



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



Curso de ENGENHARIA FÍSICA
Trabalho de Conclusão de Curso

Investigação eletroquímica de ânodos à base de cobre para
eletro-oxidação de metanol e sua aplicação para conversão
de energia

PEDRO LUCAS SALAZAR VITAL

Orientador: Prof. Dr. 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

Página **1** de **31**



*“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de
gigantes”*

(Sir Isaac Newton)



AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Cauê Alves Martins, por estar presente ao longo de toda a minha graduação oferecendo apoio, aconselhamento e companheirismo. Todo o conhecimento e experiência compartilhados nesses anos me engrandeceram como pessoa e me mostraram o tipo de profissional que eu gostaria de me tornar.

Aos meus pais, Nilcilene Cabrera Salazar Vital e Paulo Gilvan Vieira Vital, pelo suporte incondicional durante a jornada acadêmica. Sem o incentivo, apoio e amor constante, seria impossível alcançar os meus objetivos.

À psicóloga Maria Donizete de Carvalho, que foi o meu ponto de inflexão durante o curso ao organizar meus pensamentos e me ajudar quando eu estava perdido.

Aos meus colegas de laboratório, Breno Dutra de Queiroz e Katia Emiko Guima, agradeço pela contribuição na minha formação e por demonstrarem o quão gratificante pode ser o trabalho em equipe.

Aos meus amigos Felipe, Guilherme e Jhoenne, por terem me acompanhado nessa difícil etapa, tornando tudo mais leve. Lembrarei das caminhadas de ida e volta do INQUI como os melhores momentos da graduação.



RESUMO

Os esforços globais no desenvolvimento de métodos de conversão de energia sustentável conduzem à necessidade de aprimorar a eletro-oxidação de metanol em dispositivos de baixa potência, como as células a combustível microfluídicas (μ FC). Um dos desafios para diminuir o preço geral e melhorar o desempenho desses dispositivos é substituir os catalisadores de metais nobres no ânodo e cátodo. Nesse contexto, investigamos detalhadamente a utilização de nanopartículas de cobre (NPs de Cu) como potenciais catalisadoras da reação de eletro-oxidação de metanol e a sua aplicação na conversão de energia em μ FCs. Para isso, aplicamos um método simples e rápido de síntese de NPs de Cu em três condições distintas: estaticamente (ET), sob agitação magnética (AM) e em banho ultrassônico (UT). As análises morfológicas revelaram que as NPs dos três métodos mantiveram a mesma forma de agulhas, enquanto a composição química confirmou a presença de Cu puro e óxidos de Cu. A amostra tratada ultrassonicamente apresentou maior concentração de grupos hidroxila em caracterização por difração de raios X. Ao avaliar a atividade das NPs através de medidas eletroquímicas em meia-célula, observamos que a amostra de UT exibiu a maior densidade de corrente e menor potencial de início de reação. A eletrocatalise superior desta amostra pode ser explicada pela sua alta presença de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, que pode aumentar a densidade de corrente ao disponibilizar sítios ativos por reagir com adsorbatos. Adicionalmente, equipamos uma μ FC com um ânodo de NPs sintetizadas por UT e investigamos sua eficiência na conversão de energia utilizando metanol em meio alcalino como combustível. A curva de polarização e curva de densidade de potência mostraram OCV de 0,30 V, densidade de corrente máxima de $0,56 \text{ mA cm}^{-2}$ e densidade de potência de pico de $26 \text{ }\mu\text{W cm}^{-2}$ em fluxo de $100 \text{ }\mu\text{L min}^{-1}$. Esses resultados mostram que é possível utilizar ânodos a base de NPs de cobre sintetizadas de modo simples para conversão eficiente de energia.

Palavras-chave: ânodo de cobre, célula a combustível, conversão de energia.



ABSTRACT

Global efforts in developing sustainable energy conversion methods lead to the need for improving methanol electro-oxidation in low-power devices such as microfluidic fuel cells (μ FCs). One challenge to reduce the overall cost and enhance the performance of these devices is replacing noble metal catalysts at the anode and cathode. In this context, we comprehensively investigated the use of copper nanoparticles (Cu NPs) as potential catalysts for the methanol electro-oxidation reaction and their application in energy conversion in μ FCs. We applied a simple and fast method of synthesizing Cu NPs under three different conditions: statically (ET), under magnetic stirring (AM), and in an ultrasonic bath (UT). Morphological analyses revealed that NPs from all three methods maintained the same needle-like form, while chemical composition confirmed the presence of pure Cu and Cu oxides. The sample treated ultrasonically showed a higher concentration of hydroxyl groups in X-ray diffraction characterization. When evaluating the activity of the NPs through half-cell electrochemical measurements, we observed that the UT sample exhibited the highest current density and lowest onset potential of the reaction. The superior electrocatalysis of this sample can be explained by its high presence of $\text{Cu}(\text{OH})_2$, which can increase current density by providing active sites to react with adsorbates. Additionally, we equipped a μ FC with an anode deposited with NPs synthesized by UT and investigated its efficiency in energy conversion using methanol in an alkaline medium as fuel. The polarization curve and power density curve showed an OCV of 0.30 V, maximum current density of 0.56 mA cm^{-2} , and peak power density of $26 \text{ }\mu\text{W cm}^{-2}$ at a flow rate of $100 \text{ }\mu\text{L min}^{-1}$. These results show that it is possible to use copper NPs to convert energy from methanol.

Keywords: copper anode, fuel cell, energy conversion.



LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema da estrutura básica de uma célula a combustível..... 9
- Figura 2.** Esquema ilustrativo da célula a combustível microfluídica, composta por (A) camada impressa superior, (B) camada impressa inferior, (C) molde para formação do canal de PDMS e (D) célula desmontada em três camadas. 17
- Figura 3.** Imagens de MEV, composição química por EDS e espectro por EDS das nanopartículas de Cu sintetizadas em (A–E) condições estacionárias, (F–J) banho ultrassônico e (K–O) agitação magnética. 19
- Figura 4.** Imagens de MEV, composição química por EDS e espectro por EDS de *carbon paper* modificado com NPs de Cu sintetizadas em (A–E) condições estacionárias, (F–J) banho ultrassônico e (K–O) agitação magnética..... 20
- Figura 5.** Imagens de MET de Cu sintetizadas em: condições estacionárias (ET), banho ultrassônico (UT) e agitação magnética (AM). 20
- Figura 6.** Padrões de DRX das NPs de Cu sintetizadas em condições estacionárias (ET), banho ultrassônico (UT) e agitação magnética (AM). Asteriscos indicam picos de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. O gráfico é ampliado na região entre 34° e 40° para indicar picos adicionais de menor magnitude..... 21
- Figura 7.** Voltamogramas das NPs de Cu sintetizadas em condições estacionárias (ET), banho ultrassônico (UT) e agitação magnética (AM) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ na (A) ausência e (B) presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol..... 22
- Figura 8.** Cronoamperogramas das NPs de Cu sintetizadas em condições estacionárias (ET), banho ultrassônico (UT) e agitação magnética (AM) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ por 1800 s a $0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 24
- Figura 9.** Curvas de polarização e de densidade de potência da μFC equipada com ânodo de Cu/CP e cátodo de CP em fluxo de 50 (preto) e 100 (azul) $\mu\text{L min}^{-1}$. A medida foi executada com anólito de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH livre de O_2 e católito de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Curvas de polarização foram medidas do OCV a $0,01 \text{ V}$ a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ 25



SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
RESUMO	4
ABSTRACT	5
LISTA DE FIGURAS	6
SUMÁRIO	7
1. INTRODUÇÃO	8
1.1. <i>Células a Combustível</i>	9
1.1.1. <i>Células a combustível microfluídicas</i>	10
1.2. <i>Metanol como combustível</i>	11
1.3. <i>Catalisadores</i>	12
2. OBJETIVO	13
2.1. <i>Objetivo Geral</i>	13
2.2. <i>Objetivo Específico</i>	13
3. METODOLOGIAS	14
3.1. <i>Síntese das Nanopartículas de Cobre</i>	14
3.2. <i>Caracterização das Nanopartículas de Cobre</i>	15
3.3. <i>Medidas Eletroquímicas</i>	15
3.4. <i>Montagem da Célula a Combustível Microfluídica</i>	16
3.5. <i>Medidas de desempenho da célula a combustível microfluídica</i>	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1. <i>Caracterização Físico-Química</i>	18
4.2. <i>Medidas de Meia-Célula</i>	22
4.3. <i>Testes na célula a combustível microfluídica</i>	25
5. CONCLUSÃO	26
REFERÊNCIAS	28



1. INTRODUÇÃO

A dependência de países industrializados em relação ao petróleo é um aspecto marcante das últimas décadas. Atualmente, a produção de energia é um fator crucial para o progresso da sociedade, trazendo inovações e qualidade de vida. Contudo, é crescente a preocupação global sobre as consequências ambientais dos combustíveis fósseis para as atividades humanas.

