



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



**Curso de ENGENHARIA FÍSICA**  
Trabalho de Conclusão de Curso

# Célula a combustível microfluídica de papel alimentada por etilenoglicol: O uso de quantidades reduzidas de Pt no ânodo na busca por um dispositivo descartável

***PITER MARTINS ROCHA***

***Orientador: Prof. Cauê Alves Martins***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Física do Instituto de Física (INFI), da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS).

Campo Grande – MS  
Dezembro/2024



*“I hope that either all of us, or none of us, are judged by the actions of our weakest moments, but rather by the strength we show when, and if, we're ever given a second chance”.*

*(Ted Lasso)*



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, a Deus, por me conceder vida, sabedoria e saúde, permitindo que eu concluísse este curso e tivesse a oportunidade de escrever este Trabalho de Conclusão.

Agradeço também ao Prof. Dr. Cauê Alves Martins pela orientação e por me aceitar como aluno de Iniciação Científica em seu laboratório, o que possibilitou a realização de muitos dos resultados aqui descritos. Sou grato ao Dr. André Luiz Dias de Lima pelos ensinamentos no laboratório, pela paciência e pelas críticas construtivas, que foram essenciais para minha formação como cientista. Agradeço ainda à Dra. Cinthia Zanata, por sua ajuda na escrita deste Trabalho de Conclusão, pelas correções e por esclarecer minhas dúvidas.

Agradeço à minha família, especialmente à minha mãe, Ramona Martins, e ao meu pai, Carlos Alberto da Silva Rocha, por me darem amor e suporte durante esses vinte e seis anos. Agradeço também aos meus amigos João Mouzinho, Lucas Paixão e Sarah Perez pelos bons momentos vividos durante a graduação e pelas partidas de tênis de mesa que nos ajudaram a escapar das pressões da Engenharia Física. Agradeço ao meu amor, Karina Souza Oliveira, por me fazer redescobrir a paixão e, mesmo em tão pouco tempo, deixar uma marca significativa em minha vida.

Por fim, agradeço a todos os colegas, professores e pessoas que contribuíram para minha formação, assim como aos colegas de laboratório pelas trocas de experiências e aprendizados.



RESUMO

Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



Células a combustível microfluídicas de papel (P $\mu$ FCs) são dispositivos capazes de produzir energia explorando a capilaridade do papel, permitindo que o fluxo seja conduzido sem a necessidade de bombeamento externo e de membrana. Estes dispositivos devem ser descartáveis, possuir baixo custo de produção e ter energia suficiente para alimentar eletrônicos. O principal desafio reside na construção de P $\mu$ FCs sustentáveis e eficientes, minimizando o uso de platina, um material caro e tóxico em altas quantidades. Para preservar a eficiência e reduzir o uso de Pt na célula, adotou-se a estratégia de deposição controlada do catalisador por meio da técnica de *sputtering*. Neste trabalho, apresentamos uma P $\mu$ FC equipada com ânodos compostos por *carbon paper* (CP) modificados por Pt em quantidades reduzidas depositadas por *sputtering* e cátodo de CP livre de metal, alimentado por etilenoglicol, um combustível derivado da biomassa. A célula foi projetada para um meio misto, etilenoglicol é eletro-oxidado em meio alcalino, ao passo que Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> é reduzido em meio ácido, permitindo com que as reações em meia-célula sejam otimizadas independentemente. Os resultados obtidos na P $\mu$ FC mostram uma densidade de corrente máxima de 101,80 mA cm<sup>-2</sup> e uma densidade de potência de 9,75 mW cm<sup>-2</sup>, posicionando-se entre as maiores observadas para células a combustível microfluídicas de papel alimentadas por álcool. As medidas de meia-célula revelaram que os eletrodos preparados por *sputtering* com quantidades reduzidas de Pt em CP resultam em maior corrente máxima e menor potencial de início de reação, indicando um aumento na eficiência. Os testes de estabilidade mostraram que o desempenho dos eletrodos sofre decréscimo com os ciclos em função do envenenamento por CO, embora uma melhoria na cinética de reação tenha sido notada com um maior número de ciclos. Quando comparados, os eletrodos Pt/CP-40 e Pt/CP-60 apresentaram desempenhos de densidade de potência superiores a Pt/C/CP. Os ânodos com menor teor de Pt demonstraram ser mais eficientes em termos de densidade de potência e corrente mássica, o que apoia o desenvolvimento de dispositivos mais sustentáveis e econômicos, impulsionando o setor de energias limpas e ampliando o uso de células de combustível microfluídicas de papel em diversas aplicações.



## ABSTRACT

Paper-based microfluidic fuel cells (P $\mu$ FCs) are devices capable of generating energy by exploiting the capillarity of paper, enabling fluid flow without the need for external pumping or membranes. These devices are intended to be disposable, low-cost, and capable of providing sufficient energy to power small electronics. The main challenge lies in designing sustainable and efficient P $\mu$ FCs while minimizing the use of platinum, a costly material that is toxic in high quantities. To maintain efficiency while reducing Pt usage in the cell, a controlled deposition strategy was adopted using the sputtering technique. In this work, we present a P $\mu$ FC equipped with anodes composed of carbon paper (CP) modified with reduced amounts of Pt deposited via sputtering and a metal-free CP cathode, powered by ethylene glycol, a biomass-derived fuel. The cell was designed for a mixed medium, where ethylene glycol is electro-oxidized in an alkaline medium, while Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> is reduced in an acidic medium, allowing half-cell reactions to be independently optimized. The P $\mu$ FC exhibited a maximum current density of 101.80 mA cm<sup>-2</sup> and a power density of 9.75 mW cm<sup>-2</sup>, positioning it among the highest reported for paper-based microfluidic fuel cells powered by alcohols. Half-cell measurements revealed that electrodes prepared by sputtering with reduced Pt content in CP achieved higher maximum currents and lower onset potentials, indicating enhanced efficiency. Stability tests showed a decline in electrode performance over cycles due to CO poisoning, although an improvement in reaction kinetics was observed with an increasing number of cycles. Comparatively, the Pt/CP-40 and Pt/CP-60 electrodes outperformed Pt/C/CP in terms of power density. The anodes with lower Pt content demonstrated greater efficiency in terms of power density and mass-specific current, supporting the development of more sustainable and cost-effective devices. These findings promote advancements in clean energy technologies and broaden the applicability of paper-based microfluidic fuel cells.



## LISTA DE FIGURAS E TABELAS

<b>Figura 1</b> – Representação das configurações <i>flow-by</i> comumente utilizadas em $\mu$ FC, ilustrando a superfície dos eletrodos posicionada (A) na parte inferior, em (B) paralelo à formação do canal colaminar e em (C) configuração em F com a adição de um eletrodo poroso para <i>air-breathing</i> . Adaptado de [7]. .....	13
<b>Figura 2</b> – Ilustração da passagem dos fluxos através dos eletrodos porosos em direção ao microcanal em configuração <i>flow-through</i> . Adaptado de [7].	14
<b>Figura 3</b> – Configurações básicas para células de combustível microfluídicas baseadas em papel, apresentando (a) fornecimento duplo de reagente com fluxo colaminar, (b) fornecimento único de reagente com eletrodos em paralelo, (c) fornecimento único de reagente com eletrodos sanduíche-papel e (d) fornecimento duplo de reagente em configuração de estrutura cruzada colaminar. Fonte: Adaptada de [33]. .....	16
<b>Figura 4</b> – Representação esquemática do funcionamento de um sistema de <i>Magnetron Sputtering</i> . Neste processo, (A) um gás inerte é introduzido em uma câmara de vácuo. (B) Sob a influência do campo elétrico gerado, íons do plasma bombardeiam a superfície-alvo, fazendo com que átomos e/ou clusters do material sejam ejetados. (C) Os átomos ejetados do cátodo se deslocam em direção ao ânodo, onde se depositam sobre o substrato, formando uma camada fina do material-alvo. .....	24
<b>Figura 5</b> – Sistema de <i>Magnetron Sputtering</i> acoplado a uma <i>glovebox</i> da School of Chemistry da University of Nottingham (Reino Unido). Para a deposição de metal, as amostras foram carregadas e descarregadas através da pré-câmara para a câmara principal. .....	25
<b>Figura 6</b> – Desenho esquemático do protótipo da célula a combustível microfluídica de papel. .....	28
<b>Figura 7</b> – Voltamogramas cíclicos sucessivos de Pt/C/CP na presença de etilenoglicol 2 mol L <sup>-1</sup> em KOH 1 mol L <sup>-1</sup> . Medidas realizadas a 0,05 V s <sup>-1</sup> . Solução saturada com N <sub>2</sub> . .....	30
<b>Figura 8</b> – Voltamogramas com cinco ciclos sucessivos em CP em Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> a 0,05 V s <sup>-1</sup> . .....	31
<b>Figura 9</b> – Curvas de polarização e de densidade de potência para a célula a combustível microfluídica baseada em papel alimentada por 2 mol L <sup>-1</sup> de etilenoglicol em 1 mol L <sup>-1</sup> de KOH como combustível e por 0,5 mol L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> em 1,0 mol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como oxidante. .....	32
<b>Figura 10</b> – Curva termogravimétrica de Pt/C/CP. ....	33
<b>Figura 11</b> – Imagens de MET representativas das nanopartículas de Pt depositadas por (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 40, (e) 60 e (f) 90 segundos sobre os suportes de CP. ....	34



<b>Figura 12</b> - Voltamogramas cíclicos em eletrodos de (A) Pt/CP-5, (B) Pt/CP-10, (C) Pt/CP-20, (D) Pt/CP-40, (E) Pt/CP-60 e (F) Pt/CP-90 na presença de 1 mol L <sup>-1</sup> KOH.....	35
<b>Figura 13</b> – Voltamogramas cíclicos em eletrodos de (A) Pt/CP-5, (B) Pt/CP-10, (C) Pt/CP-20, (D) Pt/CP-40, (E) Pt/CP-60, (F) Pt/CP-90 e (G) Pt/C/CP na presença de 2 mol L <sup>-1</sup> de etilenoglicol em 1 mol L <sup>-1</sup> KOH. ....	36
<b>Figura 14</b> – Potencial de início (E <sub>onset</sub> ) em função do tempo de deposição de platina no eletrodo por <i>sputtering</i> .....	37
<b>Figura 15</b> – Potenciais de início da eletro-oxidação do etilenoglicol 2 mol L <sup>-1</sup> em KOH 1 mol L <sup>-1</sup> para Pt/CP-5, Pt/CP-10, Pt/CP-20, Pt/CP-40, Pt/CP-60 e Pt/CP-90 e redução de 0,5 mol L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> em 1,0 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	38
<b>Figura 16</b> – Tensão de circuito aberto (OCV) em função do tempo de deposição de platina no eletrodo por <i>sputtering</i> . ....	39
<b>Figura 17</b> – Densidade de corrente de pico anódicos em função do tempo de deposição de Pt sobre CP por <i>sputtering</i> .....	40
<b>Figura 18</b> – Voltamogramas cíclicos de (A) Pt/CP-5, (B) Pt/CP-10, (C) Pt/CP-20, (D) Pt/CP-40, (E) Pt/CP-60 e (F) Pt/CP-90 em 2 mol L <sup>-1</sup> etilenoglicol em 1 mol L <sup>-1</sup> KOH.....	41
<b>Figura 19</b> – Voltamogramas cíclicos de Pt/C/CP em 2 mol L <sup>-1</sup> etilenoglicol em 1 mol L <sup>-1</sup> KOH.....	42
<b>Figura 20</b> – Comportamento das densidades de corrente de picos máximos em função dos sucessivos ciclos de voltametria.....	43
<b>Figura 21</b> – Variação dos potenciais de início (E <sub>onset</sub> ) da reação de eletro-oxidação de etilenoglicol em função dos sucessivos ciclos voltamétricos.....	44
<b>Figura 22</b> – Curvas de polarização e de densidade de potência para a célula de combustível microfluídica baseada em papel alimentada por 2 mol L <sup>-1</sup> de etilenoglicol em 1 mol L <sup>-1</sup> de KOH como combustível e por 0,5 mol L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> em 1,0 mol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como oxidante, utilizando ânodos de (a) Pt/CP-5, (b) Pt/CP-10, (c) Pt/CP-20, (d) Pt/CP-40, (e) Pt/CP-60 e (f) Pt/CP-90. ....	45
<b>Figura 23</b> – Comparação do desempenho entre curvas de polarização e densidade de potência obtidas com células equipadas com ânodos de Pt/CP feitos por <i>sputtering</i> e Pt/C/CP. A célula a combustível microfluídica baseada em papel foi alimentada por 2 mol L <sup>-1</sup> de etilenoglicol em 1 mol L <sup>-1</sup> de KOH como combustível e por 0,5 mol L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> em 1,0 mol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como oxidante.....	46
<b>Tabela 1.</b> Parâmetros gerais e comparação de desempenho das células a combustível microfluídicas de papel alimentadas por derivados da biomassa. Os combustíveis são metanol (MeOH), etanol (EtOH), etilenoglicol (EgOH) e glicerol (GLOH). ....	20



**Tabela 2.** Parâmetros de deposição das amostras Pt-CP 5s, Pt-CP 10s, Pt-CP 20s, Pt-CP 40s, Pt-CP 60s e Pt-CP 90s ..... 26

**Tabela 3.** Comparação do desempenho obtidos com células equipadas com ânodos de Pt/CP feitos por *sputtering* e Pt/C/CP. .... 47



SUMÁRIO

Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>10</b>
1.1 Células a combustível microfluídicas.....	10
1.2 Células a combustível microfluídicas de papel.....	15
1.2.1 Célula a combustível microfluídicas de papel alimentadas por álcoois.....	18
<b>2. OBJETIVO .....</b>	<b>22</b>
2.1 Geral .....	22
2.2 Específicos.....	22
<b>3. METODOLOGIA.....</b>	<b>23</b>
3.1. Preparação dos catalisadores de Pt/CP por <i>sputtering</i> .....	23
3.2. Preparação dos catalisadores de Pt/C/CP.....	26
3.3. Caracterização dos catalisadores de Pt/C.....	26
3.4. Caracterização da mecânica microfluídica da célula a combustível de papel.....	27
3.5. Medidas de meia-célula.....	27
3.6. Célula a combustível microfluídica de papel.....	27
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>29</b>
4.1. Ânodos construídos a partir de platina comercial.....	29
4.1.1 Investigação de meia-célula .....	29
4.1.2 Testes com a célula a combustível microfluídica de papel equipada com ânodo de Pt/C/CP.....	31
4.1.3 Determinação da massa de Pt/C/CP .....	33
4.2. Ânodos construídos por <i>sputtering</i> .....	34
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET.....	34
4.2.2 Investigação em meia-célula de eletrodos construídos por <i>sputtering</i> .....	35
4.2.3 Testes de estabilidade dos eletrodos Pt/CP .....	40
4.2.4 Testes com a célula a combustível microfluídica de papel.....	44
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>48</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>50</b>



## 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia limpa com baixas emissões de carbono que reduzam os eventos climáticos extremos tornou-se uma prioridade global. As atividades humanas resultaram em excesso de emissões de gases de efeito estufa (GEE), aumentando o aquecimento global e elevando a temperatura da superfície terrestre em  $1,1^{\circ}\text{C}$  entre 2011-2020 em comparação ao período de 1850-1900 [1]. O estilo de vida e padrões de consumo dos indivíduos também aumentam o consumo de energia, com consequente e constante aumento de emissões de GEE.

Segundo o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas de 2023 (IPCC-2023), as emissões globais líquidas antropogênicas de GEE foram estimadas em  $59 \pm 6,6$  GtCO<sub>2</sub> (gigatoneladas de CO<sub>2</sub>) em 2019, cerca de 12% (6,5 GtCO<sub>2</sub>) maiores do que em 2010 e 54% (21 GtCO<sub>2</sub>) maiores do que em 1990, com a maior parcela e crescimento nas emissões brutas de GEE ocorrendo em CO<sub>2</sub> proveniente da queima de combustíveis fósseis e processos industriais. Em 2019, aproximadamente 79% das emissões globais de GEE vieram dos setores de energia, indústria, transporte e edifícios juntos [1].

Diante desse cenário alarmante, a transição energética para fontes de energia limpa se torna não apenas desejável, mas essencial, a fim de reduzir significativamente as emissões de GEE e mitigar os efeitos do aquecimento global. Nesse contexto, as células a combustível microfluídicas ( $\mu\text{FCs}$ ) aparecem como potenciais conversores de energia para alimentar pequenos dispositivos [2] e até mesmo máquinas elétricas convencionais, se adequadamente dimensionadas [3].

### 1.1 Células a combustível microfluídicas

As  $\mu\text{FCs}$  são dispositivos inovadores que combinam tecnologias de microfluídica e geração de energia, utilizando reações químicas para converter energia química em energia elétrica de forma eficiente. O princípio de funcionamento das  $\mu\text{FCs}$  é semelhante ao das células a combustível, onde o combustível é oxidado no ânodo e um oxidante é reduzido no cátodo, enquanto os elétrons fluem por um circuito externo. A diferença é que as células a combustível convencionais usam uma membrana permeável a íons,



enquanto as  $\mu$ FCs usam fluxo colaminar para permitir o transporte interno de íons para fechar o circuito. Esta condição é caracterizada pelo baixo número de Reynolds ( $Re \leq 1000$ ), uma vez que o fluxo laminar apresenta maior resistência viscosa em relação à resistência inercial [4], conforme Equação 1:

$$Re = \frac{\rho U D_h}{\mu} \quad \text{Equação 1}$$

Onde,  $\rho$  é a densidade do fluido,  $U$  é a velocidade média,  $D_h$  é o diâmetro hidráulico e  $\mu$  é a viscosidade dinâmica.

