



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Eletro-oxidação de etanol e glicerol em meio alcalino sob nanomateriais baseados em
platina e paládio modificados com ródio

Thamyres Fernandes Messa Moreira

Tese em regime de cotutela
apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de
Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2020



THESE



Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale : Chimie Ecologie Géosciences Agrosciences « Théodore Monod »
Secteur de Recherche : Chimie Théorique, Physique, Analytique

Présentée par :

Thamyres Fernandes Messa Moreira

**OXYDATION ELECTROCATALYTIQUE EN ALCALIN DE L'ETHANOL ET DU GLYCEROL SUR
DES NANOMATERIAUX A BASE DE PLATINE ET DE PALLADIUM MODIFIES PAR LE
RHODIUM**

Directeurs de Thèse (cotutelle) : Têko W. NAPPORN, Claudia MORAIS et Paulo OLIVI

Soutenue le 21 décembre 2020 devant la Commission d'Examen

JURY

Mme. Adalgisa RODRIGUES DE ANDRADE, Professeur
(FFCLRP - Universidade de São Paulo – Ribeirão Preto, Brésil)

Examinateur

M. Germano TREMILIOSI FILHO, Professeur
(IQSC- Universidade de São Paulo – São Carlos, Brésil)

Examinateur

Mme. Joelma PEREZ, Professeur
(IQSC - Universidade de São Paulo – São Carlos, Brésil)

Examinateur

M. Paulo OLIVI, Professeur
(FFCLRP - Universidade de São Paulo – Ribeirão Preto, Brésil)

Examinateur

Mme. Claudia Morais, Maître de conférences
(IC2MP – Université de Poitiers)

Examinateur

M. Têko W. NAPPORN, Chargé de recherche au CNRS (HDR),
(IC2MP – Université de Poitiers)

Examinateur

THAMYRES FERNANDES MESSA MOREIRA

**Eletro-oxidação de etanol e glicerol em meio alcalino sob nanomateriais baseados em
platina e paládio modificados com ródio**

Tese em regime de cotutela apresentada à
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de
Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como
parte das exigências para a obtenção do título de
Doutor em Ciências, Área: **Química**

Orientadores (cotutela):

Prof. Dr. Paulo Olivi
(Universidade de São Paulo – Brasil)

Prof Dr. Teko W. Napporn
(Université de Poitiers – França)

RIBEIRÃO PRETO -SP

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Moreira, Thamyres Fernandes Messa

Eletro-oxidação de etanol e glicerol em meio alcalino sob nanomateriais baseados em platina e paládio modificados com ródio. Ribeirão Preto, 2020.

182 p. : il. ; 30cm

Tese em regime de cotutela apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Química.

Orientadores: 1. Olivi, Paulo
2. Napporn, Teko Wilhelmin

1. Células a Combustível; 2. Nanocatalisadores; 3. Platina; 4. Paládio; 5. Ródio;

Este trabalho é dedicado à minha mãe, Regina...

...por apoiar, cuidar e amar.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof Dr. Paulo Olivi pela oportunidade, por todos os ensinamentos, orientações e toda confiança durante esta jornada;

À Prof. Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade por toda disponibilidade e ajuda ao longo do trabalho realizado no laboratório;

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica e Eletrocatalise Ambiental - LEEA (Sidney, Vanderlei, Carol, Fabiano, Érica, Gisele e Guilherme) por toda ajuda e contribuição ao longo do doutorado. Um agradecimento em especial ao Jefferson, obrigada por tudo e por tanto!

À melhor mãe que eu poderia ter e querer, Regina;

À minha irmã Ana Clara, pelo amor e cuidado diário;

À Niele, pelo amor, carinho e torcida diária;

Aos meus queridos amigos Karol, Jami, Elton, Luana, Julia, Gabriela, Wallesssa, Ciça, Yngrid, Acsuel, por acreditarem em mim e entenderem quando não foi possível estar presente nos momentos de convívio;

À Sara Nunes e Camila Camargo por todas as conversas, conselhos e risadas.

À Mércia por toda paciência, apoio, carinho e cuidado ao longo de toda caminhada do doutorado. E também por todo incentivo e encorajamento nos momentos de dúvida;

Aos funcionários do Departamento de Química da FFCLRP-USP, Sr. Rodrigo e Sr. Lourivaldo pela ajuda nas análises de caracterização dos materiais desenvolvidos ao longo deste trabalho;

Ao programa de Pós-Graduação em Química – FFCLRP/USP;

À CAPES pelo auxílio financeiro.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude à mes directeurs de thèse Monsieur Teko W. NAPPORN et Madame Claudia G. MORAIS pour votre disponibilité, votre nombreux conseil et votre gentillesse tout au long de ma thèse. Ce séjour en France a contribué de façon unique à mes études.

Je souhaite évidemment remercier particulièrement à M. Boniface KOKOH de sa disponibilité dans les moments de doute et de ses multiples conseils pendant mon séjour à Poitiers.

Je souhaite également remercier à Madame Karine SERVAT qui m'a régulièrement conseillé avec sa gentillesse.

Je remercie spécialement mon amie Haihong ZHONG de ses collaborations scientifiques, sa gentillesse et sa véritable amitié. C'est également avec plaisir que je remercie Paul RAYES également du partage de moments de loisir et sa amitié. C'est un plaisir de vous avoir comme amis.

Je remercie à Nolwenn MAYET toutes les expériences partagées, de leur solidarité, leur aide, et leur patience pendent mon séjour au laboratoire. Je tiens enfin à remercier aussi à Charly LEMOINE de ses collaborations scientifiques, les cafés ensemble, toutes nos discussions très riches e sa gentillesse.

Je remercie du fond du cœur à Karolline MAZARAK et Jamile TASSO pour cette aventure de vivre en France qui m'ont permis de vivre et découvrir des moments forts avec vous. Être avec vous c'été toujours comme être avec ma famille. C'est impossible d'exprimer tout ma gratitude.

Enfin, je souhaite évidemment remercier le personnel de l'IC2MP. Je remercie Madame Sylvie PEREZ, Madame Sophie BERGERONNEAU, Madame Vanessa ALBERT, Monsieur Jean-Christophe GUILLON, Madame Elisabeth NAU de m'avoir accueilli et de m'avoir aidé en plusieurs occasions.

*“...Para achar a solução, continue a nadar,
nadar, nadar, nadar!”*

(Dory – Procurando Nemo)

RESUMO

Este trabalho avalia a eletro-oxidação de etanol e glicerol em catalisadores à base de Pt e Pd modificados com Rh. Os nanomateriais foram preparados com sucesso pelos métodos “Bromide Anion Exchange” (BAE) e Poliol. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas Análise Termogravimétrica (ATG), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS), Energia Dispersiva de Energia de Raios X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). A avaliação da atividade eletrocatalítica dos nanomateriais PtxRhy/C para a reação de oxidação do etanol (EOR) revelou que a composição Pt₅₀Rh₅₀/C apresentou a maior atividade. A análise da solução eletrolítica do comportamento anódico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) mostrou que a quantidade de carbonato (CO₃²⁻) aumentou com o teor de Rh na composição bimetálica. Para os nanomateriais do tipo PdxRhy/C, Pd₅₀Rh₅₀/C apresentou a maior atividade para EOR e reação de eletro-oxidação de glicerol (GEOR). A avaliação dos produtos de reação realizada por CLAE e técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIRS) *in situ* revelaram que durante a EOR, a quantidade de carbonato (de dióxido de carbono (CO₂)) aumentou quatro vezes em comparação com a obtida com Pd/C. A reação de oxidação do glicerol (GEOR) ocorre no Pd₅₀Rh₅₀/C com um desvio negativo de 200 mV comparado a Pd/C. No caso do catalisador Rh/C, a análise dos produtos intermediários por CLAE e FTIRS *in situ* confirmaram a habilidade da quebra da ligação C-C a baixos potenciais. Dois caminhos de reação foram sugeridos para a EOR em Rh/C. Para GEOR, a adição de Rh aumentou a formação dos produtos de elevado valor agregado, como: íons glicerato. Com o objetivo de aumentar a atividade catalítica do catalisador de Rh/C, foi utilizado o compósito SnO₂-C como material suporte. O Rh/SnO₂-C foi preparado a partir do método Poliol. Em meio alcalino, a atividade eletrocatalítica para a ROG foi aproximadamente 5 vezes maior que para a composição Rh/C. A análise dos produtos intermediários por CLAE e FTIRS *in situ* demonstraram que a 0,55 V vs. RHE os principais produtos de oxidação foram os ânions glicerato e CO₃²⁻. A formação de CO₃²⁻ sob baixos potenciais confirmam a quebra da ligação C-C a partir da estrutura C3 do glicerol. Os testes em configuração de AEM-DAFC foram realizados em uma célula construída em acrílico a temperatura ambiente usando Rh/SnO₂-C como anodo. A densidade de potência máxima atingida foi de 390 μW cm⁻², em densidade de corrente de 1.250 mA cm⁻² e voltagem de célula de 0,8 V. A performance do Rh/SnO₂-C como anodo em DGFC demonstrou que a eletro-oxidação de glicerol permite a produção sustentável de energia e compostos de alto valor agregado.

Palavras Chave: Platina, Paládio, Ródio, Células a Combustível, Glicerol, Etanol.

ABSTRACT

This work evaluates ethanol and glycerol electrooxidation on Pt and Pd-based catalysts modified with Rh. The nanomaterials were successfully prepared by Bromide Anion Exchange (BAE) and the Polyol methods. The nanomaterials were characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) techniques, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray energy dispersive (EDX) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The evaluation of the electrocatalytic activity of the synthesized $\text{Pt}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ nanomaterials through the ethanol oxidation reaction (EOR) revealed that the $\text{Pt}_{50}\text{Rh}_{50}/\text{C}$ nanomaterial presented the highest activity. The analysis of the electrolytic solution of the anodic compartment by HPLC showed that the amount of carbonate increased with the Rh content in the bimetallic composition. For the $\text{Pd}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ nanomaterials, the $\text{Pd}_{50}\text{Rh}_{50}/\text{C}$ catalyst presented the highest activity for EOR and glycerol electro-oxidation reaction (GEOR). The assessment of reaction products was made by HPLC and *in situ* Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIRS) techniques which revealed that during the EOR, the amount of carbonate (from carbon dioxide (CO_2)) increased four times compared to that obtained with a Pd/C nanomaterial. The glycerol oxidation reaction (GEOR) occurs on $\text{Pd}_{50}\text{Rh}_{50}/\text{C}$ with a shift of 200 mV to low potential values. The addition Rh increases the formation of high added-value products, such as glycerate and tartronate anions. In the case of Rh/C catalyst, the analysis of the products generated by *in situ* FTIRS and later using HPLC confirmed its ability to cleave the C-C bond at low potentials. Two reaction pathways can be suggested for EOR on Rh/C . For the GEOR, the addition of Rh increases the formation of high added-value products, such as glycerate ions.

In order to enhance the electrocatalytic activity of Rh, it was dispersed on $\text{SnO}_2\text{-C}$ powder. The $\text{Rh/SnO}_2\text{-C}$ was prepared by the polyol method. In alkaline medium, the electrocatalytic activity of this nanomaterial toward glycerol oxidation was almost 5 (five) times higher than that of Rh/C . Products analysis by *in situ* FTIRS and by HPLC demonstrated that at 0.55V vs. RHE the main reaction products were glycerate and carbonate (CO_3^{2-}) anions. The formation CO_3^{2-} anions at low potentials confirmed the C-C bond cleavage from C-C-C structure. The DAFC tests in a home-made acrylic cell were performed at room temperature using $\text{Rh/SnO}_2\text{-C}$ as anode. A maximum power density of $390 \mu\text{W cm}^{-2}$, was reached at $1,250 \text{ mA cm}^{-2}$ for a cell voltage of 0.8 V. The performance of this DGFC demonstrated that the oxidation of glycerol permitted to produce sustainable energy and high added value products.

Keywords: Platinum, Palladium, Rhodium, Fuel cell, Glycerol, Ethanol

RÉSUMÉ

Cette étude traite de la synthèse des nanocatalyseurs à base de platine et de palladium modifiés par le rhodium pour l'oxydation de l'éthanol et le glycérol en milieu alcalin. Elle a permis de mettre en évidence l'effet de l'ajout d'un métal comme le rhodium (Rh) sur l'activité électrocatalytique du Pt ou du Pd. Différents catalyseurs ont été synthétisés par la méthode Bromide Anion Exchange (BAE) et la méthode Polyol puis analysés par thermogravimétrie (ATG) et caractérisés par diffraction des rayons X (XRD), énergie dispersive des rayons X (EDX), par microscopie électronique à transmission (MET) et par la spectroscopie photoélectronique (XPS). L'évaluation de l'activité électrocatalytique des différents matériaux Pt_xRh_y/C synthétisés par la réaction d'oxydation de l'éthanol (EOR) a montré que le matériau Pt₅₀Rh₅₀/C est le plus performant. L'analyse par chromatographie liquide à haute performance de la solution électrolytique contenue dans le compartiment anodique montre que la quantité de carbonate produit augmente avec la teneur en Rh pour les matériaux bimétalliques. Pour les nanomatériaux Pd_xRh_y/C, celui dont la composition est Pd₅₀Rh₅₀/C présente l'activité électrocatalytique la plus élevée pour EOR et l'oxydation du glycérol (ROG). La détermination des produits de réactions par HPLC et FTIR in situ a montré que la quantité de carbonate (provenant du dioxyde de carbone (CO₂)) a été multipliée par quatre par rapport à celle obtenue avec Pd/C. Pour la ROG, le potentiel de début d'oxydation est décalé de 200 mV vers des potentiels plus bas. L'ajout de Rh favorise la formation de glycératate et de tartronate. Pour le catalyseur Rh/C, les résultats obtenus par analyse de chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIRS) in situ permettent de confirmer la rupture à de faibles potentiels de la liaison C-C le Rh. Deux mécanismes peuvent être proposés pour la EOR sur le Rh/C. Dans le cas de la ROG, l'ajout de Rh augmente la formation l'ion glycératate.

Dans le but d'améliorer l'activité électrocatalytique de Rh/C, la méthode de synthèse polyol a été aussi utilisée. C'est ainsi que le Rh supporté sur un composite d'oxyde d'étain sur carbone (Rh/SnO₂-C). En milieu alcalin, l'activité électrocatalytique du matériau Rh/SnO₂-C pour la ROG est presque 5 (cinq) fois supérieure à celle de Rh/C. Les analyses par FTIR in situ et par HPLC des produits générés ont montré qu'à 0,55 V vs. RHE, les principaux produits de réaction sont les anions glycératate et carbonate (CO₃²⁻). De plus une rupture à de très bas potentiels de la liaison C-C de la chaîne C-C-C a été démontrée avec la formation de CO₃²⁻. Les tests en pile " pile à oxydation directe du glycérol DGFC ont été réalisé à température ambiante avec Rh/SnO₂-C comme d'anode. Une densité de puissance maximale de 390 µW cm⁻² a été atteinte à 1,250 mA cm⁻² à une tension de cellule de 0,8 V. Ces tests en pile complète montrent que le glycérol peut être valorisé par la génération de l'énergie durable et des produits à haute valeur.

Mots clés : Platine, Palladium, Rhodium, Pile à combustible, Glycérol, Ethanol

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Funcionamento e estrutura básica de uma célula combustível	24
Figura 2 - Esquema ilustrativo da produção de biodiesel e glicerol via reação de transesterificação.....	30
Figura 3 - Principais intermediários de oxidação do glicerol	32
Figura 4 - Esquema de funcionamento de uma célula a combustível direta a etanol em meio alcalino (AEM-AEFC)	35
Figura 5 -Representação esquemática da oxidação do etanol (total e parcial).	37
Figura 6 - Mecanismo para a reação de eletro-oxidação de etanol em meio alcalino.	38
Figura 7 - Mecanismo de reação de eletro-oxidação de glicerol sob eletrodos de Pt e Au em meio alcalino.	39
Figura 8 -Variação do potencial em função do tempo em uma voltametria cíclica.....	45
Figura 9 -Sinal obtido em um típico voltamograma cílico de um processo redox genérico O + ne- \rightleftharpoons R.	46
Figura 10 – (a) Excitação da técnica potenciostática; (b) sinal obtido pela técnica.	47
Figura 11 - Célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos utilizada nos experimentos eletroquímicos.....	60
Figura 12 - Célula eletroquímica de dois compartimentos empregada para a realização dos experimentos de eletrólise	62
Figura 13 - Metodologia aplicada para aplicação de pulsos durante o experimento de eletrólise; (b) Cronoamperograma representativo sobre o perfil visualizado ao longo do experimento de eletrólise de 0.20 mol L ⁻¹ para catalisador Pd ₅₀ Rh ₅₀ /C.....	63
Figura 14 - Esquema ilustrativo da célula espectEORletroquímica empregada durante os experimentos de espectroscopia de refletância de infravermelho	65
Figura 15 - Dispositivo de célula “home-made” a etanol com esquema explicativo acerca da configuração.	67
Figura 16 - (a) Dispositivo de célula a etanol e a glicerol "home made"; (b) esquema explicativo acerca da configuração.	68
Figura 17 - XRD patterns of the carbon supported Pt _x Rh _y materials prepared from the revisited BAE method.	73
Figura 18 - (a) TEM images for Pt ₅₀ Rh ₅₀ /C material. (b) EDX spectra of Pt ₅₀ Rh ₅₀ /C particle.	75
Figura 19 - Voltammograms (CVs) of Pt and Rh based electrode materials prepared from the revisited BAE route. These CVs were recorded at room temperature and 10 mV s ⁻¹ and in 1	

mol L⁻¹ NaOH, in the absence (a, b and c) and the presence of 0.2 mol L⁻¹ ethanol (d,e and f). 77

Figura 20 - E-j polarizations curves obtained at the electrodes of a DEFC operating at room temperature and in alkaline medium. a) (-) Pt50Rh50/C / 1.0 mol L⁻¹ ethanol // 1.0 mol L⁻¹ NaOH, O₂ / Pt/C (+); b) (-) Pt50Rh50/C / 1.0 mol L⁻¹ ethanol // 1.0 mol L⁻¹ NaOH O₂ / PdSe/C (+) 79

Figura 21 - Electrochemical performances of a DEFC at 25 °C using Pt50Rh50/C (0.13 mg cm⁻²) and PdSe/C (0.13 mg cm⁻²) as anode and cathode catalysts, respectively; the anodic compartment contains 1 mol L⁻¹ NaOH and 1 mol L⁻¹ ethanol separated to the cathodic one by an AEM from Fumatech..... 80

Figura 22 -(a) Voltammograms of the PdxRhy/C electrodes recorded in 0.10 mol L⁻¹ NaOH at room temperature and at 10 mV s⁻¹; (b) CO stripping on Pd-based electrodes recorded in a 0.1 mol L⁻¹ NaOH solution at 10 mV s⁻¹; (c) SPAIR spectra recording during the CO stripping measurement in 0.1 mol L⁻¹ NaOH on Pd₅₀Rh₅₀/C. Reference spectrum taken at 0.10 V vs. RHE; (d) FTIR spectra obtained during the CO stripping at 0.20 V vs. RHE on Pd/C, Rh/C, Pd₈₀Rh₂₀/C and Pd₅₀Rh₅₀/C..... 92

Figura 23 - (a) Voltammograms (CVs) of the PdxRhy/C electrodes recorded in 0.10 mol L⁻¹ NaOH in the presence of 0.2 mol L⁻¹ ethanol at room temperature and at 10 mV s⁻¹; (b) Ethanol conversion on Pd/C and Pd₅₀Rh₅₀/C catalysts after 2 and 4 hours of electrolysis at 0.60 V vs. RHE; (c) evolution of carbon dioxide (or CO₃²⁻) formation on Pd/C and Pd₅₀Rh₅₀/C catalysts as function of electrolysis time. 94

Figura 24-(a) SPAIR spectra recorded in 0.1 mol L⁻¹ NaOH electrolyte containing 0.2 mol L⁻¹ of ethanol at 1 mV s⁻¹ on Pd₅₀Rh₅₀/C and catalysts at potentials ranging from 0.10 to 1.20 V vs RHE. (b) FTIR spectra recorded during chronoamperometry in 0.1 mol L⁻¹ NaOH 0.2 mol L⁻¹ ethanol on Pd/C, Pd₈₀Rh₂₀/C, and Pd₅₀Rh₅₀/C catalysts at 0.6 V vs. RHE in the reaction time of 3 min. 96