Quando se trata de energia elétrica, as plantas centralizadas de geração de milhares de megawatts surgiram na história para atender à grande demanda das crescentes populações. No entanto, os sistemas de conversão de energia elétrica surgiram como pequenos geradores de energia distribuída. O modelo de produção de energia passa de uma abordagem contendo múltiplos geradores, para outra em que poucos, mas grandes, centros de geração fornecem a maior parte da eletricidade para a rede de distribuição. Ainda assim, a obtenção de energia para dispositivos de baixa potência, como calculadoras ou testes *Point of Care*, continua igualmente importante. A descentralização da produção de energia por meio de sistemas de geração distribuída, mais próximos dos locais de consumo, é uma resposta à necessidade de adaptar a geração de eletricidade de maneira mais ágil e flexibilizada [1].

Para aplicações de baixa e média potência, o armazenamento e conversão de energia química em energia elétrica utilizando células eletroquímicas galvânicas como baterias e células a combustível são mais usuais devido à alta energia por unidade de massa desses sistemas [2]. As células eletroquímicas são dispositivos que consistem de um eletrodo positivo e um eletrodo negativo, conectados externamente por um condutor elétrico e separados por um eletrólito condutor de íons. Enquanto nas baterias os reagentes e produtos estão armazenados no interior do sistema e se esgotam com o uso, as células a combustível geram energia à medida que combustível e oxidante são introduzidos ao sistema [3]. Quando a reação total de um sistema eletroquímico é espontânea ($\Delta G < 0$), sendo denominado célula galvânica, o dispositivo produz trabalho elétrico útil devido à operação conjunta de duas reações de meia célula nos eletrodos [3].

1.1. Células a Combustível

A invenção da célula a combustível (FC, do inglês *fuel cell*) é atribuída a Sir William Grove (1811-1896) no século XIX. Contudo, os princípios eletroquímicos que levaram à elaboração do dispositivo são da autoria de Christian Friedrich Schönbein (1799-1868), Professor da University of Basle de 1829 a 1868. Uma vez que as outras fontes de energia eram abundantes, irrestritas e baratas, seu desenvolvimento não foi explorado na época [1].

A estrutura geral das FC está esquematizada na Figura 1. A célula unitária é composta por dois eletrodos de estrutura porosa conectados a um circuito externo, que permitem a penetração dos reagentes e maximizam o contato, separados por uma membrana que conduz íons ao mesmo tempo que é um isolante elétrico.

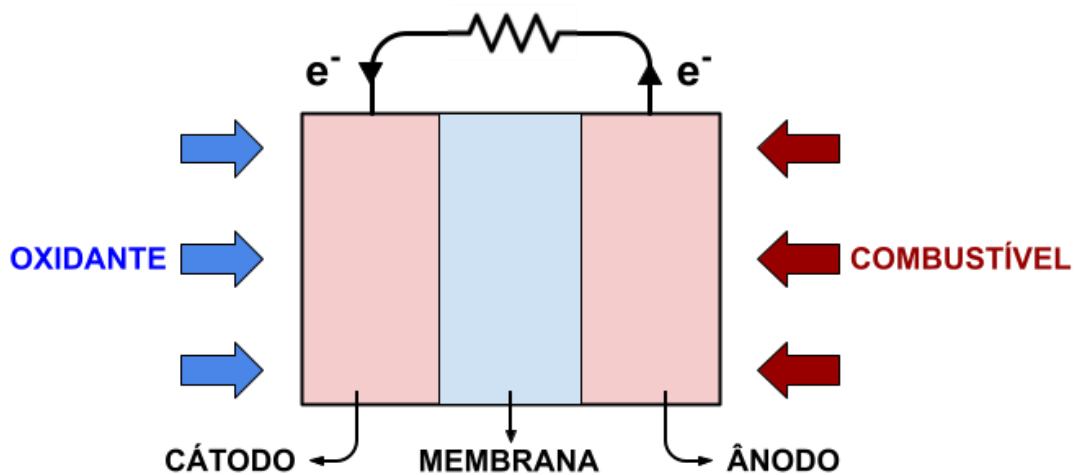


Figura 1. Esquema da estrutura básica de uma célula a combustível.

O combustível é oxidado no ânodo, liberando íons e elétrons. Os íons atravessam a membrana em direção ao cátodo, onde se combinam com o oxidante. Os elétrons são transportados do ânodo ao cátodo através de um circuito externo, criando uma corrente elétrica que pode ser utilizada para alimentar um dispositivo [4,5].

Ainda que as reações eletroquímicas nas células a combustível liberem energia, a cinética da reação pode ser limitada por uma elevada energia de ativação necessária para que o processo ocorra. Se a probabilidade de uma molécula atingir essa energia for baixa,



a reação ocorrerá lentamente. Assim, pode-se considerar três estratégias para lidar com as lentas velocidades das reações: uso de catalisadores eficientes, aumento da temperatura e aumento da área efetiva dos eletrodos [5].

A eficiência da FC depende da variação da energia livre de Gibbs (diferença da energia livre de Gibbs dos produtos e dos reagentes) da reação de oxirredução. Essa energia pode ser definida como “a quantidade máxima de trabalho útil que um sistema pode realizar em uma reação química a temperatura e pressão constantes” [6]. A variação da energia livre de Gibbs, ΔG , se relaciona à ΔE da célula a combustível através da Equação 1:

$$\Delta G = -nF\Delta E = -nF(E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}) \quad (1)$$

onde n é o número de elétrons transferidos por cada molécula de combustível, F é a constante de Faraday e ΔE é o potencial elétrico da célula em equilíbrio termodinâmico na ausência de corrente elétrica, dada pela diferença entre o potencial de redução, $E_{\text{cátodo}}$, e o potencial de oxidação, $E_{\text{ânodo}}$ [6]. Se $\Delta E > 0$, então $\Delta G < 0$, de modo que as reações eletroquímicas acopladas serão espontâneas e uma célula galvânica poderá ser construída. Sabendo que ΔG representa o trabalho máximo, a eficiência da FC pode ser calculada considerando um total equivalente ao calor de queima do combustível à pressão constante, a variação de entalpia (ΔH). Desse modo, a eficiência (ε) da FC pode ser calculada pela Equação 2:

$$\varepsilon = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2)$$

1.1.1. Células a Combustível Microfluídicas

A demanda por altas densidades de energia para aplicações portáteis levou à criação de um tipo de FC em escala miniaturizada, as chamadas células a combustível microfluídicas (μ FCs, do inglês *microfluidic fuel cells*). Nas μ FCs, todos os componentes relacionados ao fornecimento de reagentes, estruturação de eletrodos e local de reação



são confinados a um único canal microfluídico. O funcionamento dessas células consiste na formação de dois fluxos paralelos co-laminares contendo anólito (solução contendo combustível) e católito (solução contendo oxidante), mantendo a separação entre os reagentes. O regime de fluxo laminar é identificado por seus números adimensionais, como o número de Reynolds (Re), dado pela Equação 3 [7].

$$Re = \frac{\rho UL}{\mu} \quad (3)$$

onde ρ é a densidade do fluido, U é a velocidade, L é o comprimento típico e μ é a viscosidade dinâmica. As μ FCs operam com ambos os fluxos em $Re < 10$, de modo que o encontro entre os fluxos no canal co-laminar é controlado, permitindo a troca iônica na interface entre os fluxos e ainda mantendo a separação entre anólito e católito [8,9]. Esta característica, elimina a necessidade do uso de uma membrana de troca iônica [8].

As μ FCs apresentam diversas vantagens em relação às células de combustível convencionais, dentre elas: ausência de membrana de troca iônica, reduzindo polarização por queda ôhmica associada e o custo total do dispositivo [10,11]; versatilidade na otimização da composição dos fluxos de anólito e católito de forma independente, permitindo o uso de pHs diferentes, o chamado meio misto [8] e a possibilidade da configuração *flow-through*, construída utilizando eletrodos de materiais porosos como *carbon paper* sem volume morto [12], promovendo altas densidades de potência em comparação a eletrodos planos [13]. Desse modo, a estrutura das μ FCs oferece possibilidades para melhorar taxas de conversão química e densidade de potência da célula, essenciais para aumento de eficiência dos dispositivos.