A distância entre os eletrodos e a velocidade de fluxo das soluções são variáveis-chave para um alto desempenho. O tempo de residência ( $t_r$ ) dos reagentes no microcanal não deve exceder o tempo que os reagentes levam para atingir o lado oposto do eletrodo, o que é chamado de tempo de difusão ( $t_d$ ). Por outro lado, o  $t_r$  deve ser longo o suficiente para permitir a reação em superfície. O  $t_r$  pode ser estimado usando a relação de Einstein para difusão browniana em uma dimensão [5], conforme descrito na Equação 2:

$$t_r = \frac{L}{U} < \frac{W^2}{2D} = t_d \quad \text{Equação 2}$$

Onde,  $L$  é o comprimento do canal,  $W$  é a largura do canal,  $U$  é a velocidade média e  $D$  é o coeficiente de difusão. A velocidade média é calculada dividindo a vazão ( $Q$ ) por ambos, altura ( $H$ ) e largura ( $W$ ) do canal. As  $\mu$ FCs também levam a números de Péclet ( $Pe$ ) altos, calculados conforme Equação 3:

$$Pe = \frac{U D_h}{D} \quad \text{Equação 3}$$

Os sistemas microfluídicos apresentam alto  $Pe$ , mostrando que a vazão convectiva é maior que a transferência de massa transversal difusiva [4]. As  $\mu$ FCs apresentam uma mistura difusiva de reagentes apenas na fina interface entre os fluxos, com uma largura máxima ( $\delta_x$ ), conforme descrito na Equação 4, para líquidos com densidade similar. Onde  $z$  é a posição a jusante [6]



$$\delta_x \propto \left( \frac{DHZ}{U} \right)^{1/3}$$

Equação 4

Finalmente, a principal vantagem das  $\mu$ FCs é a ausência da membrana, mas ainda há resistência ôhmica para transporte iônico na interface dos fluxos ( $R_{ohm}$ ) [4]. Portanto, a arquitetura da célula junto com a propriedade inercial da condutividade iônica ( $\sigma$ ) deve ser levada em consideração, conforme mostrado na Equação 5. Onde  $d_{elec}$  é a distância entre os eletrodos e  $A_{cs}$  é a área da seção transversal para transferência de carga.

$$R_{ohm} = \frac{d_{elec}}{\sigma A_{cs}}$$

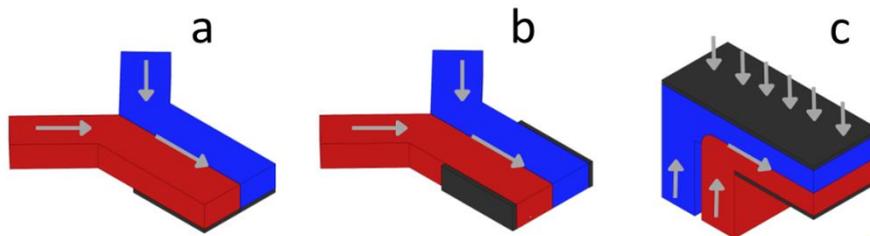
Equação 5

Um eletrólito suporte com alta condutividade iônica e um microcanal com eletrodos próximos são, portanto, desejados. No entanto, a largura de interdifusão de acordo com a Equação 4 coloca um limite inferior no espaçamento do eletrodo.

Por fim, a escolha do eletrólito suporte deve ser feita levando em consideração a cinética ótima de cada reação. A configuração colaminar permite que a composição dos dois fluxos seja escolhida de forma independente, proporcionando assim uma oportunidade de melhorar as velocidades de reação e a voltagem da célula. Além disso, o potencial de circuito aberto da célula pode ser aumentado ajustando os potenciais reversíveis das meias reações pela modificação do pH dos fluxos individualmente [7].

As  $\mu$ FCs podem apresentar diferentes configurações de fluxos que levam a formação do canal colaminar a partir de dois fluidos diferentes. As duas principais configurações são *Flow-by* e *Flow-through*. Conforme apresentado na **Figura 1** (A, B e C), o fluxo de reagentes sobre a superfície dos eletrodos em configuração *flow-by* (ou *flow-over*) pode ocorrer em diferentes posições: na parte inferior (**Figura 1A**) ou paralelo à formação do canal colaminar (**Figura 1B**). Usando uma configuração do canal em F, os fluxos ainda podem ser combinados verticalmente, com eletrodos na parte superior e inferior (**Figura 1C**), permitindo o uso de um eletrodo poroso na parte superior, na arquitetura de *air-breathing*, para que a reação de redução aconteça utilizando o oxigênio do ar atmosférico como oxidante [7]. A configuração *flow-by* é simples e prática, mas é

altamente dependente do tempo de residência e apresenta baixa utilização de reagentes [3].

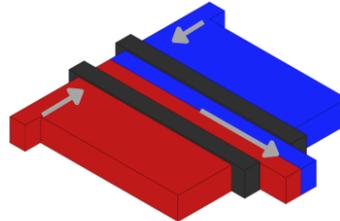


**Figura 1** – Representação das configurações *flow-by* comumente utilizadas em  $\mu$ FC, ilustrando a superfície dos eletrodos posicionada (A) na parte inferior, em (B) paralelo à formação do canal colaminar e em (C) configuração em F com a adição de um eletrodo poroso para *air-breathing*. Adaptado de [7].

Diferentes grupos de pesquisa investigaram dispositivos com configuração de canal colaminar *flow-by*, onde os eletrodos são dispostos perpendicularmente ao fluxo (**Figura 1A**) [8–16]. O estudo pioneiro nesta configuração foi realizado por Ferrigno e colaboradores [8], que demonstraram a viabilidade de substituir uma membrana de troca iônica por um fluxo colaminar em uma  $\mu$ FC redox, utilizando PDMS e um microcanal com 200  $\mu$ m de largura. No *design* do dispositivo, foram utilizados eletrodos de carbono modificados com ouro [8]. Hasegawa e coautores descreveram um dispositivo do tipo *flow-by*, com eletrodos posicionados na parte inferior do microcanal; com duas entradas e duas saídas de reagentes, para produção de energia a partir da degradação de peróxido de hidrogênio utilizando eletrodos de platina [17]. Choban e coautores foram os primeiros a investigar  $\mu$ FCs na configuração *flow-by*, com eletrodos dispostos paralelamente ao fluxo colaminar [18] (**Figura 1B**). Eles avaliaram a eficiência de um dispositivo fabricado em polimetildissiloxano (PDMS), cujos microcanais tinham 1000  $\mu$ m de altura e largura. A  $\mu$ FC foi alimentada com ácido fórmico como combustível e com oxigênio ou permanganato de potássio em meio ácido como agente oxidante, utilizando platina como catalisador [18].

A **Figura 2** representa a formação do canal colaminar em configuração *flow-through*, na qual a passagem dos fluxos acontece através dos eletrodos porosos em direção

ao microcanal [3]. Assim, a interação do eletrodo com o combustível e o oxidante é então maximizada, o que aumenta a utilização do reagente e as densidades de corrente e potência [19]. Para que os fluxos sejam induzidos a passar através dos poros e não apenas sobre a superfície, os eletrodos são levemente comprimidos contra o canal microfluídico.



**Figura 2** – Ilustração da passagem dos fluxos através dos eletrodos porosos em direção ao microcanal em configuração *flow-through*. Adaptado de [7].

Vários estudos foram realizados para investigar as características de fluxo e a otimização do desempenho [20–25]. Kjeang *et al.* [7] resumiram os desenvolvimentos em vários tipos de  $\mu$ FCs e explicaram brevemente sobre arquiteturas, técnicas de fabricação e tipos de combustíveis e oxidantes.

As  $\mu$ FCs são ideais para aplicações em dispositivos portáteis e miniaturizados, sendo particularmente úteis em eletrônicos vestíveis e dispositivos móveis. A implementação das  $\mu$ FCs resolve problemas inerentes aos sistemas de Membrana de Troca de Prótons (PEM), como por exemplo, os altos custos de fabricação, umidificação cíclica e gestão de água [26]. Além disso, a ausência da membrana diminui os custos de fabricação e operação, reduz os problemas de *crossover* e queda ôhmica relacionados ao uso de uma membrana [7]. As  $\mu$ FCs permitem ainda que os meios reacionais sejam selecionados individualmente, o que pode deslocar os potenciais reversíveis de meia-célula devido à modificação do pH em direção a uma janela de potencial de célula mais ampla [4].

Contudo, a necessidade de bombeamento para manter a pressão externa limita significativamente a miniaturização e portabilidade das  $\mu$ FCs [27]. A maioria das soluções de bombeamento exige equipamentos auxiliares complexos ou caros, seja na forma de mecanismos de bombeamento (como bombas de seringa), seja na energia



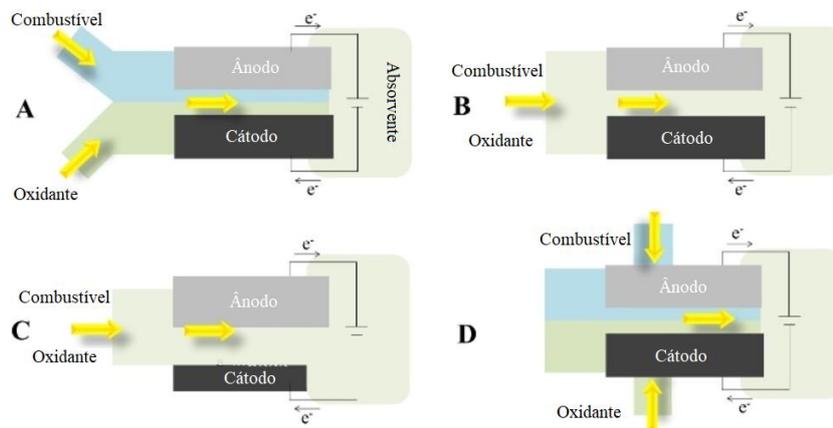
necessária para ativá-los (por exemplo, amplificadores de potência). Além disso, a construção de células em PDMS requer operadores bem treinados e instrumentação especial [4], e embora a célula impressa em 3D tenha surgido como uma alternativa importante para a fabricação [28], a compreensão do fluxo laminar nas peças impressas ainda é desconhecida e pode enfrentar desafios na reprodutibilidade. Neste contexto, células a combustível microfluídicas baseadas em papel (P $\mu$ FCs) podem superar essas desvantagens. As forças capilares são responsáveis pelo movimento do fluxo nos papéis porosos de celulose. Dessa forma, as P $\mu$ FCs funcionam como sistemas de autoabastecimento, eliminando a necessidade de bombeamento adicional. Além disso, a capilaridade é uma propriedade inerente ao papel, o que garante sua alta reprodutibilidade [29,30].

## 1.2 Células a combustível microfluídicas de papel

Células a combustível microfluídicas de papel (P $\mu$ FC) são dispositivos inovadores que geram energia utilizando a capilaridade do papel para promover o fluxo de reagentes, dispensando a necessidade de bombeamento externo ou de membranas separadoras [31]. Esse *design* simples e funcional permite a fabricação de dispositivos de baixo custo e descartáveis, com alto potencial para miniaturização, o que viabiliza seu uso em dispositivos eletrônicos de baixa potência. Além disso, o papel é um material leve, fino, flexível e biodegradável, com uma estrutura porosa que facilita a absorção e o transporte de líquidos, tornando-o ideal para dispositivos microfluídicos [32].

As P $\mu$ FCs permitem flexibilidade de configuração, desde que as reações químicas estejam acopladas adequadamente [33]. As estruturas básicas para P $\mu$ FCs simples são apresentadas na **Figura 3**, que ilustra diferentes desenhos operacionais. A configuração convencional, mostrada na **Figura 3a**, utiliza dois fluxos, um para cada reagente (por exemplo, um para combustível e outro para um oxidante). Os fluxos são dispostos lado a lado, formando o canal colaminar, que flui em direção a um papel absorvente. Essa abordagem favorece uma interação eficiente entre os reagentes e os eletrodos. Na **Figura 3b**, observa-se uma configuração onde os reagentes são misturados antes de serem fornecidos à célula em um único fluxo. Essa arquitetura é particularmente vantajosa para sistemas que utilizam combustíveis e agentes oxidantes como o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que pode ser tanto

oxidado a  $O_2$  quanto reduzido a  $H_2O$ . Esta configuração evita problema de envenenamento por reações cruzadas que poderiam afetar a polarização interna. A **Figura 3c** apresenta um *design* semelhante ao de um sanduíche, onde uma camada de papel absorvente é colocada entre duas camadas de eletrodos. O fornecimento do reagente ocorre através do papel, que atua como um meio de transporte, e os eletrodos são colocados em pontos estratégicos para maximizar a eficiência da reação. Essa modificação pode influenciar a eficiência das reações e a dinâmica do fluxo de reagentes, otimizando a performance de uma célula a combustível microbiana [34], por exemplo. Outra configuração menos usada é o fornecimento de reagente duplo na configuração de estrutura cruzada colaminar (**Figura 3d**). Neste arranjo, os líquidos cruzam o eletrodo antes de construir a estrutura colaminar, o que reduz a região de mistura, mas atrasa o início da transferência de elétrons, pois os reagentes alcançam o eletrodo antes do transporte de íons começar [33].



**Figura 3** – Configurações básicas para células de combustível microfluídicas baseadas em papel, apresentando (a) fornecimento duplo de reagente com fluxo colaminar, (b) fornecimento único de reagente com eletrodos em paralelo, (c) fornecimento único de reagente com eletrodos sanduíche-papel e (d) fornecimento duplo de reagente em configuração de estrutura cruzada colaminar. Fonte: Adaptada de [33].

As  $P\mu FCs$  compartilham os mesmos princípios operacionais das  $\mu FCs$ , exceto o substrato polimérico que é substituído por um canal de papel. Assim, ao invés de se movimentarem por meio do microcanal vazio sob a pressão gerada por bombas externas, as soluções reagentes se infiltram espontaneamente nos poros e espaços entre as fibras,



sem necessidade de bombeamento. Além de permitir um transporte passivo de massa sem consumo de energia, o substrato de papel oferece diversas vantagens adicionais, tais como: (i) ser flexível e dobrável; (ii) ter características ecológicas, sendo biodegradável e biocompatível; e (iii) ser compatível com diversas tecnologias de impressão e processamento, o que facilita a produção em larga escala [35].

O processo de absorção espontânea de fluidos pelo substrato de papel pode ser tratado como um processo de fluxo multifásico em meios porosos. Assim, o transporte de fase em meios porosos e a lei de Darcy são geralmente acoplados para descrever o processo de absorção [33,35,36]. Além da interpretação prevista e simulada do fluxo, deve-se também considerar a influência da viscosidade na vazão. Isso é importante porque a densidade de corrente depende da velocidade na qual os reagentes atingem os catalisadores (cinética), impactando a densidade de potência. A viscosidade é uma variável importante na microdinâmica, especialmente para forças capilares no papel [33]. A vazão em um papel totalmente molhado ( $Q$ ) depende da viscosidade dinâmica ( $\mu$ ) pela Lei de Darcy, conforme mostrado na Equação 6

$$Q = \frac{kA\Delta P}{\mu L} \quad \text{Equação 6}$$

Onde  $k$  é a permeabilidade do papel,  $A$  é a área da seção transversal,  $\Delta P$  é a diferença de pressão e  $L$  é a distância que a frente do fluido percorre. Portanto, quanto maior a viscosidade, menor a vazão, o que leva a tempos de residência mais longos [33].

Outra informação importante é a determinação experimental da vazão. É possível realizar essa determinação através de estratégias gravimétricas [37] ou então, em uma estratégia proposta por nosso grupo de pesquisa, é possível registrar o fluxo usando uma câmera [38]. Pode-se considerar o movimento de uma frente de onda unidimensional ( $dl$ ) como uma função do tempo ( $dt$ ) para calcular a velocidade ou vazão. Em vez de usar a aproximação de  $\text{mL min}^{-1}$ , podemos usar  $\text{cm s}^{-1}$ . Assim, os gráficos  $dl/dt$  fornecem as velocidades [38].

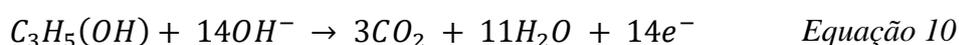
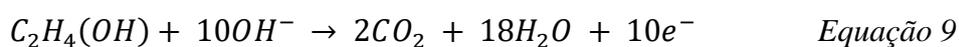
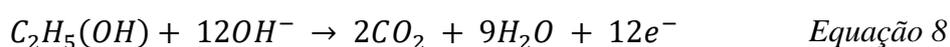
As PµFC apresentam algumas limitações. Em primeiro lugar, o papel possui baixa durabilidade, dificultando seu uso em aplicações de longo prazo. Além disso, para a



criação de microcanais, é necessário fabricar barreiras hidrofóbicas no papel, o que demanda técnicas complexas [39], como fotolitografia [40], corte e plotagem de papel [41], corte por molde [42], corte a laser [43], impressão com cera [34], serigrafia [34], impressão 3D [44] ou flexografia [45]. Essas etapas podem aumentar o custo e a complexidade de produção. Outro ponto crítico é o risco de vazamentos, que afeta a precisão e confiabilidade dos dispositivos [39]. Ademais, o substrato de papel é incompatível com certos reagentes, especialmente os que apresentam alta toxicidade, viscosidade ou que exigem condições especiais de armazenamento, o que limita o escopo de reações e análises que podem ser realizadas nesses dispositivos [32]. Assim, o desenvolvimento de técnicas de fabricação robustas que possam lidar com a natureza delicada e variável dos substratos de papel é crucial para permitir a produção em massa sem comprometer as propriedades exclusivas dos dispositivos baseados em papel.

### *1.2.1 Célula a combustível microfluídicas de papel alimentadas por álcoois*

Existem poucos estudos sobre a construção de células a combustível microfluídicas de papel (P $\mu$ FCs) que utilizam álcool como combustível, especialmente em relação ao uso de metanol, etanol, glicerol e etilenoglicol. Esses compostos são de grande interesse devido ao seu alto teor energético, baixo custo e potencial para aplicações em dispositivos portáteis e sustentáveis. No entanto, a exploração desses álcoois como fontes de combustível para P $\mu$ FCs ainda é limitada. Esse cenário indica um campo promissor, já que o uso eficiente desses combustíveis poderia expandir significativamente as aplicações das P $\mu$ FCs e aprimorar seu desempenho. A eletro-oxidação do metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol estão expostas nas Equações 7-10, respectivamente.





Em relação ao uso de metanol, Esquivel *et al.* criaram um dispositivo que utiliza partículas de PtRu em um ânodo de Au/CP e um cátodo de Pt sobre *carbon paper* (CP) [31]. Este sistema, montado em um papel livre de bombeamento externo, é capaz de gerar uma potência variando entre 1 e 5 mW cm<sup>-2</sup>. No que diz respeito ao uso de etanol, Chandra *et al.* desenvolveram uma PμFC de etanol/dicromato que incorpora nanobastões de óxido de molibdênio tanto no ânodo quanto no cátodo, atingindo uma densidade de potência máxima de 6,32 mW cm<sup>-2</sup> [46]. Rao *et al.* também exploraram uma PμFC alimentada por etanol, utilizando diversas configurações experimentais e catalisadores e obtiveram cerca de 0,072 mW cm<sup>-2</sup> [47].

Em um trabalho do nosso grupo de pesquisa, Lima *et al.* exploraram o uso de metanol, etanol, glicerol e etilenoglicol, em diferentes concentrações [38]. No estudo, foi utilizado Pt/C sobre CP no ânodo e CP livre de metais no cátodo. A PμFC alimentada por metanol apresentou uma densidade de potência máxima de 2,18 mW cm<sup>-2</sup> com concentração de 0,5 mol L<sup>-1</sup>, enquanto o etanol atingiu 3,70 mW cm<sup>-2</sup>, também com concentração de 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Para o glicerol, observou-se uma densidade de potência máxima de 3,27 mW cm<sup>-2</sup> com concentração de 1,0 mol L<sup>-1</sup>, e o etilenoglicol resultou em 6,76 mW cm<sup>-2</sup>, em 2,0 mol L<sup>-1</sup> de concentração, sendo este o maior resultado já alcançado para uma PμFC alimentada por álcool. A comparação de desempenho das células a combustível microfluídicas de papel alimentadas por álcool está sumarizada na **Tabela 1**.



