

## PERSPECTIVAS DE DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL SOB A ÓTICA DA TRIZ

Luís Antonio Waack Bambace

Miriam Nishimori

bambace@dem.inpe.br

miriam@sci.inpe.br

Engenharia e Tecnologia Espacial, Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE)

Alfredo J. Alvin de Castro

ajcastro@ipen.br

**Resumo.** Este artigo debate as perspectivas de desenvolvimento de células a combustível sob o ponto de vista da TRIZ. Ele considera o desempenho de sistemas existentes de conversão de energia química em eletricidade ou energia mecânica, e desempenho de seis tipos de tipos diferentes de células, gerado por modelos analíticos, assim como as taxas de evolução destes sistemas, bem como taxas de deposição de patentes de sistemas com maciços investimentos em pesquisa para avaliar os cenários futuros de uso de células a combustível em diferentes nichos de aplicação no mercado. A TRIZ e a teoria das restrições, TOC, tem em comum o fato de que ambas procuram eliminar a maior causa de limitação do desempenho do sistema. Do ponto de vista da TRIZ as contradições técnicas são sempre o item limitante que uma vez eliminado geram melhorias significativas, mas infelizmente as pessoas buscam valores de compromisso ao invés de procurar inovações. As células a combustível de diferentes tipos tem diversas contradições técnicas, ligadas por exemplo a fenômenos de transporte, processos, e uso eficiente do catalisador entre outros. Selecionar princípios inventivos para eliminar estas contradições, e detalhando seu uso em um segundo passo é mais eficiente que a busca direta via tentativa e erro de um sistema melhorado. Palavras Chave: Células a combustível, TRIZ, nichos de mercado, modelos de desempenho, evolução tecnológica.

### PERSPECTIVES OF FUEL CELL DEVELOPMENT WITH TRIZ POINT OF VIEW

**Abstract.** This paper discuss the perspectives of fuel cell development by the TRIZ point of view. It considers the performance of existing systems for conversion of chemical energy in electricity or mechanical energy and performance perspectives of eight different fuel cell types, given by analytical models, as well as the evolution rates, and patent filing rates of the types with massive research to evaluate the future scenarios of fuel cells usage in different market application niches. In fact the TRIZ and the Theory of Constraints, TOC, have in common the fact that both looks for the elimination to the main cause of the system performance limitations. By the TRIZ point of view, a technical contradiction is always the limiting issue, and as it is eliminated there is a significant performance improvement, but in general people use trade offs instead of looking for innovation. Fuel cells of different types have lots of technical contradictions, linked, for instance, to transport phenomena, processes, efficient use of catalyst among others. Selecting inventive principles to solve these contradictions, and detail their use in a second step is more effective than a random trial and error search for a better system.

**Keywords:** Fuel Cells, TRIZ, market niches, performance models, technology evolution

## 1. INTRODUÇÃO

A célula de combustível e o motor Stirling, respectivamente de 1839 e 1836, são bem anteriores aos motores de combustão interna, que deslocaram os motores a vapor e são hoje dominantes. A Teoria da Solução de Problemas Inventivos, TRIZ, proposta por Altshuller (1979), mostra que todos os sistemas tem uma fase de prospecção inicial incipiente de baixa taxa de evolução, uma fase de melhoria rápida, e um decaimento na velocidade de evolução, até que atinge seu desempenho máximo, e tem-se degradação de desempenho global, sempre que se melhora uma característica específica. O desenvolvimento rápido se inicia quando se supera uma grande barreira técnica, e gera-se confiança quanto a viabilidade do sistema. Eventuais vantagens intrínsecas de novos sistemas, fazem com que seu desempenho, já no fim da fase incipiente, aponte-o como vantajoso atraindo investimentos ao seu desenvolvimento. Caso sua curva de desempenho cruze a do sistema em vigor, com menores possibilidades de inovação, ele se torna o novo sistema dominante. Outro motivo para a substituição de sistemas são o esgotamento ou falta de disponibilidade de algum recurso essencial a este. É por exemplo um fator a favor do motor Stirling em relação ao motores de combustão interna, já que somente este pode usar a energia solar. Novas fontes de energia também podem forçar trocas de tecnologia. A TRIZ diz que: sistemas só evoluem via solução de conflitos técnicos, e não via ajuste de seus parâmetros, e que obter direto soluções exige um esforço em tentativas e erros maior que buscar a colocação mais precisa o possível do(s) problema(s), achar seus princípios de solução, selecioná-los, detalhar o seu uso e produto final, levando em conta graus de dificuldade e fases do ciclo de desenvolvimento. O desempenho global, fonte de interesse pelo item, envolve combinações de aspectos de desempenho, ponderados de modo diferente ao longo do tempo, face a mudanças da economia e sociedade. Tipos de células diferentes não estão na mesma fase de evolução, e tem nichos de utilização, custo e desempenho muito diversos. A grande questão é quais serão as arquiteturas que irão atingir os patamares de substituição, e com que soluções. Para isto, tem-se que avaliar o efeito de diferentes soluções técnicas em seus limites de desempenho. Pesquisando células a combustível baseadas em nanotecnologias de microtubos, percebemos que quanto mais a dinâmica de desenvolvimento se aproximou da sugerida pela TRIZ, maiores seus sucesso e eficácia. Fato que motivou a análise de perspectivas de células a combustível deste artigo.