Figura 25 - (a) Voltammograms (CVs) of the PdxRhy/C electrodes recorded in 0.10 mol L⁻¹ NaOH in the presence of 0.2 mol L⁻¹ glycerol at 10 mV s⁻¹; (b) Glycerol conversion on Pd/C and Pd₅₀Rh₅₀/C catalysts after 2 and 4 hours of electrolysis at 0.70 V vs. RHE; (c) Chromatograms obtained from HPLC analysis after 4 h of electrolysis at 0.7 V vs RHE in 0.1 mol L⁻¹ NaOH electrolytic solution containing 0.2 mol L⁻¹ of glycerol for Pd/C and Pd₅₀Rh₅₀/C catalysts. 97

Figura 26 - (a) SPAIRS spectra recorded in 0.1 mol L⁻¹ NaOH electrolyte containing 0.1 mol L⁻¹ of glycerol at 1 mV s⁻¹ on Pd₅₀Rh₅₀/C catalyst; (b) FTIR spectra recorded during chronoamperometry experiment on Pd₅₀Rh₅₀/C catalyst 0.55 V vs RHE; (c) FTIR spectra rec

recorded during chronoamperometry experiment on Pd ₅₀ Rh ₅₀ /C catalyst 0.70 V vs RHE; (d) FTIR spectra recorded during chronoamperometry experiment on Pd/C catalyst 0.70 V vs RHE.....	98
Figura 27 - Electrochemical performances of DEFC and DGFC in a home-made cell at 25 °C using Pt ₅₀ Rh ₅₀ /C (0.2 mg cm ⁻²) and PdFe/C (0.2 mg cm ⁻²) as anode and cathode catalysts, respectively; the compartments are separated by an AEM from Fumatech. (a) Polarization curves at each electrode in 0.5 mol L ⁻¹ NaOH containing 0.1 mol L ⁻¹ ethanol at the anode and O ₂ at the cathode; (b) Polarization curves at each electrode in 1 mol L ⁻¹ NaOH containing 1 mol L ⁻¹ glycerol at the anode and O ₂ at the cathode; (c) Fuel cell testing in DEFC with Pd/ and Pd ₅₀ Rh ₅₀ /C as anodes; (d) Fuel cell testing in DGFC with Pd ₅₀ Rh ₅₀ /C as anode and with two glycerol concentrations.	100
Figura 28 -(a) TGA curve for Rh/C catalyst under conditions of: air atmosphere, at 10 °C min ⁻¹ linear temperature variation from 25 to 900 °C; (b) XRD patterns of the carbon supported Rh/C material prepared from BAE method; (c) TEM images for Rh/C catalyst.....	107
Figura 29 - Typical Rh/C voltammogram (CV) recorded in 0.10 mol L ⁻¹ NaOH at 10 mVs-1.	109
Figura 30 -(a) CO stripping on Rh/C electrode in room temperature and at 10 mVs-1; (b) SPAIR spectra of the species from CO oxidation in 0.1 mol L ⁻¹ NaOH on Rh/C. Reference spectrum taken at 0.10 V vs. RHE; (vs. RHE). CO adsorption at 0.1 V in 0.1 mol L ⁻¹ NaOH; (d) v(CO) frequencies of COB vs. electrode potential (vs RHE). CO adsorption at 0.1 V in 0.1 mol L ⁻¹ NaOH;.....	112
Figura 31 - (a) EOR polarization curve oxidation on Rh/C catalyst at 10 mV s ⁻¹ in 0.1 mol L ⁻¹ NaOH electrolytic solution containing 0.2 mol L ⁻¹ of Ethanol; (b) SPAIR spectra recorded in 0.1 mol L ⁻¹ NaOH electrolyte containing 0.2 mol L ⁻¹ of ethanol at 1 mV s ⁻¹ and potentials ranging from 0.10 to 1.20 V vs RHE; (c) FTIR spectra recorded during chronoamperometry in 0.1 mol L ⁻¹ NaOH + 0.2 mol L ⁻¹ ethanol at 0.55 V vs. RHE; (d) FTIR spectra recorded during chronoamperometry in 0.1 mol L ⁻¹ NaOH + 0.2 mol L ⁻¹ ethanol at 0.85 V vs. RHE.	116
Figura 32 - (a) Polarization curve oxidation of GEOR on Rh/C catalyst at 10 mV s ⁻¹ in 0.1 mol L ⁻¹ NaOH electrolytic solution containing 0.2 mol L ⁻¹ of glycerol; (b) SPAIR spectra recorded in 0.1 mol L ⁻¹ NaOH electrolyte containing 0.2 mol L ⁻¹ of glycerol; at 1 mVs ⁻¹ and potentials ranging from 0.10 to 1.20 V vs RHE; (c) FTIR spectra recorded during chronoamperometry in 0.1 mol L ⁻¹ NaOH + 0.2 mol L ⁻¹ glycerol at 0.55 V vs. RHE; V vs. RHE.....	119

Figura 33 - (a) XRD diffraction patterns of the Rh/C, SnO ₂ -C, and Rh/SnO ₂ -C catalysts; (b) TEM images of SnO ₂ -C and Rh/SnO ₂ -C catalyst; (c) EDX spectra recorded on the isolated Rh/SnO ₂ -C nanoparticle.....	127
Figura 34 -(a) Rh/C and Rh/SnO ₂ -C electrodes voltammograms (CVs) recorded in NaOH 0.10 mol L ⁻¹ at room temperature and at 10 mVs ⁻¹ ; (b) CO stripping on Rh/C and Rh/SnO ₂ -C electrodes recorded in a 0.1 mol L ⁻¹ NaOH solution at 10 mV s ⁻¹ ; (c) SPAIR spectra of the species from CO oxidation in 0.1 mol L ⁻¹ NaOH on Rh/SnO ₂ -C. Reference spectrum taken at 0.10 V vs. RHE; (d) FTIR spectra obtained during the CO stripping at 0.15 V vs. RHE on Rh/C and Rh/SnO ₂ -C.	130
Figura 35 - Rh/C and Rh/SnO ₂ -C CVs recorded in NaOH 0.10 mol L ⁻¹ in presence of 0.2 mol L ⁻¹ glycerol at 10 mVs ⁻¹ ; (b) Chronoamperometry curves for GEOR at 0.55 V vs RHE during 1800s.....	132
Figura 36 - GEOR products distribution by HPLC on Rh/SnO ₂ -C after 4 hours of electrolysis at 0.55 V vs. RHE; (b) FTIR spectra recorded during chronoamperometry experiment on Rh/SnO ₂ -C catalyst at 0.55 V vs RHE; (c) FTIR spectra recorded during chronoamperometry experiment on Rh/SnO ₂ -C catalyst at 0.70 V vs RHE.	135
Figura 37 - Reaction pathway scheme for GEOR on Rh/SnO ₂ -C catalyst in alkaline medium	136
Figura 38 - E-j polarizations curves obtained at the electrodes of a DGFC operating at room temperature and in alkaline medium where: Rh/SnO ₂ -C anode fed with 0.1 mol L ⁻¹ Glycerol and 0.5 mol L ⁻¹ NaOH; PdFe/C cathode fed with O ₂ ; (b) Electrochemical performances of a DGFC at 25 °C using PdFe/C (0.2 mg cm ⁻²) as cathode catalyst; the anodic compartment contains 0.5 mol L ⁻¹ NaOH and 0.1 mol L ⁻¹ glycerol separated to the cathodic one.....	137
Figura 39 -Figure SI-1 TEM images for optimizing the BAE synthetic method on Pt-based electrode materials. (a) Pt0.0Br/C and (b) Pt5.5Br/C samples in two different amplified regions	147
Figura 40 - (a) Voltammograms of the Pt ϕ Br/C electrodes recorded in NaOH 1 mol L-1 at room temperature and at 10 mV s-1; (b) Specific electrochemical active surface area as function of the ϕ parameter for each prepared Pt ϕ Br/C catalyst; evaluation done from Figure SI-2a.	148
Figura 41 - Figure SI-3: TGA curves for the PtxRhy/C nanoparticles in air atmosphere, at 10 °C min-1 linear temperature variation from 25 to 900 °C.	149
Figura 42 Figure SI-4: (a) TEM images for Pt ₆₀ Rh ₄₀ /C material. (d) EDX spectra of Pt ₆₀ Rh ₄₀ /C particle; (b) TEM images for Pt ₇₀ Rh ₃₀ /C material. (e) EDX spectra of Pt ₇₀ Rh ₃₀ /C	

particle; (c) TEM images for Pt ₈₀ Rh ₂₀ /C material. (f) EDX spectra of Pt ₈₀ Rh ₂₀ /C particle.....	150
Figura 43 - Figure SI-5: X-ray photoelectron spectra of (a) Pt4f and (b) Rh3d in Pt50Rh50/C catalysts.....	151
Figura 44 - Figure SI-6: Voltammograms (CVs) of Pt and Rh based electrode materials prepared from the revisited BAE route. These CVs were recorded at room temperature and 10 mV s ⁻¹ and in 1 mol L ⁻¹ NaOH, in the presence of 0.2 mol L ⁻¹ ethanol.....	151
Figura 45 - Figure SI-7: Chronoamperometric curves at 0.6 V (vs. RHE) in 0.2 mol/L CH ₃ OH + 1.0 mol/L NaOH solution during 1800 s.....	152
Figura 46 - Figure S1: TGA curves for the PdxRhy/C catalysts in conditions of: air atmosphere, at 10 °C min ⁻¹ linear temperature variation from 25 to 900 °C.....	153
Figura 47 - Figure S2: (a) XRD patterns of the carbon supported PdxRhy materials prepared by BAE method; (b) Influence of atomic percentage of the Rhodium on the crystal lattice parameter of the PdxRhy/C catalysts.....	154
Figura 48 - Figure S3: X-ray photoelectron spectra of (a) Pd3d and (b) Rh3d in Pd ₅₀ Rh ₅₀ /C catalyst.....	154
Figura 49 - Figure S4: SPAIRS spectra of the species from CO oxidation in 0.1 mol L ⁻¹ NaOH on Pd/C. Reference spectrum taken at 0.10 V vs. RHE	155
Figura 50 - Figure S5: FTIR spectra of the reference solution of sodium carbonate (Na ₂ CO ₃) and acetic acid both in 0.1 mol L ⁻¹ NaOH.....	156
Figura 51 - Figure S6: SPAIR spectra obtained during 0.20 mol L ⁻¹ ethanol oxidation in 0.1 mol L ⁻¹ NaOH on Pd/C	157
Figura 52 - Figure S7: SPAIR spectra obtained during 0.20 mol L ⁻¹ glycerol oxidation in 0.1 mol L ⁻¹ NaOH on Pd/C;	158
Figura 53 - Figure S8: FTIR reference solution spectra in 0.1 mol L ⁻¹ NaOH.	159
Figura 54 -Figure 1S: (a) The electrode potential profile as a function of the electrolysis time; (b) current variation profile during the electrolysis time.	160
Figura 55 -Figure 2S FTIR spectra of the reference solution of sodium carbonate (Na ₂ CO ₃) and acetic acid in NaOH 0.10 mol L ⁻¹	161
Figura 56 - Figure 3S: FTIR reference solutions spectra in 0.1 mol L ⁻¹ NaOH.....	162

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de células combustíveis. Adaptado de Sharaf, O. Z. et.al ¹⁵	26
Tabela 2 -Valores de mercado para possíveis intermediários de oxidação de glicerol.....	33
Tabela 3 - Physicochemical parameters issued from XRD, TEM and EDX measurements for the PtxRhy/C catalyst compositions prepared from the revisited BAE synthesis method. ...	74
Tabela 4- Experimental data from XPS spectra obtained from the analysis of the Pt50Rh50/C catalyst with binding energies collected every 0.1 eV.....	76
Tabela 5 - Distribution of the reaction products issued from the EOR in alkaline electrolyte and on PtxRhy/C anode materials.	82
Tabela 6 -Physicochemical parameters determined by XRD and EDX measurements for the PdxRhy/C catalysts.	89
Tabela 7 - Experimental data from XPS spectra fitting related to the analysis of the Pd ₅₀ Rh ₅₀ /C material.....	90
Tabela 8 -Distribution of the reaction products issued from the EOR in alkaline electrolyte and on Pd/C and Pd50Rh50/C materials.	95
Tabela 9 -Experimental data from XPS spectra fitting related to the analysis of the Rh/C material.....	108
Tabela 10 - Reaction products distribution issued from EOR on Rh/C at different potentials after 4 hours.....	113
Tabela 11 - Physicochemical parameters determined by XRD measurements for Rh/C, Rh/SnO ₂ -C, catalysts.....	127

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	19
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
1.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	24
1.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DIRETA A ÁLCOOL (DAFCs).....	28
1.2.1 Valorização do Etanol como combustível	28
1.2.2 Valorização do Glicerol como combustível.....	29
1.2.3 Funcionamento das DAFCs	34
1.3 REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS	36
1.3.1 Reação de eletro-oxidação de Etanol (EOR)	36
1.3.2 Reação de Eletro-oxidação de Glicerol (GEOR)	39
1.4 ELETROCATALISADORES METÁLICOS	41
1.4.1.Voltametria cíclica (VC).....	44
1.4.2 Cronoamperometria	46
1.5 MÉTODOS DE SÍNTESE DE ELETROCATALISADORES.....	47
2.PARTE EXPERIMENTAL	51
2.1 REAGENTES	52
2.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	52
2.2.1 Pré tratamento do material suporte dos catalisadores	52
2.2.2 Síntese dos catalisadores do tipo PtxRhy/C pelo método BAE	53
2.2.2.1 Otimização do parametro φ	53
2.2.2.2 Síntese de catalisadores PtxRhy/C pelo método BAE	54
2.2.3 Síntese dos catalisadores do tipo PdxRhy/C pelo método BAE	55
2.2.4 Síntese de Rh/C catalisador pelo método BAE.....	55
2.2.5 Síntese dos catalisadores Rh/SnO₂-C e Rh-C pelo método poliol	55
2.2.5.1 Síntese do compósito óxido de estanho-carbono (SnO ₂ -C)	55
2.2.5.2 Síntese dos catalisadores Rh/SnO ₂ -C e Rh-C pelo método poliol	56
2.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES SINTETIZADOS	57
2.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES SINTETIZADOS	59
2.5 ANÁLISE DE PRODUTOS DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL E GLICEROL	61
2.5.1 Investigaçāo de produtos intermediários de reação por Cromatografia Líquida de Alta Eficiéncia (CLAE).....	61
2.5.2 Investigaçāo de produtos intermediários de reação espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com alteração única de potencial (SPAIRS).....	64
2.6 TESTES EM CONFIGURAÇÃO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL (AEM-DEFC e AEM-DGFC)	66
2.6.1 Testes em configuração AEM-DEFC para catalisadores do tipo PtxRhy/C.....	66
2.6.2 Testes em AEM-DEFC e AEM-DGFC para catalisadores do tipo PdxRhy/C e Rh/SnO₂-C	67
3. RHODIUM EFFECTS ON Pt ANODE MATERIALS IN A DIRECT ALKALINE ETHANOL FUEL CELL.....	69
3.1 INTRODUCTION	70
3.2 RESULTS AND DISCUSSIONS.....	72
3.2.1 Physical characterizations.....	72
3.2.2 Electrochemical characterization of the PtxRhy/C catalysts	76

3.2.3. Electrochemical performances of Pt_xRh_y/C in DEFC.....	78
3.2.4. Determination of the reaction products of ethanol oxidation	80
3.3 CONCLUSIONS	82
4. AN FTIR STUDY OF THE ELECTROOXIDATION OF C2 AND C3 ALCOHOLS ON CARBON SUPPORTED Pd_xRh_y/C MATERIALS IN ALKALINE MEDIUM.....	84
4.1 INTRODUCTION	85
4.2 RESULTS AND DISCUSSION	87
4.2.1 Physicochemical characterization	87
4.2.2 Electrochemical characterization of Pd_xRh_y/C.....	90
4.2.2.1 CO-stripping experiments coupled with FTIR spectroscopy	91
4.2.3 Ethanol Oxidation Reaction on Pd_xRh_y/C catalysts	93
4.2.4 Glycerol Oxidation Reaction on Pd_xRh_y/C.....	96
4.2.5 DEFC and DGFC testings in a home-made cell at room temperature.....	99
4.3 CONCLUSIONS	101
5. THE ROLE OF RHODIUM SUPPORTED CATALYST ON ETHANOL AND GLYCEROL OXIDATION IN ALKALINE MEDIUM: <i>in situ</i> FTIR SPECTROSCOPIC AND CHROMATOGRAPHIC STUDIES	103
5.1 INTRODUCTION	104
5.2 RESULTS AND DISCUSSION	106
5.2.1 Physicochemical characterization of Rh/C	106
5.2.2 Electrochemical characterization	108
5.2.3 Ethanol Oxidation Reaction (EOR) on Rh/C	112
5.2.4 Glycerol electro-oxidation reaction (GEOR) on Rh/C	116
5.3 CONCLUSIONS	119
6. Rh/SnO₂-C COMPOSITE AS PROMISING ANODE IN DIRECT GLYCEROL FUEL CELLS FOR CHEMICALS AND ENERGY COGENERATION	121
6.1 INTRODUCTION	122
6.2 RESULTS AND DISCUSSION	125
6.2.1 Physicochemical characterization	125
6.2.2 Electrochemical characterization	128
6.2.3 Glycerol Oxidation Reaction on Rh/C and Rh/SnO₂-C catalysts	130
6.2.4 DGFC testing in a home-made cell at room temperature	136
6.3 CONCLUSIONS	138
7. CONCLUSÕES GERAIS	139
8. ANEXOS	145
8.1 SUPPLEMENTARY MATERIAL: CHAPTER 3	146
8.2 SUPPLEMENTARY MATERIAL: CHAPTER 4	153
8.3 SUPPLEMENTARY MATERIAL: CHAPTER 5	160
9. REFERÊNCIAS.....	163

INTRODUÇÃO

Diante do crescente debate sobre o uso de combustíveis fósseis acerca das mudanças climáticas, a tecnologia de Células Combustíveis Diretas a Álcool (DAFCs) abre uma possibilidade no cenário mundial como fonte de energia limpa e eficiente. A necessidade de desenvolvimento de dispositivos com autonomia energética, aliada ao uso de fontes renováveis traz luz ao uso e valorização de combustíveis líquidos como o etanol e o glicerol.

Especialmente no Brasil, por ser um dos maiores produtores mundiais, o etanol como combustível líquido é uma opção considerada economicamente atrativa apresentando menor toxicidade em relação ao metanol, sendo produzido a partir da biomassa. Já o Glicerol, é um subproduto valioso que atualmente pode ser obtido por diferentes processos industriais. Além disso, com a crescente demanda de produção de biodiesel ocorre aumento na geração de glicerol como subproduto e, consequentemente, surge a necessidade de sua valorização em novos processos.

Uma das principais problemáticas quanto ao uso dos combustíveis líquidos em DAFCs é em relação a cinética da eletro-oxidação de álcoois ser mais lenta que a do hidrogênio (H_2). Com isso, durante as reações de eletro-oxidação dos álcoois, é gerado um sobrepotencial no sistema eletroquímico, que por fim atinge menores densidades de corrente que o esperado. Consequentemente, torna-se fundamental o desenvolvimento de eletrocatalisadores adequados para aumentar a velocidade da reação de oxidação dos combustíveis elevando a eficiência das DAFCs.

A Platina (Pt) e o Paládio (Pd) são considerados importantes catalisadores usados para reações de eletro-oxidação de álcoois. No entanto, sofrem efeitos de adsorção de intermediários reacionais o que promove um envenenamento dos catalisadores e prejudica o desenvolvimento das DAFCs. Como alternativa, eletrocatalisadores deste tipo têm sido utilizados em combinação

com diferentes metais, que atuam como co-catalisadores, objetivando limitar os efeitos de envenenamento mantendo a eficiência de eletro-oxidação do álcool em célula.

Desta forma, neste trabalho foram preparados eletrodos a base de Pt e Pd modificados com Ródio (Rh) em diferentes composições molares a fim de avaliar a atividade eletrocatalítica dos materiais frente às reações de oxidação de etanol e glicerol em meio alcalino. A caracterização realizada pelas técnicas de Análise Termogravimétrica (ATG), Difração de Raios X (DRX), energia dispersiva de raios X (EDX), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) permitiu compreender efeitos relacionados a diferentes parâmetros, como: tamanho, formato, composição elementar e de superfície. O desempenho eletrocatalítico foi avaliado com auxílio de técnicas eletroquímicas de Voltametria Cíclica (VC) e Cronoamperometria (CA) além de testes em configuração similar as DAFCs. A identificação dos produtos intermediários reacionais realizadas com o auxílio de técnicas analíticas, como a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e a Espectroscopia de Infravermelho *in situ* (FT-IV), possibilitou a proposição de mecanismos reacionais dos diferentes eletrodos preparados.

Diante do exposto, este trabalho foi dividido em sete Capítulos em que o Capítulo 1 relaciona importantes conceitos referentes ao tema e mostra prévios estudos relacionados com a temática sob forma de uma recente revisão bibliográfica.