1.2. Metanol Como Combustível

O principal combustível para as FC é o hidrogênio [1]. No entanto, o elevado custo para obtenção de H_2 puro, levou a busca por combustíveis líquidos derivados da biomassa que tenham baixo custo e alta disponibilidade [14]. Uma grande quantidade de combustíveis já foram investigadas nesses dispositivos, incluindo o ácido fórmico [15],



glucose [16] e glicerol [17]. Contudo, o metanol é uma opção que se destaca, principalmente pela sua alta densidade de energia e por poder ser produzido a partir de gás natural ou de recursos renováveis, como a biomassa. Além disso, a infraestrutura já existente para combustíveis derivados do petróleo pode, em grande parte, ser adaptada para o armazenamento e distribuição do metanol [1,18]. No entanto, alguns desafios ao utilizar o metanol são: quantidade e custo dos catalisadores de metais nobres geralmente utilizados; envenenamento de catalisadores por produtos de reações intermediárias; reações lentas envolvendo metanol e água (considerando a reação geral utilizando membrana de troca iônica); e baixa densidade de potência [19].

1.3. Catalisadores

Catalisadores desempenham um papel crucial nas reações eletroquímicas ao reduzirem a energia de ativação e ajustarem a seletividade do processo para favorecer a formação de produtos desejados. Em células a combustível, todos os processos reativos ocorrem na superfície desses materiais, que frequentemente são nanométricos devido às propriedades morfológicas, eletrônicas e químicas únicas dessa escala [20]. A escolha do catalisador pode transformar uma célula a combustível que não gera energia em uma capaz de mover veículos pesados, como ônibus. Nesse contexto, o desenvolvimento de nanomateriais com alta razão área/massa é altamente desejável, pois, para um dado material, a taxa de conversão de reagentes aumenta proporcionalmente com a área disponível no catalisador [21].

A platina é um dos catalisadores mais utilizados em células a combustível convencionais de hidrogênio [22] e em combustíveis limpos como etanol [23] e glicerol [17]. A reação de oxidação de metanol, por outro lado, apresenta cinética lenta em catalisadores à base de platina. Isso acontece devido à adsorção de intermediários de carbono que bloqueiam os sítios ativos [24,25]. Em ligas metálicas, como Pt-Ru [26], o metal adicional facilita a oxidação desses intermediários, liberando os sítios ativos e aumentando a velocidade da reação.



Adicionalmente à busca por catalisadores ativos, existe a necessidade da redução de custo. Neste contexto, catalisadores a base de metais não nobres são desejados. Alguns pesquisadores investigaram a possibilidade do uso de cobre como catalisador para reação de eletro-oxidação de metanol. Fleischmann et al. explorou a reação em soluções alcalinas utilizando diferentes metais, destacando o potencial do cobre como catalisador, embora sua atividade seja inferior à da platina [27]. Burke et al. estudou a oxidação de metanol em eletrodos de cobre e platina em soluções de alta alcalinidade, observando que o Cu era menos eficiente em ativar o metanol em potenciais baixos [28]. Por sua vez, Brunelli et al. investigou ligas amorfas de Cu-Zr e Cu-Ti, destacando alta atividade catalítica para a oxidação de formaldeído e atividade reduzida para a oxidação de metanol [29]. No entanto, esses trabalhos não mostram uma investigação mecanística, tampouco propõem o uso em conversores de energia microfluídicos.

A utilização de metais não nobres no ânodo tende a iniciar as reações eletroquímicas em potenciais elevados, diminuindo sua espontaneidade, conforme indica a energia livre de Gibbs. No entanto, as μ FCs permitem aumentar o potencial da célula ajustando independentemente os potenciais do ânodo e do cátodo, utilizando meios mistos. Essa característica pode ser o fator essencial na otimização de ânodos de metais não nobres. Nesse contexto, nanopartículas de cobre surgem como uma alternativa para o ânodo na eletro-oxidação de metanol em ambientes alcalinos devido ao baixo custo.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

Sintetizar nanopartículas à base de Cu e investiga-las como ânodos para conversão de energia em célula a combustível microfluídica alimentada por metanol.

2.2. Objetivo Específico

Sintetizar NPs de Cu por um método em escala reduzida, aplicando três diferentes condições: estática, agitação magnética e banho ultrassônico.



Investigar morfologia, composição química, parâmetros eletroquímicos em meia célula e compreender o impacto dos materiais obtidos na eletro-oxidação de metanol.

Construir e avaliar a eficiência de uma μ FC impressa em 3D alimentada por metanol/persulfato de sódio equipada com ânodo a base de cobre em configuração parcialmente *flow-through*.

3. METODOLOGIAS

3.1. Síntese das Nanopartículas de Cobre

As nanopartículas de cobre (NPs de Cu) foram sintetizadas adaptando a síntese de Pt descrita por Quinson et al. [30]. Inicialmente, foi preparada uma solução do precursor H_2CuCl_4 adicionando 0,0852 g de $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 10 mL de metanol $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl. Em seguida, essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL, completado com metanol, e deixada envelhecendo por 48 horas. Paralelamente, preparou-se uma solução contendo 21,4 mg de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (98%) e 1,25 mL de metanol em 10 mL de água deionizada, a qual foi envelhecida por 24 horas.

Em tubos Eppendorf de 2 mL, foram colocados $\frac{1}{4}$ de solução do precursor H_2CuCl_4 e $\frac{3}{4}$ de solução metanólica de LiOH. A síntese de NPs de Cu foi realizada em amostras distribuídas em três grupos para envelhecimento e redução: sob condição (i) estacionária, colocada em refrigeração a $-2 \text{ }^\circ\text{C}$ após 24 horas; em (ii) agitação magnética a 1250 rpm durante 24 horas, até ser colocada no refrigerador; em (iii) banho ultrassônico durante as primeiras 3 horas, deixada em repouso pelas 21 horas seguintes e colocada em refrigeração logo em seguida.

O procedimento de limpeza das NPs foi executado três vezes. Inicialmente, após 24 horas de refrigeração, o material foi submetido a 6 minutos de banho ultrassônico e, em seguida, centrifugação a 6000 rpm por uma hora. O Eppendorf teve sobrenadante retirado e adicionado água deionizada. Após a terceira limpeza, 1 mL de água deionizada foi adicionada em cada amostra, que deste ponto, seriam depositadas sobre os eletrodos.



3.2. Caracterização das Nanopartículas de Cobre

A morfologia do material obtido foi avaliada utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV, modelo JEOL JSM-6380LV) equipado com um espectrômetro de raios-X por dispersão de energia (EDS) da Thermo Scientific (Noran System Six). Esses métodos foram aplicados na análise do material em dois cenários. Primeiramente, as soluções contendo nanopartículas foram dispostas em placas de silício após tratamento ultrassônico. Adicionalmente, foram preparadas amostras de *carbon paper* submersas na suspensão aquosa de NPs de Cu, expostas a banho ultrassônico por 5 minutos antes de serem secas e analisadas. Complementarmente, a morfologia das NPs secas foi examinada utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET, modelo JEOL 2100Plus).

A análise da estrutura de fase e da cristalinidade das nanopartículas foi realizada em parceria com o grupo MATENERCAT (Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, Oviedo), conduzida por meio de difração de raios X em pó (DRX), utilizando a radiação Cu K α em um difratômetro D8 ADVANCED. As medições foram realizadas numa faixa de 2θ de 20,00 a 80,00°, com incrementos de 0,05°.

3.3. Medidas Eletroquímicas

As análises eletroquímicas foram conduzidas utilizando uma célula eletroquímica padrão de vidro de três eletrodos, equipada com um contra-eletródo de platina, um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um eletrodo de trabalho de carbono vítreo cuidadosamente polido, limpo e modificado com NPs de Cu. A modificação envolveu um breve banho ultrassônico da dispersão no tubo Eppendorf, seguida pela aplicação de 50 μ L desta solução sobre a superfície de 0,2 cm² do eletrodo de carbono vítreo, que foi posteriormente seca sob um fluxo de nitrogênio.

Utilizando um potenciostato PalmSens 3, os perfis eletroquímicos das NPs de Cu foram registrados em uma solução de 0,1 mol L⁻¹ de KOH livre de O₂, variando o potencial entre -0,9 e 0,7 V contra Ag/AgCl a uma taxa de 0,05 V s⁻¹. Parâmetros



eletrocatalíticos foram avaliados em uma solução contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH livre de O_2 , com potenciais ajustados entre $-0,4$ e $1,6 \text{ V}$ contra Ag/AgCl a $0,05 \text{ V s}^{-1}$. Além disso, foram conduzidos experimentos de cronoamperometria aplicando-se $0,6 \text{ V}$ por um período de 1800 segundos. As correntes foram normalizadas pela área geométrica do eletrodo de carbono vítreo.