## 2. PERSPECTIVAS DA EVOLUÇÃO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

### 2.1 Características e estágio de evolução das células estudadas.

Nesta sessão avaliar-se-ão diversos tipos de células a combustível. A baixa solubilidade do O<sub>2</sub> em meios alcalinos, Tromans (1999), comparada a água pura ou com ácidos, reduz muito o desempenho de células alcalinas que também sofrem com precipitação de carbonatos. Fenômenos relevantes são pouco estudados em vários tipos de célula, que podem ter modelos que prevêem bem o desempenho mas não indicam as causas de suas limitações. A primeira contradição técnica das PEM é a hidratação, já que esta cai com o aumento da temperatura, reduzindo a condutividade iônica, quanto maior a temperatura, mais ativos os catalisadores, e acima de 130oC a platina não é mais envenenada por CO. Fenômeno similar, com temperaturas mais baixas ocorre com outros catalisadores. As PEMs operam entre 40 e 80oC face a perda de hidratação e resistência mecânica. Cargas inorgânicas na membrana são pesquisadas para ampliar esta faixa. PEMs pintadas tem 30-35% de rendimento e as demais de 35- 40%. Na PEM pintada, a platina sobre negro de fumo, em contato com ionômero e gás é ativa mesmo a seco, graças a difusão de superfície na mesma. Em catálise líquida o H<sup>+</sup> vem pelo líquido, que por outro lado dificulta o acesso do O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, mas mais catalisador está ativo.

É relevante a difusão de superfície no grão de carbono? O que se difunde sobre o carbono? A zona porosa de ionômero com platina suportada em carbono tem resistência iônica máxima, no sistema a seco. Onde são mais importantes os efeitos de desidratação, na membrana ou zonas porosas de eletrocatalise? Como a corrente elétrica tem dificuldades de passar de um grão de carbono ao outro, no percurso até o difusor, a maior vantagem das demais PEMs é a redução da resistência elétrica dos eletrodos, que gera aumento de eficiência. Há vários arranjos de PEMs tubulares de diâmetros de tubos entre 0,05 a 0,15 mm. São células de baixa temperatura de catalise na fase líquida que buscam similaridade com um pulmão, já que a captura de um reagente presente na fase gasosa e seu transporte aos sítios finais de uso é um problema comum a ambos.

O teor de platina usado nas PEMs caiu de 8,8 mg/cm<sup>2</sup> (1958) para 0,15 mg/cm<sup>2</sup> na melhor PEM de membrana pintada e 0,070 mg/cm<sup>2</sup> nas PEM recobertas com nano-estruturas contínuas. A razão principal desta queda foi a redução de tamanho de partícula, que chega a 2 nm hoje, valor 2 a 3 vezes maior que o limite de tamanho mínimo abaixo do qual a interação com o meio degrada a atividade catalítica. PEM inundadas ou de anodização hexagonal tem limitações à respiração. As de difusor semi-ativado são limitadas pela corrente iônica. Dificuldades técnicas exigem catalisadores muito ativos em PEMs, por isto elas usam quase sempre platina. PEMs tubulares foram propostas para reduzir problemas de desidratação. A NASA iniciou com agulhas de aço inoxidável revestidas de ionômero e carbono com platina, e há as patentes de Singh et alli (2002) e Hofler et alli (2006). As SOFC dividem-se quanto a temperatura em TSOFC (800 a 1000oC) e ITSOFC (600 e 800 oC) e podem ser planas, onduladas, plana ranhurada ou tubulares. Operando a quente toleram CO, o transporte iônico é via O<sup>-2</sup>, tem rendimentos de 50 a 60% com correntes próximas a 0,7 W/cm<sup>2</sup>, e eficiências ainda maiores em sistemas onde seu rejeito de calor é usado por turbinas. São problemas a corrosão e a fadiga térmica em operação não contínua. Graças a temperatura, as SOFC usam catalisador de metal de transição não nobre. Contradição, quanto mais quente mais corrosão, maior condutividade iônica, menor disponibilidade reversível e catálise mais fácil. São analisadas 2 células a combustível de eletrólito polimérico, PEM, Fig.1 a Fig.2, a célula a combustível de Tennison et alli (2003), Fig.3, de Ledoux et alli (2003), Fig.4, elementos construtivos e 2 tipos de células a combustível em desenvolvimento no IPEN/INPE baseadas em microtubos projetadas para uso de H<sub>2</sub> sujo e álcool, Fig.5 a Fig.7. A célula da Fig.3 tem altas correntes e boas área de catálise úmida e penetração de gás na fase líquida, é ácida c/ transporte iônico via H<sup>+</sup>, tem dificuldades para bombear gases e alta resistência elétrica dos eletrodos, opera de 40 a 105 oC, usa platina como catalisador, embora isto não seja necessário, seu eletrólito é H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5M e não tem membrana. As cubas tem baixíssima resistência iônica, e o fluxo cruzado de gases é contido apenas pelo líquido. Módulos tem tensão limitada a menos de 1 V. Tem-se um novo conceito de PEM na Fig.4, com catálise úmida no difusor, altas área de respiração e resistência mecânica, nele H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5M com tensoativos, retido na capa porosa de nanotubos de carbono entrelaçados com catalisador, transporta corrente iônica no difusor-eletrodo e ajuda a hidratar a membrana. Funcionam abaixo de 87oC. Os feixes de fibra de carbono geram limitações de transporte iônico e de configuração. Tubos de parede porosa microscópicos, Fig.5, sejam nanotubos entrelaçados ou espumas metálicas com eventual proteção (NiCrN/boretos), retem sem membranas os fluxos indesejados de reagentes e venenos, face a ação nos ânodos de camadas radiais compactas de ionômero, e capas metálicas de (Nb, V), e operam até 115oC. Os cátodos de tubos de parede porosa sem itens adicionais tem catálise líquida de baixa restrição de transporte, seja com KOH 6M, ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 M, a resistência elétrica dos eletrodos é baixa para espumas de metal e dependente do processo para nanotubos. Podem usar diversos catalisadores (Pt, espinelos, organometálicos) com opção de uso de catalisador secundário de H<sub>2</sub> de baixo custo para facilitar o controle. O ionômero e eventuais capas de metal enrijecem o ânodo e caso cátodos tubulares não tenham suficiente resistência mecânica para um uso especial qualquer, usam-se cátodos de Ledoux sem membranas. Todas as células, exceto a da Fig.3, tem placas bipolares, que afetam sobretudo o empacotamento e podem ser de carbono, tecidos de carbono impregnados submetidos a abrasão, inox tratado, níquel protegido por boreto de níquel ou nitreto de níquel-cromo. As células de ácido fosfórico tem promessa de redução de fluxo cruzado de combustível graças a produção por moldagem de filmes de carbeto de silício nanoestruturados formados de esferas de 70 a 100 nm perfuradas como matriz para este ácido, Wang et alli (2005), mas assim como a alcalina tradicional e células de heteropoliácidos não será vista neste artigo.