**Tabela 1.** Parâmetros gerais e comparação de desempenho das células a combustível microfluídicas de papel alimentadas por derivados da biomassa. Os combustíveis são metanol (MeOH), etanol (EtOH), etilenoglicol (EgOH) e glicerol (GLOH).

	Combustível	Observação	Pico de potencial / V	Pico de densidade potência / mW cm <sup>-2</sup>	Densidade de corrente máxima / mA cm <sup>-2</sup>	OCV / V
Lima et al.	MeOH	0,05 mol L <sup>-1</sup>	0,012	0,025	3,75	0,02
Lima et al.	MeOH	0,50 mol L <sup>-1</sup>	0,1	2,18	28,6	0,25
Lima et al.	MeOH	1,00 mol L <sup>-1</sup>	0,13	1,33	19,0	0,23
Lima et al.	EtOH	0,05 mol L <sup>-1</sup>	0,027	0,023	1,63	0,05
Lima et al.	EtOH	0,50 mol L <sup>-1</sup>	0,13	3,70	60,8	0,25
Lima et al.	EtOH	1,00 mol L <sup>-1</sup>	0,11	1,57	25,6	0,20
Lima et al.	EgOH	0,05 mol L <sup>-1</sup>	0,09	1,94	39,5	0,17
Lima et al.	EgOH	0,50 mol L <sup>-1</sup>	0,14	3,93	53,8	0,28
Lima et al.	EgOH	1,00 mol L <sup>-1</sup>	0,15	5,52	66,4	0,30
Lima et al.	EgOH	1,50 mol L <sup>-1</sup>	0,18	6,37	72,3	0,33
Lima et al.	EgOH	2,00 mol L <sup>-1</sup>	0,20	6,76	65,6	0,38
Lima et al.	EgOH	2,50 mol L <sup>-1</sup>	0,17	4,8	50,9	0,35
Lima et al.	GLOH	0,05 mol L <sup>-1</sup>	0,12	1,49	21,39	0,22
Lima et al.	GLOH	0,50 mol L <sup>-1</sup>	0,13	2,89	39,3	0,24
Lima et al.	GLOH	1,00 mol L <sup>-1</sup>	0,12	3,27	51,7	0,23
Lima et al.	GLOH	1,50 mol L <sup>-1</sup>	0,16	2,18	24,8	0,30
Esquivel et al.	MeOH	Pt cátodo PtRu em Au/COP ânodo	-	4,4	47	0,55
Chandra et al.	EtOH	Eletrodos MoO <sub>3</sub> ; Gel membrana;	-	6,32	~13	~1,4
Rao et al.	EtOH	MWCNTs	-	~0,073	~1,76	~0,25

A **Tabela 1** mostra que dentre todos os álcoois testados na literatura, o etilenoglicol apresentou a maior densidade de potência, destacando-se como o combustível mais eficiente para as P $\mu$ FC, entregando a maior densidade de potência máxima (6,76 mW cm<sup>-2</sup>) já reportada. Essa performance dá-se pela hipótese de que o equilíbrio entre o número de ligações C–C e o estado de oxidação dos carbonos é fundamental para esse desempenho. A presença de apenas uma ligação C–C resulta na geração de menos CO em comparação com um combustível de três carbonos, enquanto a



presença de dois grupos álcoois (-COH) facilitam a oxidação em comparação à hidrocarbonetos [38].

Outro aspecto observado é que os melhores resultados obtidos em P $\mu$ FC têm sido alcançados com configurações que utilizam metais nobres nos eletrodos, como platina e rutênio, devido à sua excelente atividade catalítica. No entanto, o uso desses metais apresenta desafios significativos, incluindo altos custos, escassez de recursos e preocupações ambientais relacionadas à sua extração e processamento. A toxicidade desses materiais também pode limitar sua viabilidade em aplicações mais amplas. Adicionalmente, o elevado custo inviabiliza a descartabilidade desses dispositivos biodegradáveis. Diante disso, surge a necessidade de reduzir a quantidade de metais nobres utilizados ou até mesmo substituí-los por alternativas mais sustentáveis e mais baratas, mantendo a eficiência e a performance das P $\mu$ FCs.

Nesse contexto, o desenvolvimento de uma P $\mu$ FC alimentada por etilenoglicol é uma abordagem inovadora na busca por fontes de energia sustentáveis e eficientes. Faz-se necessário a construção de um sistema com eletrodo com quantidade de platina reduzida, visando mitigar o custo e toxicidade associada ao material. Essa estratégia promove o uso de materiais mais seguros e sustentáveis, ampliando as possibilidades de aplicação desta tecnologia limpa, na forma de dispositivos portáteis e descartáveis.



## 2. OBJETIVO

### 2.1 Geral

Desenvolver uma célula a combustível microfluídica de papel, utilizando etilenoglicol como combustível e ânodo com quantidades reduzidas de Pt dispersas em *carbon paper* para a geração de energia.

### 2.2 Específicos

- Construir ânodos de Pt sobre *carbon paper* utilizando *sputtering*;
- Investigar a eletro-oxidação do etilenoglicol sobre eletrodos com quantidades reduzidas de Pt/CP em meia-célula;
- Construir uma célula a combustível microfluídica de papel equipada com ânodo de Pt/CP e cátodo de CP;
- Avaliar o desempenho de células microfluídicas de papel alimentadas por etilenoglicol com ânodo de Pt/CP construídos por *sputtering* em comparação a ânodos de Pt/C comercial;
- Investigar a estabilidade dos ânodos de Pt/CP ao longo do tempo;
- Construir um dispositivo de alta densidade de potência com quantidades reduzidas de Pt no ânodo.

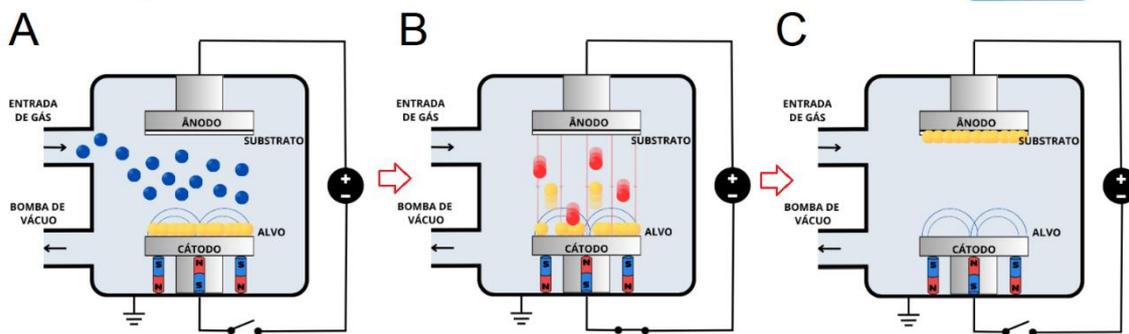


### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Preparação dos catalisadores de Pt/CP por *sputtering*

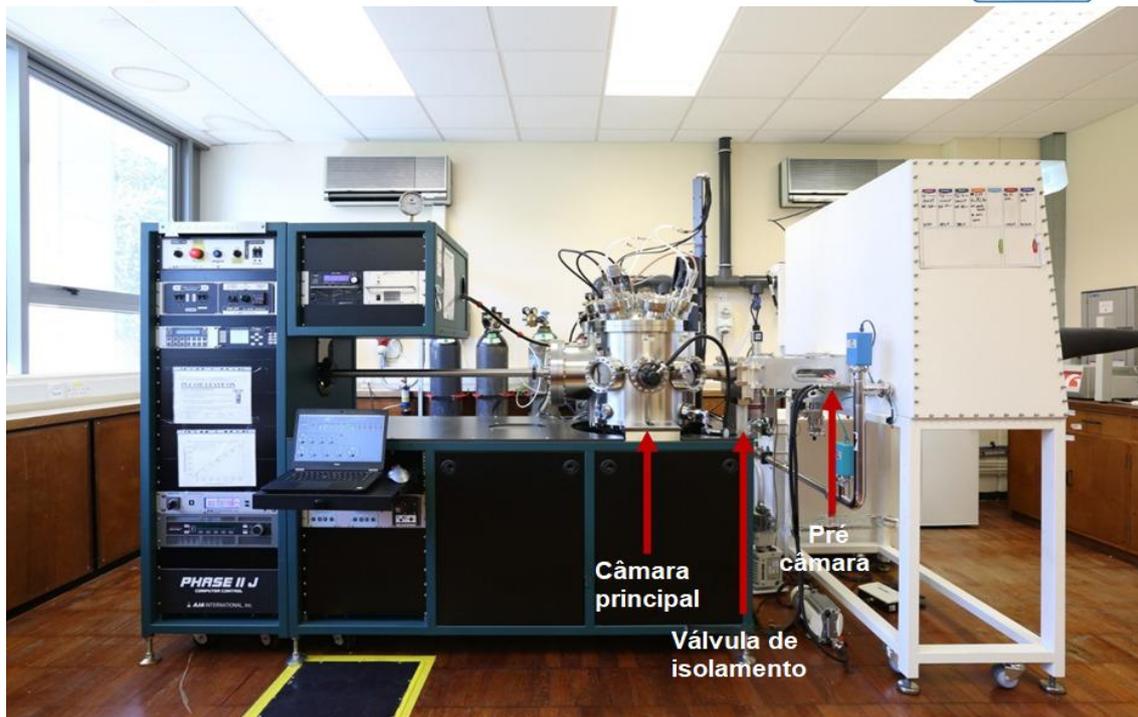
Os catalisadores de Pt/CP foram preparados utilizando a técnica de *sputtering*, como método de deposição de filmes finos sobre um substrato. Nesta técnica, partículas energizadas são aceleradas sobre uma superfície-alvo, a fim de desprender átomos e/ou *clusters* desta superfície para recobrir um material. Em uma câmara de vácuo, o alvo é alocado como cátodo, enquanto no ânodo encontra-se um substrato, que recebe as partículas ejetadas da superfície-alvo. Nesta configuração, um gás inerte, geralmente argônio, é introduzido na câmara para gerar o plasma, que é obtido a partir da aplicação de uma alta tensão entre os eletrodos para ionizar o gás. Sob influência do campo elétrico gerado, íons do gás bombardeiam a superfície-alvo, fazendo com que átomos do alvo no cátodo sejam ejetados com a colisão. Estes átomos ejetados do cátodo vão em direção ao ânodo, onde se forma uma camada fina do material-alvo sobre o substrato [48,49].

Um dos métodos de *sputtering* muito comum é o *Magnetron*, no qual ímãs próximos ao alvo criam um campo magnético que confina os íons em direção à superfície, tornando o bombardeamento mais preciso. Como resultado, a taxa de ejeção de átomos aumenta e a deposição no substrato é mais eficiente. Algumas outras vantagens do *Magnetron sputtering* são a maior velocidade, melhor controle e uniformidade da deposição. Além disso, este método apresenta uma maior versatilidade de materiais, incluindo isolantes, metais, ligas e compósitos [48]. Um diagrama esquemático do funcionamento do *Magnetron sputtering* é apresentado na **Figura 4**.



**Figura 4** – Representação esquemática do funcionamento de um sistema de *Magnetron Sputtering*. Neste processo, (A) um gás inerte é introduzido em uma câmara de vácuo. (B) Sob a influência do campo elétrico gerado, íons do plasma bombardeiam a superfície-alvo, fazendo com que átomos e/ou clusters do material sejam ejetados. (C) Os átomos ejetados do cátodo se deslocam em direção ao ânodo, onde se depositam sobre o substrato, formando uma camada fina do material-alvo.

Neste estudo, os eletrodos foram preparados utilizando a técnica de *Magnetron Sputtering* com diferentes tempos de deposição: 5, 10, 20, 40, 60 e 90 segundos em ambos os lados de um CP Toray TGP 060. As amostras foram preparadas por deposição de uma dispersão de *carbon paper*/isopropanol sobre uma grade de cobre com carbono perfurado, seguida pela deposição de Pt da respectiva amostra. Todas as deposições foram realizadas em um sistema de *Magnetron Sputtering* da AJA (**Figura 5**). O CP, com dimensões de 2x3 cm, foi ativado termicamente por 10 segundos, colocado em um suporte plano para amostras e inserido na pré-câmara do equipamento, onde uma pressão de fundo de  $3 \times 10^{-7}$  Torr foi alcançada em 30 minutos. O suporte foi então transferido para a câmara principal, onde a pressão de fundo foi mantida em  $3 \times 10^{-8}$  Torr. Após o fechamento da válvula de isolamento para separar a câmara principal da pré-câmara, levou-se 5 minutos para estabilizar a pressão de fundo da câmara principal. A deposição de átomos de Pt foi realizada à temperatura ambiente, utilizando argônio e um alvo de Pt de alta pureza (99,95%), sendo a Pt depositada em ambos os lados do CP.



**Figura 5** – Sistema de *Magnetron Sputtering* acoplado a uma *glovebox* da School of Chemistry da University of Nottingham (Reino Unido). Para a deposição de metal, as amostras foram carregadas e descarregadas através da pré-câmara para a câmara principal.

Os parâmetros foram previamente calibrados pela deposição de Pt em diferentes tempos sobre um papel de filtro com 0,6 cm de diâmetro. A digestão do papel de filtro foi assistida por micro-ondas com 2 mL de água régia a 150°C por 1 hora, seguida de diluição para 10 mL com uma solução de HCl a 5%. A solução de Pt foi analisada por espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), utilizando um espectrômetro Perkin-Elmer Optima 2000 [50]. Foi obtida uma taxa de deposição de Pt de 0,059  $\mu\text{g}$  de Pt por segundo por  $\text{cm}^2$ . Para deposição de Pt em todas as amostras, a rotação de substrato foi de 120 rpm, com pressão de 10 mTorr, potência de 15 W e distância de trabalho de 90 mm. A carga total e o tempo para cada amostra estão apresentados na **Tabela 2**.



**Tabela 2.** Parâmetros de deposição das amostras Pt-CP 5s, Pt-CP 10s, Pt-CP 20s, Pt-CP 40s, Pt-CP 60s e Pt-CP 90s

Amostra	Deposição de Pt	
	Tempo (s)	Carga de Pt ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
Pt-CP-5	5	0,177
Pt-CP-10	10	0,354
Pt-CP-20	20	0,708
Pt-CP-40	40	1,416
Pt-CP-60	60	2,124
Pt-CP-90	90	3,186

### 3.2. Preparação dos catalisadores de Pt/C/CP

O eletrodo de Pt/C/CP foi construído usando uma tinta de Pt/C (60%, E-TEK), dispersa em 900  $\mu\text{L}$  de água deionizada, 900  $\mu\text{L}$  de metanol e 200  $\mu\text{L}$  de Nafion® 5%, que é impregnada no CP em banho ultrassônico. Para fins de comparação, a massa de Pt no eletrodo de Pt/C/CP construído com Pt/C comercial foi determinada a partir de uma termogravimetria em um analisador térmico Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Sob atmosfera de ar sintético oxidante com fluxo fixo de 50  $\text{mL min}^{-1}$ , a amostra foi aquecida sob uma taxa de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até atingir temperatura final de 1000  $^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3. Caracterização dos catalisadores de Pt/C

As amostras construídas por *sputtering* foram analisadas por um microscópio TEM JEM-2100F (JEOL, Japão) da School of Chemistry da University of Nottingham, operado a 200 kV, equipado com um corretor de aberração esférica (Cs) para STEM (CEOS, Alemanha). O ângulo de convergência do feixe foi de 19 mrad e a faixa de ângulo de coleta do detector de campo escuro anular (ADF) foi de 31 a 82 mrad. Imagens STEM com correção de aberração (AC-STEM) foram capturadas com uma área de varredura de 1024  $\times$  1024 pixels. O detector de campo claro (BF) também foi usado em paralelo.



### **3.4. Caracterização da mecânica microfluídica da célula a combustível de papel**

Realizaram-se cálculos fundamentais para caracterizar o comportamento microfluídico da célula a combustível de papel. O número de Reynolds foi determinado para avaliar o regime de fluxo nos canais da célula, resultando em um valor de  $Re = 0,02$ , o que indica um fluxo laminar. O tempo de residência ( $t_r$ ) calculado foi de 2000 segundos, enquanto o tempo de difusão ( $t_d$ ) foi de  $1,6 \times 10^{-5}$  segundos. Esses resultados garantem que os reagentes atinjam o lado oposto do eletrodo, permitindo que a reação ocorra eficientemente na superfície. Além disso, foram calculadas a resistência ôhmica da célula e a vazão no papel, com valores obtidos de  $R = 23,2 \Omega$  e  $Q = 99,9 \mu\text{L s}^{-1}$ .

### **3.5. Medidas de meia-célula**

Para investigação da reação de eletro-oxidação do etilenoglicol em meia-célula, utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Tiras de CP com medidas de  $10 \times 5$  mm modificadas com Pt foram usadas como eletrodo de trabalho, enquanto um eletrodo de platina e um eletrodo de Ag/AgCl foram usados como contra-eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. Um clipe de cobre do tipo jacaré sem dentes foi usado para segurar o CP e fazer o contato elétrico. Sob essa configuração, o experimento foi realizado imergindo-se cerca de 6 mm do eletrodo de trabalho em uma solução de KOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (Sigma Aldrich 85%) e etilenoglicol  $2 \text{ mol L}^{-1}$  (Sigma Aldrich 99%), e a janela de potenciais da voltametria cíclica foi de  $-1,0$  a  $0,5 \text{ V}$ , a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  de velocidade de varredura, em atmosfera inerte de nitrogênio. As medidas foram realizadas em um potenciostato Interface5000 da Gamry Instruments®. Todo o procedimento citado foi repetido para todos os CP com diferentes tempos de deposição de Pt.

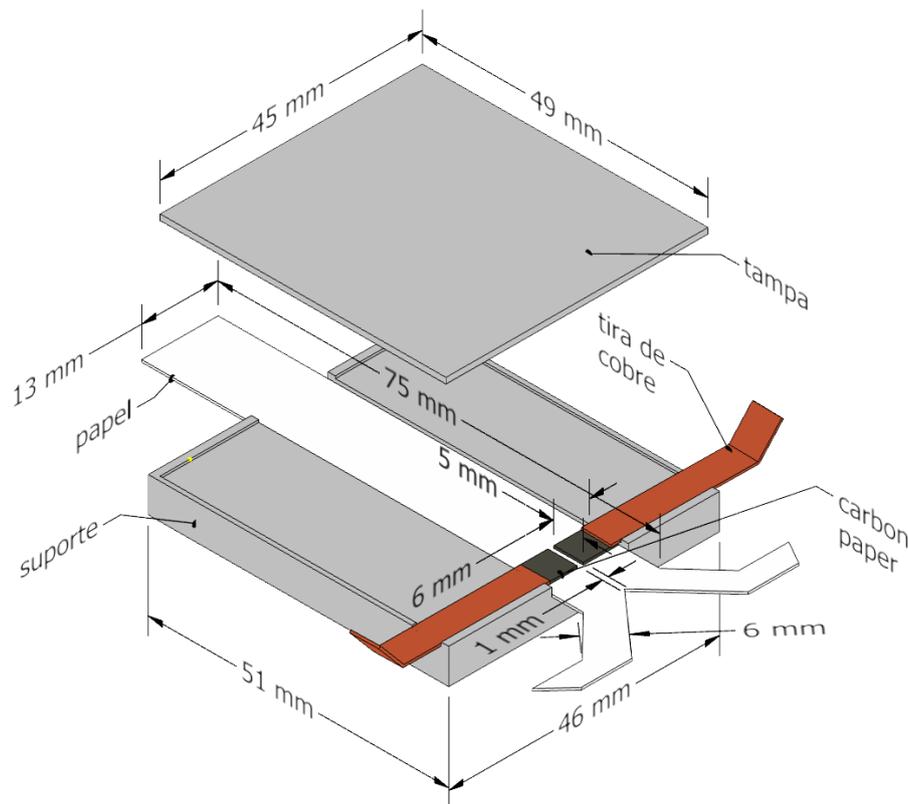
### **3.6. Célula a combustível microfluídica de papel**

Um protótipo da P $\mu$ FC foi montado, para realização das curvas de polarização. A célula consiste em uma peça de filamento de poliácido láctico (PLA), fabricada em uma impressora 3D SethiS3®. O protótipo possui um espaço centralizado para o encaixe do



papel e, nas laterais, uma abertura reservada para o encaixe de tiras de cobre que funcionam como contatos elétricos.