3.4. Montagem da Célula a Combustível Microfluídica

Desenvolvemos uma célula a combustível microfluídica (μFC) adaptada dos protótipos de Guima et al. [31], do Electrochemistry Research Group da UFMS. Utilizamos a técnica de Modelagem por Deposição Fundida (FDM), onde um filamento de poli(ácido láctico) (PLA) foi aquecido e depositado camada por camada para construir os objetos em uma impressora 3D SETHI[®] modelo S3. O design da μFC foi inicialmente modelado no software Autodesk Inventor[®] e convertido para formato STL para o fatiamento no software Simplify3D[®].

A célula, com dimensões de $3,6 \text{ cm} \times 3,6 \text{ cm}$, é composta por duas partes impressas em 3D nas extremidades e uma peça de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) no interior. A camada mais acima permite a entrada e saída de reagentes no topo (Figura 2A) e a mais abaixo consiste de uma placa lisa (Figura 2B), ambas encapsulando a peça de PDMS de 4 mm de espessura (Figura 2D), que contém o canal co-laminar microfluídico. Para a formação deste canal de PDMS, um molde positivo (Figura 2C) foi impresso, onde o material líquido foi depositado e curado por duas semanas após a remoção de bolhas em uma câmara de vácuo.

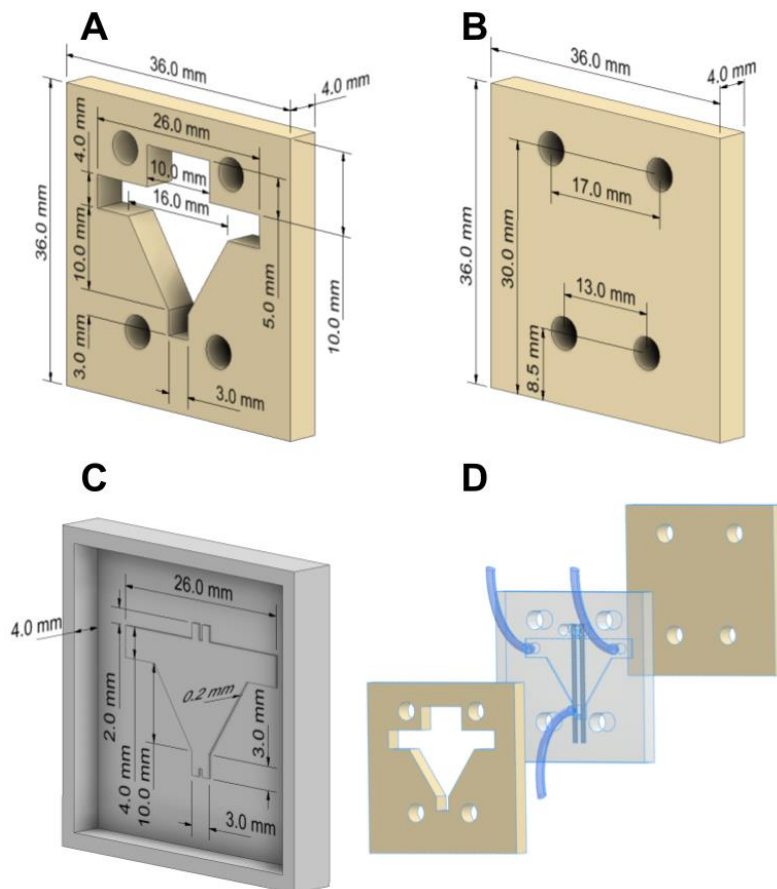


Figura 2. Esquema ilustrativo da célula a combustível microfluídica, composta por (A) camada impressa superior, (B) camada impressa inferior, (C) molde para formação do canal de PDMS e (D) célula desmontada em três camadas.

Os eletrodos foram preparados nas dimensões de 14 x 1 mm do material *carbon paper* (CP) da Toray® (TGP-060). Para a preparação do ânodo, o CP foi tratado termicamente com chama de butano, imerso na dispersão de cobre, tratado em banho ultrassônico por 5 minutos e seco a 80 °C durante 4 horas. Para o cátodo, o CP foi diretamente integrado à μ FC após ser tratado termicamente.

O ânodo de Cu/CP e o cátodo de CP foram posicionados nos sulcos do PDMS, conectados a uma placa de cobre com epóxi de prata e ao potenciostato em seguida. Assim, foi estabelecida uma área de seção transversal do ânodo de 0,0266 cm², utilizado para normalização das medidas de corrente e potência durante os testes. Uma vez que a espessura do CP é de 190 μ m e a altura do microcanal é de 200 μ m, considera-se que a configuração do dispositivo é um híbrido de *flow-through* e *flow-by*, havendo volume



morto de solução eletrolítica. Após a montagem da μ FC, a célula foi acoplada a tubos Tygon[®] para a entrada e saída das soluções eletrolíticas, e testada em um sistema alimentado por metanol.

3.5. Medidas de Desempenho da Célula a Combustível Microfluídica

Os testes na μ FC foram realizados utilizando um ânodo de Cu/CP alimentado por anólito composto de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ livre de O_2 , enquanto o cátodo de CP foi alimentado por um católito de H_2SO_4 1 mol L^{-1} + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 mol L^{-1} . Para a introdução dos eletrólitos na célula, utilizou-se uma bomba peristáltica KDS Legato (modelo 101) em fluxos controlados de $50 \mu\text{L min}^{-1}$ ou $100 \mu\text{L min}^{-1}$. A avaliação do desempenho foi realizada por meio de curvas de polarização e densidade de potência, obtidas utilizando um potenciostato PalmSens 3. Os registros das respostas de corrente foram feitos desde a tensão em circuito aberto (OCV, do inglês *open-circuit voltage*) até $0,01 \text{ V}$ a uma taxa de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização Físico-Química

As imagens de MEV revelaram que as NPs, independentemente do método de síntese empregado — estacionário (Figura 3A–C), ultrassônico (Figura 3F–H) ou agitação mecânica (Figura 3K–M) — exibiram morfologia não uniforme, características de óxido de Cu [32]. O mapeamento da composição química (Figura 3D, 3I e 3N) e seus espectros de EDS resultantes (Figura 3E, 3J e 3O) ratificam a presença de cobre e ausência de impurezas nos materiais sintetizados.

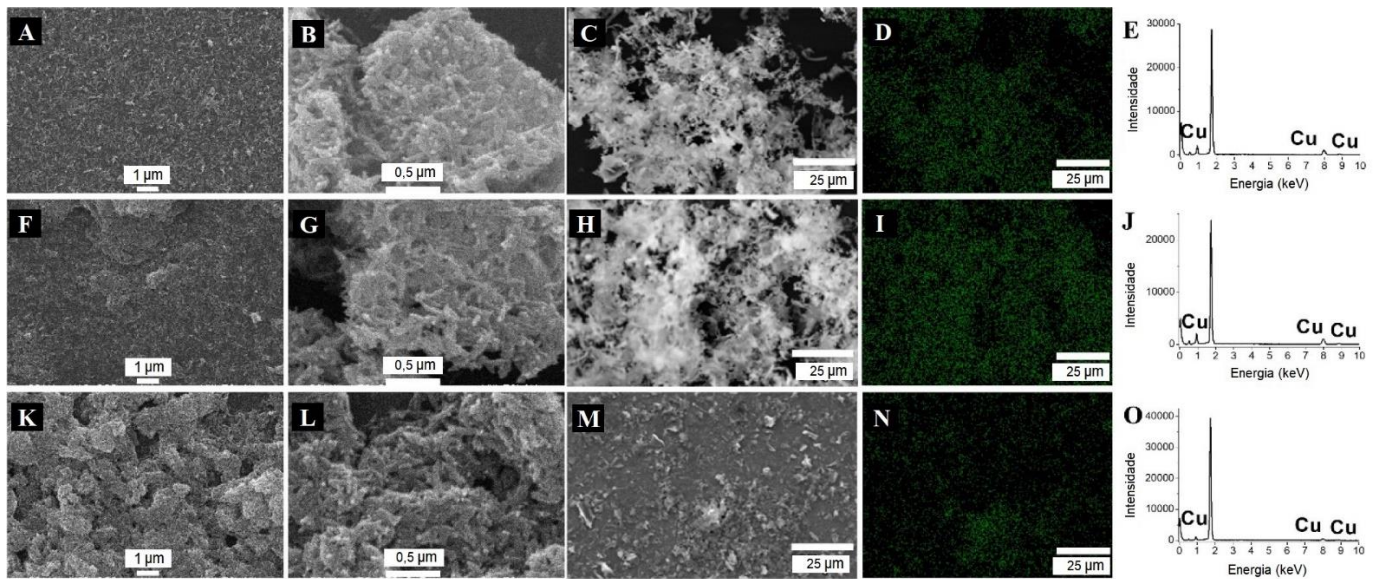


Figura 3. Imagens de MEV, composição química por EDS e espectro por EDS das nanopartículas de Cu sintetizadas em (A–E) condições estacionárias, (F–J) banho ultrassônico e (K–O) agitação magnética.