Figura 1: Célula PEM de membrana pintada com solvente, ionômero e platina suportada em carbono.

Hoje todas as PEM comerciais são de membrana pintada, apesar das vantagens de outras alternativas, em parte porque seus métodos de produção já foram difundidos a bastante tempo.

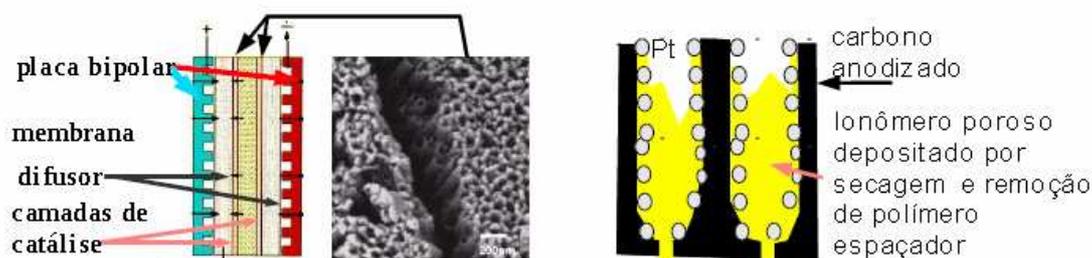


Figura 2: Célula PEM de filmes de carbono anodizado hexagonal com ionômero e platina.

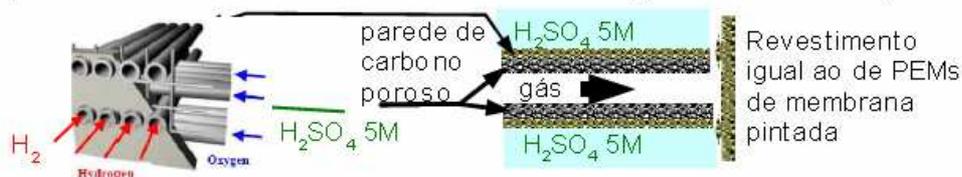


Figura 3: Célula Tubular de Tennison et alii

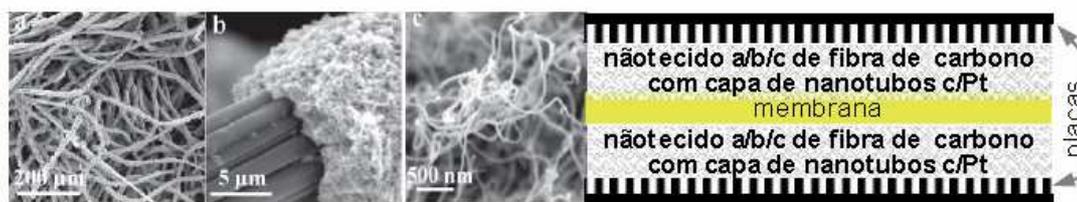


Figura 4: Célula a combustível concebida por Ledoux et alii. (eletrólito nas capas  $H_2SO_4$  5M + tensoativo)

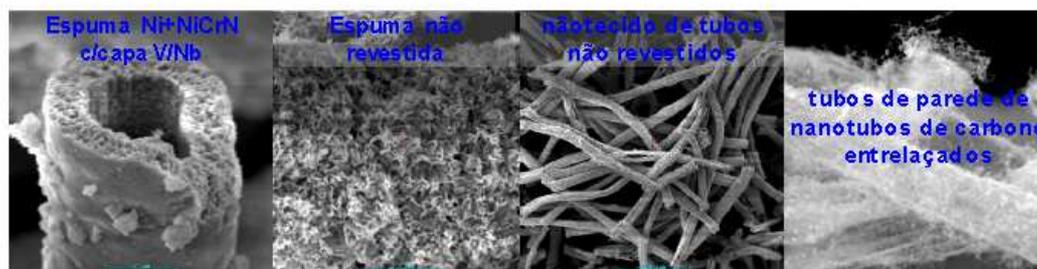
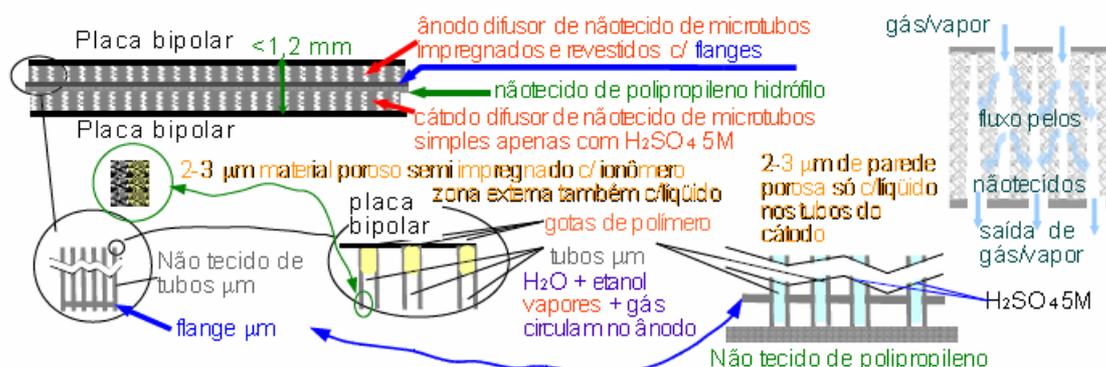