O Capítulo 2 descreve detalhadamente a metodologia empregada neste trabalho de pesquisa realizado em cotutela com a *Université de Poitiers* (França) no laboratório localizado no *l’Institut IC2MP (UMR CNRS 7285)* para o preparo dos materiais bem como para os testes de caracterização e avaliação de desempenho eletrocatalítico.

O Capítulo 3 apresenta os resultados de avaliação da reação de oxidação de etanol em meio alcalino sob os catalisadores do tipo PtxRhy/C preparados pelo método “*Bromide Anion*

Exchange” (BAE). Os dados apresentados e discutidos são parte da publicação intitulada “*Rhodium effects on Pt anode materials in a direct alkaline ethanol fuel cell*” do jornal RSC Advances sob o doi: 10.1039/D0RA06570F¹. Os resultados de caracterização físico-química foram demonstrados e relacionados com a formação de liga metálica entre a Pt e o Rh durante o processo de síntese. A caracterização eletroquímica dos eletrodos foi realizada para verificar se a adição de ródio provocou um expressivo aumento da atividade catalítica. Os produtos de reação foram verificados para as diferentes composições de eletrodo e os resultados foram comparados objetivando destacar os efeitos benéficos da adição de Rh sob o mecanismo reacional.

O Capítulo 4 apresenta os resultados do estudo das reações de eletro-oxidação de etanol e glicerol sob os eletrodos do tipo Pd_xRh/C preparados pelo método BAE. Os resultados de caracterização físico química foram diretamente relacionados com a formação de liga entre o Pd e o Rh durante o processo de preparo dos materiais. Foi verificada a influência do grau de liga dos catalisadores no desempenho catalítico. A caracterização eletroquímica foi acoplada a Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IV) *in situ* aplicando a técnica “Single Potential Acquisition Acquisition Infrared Spectroscopy”(SPAIRS) para verificar a influência dos efeitos eletrônicos na superfície dos materiais com a adsorção de intermediários, como por exemplo: monóxido de carbono (CO), durante o processo de eletro-oxidação dos combustíveis. Os testes em condição similar a DAFCs mostraram o efeito benéfico da adição de Rh como co-catalisador. Os produtos de reação foram avaliados para a proposição de mecanismo de reação para diferentes composições.

O Capítulo 5 apresenta os resultados referentes à investigação do real papel do Rh durante as reações de eletro-oxidação de etanol e glicerol. A proposta deste Capítulo foi verificar as contribuições do Rh como monocatalisador metálico suportado durante a eletro-oxidação dos dois tipos de combustível. Os resultados da técnica SPAIRS aplicada durante a análise de CO

stripping mostraram os principais modos de adsorção do CO em catalisadores de Rh suportados em carbono Vulcan. Os mecanismos de reação foram demonstrados com auxílio da técnica SPAIRS e os resultados foram combinados aos obtidos com a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) para a proposição do mecanismo de reação para o etanol e o glicerol. Estes resultados são importantes para a compreensão do papel do Rh como co-catalisador em eletrodos bimetálicos.

O Capítulo 6 concentra o estudo realizado com o objetivo de preparar uma composição de eletrodo para aumentar a atividade catalítica para o Rh/C em reações de eletro-oxidação de glicerol. A estratégia escolhida se deu por meio da modificação do material usado como suporte empregando-se um compósito de óxido de estanho-carbono ($\text{SnO}_2\text{-C}$). O catalisador Rh/ $\text{SnO}_2\text{-C}$ foi preparado pelo método poliol e o efeito da modificação do suporte foi demonstrado com as técnicas de DRX, EDX e MET. A caracterização eletroquímica demonstrou o aumento expressivo na atividade catalítica com base nos resultados de VC e CA. A performance foi avaliada com testes em configuração de DAFC e os resultados de densidade de potência foram comparados aos obtidos para o eletrodo de Pd/C preparado pelo mesmo método. Os produtos de eletro-oxidação foram avaliados com a combinação dos resultados de SPAIRS e CLAE.

Por fim, o Capítulo 7 mostra a conclusão geral dos estudos realizados ao longo deste trabalho de doutorado, o Capítulo 8 relaciona os anexos referentes a resultados suplementares obtidos ao longo do estudo e o Capítulo 9 traz as referências bibliográficas utilizadas na produção da tese.

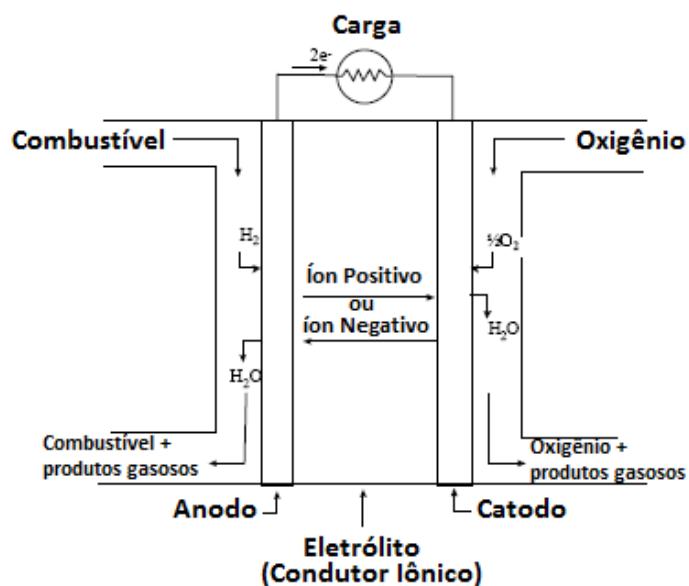
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Células a combustível (CaCs), em inglês, *Fuel Cell*, são dispositivos capazes promover a transformação de energia química dos combustíveis em energia elétrica de forma direta e com elevada eficiência^{2, 3}. São conhecidas por apresentarem maior eficiência de conversão de energia, baixa emissão de poluentes e facilitada instalação frente às fontes de geração de energia convencionais⁴⁻⁶.

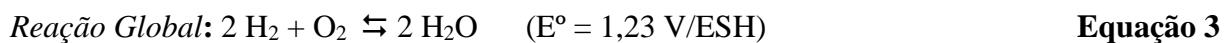
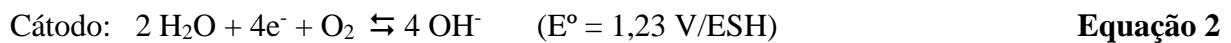
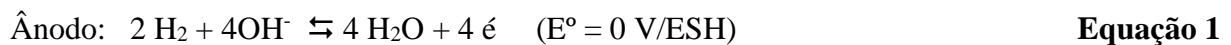
Uma CaC é constituída por dois eletrodos porosos separados por um eletrólito e conectados por um circuito externo permitindo o fluxo de íons entre o ânodo e cátodo⁷⁻⁹. Como nas CaCs os reagentes são separados espacialmente, a célula consegue captar o fluxo de elétrons que fluem do combustível (oxidado no ânodo) para o oxidante (cátodo) e forçar o uso do fluxo em um circuito elétrico¹⁰. A composição dos eletrodos varia de acordo com o tipo de célula e os eletrodos são expostos a um fluxo do combustível de modo a suprir os reagentes. A **Figura 1** mostra um esquema de funcionamento para uma célula alimentada com hidrogênio (H_2)/Oxigênio (O_2)⁴.

Figura 1 - Funcionamento e estrutura básica de uma célula combustível.



Fonte: Adaptado de Kirubakaran, A. et al.(2009)⁴.

Diferentemente das baterias, as CaCs não são limitadas pela quantidade de reagente disponível¹¹⁻¹³. Neste tipo de dispositivo, a energia pode ser gerada continuamente, enquanto houver combustível sendo fornecido ao sistema¹⁴. Com isso, a conversão energética acontece através de duas reações químicas que ocorrem simultaneamente nos eletrodos conectados pelo circuito de modo que, no compartimento do ânodo ocorre a reação de oxidação do combustível e no cátodo a redução de um oxidante, ambas em presença de catalisadores adequados ao sistema. Para células hidrogênio (H₂)/Oxigênio (O₂) (**Figura 1**), as reações de funcionamento do dispositivo estão representadas a seguir com as equações 1, 2 e 3:



De modo geral, as CaCs são classificadas em relação ao tipo de eletrólito utilizado durante a operação¹⁵. Entretanto, também podem ser classificadas de acordo com a temperatura de funcionamento¹⁶. A **Tabela 1** relaciona alguns exemplos de tipos de células combustíveis existentes e seus componentes de funcionamento.

Tabela 1. Tipos de células combustíveis. Adaptado de Sharaf, O. Z. et.al¹⁵

Tipos	Eletrólito	Transportador de carga	Combustível	Temperatura de operação (°C)	Referências
PEMFC <i>(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)</i>	Nafion®	H ₃ O ⁺	H ₂ Metanol Etanol Glicerol	60 - 180	17-21
AFC <i>(Alkaline Fuel Cell)</i>	KOH	OH ⁻	H ₂	90-100	22, 23
PAFC <i>(Phosphoric Acid Fuel Cell)</i>	H ₃ PO ₄ em SiC	H ₃ O ⁺	H ₂	160-220	24-27
MCF <i>(Molten Carbonate Fuel Cell)</i>	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ fundido líquido em LiAlO ₂	CO ₃ ²⁻	CH ₄	600-800	28-31
Microbial	Membrana polimérica s de troca iônica	H ₃ O ⁺	Glicose	20-60	32-34
DCFC <i>(Direct carbon fuel cell)</i>	Estabilizadora com zircônia Carbonato fundido Hidróxido fundido	O ²⁻	Carvão	600-1000	35, 36
DFAC <i>(Direct formic acid fuel cell)</i>	Nafion® sólido	H ₃ O ⁺	HCOOH	30-60	37-39
SOFC <i>(Solid Oxide Fuel Cell)</i>	Cerâmicas, óxidos sólidos (ZrO ₂ e Y ₂ O ₃)	O ²⁻	CH ₄	700-1000	40-44

As CaCs com estrutura de funcionamento do tipo PEMFC atraem bastante interesse por parte da comunidade científica, principalmente devido a fatores como a alta densidade energética e baixa temperatura de operação⁴⁵. Quando utilizadas em modo de operação em condições ácidas utilizam Membrana Trocadora de Prótons (PEM), em condições alcalinas a operação ocorre com o uso de Membrana de Troca Aniônica (AEM). Para efeito de comparação, dispositivos do tipo PEM podem apresentar densidade energética até 5 vezes mais elevada que as baterias íons lítio⁴⁶. As principais áreas de aplicação de células do tipo PEM/AEM se encontram voltadas para os setores de transportes, equipamentos portáteis e geração/distribuição energética^{47, 48}.

Empresas fabricantes de automóveis, como: Toyota, Nissan, VW, Hyundai, Honda, etc, trabalham quase que exclusivamente com células do tipo PEMFC devido à alta densidade de potência, resposta rápida a cargas variáveis e baixas temperaturas de operação⁴⁹⁻⁵¹. Já no que tange a utilização em dispositivos eletrônicos portáteis, com a exponencial demanda de energia nos novos dispositivos, o uso deste tipo de células é extremamente valioso⁵²⁻⁵⁴. Isto porque, como mencionado anteriormente, diferentemente das baterias nelas a energia pode ser gerada continuamente¹¹⁻¹³. Equipamentos como telefones celulares, laptops, barcos, brinquedos robóticos, entre outros estão entre os dispositivos que podem ser alimentados energeticamente via CaCs^{55, 56}.

O uso das células do tipo PEMFC traz um efeito de valorização dos recursos renováveis que podem ser utilizados como fontes de combustível, como por exemplo: gás hidrogênio (H_2), metanol, etanol, ácido fórmico, amônia, hidrazina, ureia, etilenoglicol entre outros⁵⁷⁻⁶³. Atualmente o hidrogênio é mais comumente utilizado neste tipo de dispositivo, porém, seu uso apresenta alto custo e alguns entraves, principalmente, quanto a transporte, armazenamento e manuseio^{21,2}. Com isso, os combustíveis líquidos acabam por ganhar destaque em aplicações deste tipo, uma vez que apresentam maior facilidade de transporte, manuseio e custo mais

baixo^{64, 65}. Além disso, os álcoois também podem ser utilizados para produção de hidrogênio via processo de reforma⁶⁶⁻⁷¹, que podem ser posteriormente utilizado para operação de PEM/AEM ou utilizados como combustível direto na célula. Quando as células do tipo PEMFC utilizam álcoois diretamente como combustível são chamadas de Células a Combustível a Álcool Direto (DAFCs).

1.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DIRETA A ÁLCOOL (DAFCs)

A busca por combustíveis alternativos com menor toxicidade, maior segurança de manipulação, maior densidade de energia e maior taxa de transferência de elétrons eleva as possibilidades de utilização de etanol e glicerol como combustíveis nas DAFCs^{72, 73}. Especialmente devido à alta energia específica que eles apresentam, que no caso da oxidação completa de etanol e glicerol os valores são de aproximadamente 8,01 kWh kg⁻¹ e 5,0 kWh kg⁻¹, respectivamente^{74, 75}.

1.2.1 Valorização do Etanol como combustível

O etanol pode ser obtido a partir de processos de fermentação com diferentes matrizes, como por exemplo: cana de açúcar, milho, beterraba, batata e etc⁷⁶⁻⁸⁰. Portanto, é considerado um biocombustível por ser produzido a partir de biomassa renovável, o que diminui consideravelmente os impactos ambientais haja vista a baixa concentração compostos aromáticos e à base de enxofre⁸¹⁻⁸³.

Atualmente no Brasil a maior e principal fonte de matéria prima para a produção do etanol se concentra na cana de açúcar⁸⁴. Com isso, o país tem elevada capacidade produtora de etanol em duas diferentes categorias: o anidro e o hidratado⁸⁵. A categoria do etanol anidro é usada em misturas diretas com gasolina⁸⁶. O etanol hidratado ganhou maior destaque nacional com a introdução dos veículos adaptados para a tecnologia flex (gasolina-etanol), que atualmente representam aproximadamente 70% da frota de veículos leves no país^{86, 87}.

Em termos logísticos e econômicos, a já consolidada infraestrutura para a distribuição de etanol em larga escala no país traz uma excepcional vantagem quanto ao seu uso como combustível nas DEFCs^{83, 88}. Segundo o Anuário Estatístico⁸⁹, publicado em abril de 2020 pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o país possui atualmente uma rede de revenda de combustível automobilístico contando com 40.021 postos distribuídos entre todas as regiões, incluso o Distrito Federal.

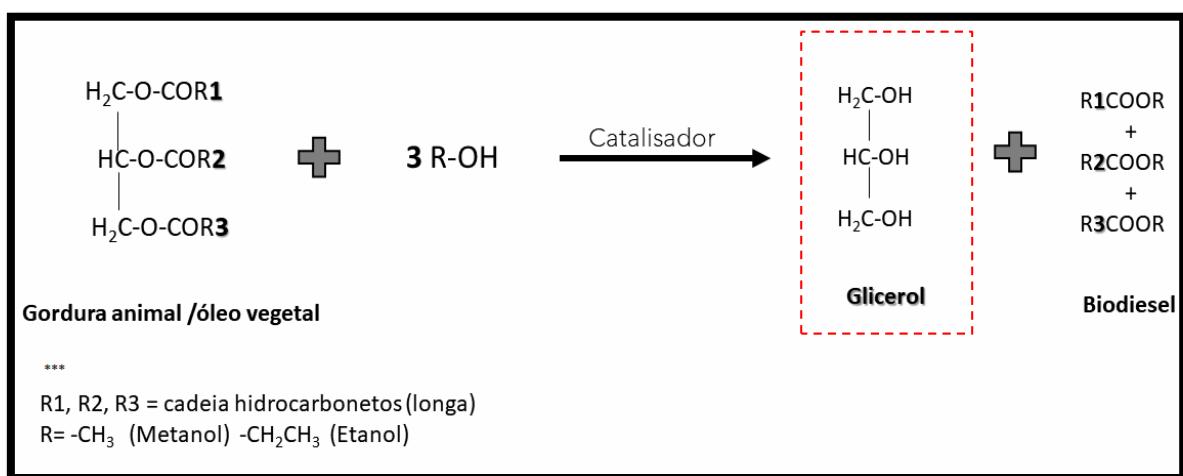
Já em termos de produção, o último relatório apresentado pela Companhia Nacional de Abastecimento (Conab)⁹⁰ mostra que o Brasil atingiu a marca recorde histórica de produção de etanol na safra de 2019/2020. Foram produzidos 35,6 bilhões de litros do combustível durante a safra representando um aumento de 7,5 % em comparação ao período anterior. Avaliando ainda a produção em níveis mundiais, o Brasil encontra-se em segundo lugar, atrás apenas dos Estados Unidos. Conforme os dados publicados pela “*Renewable Fuels Association*” em 2019⁹¹ o Brasil foi responsável por 30% da produção mundial de etanol. Consequentemente, isto demonstra a importância da valorização do etanol como possível combustível líquido para as DAFCs no país.

1.2.2 Valorização do Glicerol como combustível

A produção de biodiesel no Brasil vem sendo alavancada desde 2004, ano de proposição da introdução de biodiesel na matriz energética do país com o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). A partir da Lei nº 11.097/2005 do Governo Federal⁹², em 2008 foi iniciada a obrigatoriedade de inserção do biodiesel ao diesel fóssil com um aumento gradativo da porcentagem na composição. A mistura do biodiesel ao diesel fóssil é realizada de maneira análoga durante a adição de álcool anidro a gasolina⁹³.

De acordo com o último relatório da ANP (2019)⁹⁴, a porcentagem de biodiesel corresponde, atualmente, a 12 % do total na composição do diesel. Consequentemente, o aumento na produção de biodiesel acarreta uma alta também da produção de glicerol, sendo estimando que cada 10 kg de biodiesel produz 1 kg de glicerol⁹⁵. Isso porque o principal processo de produção de biodiesel é realizado através da reação de transesterificação, onde ocorre uma reação química entre uma gordura (ou óleo vegetal) e um álcool (geralmente, metanol ou etanol) com auxílio de um catalisador adequado⁹⁶. O principal subproduto de reações deste tipo é o glicerol. A **Figura 2** mostra o esquema reacional durante o processo de transesterificação.

Figura 2 - Esquema ilustrativo da produção de biodiesel e glicerol via reação de transesterificação.

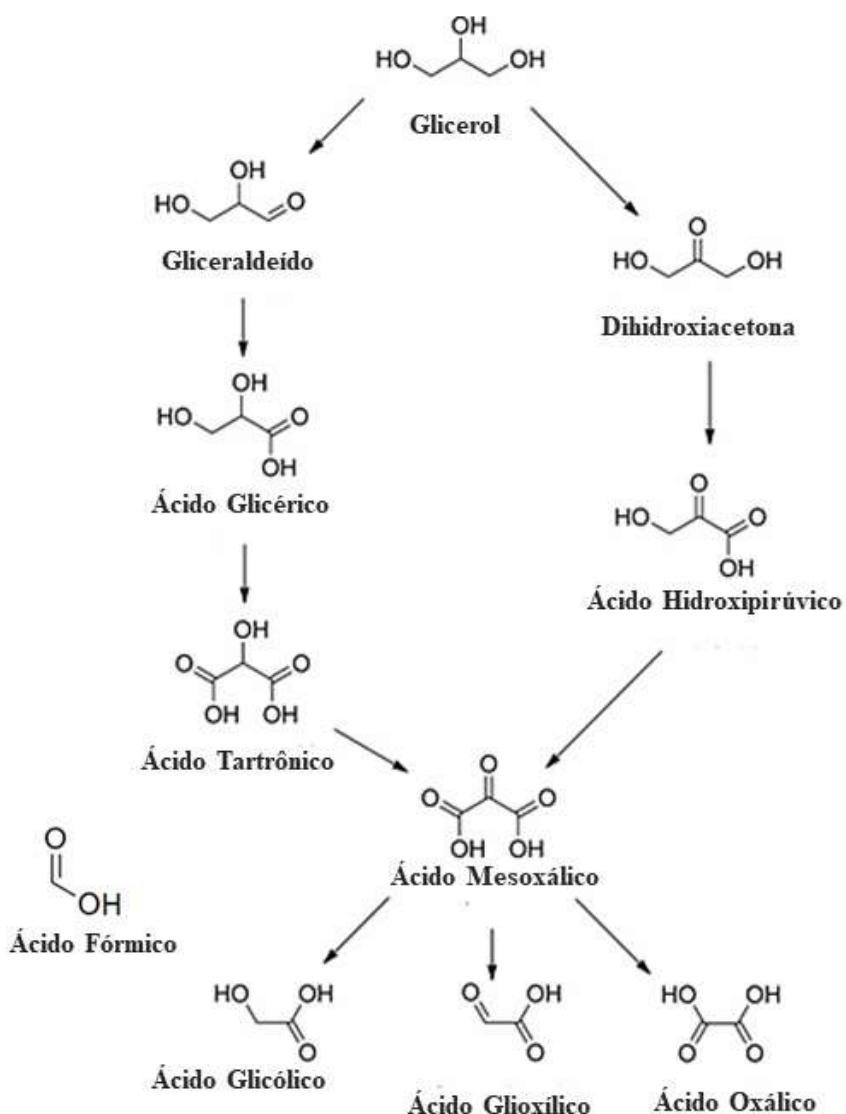


Fonte: Adaptado de Monteiro, M.R. *et al.* (2018)⁹⁶.