Adicionalmente, as NPs de Cu foram examinadas após a dispersão em *carbon paper* em banho ultrassônico. As Figuras 4A, 4F e 4K mostram a distribuição homogênea das NPs sobre as fibras de carbono, o que é crucial para a eficiência dos eletrodos, fornecendo maior área superficial eletroquimicamente ativa. As Figuras 4B, 4G e 4L indicam que as NPs não formaram agregados, e os canais entre as fibras (Figura 4C, 4H e 4M) se mantiveram abertos, facilitando o fluxo de eletrólitos e maximizando a utilização dos reagentes. Os espectros EDS (Figura 4E, 4J e 4O) resultantes dos mapas de composição química (Figura 4D, 4I e 4N) exibem picos de menor magnitude em comparação aos das nanopartículas não suportadas, o que é uma característica típica da distribuição uniforme de catalisadores sobre as fibras de carbono. A caracterização por MET (Figura 5) das NPs de Cu revelou a formação de estruturas dendríticas semelhantes ao comparar os três métodos de síntese, com tamanhos aproximados de 10 nm x 150 nm e espessuras variando entre 2 a 5 nm.

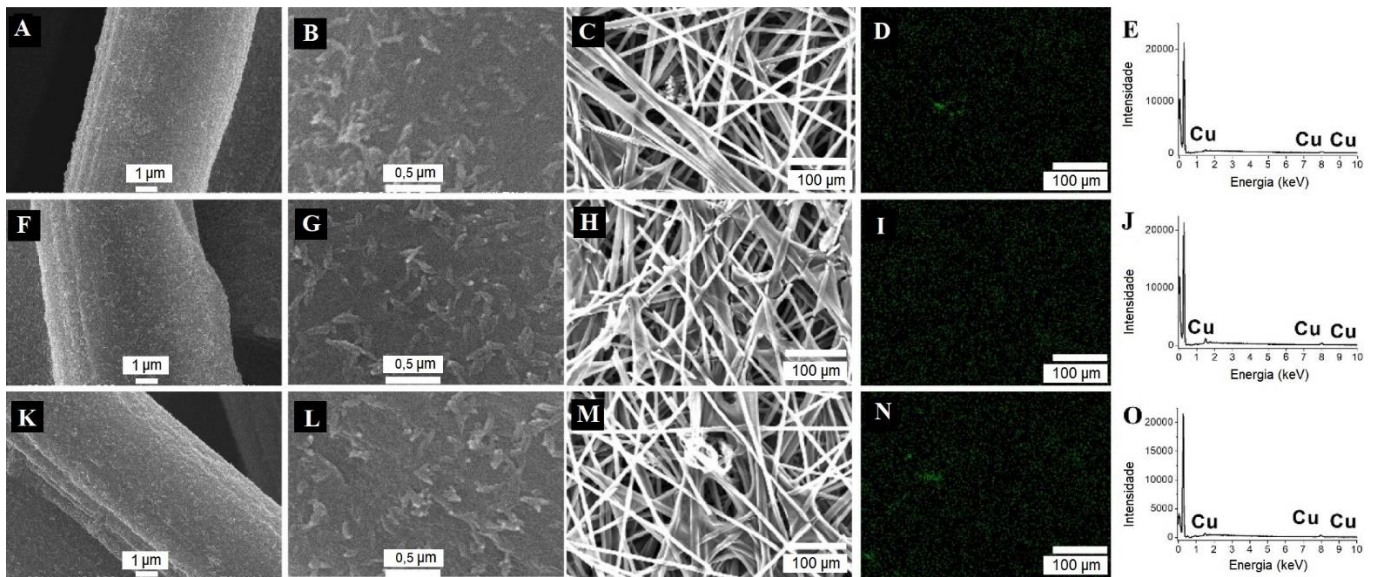


Figura 4. Imagens de MEV, composição química por EDS e espectro por EDS de *carbon paper* modificado com NPs de Cu sintetizadas em (A–E) condições estacionárias, (F–J) banho ultrassônico e (K–O) agitação magnética.

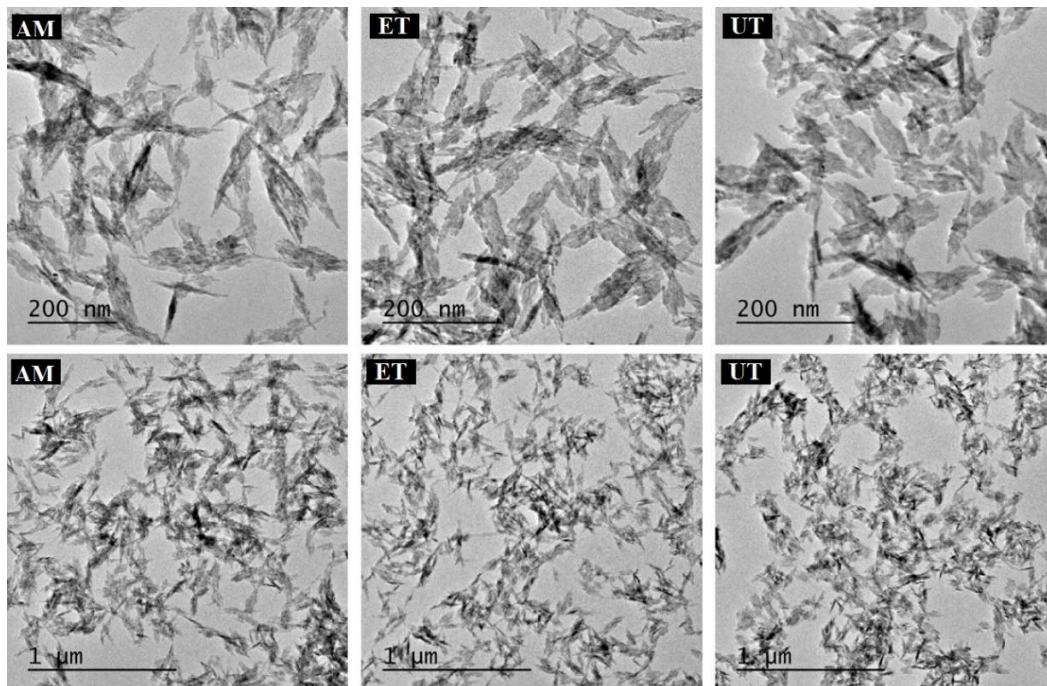


Figura 5. Imagens de MET de Cu sintetizadas em: condições estacionárias (ET), banho ultrassônico (UT) e agitação magnética (AM).

A técnica de difração de raios X foi aplicada para análise das características cristalográficas do material sintetizado. A Figura 6 mostra o difratograma para as



amostras sintetizadas por método estacionário (ET), sob agitação magnética (AM) e sob banho ultrassônico (UT), destacando cristalografias semelhantes.

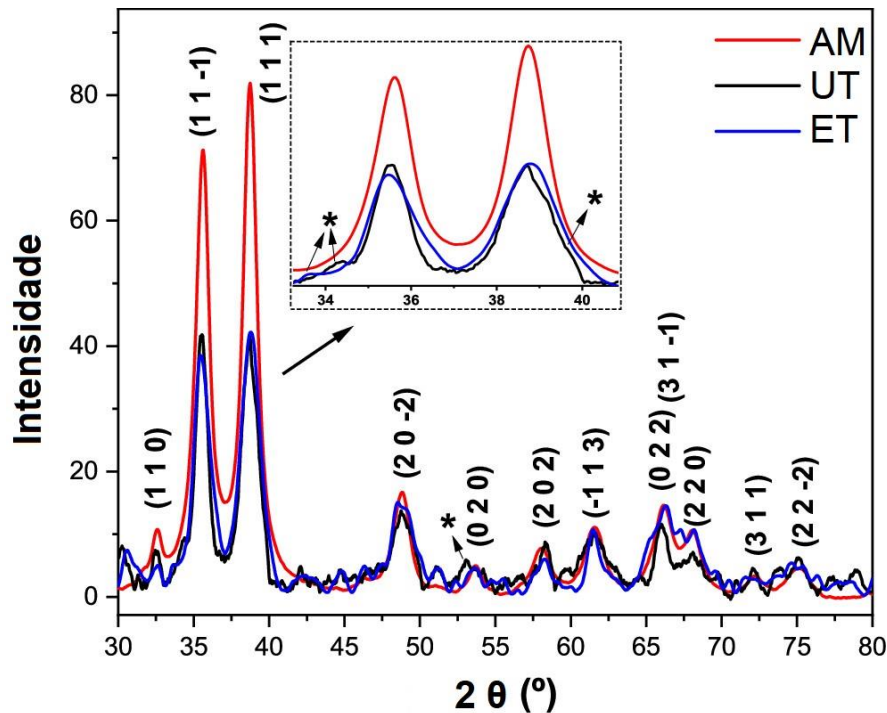


Figura 6. Padrões de DRX das NPs de Cu sintetizadas em condições estacionárias (ET), banho ultrassônico (UT) e agitação magnética (AM). Asteriscos indicam picos de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. O gráfico é ampliado na região entre 34° e 40° para indicar picos adicionais de menor magnitude.