Figura 5: Elementos construtivos de microtubos de diâmetro interno de 7 a 15 µm do IPEN/INPE


 Figura 6: Célula  $\mu$ Tube para  $\text{H}_2$  sujo com montagem de não tecido similar a filtros de ar automotivos

 Figura 7: Célula  $\mu$ Tube para álcool com montagem de não tecido similar a filtros de ar automotivos

## 2.2 Evolução de patentes de células a combustível e custos de energia.

A TRIZ relaciona a fase de desenvolvimento do sistema com o histórico de pedidos de patentes. Na primeira transição de fases de desenvolvimento há um máximo local no número pedidos de patentes, mas o máximo global, várias ordens de grandeza maior, se dá quando o item atinge seu desenvolvimento limite. Pouco após cessam as patentes. Só alguns sistemas promissores viram realidade, face a erros de avaliação, e há sistemas que só ficam competitivos com novas descobertas científicas. Mas muito pior que isto são os interesses corporativos. Grandes empresas vendem gato por lebre e lucram com isto. Vendem insumos para pesquisas de um setor e melhoram-nos para uso em outras áreas. Lideram consórcios de investimento em novos sistemas, onde seu investimento é no custeio parcial de bens que elas mesmo fornecem. São as únicas a lucrar, já que seus programas de pesquisa, financiados pelo consórcio, geram novos produtos, e porque ninguém sabe ao certo o custo real dos produtos por fornecidos elas. Interesses comerciais e manipulações de expectativas, direcionaram o esforço dominante de pesquisa à idéias improdutivas sob o ponto de vista do produto final pretendido, e os casos mais claros foram em comunicações móveis por satélite. Sistemas não dominantes podem ter sua taxa de patentes reduzida antes do esgotamento de suas possibilidades de desenvolvimento. A TRIZ não leva em conta que sem uso ao serem descobertos, vários itens estão quase que totalmente esquecidos. Um exemplo é intermediação de eletrodeposição por tensoativos, tratada no início da década de 1960 como um defeito a ser evitado e hoje a base do desenvolvimento de nano-estruturas porosas em várias baterias. Quantas descobertas importantes para problemas de hoje se enquadram neste caso? Como localizá-las? Porque o desempenho das PEMs da Ballard é tão superior as demais, despeito do esforço de concorrentes? Butler (2007,2008) mostra a taxa de patentes de PEMs e SOFC, e destaca a queda de suas derivadas. Todo e qualquer item mostra uma queda nos últimos dois anos, mesmo com patenteamento crescente, já que muitos inventores optam pelo exercício do direito de sigilo de 18 meses, e há atrasos processuais relativos a eventuais exigências.

Todavia, segundo Butler (2007) os declínios dos últimos anos é provavelmente muito mais que o da soma do efeito desta questão com aqueles da possibilidade de opção no USPTO por aplicações e patentes plenas, com suas diferenças de prazo e tratamento, e a queda geral do número de pedidos de patente logo antes da implementação desta mudança. Há riscos altos de ambas estarem perto de seu limite técnico, mesmo antes de serem dominantes. Aglutinou-se dados deste autor na Fig.8. Não se pode dizer que as pesquisas sobre ambas estejam sendo ofuscadas por algum modismo. Num universo com quase 2000 patentes de PEM dos últimos 10 anos, há apenas cerca de 30 patentes de células não planares. Cerca de 400 formulações de heteropoliácidos sólidos compatíveis com uso em membranas, são patenteados com outra classificação e não foram computadas. Na avaliação de perspectivas de uso de células em diversos nichos de aplicação serão usados os conceitos de índice de aprendizado e taxa de progresso, vide Gómez (2001), que relacionam o custo e escala de utilização.

Deve-se notar que este tópico também envolve os combustíveis usados por cada possível sistema. A taxa de progresso é o inverso da razão de custos entre a situação atual e um sistema com o dobro da capacidade, e leva em conta todos os aspectos: instalação, operação, manutenção, escala de produção, distribuição, organização da força de trabalho, e aprendizado do corpo técnico. Este dado permite transportar a informação para um modelo onde o custo é inversamente proporcional a capacidade instalada elevada ao índice de aprendizado. São dados obtidos diretamente de sistemas em uso e estimados para sistemas muito similares. Sistemas dominantes, já otimizados em geral, tem taxa de progresso unitária, e sendo produzidos em grande escala, também não tem efeitos de aprendizado nos processos de produção. Novos materiais e catalisadores de uso geral, tem patentes secundárias de usos específicos, distorcendo as estatísticas.

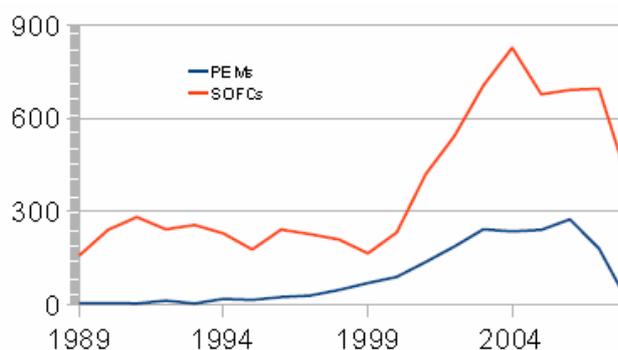


Figura 8: Histórico do número de patentes de células a combustível dos tipos PEM e SOFC

