

## MODELLAZIONE DI CELLE A COMBUSTIBILE A METANOLO DIRETTO PER ELETTRONICA PORTATILE

Federico Moro

Dipartimento di Ingegneria Elettrica - Università di Padova

Le celle a combustibile a utilizzo diretto di metanolo (DMFC) rappresentano allo stato attuale un'alternativa promettente per l'alimentazione di apparecchiature elettroniche portatili rispetto alle tradizionali batterie ricaricabili a ioni di litio. I principali vantaggi di tali generatori innovativi sono: il funzionamento a bassa temperatura, l'assenza di reforming, la densità di energia elevata ed il tempo di ricarica (virtualmente nullo). Le DMFC, ancora allo stadio di prototipi, necessitano tuttora di miglioramenti per giungere alla produzione su scala industriale e alla successiva commercializzazione. Risulta, pertanto, di primaria importanza sviluppare dei modelli fisico-chimici che consentano di indirizzare l'attività sperimentale e quella di prototipizzazione e industrializzazione.

L'attività di ricerca, inserita in un progetto PRIN 2006, "Sviluppo di materiali e modellazione elettrica di celle a combustibile per dispositivi elettronici portatili", ha avuto per oggetto lo sviluppo di un modello elettrochimico accoppiato per l'analisi di DMFC passive. Una cella a metanolo passiva (Fig.1) è costituita da una membrana polimerica a conduzione protonica, che separa due strati catalitici (anodico e catodico) nei quali avviene la conversione di energia chimica in energia elettrica, mediante una reazione di ossidazione di metanolo all'anodo e di riduzione di ossigeno al catodo. I reagenti (metanolo ed ossigeno) giungono per diffusione ai *catalyst layers* (ACL, CCL) attraverso i *diffusion layers* (ADL, CDL), strati porosi costituiti da materiale carbonioso opportunamente caricati con catalizzatori a base di metalli preziosi. Nelle celle passive, in particolare, il metanolo è contenuto in un serbatoio privo di sistemi di pompaggio, mentre l'ossigeno è prelevato dall'atmosfera. Sono utilizzati infine collettori metallici per canalizzare il flusso di elettroni generato all'anodo verso il circuito esterno e, successivamente, verso il catodo, dove avviene la ricombinazione con i protoni [1].

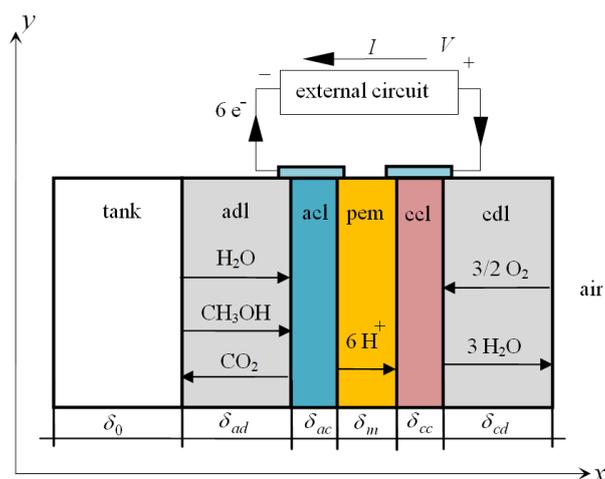


Fig.1. Modello schematico della DMFC (a=anodo, c=catodo, pem=proton exchange membrane, dl=diffusion layer, cl=catalyst layer).

Il modello tiene conto dei seguenti fenomeni fisici: trasporto di massa, conduzione protonica ed elettronica, generazione di carica elettrica ( $e^-$ ,  $H^+$ ), crossover di metanolo [2]. I dati di input

del modello riguardano: proprietà di trasporto degli elettroliti, proprietà elettrocinetiche degli strati catalitici, proprietà elettriche/chimiche dei substrati diffusivi, dati termodinamici e delle proprietà di trasporto dei reagenti e prodotti. La caratteristica statica della DMFC è ottenuta combinando le equazioni di trasporto di massa ed elettrochimiche, assumendo una geometria del modello monodimensionale. Il circuito esterno è accoppiato con la DMFC utilizzando la legge di conservazione  $\nabla \cdot (\mathbf{J}^+ + \mathbf{J}^-) + \partial_t(\rho^+ + \rho^-) = \partial_t(\rho_g^+ + \rho_g^-)$ . Il trasporto di massa attraverso i vari substrati è modellato utilizzando prima legge di Fick,  $N = -D\nabla C$ , dove  $N$  è il flusso di reagente,  $D$  la diffusività e  $C$  la concentrazione di reagente. I flussi di carica generati ad anodo ed catodo dipendono dai livelli di concentrazione dei reagenti nei substrati catalitici e dalla cinetica chimica con l'equazione sovratensione ( $v$ ) – corrente ( $J$ ) [3]:

$$J/J_0 = (C_O(0,t)/C_O^*)e^{-\alpha f v} - (C_R(0,t)/C_R^*)e^{(1-\alpha) f v}$$

dove  $C_O, C_R$  sono la concentrazione della specie ossidata e ridotta. Combinando le relazioni precedenti si perviene ad una espressione analitica che lega la tensione di cella con la densità di corrente:  $V(J) = E^0 - v_a(J) - v_c(J) - \delta_m / \sigma_m J - R_c J = E_{eq}(J) - R_{eq} J$ . Il modello sviluppato consente di calcolare il tempo di scarica della cella, nota la quantità iniziale di metanolo nel serbatoio. Dalla seconda legge di Fick  $\nabla \cdot N = -\partial_t C$ , che regola il processo di diffusione di reagente al variare del tempo, si perviene all'equazione di stato  $M_1 x + M_2 \dot{x} = g$ , in cui  $x$  è il vettore delle concentrazioni nei substrati. Tale equazione viene integrata con il metodo  $\theta$  [4]. Sono noti alla fine, per una data corrente di scarica, l'andamento della tensione e il tempo di scarica (Fig.2a). Il modello è stato accoppiato con un algoritmo di ottimizzazione stocastica *particle swarm* [5], per determinare i valori dei parametri che massimizzano il tempo di scarica e minimizzano al tempo stesso il flusso di metanolo dovuto a crossover (Fig.2b).

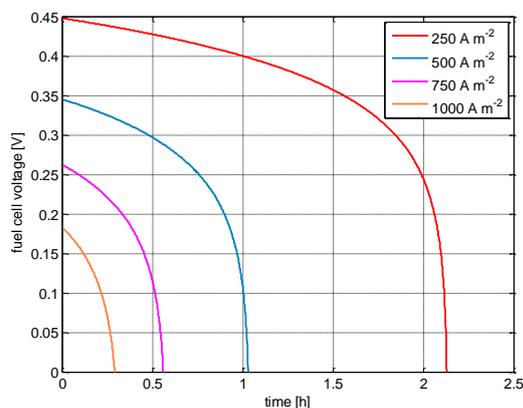


Fig.2a. Curve di scarica di della DMFC a densità di corrente costante e concentrazione 3M di CH<sub>3</sub>OH;

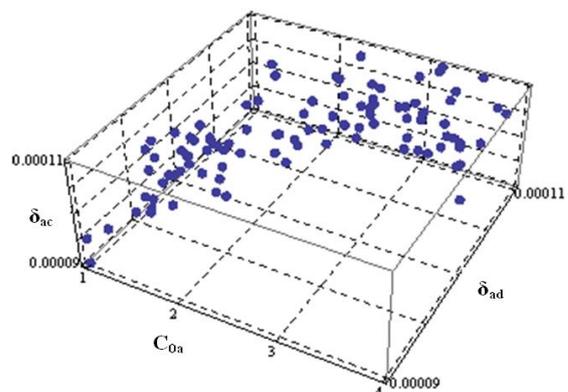


Fig.2b. Insieme dei punti di Pareto per tre variabili (concentrazione di CH<sub>3</sub>OH, spessore ADL e ACL).

- [1] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, Chichester: J. Wiley & Sons Inc., 2003.
- [2] P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro, "Optimal design of micro direct methanol fuel cells for low-power applications", presentato alla conferenza CEFC 08, Atene, 11-14 Maggio 2008.
- [3] A.J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. New York: J. Wiley & Sons Inc., 2001.
- [4] A. Quateroni, A. Valli, *Numerical approximation of partial differential equations*. Springer: Series in Computational Mathematics, 1997.
- [5] Y. Cooren, M. Clerc, and P. Siarry, "Tribes – a parameter-free particle swarm optimization," *Proc. 7<sup>th</sup> EU/Meeting on Adaptive, Self-Adaptive, Multi-level Metaheuristics*, Paris, France, 2006.