A identificação de fases cristalinas foi realizada tomando o material sintetizado por AM como base, uma vez que este apresentou dados mais bem definidos. Os padrões de DRX desta amostra revelaram picos marcantes em vários ângulos de difração específicos, correspondendo aos planos cristalinos da fase monoclinica de CuO [33]. Ademais, a amostra UT mostrou picos adicionais em $34,3^\circ$, $39,7^\circ$ e $53,2^\circ$, atribuídos à presença de (020), (301) e (321), planos da fase secundária de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ de estrutura ortorrômbica [33]. Esses picos não foram tão evidentes na amostra ET devido ao alto nível de ruído nos dados, dificultando a identificação de fases menos intensas.

Confirmando o caráter esperado pela morfologia não uniforme, o óxido de cobre (CuO) é a fase predominante em todas as amostras analisadas. No entanto, a complexidade adicional observada na amostra UT com a coexistência de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sugere

a possibilidade de influência das condições de síntese na formação de diferentes fases cristalinas. Além disso, análises adicionais da composição superficial dos materiais revelaram que a amostra sintetizada em banho ultrassônico contém alta quantidade Cu_2O e menor contaminação por carbono em comparação às outras amostras [34].

4.2. Medidas de Meia-Célula

As propriedades eletrocatalíticas das NPs de Cu depositadas sobre eletrodos de carbono vítreo foram investigadas em meia-célula na ausência (Figura 7A) e na presença (Figura 7B) de metanol. O perfil eletroquímico em meio alcalino mostra quatro picos relacionados às mudanças no estado de oxidação do cobre, sendo mais visível na síntese por agitação magnética.

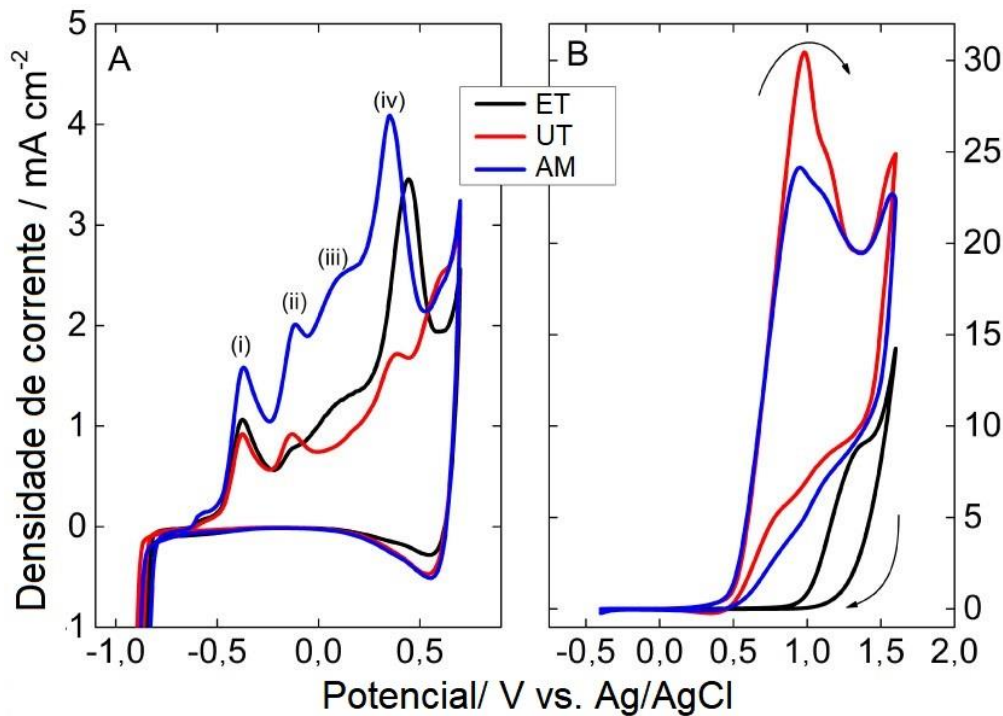
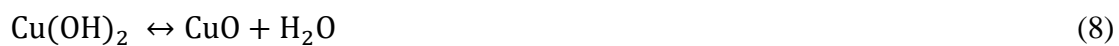
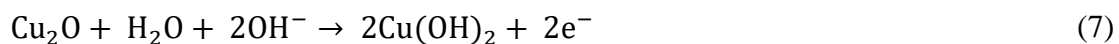


Figura 7. Voltamogramas das NPs de Cu sintetizadas em condições estacionárias (ET), banho ultrassônico (UT) e agitação magnética (AM) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ na (A) ausência e (B) presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol.



A região I é atribuída à transição Cu/Cu^I (Equações 4 e 5) [35]. A região II é resultado da formação de Cu(OH)₂, que existe no equilíbrio com CuO, conforme os processos descritos pelas Equações 6–8 [36]. As reações anódicas na região III formam produtos de reações solúveis, através de Cu (Equação 9) e/ou CuO (Equação 10) [35]. A região IV corresponde à formação de Cu^{III} (Cu₂O₃), resultante dos produtos da região anterior, conforme as Equações 11 e 12 [37]. A maioria das reações documentadas é irreversível e não apresenta pico catódico, exceto pela redução parcial de Cu₂O₃, que é responsável pela região em ~0,5 V.



A Figura 7B revela que a presença de Cu₂O₃ contribui para o aumento da densidade de corrente por volta de 0,9 V. Contudo, aumentado o potencial, a superfície do eletrodo fica coberta por Cu₂O₃ e observa-se uma diminuição na densidade de corrente da eletro-oxidação de metanol, sugerindo um bloqueio dos sítios ativos devido ao excesso da espécie.

O potencial de início da eletro-oxidação de metanol para cada método de síntese foi obtido através da derivada do voltamograma [38,39]. Para as amostras de AM e UT, o potencial de início foi de 0,4 V, enquanto para as NPs sintetizadas em condições estáticas foi de 0,85 V. Adicionalmente, a densidade de corrente nas NPs sintetizadas sob



condições dinâmicas é de duas a três vezes superior, com as nanopartículas preparadas em banho ultrassônico apresentando as maiores densidades de corrente, atingindo até $30,4 \text{ mA cm}^{-2}$. Além disso, em oposição às demais amostras, as NPs de Cu sintetizadas em condições estáticas não exibiram correntes anódicas significativas na varredura reversa.

A atividade das NPs de Cu também foi examinada potenciostaticamente por meio da cronoamperometria em $0,6 \text{ V}$, conforme apresentado na Figura 8. O cronoamperograma confirmou que as NPs produzidas via banho ultrassônico mostram atividade catalítica significativamente maior em relação às demais amostras. A densidade de corrente pseudoestacionária das NPs por UT atingiu um valor cerca de 55 vezes superior às obtidas pelas NPs sintetizadas estaticamente e aproximadamente 3 vezes superior em comparação às sintetizadas sob agitação magnética.