Comparam-se em diferentes cenários os custos operacionais de veículos a gás natural com ciclo de Otto e a células a combustível PEM para o ciclo de utilização típico de um taxi na Fig.9. Este é o caso mais favorável à PEM cujo rendimento fica entre o dos motores Diesel e Otto, pois quanto maior o fator de utilização menor a importância do custo do equipamento. Para as SOFCs, que se destinam a um mercado de baixo número de unidades, a avaliação de custos futuros via curvas de aprendizado e taxa de progresso são seguras. Já para PEMs, há riscos de saturação pois a escala de pesquisa e uso são muito distantes. A Ballard anunciou em 1999 valores para o sistema completo de 81 e 73 US\$/kW para 2004 e 2006, Carlson (2005) calculou os custos de células PEM sem sistemas auxiliares, com as tecnologias em hoje uso para uma fábrica capaz de produzir 500 mil unidades de 80 kW de potência de pico em 57 US\$/kW com desvio padrão de 12 US\$/kW. A produção mundial mal chega a 3000 células PEM de porte ao ano e as previsões não se concretizaram. O mesmo autor estima o custo do reformador de gás em 60% do da célula. Mathiak et alli (2004) mostram eficiências de pico de 77% para reformadores. O conversor DC/DC tem hoje 93% de eficiência e alvo de 96%, e o motor elétrico NEMA B 93% de eficiência. Hoje PEMs são a única alternativa ao uso veicular de H<sub>2</sub>, e seu uso visa avaliar efeitos de escala e problemas de manuseio da introdução do H<sub>2</sub>, contando com uma evolução futura e não é por vantagens econômicas diretas. Só o custo de protótipos de célula está em 3000 US\$/kW, face a baixa escala de produção e o total do sistema 5500 US\$/kW, conforme Gikakis (2008), Gangi (2000).

O DOE estima o preço do H<sub>2</sub> em 2015 em 1,58 US\$/kg a partir reforma de GNV nos postos de gasolina com GNV a 0,77 US\$/kg, ou seja o H<sub>2</sub> custará 94% do preço do GNV necessário para produzi-lo com 100% de eficiência, algo improvável até com energia solar. O governo do Canadá considera para o mesmo caso um valor pessimista de 2,60 US\$/kg, e que caso o H<sub>2</sub> seja eletrólise seu custo poderá ser de 4,6 US\$/kg. No cenário mais otimista o governo canadense, coloca o custo de combustível do uso de células sem reforma a bordo 25% acima do uso do diesel em 2015, e a célula provavelmente será ainda mais cara.

A taxa de progresso associada de PEMs oscila conforme o autor de 0,81 a 0,9 com média em 0,86. Como tem-se em São Paulo 1 táxi para cada 1000 veículos, e a produção mundial de veículos é de 66 milhões/ ano, o máximo de táxis produzidos por ano seria de 70 mil, 12 mil nos EEUA. Supondo igual número de veículos leves de alto uso e aplicando taxas de progresso aos custos, estes seriam majorados em 94%. Isto gera incertezas quanto a seu uso econômico em um cenário em que a platina face a maior procura encareça de 30 a 100%, já que ela subiu de 380 para 1000 US\$/oz de 2001 para cá. A taxa de progresso de sistemas a SOFC, de 0,74 a 0,91 com média em 0,84, permite prever que seu preço final estabilize de 400 a 2200 US\$/kW-instalado mesmo sem inovações técnicas. A durabilidade de SOFC é acima de 70000 h. As turbinas a gás tem preço com gerador entre 600 e 800. Células SOFC tem rendimento superior ao de turbinas a gás, toleram CO. Uma termoeletrica a gás só chega a 90% da eficiência de uma SOFC isolada combinando turbinas a gás e a vapor, combinando-se SOFC e micro-turbinas tem-se eficiências tão mais altas, que a economia de combustível já justifica economicamente seu emprego nas condições técnicas atuais ao custo de instalação de 2500 US\$/kW. A durabilidade das PEMs depende muito da espessura da membrana.

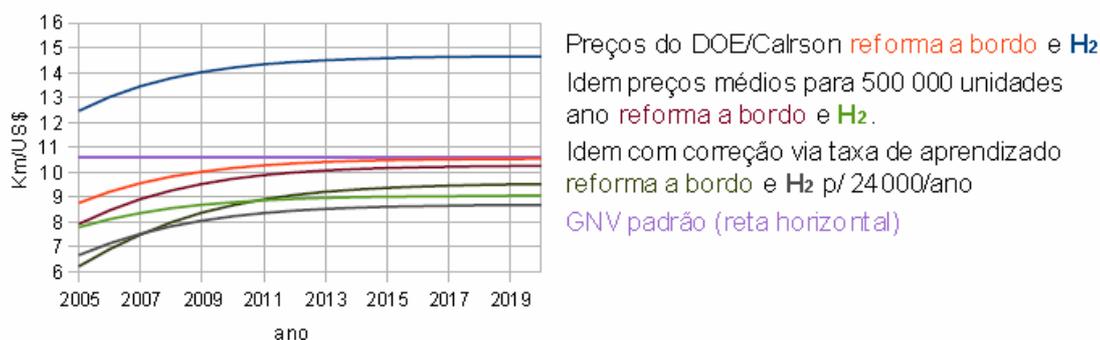


Figura 9: Comparação entre PEM e motor comum a gás para uso em Táxis rodando 192 km/dia.

### 2.3 Estimativas de Desempenho.

As incertezas ligadas a células a combustível se traduzem no número de modelos bem diferentes para estas, por exemplo, há ao menos 6 para PEMs: inundado, de interface, poroso equipotencial, de poros singulares de gás, de poros ora com gás ora líquido, aglomerado e multi-fase 3D. Termos cinéticos e catalise envolvem o produto da área, teor de reagente, corrente de troca e uma exponencial da polarização, e assim a grande incerteza de área de catálise não permite dizer se ela é em fase líquida ou não em PEMs. Em estruturas porosas de nanômetros há difusão de Knudsen, cujo transporte efetivo pode ser da ordem de grandeza da difusão em líquidos. O melhor modelo para uma PEM depende da geometria, porosidade, presença de Teflon na camada catalítica, temperatura e escoamento de gases. Anderson et alli (2002) e Albu et alli (2001) mostraram que a energia de ativação da reação de redução de oxigênio (RRO) da rota O<sub>2</sub>-O-OH-OH é cerca de 0,23 eV maior que na rota O<sub>2</sub>H<sup>+</sup>-O<sub>2</sub>H-OH. A platina não transfere O<sub>2</sub> ao carbono, só O, assim grãos sem Náfion e H<sub>2</sub>O são pouco úteis mesmo com difusão no carbono. Na drenagem da corrente no eletrodo das PEMs entre um ponto qualquer e os contatos difusor- eletrodo gera perdas, e as variações de potencial local decorrentes diminuem as taxas de reação longe dos contatos. O escoamento dentro do difusor é lento, e induzido por arrasto pelo fluxo nos canais da placa bipolar, já nos poros dos eletrodos há apenas difusão, e se ele não for seco há contra-fluxo de 2 moles de H<sub>2</sub>O para cada mol de O<sub>2</sub> que entra.