O glicerol é um álcool incolor, de aspecto viscoso, sem cheiro e que pode ser obtido a partir de fontes naturais⁹⁷. Atualmente é utilizado em aplicações industriais, como por exemplo: alimentação, fármacos, resinas e outros⁹⁸. Entretanto, toda utilização deste composto atinge uma porcentagem consideravelmente inferior ao que é anualmente produzido de glicerol no país. Estima-se que 52 % do glicerol produzido a partir de reações de transesterificação não é utilizado em novas aplicações⁹⁷. Com isso, é gerado um excedente de glicerol o que torna necessário um plano de valorização deste composto.

Além do uso como combustível nas DAFCs, a valorização do glicerol pode ser estudada por diferentes rotas catalíticas para a produção de novos compostos, como por exemplo: hidrogenólise, desidratação, pirólise, oligomerização, polimerização, carboxilação, oxidação, entre outras⁹⁹⁻¹⁰³. Por se tratar de um álcool com elevada densidade energética e alto número teórico de elétrons por molécula oxidada (14 elétrons no total), a análise dos possíveis produtos intermediários formados durante a oxidação de glicerol é promissora^{104, 105}.

A maioria dos produtos intermediários de oxidação do glicerol apresenta grande aplicabilidade em diferentes setores industriais e comerciais. Sendo assim, o emprego de moléculas de glicerol como fonte inicial para eletrossíntese de moléculas do tipo C2 e C3 de elevado valor agregado é extremamente vantajoso. A **Figura 3** mostra os principais compostos obtidos a partir da oxidação de glicerol.

Figura 3 - Principais intermediários de oxidação do glicerol

Fonte: Adaptado de Simões, M. *et al.* (2012)¹⁰⁶.

Atualmente, a maioria das rotas de preparo para os principais intermediários de oxidação do glicerol apresentam rotas não-eletroquímicas com alto custo de síntese. Com isso, o desenvolvimento de rotas de eletrossíntese é de promissora vantagem econômica. Consequentemente, além da valorização do glicerol como combustível das DAFCs o desenvolvimento de sistemas de cogeração de energia também se torna uma possibilidade em termos de valorização da molécula do glicerol. **Tabela 2** mostra os valores atuais de mercado para os compostos relacionados como intermediários da GEOR.

Tabela 2 -Valores de mercado para possíveis intermediários de oxidação de glicerol

Reagente / Sigla	Fornecedor	Preço/ R\$ grama (Valores referência outubro/2020)
Glicerol ($\geq 99\%$)	Sigma-Aldrich	0,62
Gliceraldeído ($\geq 90\%$) (GA)		842,0
1,3-Dihidroxiacetona (97%) (DHA)		52,60
β -Hidróxipiruvato ($\geq 97\%$) (HP)		1.762,00
Ácido Glicérico ($\geq 99\%$) (AG)		2.093,0
Ácido Tartrônico ($\geq 97\%$) (AT)		54,0
Mesoxalato de Sódio ($\geq 98\%$) (MS)		48,70
Ácido Glicólico ($\geq 99\%$) (AGly)		9,33
Ácido Glioxílico ($\geq 98\%$) (AGx)		25,30
Ácido Oxálico ($\geq 99\%$) (AO)		4,34
Ácido Fórmico ($\geq 95\%$) (AF)		1,89

Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>. Acesso em: 01/10/2020.

Diversos autores demonstraram a importância da oxidação seletiva de glicerol para produtos de alto valor agregado¹⁰⁷⁻¹¹⁰ isto devido ao potencial econômico na redução dos custos de síntese destes compostos por meio de eletro-oxidação seletiva a partir do glicerol. Por exemplo, Yongfang, Z. *et al.*¹¹¹ demonstraram a síntese de dihidroxiacetona (DHA) a partir da eletro-oxidação de glicerol utilizando catalisadores à base de Pt modificados com Prata (Ag). Os resultados apresentaram seletividade elevada (82,6 %) para a obtenção de DHA, o que torna o processo vantajoso para o preparo deste composto que é amplamente utilizado em produção de cosméticos. Já Ahmad, M.S. *et al.*¹¹² estudaram a obtenção de Ácido Mesoxálico (MS) a partir da eletro-oxidação de glicerol com seletividade reacional superior a 80 % sob catalisadores de Pt-Pd suportados em nanotubos de carbono (CNT). A principal aplicação de MS se encontra

em indústrias de polímeros, química fina e farmacêutica, todas com um elevado custo de preparo, sendo a via de síntese a partir do glicerol um grande atrativo econômico para a valorização do glicerol.

1.2.3 Funcionamento das DAFCs

O sistema mais avançado de DAFCs que utiliza combustível líquido é a Célula a Combustível Direta a Metanol (DMFC). No entanto, o metanol também apresenta algumas desvantagens em relação a outros álcoois, por ser tóxico e sua produção ser baseada em combustível fóssil não renovável².

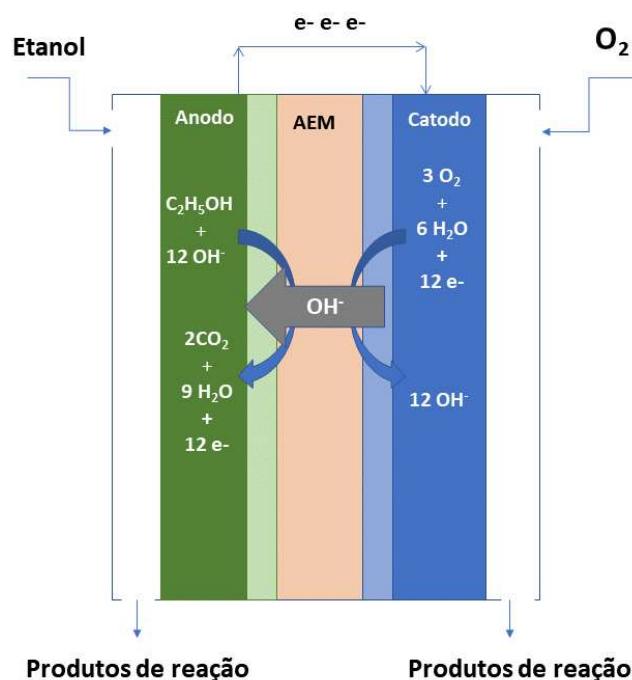
Utilizando como exemplo a Célula a Combustível Direta a Etanol (DEFC), elas podem ser operadas tanto em meio ácido quanto em meio alcalino. Em meio alcalino são denominadas de Células Combustíveis Diretas a Etanol Alcalinas (AEM-DEFCs)¹⁶. Em uma célula AEM-DEFC o funcionamento ocorre com a condução de uma solução de etanol através do compartimento anódico e um fluxo de oxigênio (obtido por injeção de ar comprimido) é conduzido no compartimento catódico. A solução de etanol conduzida no ânodo promove a hidratação da membrana trocadora de ânions. Em casos de operação em temperaturas acima de 100 °C é importante o aumento da pressão no compartimento do ânodo para a garantia de manutenção do etanol sob forma líquida^{2, 113, 114}.

As Células a Combustível Alcalinas de Álcool Direto (AEM-DAFC) tem o transporte iônico realizado do cátodo para o ânodo, de modo a ocorrer a formação de água no ânodo da célula^{115, 116}. Isto faz com que o fluxo iônico seja realizado contra a direção do fluxo do álcool na célula. Essa diferença de fluxo traz benefícios diretos para o desempenho e, consequentemente, a eficiência da célula por promover o arraste de combustível e subprodutos por via eletro osmótica¹¹⁷. Esse arraste diminui a permeabilidade do combustível no eletrólito fazendo com que se aumente os potenciais de equilíbrio da célula^{16, 114, 118}. Sendo uma variante positiva para

contornar as limitações nas células do tipo PEM. Além disso, uma interessante vantagem das AEM-DAFCs é em relação à velocidade das reações anódicas e catódicas, que ocorrem de forma mais rápida quando comparadas àquelas em meio ácido. Isso permite a utilização de eletrodos que não sejam apenas de platina, o que aumenta a performance deste tipo de célula².

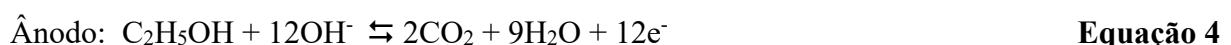
A **Figura 4** mostra o esquema de funcionamento de uma AEM-DEFC.

Figura 4 - Esquema de funcionamento de uma célula a combustível direta a etanol em meio alcalino (AEM-ADEFC).



Fonte: Autoria própria

As equações 4, 5 e 6 representam as reações que ocorrem durante o funcionamento das células AEM-DEFCs¹¹⁹:

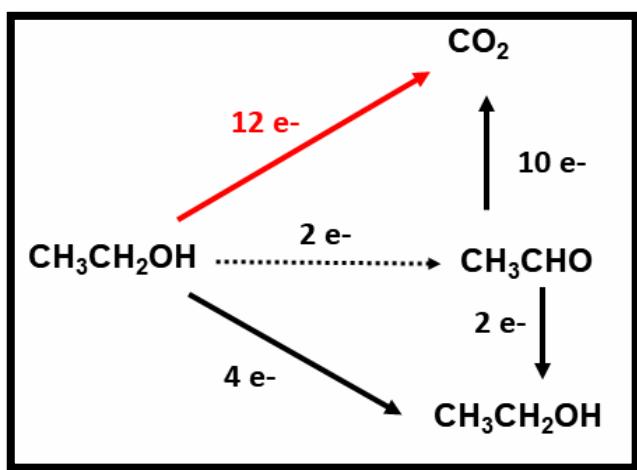


A principal dificuldade para a aplicação desta tecnologia se relaciona diretamente à cinética dos processos reacionais, tanto para a oxidação dos álcoois no ânodo, quanto para a reação de redução do oxigênio (RRO) que ocorre no cátodo¹²⁰⁻¹²². Isto se dá, principalmente, devido à limitação das reações por efeitos de transporte de massa e ainda, em razão da adsorção de intermediários formados durante a oxidação dos combustíveis. Consequentemente, é necessário aumentar o enfoque no desenvolvimento de catalisadores anódicos que auxiliem na oxidação completa dos álcoois, com a formação de CO₂ e clivagem das ligações C-C. É importante avaliar as composições eletrólicas de modo a empregar nanomateriais multifuncionais que apresentem elevada eficiência, especialmente para as reações de eletro-oxidação de álcoois.

1.3 REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

1.3.1 Reação de eletro-oxidação de Etanol (EOR)

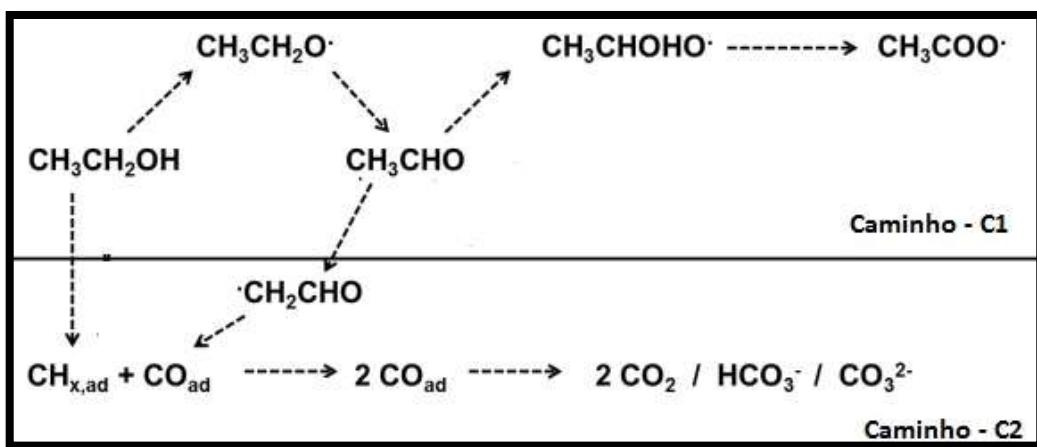
A reação de eletro-oxidação de etanol (EOR), quando ocorre de forma completa, fornece 12 elétrons (**Equação 4**). Entretanto, na prática, o processo ocorre em etapas e isso faz com que sejam formados produtos intermediários^{123,117}. A formação destes intermediários pode interferir no desempenho da célula, uma vez que estes podem se adsorver ao catalisador bloqueando os sítios ativos de modo a diminuir a atividade catalítica do sistema^{2,16}. Os principais compostos intermediários identificados durante a oxidação parcial são monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}) na superfície do catalisador, resíduos de hidrocarbonetos C1 e C2, e os principais produtos acetaldeído e ácido acético^{124, 125}. A **Figura 5** mostra a representação esquemática dos possíveis produtos formados durante a oxidação completa (CO₂) e a parcial (acetaldeído/ou ácido acético)¹²⁶.

Figura 5 -Representação esquemática da oxidação do etanol (total e parcial).

Fonte: Adaptado de Câmara, G. *et al.* (2005)¹²⁷

Lai *et al.*¹²⁸ propõem um mecanismo com dois caminhos para a reação de oxidação em meio alcalino. No caminho C1 ocorre a quebra da ligação C-C através da adsorção dissociativa da molécula do etanol com a formação inicial da espécie etóxi que fica em equilíbrio com o etanol no sistema reacional. Além disso, a reação de formação do acetaldeído ocorre por uma única etapa de desidrogenação da espécie etoxi.

O acetaldeído formado pode se transformar em ânion que possui uma ligação do tipo C-C menos blindada e, consequentemente, mais fácil de ser rompida o que facilita a oxidação para CO_2 . Paralelamente, o caminho C2 pode ocorrer com a formação de acetaldeído, mantendo-se intacta a ligação do tipo C-C, que posteriormente pode ser oxidado a acetato, sendo este o produto final da reação. A **Figura 6** mostra o mecanismo proposto por Lai *et al.* para a reação de oxidação do etanol.

Figura 6 - Mecanismo para a reação de eletro-oxidação de etanol em meio alcalino.

Fonte: Adaptado de Lai, C.S. *et al.* (2010)¹²⁸.

A atividade catalítica para a oxidação de etanol em meio alcalino apresenta um aumento de eficiência quando comparada à realizada em meio ácido¹²⁹. Este aumento pode ser atribuído à formação da espécie etóxido sobre o eletrodo ocorrer mais rapidamente quando comparado em meio ácido uma vez que o etanol já se encontra parcialmente dissociado sob forma de etóxido com base em seu valor de pKa. Além disso, estudos em meio alcalino também proporcionam a avaliação efeitos de interações não covalentes que não são muito estudados para o etanol e são muito importantes para melhorias no desempenho do processo de funcionamento das células a combustível^{128, 130}.

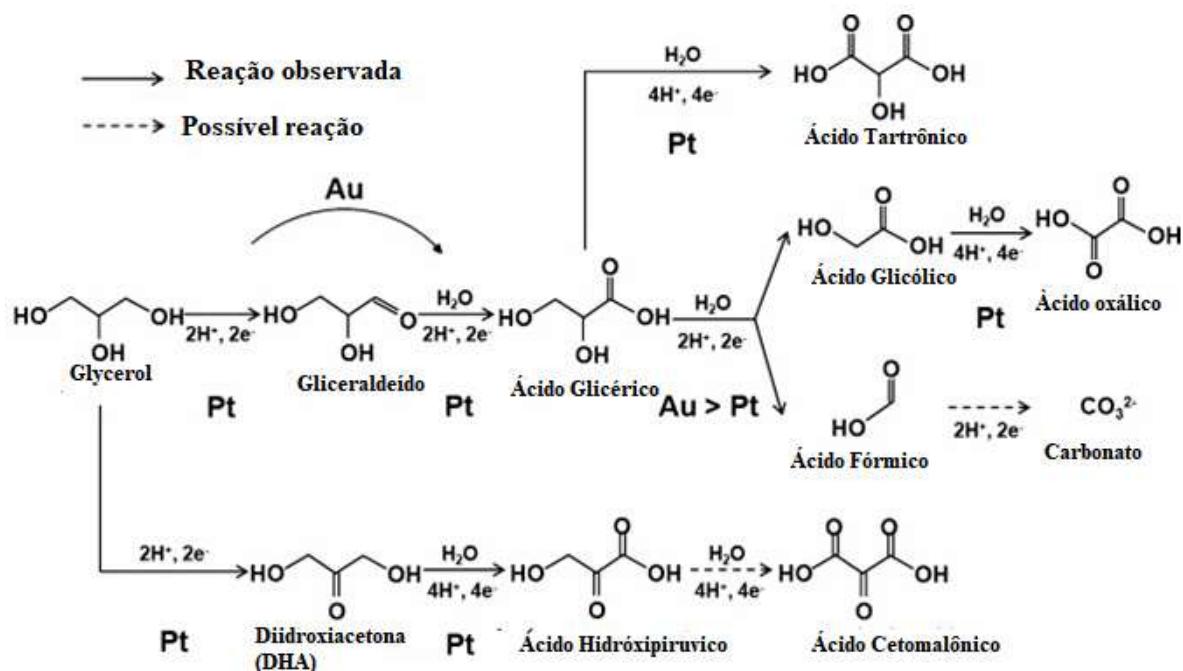
Um desafio para os estudos de oxidação de etanol é quanto a cinética do processo^{16, 131}. A cinética de eletro-oxidação de etanol é lenta uma vez que, sua estrutura apresenta ligação do tipo C-C que tem que ser quebrada durante o processo. A presença de um catalisador eficiente é fundamental para completa reação de oxidação. Isto porque, o catalisador deve facilitar a desidrogenação da molécula de etanol, a quebra da ligação C-C e a oxidação da espécie COadsorvida (CO_{ads})¹³². Além disso, a ativação da molécula de água em baixos potenciais é crucial para oxidação do CO_{ads} e dos intermediários adsorvidos nos sítios ativos do catalisador^{133, 134}. Consequentemente, diversas composições de catalisadores vêm sendo

estudadas para EOR^{114, 119, 135-137}, dentre elas destacam-se os catalisadores a base de Pt e de Pd (especialmente em meio alcalino)^{112, 123, 138-145}.

1.3.2 Reação de Eletro-oxidação de Glicerol (GEOR)

A eletro-oxidação de glicerol é uma via catalítica considerada verde para a produção de compostos de alto valor agregado¹⁴⁶. Sendo assim, as principais vias de eletro-conversão de glicerol seguem basicamente duas rotas: a primeira com o rompimento das ligações C-C e formação do CO_{ads} (3 moléculas) sobre a superfície do eletrocatalisador. A segunda rota, ocorre com a oxidação inicial do carbono contendo a função de álcool primário, sem a quebra inicial da ligação C-C, sendo formados vários produtos intermediários a partir de reações paralelas destes subprodutos¹⁴⁷⁻¹⁵⁰. Os eletrocatalisadores e o pH de estudo das reações desempenham importante papel no favorecimento de composição dos subprodutos gerados ao longo da GEOR^{107, 137, 151-155}. A **Figura 7** mostra o esquema com o mecanismo de oxidação proposto por Know, Y. et al¹⁵⁶ para a GEOR em meio alcalino sob eletrodos de Pt e ouro (Au).

Figura 7 - Mecanismo de reação de eletro-oxidação de glicerol sob eletrodos de Pt e Au em meio alcalino.



Fonte: Adaptado de Know, Y. et al (2011)¹⁵⁶.

Geralmente, ácido glicérico, ácido glicólico, ácido glioxílico, ácido oxálico, ácido tartrônico, dihidroxiacetona, gliceraldeído, são os principais subprodutos observados durante a eletro-oxidação de glicerol. Por exemplo, Garcia, A.C. *et al.*¹⁵⁷ utilizando a combinação de CLAE *online* e Espectrometria de Massa *online* demonstraram o favorecimento de formação de gliceraldeído, ácido glicérico e dihidroxiacetona ao longo da GEOR em eletrodos de Pt (111) em eletrólitos ácidos.