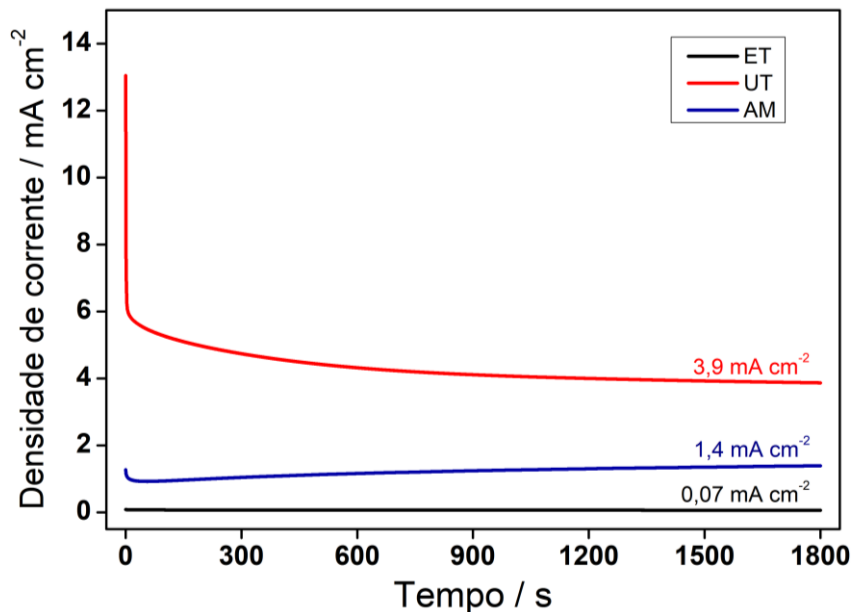


Figura 8. Cronoamperogramas das NPs de Cu sintetizadas em condições estacionárias (ET), banho ultrassônico (UT) e agitação magnética (AM) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ por 1800 s a $0,6 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl.

Essa diferença de desempenho das amostras remete às distintas superfícies observadas. As NPs de UT mostraram uma concentração inicial de Cu(OH)_2 mais alta na superfície, potencialmente catalisando reações entre Cu(OH) e adsorbatos (Cu-CO, por exemplo) em baixos potenciais, como $0,6 \text{ V}$ adotado na medida potenciostática. Além

disso, o alto grau de limpeza e a maior área superficial exposta das NPs de UT, evidenciadas pela escassa presença de contaminantes de carbono, são fatores essenciais para uma maior acessibilidade aos sítios ativos. Essas características são fundamentais para promover a adsorção dissociativa dos reagentes, levando a elevadas densidades de corrente registradas em potenciais acima de 0,6 V, conforme mostra a Figura 7B.

4.3. Testes na Célula a Combustível Microfluídica

Considerando que as NPs de Cu sintetizadas por UT demonstraram maior eficiência nas medidas de meia célula, depositamos esse material sobre *carbon paper* para ser utilizado como ânodo da μ FC impressa em 3D (Figura 2), enquanto o cátodo foi de CP puro. O desempenho da μ FC foi investigado pela curva de polarização e curva de densidade de potência (Figura 9), para uma célula alimentada por metanol em meio alcalino e persulfato de sódio em meio ácido em fluxos de $50 \mu\text{L min}^{-1}$ e $100 \mu\text{L min}^{-1}$.

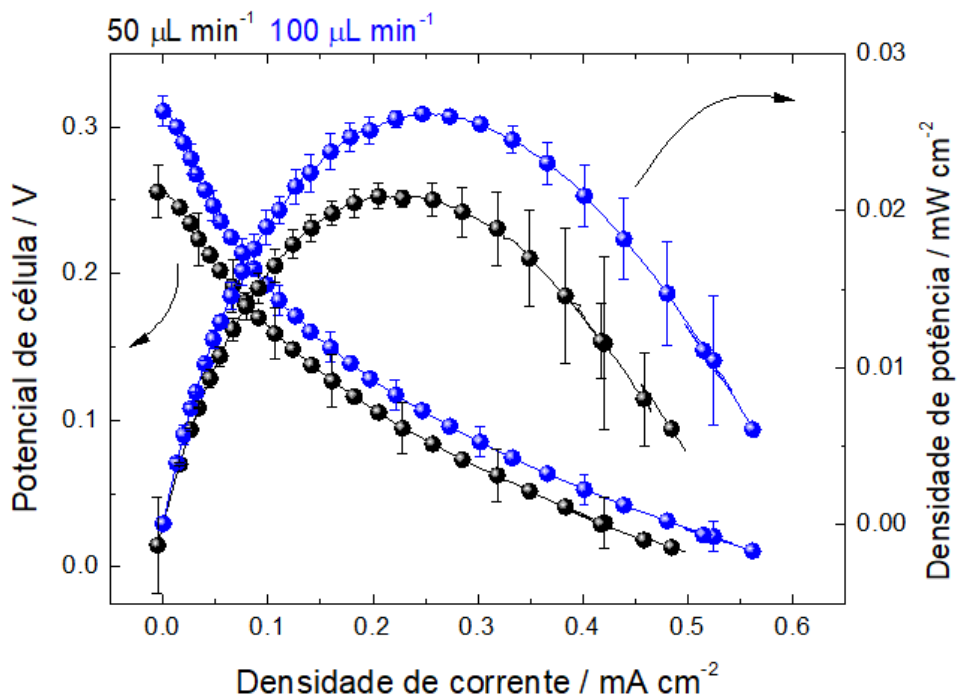


Figura 9. Curvas de polarização e de densidade de potência da μ FC equipada com ânodo de Cu/CP e cátodo de CP em fluxo de 50 (preto) e 100 (azul) $\mu\text{L min}^{-1}$. A medida foi executada com anólito de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH livre de O_2 e católito de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Curvas de polarização foram medidas do OCV a $0,01 \text{ V}$ a $0,01 \text{ V s}^{-1}$.



Utilizando a Equação 3, os Re para os fluxos de $50 \mu\text{L min}^{-1}$ e $100 \mu\text{L min}^{-1}$ foram calculados como aproximadamente 0,58 e 1,17, respectivamente. Os baixos Re (<10) indicam que o fluxo co-laminar é estável, o que garante a troca iônica.

Os potenciais iniciais de redução do persulfato e eletro-oxidação de metanol sugerem uma tensão de circuito aberto (OCV) teórica de 0,45 V, indicando uma reação redox espontânea. Esta estimativa considera a redução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ em meio ácido como 0,9 V [34]. As curvas de polarização apresentaram OCV de 0,25 V e 0,3 V para os fluxos de $50 \mu\text{L min}^{-1}$ e $100 \mu\text{L min}^{-1}$, respectivamente. Os valores são inferiores ao teórico devido às polarizações não controladas, como contato elétrico entre fio de eletrodo poroso e a própria atividade catalítica do Cu/CP em comparação ao Cu imobilizado em carbono vítreo. Adicionalmente, apesar de estável, o fluxo no microcanal não é perfeito, o que é refletido na diferença entre o OCV teórico e o OCV medido. As curvas de polarização não mostram regiões de escassez de oxidante (*starving*), sugerindo que o transporte de massa do oxidante é suficiente para atender à demanda de elétrons do cátodo, os quais são extraídos do metanol pelo ânodo.

As curvas de densidade de potência mostram densidades de corrente de $0,48 \text{ mA cm}^{-2}$ e $0,56 \text{ mA cm}^{-2}$ em fluxos de $50 \mu\text{L min}^{-1}$ e $100 \mu\text{L min}^{-1}$, respectivamente. Observou-se um aumento na densidade de potência de $20 \mu\text{W cm}^{-2}$ para $26 \mu\text{W cm}^{-2}$ entre esses dois fluxos. Estes resultados destacam a eficiência da conversão de metanol em energia utilizando um ânodo de NPs de Cu e um cátodo livre de metais. Ademais, apesar da menor densidade de potência do Cu comparado a catalisadores de metais nobres, o custo extremamente baixo do cobre pode tornar a célula economicamente vantajosa.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, que faz parte do estudo desenvolvido por Queiroz et al. [34], sintetizamos nanopartículas de cobre por um método simples e de baixo custo em condições estáticas (ET), sob agitação magnética (AM) e em banho ultrassônico (UT). A análise de morfologia e composição química das nanopartículas revelou que elas



apresentam o mesmo formato dendrítico parecido com agulhas, característicos de óxidos de cobre.

As medidas potenciodinâmica e potenciostática mostraram a alta atividade catalítica das NPs de Cu, destacando a maior eficiência das amostras sintetizadas sob UT na eletro-oxidação de metanol. Esta amostra obteve um potencial de início de oxidação de 0,45 V nas medidas em meia célula, além de uma alta densidade de corrente, o que torna este material um potencial ânodo. A eletrocatalise superior pode ser explicada pela distinta cristalografia documentada por DRX, como a maior concentração de grupos hidroxila, que podem aumentar a densidade de corrente ao acelerar a oxidação dos adsorbatos da superfície.

Adicionalmente, integramos os catalisadores sintetizados por UT a uma célula a combustível microfluídica (μ FC) alimentada por metanol em meio alcalino e persulfato de sódio em meio ácido. Uma vez que o potencial de início da eletro-oxidação de metanol foi de 0,45 V, o OCV teórico é de 0,45 V, o que fornece uma reação redox espontânea para produzir energia. Experimentalmente, a μ FC exibiu 0,30 V de OCV, $0,56 \text{ mA cm}^{-2}$ de densidade de corrente máxima e $26 \text{ }\mu\text{W cm}^{-2}$ de densidade de potência de pico a $100 \text{ }\mu\text{L min}^{-1}$.