Nas PEMs não se pode descartar efeitos da presença temporária de gotas. O modelo inundado é adequado as PEMs da Fig.2, ou sem Teflon e de fração de vazio menor que 0,27 da Fig.1. Para outras PEMs da Fig.1 aplicou-se o modelo de Thampan et alli (2001) por amostragem a pontos diversos da membrana via Monte Carlo, para considerar-se a resistência elétrica do sistema, considerando-se dois tipos de sítios reativos: poros inundados em difusão e interfaces secas triplas, com os dados de catálise de Antoine et alli (2001). Quedas de tensão no eletrodo e membrana são interpoladas com polinômios cujos coeficientes são ajustados iterativamente.

Taxas de reação não uniformes impõem variação de fluxo iônico na membrana, aumentando as perdas na mesma, assim são importantes características de difusor e eletrodos. O diretor da área de células a combustível da FIAT-Itália afirmou na plenária do WInCaC II, que as forças elétricas concentram grãos de carbono com catalisador nas PEM da Fig.1 em aglomerados, o que diminui a área efetiva de catálise ao longo da vida útil da célula, um fato que no nosso ponto de vista só ocorre nesse caso. Nas células  $\square$ Tube o modelo usado é basicamente o proposto por Bambace et alli (2008), e em função de escoamentos eletrocinéticos elas tem desempenho mais dependente da limpeza da superfície dos eletrodos. Modela-se a célula da Fig.6 a partir da mesma referência, substituindo-se a resistência do elemento poroso com eletrólito líquido por aquela da membrana e sem eletrocinética face a falta de dados. Como a escala de fibras-eletrodo-difusor é pequena, as resistências de concentração de fluxo de Cooper são baixas, e em adição o eletrólito líquido percola pela membrana, baixando sua resistividade. Na PEM convencional há apenas transporte eletrosmótico de  $H_2O/H_3O^+$  do ânodo para o cátodo. Na célula de Ledoux, o campo impulsiona em direções opostas o  $H_3O^+$  e o  $HSO_4^-$ , reduzindo o fluxo de  $H_2O$ . Estimativas de desempenho de células diversas são apresentadas nas Fig.10 a Fig. 12. Os modelos mostram que o aumento da área de interface gás líquido por unidade de volume é o fator crucial para células de baixa temperatura. As células a combustível tem rendimentos maiores a potências inferiores a máxima, enquanto motores a explosão tem rendimento máximo na condição de torque máximo com relação ar-combustível próxima a 0,8 estequiométrica. Assim, células com potência média baixa, implicam em economia de combustível. Contudo para que eventuais economias compensem o maior preço, o uso do bem tem de ser intensivo, como ocorreu com carros a gás

