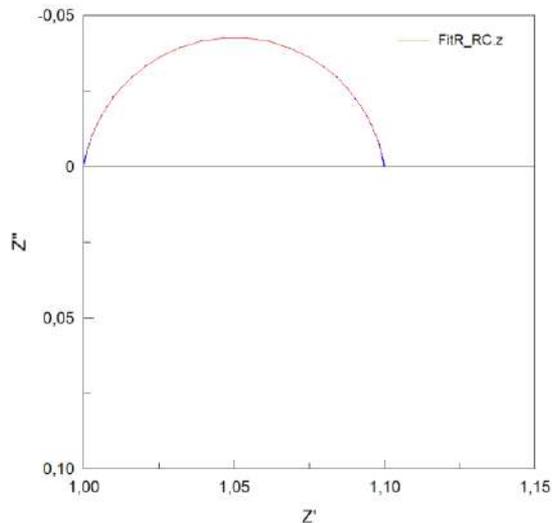
Erreur moyenne : 7,9%

Rahoul (600°C)	
Pastilles	$\sigma$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
P1	$(6,20 \pm 0,23) \cdot 10^{-3}$
P2	$(6,67 \pm 0,25) \cdot 10^{-3}$
P3	$(6,52 \pm 0,24) \cdot 10^{-3}$
P4	$(6,21 \pm 0,24) \cdot 10^{-3}$

Erreur moyenne : 7,3%

## Analyse des mesures de résistance de polarisation d'électrodes: ASR

Exemple typique de mesures d'ASR :

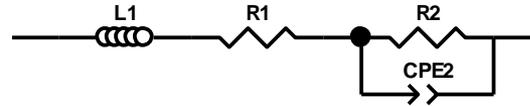


<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>
R1	Free(+)	1
R2	Free(+)	0,1
CPE2-T	Free(+)	0,001
CPE2-P	Free(±)	0,9

## Analyse des mesures de résistance de polarisation d'électrodes: ASR

Exemple typique de mesures d'ASR :

Quelle est l'influence de l'inductance des fils de mesure ?

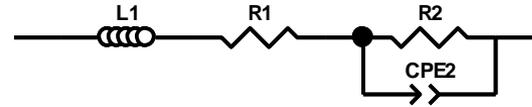
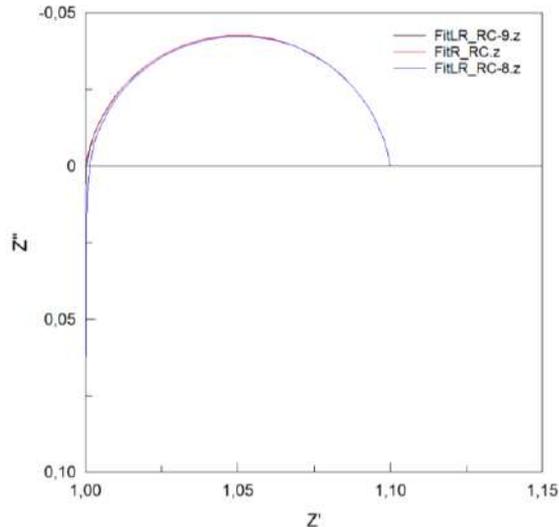


<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>
L1	Free(+)	1E-09
R1	Free(+)	1
R2	Free(+)	0,1
CPE2-T	Free(+)	0,001
CPE2-P	Free(±)	0,9

## Analyse des mesures de résistance de polarisation d'électrodes: ASR

Exemple typique de mesures d'ASR :

Quelle est l'influence de l'inductance des fils de mesure ?