A célula é montada com um papel poroso em formato de Y, posicionado sobre o encaixe da célula. O papel utilizado é do tipo filtro de celulose Qualy<sup>®</sup>. Sobre a seção reta do papel, são colocados os eletrodos, que consistem em dois pedaços de CP recortados (5x6 mm), e posicionados lado a lado, com uma distância de 1 mm entre eles. De um lado, o CP é recoberto com platina, configurando este lado como o ânodo. De forma complementar, o outro lado contém CP puro, livre de metais, que, por sua vez, representa o cátodo. Em cada lateral, uma tira de cobre é encaixada, de modo que cada ponta das tiras toque um eletrodo. Por fim, a célula é fechada com uma tampa, e uma presilha de papel é utilizada para fixar a tampa e acomodar os componentes da célula. As partes da célula e suas dimensões podem ser observadas na **Figura 6**.



**Figura 6** – Desenho esquemático do protótipo da célula a combustível microfluídica de papel.



A célula foi conectada a um potenciostato Gamry Instruments<sup>®</sup>, seguindo a configuração dos eletrodos conforme o manual. Assim, o eletrodo de trabalho (WE) foi conectado ao cátodo, enquanto os eletrodos de referência (RE) e contra-eletrodo (CE) foram conectados ao ânodo em curto-circuito. Nessa configuração, utilizando o formato em Y do papel, cada extremidade foi mergulhada em duas soluções diferentes, sendo uma de oxidante e outra de combustível. O oxidante utilizado foi uma solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (Perfyl Tech 99%) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (Sigma Aldrich 95-98%), com pH 0, enquanto o combustível era uma solução de  $\text{KOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  (Sigma Aldrich 85%) e etilenoglicol  $2 \text{ mol L}^{-1}$  (Sigma Aldrich 99%), pH 14, de acordo com nosso trabalho prévio [38].

A célula foi mantida em repouso até atingir um potencial de circuito aberto estável, momento em que uma varredura de potencial foi aplicada. As medidas foram realizadas em triplicata, com um incremento de  $0,001 \text{ V}$  e uma velocidade de varredura de  $0,01 \text{ V s}^{-1}$ . A partir dos voltamogramas, os dados foram processados para obter as curvas de polarização e de densidade de potência. As curvas de densidade de potência foram construídas normalizando-se a corrente pela área da seção transversal do eletrodo, que era de  $0,011 \text{ cm}^2$ , para calcular a densidade de corrente. Em seguida, a densidade de potência foi obtida multiplicando-se a tensão pela densidade de corrente. Adicionalmente, os dados foram tratados para a obtenção das curvas de densidade de corrente mássica e densidade de potência mássica. Dessa maneira, determinou-se a quantidade de massa prevista em cada eletrodo por meio da taxa de deposição de Pt de  $(0,059 \mu\text{g s}^{-1} \text{ cm}^2)$ , o qual é multiplicado pelo tempo de deposição e pelo dobro da área geométrica,  $0,6 \text{ cm}^2$ , considerando os dois lados do eletrodo. Esse valor é usado para normalizar a corrente e a potência para obter as densidades.

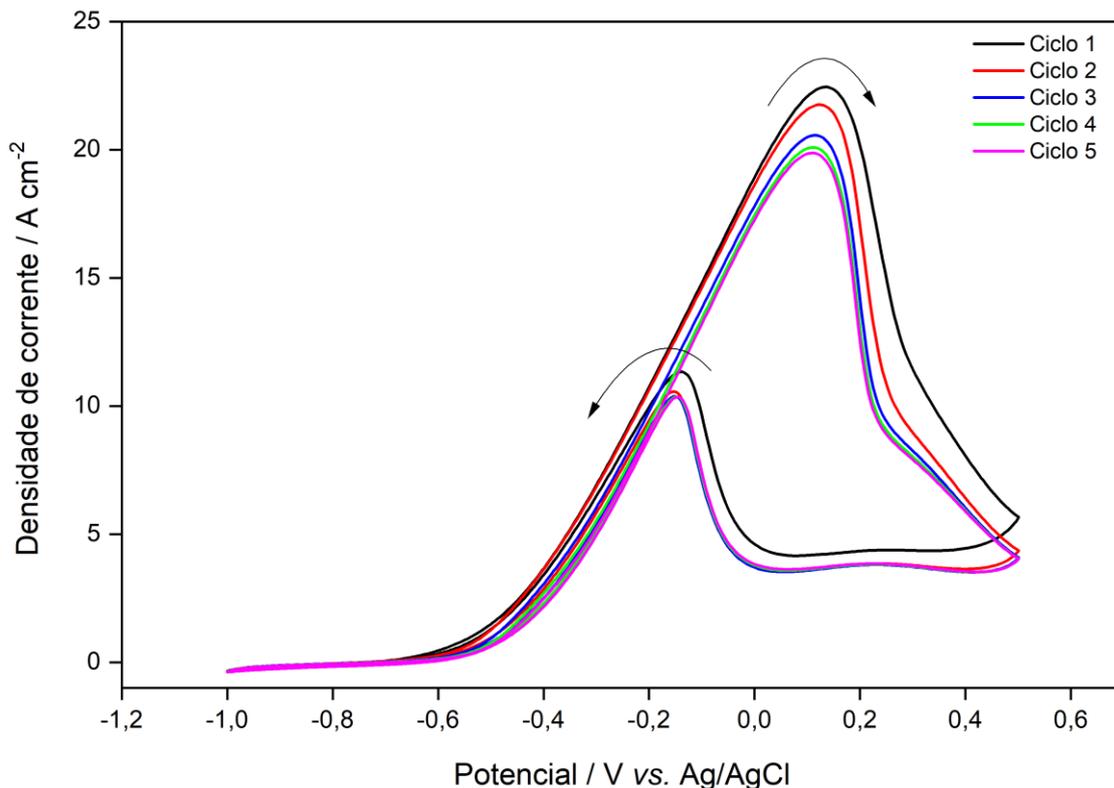
## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1. Ânodos construídos a partir de platina comercial**

#### *4.1.1 Investigação de meia-célula*



A **Figura 7** apresenta voltamogramas cíclicos de etilenoglicol  $2 \text{ mol L}^{-1}$  sobre Pt/C/CP em meio alcalino, com KOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . A partir do voltamograma, é possível observar um largo pico anódico no sentido positivo de potenciais, seguido de uma inativação devido à formação de óxido na superfície, que é reativada na varredura negativa, quando esses óxidos são reduzidos. A eletro-oxidação se inicia próximo de  $-0,55 \text{ V}$  ( $E_{\text{onset}}$ ) e apresenta uma densidade de corrente máxima de  $22,7 \text{ A cm}^{-2}$ .

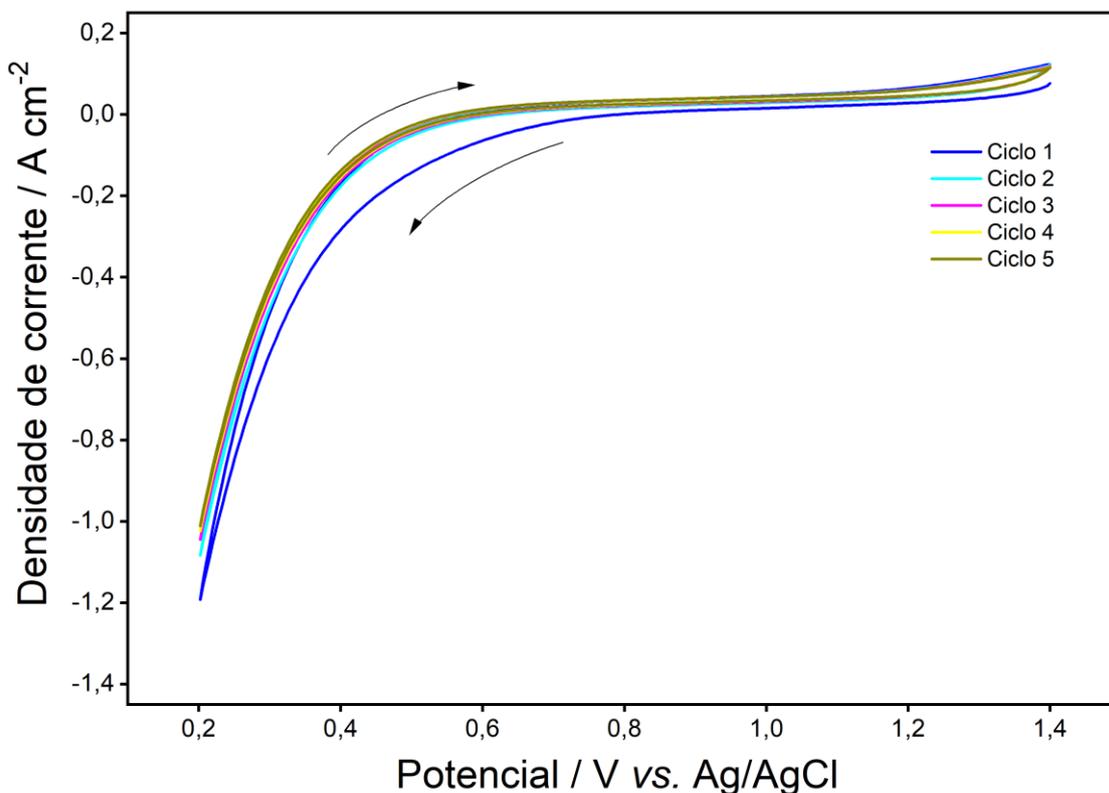


**Figura 7** – Voltamogramas cíclicos sucessivos de Pt/C/CP na presença de etilenoglicol  $2 \text{ mol L}^{-1}$  em KOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas realizadas a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ . Solução saturada com  $\text{N}_2$ .

A reação catódica também foi investigada em experimentos de meia-célula e os resultados são apresentados na **Figura 8**. Os voltamogramas cíclicos foram realizados em CP livre de metal, na presença de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . O potencial de início da reação acontece aproximadamente em  $0,49 \text{ V}$ . Considerando que o  $E_{\text{onset}}$  para a reação anódica é  $-0,55 \text{ V}$  (**Figura 7**), espera-se que a Tensão de Circuito Aberto (OCV) esteja idealmente em torno de  $1,0 \text{ V}$ . Ou seja, a combinação da eletro-oxidação de etilenoglicol (um derivado da biomassa) em meio alcalino com a redução de



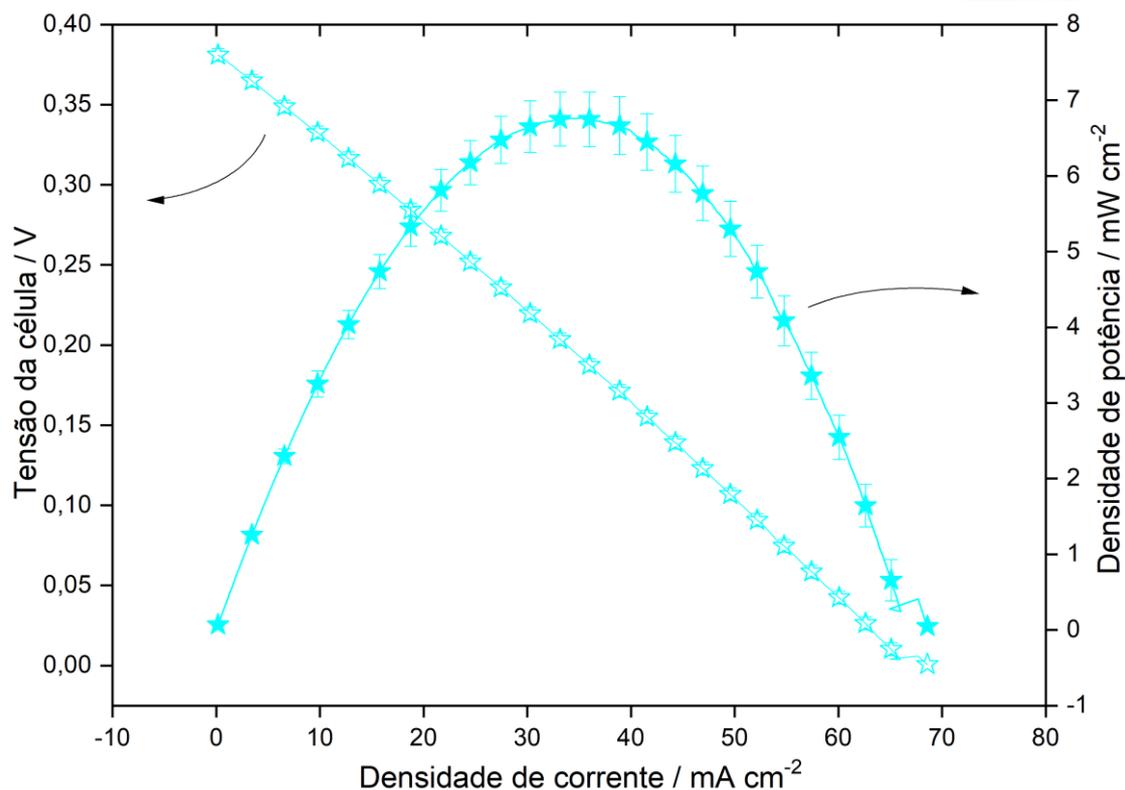
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  em meio ácido fornece energia livre de Gibbs negativa para a reação global, o que viabiliza o uso dessa configuração para produzir energia.



**Figura 8** – Voltamogramas com cinco ciclos sucessivos em CP em  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ .

#### 4.1.2 Testes com a célula a combustível microfluídica de papel equipada com ânodo de Pt/C/CP

O desempenho da P $\mu$ FC de meio misto alimentada por  $2 \text{ mol L}^{-1}$  de etilenoglicol é racionalizado em termos de curva de polarização (tensão da célula vs. densidade de corrente) e curva de densidade de potência (densidade de potência vs. densidade de corrente), conforme mostrado na **Figura 9**.



**Figura 9** – Curvas de polarização e de densidade de potência para a célula a combustível microfluídica baseada em papel alimentada por 2 mol L<sup>-1</sup> de etilenoglicol em 1 mol L<sup>-1</sup> de KOH como combustível e por 0,5 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como oxidante.

Há uma proeminente polarização por ativação em baixas densidades de corrente, que é devida à limitada atividade catalítica da Pt para eletro-oxidação de etilenoglicol, podendo levar a intermediários como o CO, que envenenam a superfície do ânodo [38]. As curvas são controladas principalmente pela polarização ôhmica, indicada pela queda linear na voltagem da célula na maior parte da faixa de densidade de corrente. Finalmente, a densidade de corrente máxima obtida perto do curto-circuito é diferente de um perfil de uma corrente limitante encontrada na polarização por *starving*, quando o oxidante é consumido mais rapidamente do que a taxa de elétrons vindos do lado do ânodo. Isso sugere que o catolito com oxidante líquido está alimentando a célula de modo a suprir os elétrons vindos do ânodo.

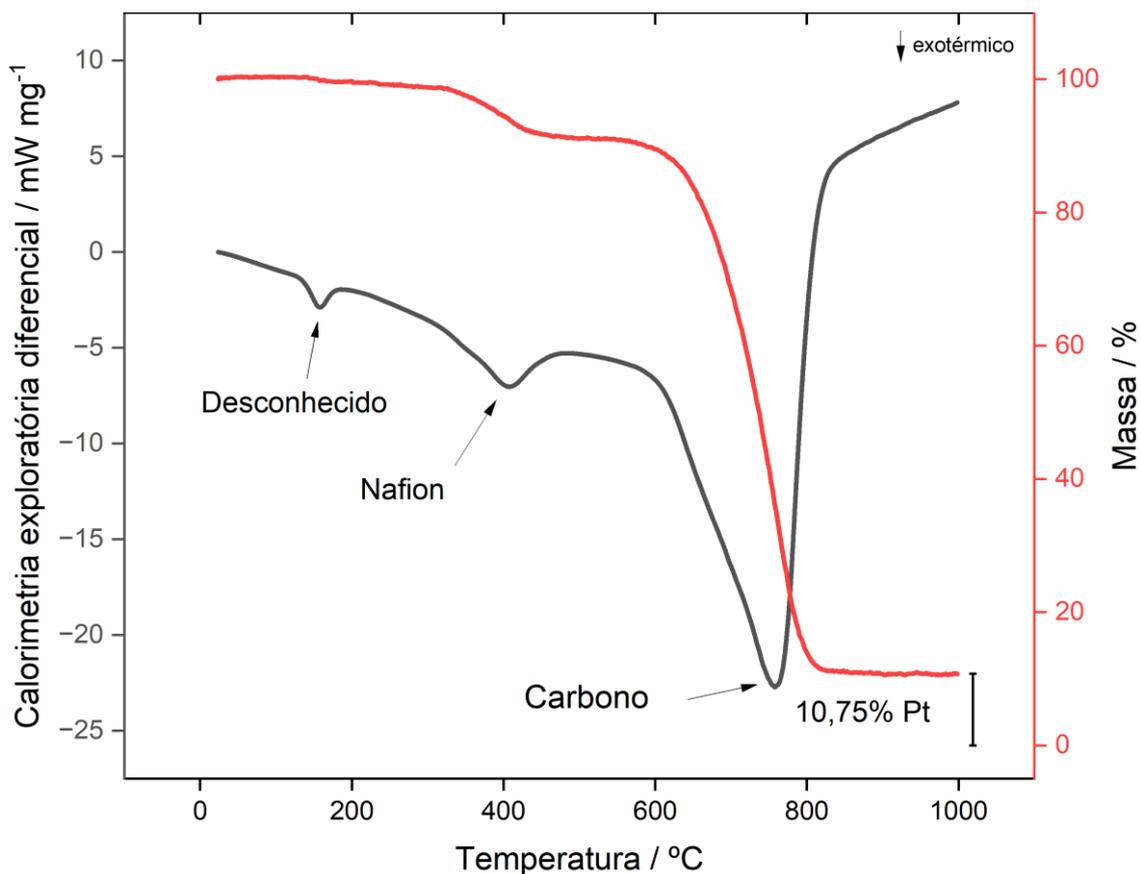
A PμFC apresenta densidade de potência máxima de 6,76 mW cm<sup>-2</sup>, sendo a maior densidade de potência relatada para uma célula a combustível microfluídica de papel



alimentada por álcool [38]. De posse desta configuração, iniciamos a estratégia para reduzir a quantidade de Pt no ânodo, mantendo o cátodo de CP livre de metais.