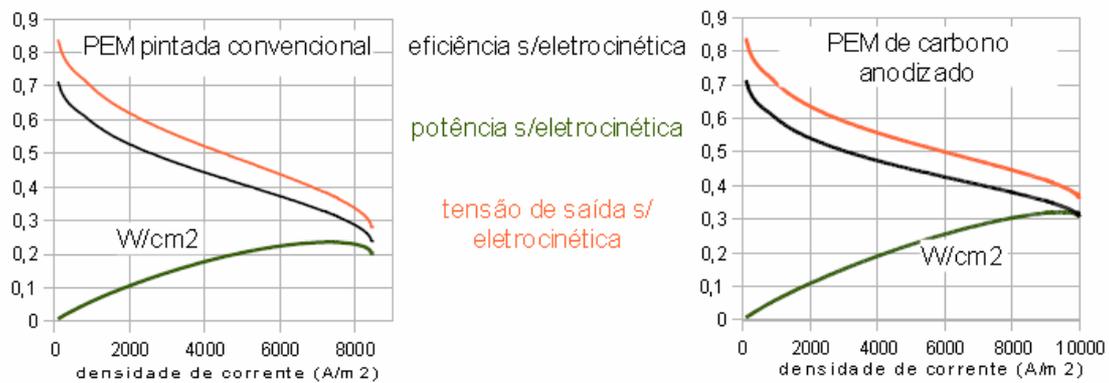


Figura 10: Desempenho de PEMs pintada e de anodizado hexagonal

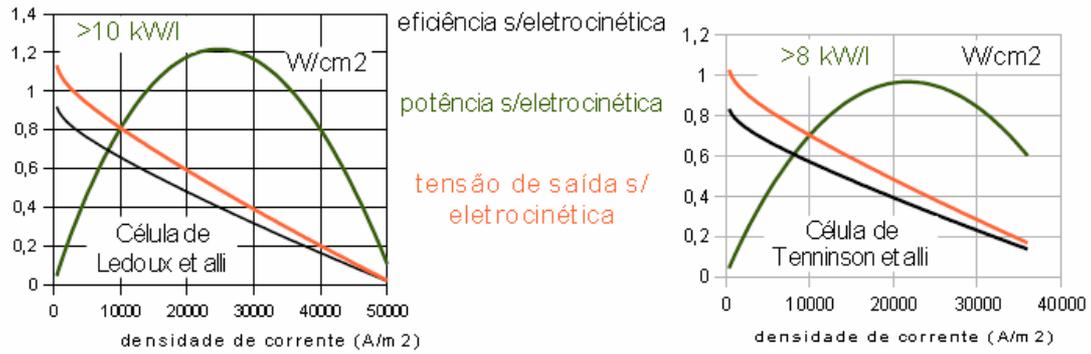
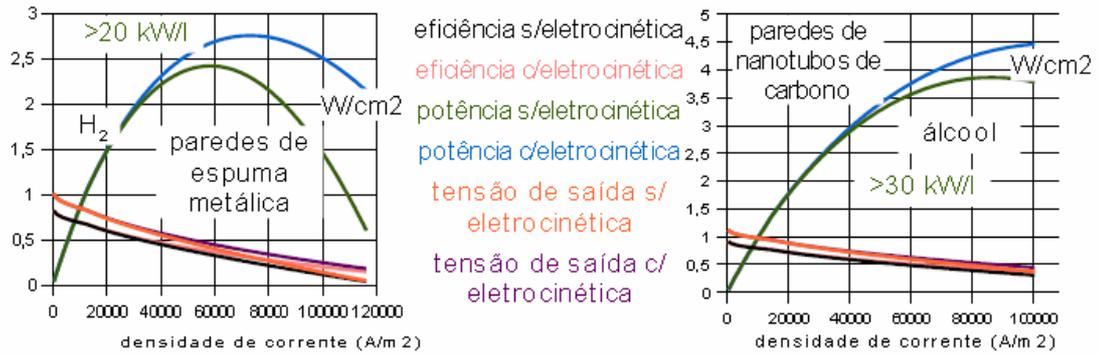


Figura 11: Desempenho das células de Ledoux e Tenninson


 Figura 12: Desempenho de células  $\mu$ Tube a álcool e a  $H_2$ 

A célula da Fig.2 tem baixa área de respiração e poucas chances de deslocar motores à explosão e uso em nichos de uso que não *no breaks*. PEMs tem custo alto e gargalos de suprimento de membranas e platina. Já célula de Ledoux tem boas chances de substituir estes motores. Células mTube de maior desempenho certamente podem substituir facilmente motores à explosão se materializadas. O risco técnico das arquiteturas das Fig.8 e 9 com o não tecido do cátodo substituído pelo mostrado na Fig.6 é relativamente baixo se esta arquitetura puder ser produzida com a própria técnica de crescimento de nanotubos de carbono usada por Ledoux. Seu desempenho é tão promissor que é possível deixar-se margens muito grandes para redução de riscos técnicos e ainda assim ocupar os nichos de transporte, já que esta célula teria um rendimento acima de 50% na potência máxima e capacidade de operar com  $H_2$  sujo, o que permitiria reforma simples a bordo e uso de qualquer combustível. Uma célula similar a álcool, com menos problemas de vedação e os catalisadores de álcool já disponíveis no IPEN tem perspectivas ainda melhores, pois já tem pronta a cadeia de: suprimento, armazenamento e transporte de combustível, já as  $H_2$  exigem reformadores a bordo ou cadeias novas, o que pode reduzir sua vantagem em eficiência. Podem atingir patamares de desempenho muito elevados e Células somente com tubos são mais eficazes mas exigem mais esforço de desenvolvimento. Porém, uma nova invenção a nível de novos catalisadores ou métodos de sua aplicação pode mudar o cenário, viabilizando outros tipos de célula. Comparando a geometria de Tenninson com as demais, os tubos de vários centímetros tinham queda de teor de  $O_2$  e alta resistência elétrica. A de Ledoux tem maior resistência iônica, face a membrana presença do feixe de fibras de carbono, e também um diâmetro maior das fibras compostas do não tecido. Nos sistemas do IPEN/INPE foram usados itens da Matriz de contradição da TRIZ, vide Carvalho (2007), relativos à substituição por material de novas escalas de porosidade, introdução de elemento adicional ou substituição de material para conter interação nociva (CO e corrosão). É difícil dizer se o uso de estruturas tubulares veio da Biomimética, ou da segmentação, alteração de escala da TRIZ. O grande problema é que para implementar qualquer das soluções padrão, teve-se que lançar mão de técnicas pouco difundidas, que podem eventualmente ser consideradas princípios inventivos de processo, e que poderiam estar na matriz de contradição.

A TRIZ não se ocupou muito com conflitos técnicos envolvendo materiais de células a combustível e outros dispositivos eletroquímicos, nem tampouco das questões de recobrimento de catalisador. Assim a listagem de parâmetros de engenharia que já foi recentemente ampliada 39 para 72 itens, deve ser novamente ampliada para levar em conta itens específicos da área. A lista de princípios inventivos deve ser ampliada para englobar meios de resolver os conflitos ligados a execução de processos, isto porque a trilha/receita da TRIZ não abordou nada que induzisse a busca de eletrodeposição intermediada por tensoativos, CEAC, HIPE, líquidos iônicos, redução radiolítica e outros métodos de eletroquímica modernos, que casualmente re-descobrimos de forma experimental ou detetamos na literatura ou métodos de manipulação via conceitos de tensão superficial. A relação destes métodos com segmentação, e outros princípios inventivos existe, porém não é de visualização imediata, como é o caso da literatura tradicional da TRIZ descrita em: matrizes de contradições e metodologia de iteração campo substância. O que mais facilitou o uso de técnicas não padrão foram os processos de iteração campo substância. Do nosso ponto de vista, toda e qualquer técnica nova de aplicação de catalisador ou novo catalisador, poderá ser usada em qualquer família de soluções. Assim na área de células de baixa temperatura, as células  $\square$ Tube, de Ledoux, PEM de revestimento nano-estruturado multi-material, e de difusor parcialmente ativado e PEMs tubulares, são ao nosso ver pela ordem as configurações mais promissoras. Olhando para as pesquisas de célula a combustível como um todo, verificamos que a maior parte do esforço é feito na tentativa direta de se solucionar problemas, sem uso de qualquer técnica de solução ou escolha avançada, o que acaba não só por exigir mais esforço, como gera mais fracassos. Nem mesmo o ataque as restrições operacionais críticas é efetivamente o primeiro a ser tentado. Em parte isto se dá por um certo desconhecimento do problema global e academicismo nos trabalhos. Assim como a microeletrônica atingiu patamares inimagináveis nos anos 1960, com um sem número de processos específicos, o mesmo deve acontecer com células a combustível, tão logo alguma arquitetura eficaz atraia investimentos na escala adequada. Quanto mais amplo o universo de busca de soluções, e maior a iteração com outros campos de pesquisa de grande taxa de inovação, maior a chance de se encontrar soluções realmente boas para os problemas ligados a qualquer tipo de célula a combustível. Esta maior abertura é um dos motivos pelo qual a maior parte das grandes inovações sempre se dão em decorrência de intercâmbio entre áreas diversas da ciência. As cerâmicas das SOFC surgiram justamente graças a este tipo de intercâmbio. Sem experiência, não se tem uma visão correta dos problemas, já que a diversidade de opiniões na literatura é muito grande em qualquer tema. Felizmente, saímos logo de uma busca desestruturada de soluções para algo mais organizado depois de ter experiência adequada sobre os temas, e estendemos bastante nosso universo de busca. Pena que não foi mais cedo.