Já em meio alcalino, Holade, Y. *et al.*¹⁰⁵ estudou a GEOR em eletrólito alcalino de 0.1 mol L⁻¹ NaOH usando eletrocatalisadores a base de Pd. Os resultados demonstraram que os principais subprodutos identificados com auxílio das técnicas de FTIRS e CLAE foram os íons glicolato e glicerato. Chin Liu *et al.*¹⁵² demonstraram a seletividade para a formação de DHA usando eletrodos a base de óxido de cobre (CuO). Zhiyong Zhang *et al.*¹⁵⁸ estudaram a GEOR em catalisadores a base de Au e concluíram que o Au/C favorece a formação de tartronato, mesoxalato e oxalato e, o que consequentemente, aumenta a eficiência faradaica em dispositivos de células a combustível.

Long Huang *et.al*¹⁵⁹ estudaram a GEOR em catalisadores modificados com Pt e Rh usando as técnicas de FTIRS e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 (¹³C NMR). Os resultados indicaram que a adição de Rh favorece a formação de tartronato em potenciais mais elevados. A composição da GEOR em catalisadores de Pd modificados com Rh foi estudado por Ferreira-Jr *et al.*¹⁸⁴ e os principais produtos identificados por FTIRS foram gliceraldeído, glicolato, oxalato e carbonato.

Em termos de aplicação em sistemas AEM-DGFC, a oxidação incompleta do glicerol diminui a eficiência total do sistema, uma vez que diminui os elétrons gerados ao longo da reação¹⁶⁰⁻¹⁶⁴. Além disso, favorecerem o envenenamento da superfície do catalisador em sobrepotenciais mais baixos aumentando a necessidade de desenvolvimento de eletrocatalisadores mais eficiências para a GEOR¹⁶⁵.

1.4 ELETROCATALISADORES METÁLICOS

Um eletrocatalisador eficiente deve facilitar a desidrogenação da molécula de álcool, a quebra da ligação C-C (em álcoois > C2) e a oxidação da espécie CO_{ads}. Além disso, a ativação da molécula de água em baixos potenciais é crucial para oxidação do CO_{ads} e dos intermediários adsorvidos nos sítios ativos do catalisador^{133, 134}.

A Pt é o melhor material eletrocatalisador para a oxidação de álcoois, porém ela sofre perda da atividade catalítica. Da mesma forma, o Pd apresenta resultados de atividade satisfatórios em eletró-oxidação de moléculas de álcoois, além de ser menos custoso, porém assim como a Pt sofre perda da atividade catalítica. Para contornar esta limitação, Pt e Pd tem sido combinados a outros metais para atuarem como co-catalisadores tais como, Iridio (Ir), Sn, Molibdênio (Mo), Prata (Ag), Tungstênio (W), Níquel (Ni), Cobalto (Co), Rh, entre outros^{117, 142, 166-172}.

Os metais associados a Pt e o Pd devem possuir maior tendência em formar espécies oxigenadas em potenciais inferiores aos destes metais, assim promovendo a conversão do CO_{ads} a CO₂ através do então chamado mecanismo bifuncional¹⁷³. De acordo com este mecanismo as espécies oxigenadas formadas nos sítios do metal adicional, em potenciais mais negativos, são transferidas às moléculas que se encontram adsorvidas e dissociadas sobre os sítios de Pt, o que facilitaria a oxidação completa da molécula orgânica^{2, 16}.

O uso de Rh como co-catalisador tem despertado interesse em estudos de EOR e GEOR, principalmente quanto à diminuição do potencial inicial para as reações de eletró-oxidação e a habilidade de quebra das ligações do tipo C-C na estrutura dos álcoois estudados^{138, 174-177}.

No estudo de eletrocatalisadores a base de Pt modificados com Rh, Juan Bai *et.al*¹⁷⁴ demonstraram que para a EOR catalisadores PtRh/C apresentam aumento na atividade catalítica em meio alcalino. Os resultados foram atribuídos, principalmente, a efeitos de composição e morfologia.

Xu *et al.*¹⁷⁸ concluíram que a atividade eletrocatalítica para a EOR aumentada do catalisador Pt₂Rh/C em meio alcalino pode ser atribuída à melhoria da clivagem da ligação C–C na presença de Rh. Além disso, os autores demonstraram a melhora na cinética de oxidação de CO_{ads} a CO₂ com o aumento de Rh na composição do material preparado.

Mukherjee, Roi e Bhattacharya¹⁷⁹ estudaram a oxidação de etanol em meio básico utilizando catalisadores a base de Pt e Rh em diferentes composições depositados sob Ni. De acordo com o trabalho, a adição de Rh aumenta a habilidade de quebra da ligação C–C e a formação de carbonato como produto final. A técnica de FTIR foi utilizada para a confirmação da formação de acetaldeído, acetato e carbonato como produtos formados durante a reação de oxidação.

Fontes, E.H. *et.al*¹⁸⁰ estudaram a caracterização eletroquímica de catalisadores PtRh/C para EOR em meio alcalino preparados a partir do método de redução de álcool. Com base nos dados de FTIRS a composição contendo 50 % de Rh apresentou a maior seletividade para a formação de íons carbonato.

Recentemente, alguns trabalhos reportaram a utilização de Pd e Rh em composições de eletrocatalisadores para a EOR. Entre eles, Maksic, A. *et.al*¹⁸¹ avaliaram o comportamento eletrocatalítico de catalisadores de Pd modificados com Rh por meio de eletrodeposição espontânea. O efeito eletrônico entre o Pd e o Rh foi demonstrado através de análises de XPS, que permitiram corroborar com aumento da atividade catalítica da composição bimetálica durante a EOR em eletrólito alcalino.

Fontes, E.H, e colaboradores¹⁸² avaliaram a atividade eletrocatalítica como anodo em AEM-DEFC de PdRh/C e PdSn/C preparados pelo método redução por borohidreto (NaBH₄). Os resultados de caracterização físico química mostraram nanopartículas de PdRh com tamanho médio de $10,77 \pm 2,30$ nm com indicação de formação de liga a partir dos resultados de DRX. Entretanto, a atividade reportada para a EOR foi considerada insatisfatória para a composição

PdRh/C, a densidade de potência obtida durante os testes de AEM-DEFC foi menor que a obtida para os catalisadores de PdSn/C e Pd/C. Porém, é interessante levar em conta a necessidade de maior aprofundamento na caracterização destes materiais a base de PdRh para entender o real papel do Rh no mecanismo reacional da EOR.

As reações de eletro-oxidação de glicerol usando eletrocatalisadores modificados com Rh tem demonstrado resultados promissores para a aplicação em AEM-DGFCs e sistemas de cogeração de energia^{161, 183}. Long Huang *et.al*¹⁵⁹ demonstraram a GEOR em eletrólito alcalino para catalisadores do tipo PtRh/C e PtRu/C. Análises de FTIRS e ¹³C NMR demonstraram que a composição PtRh/C tem maior favorecimento de quebra da ligação C-C, com formação ácido glicérico em potenciais abaixo de 0,45 V (vs. ERH). Entretanto, em potenciais mais elevados, a formação de ácido tartrônico é aumentada com a entrada de oxigênio na estrutura reacional de modo a favorecer a formação de ácidos carboxílicos.

Ferreira Jr, R.S *et al*¹⁸⁴ investigaram GEOR em eletrodo não suportado de PdRh preparado por eletrodeposição utilizando a técnica de FTIRS *in situ*. Os resultados mostraram a formação de carbonato ao longo de todo experimento voltamétrico em presença de glicerol. Os autores também demonstraram que a concentração de OH⁻ no eletrólito influencia na clivagem das ligações C-C do combustível estudado.

Além das composições bimetálicas, Rh monometálico suportado em carbono foi avaliado como catalisador para a GEOR em meio alcalino. Binh, T.X.L, e colaboradores¹⁸⁵ avaliaram a GEOR para Rh suportado em carbono black (CB) em comparação com as composições de Pd/CB, Au/CB e Pt/CB. Os resultados voltamétricos indicaram que o eletrodo Rh/C apresentou menor corrente máxima de oxidação quando comparado aos outros catalisadores preparados. Entretanto, quando comparadas as densidades de corrente em potenciais mais baixos, o Rh mostra uma atividade superior. Com isso, para aumentar a eficiência geral do monocatalisador de Rh uma possibilidade é a modificação do material suporte, atualmente tem sido utilizados

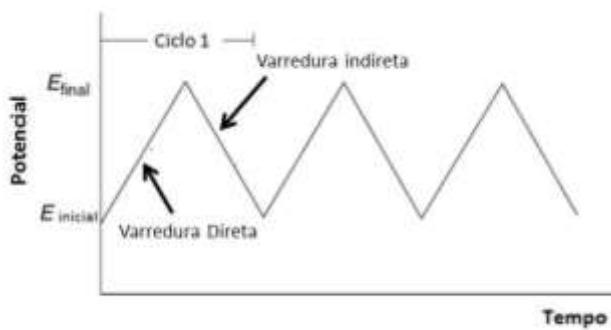
materiais à base de grafeno, nanotubos de carbono e compósitos óxido-carbono para contornar esta limitação na densidade de corrente^{151, 186, 187}.

Os eletrocatalisadores para células a combustível atualmente têm sido desenvolvidos em materiais suportados a base de carbono. Características como abundância de sítios defeituosos, alta porosidade e a presença de grupos funcionais faz com que o carbono Vulcan XC72 seja um dos materiais mais comumente utilizados como suporte de eletrocatalisadores¹⁸⁸. Estes materiais têm sido testados como suporte com o objetivo de melhorar a atividade catalítica e estabilidade dos catalisadores^{19, 188, 189}. Consequentemente, neste trabalho foram analisadas as atividades eletrocatalíticas de materiais preparados a base de Pt, Pd e Rh com carbono Vulcan XC72. Diferentes técnicas eletroquímicas são utilizadas para a avaliação eletrocatalítica inicial dos materiais preparados, como por exemplo a voltametria cíclica e a cronoamperometria.

1.4.1. Voltametria cíclica (VC)

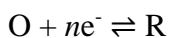
A voltametria cíclica é uma técnica comumente utilizada em sistemas desconhecidos para obtenção de informações sobre as reações eletródicas assim como sobre a reversibilidade do processo¹⁹⁰. Embora seja uma técnica mais empregada na análise qualitativa do sistema, ela possibilita uma ampla aplicação fornecendo informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons, além da detecção de intermediários de reação e produtos formados nos eletrodos^{191, 192}.

O sinal de excitação obtido para o sistema eletroquímico em uma voltametria corresponde a uma onda triangular. Essa onda realiza a varredura do sistema no sentido direto da reação e depois no inverso em uma variação linear do potencial em função do tempo a partir de um potencial inicial (E_i), até um potencial final (E_f) e retornando para E_i conforme mostra a **Figura 3**^{191, 192}.

Figura 8 -Variação do potencial em função do tempo em uma voltametria cíclica

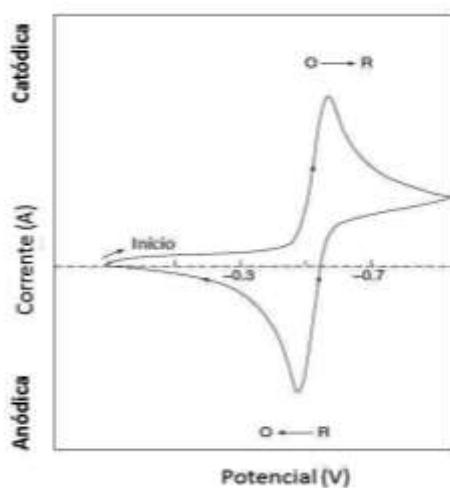
Fonte: Adaptado de Wang, J. (2006)¹⁹³.

As informações do sistema são obtidas em função da corrente (i) gerada no eletrodo de trabalho a partir de uma variação de potencial (E) imposta entre o eletrodo de referência e o de trabalho, de modo que: $i = f(E)$ ^{190, 191}. A corrente é diretamente relacionada com a transferência de elétrons na superfície do eletrodo de trabalho durante uma reação de oxirredução^{190, 191}. A concentração do analito na superfície do eletrodo pode ser relacionada com a carga medida ao longo do processo. A **Equação 7** mostra uma reação de oxirredução genérica

**Equação 7**

em que, O é a espécie sob forma oxidada e R a espécie reduzida. Um voltamograma cíclico é a resposta obtida em uma voltametria, conforme mostra a **Figura 9**. O voltamograma obtido com esta técnica pode indicar o mecanismo de oxirredução que o analito vai sofrer na superfície do eletrodo de trabalho que podem ser: a transferência de massa para a superfície do eletrodo por difusão e a transferência de carga entre o analito e o eletrodo de forma heterogênea^{190, 191}.

Figura 9 -Sinal obtido em um típico voltamograma cíclico de um processo redox genérico $O + ne^- \rightleftharpoons R$.

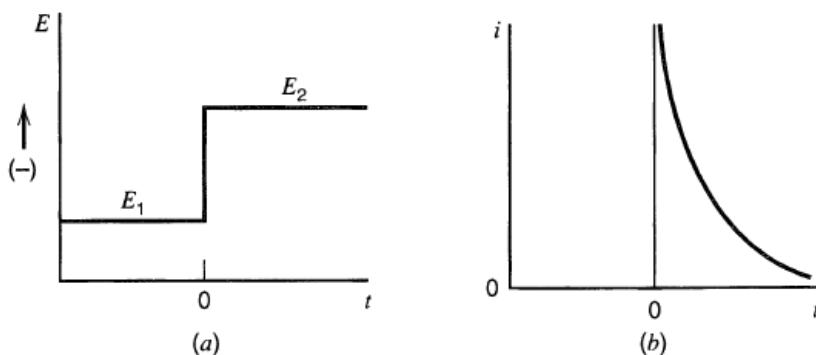


Fonte: Adaptado de Wang, J. et al.(2006)¹⁹³.

1.4.2 Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica que envolve o estabelecimento de valores de potencial para avaliação da resposta em valores de corrente¹⁹³. Nesta técnica é aplicado ao sistema em estudo uma mudança no potencial do eletrodo de um valor inicial, E1, para um valor final, E2, monitorando a variação da corrente pelo tempo. A resposta eletroquímica de análise desta técnica é feita diretamente no gráfico corrente *versus* tempo¹⁹⁰.

Quando se trabalha com valores de potenciais catódicos ocorre a formação de depósitos através de uma reação de redução, dos íons presentes em solução, na superfície do eletrodo. Já quando os experimentos potenciostáticos são realizados em potenciais anódicos serão fornecidas informações a respeito de reações de oxidação, por exemplo a oxidação de moléculas em solução entre outros^{190, 193}. A **Figura 10a** mostra um esquema acerca da programação imposta em um experimento potenciosático e a **Figura 10b** representa a resposta eletroquímica do sistema em valores de corrente.

Figura 10 – (a) Excitação da técnica potencioscótica; (b) sinal obtido pela técnica.

Fonte: Adaptado de Bard, A.J. (2001)¹⁹⁰.

1.5 MÉTODOS DE SÍNTESE DE ELETROCATALISADORES

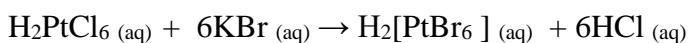
A atividade eletrocatalítica é notavelmente dependente do modo de síntese escolhido para o preparo dos eletrocatalisadores^{143, 194}. Isso porque, o método de síntese vai determinar características como: tamanho da partícula, porosidade, morfologia, entre outras, que influenciam diretamente a atividade do material⁷⁴.

Atualmente existem várias rotas de preparação de eletrocatalisadores a partir métodos químicos abordados na literatura, tais como: microemulsão água/óleo^{195, 196}, impregnação^{197, 198}, método de decomposição de precursores poliméricos¹⁹⁹, método poliol^{74, 120, 200-202}, método de troca de ânion brometo (BAE)^{1, 104, 120, 203}, entre outros. Dentre os métodos de síntese, destacam-se o método de decomposição de precursores poliméricos (método de Pechini), poliol e o método de troca de ânion brometo (BAE).

O método de troca de ânion brometo (em inglês, Bromide Anion Exchange, BAE) foi desenvolvido pelo grupo dos Professores Dr. Boniface Kokoh e Dr. Teko Napporn, ambos da *Université de Poitiers*, na França. É considerado um método limpo, ambientalmente favorável, simples, de baixo custo relativo, de rota sintética acessível e apresentou bons resultados de

caracterização e aplicação em eletrocatalisadores a base de ouro (Au), Niquel (Ni), Pd e Pt¹⁰⁴, 120, 203, 204.

O método BAE parte do princípio de que para a maioria das rotas sintéticas de eletrocatalisadores são utilizados sais de cloretos dos metais precursores. Com isso, é proposto que a síntese ocorra com a substituição total ou parcial do íon cloreto na estrutura do sal precursor por íons brometo, que tem raio atômico maior e com isso podem atuar como agentes controladores no crescimento de partícula de forma mais eficiente. A substituição é confirmada pela alteração de cor da solução do precursor metálico após a adição do KBr. Por exemplo, para os catalisadores a base de Pt, a partir de uma solução aquosa em que é inicialmente formado $[PtCl_6]^{2-}$, a adição de KBr vai promover a formação de um complexo misto $[PtCl_{6-x} Br_x]^{2-}$ (com $0 > x > 6$), onde x tende a 6 tendo o íon Br⁻ em quantidade suficiente no meio aquoso. Esta substituição promove um maior efeito estérico no complexo formado ao redor do átomo metálico, estabilizando a partícula durante o processo de redução^{197, 204}. A **Equação 8** a seguir mostra a reação envolvendo a substituição do Cl⁻:



Equação 8

A síntese BAE ocorre com a dissolução do sal de cloreto do metal precursor em água seguida da adição do brometo de potássio (KBr) para que ocorra a substituição dos íons cloreto (Cl⁻) por brometo (Br⁻) na estrutura do complexo. Após a substituição, é utilizado um agente redutor para promover a redução das partículas metálicas e o sistema é mantido sob agitação vigorosa. Ao final do processo, o sistema é filtrado, lavado e seco em estufa por 12 horas a 40°C²⁰³. A otimização da quantidade necessária de Br⁻ dependerá do metal precursor. Os trabalhos apresentados na literatura para este método otimizam a quantidade de Br⁻ em relação ao metal para o Au, Pd e Pt^{197, 203}, com isso, a utilização deste método para a síntese de nanopartículas contendo Pt, Pd e Rh se torna favorável e promissora.

O método de decomposição de precursores poliméricos (método de Pechini) tem sido reportado na literatura por conseguir formar materiais nanoparticulados com características importantes para aplicação em eletrocatalisadores para células a combustível, tais como: dispersão homogênea e alta área superficial^{74, 205}. Neste método, o material nanoparticulado é preparado a partir da dissolução do sal dos metais de interesse em ácido cítrico e etileno glicol. Após a dissolução, o sistema tem a temperatura aumentada para 110°C e com isso tem-se a formação da rede polimérica com os cátions metálicos dispersos de forma homogênea. A resina é tratada termicamente para a decomposição térmica e posterior formação do material óxido. Esta rota de síntese permite um controle estequiométrico importante para a homogeneidade do material. Este método tem sido considerado satisfatório e consolidado para o preparo de SnO₂^{68, 74} e com isso foi escolhido para o preparo deste óxido neste projeto de pesquisa.

O método poliol tem sido considerado um processo energeticamente e ambientalmente favorável sem a necessidade de materiais complexos para síntese e com baixo custo de aplicação, e obtenção de nanopartículas com tamanho controlado e distribuição homogênea, o que o torna também interessante para uso em escala industrial^{126, 197, 202}. Outra vantagem se dá por o processo permitir controle das propriedades a partir de otimizações experimentais das condições de síntese¹⁹⁷. Neste método de síntese se torna possível a utilização de vários sais de metais precursores, como: óxidos, nitratos, sulfatos, acetatos, cloretos, etc.

A síntese consiste na utilização de um polialcool, que irá atuar como agente redutor e estabilizante do sistema para a redução de íons metálicos. A mistura formada pelo sal metálico e o polialcool é aquecido a refluxo em temperatura média correspondente a temperatura de ebulição do polialcool, o aquecimento induz a formação inicial do processo de nucleação. A reação é controlada com a adição de iniciadores, por exemplo: hidróxido de sódio (NaOH). A função de um iniciador de reação nesse processo é de promover a desprotonação do polialcool aumentando a capacidade redutora do mesmo^{197, 206}. O aumento da concentração do iniciador

no sistema provoca um aumento na velocidade de reação. Após a adição do iniciador o sistema é mantido sob agitação e completa redução dos materiais de interesse, o sistema passa pelas etapas de filtração, lavagem e secagem para posterior aplicação^{200, 202}.

Na literatura são descritos preparamos de nanopartículas, pelo método do poliol, à base de platina^{201, 207-210}, paládio^{120, 202, 207}, cobre²⁰², cobalto^{207, 211, 212} e vários outros metais com resultados satisfatórios em termos de propriedades catalíticas para posterior aplicação por ser um método que permite otimizações e variações²⁰¹. O que faz com que este seja um método interessante e versátil para a aplicação em síntese de materiais para aplicação eletrocatalítica em AEM-DAFCs.