#### 4.1.3 Determinação da massa de Pt/C/CP

A **Figura 10** apresenta a curva de perda de massa vs. temperatura para o material de Pt/C/CP. Em torno de 400 °C, há perda de massa referente ao Nafion® presente na tinta. Não há perda de massa referente a carbono até aproximadamente 600 °C. Acima de 600 °C, o peso da amostra diminui gradualmente até que ocorra uma perda de massa precipitada acima de 650 °C referente à decomposição do carbono presente na amostra [55]. A massa residual calculada foi de 10,75% de Pt na amostra de 2,774 g, indicando uma massa 298,21 µg de Pt/C comercial presente no eletrodo Pt/C/CP.



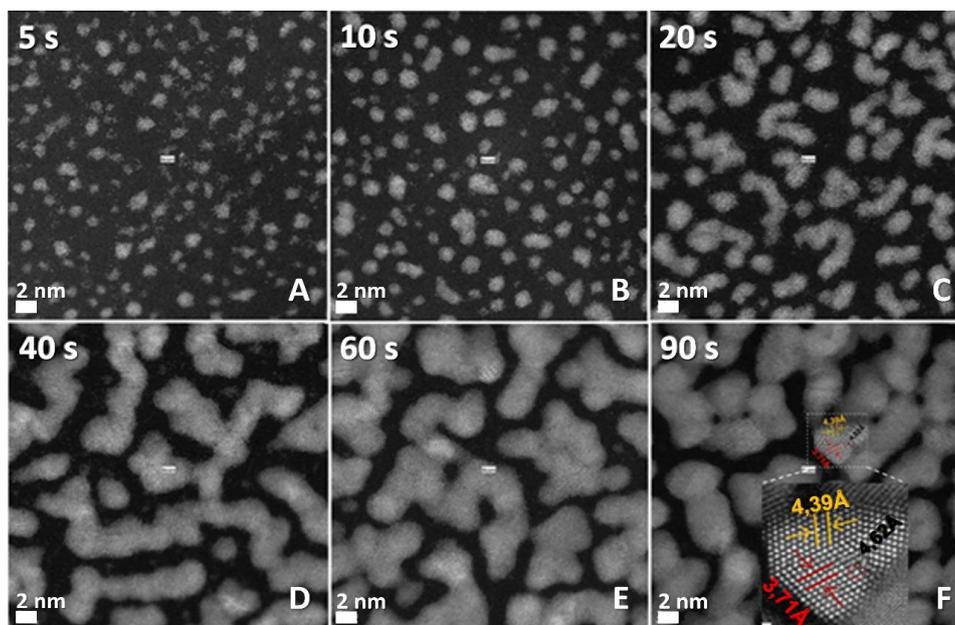
**Figura 10** – Curva termogravimétrica de Pt/C/CP.



## 4.2. Ânodos construídos por *sputtering*

### 4.2.1 *Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET*

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão apresentadas na **Figura 11** revelam a ocupação da superfície do CP pela Pt depositada via *sputtering* em diferentes tempos, indicados por Pt/CP-5, Pt/CP-10, Pt/CP-20, Pt/CP-40, Pt/CP-60 e Pt/CP-90. As imagens mostram aumento do tamanho das partículas em função do aumento do tempo de deposição. O tempo de 5 s de *sputtering* resulta na formação de *nanoclusters* de átomos de Pt de ~1-2 nm sobre o CP, em estruturas bem-organizadas. Há um aumento do tamanho desses nanoclusters para 2-5 nm com tempo de 10 s de deposição. A partir de 20 s de deposição, esses nanoclusters se juntam na forma de nanopartículas conectadas, que crescem de 40 até 90 s. Neste contexto, é evidente que maiores tempos de deposição aumentam a quantidade de Pt sobre o CP, como previsto pela medida de ICP, mas também conduz a aglomeração. Adicionalmente, é possível identificar um arranjo atômico organizado, como mostram as linhas paralelas formadas por átomos de Pt (*fringes*). Essas estruturas estão espaçadas em 4,39 e 3,71 angstroms de distância interatômica, características de estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) [51].

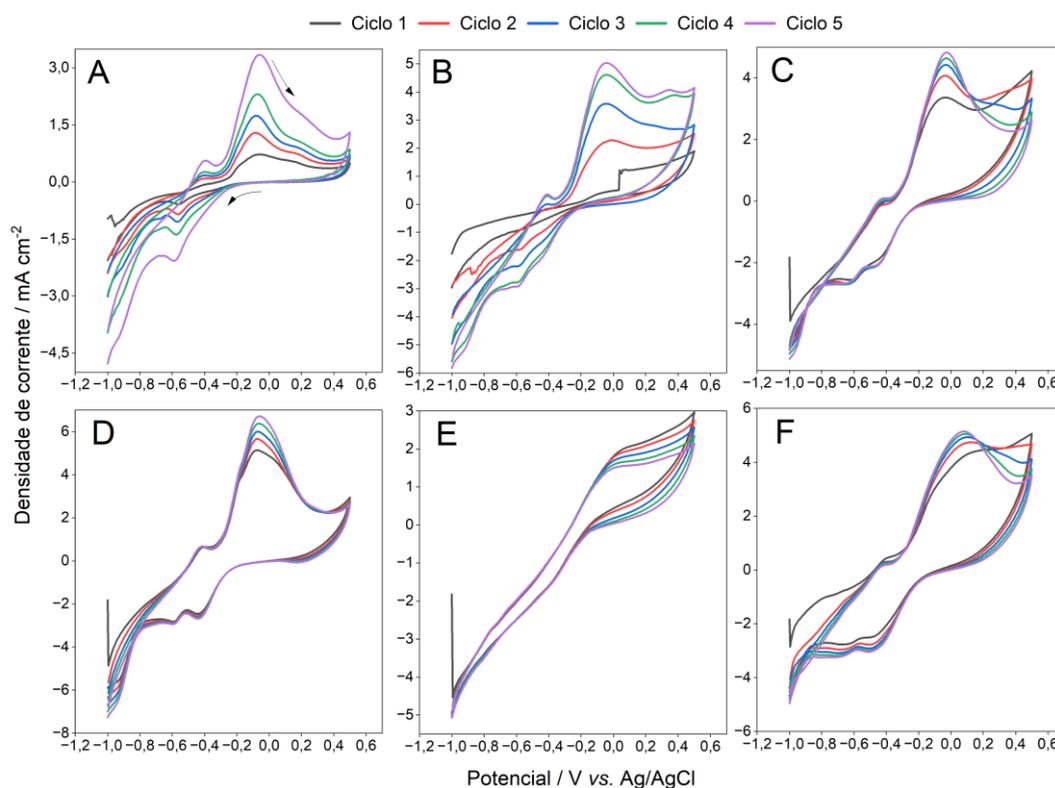


**Figura 11** – Imagens de MET representativas das nanopartículas de Pt depositadas por (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 40, (e) 60 e (f) 90 segundos sobre os suportes de CP.



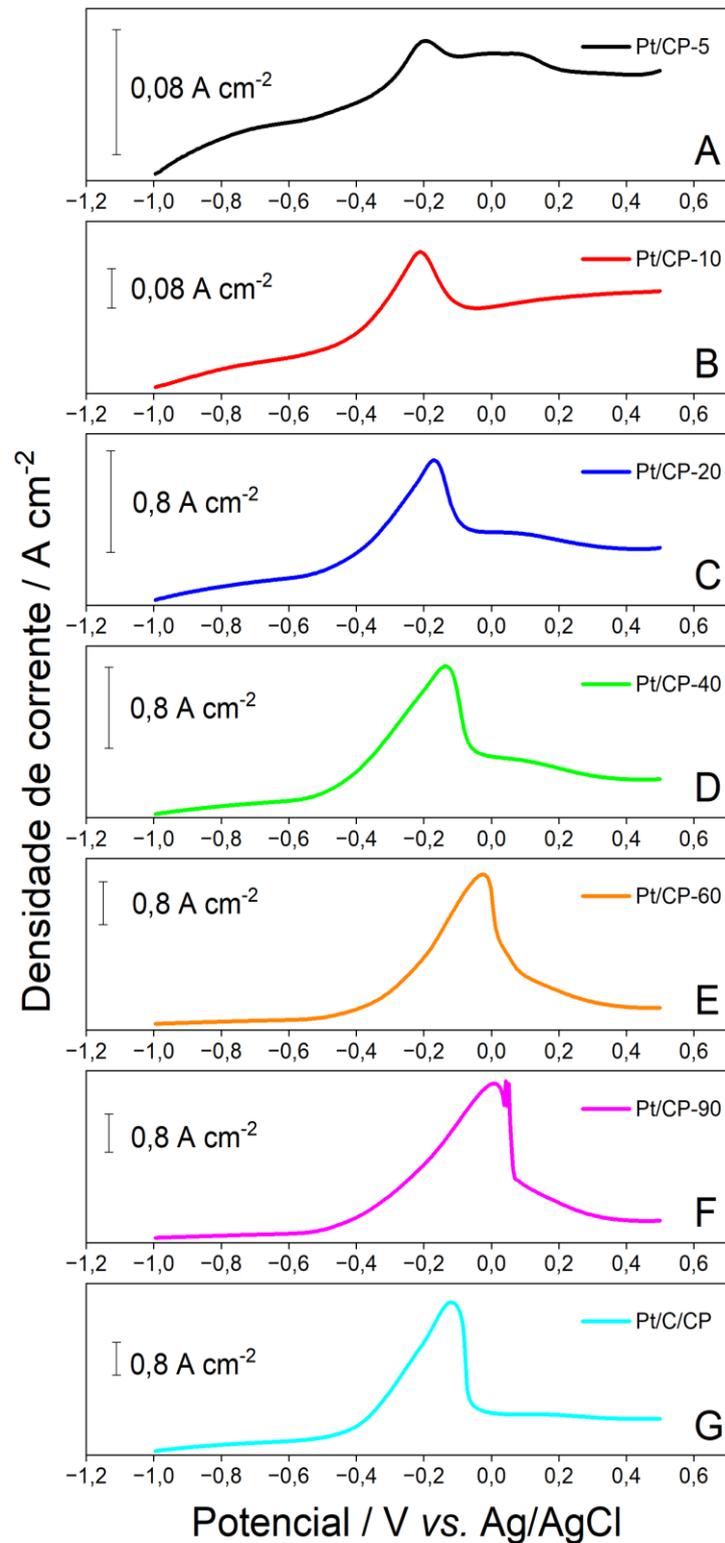
#### 4.2.2 Investigação em meia-célula de eletrodos construídos por sputtering

As medidas de meia-célula foram realizadas para avaliar a reação de eletro-oxidação de etilenoglicol ( $2 \text{ mol L}^{-1}$ ) na superfície dos eletrodos preparados com tempos diferentes de deposição de Pt. A **Figura 12** apresenta cinco voltamogramas cíclicos consecutivos, registrados somente em eletrólito suporte, na ausência de combustível.



**Figura 12** - Voltamogramas cíclicos em eletrodos de (A) Pt/CP-5, (B) Pt/CP-10, (C) Pt/CP-20, (D) Pt/CP-40, (E) Pt/CP-60 e (F) Pt/CP-90 na presença de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  KOH.

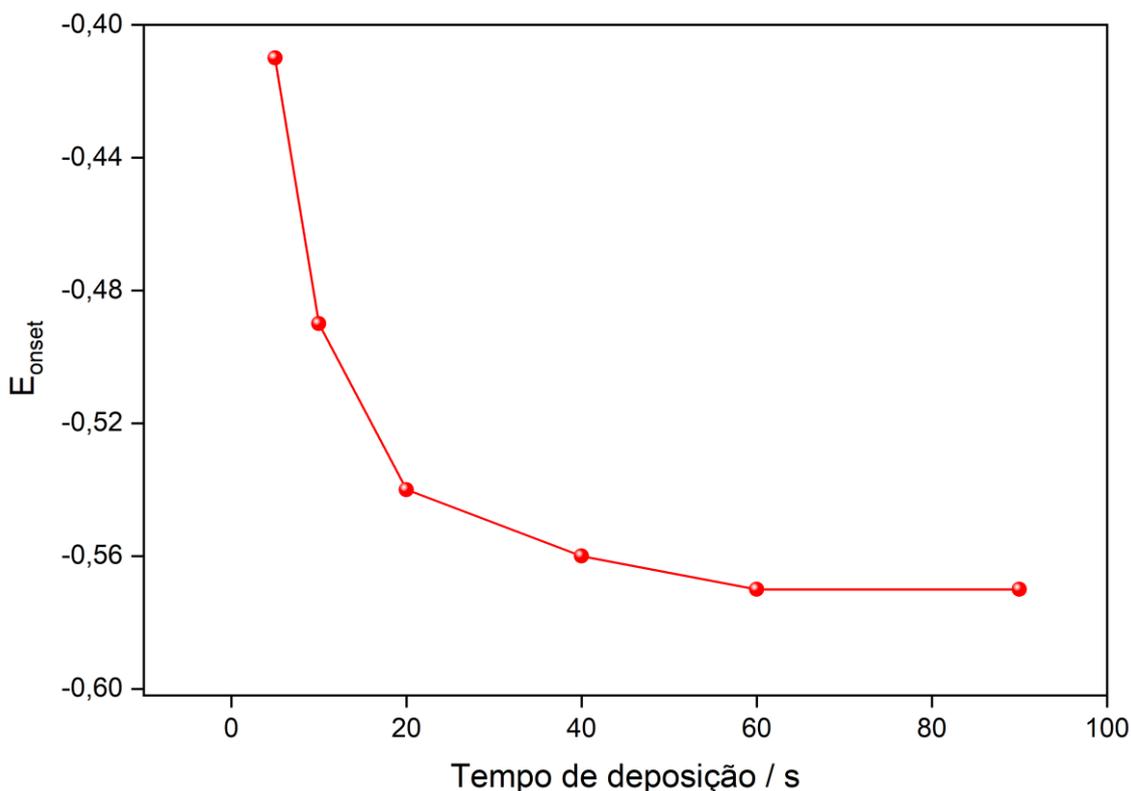
Os voltamogramas mostram perfis típicos de água oxidada em platina e revela a eficiência da Pt por *sputtering*, com densidades de corrente máxima abrangendo intervalos de 3 a  $6 \text{ mA cm}^{-2}$ . A **Figura 13** mostra os voltamogramas da eletro-oxidação do etilenoglicol na varredura positiva.



**Figura 13** – Voltamogramas cíclicos em eletrodos de (A) Pt/CP-5, (B) Pt/CP-10, (C) Pt/CP-20, (D) Pt/CP-40, (E) Pt/CP-60, (F) Pt/CP-90 e (G) Pt/C/CP na presença de 2 mol L<sup>-1</sup> de etilenoglicol em 1 mol L<sup>-1</sup> KOH.



Observa-se que quanto maior o tempo de deposição, ou seja, maior quantidade de Pt na superfície, maior é a corrente máxima encontrada. Adicionalmente, o potencial de início da reação diminui conforme aumenta o tempo de deposição. Esse comportamento é mais claramente perceptível na **Figura 14**, na qual os valores de  $E_{\text{onset}}$  são mostrados em função do tempo de deposição.



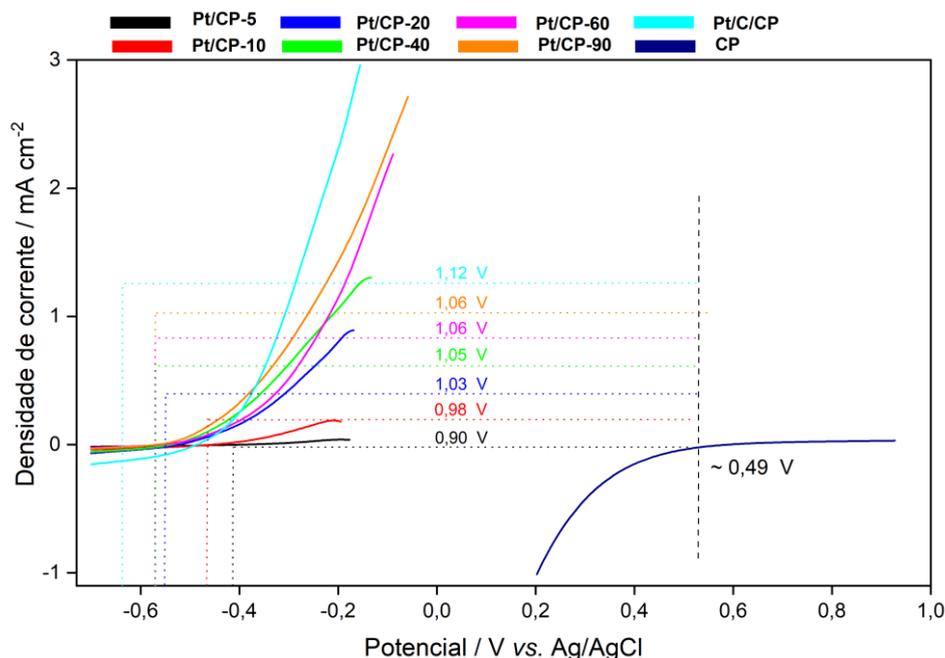
**Figura 14** – Potencial de início ( $E_{\text{onset}}$ ) em função do tempo de deposição de platina no eletrodo por *sputtering*.

