

Células a combustível microfluídicas baseadas em papel na oxidação de etilenoglicol utilizando concentrações ultrabaixas de Pt

Andre L. D. Lima^{1*} (PG), Piter M. Rocha¹ (G), Emerson C. Kohlrausch²(PQ), Jesum A. Fernandes²(PQ), Cauê A. Martins¹(PQ)

¹Instituto de Física, UFMS; ²School of Chemistry, University of Nottingham

*andre.l.d.lima@ufms.br

RESUMO

RESUMO - Células a combustível microfluídicas de papel (PμFCs) 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 PμFCs 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 PμFC 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ é reduzido em meio ácido, permitindo com que as reações em meia-célula sejam otimizadas independentemente. Os resultados obtidos na PμFC mostram uma densidade de corrente máxima de $101,80 \text{ mA cm}^{-2}$ e uma densidade de potência de $9,75 \text{ mW cm}^{-2}$, posicionando-se entre as maiores observadas para células a combustível microfluídicas de papel alimentadas por álcool.

Palavras-chave: Baterias de papel, Sputtering, Ultra-low metal, Etilenoglicol.

Introdução

Células a combustível microfluídicas de papel (PμFCs) são dispositivos que geram energia a partir da eletro-oxidação de um combustível conduzido por capilaridade em papel, sem a necessidade de bombeamento externo ou membrana para separar os reagentes. PμFCs tem potencial para sensores e eletrônicos de baixa potência.⁽¹⁾ Esses dispositivos devem ser descartáveis, de baixo custo e devem conter componentes que não agredem o meio ambiente. O desafio é atingir alta potência mantendo o custo reduzido.

Neste estudo, desenvolvemos 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.

Experimental

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. A Figura 1 ilustra o processo citado.

Os parâmetros foram previamente calibrados pela deposição de Pt em diferentes tempos sobre um papel de filtro com 0,6 cm de diâmetro. 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.

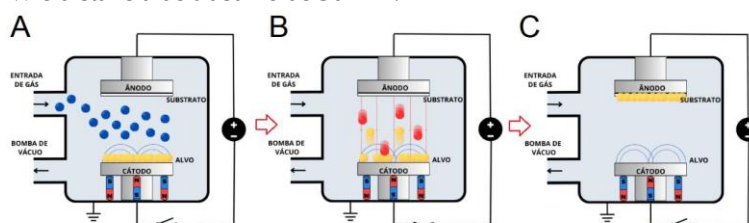


Figura 1. Representação esquemática do funcionamento de um sistema de Magnetron Sputtering..

Caracterização dos catalisadores de Pt/C

As amostras construídas por sputtering foram analisadas por um microscópio TEM JEM-2100F operado a 200 kV, equipado com um corretor de aberração esférica (Cs) para STEM (CEOS, Alemanha). O detector de campo claro (BF) também foi usado em paralelo.

Medidas de meia célula

O experimento foi realizado imergindo-se cerca de 6 mm do eletrodo de trabalho em uma solução de KOH 1 mol L^{-1} (Sigma Aldrich 85%) e etilenoglicol 2 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.

Célula a combustível microfluídica de papel

Um protótipo da PμFC foi projetado (Figura 2A), 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, como exposto na Figura 2B.

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 mol L^{-1} (Perfyl Tech 100%) em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} , com pH 0, enquanto o combustível era uma solução de KOH 1 mol L^{-1} (Sigma Aldrich 85%) e etilenoglicol 2 mol L^{-1} (Sigma Aldrich 99%), pH 14, de acordo com nosso trabalho prévio(1).

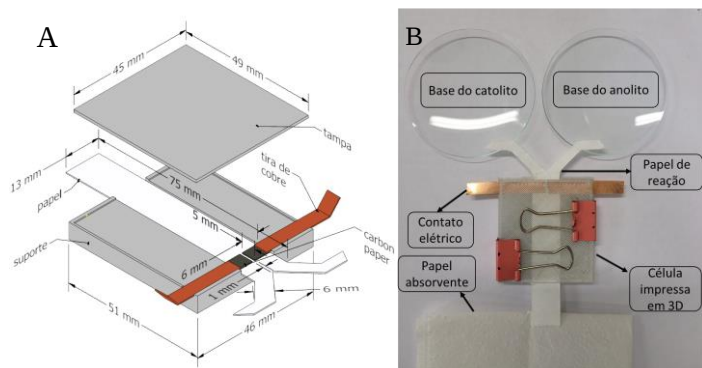


Figura 2. Desenho esquemático do protótipo da célula a combustível microfluídica de papel.