Com isso, diante de todo exposto, os métodos BAE e Poliol foram escolhidos para a preparação dos materiais a base de Pt, Pd e Rh visando a obtenção de eletrocatalisadores dispersos com propriedades físicas capazes de elevar a eficiência de reação de eletro-oxidação de etanol e glicerol em meio alcalino.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 REAGENTES

Para o preparo dos catalisadores foram utilizados os sais precursores: ácido cloroplatínico hidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 37.5\%$ Pt Basis), tetracloropaladato de potássio (II) (K_2PdCl_4 , 99%), de cloreto de ródio (III) hidratado ($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ base Rh > 38%), todos foram adquiridos de Sigma-Aldrich e usado como recebido. Seguindo o protocolo de síntese pelo método BAE, borohidreto de sódio (NaBH_4 , 99%) e brometo de potássio (KBr , 99%) foram também comprados de Sigma-Aldrich e utilizados sem prévia purificação ou tratamento.

O substrato condutor de Carbono Vulcan XC 72R foi adquirido da Cabot e usado após realização de pré tratamento para preparar nanopartículas dispersas suportadas. Os dois álcoois investigados como combustíveis, etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 99%) e glicerol (ReagentPlus > 99%), foram adquiridos da Merck e Sigma-Aldrich, respectivamente.

As medições cromatográficas (CLAE) foram realizadas por calibração interna. Com isso, exigiu-se a compra (Sigma-Aldrich) de todas as moléculas que provavelmente seriam formadas a partir da oxidação dos combustíveis sob investigação, ou seja, ácido acético, tartrônico, glicérico, glicólico, glioxílico, oxálico, fórmico e carbonato de sódio. Além disso, todas as soluções foram preparadas com água Millipore Milli-Q (18,2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$ a 20 °C), e o eletrólito suporte, com hidróxido de sódio (NaOH , 97%, da Sigma-Aldrich).

2.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

2.2.1 Pré tratamento do material suporte dos catalisadores

Carbono Vulcan XC-72 foi utilizado como material suporte, ou parte dele, em todos os catalisadores preparados. Sendo assim, foi realizado um pré tratamento térmico com aquecimento do carbono a 900 °C durante o período de 5 horas utilizando atmosfera de argônio em um forno tubular^{74, 213, 214}.

O principal objetivo do pré tratamento é a remoção de impurezas a fim de garantir a melhor distribuição e dispersão dos metais durante a preparação do catalisador. Consequentemente, isso é uma etapa de extrema importância para garantir a melhoria na atividade eletroquímica dos catalisadores sintetizados¹²².

2.2.2 Síntese dos catalisadores do tipo Pt_xRhy/C pelo método BAE

O método BAE pode ser resumidamente explicado como a redução do metal precursor (sob forma de complexo) em solução aquosa usando o ion brometo (Br⁻) como um agente de estabilização^{104, 203}. Consequentemente, parâmetros como concentração dos metais, volume do reator, concentração do agente redutor, quantidade de Br⁻, a razão entre o brometo:metal ($\varphi = n(KBr)/n(\text{metal (s)})$) e temperatura são extremamente importantes para o êxito da síntese. Entretanto, a fim de adequar a preparação dos catalisadores ao sistema de síntese disponível no laboratório foi realizada uma nova otimização do parâmetro φ com o preparo de diferentes composições de Pt _{φ} Br/C.

2.2.2.1 Otimização do parâmetro φ

O estudo de otimização do parâmetro φ foi realizado com a síntese de composições de catalisadores de Pt/C mantendo-se fixa a quantidade de sal de Pt e variando a quantidade de Br⁻ no sistema (com φ variando de 0,0 - 6,5). Os materiais resultantes foram nominados Pt _{φ} Br/C. Os parâmetros de concentração de Pt (1 mmol L⁻¹), volume do reator (250 mL), concentração do agente redutor (15 vezes – excesso) e temperatura (40 °C) foram mantidos constantes. O intuito da otimização é garantir a melhor condição experimental para que ocorra a troca de ligantes Cl⁻ por Br⁻, consequentemente promovendo maior estabilização e menor tamanho de crescimento para as nanopartículas durante o preparo dos materiais¹⁹⁷.

Para o preparo dos catalisadores Pt _{φ} Br/C foi realizada a dissolução do sal de Pt em água e em seguida a adição de KBr na proporção adequada mantendo o sistema em agitação por 1 hora

para a garantia modificação entre os íons Cl^- e Br^- . Completa a modificação dos íons, Carbono Vulcan X-72 foi adicionado mantendo-se o sistema em banho de ultrassom por 45 minutos. A solução resultante foi aquecida a 40 °C, sob agitação vigorosa, e adicionou-se solução de boro hidreto de sódio (NaBH_4) gota a gota com excesso de 15 vezes em relação a quantidade de Pt no sistema, mantendo-se por agitação vigorosa por 2 horas a 40°C. A suspensão obtida foi filtrada, lavada com água e etanol e o material obtido colocado em estufa a 40°C para secagem por 12 horas.

A avaliação da otimização foi realizada com auxílio das técnicas de Espectroscopia UV-vis, Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) relacionando os resultados com a caracterização eletroquímica realizada com as técnicas de VC e CO stripping.

2.2.2.2 Síntese de catalisadores PtxRhy/C pelo método BAE

Determinada a condição ótima para ϕ ($\phi = 5,5$), os catalisadores PtxRhy/C foram preparados com carga metálica de 20 % em relação a massa total do catalisador. Deste modo, a síntese foi realizada a partir da dissolução de massas correspondentes dos sais de Pt e Rh em água para as composições molares de PtxRhy (com x/y : 50/50, 60/40, 70/30, 80/20) além das composições únicas de Pt/C e Rh/C. Após a dissolução, o KBr foi adicionado respeitando o parâmetro otimizado ϕ de 5,5 sob vigorosa durante 1 h. Sequencialmente, Carbono Vulcan X-72 foi adicionado mantendo-se o sistema em banho de ultrassom durante 45 minutos. A solução resultante foi aquecida a 40 °C, sob agitação vigorosa, e adicionou-se solução de boro hidreto de sódio (NaBH_4) gota a gota com excesso de 15 vezes em relação a quantidade de Pt no sistema. Em seguida o sistema foi mantido sob agitação vigorosa por 2 horas a 40°C. Por fim, a suspensão obtida foi filtrada, lavada com água e etanol e o material obtido colocado em estufa a 40°C para secagem por 12 horas.

2.2.3 Síntese dos catalisadores do tipo PdxRhy/C pelo método BAE

A síntese dos catalisadores do tipo PdxRhy/C foi realizada a partir do método BAE considerando a otimização do parâmetro φ apresentada no estado da arte para materiais a base de Pd^{104, 120, 197}. Isto posto, foram preparados catalisadores PdxRhy/C em diferentes composições molares (com x/y: 50/50, 60/40, 70/30, 80/20) e carga metálica de 20 % em massa total do catalisador. Com isso, foi realizada a dissolução de massas correspondentes dos sais de Pd e Rh em água para as composições molares de PdxRhy, além das composições únicas de Pd/C e Rh/C. Após a dissolução, o KBr foi adicionado respeitando o parâmetro otimizado φ de 1,5 sob vigorosa durante 1 h. O Carbono Vulcan X-72 foi adicionado mantendo-se o sistema em banho de ultrassom durante 45 minutos. Sequencialmente, a solução resultante foi aquecida a 40 °C, sob agitação vigorosa, e adicionou-se solução de borohidreto de sódio (NaBH_4) gota a gota com excesso de 15 vezes em relação a quantidade de Pd. Em seguida, o sistema foi mantido sob agitação vigorosa por 2 horas a 40°C. A suspensão obtida foi filtrada, lavada com água e etanol e o material obtido colocado em estufa a 40°C para secagem por 12 horas.

2.2.4 Síntese de Rh/C catalisador pelo método BAE

O catalisador Rh/C foi preparado com carga metálica de 20 % em massa total pelo método BAE seguindo o mesmo protocolo experimental descrito no tópico 2.2.3.

2.2.5 Síntese dos catalisadores Rh/SnO₂-C e Rh/C pelo método poliol

2.2.5.1 Síntese do compósito óxido de estanho-carbono (SnO₂-C)

Vários métodos são reportados para o preparo de SnO₂²¹⁵⁻²¹⁷, entretanto a rota de síntese com uso de decomposição térmica de precursores poliméricos (DPP), também conhecido como

Parte experimental

método de Pechini, é considerado um método conveniente que proporciona satisfatória preparação^{218, 219}. Portanto, este método foi escolhido para produção de SnO₂ e com isso, inicialmente foi preparada a solução precursora de estanho (Sn)²²⁰.

Inicialmente, o citrato de estanho foi dissolvido em etilenoglicol e ácido cítrico sob constante agitação e temperatura de 90-95 °C. Após a dissolução, a proporção molar entre o estanho/ácido cítrico/etilenoglicol foi de 1:4:16, respectivamente. A solução resultante foi mantida sob aquecimento durante 4 h. A concentração de estanho na solução precursora foi determinada a partir de análise gravimétrica. Por conseguinte, o compósito SnO₂-C foi sintetizado com a adição de quantidade apropriada de solução precursora de estanho e Carbono Vulcan -XC 72R e o sistema foi mantido durante 45 min em banho ultrassom. Sequencialmente, a mistura resultante foi calcinada a 325 °C por 2 h. A proporção de SnO₂ e Carbono no suporte (30 e 70 % m/m, respectivamente), e as características do óxido formado foram confirmadas por análises de ATG e DRX.

2.2.5.2 Síntese dos catalisadores Rh/SnO₂-C e Rh/C pelo método poliol

A preparação dos dois catalisadores foi inspirada no poliol método otimizado pelo grupo de pesquisa de González-Quijano em 2014²⁰⁰. Primeiramente, a massa apropriada de cloreto de Rh foi dissolvida em 2 mL de etanol. Paralelamente, o carbono Vulcan/ou compósito SnO₂-C foi misturado em 100 mL de etilenoglicol em banho de ultrassom durante 30 min. Após a homogeneização da mistura, a solução preparada de Rh foi adicionada e o sistema mantido sob constante agitação durante 1 hora. Então, o pH da solução resultante foi ajustado para 12 utilizando 1.0 mol L⁻¹ de NaOH. Posteriormente, a temperatura foi aumentada até 130 °C e o sistema foi mantido em constante agitação durante 3 h. Depois, o pH da mistura foi novamente ajustado até 2 com 1.0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ em temperatura ambiente e a mistura foi mantida sob agitação durante mais 3h.

O catalisador resultante foi filtrado, exaustivamente lavado com acetona e o procedimento de secagem foi realizado em estufa a 40 °C durante 12 h. Para efeitos de comparação de resultados, foi também preparado o catalisador de Pd/C seguindo o mesmo protocolo experimental. Todos os catalisadores foram preparados respeitando a carga metálica de 20 % massa (Rh e Pd).

2.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES SINTETIZADOS

Os catalisadores preparados foram caracterizados através de análises de Difração de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (ATG), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise termogravimétrica (ATG).

A otimização do parâmetro φ realizada para o método BAE, com o intuito de verificar a substituição entre os íons Cl^- e Br^- , foi avaliada com acompanhamento via Espectrofotometria de UV-Vis. As medidas de absorbância na região do UV-Vis foram realizadas empregando um Espectrofotômetro Evolution 100 UV-Visível da Thermo Electron Corp., com varredura do comprimento de onda entre 200 a 700 nm.

Os padrões de Difração de Raios X dos catalisadores foram obtidos com um difratômetro de raios X (Bruker - D2 Phaser) operando com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) gerada a 30 kV e 10 mA. Os parâmetros foram mantidos constantes durante a análise: intervalo $2\theta = 20 - 90^\circ$ e $\text{step} = 0,025^\circ \text{ s}^{-1}$. A fase de composição dos materiais foi obtida ajustando-se a faixa angular experimental de interesse à função pseudo-Voigt por pico cristalino com o programa de refinamento Profile Plus Executable (Siemens AG). A equação de *Debye-Scherrer* (**Equação 9**) foi usada para estimar o tamanho do cristalito, e os parâmetros da célula unitária foram determinados usando o método dos mínimos quadrados pelo programa UFit.v1.3-1992

$$D = \frac{K(\lambda \frac{180}{\pi})}{\sqrt{\beta^2 - S^2} \cos \theta_\beta}$$

Equação 9

onde, D é o tamanho aparente do cristalito, K é o fator geométrico (0,9 para cristalito esférico), λ o comprimento de onda da radiação (0,15406 nm), S é a linha de precisão do aparelho (0,001°), β é a altura de reflexão de intensidade médio-máxima (FWHM) e θ_{β} é o ângulo correspondente a máxima intensidade do pico.

A carga metálica de cada catalisador preparado foi estimada por Análise Termogravimétrica (TGA) realizada em um Q600 TA Instruments SDT2960 sob ar sintético usando uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 20 a 900°C .

A Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDX) foi realizada em um Leica Zeiss LEO 440 para verificar a homogeneidade da composição elementar local em cada material preparado. Foram realizadas avaliações em diferentes regiões amostrais em modelo de triplicada, gerando valores médios de composição atômica entre os metais investigados.

A morfologia de superfície dos materiais preparados foi investigada com Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) usando um microscópio eletrônico TECNAI G2F20 nos modos de campo claro e escuro juntamente com análise EDX.

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) foi usada para sondar e caracterizar a superfície e os estados de oxidação das amostras de material preparadas. As análises foram realizadas em um espectrômetro Kratos Axis Ultra DLD equipado com uma fonte monocromática de raios-X Al K α (1486,6 eV) operando a 15 kV e 10 mA (150 W). A pressão de base do instrumento era de 9×10^{-8} Pa. O pó da amostra foi prensado em um suporte de cobre de 3 mm de diâmetro e introduzido na câmara de preparação após ser liberado durante a noite. O tamanho do ponto de análise é de aproximadamente 300 $\mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$ e a energia de passagem é de 20 eV para registrar espectros de alta resolução. O espectro de C1s foi usado como referência interna e é centrado em 284,6 eV. Os espectros foram ajustados com o

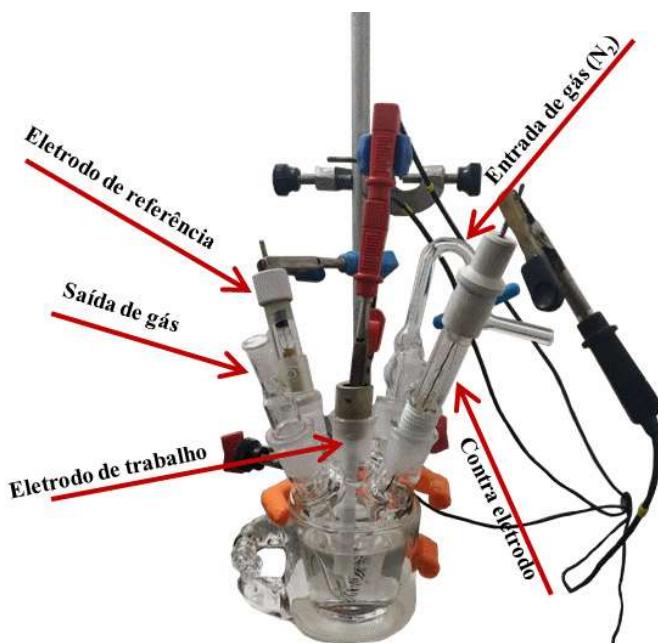
software CasaXPS (versão 2.3.17). O fundo de Shirley foi escolhido e as funções de perfil gaussiano-Lorentziano assimétricas foram usadas para ajustar os espectros.

2.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES SINTETIZADOS

Inicialmente todo o material de vidro utilizado foi completamente limpo em uma solução ácida de permanganato de potássio e depois em uma solução ácida/peróxido de hidrogênio para remover quaisquer impurezas orgânicas/inorgânicas que possam resultar dos experimentos anteriores. Após a lavagem, as vidrarias foram enxaguadas com água quente para remover qualquer espécie remanescente.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos de volume igual a 60 mL. Os eletrodos empregados foram Hg/HgO/OH⁻ (NaOH 1,0 mol L⁻¹) e um fio de platina platinizado usados como eletrodos de referência e contra, respectivamente. Conforme mostra **Figura 11** a célula convencional de três eletrodos Pyrex utilizada não apresenta divisão entre cátodo/ânodo e a atmosfera inerte foi criada com entrada e saída de gás.

Figura 11 - Célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos utilizada nos experimentos eletroquímicos.



Fonte: Autoria própria.

O eletrodo de trabalho foi preparado a partir da deposição de 3 µL da tinta eletrocatalítica em um disco de carbono vítreo (GC) (3 mm de diâmetro) previamente polido com alumina e seco em temperatura ambiente. A tinta catalítica foi preparada com 2,0 mg do pó catalisador que foi disperso em uma solução composta de água (100 µL), isopropanol (95 µL) e uma suspensão de Nafion® (5 µL) (5% em peso em álcool alifático Aldrich). Por fim, essa tinta foi homogeneizada em banho de ultrassom durante 30 min.

Os experimentos foram realizados usando um Potenciómetro Autolab (PGSTAT302N, Metrohm) equipado com o software NOVA. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (Milli-Q) e purgadas com gás N₂ por 15 minutos antes de iniciar as medições eletroquímicas.

A voltametria cíclica (CV) foi empregada a fim de promover a inicial ativação eletroquímica da superfície dos catalisadores, além de verificar os perfis voltamétricos em presença e ausência do combustível. Os experimentos de cronoamperometria (CA) foram empregados

para acompanhar a atividade catalítica para a oxidação dos combustíveis em potencial controlado ao longo do tempo.

Para facilitar a comparação dos resultados obtidos, todos os potenciais estão associados ao eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) em relação ao eletrodo de referência Hg/HgO/OH⁻ (-0,965 V vs. RHE). Os CVs foram registrados por ciclagem de potencial de 0,05 a 1,15 V vs. RHE em solução na presença e ausência de combustível a uma velocidade de varredura de 10 mVs⁻¹. Os testes de cronoamperometria foram realizados em solução alcalina contendo 0,20 mol L⁻¹ de combustível durante 30 min em triplicata e a diferentes potenciais.

Para as análises de CO stripping, a adsorção de CO foi realizada seguindo o protocolo experimental proposto por Holade *et al.*^{104, 105}. O CO foi borbulhado em solução de 0,10 mol L⁻¹ NaOH por 5 min sob controle de potencial (determinado de acordo com o tipo de catalisador estudado). Depois disso, o CO em solução foi removido por purga de nitrogênio por 20 minutos, ainda sob potencial controlado. Por fim, o CV foi realizado para oxidar a monocamada adsorvida entre 0,10 e 1,2 V vs. RHE com uma velocidade de varredura de 10 mVs⁻¹. As correntes obtidas durante os experimentos eletroquímicos foram normalizadas com a massa de metais contida em cada catalisador depositado.

2.5 ANÁLISE DE PRODUTOS DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL E GLICEROL

2.5.1 Investigaçāo de produtos intermediários de reação por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

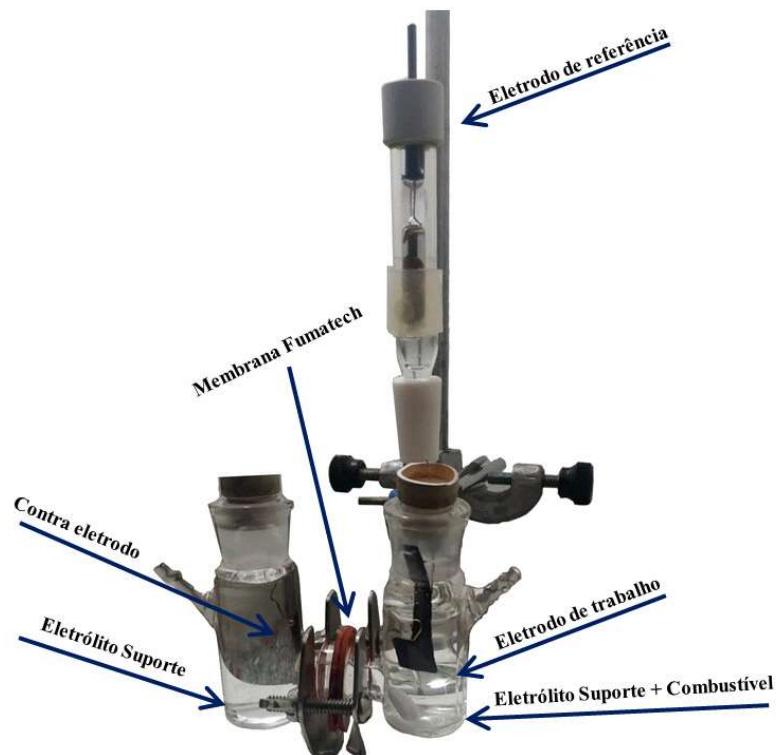
A detecção e identificação dos produtos de reação obtido a partir das reações de EOR e GEOR foram realizadas usando análise de CLAE. Os produtos de reação foram determinados

Parte experimental

quantitativamente comparando seus tempos de retenção com os padrões comerciais puros injetados nas mesmas condições de análise isocrática (calibração externa).