Para o eletrodo de 5 segundos, o  $E_{\text{onset}}$  é de -0,41 V, e diminui para -0,49 V no eletrodo de 10 segundos. A diminuição segue no eletrodo de 20 segundos, com  $E_{\text{onset}}$  igual à -0,54 V, e no eletrodo de 40 segundos, com valor de -0,56 V. Por fim, os eletrodos de 60 e 90 segundos apresentam um potencial de início igual à -0,57 V. Em teoria, um tempo maior de deposição significa uma quantidade maior de platina na superfície do eletrodo. Essa suposição é confirmada com a queda do  $E_{\text{onset}}$ , onde a diminuição do potencial sugere que existem mais sítios ativos disponíveis para reação. Esta diminuição ainda sugere redução da barreira energética para o início da reação, que é função da resistência à

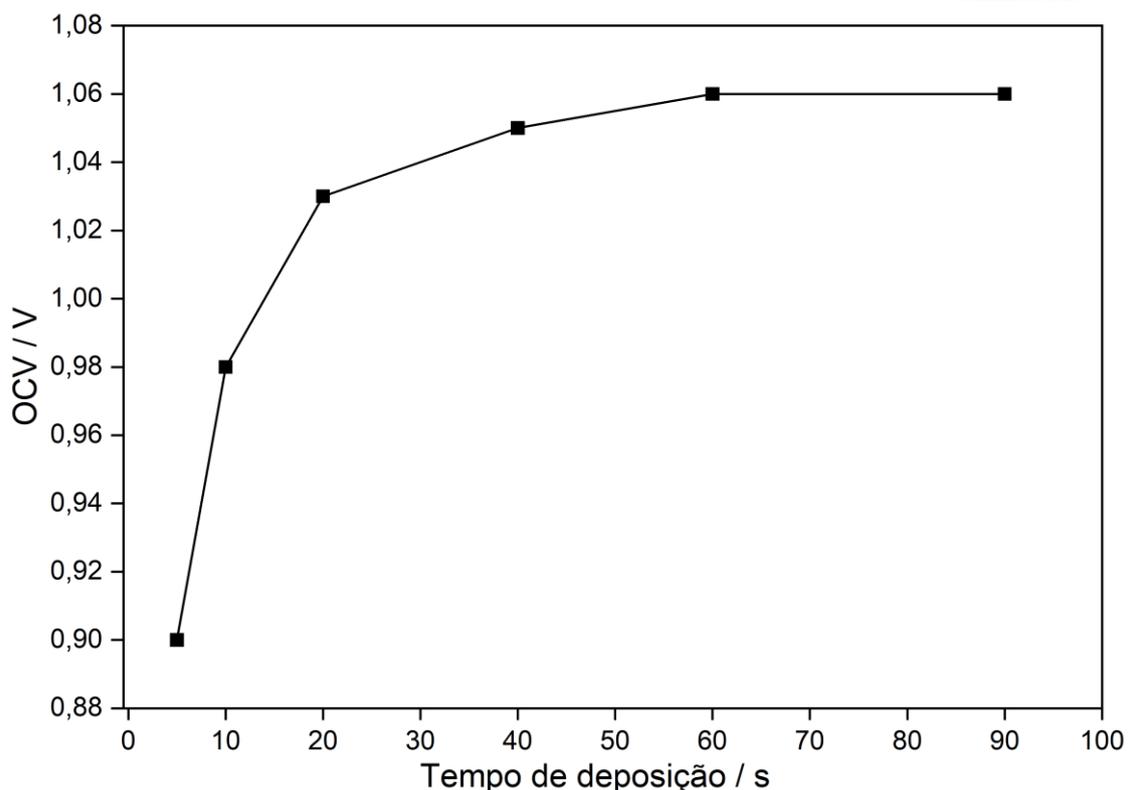


transferência de elétrons. A curva da **Figura 14** sugere que deposições em tempos maiores podem não apresentar redução do  $E_{\text{onset}}$ , sendo 90 s o limite.

A **Figura 15** mostra a comparação dos potenciais de início da eletro-oxidação de etilenoglicol em todos os eletrodos estudados (com platina comercial e depositada por *sputtering*) com o potencial de início da redução do persulfato de sódio em ácido sulfúrico. Os valores obtidos a partir do cálculo teórico dos OCVs, baseado nos potenciais de início de redução e oxidação obtidos em meia-célula para cada eletrodo são mostrados na **Figura 15** e interpretados na **Figura 16**. Este cálculo teoriza o funcionamento ideal da célula, desconsiderando resistências ôhmicas associadas às conexões de cabo do sistema, bem como de possíveis reações concorrentes. Nota-se a tendência de aumento do OCV ( $OCV = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ânodo}}$ ) conforme aumenta o tempo de deposição de platina no eletrodo. Essa tendência fica explícita na **Figura 16**, com aparente limite com ânodo de Pt/CP-90 s. A quantidade de Pt no ânodo tem um papel importante no OCV, de modo que o ânodo passa a facilitar a reação anódica. No entanto, quantidades superiores àquela equivalente à 60 s parecem não ter mais impacto.

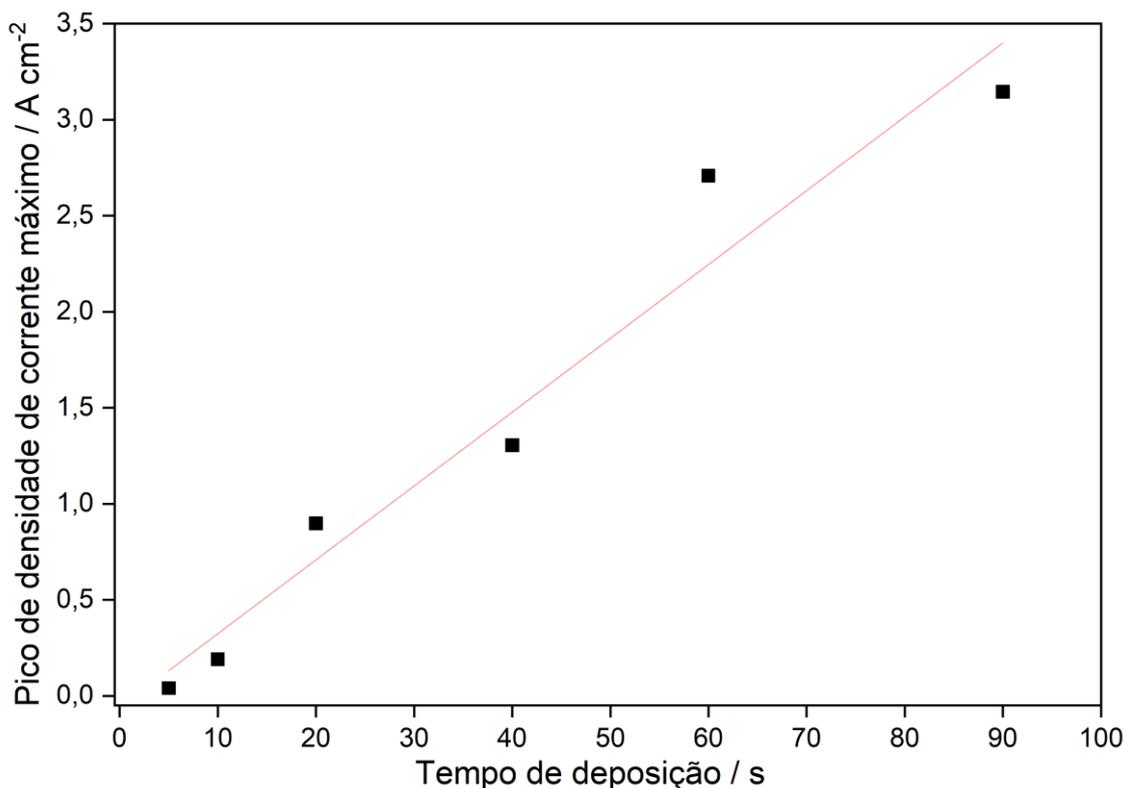


**Figura 15** – Potenciais de início da eletro-oxidação do etilenoglicol  $2 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$  para Pt/CP-5, Pt/CP-10, Pt/CP-20, Pt/CP-40, Pt/CP-60 e Pt/CP-90 e redução de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  em  $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ .



**Figura 16** – Tensão de circuito aberto (OCV) em função do tempo de deposição de platina no eletrodo por *sputtering*.

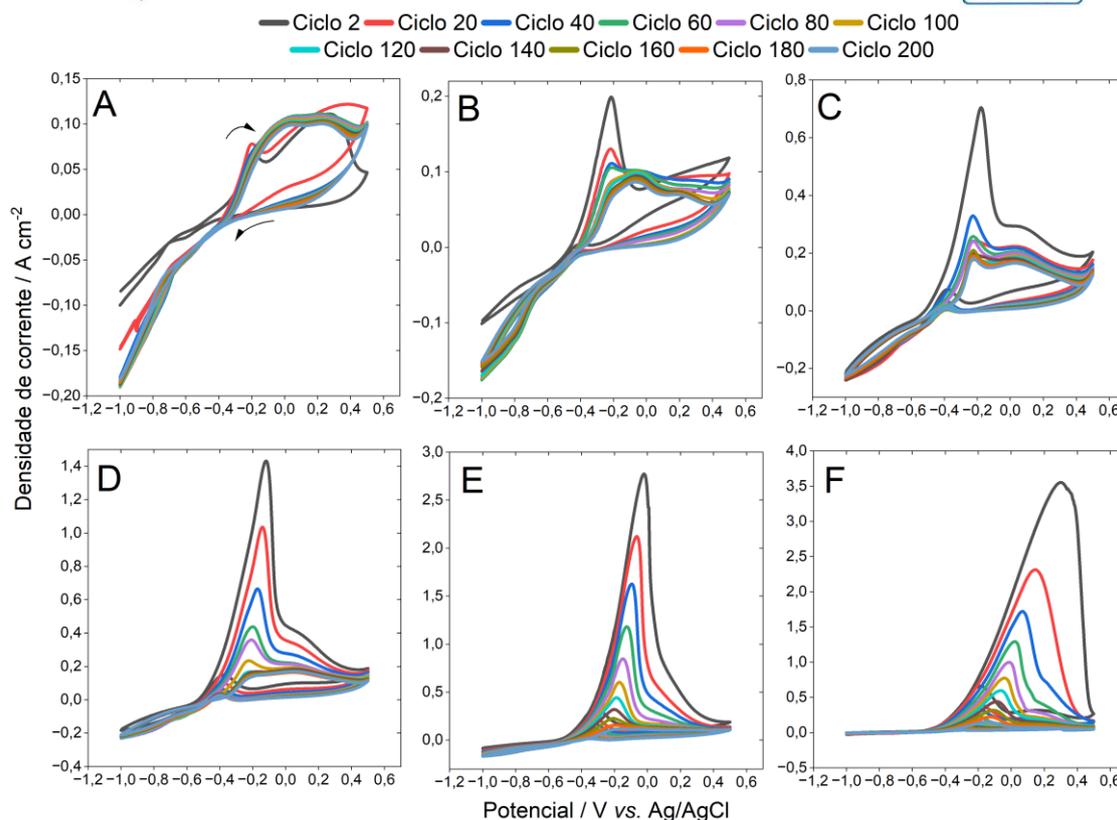
Adicionalmente à redução do  $E_{\text{onset}}$ , a adição de maiores quantidades de Pt sobre o CP aumenta o número de sítios ativos com conseqüente aumento da densidade de corrente de pico, como mostra a **Figura 17**. Para o eletrodo Pt/CP-5, a densidade de corrente máxima foi de  $0,04 \text{ A cm}^{-2}$ , ao passo que o eletrodo Pt/CP-10 alcançou  $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ . Aumentando o tempo de deposição, para Pt/CP-20, a densidade de corrente aumenta para  $0,9 \text{ A cm}^{-2}$  e segue para  $1,30 \text{ A cm}^{-2}$  no eletrodo Pt/CP-40. A densidade de corrente continua aumentando para o eletrodo Pt/CP-60, atingindo  $2,7 \text{ A cm}^{-2}$  e atinge seu máximo no Pt/CP-90, alcançando  $3,14 \text{ A cm}^{-2}$ . Diferente do observado na análise do potencial de início da reação, o aumento do tempo de deposição promove aumento de corrente e a tendência parece ser de posteriores aumentos de corrente para catalisadores contendo mais Pt. Em outras palavras, a curva da **Figura 17** não mostra nenhum limite aparente para o aumento de densidade de corrente.



**Figura 17** – Densidade de corrente de pico anódicos em função do tempo de deposição de Pt sobre CP por *sputtering*.

#### 4.2.3 Testes de estabilidade dos eletrodos Pt/CP

A estabilidade dos eletrodos de Pt/CP construídos por *sputtering* foi estudada por 200 sucessivos ciclos voltamétricos, com objetivo de forçar ciclos de ativação-desativação e reativação da superfície frente à eletro-oxidação de etilenoglicol. Esses testes foram realizados com a mesma configuração da meia-célula, utilizando 2 mol L<sup>-1</sup> etilenoglicol em 1 mol L<sup>-1</sup> KOH. A **Figura 18** apresenta os voltamogramas do teste de estabilidade com todos os eletrodos. Para melhor visualização, o gráfico apresenta apenas o segundo ciclo e os ciclos múltiplos de 20, indo do vigésimo até o ducentésimo ciclo.



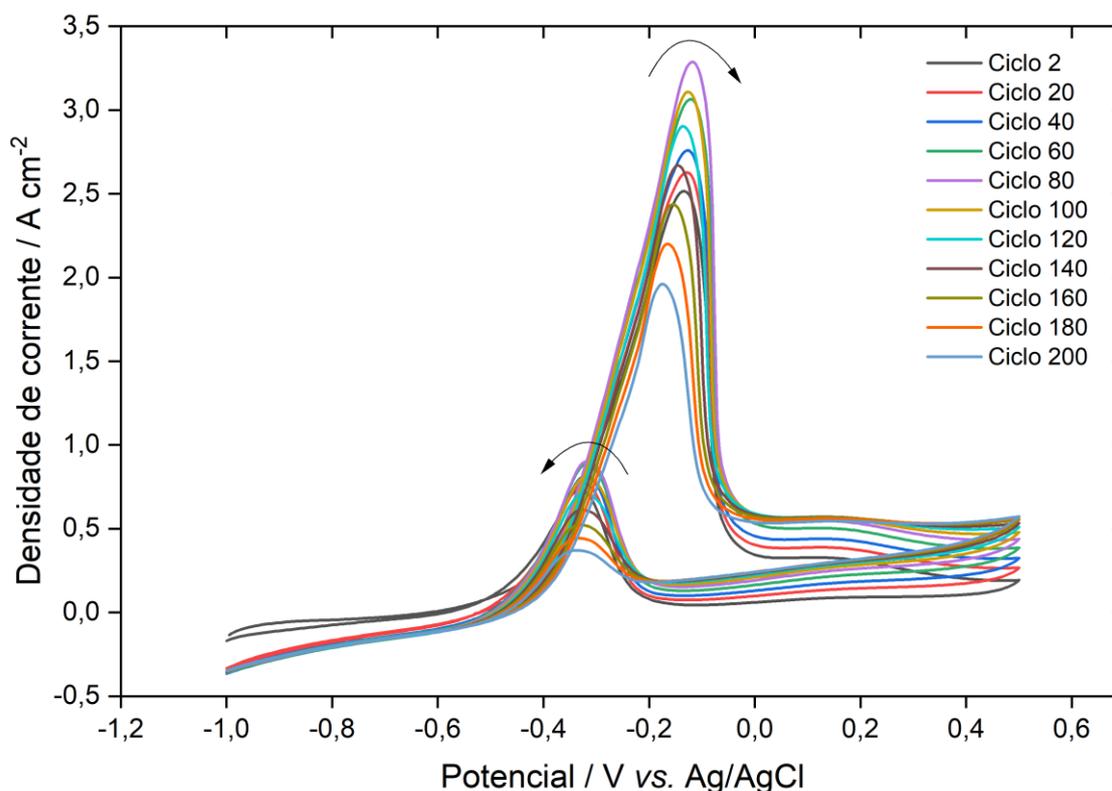
**Figura 18** – Voltamogramas cíclicos de (A) Pt/CP-5, (B) Pt/CP-10, (C) Pt/CP-20, (D) Pt/CP-40, (E) Pt/CP-60 e (F) Pt/CP-90 em 2 mol L<sup>-1</sup> etilenoglicol em 1 mol L<sup>-1</sup> KOH.

A característica mais clara é o perfil de eletro-oxidação de moléculas orgânicas de cadeia pequena, que tem correntes anódicas tanto na varredura no sentido positivo quanto negativo de potenciais [38]. Quanto menor a quantidade de Pt, menores as correntes e menos óbvio se torna o perfil, como mostra A **Figura 18A**, para o Pt/C-5. À medida que as quantidades de Pt aumentam, o pico anódico na varredura positiva se torna maior (**Figuras 18A-18F**). Em todos os casos, a densidade de corrente cai com o aumento do número de ciclos, evidenciando a perda de atividade catalítica frente à eletro-oxidação de etilenoglicol. Isso se deve a múltiplas razões, como desprendimento dos *nanoclusters* e partículas da superfície do CP, aglomeração, envenenamento da superfície [52] e fenômenos como Ostwald *ripening* [53].

Para fins de comparação, o eletrodo de Pt/C/CP construído com Pt/C comercial foi submetido aos mesmos ensaios de estabilidade, como mostra a **Figura 19**. Este



eletrodo foi preparado utilizando uma tinta catalítica comercial, Pt/C, que é impregnada no CP em banho ultrassônico, técnica desenvolvida no nosso grupo de pesquisa [28].