### 3 CONCLUSÕES

Há um aparente esgotamento nas linhas de desenvolvimento de células PEM mais conhecidas. Todavia a pesquisa na área já executada revelou novos materiais e métodos que podem ser usados em novas arquiteturas entre as quais a  $\square$ Tube, de Ledoux, PEMs tubulares ou revestidas com nanoestruturas multi-material. Há grandes perspectivas de que tanto as SOFC como uma das novas arquiteturas de baixa temperatura listadas se tornem em menos de 15 anos novos sistemas dominantes em nichos como geração comercial de energia elétrica e transporte. Em especial, novas arquiteturas de baixa temperatura, como a  $\square$ Tube-H2, tem vantagens intrínsecas grandes que apontam para patamares de desempenho de partida muito altos, tão logo os processos críticos de fabricação de seus componentes sejam completamente dominados. Definida as arquiteturas base para a pesquisa nos nichos de baixa e alta temperaturas, como foi o caso do *wafer* em microeletrônica, a área de processos irá se tornar o novo foco de atenção e terá um grande papel no desenvolvimento destes sistemas, assim como ocorreu em microeletrônica.

### REFERÊNCIAS

- Albu, T.V., Anderson, Alfred B., 2001. Studies of model dependence in an ab initio approach to uncatalyzed oxygen reduction and the calculation of transfer coefficients. *Electrochimica Acta* 46 pp. 3001-3013.
- Altshuller, G.S., 1984. *Creativity as an Exact Science – The Theory of the Solution of Inventive Problems*. Gordon & Beach. Luxembourg. (tradução da edição russa de 1979) 300 p.

- Anderson, A.B., Neshev, N., Sidik, R., Shiller, P., 2002. A Mechanism for the electrooxidation of water to OH and O bonded to platinum: quantum chemical theory. *Electrochimica Acta* 47 pp 2999-3008.
- Antoine, O; Bultel, Y; Durand, R., 2001. Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 499 pp. 85 - 94
- Butler, J., 2008. Patent Review Q3. *Fuel Cell Today*. 10 p.
- Butler, J., 2007. Patent Review Q4. *Fuel Cell Today*. 10 p.
- Carlson, E.J; Kopf, P; Sinh, J; Sriramulu, S., 2005. Cost Analysis of PEM Fuel Cell Systems for Transportation. 109 p.
- Carvalho, M.A., 2007. Metodologia ideatriz para geração de novos produtos. Tese de Doutorado em Engenharia de Produção. UFSC. Florianópolis. 232 p.
- Gangi, J., 2004. Fuel Cells in Transportation Applications. Fuel Cells 2000 Hydrogen Technology Forum, Washington DC June 24. 29 p.
- Gikakis, C. U.S., 2008. Federal Transit Administration National Fuel Cell Bus Program International Fuel Cell Bus Workshop Reykjavik, Iceland May 29-30. 30 p.
- Gómez, T.L.B., 2001. Technological Learning in Energy Optimization Models and Deployment of Emerging Technologies. Tese de Doutorado. Swiss Federal Institute of Technology Zurich. 180 p.
- Hofler, T; Stroh; N. USPTO 7,150,932. 2006.
- Ledoux, M.J; Vieira, R; Pham-Huu, C; Keller, N. "New catalytic phenomena on nano-structured (fibers and tubes) catalysts". *Journal of Catalysis* 216, 2003, pp. 333-342.
- Mathiak, J; Heinzl, A; Roes, J; Kalk, T; Kraus, H; Brandt, H., 2004. Coupling of a 2.5 kW steam reformer with a 1 kW PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 131(1-2) pp 112-119
- Singh, P; Dawson; P.H; Garg; V.K., 2002. USPTO 6,376,116.
- Tenninson, S.R; Strelko, V; Brown, D.E; Sowerby, B., 2003. Novel high power density carbon fibre based PEM fuel cells - Feasibility Study. MAST Carbon Ltd Report ETSU F/02/00247/00/REP.
- Thampan, T; Malhotra, S; Zhang, J; Datta, R. PEM fuel cell as a membrane reactor. *Catalysis Today* 67 (2001) pp .15-32
- Tromans, D. Oxygen solubility modeling in inorganic solutions: concentration, temperature and pressure effects. *Hydrometallurgy* 50. 1999. p 279-296.
- Wang, H; Zheng, S; Li, X; Kim, D., 2005. Preparation of three-dimensional ordered macroporous SiCN ceramic using sacrificing template method *Microporous and Mesoporous Materials* 80 pp. 357-362