Experimentos de eletrólise a potencial controlado foram realizados com o ajuste do potencial aplicado ao eletrodo de acordo com o tipo de catalisador estudado. As reações de EOR e GEOR foram estudadas durante 4 horas. Os experimentos foram realizados em uma célula de vidro (**Figura 12**) composta por dois compartimentos separados por uma membrana trocadora de ânions (Fumatech)¹. Em cada compartimento o volume utilizado em cada compartimento foi de 25 mL.

Figura 12- Exemplo de célula eletroquímica de dois compartimentos empregada para a realização dos experimentos de eletrólise.



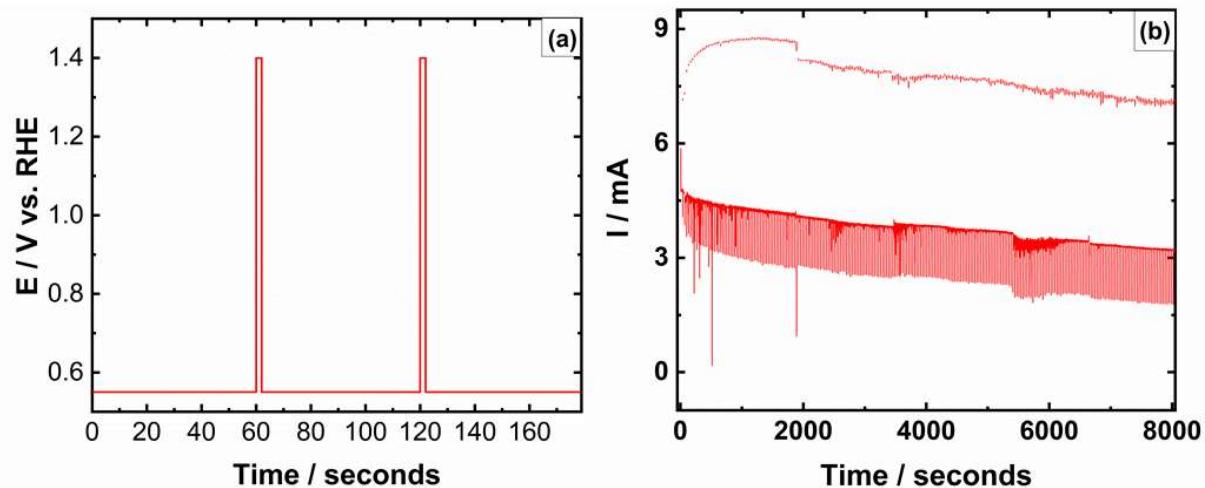
Fonte: Autoria própria

Especialmente para as análises de GEOR, a configuração do potencial aplicado durante a eletrólise foi realizada com a variação de pulsos controlados de potencial (PCP). O intuito de utilizar esta configuração experimental é obter uma maior quantidade de subprodutos para

Parte experimental

realizar uma quantificação das espécies de maneira mais precisa. Diante disto, foram aplicados dois patamares distintos: o primeiro E_{oxid} (onde o E varia de acordo com o catalisador testado) durante 60 segundos para a ocorrência da reação de oxidação de glicerol a superfície do material; o segundo patamar foi fixado em $E_{\text{des}} = 1.4 \text{ V vs. RHE}$ durante 2 s com a finalidade de remover possíveis espécies da superfície do catalisador que podem causar prejuízos a atividade (envenenamento, inatividade, etc). A **Figura 13** mostra a metodologia aplicada para os experimentos e o perfil de cronopotenciograma obtido com este tipo de configuração.

Figura 13 - Metodologia aplicada para aplicação de pulsos durante o experimento de eletrólise; (b) Cronoamperograma representativo sobre o perfil visualizado ao longo do experimento de eletrólise de 0.20 mol L^{-1} para catalisador $\text{Pd}_{50}\text{Rh}_{50}/\text{C}$.



Fonte: Autoria própria

O eletrodo de trabalho utilizado para as eletrólises era composto por uma folha de uma folha de Papel de Carbono Toray (dois lados de $1,0 \times 1,0 \text{ cm} = 2,0 \text{ cm}^2$ de área geométrica superficial). A tinta catalítica depositada neste papel foi preparada seguindo o mesmo protocolo experimental do item 2.4, variando apenas o volume de tinta depositada em cada lado, sendo nesta etapa a quantidade $50 \mu\text{L}/\text{lado}$. O contato elétrico com a o eletrodo preparado foi realizado com um fio de ouro moldado em formato de clipe de papel. O contra eletrodo

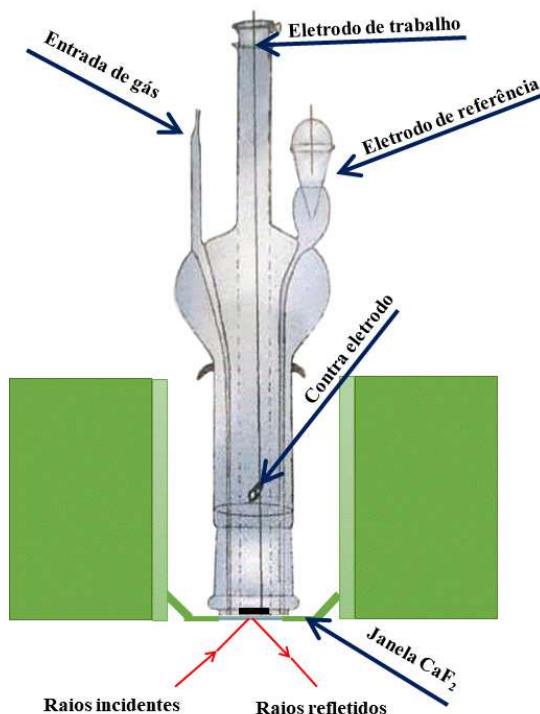
utilizado foi um fio de platina platinizado moldado em formato de espiral. O eletrodo de referência utilizado durante todos os experimentos foi o Hg/HgO/OH⁻ (0,1 mol L⁻¹ NaOH).

Durante a realização do experimento, foi recolhida, a cada 30 min, uma amostra da solução do compartimento anódico para subsequente injeção em um CLAE (Shimadzu modelo LC-10AT), que era composto por um sistema de detecção on-line duplo, ou seja, um detector de UV-vis ($\lambda = 210$ nm) seguido por um índice de refração (RID-10A). O injetor automático foi equipado com um loop de amostra de 20 μ L. Foi utilizada a coluna de exclusão iônica (Aminex HPX-87H, da BioRad) e a fase móvel foi uma solução diluída de ácido sulfúrico (3,33 mmol L⁻¹ H₂SO₄ em fluxo de 0,6 mL min⁻¹).

2.5.2 Investigaçāo de produtos intermediários de reacāo espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com alteraçāo única de potencial (SPAIRS).

As experiências foram realizadas sob condições de reflexão externa utilizando um espectrômetro Bruker IFS66v modificado para reflectância de feixe no ângulo de incidência de 65° e equipado com um detector de HgCdTe líquido resfriado a N₂ com o sistema mantido sob condições de vácuo. A célula utilizada foi especialmente equipada com uma janela plana de CaF₂ projetada para experimentos de infravermelho (IV) in situ, conforme mostra **Figura 14**. As medidas eletroquímicas realizadas foram CO stripping, voltametria cíclica e cronoamperimetria na presença de etanol ou glicerol, ambos em concentração de 0,20 mol L⁻¹.

Figura 14 - Esquema ilustrativo da célula espectroelectroquímica empregada durante os experimentos de espectroscopia de reflectância de infravermelho



Fonte: Autoria própria

Dois eletrodos de trabalho diferentes foram utilizados neste trabalho: um substrato de carbono vítreo (8 mm de diâmetro) para GEOR e um substrato de ouro (disco de 7 mm de diâmetro) para medidas de remoção de EOR e CO *stripping*. O eletrodo de trabalho foi preparado com a deposição de 5 μL solução precursora no substrato. A tinta precursora foi preparada de acordo com a composição a seguir: isopropanol (375 μL), água (125 μL) e (30 μL) suspensão de Nafion® (5% em peso de álcool alifático Aldrich) foram misturados e mantidos em banho de ultrassom durante 30 min para completa homogeneização.

Para as análises de CO *stripping*, a adsorção de CO foi realizada de mesma maneira que o procedimento do item 2.4 deste trabalho, variando-se apenas a velocidade de varredura para 1 mVs^{-1} . Dois métodos foram usados neste trabalho: (i) a técnica SPAIRS (espectroscopia de reflectância infravermelha por alteração de potencial único) foi usada para monitorar a presença de intermediários de reação e a formação de produtos de reação *in situ*. Os espectros

foram registrados a cada 50 mV com valores potenciais entre 0,05 e 1,2 V vs. RHE a uma taxa de varredura de 1 mVs^{-1} . O intervalo de número de onda registrado foi de 1000 a 4000 cm^{-1} com uma resolução espectral de 8 cm^{-1} ; (ii) a segunda técnica foi o acoplamento de medidas de cronoamperometria à aquisição de FTIRS em um potencial fixo (determinado de acordo com o tipo de catalisador estudado) durante 30 min com uma aquisição de espectro a cada 3 min Independentemente do método aplicado, para cada espectro, um conjunto de 528 interferogramas foi acumulado e tratado por transformada de Fourier.

Os resultados são apresentados em função de $\Delta R/R_0 (\%)$ vs. número de onda (cm). A razão de refletância $\Delta R/R_0 (\%)$ foi calculada; onde R e R_0 são as refletâncias medidas na amostra e no potencial de referência, respectivamente. Essa manipulação de dados resulta em espectros nos quais os picos apontando para cima surgem do consumo de espécies e os picos apontando para baixo, para o ganho de formação de espécies.

2.6 TESTES EM CONFIGURAÇÃO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL (AEM-DEFC e AEM-DGFC)

2.6.1 Testes em configuração AEM-DEFC para catalisadores do tipo PtxRhy/C

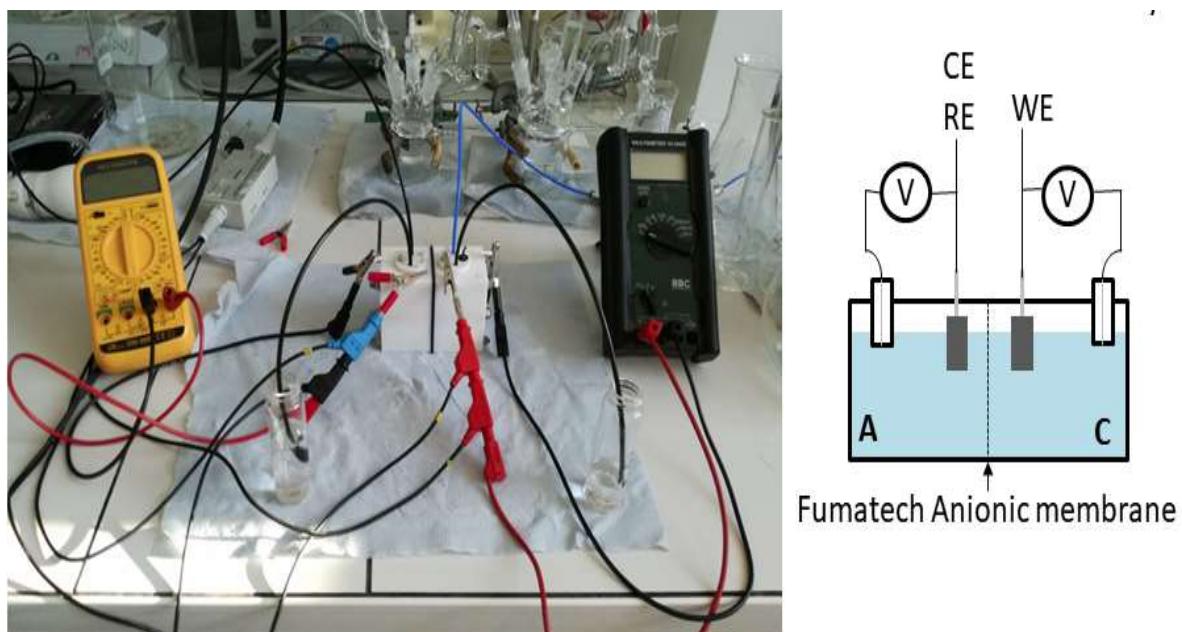
A avaliação da tensão de célula a combustível direta de etanol foi realizada em uma única célula de dois compartimentos de Teflon “*home made*”, conforme **Figura 15**. Estes testes em célula de teflon foram realizados no laboratório da Universidade francesa. O teste de potencial de corrente foi implementado com o catalisador Pt₅₀Rh₅₀/C como ânodo com uma carga de metal de $0,13 \text{ mg cm}^{-2}$.

A tinta catalítica foi preparada misturando a quantidade de amostra de material necessária com $375 \mu\text{L}$ de água milli-Q e $50 \mu\text{L}$ de Nafion 5% em peso. A mistura foi homogeneizada por ultrassom antes de sua deposição nos dois lados de um substrato de carbono Toray. O cátodo era composto de um catalisador de paládio-selênio (PdSe/C), selecionado por sua maior

Parte experimental

tolerância ao etanol em caso de passagem de combustível para o compartimento catódico. A membrana de troca aniónica (AEM, Fumasep FAA, da Fumatech) pré-tratada em uma solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, foi usada para separar fisicamente os dois compartimentos e para garantir a passagem de corrente entre os eletrodos. A DEFC operava com eletrólito de suporte de NaOH 1,0 mol L⁻¹ a 25 C em cada compartimento; enquanto o lado anódico continha uma solução de etanol a 1,0 mol L⁻¹, o oxigênio era fornecido no catódico.

Figura 15 - Dispositivo de célula “*home-made*” a etanol com esquema explicativo acerca da configuração.



Fonte: Adaptado de Lemoine, C. (2019)²²¹

2.6.2 Testes em AEM-DEFC e AEM-DGFC para catalisadores do tipo PdxRhy/C e Rh/SnO₂-C

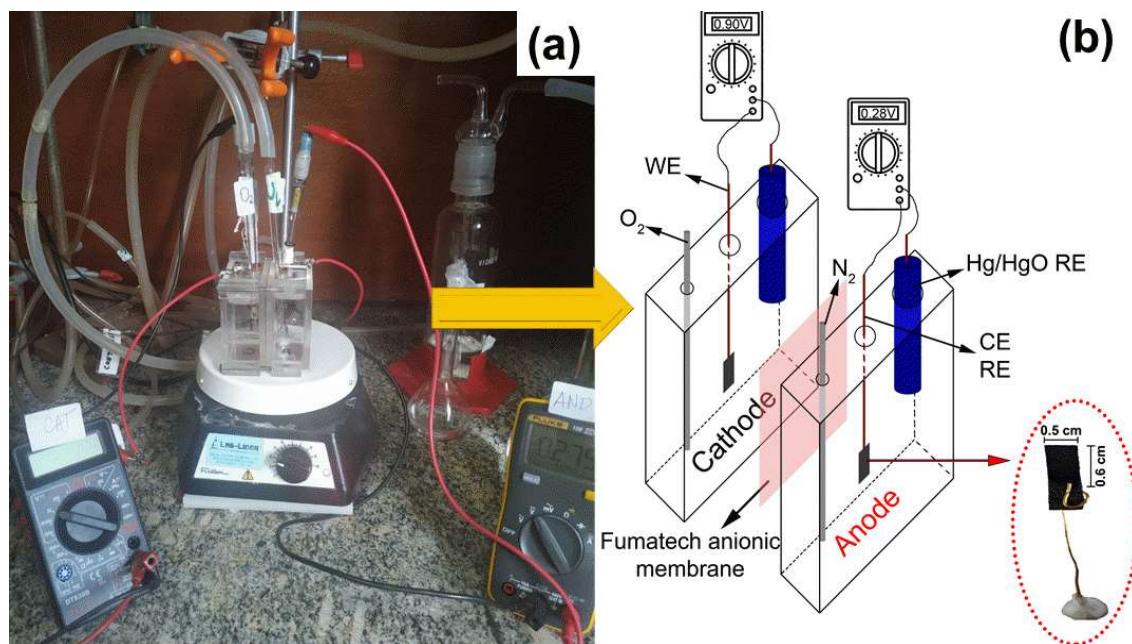
A força motriz da célula de combustível de álcool direto (DEFC e DGFC) foi avaliada em uma única célula “*home-made*” de acrílico de dois compartimentos (**Figura 16**). O teste de potencial-corrente foi implementado com os catalisadores do tipo PdxRhy/C e Rh/SnO₂-C como ânodo com uma carga metálica de 0,2 mg cm⁻². A tinta catalítica foi preparada conforme descrito no tópico 2.4 com deposição de 17 µL foi em ambos os lados de um substrato de

Parte experimental

carbono Toray ($0,3\text{ cm}^2$). O cátodo era composto por um catalisador de paládio-ferro (PdFe/C), que foi selecionado por sua maior tolerância ao álcool no caso de passagem de combustível para o compartimento catódico.

A membrana de troca aniônica (AEM, Fumasep FAA, da Fumatech) pré-tratada em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, foi usada para separar fisicamente os dois compartimentos e para garantir a passagem de corrente entre os eletrodos. A célula a combustível operou com eletrólito suporte de NaOH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C em cada compartimento; enquanto o lado anódico continha 0,1 mol L⁻¹ de combustível, o oxigênio era fornecido no catódico.

Figura 16 - (a) Dispositivo de célula a etanol e a glicerol "home made"; (b) esquema explicativo acerca da configuração.



Fonte: Autoria própria

3. RHODIUM EFFECTS ON Pt ANODE MATERIALS IN A DIRECT ALKALINE ETHANOL FUEL CELL

Os dados apresentados e discutidos neste capítulo são parte da publicação intitulada: “*Rhodium effects on Pt anode materials in a direct alkaline ethanol fuel cell*” do jornal RSC Advances sob o doi: 10.1039/D0RA06570F

3.1 INTRODUCTION

The interest in sustainable energy sources and converter systems that combine efficiency and reduction of environmental footprint is increasing²²². In this diversification of the energy resources to face the growing energy demand, the development of Direct Ethanol Fuel cell (DEFC) in the domain of renewable and green energy devices constitutes a breakthrough^{16, 222}. Indeed, ethanol can be produced from biomass (sugar cane, corn, and wheat)².

Particularly in Brazil, there is a great interest in the development of ethanol containing devices because of its current large-scale production and distribution^{83, 123, 142, 223}. Furthermore, as in a fuel cell the chemical energy is converted directly into electrical energy, the energy density of ethanol is close to that of gasoline without the toxicity of the latter fossil fuel (8.0 vs. 10.5 kWh kg⁻¹)^{83, 197, 202}.

The key issue to improve the performance of DEFCs is the complete oxidation of ethanol to CO₂ which involves 12 electrons^{123, 142}. However, the sluggish kinetics of ethanol oxidation reaction (EOR) and the 2 or 4 electron-pathway efficiency still remain the main obstacle for the development of this sustainable fuel cell^{74, 117, 135, 173}.

Importantly, this partial oxidation of ethanol is due to the weak cleavage rate of the C-C bond through the electrochemical process at low temperature^{224, 225}. Thereby, acetaldehyde and acetic acid (or acetate) are the main reaction compounds obtained and often CO₂ (or carbonate) is obtained under traces state^{202, 226}. Accordingly, the enhancement of the ethanol-to-CO₂ conversion requires a dissociative adsorption at lower potentials and at the same time the removal of poison species with an effective bifunctional catalyst²²⁷⁻²²⁹.

Platinum appears to be the most active catalyst material used in EOR^{220, 230}. However, it has a catalytic activity loss throughout the reaction process due to the strong adsorption of intermediates such as carbon monoxide (CO), which progressively blocks the electrode surface

^{2, 231}. One way to avoid this poisoning effect or at considerably decrease its effect is to combine Pt with other metals such as ruthenium (Ru), iridium (Ir), molybdenum (Mo), nickel (Ni), cobalt (Co), bismuth (Bi), tungsten (W), and rhodium (Rh) ^{117, 145, 177, 220, 231-234}. These latter elements act as co-catalysts to enhance the EOR rate and the CO tolerance of Pt, which has been explained by a bifunctional mechanism or an electronic effect ².

Rh is reported to be an active co-catalyst in the C-C bond cleavage during the EOR. Indeed, its presence in the Pt-based electrode composition leads to the shift of the onset potential towards lower values ^{175, 176, 232}. In acid medium, this modification can be noticed in the reaction products distribution in which the concentration of acetaldehyde decreases when that of CO₂ increases, compared to the findings at the surface of Pt alone ^{74, 235, 236}.