Resultados e Discussão

Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão apresentadas na Figura 3, 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. 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)

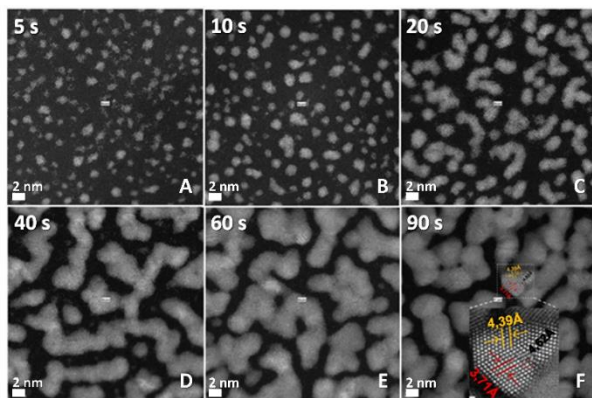


Figura 3. Imagens de MET representativas das nanopartículas de Pt depositadas por (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 40, (e) 60 e (f) 90 segundos sobre os suportes de CP.

Meia Célula

Os voltamogramas (Figura 4) 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 mA cm^{-2} .

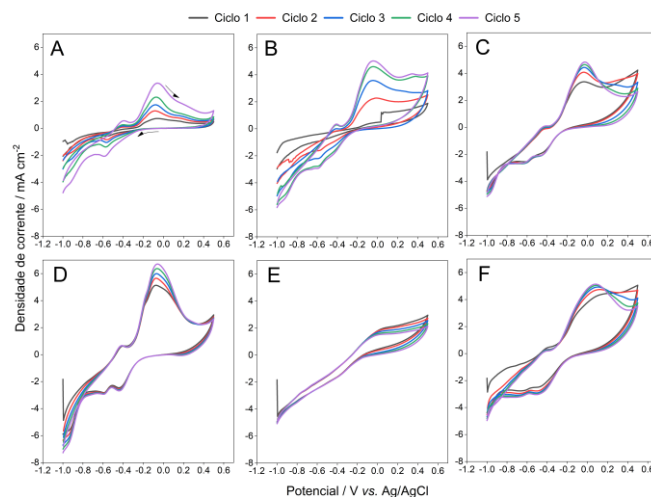


Figura 4. Voltamogramas cíclicos em eletrodos de (A) Pt/CP-5, (B) Pt/CP-10, (C) Pt/CP-20, (D) Pt/CP-40, (E) Pt/CP-60 e (F) Pt/CP-90 na presença de 1 mol L^{-1} KOH.

Observa-se que o tempo de deposição tem influência na estabilidade do eletrodo, ou seja, quanto maior quantidade de Pt na superfície, maior é a corrente máxima encontrada e menor queda de desempenho nas voltametrias cíclicas seguintes. Adicionalmente, o potencial de início da reação diminui conforme aumenta o tempo de deposição. A fim de expor a estabilidade das amostras, foram realizados 200 ciclos sucessivos 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^{-1} etilenoglicol em 1 mol L^{-1} KOH.

Conclusões

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. Neste contexto, as PμFCs equipadas com Pt/CP são excelentes para dispositivos portáteis, mas devem ser estudadas com mais atenção para outros equipamentos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Bolsas #303726/2021-0), à Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia do Estado de Mato Grosso do Sul (FUNDECT, Bolsas #026/2015, #028/2022 e #099/2016), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) através do Programa Institucional de Internacionalização (CAPES-Print #88887.569418/2020-00), e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Referências

1. A. L. D. Lima; P. M. Rocha; A. C. Da Silva; J. A. Fernandes; C. A. Martins, *ACS Applied Materials Interfaces*. 2023, 15, 11895-11905.