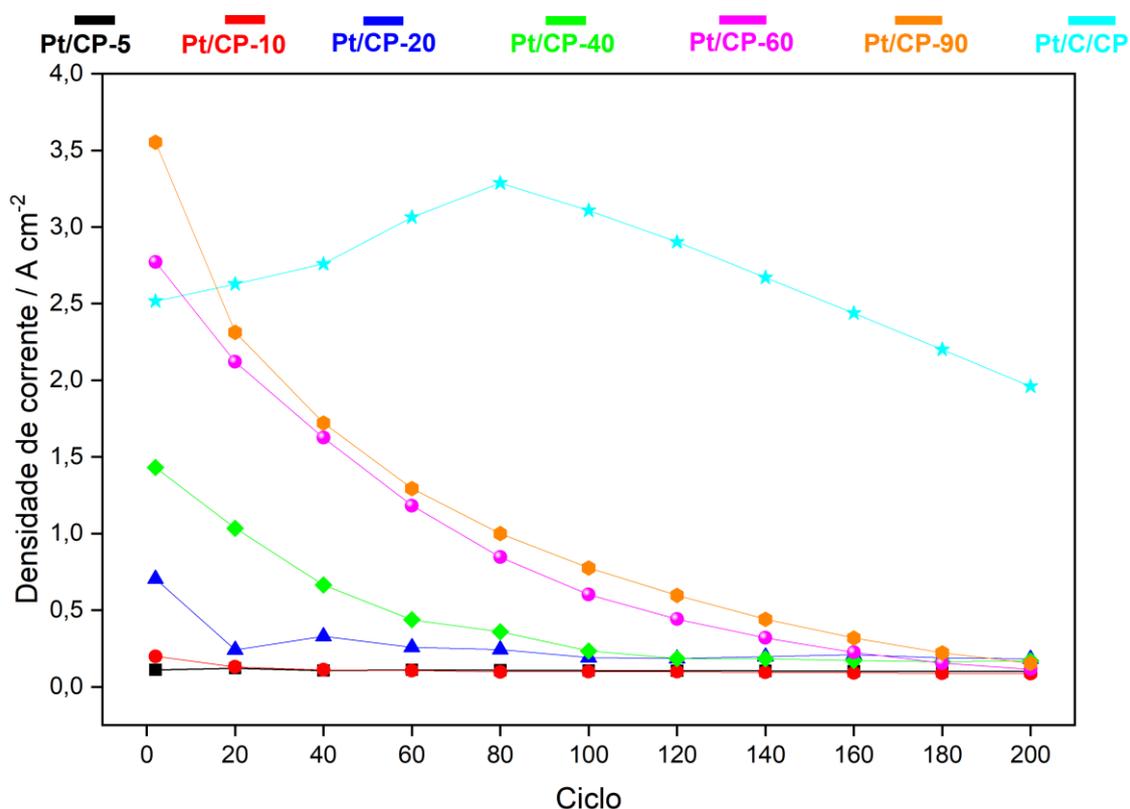


**Figura 19** – Voltamogramas cíclicos de Pt/C/CP em 2 mol L<sup>-1</sup> etilenoglicol em 1 mol L<sup>-1</sup> KOH.

A densidade de corrente de 2,52 A cm<sup>-2</sup> no segundo ciclo aumenta até 3,29 A cm<sup>-2</sup> no ciclo 80, sugerindo limpeza superficial das nanopartículas de Pt/C sobre CP [38]. Em seguida a densidade de corrente diminui até 1,96 A cm<sup>-2</sup> no último ciclo, como resultado dos fenômenos de instabilidade comentados anteriormente. Por outro lado, os eletrodos preparados por *sputtering* mostram o pico máximo de corrente no segundo ciclo e decaem próximo de zero no ciclo 200. Os nanoclusters e nanopartículas (NPs) construídas por *sputtering* apresentam a superfície limpa, sem qualquer remanescente de síntese e, por isso, também são chamadas de *naked*. Já as NPs de Pt/C apresentam remanescentes de síntese, como agentes estabilizantes e outros compostos [54], de modo que os primeiros ciclos voltamétricos promovem uma limpeza superficial. Este comportamento fica mais evidente na **Figura 20**. A densidade de corrente inicial (máxima) para eletro-oxidação de etilenoglicol sobre Pt/CP-90 é de 3,55 A cm<sup>-2</sup> e 2,77 A cm<sup>-2</sup> para Pt/CP-60, enquanto



Pt/C/CP mostra  $2,51 \text{ A cm}^{-2}$ . Após 80 ciclos, a superfície de Pt/C/CP se torna limpa e a corrente alcança  $3,29 \text{ A cm}^{-2}$ , superior àquela inicial de Pt/CP-60 e próxima daquela obtida com Pt/CP-90. Neste estágio Pt/C-90 apresenta densidades de corrente 3 vezes menor que Pt/C/CP (**Figura 20**). É importante ressaltar que Pt/C/CP é preparada com Pt/C E-TEK (60 %). Sendo assim, a elevada quantidade de Pt conduz a uma maior área e atividade, consequentemente. Por outro lado, as *naked* partículas formadas por *sputtering* apresentam massa quase desprezível se comparado ao material comercial.

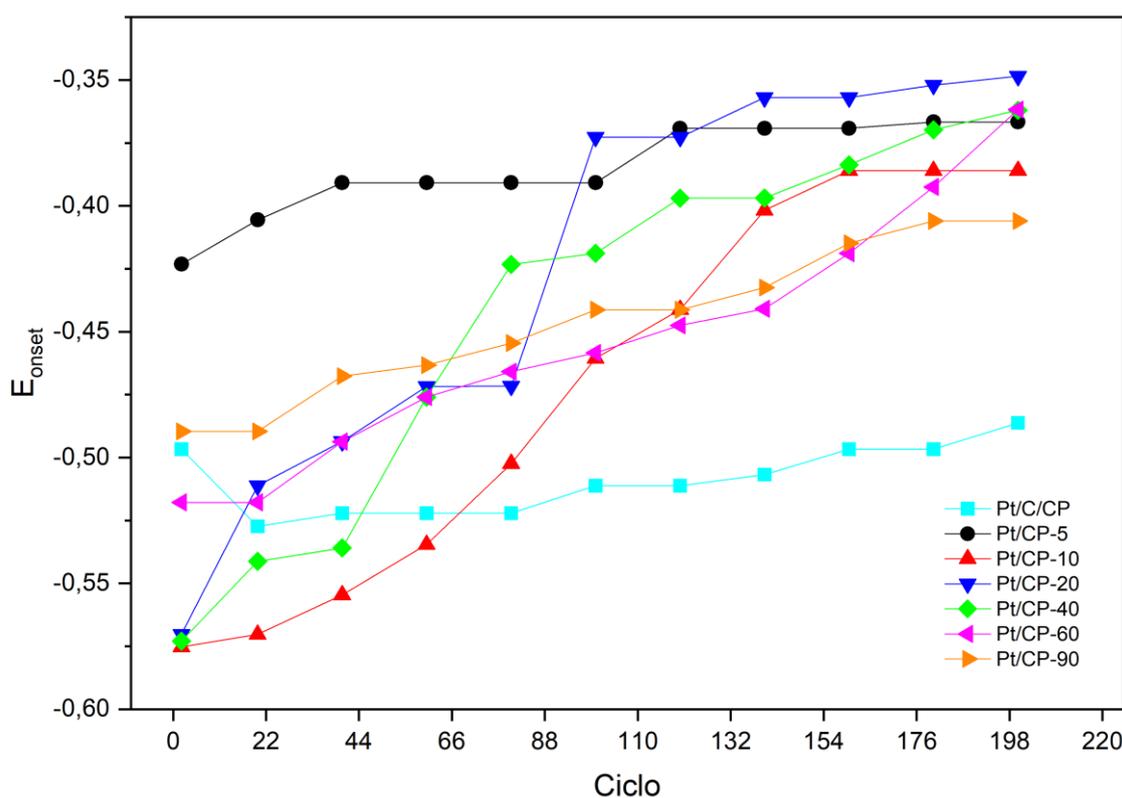


**Figura 20** – Comportamento das densidades de corrente de picos máximos em função dos sucessivos ciclos de voltametria.

Este comportamento cinético observado na densidade de corrente é corroborado termodinamicamente pela análise do  $E_{\text{onset}}$  em função dos sucessivos ciclos voltamétricos, como mostra a **Figura 21**. Para todos os tipos de eletrodos, observa-se um aumento no potencial de início da reação para os sucessivos ciclos, indicando um aumento da dificuldade em iniciar a reação. O aumento de corrente mostrado para Pt/C/CP até o ciclo 80 se reflete em redução do  $E_{\text{onset}}$ , o que sugere que a corrente extra resultado da



limpeza/oxidação de remanescentes também acontece em potenciais adiantados ou concomitantes à eletro-oxidação de etilenoglicol. Adicionalmente, nota-se também como os eletrodos construídos por *sputtering* convergem no ciclo 200 para um potencial de início próximo ao do Pt/CP-5, sendo este o eletrodo com massa mínima de Pt depositada. O que corrobora a hipótese de perda de Pt por algum dos eventos de instabilidade superficiais, pouco evidenciados para elevadas massas, como é o caso do Pt/C/CP. Após compreender os parâmetros eletrocatalíticos dos materiais e como eles variam em condições eletroquímicas agressivas, investigamos o desempenho das P $\mu$ FC alimentadas por etilenoglicol.



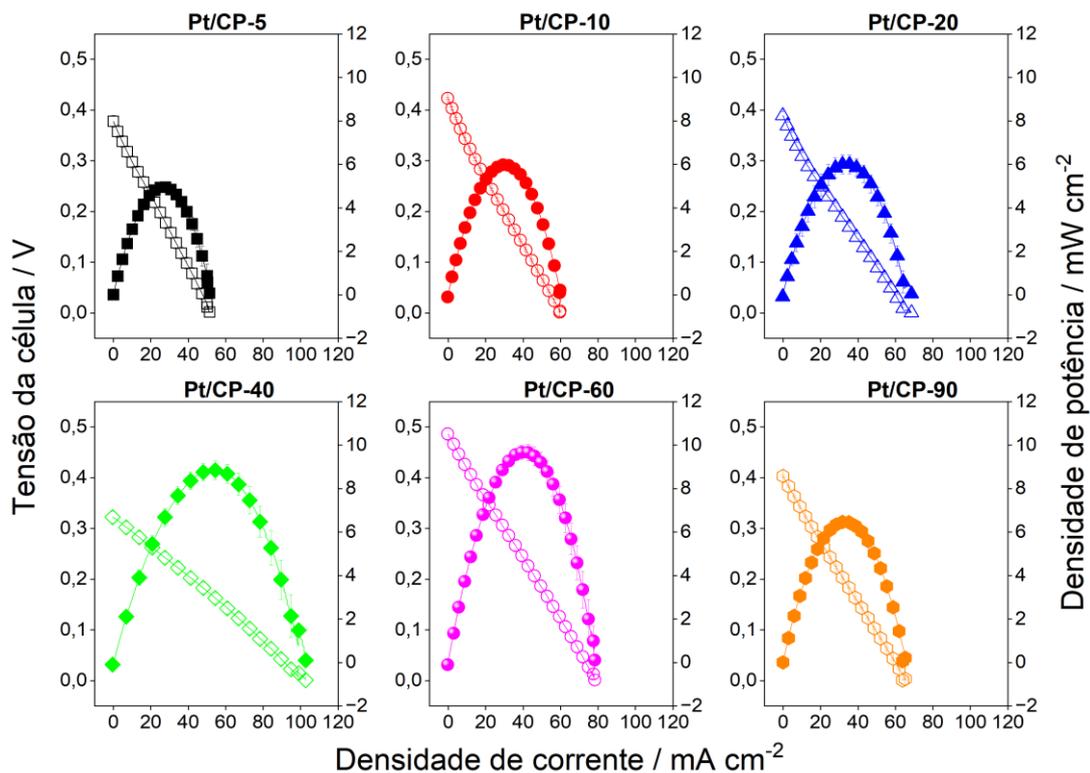
**Figura 21** – Variação dos potenciais de início ( $E_{\text{onset}}$ ) da reação de eletro-oxidação de etilenoglicol em função dos sucessivos ciclos voltamétricos.

#### 4.2.4 Testes com a célula a combustível microfluídica de papel

As curvas de polarização e curvas de densidade de potência para a P $\mu$ FC alimentada por etilenoglicol como combustível, equipada com os eletrodos de Pt/CP-5,



Pt/CP-10, Pt/CP-20, Pt/CP-40, Pt/CP-60 e Pt/CP-90 são mostradas na **Figura 22**. Todas as curvas de polarização são controladas por resistência ôhmica, como mostra o decaimento quase linear da tensão da célula em toda faixa de densidade de corrente. Isso é esperado para ânodos de Pt alimentados por compostos orgânicos de cadeia pequena. Adicionalmente, a limitada atividade do ânodo não entrega elétrons suficientes para gerar falta de oxidantes no cátodo, resultando em ausência de densidade de corrente limite.

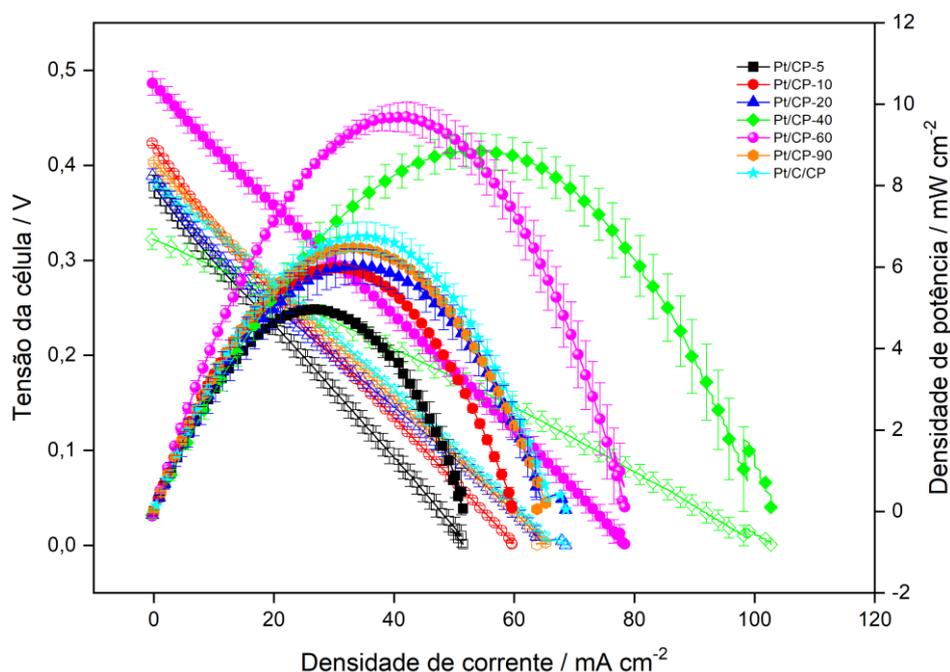


**Figura 22** – Curvas de polarização e de densidade de potência para a célula de combustível microfluídica baseada em papel alimentada por  $2 \text{ mol L}^{-1}$  de etilenoglicol em  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH como combustível e por  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como oxidante, utilizando ânodos de (a) Pt/CP-5, (b) Pt/CP-10, (c) Pt/CP-20, (d) Pt/CP-40, (e) Pt/CP-60 e (f) Pt/CP-90.

A densidade de potência máxima aumenta com o aumento da quantidade de Pt até o Pt/CP-60 (**Figura 22**). O Pt/CP-5 produz  $4,97 \text{ mW cm}^{-2}$  e  $0,37 \text{ V}$  e densidade de corrente máxima de  $51,45 \text{ mA cm}^{-2}$  (**Figura 22A**) ao passo que o Pt/CP-10 atinge  $5,96 \text{ mW cm}^{-2}$  e  $0,42 \text{ V}$ , com máximo de  $59,84 \text{ mA cm}^{-2}$  (**Figura 22B**). O desempenho aumenta com o ânodo de Pt/CP-20, alcançando  $6,06 \text{ mW cm}^{-2}$  e  $0,39 \text{ V}$  e  $67,54 \text{ mA cm}^{-2}$



<sup>2</sup> (**Figura 22C**). O uso de Pt/CP-40 como ânodo resulta em  $8,84 \text{ mW cm}^{-2}$  e  $0,32 \text{ V}$  e  $101,80 \text{ mA cm}^{-2}$  (**Figura 22D**), densidade de potência superior àquela encontrada por Lima *et al.*, de  $6,76 \text{ mW cm}^{-2}$  [38]. O desempenho alcança  $9,75 \text{ mW cm}^{-2}$  e  $0,49 \text{ V}$  utilizando Pt/CP-60 como ânodo, o que corresponde ao melhor desempenho para uma P $\mu$ FC alimentada por um álcool já reportado na literatura [38]. Já para o eletrodo de Pt/CP-90, o desempenho da célula diminui para  $6,47 \text{ mW cm}^{-2}$  e  $0,40 \text{ V}$  com máxima densidade de corrente de  $65,38 \text{ mA cm}^{-2}$ . Este comportamento mostra que a quantidade de Pt desempenha um papel importante no desempenho da P $\mu$ FC, com limite em 60 s de deposição, uma vez que uma maior concentração de Pt no ânodo (90 s) pode significar uma redução da conversão do combustível. Isso pode acontecer devido à redução de área superficial, como mostram as micrografias. A **Figura 23** suplementa a interpretação sobre o desempenho do dispositivo pela sobreposição das curvas, deixando claro que Pt/CP-60 e Pt/CP-90 apresentam desempenho superior ao dispositivo equipado com ânodo construído com NPs comerciais, o Pt/C/CP.



**Figura 23** – Comparação do desempenho entre curvas de polarização e densidade de potência obtidas com células equipadas com ânodos de Pt/CP feitos por *sputtering* e Pt/C/CP. A célula a combustível microfluídica baseada em papel foi alimentada por  $2 \text{ mol L}^{-1}$  de etilenoglicol em  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH como combustível e por  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como oxidante.



P $\mu$ FC equipadas com ânodos de Pt/CP-40 e Pt/CP-60 mostram densidade de potência máxima 31% e 44% superior àquela equipada com Pt/C/CP, respectivamente. O desempenho das células equipadas com os demais eletrodos preparados por *sputtering* apresentam desempenho inferior, mas não muito menor que aquela com Pt/C/CP, resultado muito relevante se considerarmos a massa de Pt utilizada no ânodo. Os eletrodos Pt/CP-5 e Pt/CP-10 produzem 73% e 88% da densidade de potência alcançada com Pt/C/CP, respectivamente. A célula com o eletrodo de Pt/CP-20 entrega 89% deste valor, ao passo que o Pt/CP-90 atinge 96%. A **Tabela 3** mostra a correlação da massa de Pt no ânodo frente ao impacto nas densidades de potência máximas para ilustrar o impacto da quantidade reduzida de massa.

**Tabela 3.** Comparação do desempenho obtidos com células equipadas com ânodos de Pt/CP feitos por *sputtering* e Pt/C/CP.

Ânodo	Massa de Pt / $\mu\text{g}$	OCV / V	Densidade de potência máxima / $\text{mW mg}^{-1}$	Potencial da potência máxima / V	Densidade de corrente máxima / $\text{A mg}^{-1}$
Pt-CP-5	0,49	0,38	308,7	0,18	3,20
Pt-CP-10	0,98	0,42	185,7	0,19	1,85
Pt-CP-20	1,97	0,39	93,6	0,17	1,06
Pt-CP-40	3,93	0,32	68,4	0,17	0,80
Pt-CP-60	5,90	0,49	50,0	0,25	0,41
Pt-CP-90	8,85	0,40	22,3	0,20	0,22
Pt/C/CP	298,21	0,38	0,249	0,20	0,00242

A **Tabela 3** suplementa a interpretação a respeito da redução de massa no desempenho das células. Os resultados obtidos das curvas de polarização e densidade de potência foram normalizados pela massa de Pt no ânodo, fornecendo resultados em termos de perspectivas de custo operacional, ou seja, qual a quantidade de Pt em miligrama necessária para entregar potência em mW. Vale ressaltar que esta análise é complementar e não substitui os parâmetros físico-químicos derivados de densidade de



corrente em mA cm<sup>-2</sup> mostrados anteriormente. As densidades de potência mássicas para a PμFC alimentada por etilenoglicol diminuem com o aumento da massa na ordem Pt/CP-5, Pt/CP-10, Pt/CP-20, Pt/CP-40, Pt/CP-60 e Pt/CP-90, como mostra a **Tabela 3**. A PμFC com ânodo de Pt/CP-05 mostra o melhor desempenho, com densidade de potência e corrente mássica alcançando valores de 0,309 W mg<sup>-1</sup> a 0,37 V com 3,20 A mg<sup>-1</sup>, respectivamente, ao passo que Pt/CP-90 mostra o pior desempenho de 0,022 W mg<sup>-1</sup>. Este resultado mostra clara redução de custo operacional com a redução da massa de Pt no ânodo.

Estes resultados mostram que é possível utilizar *sputtering* para construir ânodos com Pt em quantidade reduzida e cátodos livres de metal para equipar células a combustível de papel alimentadas por etilenoglicol. Cada dispositivo apresenta massa de Pt da ordem de 0 a 300 μg, suportes de carbono, utiliza papel para o bombeamento de reagentes e utiliza um combustível derivado de biomassa. Este conversor de energia entrega a maior densidade de potência já registrada na literatura para dispositivos similares (9,75 mW cm<sup>-2</sup> e 308,7 W g<sup>-1</sup>). Sendo assim, foi construído um conversor de energia descartável de alta potência.