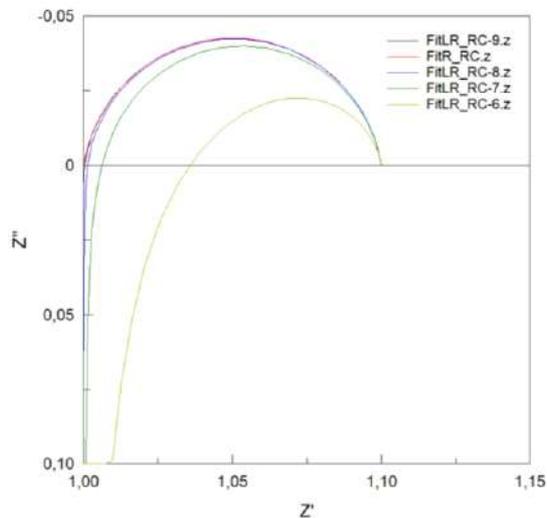


Element	Freedom	Value
L1	Free(+)	1E-09
R1	Free(+)	1
R2	Free(+)	0,1
CPE2-T	Free(+)	0,001
CPE2-P	Free(±)	0,9

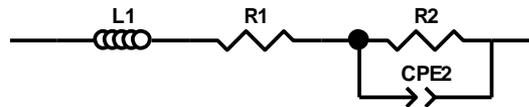
Modification de  $R_{HF}$  mais  $R_{BF}$  reste inchangée

## Analyse des mesures de résistance de polarisation d'électrodes: ASR

Exemple typique de mesures d'ASR :



Quelle est l'influence de l'inductance des fils de mesure ?



Exemple avec  $R_p = 0,1\Omega$

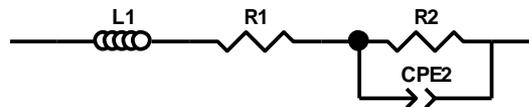
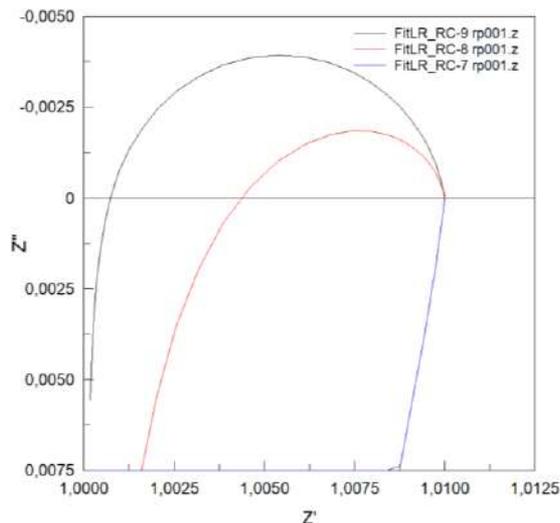
L(H)	Rs(ohm)	Rp(ohm)	$\Delta R_s/R_s(\%)$	$\Delta R_p/R_p(\%)$
0	1	0,1	0	0
1,00E-09	1,0003	0,0997	0,03	0,3
1,00E-08	1,0014	0,0986	0,14	1,4
1,00E-07	1,0058	0,0942	0,58	5,8
1,00E-06	1,035	0,065	3,5	35

Erreur faible sur Rs mais très importante sur Rp

## Analyse des mesures de résistance de polarisation d'électrodes: ASR

Exemple typique de mesures d'ASR :

Quelle est l'influence de l'inductance des fils de mesure ?



Exemple avec  $R_p = 0,01\Omega$

L(H)	Rs(ohm)	Rp(ohm)	$\Delta R_s/R_s(\%)$	$\Delta R_p/R_p(\%)$
0	1	0,1	0	0
1,00E-09	1,007	0,0093	0,07	90,7
1,00E-08	1,0042	0,0058	0,42	94,2
1,00E-07	1,010	-	1	100
1,00E-06	-	-	-	-

Erreur faible sur Rs mais Rp devient non-mesurable

## Quelques mots pour conclure...

- Réalisation des mesures d'impédances SIE est à la fois simple et « complexe »...
- Des études métrologiques sont nécessaires (détermination des incertitudes)
- Influence sur la quantification, l'analyse et la modélisation des résultats
- Intérêt fondamental pour la réalisation des mesures dans des conditions optimales (montages en 4 électrodes, 3 électrodes, « single cells », longueur des fils, cage de Faraday, ...)
- Quid de la stabilité des échantillons vs temps...???

$H_2$

The French Research  
network on Hydrogen energy



3<sup>ème</sup> REUNION PLENIERES de  
la Fédération HYDROGENE  
(FRH2) du CNRS

22 -26 mai 2023

Saint-Gilles (La Réunion)

Merci pour votre attention