Desse modo, mostramos que é possível construir células a combustível equipadas com catalisadores de Cu, sintetizados de forma descomplicada, para a conversão de metanol em energia. O sistema apresentado ainda pode ser otimizado com o uso de eletrólitos de alta condutividade, cocatalisadores e altas velocidade de fluxo, desde que o sistema se mantenha estável.



REFERÊNCIAS

- [1] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells – Fundamentals and Applications, Fuel Cells 1 (2001) 5–39. [https://doi.org/10.1002/1615-6854\(200105\)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G).
- [2] J.D. Morse, Micro-fuel cell power sources, International Journal of Energy Research 31 (2007) 576–602. <https://doi.org/10.1002/er.1281>.
- [3] R.M. Dell, D. a. J. Rand, P. Connor, R. (Bob) D. Bailey, Understanding Batteries, The Royal Society of Chemistry, 2001. <https://doi.org/10.1039/9781847552228>.
- [4] E. Kjeang, Theory, in: E. Kjeang (Ed.), Microfluidic Fuel Cells and Batteries, Springer International Publishing, Cham, 2014: pp. 7–15. https://doi.org/10.1007/978-3-319-06346-1_2.
- [5] J. Larminie, A. Dicks, Introduction, in: Fuel Cell Systems Explained, John Wiley & Sons, Ltd, 2003: pp. 1–24. <https://doi.org/10.1002/9781118878330.ch1>.
- [6] J. Larminie, A. Dicks, Efficiency and Open Circuit Voltage, in: Fuel Cell Systems Explained, John Wiley & Sons, Ltd, 2003: pp. 25–43. <https://doi.org/10.1002/9781118878330.ch2>.
- [7] J.H. Spurk, N. Aksel, Constitutive Relations for Fluids, in: J.H. Spurk, N. Aksel (Eds.), Fluid Mechanics, Springer International Publishing, Cham, 2020: pp. 81–102. https://doi.org/10.1007/978-3-030-30259-7_3.
- [8] 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>.
- [9] T.M. Squires, S.R. Quake, Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale, Rev. Mod. Phys. 77 (2005) 977–1026. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.77.977>.
- [10] M.-A. Goulet, E. Kjeang, Co-laminar flow cells for electrochemical energy conversion, Journal of Power Sources 260 (2014) 186–196. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.009>.
- [11] 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>.
- [12] 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>.
- [13] 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>.



- [14] A. Sonthalia, N. Kumar, M. Tomar, V. Edwin Geo, S. Thiyagarajan, A. Pugazhendhi, Moving ahead from hydrogen to methanol economy: scope and challenges, *Clean Techn Environ Policy* 25 (2023) 551–575. <https://doi.org/10.1007/s10098-021-02193-x>.
- [15] E.R. Choban, L.J. Markoski, A. Wieckowski, P.J.A. Kenis, 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>.
- [16] F.M. Cuevas-Muñiz, M. Guerra-Balcázar, F. Castaneda, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, Performance of Au and AuAg nanoparticles supported on Vulcan in a glucose laminar membraneless microfuel cell, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 5853–5857. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.081>.
- [17] G.L. Caneppele, T.S. Almeida, C.R. Zanata, É. Teixeira-Neto, P.S. Fernández, G.A. Camara, C.A. Martins, Exponential improving in the activity of Pt/C nanoparticles towards glycerol electrooxidation by Sb ad-atoms deposition, *Applied Catalysis B: Environmental* 200 (2017) 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.072>.
- [18] S. Wasmus, A. Küver, Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review1, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 461 (1999) 14–31. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(98\)00197-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00197-1).
- [19] S. Giddey, S.P.S. Badwal, A. Kulkarni, C. Munnings, A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology, *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012) 360–399. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2012.01.003>.
- [20] H. Mistry, A.S. Varela, S. Kühl, P. Strasser, B.R. Cuenya, Nanostructured electrocatalysts with tunable activity and selectivity, *Nat Rev Mater* 1 (2016) 1–14. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.9>.
- [21] C.A. Martins, P.S. Fernández, G.A. Camara, Alternative Uses for Biodiesel Byproduct: Glycerol as Source of Energy and High Valuable Chemicals, in: M. Trindade (Ed.), *Increased Biodiesel Efficiency: Alternatives for Production, Stabilization, Characterization and Use of Coproduct*, Springer International Publishing, Cham, 2018: pp. 159–186. https://doi.org/10.1007/978-3-319-73552-8_7.
- [22] C. Song, Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century, *Catalysis Today* 77 (2002) 17–49. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00231-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00231-6).
- [23] M.Z.F. Kamarudin, S.K. Kamarudin, M.S. Masdar, W.R.W. Daud, Review: Direct ethanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 9438–9453. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.059>.
- [24] J. Larminie, A. Dicks, Direct Methanol Fuel Cells, in: *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Ltd, 2003: pp. 141–161. <https://doi.org/10.1002/9781118878330.ch6>.



- [25] A. Hamnett, Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell, *Catalysis Today* 38 (1997) 445–457. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00054-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00054-0).
- [26] J. Larminie, A. Dicks, Direct Methanol Fuel Cells, in: *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Ltd, 2003: pp. 141–161. <https://doi.org/10.1002/9781118878330.ch6>.
- [27] M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, The kinetics and mechanism of the oxidation of amines and alcohols at oxide-covered nickel, silver, copper, and cobalt electrodes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1972) 1396–1403. <https://doi.org/10.1039/P29720001396>.
- [28] L.D. Burke, K.J. O'Dwyer, Oxidation of some reactive small molecules on copper and platinum in solutions of high pH, *Electrochimica Acta* 36 (1991) 1937–1945. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85076-J](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85076-J).
- [29] K. Brunelli, M. Dabalà, M. Magrini, Cu-based amorphous alloy electrodes for fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 145–148. <https://doi.org/10.1023/A:1014733910695>.
- [30] J. Quinson, J.K. Mathiesen, J. Schröder, A. Dworzak, F. Bizzotto, A. Zana, S.B. Simonsen, L. Theil Kuhn, M. Oezaslan, K.M.Ø. Jensen, M. Arenz, Teaching old precursors new tricks: Fast room temperature synthesis of surfactant-free colloidal platinum nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science* 577 (2020) 319–328. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.05.078>.
- [31] K.-E. Guima, L.E. Gomes, J. Alves Fernandes, H. Wender, C.A. Martins, Harvesting Energy from an Organic Pollutant Model Using a New 3D-Printed Microfluidic Photo Fuel Cell, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 54563–54572. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14464>.
- [32] A.K. Mishra, A.K. Nayak, A.K. Das, D. Pradhan, Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis of Cupric Oxide Nanostructures for High-Performance Supercapacitor, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 11249–11261. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02210>.
- [33] C. Li, Y. Yin, H. Hou, N. Fan, F. Yuan, Y. Shi, Q. Meng, Preparation and characterization of Cu(OH)₂ and CuO nanowires by the coupling route of microemulsion with homogenous precipitation, *Solid State Communications* 150 (2010) 585–589. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.12.039>.
- [34] B.D. Queiroz, P.-L.S. Vital, K.O. Budke, N. Rey-Raap, A. Arenillas, G.M.O. Barra, D.S. Ferreira, G.A. Camara, H. Wender, C.A. Martins, A Comprehensive Investigation of Methanol Electrooxidation on Copper Anodes: Spectroelectrochemical Insights and Energy Conversion in Microfluidic Fuel Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 16 (2024) 35255–35267. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c08472>.



- [35] S.M. Abd el Haleem, B.G. Ateya, Cyclic voltammetry of copper in sodium hydroxide solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 117 (1981) 309–319. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(81\)80091-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80091-5).
- [36] H. Heli, M. Jafarian, M.G. Mahjani, F. Gobal, Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4999–5006. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.06.015>.
- [37] A.M.S. El Din, F.M.A. El Wahab, The behaviour of the copper electrode in alkaline solutions upon alternate anodic and cathodic polarization, *Electrochimica Acta* 9 (1964) 113–121. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(64\)80010-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(64)80010-4).
- [38] A. Murthy, A. Manthiram, Application of Derivative Voltammetry in the Analysis of Methanol Oxidation Reaction, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 3827–3832. <https://doi.org/10.1021/jp2092829>.
- [39] G.L. Caneppele, C.A. Martins, Revisiting glycerol electrooxidation by applying derivative voltammetry: From well-ordered bulk Pt to bimetallic nanoparticles, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 865 (2020) 114139. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114139>.