## 5. CONCLUSÃO

O desenvolvimento de uma célula a combustível microfluídica de papel (PμFC) alimentada por etilenoglicol demonstrou ser uma alternativa viável e promissora para conversão de energia limpa. A técnica de *sputtering* mostrou-se eficiente para depositar quantidades reduzidas de Pt nos ânodos. Os ânodos de Pt/CP na forma de nanoclusters ou pequenas nanopartículas melhoraram a eletroatividade frente à eletro-oxidação de etilenoglicol, evidenciado pelo aumento da densidade de corrente máxima e pela redução do potencial de início da reação. Os ensaios de estabilidade mostram que os sítios ativos da Pt estão disponíveis no ânodo recém preparado por *sputtering*, excluindo a necessidade de uma etapa de limpeza ou condicionamento. Os eletrodos de Pt/C apresentam instabilidade em longo período de operação, resultado de aglomeração e desprendimento. Neste contexto, as PμFCs equipadas com Pt/CP são excelentes para dispositivos portáteis, mas devem ser estudadas com mais atenção para outros equipamentos.



P $\mu$ FC equipadas com ânodos Pt/CP preparados com 60 segundos de deposição apresentaram o melhor desempenho, atingindo uma densidade de potência máxima de 9,75 mW cm<sup>-2</sup>, maior valor já reportado na literatura para P $\mu$ FCs alimentadas por álcoois. Adicionalmente, a densidade de potência mássica equivalente de 308,7 W g<sup>-1</sup> prova ser possível converter energia com quantidades reduzidas de Pt no ânodo e um cátodo livre de metais.

A redução do uso de Pt não apenas diminuiu os custos, mas também contribuiu para tornar o dispositivo mais sustentável, promovendo o uso de materiais mais seguros e econômicos. A utilização da capilaridade do papel eliminou a necessidade de bombeamento externo e membranas separadoras, o que simplifica o *design* do dispositivo e facilita sua miniaturização para aplicações portáteis e descartáveis.

Este estudo contribui significativamente para o avanço do setor de energia limpa, ampliando o escopo de aplicações para P $\mu$ FCs. Além disso, os resultados obtidos posicionam este dispositivo como uma solução inovadora para alimentar dispositivos eletrônicos de baixa potência de forma sustentável.



## REFERÊNCIAS

- [1] K. Calvin, D. Dasgupta, G. Krinner, A. Mukherji, P.W. Thorne, C. Trisos, J. Romero, P. Aldunce, K. Barrett, G. Blanco, W.W.L. Cheung, S. Connors, F. Denton, A. Diongue-Niang, D. Dodman, M. Garschagen, O. Geden, B. Hayward, C. Jones, F. Jotzo, T. Krug, R. Lasco, Y.-Y. Lee, V. Masson-Delmotte, M. Meinshausen, K. Mintenbeck, A. Mokssit, F.E.L. Otto, M. Pathak, A. Pirani, E. Poloczanska, H.-O. Pörtner, A. Revi, D.C. Roberts, J. Roy, A.C. Ruane, J. Skea, P.R. Shukla, R. Slade, A. Slangen, Y. Sokona, A.A. Sörensson, M. Tignor, D. Van Vuuren, Y.-M. Wei, H. Winkler, P. Zhai, Z. Zommers, J.-C. Hourcade, F.X. Johnson, S. Pachauri, N.P. Simpson, C. Singh, A. Thomas, E. Totin, P. Arias, M. Bustamante, I. Elgizouli, G. Flato, M. Howden, C. Méndez-Vallejo, J.J. Pereira, R. Pichs-Madruga, S.K. Rose, Y. Saheb, R. Sánchez Rodríguez, D. Ürge-Vorsatz, C. Xiao, N. Yassaa, A. Alegría, K. Armour, B. Bednar-Friedl, K. Blok, G. Cissé, F. Dentener, S. Eriksen, E. Fischer, G. Garner, C. Guivarch, M. Haasnoot, G. Hansen, M. Hauser, E. Hawkins, T. Hermans, R. Kopp, N. Leprince-Ringuet, J. Lewis, D. Ley, C. Ludden, L. Niamir, Z. Nicholls, S. Some, S. Szopa, B. Trewin, K.-I. Van Der Wijst, G. Winter, M. Witting, A. Birt, M. Ha, J. Romero, J. Kim, E.F. Haites, Y. Jung, R. Stavins, A. Birt, M. Ha, D.J.A. Orendain, L. Ignon, S. Park, Y. Park, A. Reisinger, D. Cammaramo, A. Fischlin, J.S. Fuglestvedt, G. Hansen, C. Ludden, V. Masson-Delmotte, J.B.R. Matthews, K. Mintenbeck, A. Pirani, E. Poloczanska, N. Leprince-Ringuet, C. Péan, IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland., First, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2023. <https://doi.org/10.59327/IPCC/AR6-9789291691647>.
- [2] O.A. Ibrahim, M. Navarro-Segarra, P. Sadeghi, N. Sabaté, J.P. Esquivel, E. Kjeang, Microfluidics for Electrochemical Energy Conversion, *Chem. Rev.* 122 (2022) 7236–7266. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00499>.
- [3] C.A. Martins, Alcohol fuel cell on-a-chip, in: *Nanotechnology in Fuel Cells*, Elsevier, 2022: pp. 41–76. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85727-7.00002-3>.
- [4] E. Kjeang, *Microfluidic Fuel Cells and Batteries*, Springer International Publishing, Cham, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-06346-1>.
- [5] A. Einstein, R. Fürth, A.D. Cowper, *Investigations on the theory of brownian movement*, Dover, New York, 1956.
- [6] R.F. Ismagilov, A.D. Stroock, P.J.A. Kenis, G. Whitesides, H.A. Stone, Experimental and theoretical scaling laws for transverse diffusive broadening in two-phase laminar flows in microchannels, *Applied Physics Letters* 76 (2000) 2376–2378. <https://doi.org/10.1063/1.126351>.



- [7] E. Kjeang, N. Djilali, D. Sinton, Microfluidic fuel cells: A review, *Journal of Power Sources* 186 (2009) 353–369. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.011>.
- [8] R. Ferrigno, A.D. Stroock, T.D. Clark, M. Mayer, G.M. Whitesides, Membraneless Vanadium Redox Fuel Cell Using Laminar Flow, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12930–12931. <https://doi.org/10.1021/ja020812q>.
- [9] R.K. Arun, W. Bekele, A. Ghatak, Self oscillating potential generated in patterned micro-fluidic fuel cell, *Electrochimica Acta* 87 (2013) 489–496. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.114>.
- [10] E. Kjeang, B.T. Proctor, A.G. Brolo, D.A. Harrington, N. Djilali, D. Sinton, High-performance microfluidic vanadium redox fuel cell, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4942–4946. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.062>.
- [11] K.G. Lim, G.T.R. Palmore, Microfluidic biofuel cells: The influence of electrode diffusion layer on performance, *Biosensors and Bioelectronics* 22 (2007) 941–947. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.04.019>.
- [12] D. Morales-Acosta, M.D. Morales-Acosta, L.A. Godinez, L. Álvarez-Contreras, S.M. Duron-Torres, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, PdCo supported on multiwalled carbon nanotubes as an anode catalyst in a microfluidic formic acid fuel cell, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 9270–9275. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.064>.
- [13] J.-C. Shyu, C.-S. Wei, C.-J. Lee, C.-C. Wang, Investigation of bubble effect in microfluidic fuel cells by a simplified microfluidic reactor, *Applied Thermal Engineering* 30 (2010) 1863–1871. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2010.04.029>.
- [14] H.-Y. Wang, J.-Y. Su, Membraneless microfluidic microbial fuel cell for rapid detection of electrochemical activity of microorganism, *Bioresource Technology* 145 (2013) 271–274. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.014>.
- [15] A. Zebda, L. Renaud, M. Cretin, C. Innocent, R. Ferrigno, S. Tingry, Membraneless microchannel glucose biofuel cell with improved electrical performances, *Sensors and Actuators B: Chemical* 149 (2010) 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.06.032>.
- [16] Z. Li, Y. Zhang, P.R. LeDuc, K.B. Gregory, Microbial electricity generation via microfluidic flow control, *Biotech & Bioengineering* 108 (2011) 2061–2069. <https://doi.org/10.1002/bit.23156>.
- [17] S. Hasegawa, K. Shimotani, K. Kishi, H. Watanabe, Electricity Generation from Decomposition of Hydrogen Peroxide, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A119. <https://doi.org/10.1149/1.1849112>.
- [18] E. Choban, Microfluidic fuel cell based on laminar flow, *Journal of Power Sources* 128 (2004) 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.11.052>.
- [19] E. Kjeang, R. Michel, D.A. Harrington, N. Djilali, D. Sinton, A Microfluidic Fuel Cell with Flow-Through Porous Electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 4000–4006. <https://doi.org/10.1021/ja078248c>.



- [20] D. Fuerth, A. Bazylak, Up-Scaled Microfluidic Fuel Cells With Porous Flow-Through Electrodes, *Journal of Fluids Engineering* 135 (2013) 021102. <https://doi.org/10.1115/1.4023449>.
- [21] B. Ho, E. Kjeang, Planar Multiplexing of Microfluidic Fuel Cells, *Journal of Fluids Engineering* 135 (2013) 021304. <https://doi.org/10.1115/1.4023447>.
- [22] E. Kjeang, R. Michel, D.A. Harrington, D. Sinton, N. Djilali, An alkaline microfluidic fuel cell based on formate and hypochlorite bleach, *Electrochimica Acta* 54 (2008) 698–705. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.07.009>.
- [23] C.A. Martins, O.A. Ibrahim, P. Pei, E. Kjeang, “Bleaching” glycerol in a microfluidic fuel cell to produce high power density at minimal cost, *Chem. Commun.* 54 (2018) 192–195. <https://doi.org/10.1039/C7CC08190A>.
- [24] C.A. Martins, P. Pei, M. Tellis, O.A. Ibrahim, E. Kjeang, Graphene-Oxide-Modified Metal-Free Cathodes for Glycerol/Bleach Microfluidic Fuel Cells, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 8286–8293. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01722>.
- [25] C.A. Martins, O.A. Ibrahim, P. Pei, E. Kjeang, Towards a fuel-flexible direct alcohol microfluidic fuel cell with flow-through porous electrodes: Assessment of methanol, ethylene glycol and glycerol fuels, *Electrochimica Acta* 271 (2018) 537–543. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.197>.
- [26] T.A. Ameel, R.O. Warrington, R.S. Wegeng, M.K. Drost, Miniaturization technologies applied to energy systems, *Energy Conversion and Management* 38 (1997) 969–982. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(96\)00127-6](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(96)00127-6).
- [27] A. Zebda, C. Innocent, L. Renaud, M. Cretin, F. Pichot, R. Ferrigno, S. Tingry, Enzyme-Based Microfluidic Biofuel Cell to Generate Micropower, in: M.A. Dos Santos Bernardes (Ed.), *Biofuel’s Engineering Process Technology*, InTech, 2011. <https://doi.org/10.5772/17190>.
- [28] K.-E. Guima, P.-H.L. Coelho, M.A.G. Trindade, C.A. Martins, 3D-Printed glycerol microfluidic fuel cell, *Lab Chip* 20 (2020) 2057–2061. <https://doi.org/10.1039/D0LC00351D>.
- [29] M. Tanveer, T. Ambreen, H. Khan, G. Man Kim, C. Woo Park, Paper-based microfluidic fuel cells and their applications: A prospective review, *Energy Conversion and Management* 264 (2022) 115732. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115732>.
- [30] R.K. Arun, S. Halder, N. Chanda, S. Chakraborty, A paper based self-pumping and self-breathing fuel cell using pencil stroked graphite electrodes, *Lab Chip* 14 (2014) 1661–1664. <https://doi.org/10.1039/C4LC00029C>.
- [31] J.P. Esquivel, F.J. Del Campo, J.L. Gómez De La Fuente, S. Rojas, N. Sabaté, Microfluidic fuel cells on paper: meeting the power needs of next generation lateral flow devices, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1744–1749. <https://doi.org/10.1039/C3EE44044C>.



- [32] M. Tanveer, T. Ambreen, H. Khan, G. Man Kim, C. Woo Park, Paper-based microfluidic fuel cells and their applications: A prospective review, *Energy Conversion and Management* 264 (2022) 115732. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115732>.
- [33] C.R. Zanata, M.J.M. Zapata, H. Wender, C.A. Martins, Perspectives on Photocatalytic Paper-Based Batteries Fueled by Alcohol, *Electroanalysis* (2024) e202400214. <https://doi.org/10.1002/elan.202400214>.
- [34] A. Fraiwan, S. Choi, A stackable, two-chambered, paper-based microbial fuel cell, *Biosensors and Bioelectronics* 83 (2016) 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.04.025>.
- [35] L. Li, H. Huang, X.-M. Lin, X. Fan, Y. Sun, W. Zhou, T. Wang, S. Bei, K. Zheng, Q. Xu, X. Wang, M. Ni, Enhancing the performance of paper-based microfluidic fuel cell via optimization of material properties and cell structures: A review, *Energy Conversion and Management* 305 (2024) 118255. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118255>.
- [36] T. Ouyang, J. Lu, P. Xu, X. Hu, J. Chen, Mechanism study and evaluation of high efficiency paper-based microfluidic fuel cell coupled with capillary force, *Journal of Power Sources* 520 (2022) 230807. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230807>.
- [37] W. Wang, L. Shen, H. Yu, W. Xu, J. Wang, C. Yong, G. Zhang, D. Mei, Solar-Boosted Paper-Based Microfluidic Fuel Cells for Miniaturized Power Sources, *Adv Materials Technologies* 7 (2022) 2200154. <https://doi.org/10.1002/admt.202200154>.
- [38] A.L.D. Lima, P.M. Rocha, A.C. Silva, J. Alves Fernandes, C.A. Martins, Interchangeable Biomass Fuels for Paper-Based Microfluidic Fuel Cells: Finding Their Power Density Limits, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15 (2023) 11895–11905. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c23192>.
- [39] D. Agustini, M.F. Bergamini, L.H. Marcolino-Junior, Characterization and optimization of low cost microfluidic thread based electroanalytical device for micro flow injection analysis, *Analytica Chimica Acta* 951 (2017) 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.11.046>.
- [40] L. Zhang, M. Zhou, D. Wen, L. Bai, B. Lou, S. Dong, Small-size biofuel cell on paper, *Biosensors and Bioelectronics* 35 (2012) 155–159. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.02.035>.
- [41] K.H. Purohit, S. Emrani, S. Rodriguez, S.-S. Liaw, L. Pham, V. Galvan, K. Domalaon, F.A. Gomez, J.L. Haan, A microfluidic galvanic cell on a single layer of paper, *Journal of Power Sources* 318 (2016) 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.109>.
- [42] L.-L. Shen, G.-R. Zhang, T. Venter, M. Biesalski, B.J.M. Etzold, Towards best practices for improving paper-based microfluidic fuel cells, *Electrochimica Acta* 298 (2019) 389–399. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.077>.
- [43] Z. Liu, J. Ma, K. Jiao, Q. Du, F. Bai, Fabrication of high power density paper-based microfluidic fuel cell using a stepped catalyst layer, *Biosensors and Bioelectronics: X* 14 (2023) 100345. <https://doi.org/10.1016/j.biosx.2023.100345>.



- [44] S. Luo, Y. Wang, T.C. Kong, W. Pan, X. Zhao, D.Y.C. Leung, Flexible direct formate paper fuel cells with high performance and great durability, *Journal of Power Sources* 490 (2021) 229526. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229526>.
- [45] V. Pasala, K. Ramanujam, Flexible paper-based borohydride-vanadium fuel cell for powering micro-nanosystems, *Ionics* 23 (2017) 1811–1817. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-1987-z>.
- [46] S. Chandra, S. Lal, V.M. Janardhanan, K.C. Sahu, M. Deepa, Ethanol based fuel cell on paper support, *Journal of Power Sources* 396 (2018) 725–733. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.068>.
- [47] L.T. Rao, S.K. Dubey, A. Javed, S. Goel, Stacked Microfluidic Paper Ethanol Fuel Cell with a Variety of Rapidly Prototyped Electrodes: Optimization and Performance Investigation, *Energy Tech* 10 (2022) 2200073. <https://doi.org/10.1002/ente.202200073>.
- [48] R. Garg, S. Gonuguntla, S. Sk, M.S. Iqbal, A.O. Dada, U. Pal, M. Ahmadipour, Sputtering thin films: Materials, applications, challenges and future directions, *Advances in Colloid and Interface Science* 330 (2024) 103203. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103203>.
- [49] Y. Pan, J. Wang, Z. Lu, R. Wang, Z. Xu, A review on the application of magnetron sputtering technologies for solid oxide fuel cell in reduction of the operating temperature, *International Journal of Hydrogen Energy* 50 (2024) 1179–1193. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.143>.
- [50] I. Popov, S. Ghaderzadeh, E.C. Kohlrausch, L.T. Norman, T.J.A. Slater, G.N. Aliev, H. Alhabeadi, A. Kaplan, W. Theis, A.N. Khlobystov, J.A. Fernandes, E. Besley, Chemical Kinetics of Metal Single Atom and Nanocluster Formation on Surfaces: An Example of Pt on Hexagonal Boron Nitride, *Nano Lett.* 23 (2023) 8006–8012. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c01968>.
- [51] V. Orozco-Montes, A. Caillard, P. Brault, W. Chamorro-Coral, J. Bigarre, A. Sauldubois, P. Andreatza, S. Cuynet, S. Baranton, C. Coutanceau, Synthesis of Platinum Nanoparticles by Plasma Sputtering onto Glycerol: Effect of Argon Pressure on Their Physicochemical Properties, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 3169–3179. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c09746>.
- [52] R. Teles, A. Arenillas, G.C. da Silva, P.S. Fernández, E.S.F. Cardoso, G. Maia, C.A. Martins, Understanding the Influence of the Biomass-Derived Alcohols on the Activity and Stability of Pt Nanoparticles Supported on Graphene Nanoribbons, *Electrocatalysis* 8 (2017) 151–163. <https://doi.org/10.1007/s12678-016-0349-3>.
- [53] T.W. Hansen, A.T. DeLaRiva, S.R. Challa, A.K. Datye, Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening?, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1720–1730. <https://doi.org/10.1021/ar3002427>.
- [54] Z. Liu, X.Y. Ling, X. Su, J.Y. Lee, L.M. Gan, Preparation and characterization of Pt/C and PtRu/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 149 (2005) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.009>.



- [55] M. B. C. De Souza, K.-E. Guima, P. S. Fernández, and C. A. Martins, “Glycerol Is Converted into Energy and Carbonyl Compounds in a 3D-Printed Microfluidic Fuel Cell: *In Situ* and *In Operando* Bi-Modified Pt Anodes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 22, pp. 25457–25465, Jun. 2022, doi: 10.1021/acsaami.2c04313.