Recently, Mukherjee *et al.* ¹⁷⁷ investigated the EOR in alkaline medium using Pt-Rh alloys supported on nickel. They showed that the addition of Rh promotes remarkably the reaction process, including the formation of carbonate-like final reaction product. The authors concluded that the molar ratio Pt/Rh influenced the current density for EOR. However, more studies and understandings in alkaline medium are required for bimetallic PtRh catalysts. Catalysts for EOR can be more active in alkaline medium than in acid medium ^{64, 227, 237} because working at high pH values increments the hydroxyl ions (OH-) concentration in the system and provides an additional OH- adsorption on the catalyst surface, enhancing the oxidation reaction ^{117, 238}. Additionally, properties such as particle size, morphology and porosity also influence directly the performance of the electrocatalyst and can be controlled by the synthesis method ^{74, 145}.

Several preparation methods of PtRh catalysts were proposed in the literature such as electrodeposition ^{133, 227} microwave-assisted ⁷⁴, hydrothermal synthesis ¹⁷⁴, polyol method ^{210, 236, 239, 240}, and, borohydride-reduction method ^{159, 241-244}. However, to avoid any limitation in activity due to the remained organic surfactants on the catalysts, a suitable synthesis approach is required ¹²⁰. Therefore, the Bromide Anion Exchange (BAE) method considered as a cleaner

and simple approach using water as solvent⁴⁵⁻⁴⁷ was used to develop the electrocatalysts^{120, 203, 204}. It consists in exchanging chloride anion by the bromide one as ligand in the complex structure of the metal salt in order to efficiently control the particles growth. Differently from the direct borohydride reduction method, in the BAE synthesis route the use of bromide anion promotes through its size a great steric effect, which stabilizes the particle during the reduction process with sodium borohydride²⁰³. Thereby, it controls the particle size as well as nanoparticles dispersion on the carbon support. Therefore, BAE method was revisited and adapted for the first time to the development of PtxRhy alloys. In the present work, we investigated in alkaline medium the electroactivity of PtxRhy catalysts prepared by BAE method. The EOR was evaluated in alkaline medium to understand the central role of Rh in high pH conditions and to determine the key parameters in the reaction products distribution.

3.2 RESULTS AND DISCUSSIONS

3.2.1 Physical characterizations

PtxRhy/C electrocatalysts were elaborated by using the bromide anion exchange method. This method was revisited and optimized for PtxRhy/C nanomaterials. The optimized synthesis procedure is extensively described in the electronic supplementary information (ESI) as well as their corresponding characterizations.

The XRD patterns of the PtxRhy/C materials are shown in **Figure 17**. The diffractogram peaks of the PtxRhy/C can be referred to the (111), (200), (220), and (311) reflection planes of platinum fcc-type structure⁷⁴ and those of Rh/C correspond to the (111), (200), (220), and (311) reflection planes of rhodium. Pt and Rh have similar crystallographic profiles, with very close lattice parameters (0.39231 nm for Pt and 0.38031 nm for Rh)²³⁹. **Figure 17** also shows a shift of the diffraction peaks of PtxRhy/C catalysts towards higher 2θ values as the Rh content increases in the Pt-based catalyst composition.

Figura 17 - XRD patterns of the carbon supported PtxRhy materials prepared from the revisited BAE method.

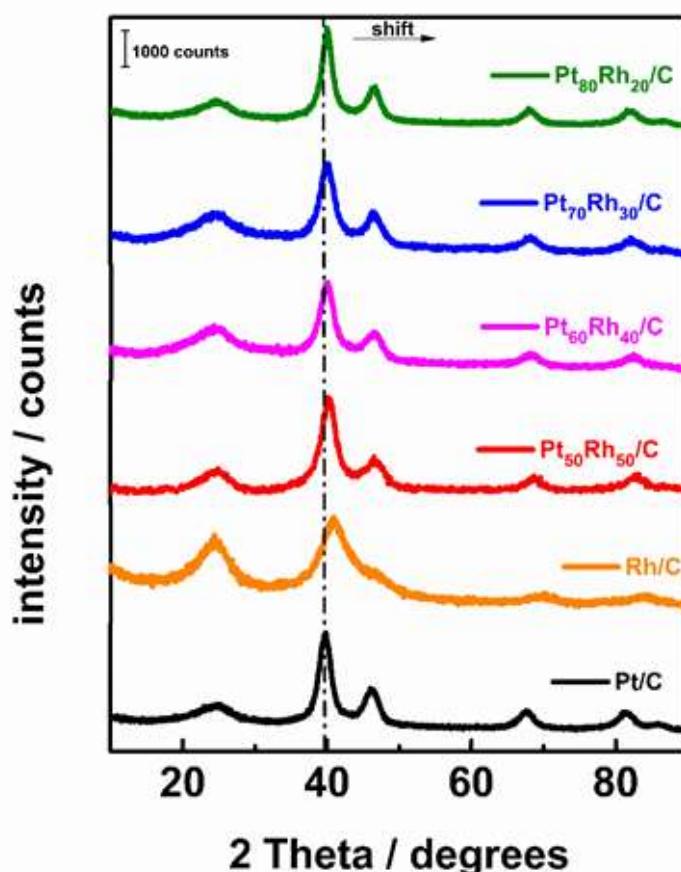
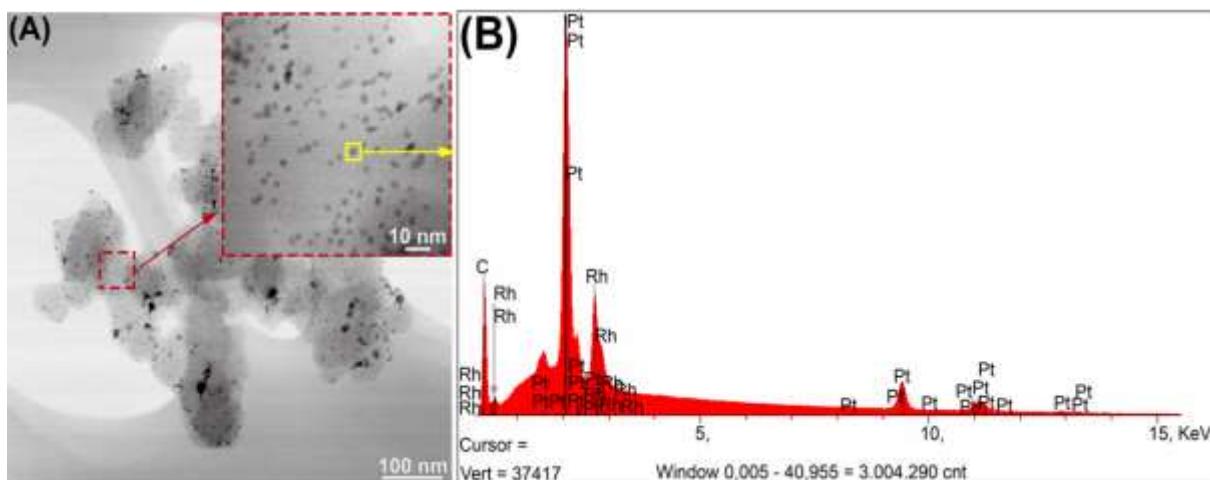


Table 3 summarizes the data related to the structural properties and the morphology (**Figure 39, SI-1 topic 8.1**) of the PtxRhy/C catalysts obtained by the BAE surfactant-free route. In comparison with recent literature, the proposed synthetic approach displays a good correlation of crystallite size values and permitted to recover lower particle sizes, which is synonymous to a gain of surface area and thus, an increase of the catalytic activity of the resulting electrode materials¹³³.

Tabela 3 - Physicochemical parameters issued from XRD, TEM and EDX measurements for the PtxRhy/C catalyst compositions prepared from the revisited BAE synthesis method.

Catalyst	Experimental composition (EDX)	Crystallite size (XRD) (nm)	Particle size (TEM) (nm)	2θ (degree)	Lattice parameter (nm)	Alloying degree (%)
Pt/C	---	2.8	3.0	39.58	0.3920	-
Rh/C	---	2.9	3.1	40.04	0.3790	-
Pt ₅₀ Rh ₅₀ /C	Pt ₄₉ Rh ₅₁ /C	2.6	2.8	39.87	0.3861	51
Pt ₆₀ Rh ₄₀ /C	Pt ₆₅ Rh ₃₅ /C	2.4	3.0	39.98	0.3873	42
Pt ₇₀ Rh ₃₀ /C	Pt ₇₄ Rh ₂₆ /C	3.0	3.1	39.76	0.3892	20
Pt ₈₀ Rh ₂₀ /C	Pt ₇₈ Rh ₂₂ /C	3.4	3.6	39.99	0.3891	20

Figure 18a illustrates a TEM micrograph and a particle EDX analysis (**Figure 18b**) for the Pt₅₀Rh₅₀/C catalyst. The TEM images show that the catalyst particles are well dispersed. The formation of Pt and Rh alloy is evidenced by EDX spectra which results were summarized in **Table 3**. The other PtxRhy/C compositions are depicted in **Figure 42 (SI-4 topic 8.1)** for comparison. As an example, the impregnation route led to PtxRhy/C materials with crystallite sizes comprised between 5 and 12 nm diameter^{176, 245}. It can be also noticed in **Table 3** an increase in the alloying degree²⁴⁶⁻²⁴⁸ in the Pt_xRh_y/C catalysts as a function of the Rh content, which may be deduced from the lattice contraction with an incorporation of smaller Rh atoms into the Pt *fcc*-structure during the synthesis process^{249, 250}.

Figura 18 - (a) TEM images for Pt₅₀Rh₅₀/C material. (b) EDX spectra of Pt₅₀Rh₅₀/C particle.

As the measurements above reveal that the Pt₅₀Rh₅₀/C catalyst contains the highest alloying degree and as its physical properties (good dispersion and distribution size of the particles) are well correlated with the electrochemical ones (highest SECSA), the XPS analysis is first addressed to probe its surface chemical composition. **Table 4** summarizes the surface composition analyses based on the intensities of XPS peaks. The results indicated that Pt/Rh atomic ratios are quite different from the nominal values. This can be attributed mainly to the difference in the reduction potentials between Rh and Pt (for Rh E⁰ ~ 0.4 V and Pt E⁰ ~ 0.74 V in the presence of chloride ions) affecting the reduction species in case of simultaneous process, like in BAE method ^{251, 252}.

Tabela 4- Experimental data from XPS spectra obtained from the analysis of the Pt₅₀Rh₅₀/C catalyst with binding energies collected every 0.1 eV.

Binding Energy/ (eV)	Corresponding Band	Species	Relative atomic percentage (%) Pt ₅₀ Rh ₅₀ /C
71.4-75	Pt 4f	Pt metallic	0.9
72.4- 75.7		Pt ²⁺ (PtO)	0.3
74.1- 77.5		Pt oxide (PtO ₂)	0.3
496.8	Rh 3p 3/2	Rh metallic	0.6
499.8		Rh ₂ O ₃	0.5
284.4	C1s	C-C, C-H	67.3
285.6		C-O	4.2
286.7		C=O	8.9
289		O=C-O	13.8
531			4.3
			Ratio Pt/Rh
			1.25

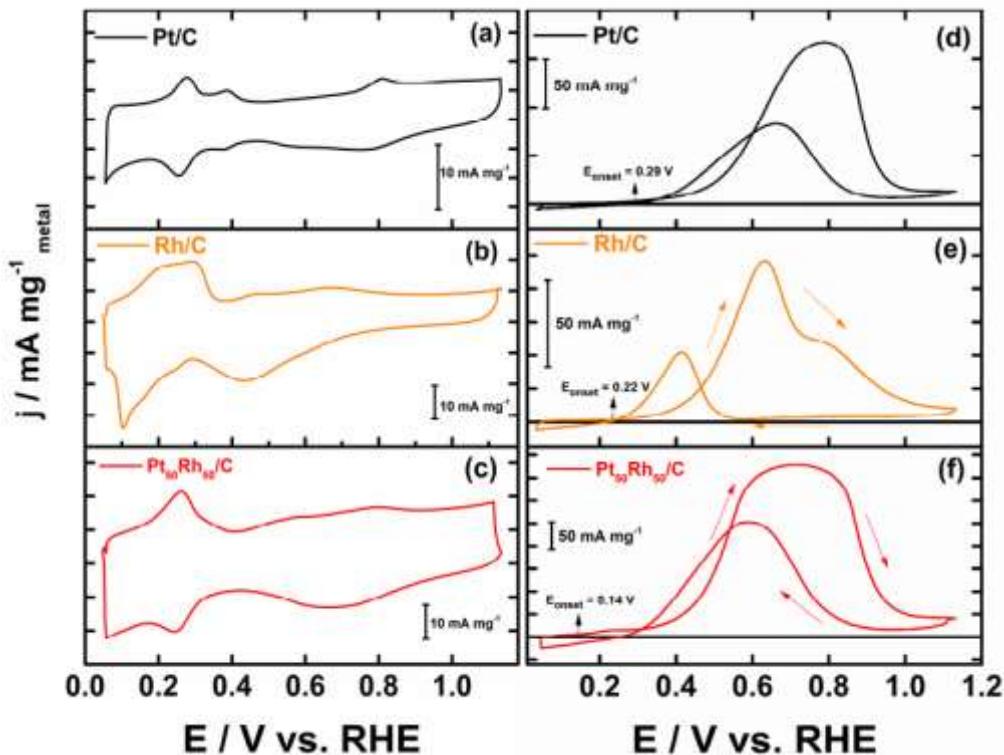
3.2.2 Electrochemical characterization of the Pt_xRh_y/C catalysts

Figure 19 depicts the cyclic voltammograms (CVs) of the targeted Pt₅₀Rh₅₀/C electrode, which is compared with those of Pt/C and Rh/C alone; the CVs of the other Pt_xRh_y/C compositions are depicted in **Figure 44 (SI-6, topic 8.1)** for comparison. All the current values were normalized with respect to the metal loading deposited onto the conducting support for evaluating similarly the mass activity of the prepared electrodes. One observes clearly the two following beneficial features in **Figure 19f** displaying the ethanol oxidation reaction (EOR) at the bimetallic Pt₅₀Rh₅₀/C electrode surface:

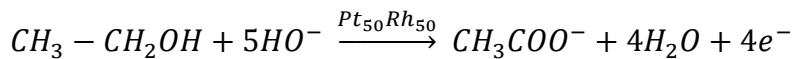
the fuel oxidation starts earlier (at 0.14 V) than its oxidative transformation on Pt/C (0.29 V) or on Rh/C (0.22 V vs. RHE). This shift toward lower potential values is well-known and attributed to the electronic effect herein evidenced both with the 51% alloying degree (XRD) and the shift observed in the binding energies of Pt4f (XPS)^{2, 175, 224}; at the same time, the 2.5

times increase in the current densities, compared to those on Pt/C, reveals a surface structure effect due to the presence of Rh atoms on the Pt based structure.

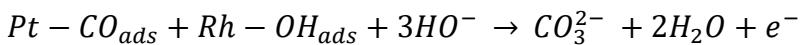
Figura 19 - Voltammograms (CVs) of Pt and Rh based electrode materials prepared from the revisited BAE route. These CVs were recorded at room temperature and 10 mV s^{-1} and in 1 mol L^{-1} NaOH, in the absence (a, b and c) and the presence of 0.2 mol L^{-1} ethanol (d,e and f).



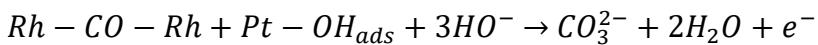
The EOR on the Pt₅₀Rh₅₀/C electrode during the forward scan covers a large potential domain. It hides various peaks at different Pt and Rh surface states, which involve reactive oxygenated species for enhancing ethanol oxidation through the bifunctional or Langmuir-Hinshelwood mechanisms. Interestingly, **Figure 19e** shows a remarkable ethanol oxidation at the surface of Rh/C which was reported to be practically inactive towards the EOR in acid media^{227, 253}. This activity of the Rh/C catalyst may be due to an ability of hydroxides formation at low potential on the material surface in alkaline medium (**Figure 19b**). Taking into account only the reaction products detected by chromatographic analysis, a general mechanism for the conversion of ethanol to acetate on Pt₅₀Rh₅₀/C can be proposed according to the following equation:

**Equação 10**

In alkaline medium, the reaction can take place at both Pt and Rh sites, since in Figures **19e** and **19f**, it can be seen that ethanol is reactive on the two metals comprising the bimetallic anode. On the other hand, the increase in the carbonate concentration can undoubtedly be explained by the presence of Rh which provides a beneficial effect to Pt. It can be assumed that during the dissociative adsorption of ethanol, a bifunctional catalysis occurs to facilitate the desorption of poison species such as CO, as follows:

**Equação 11**

It was reported that bridge CO adsorbs on Rh²³⁹, and in this case the CO oxidative removal can be achieved with the contribution of neighboring Pt:

**Equação 12**

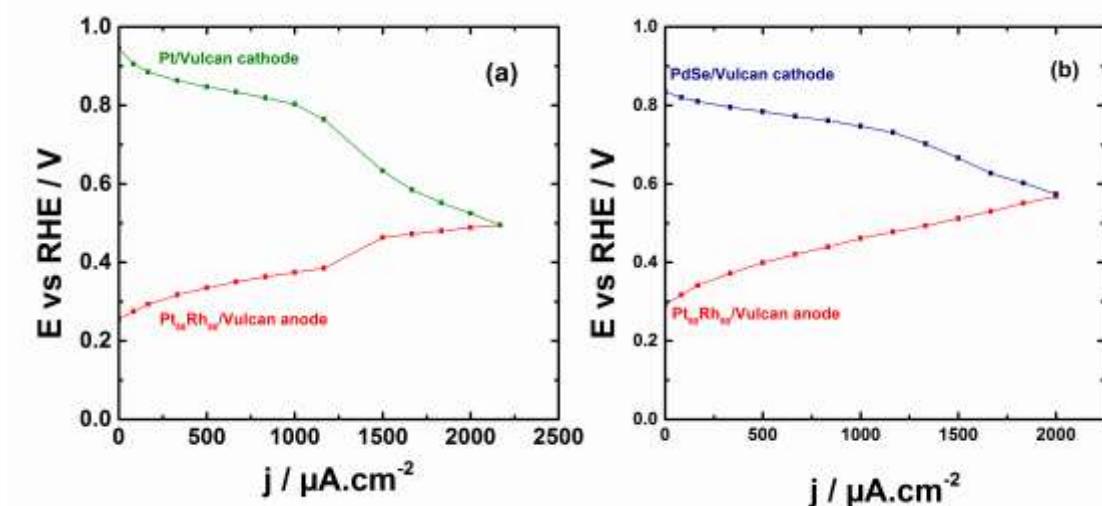
Chronoamperometric measurements were also depicted in supplementary information (**Figure 45, SI-7 topic 8.1**). Although over the long term the activities of all catalysts are undifferentiated, Pt₅₀Rh₅₀ has the highest current densities within the first ten minutes.

3.2.3. Electrochemical performances of Pt_xRh_y/C in DEFC

The direct ethanol fuel cell (DEFC) testing was undertaken in a home-made Teflon cell. Although the two compartments were separated with an AEM (from Fumatech) as reported recently ²⁵⁴, and here showed in the supplementary material, the electrode materials were not coated on the membrane as a MEA; the investigation is herein focused on the behavior of each component during the operation of the EOR and the analysis of electrolytic solution by liquid chromatography to obtain the reaction products distribution. On this way, a reference electrode (AgCl/Ag/Cl⁻) was included in each compartment for recording separately the polarization curves of each electrode (**Figure 19**). The Pt₅₀Rh₅₀/C catalyst deposited onto a carbon Toray

paper composes the anode in the two performed testing. In **Figure 20a**, the Pt/C prepared from the BAE method is used as cathode. As can be noticed, the oxygen reduction reaction (ORR) polarization curve starts at potential *ca.* 0.95 V *vs.* RHE while that of the EOR is at *ca.* 0.26 V *vs.* RHE. Beyond 1000 $\mu\text{A cm}^{-2}$, the polarization curve of the cathode decreases dramatically, while that of the anode profile increases resulting in a cell voltage drop.

Figura 20 - E-j polarizations curves obtained at the electrodes of a DEFC operating at room temperature and in alkaline medium. a) (-) Pt₅₀Rh₅₀/C / 1.0 mol L⁻¹ ethanol // 1.0 mol L⁻¹ NaOH, O₂ / Pt/C (+); b) (-) Pt₅₀Rh₅₀/C / 1.0 mol L⁻¹ ethanol // 1.0 mol L⁻¹ NaOH O₂ / PdSe/C (+)

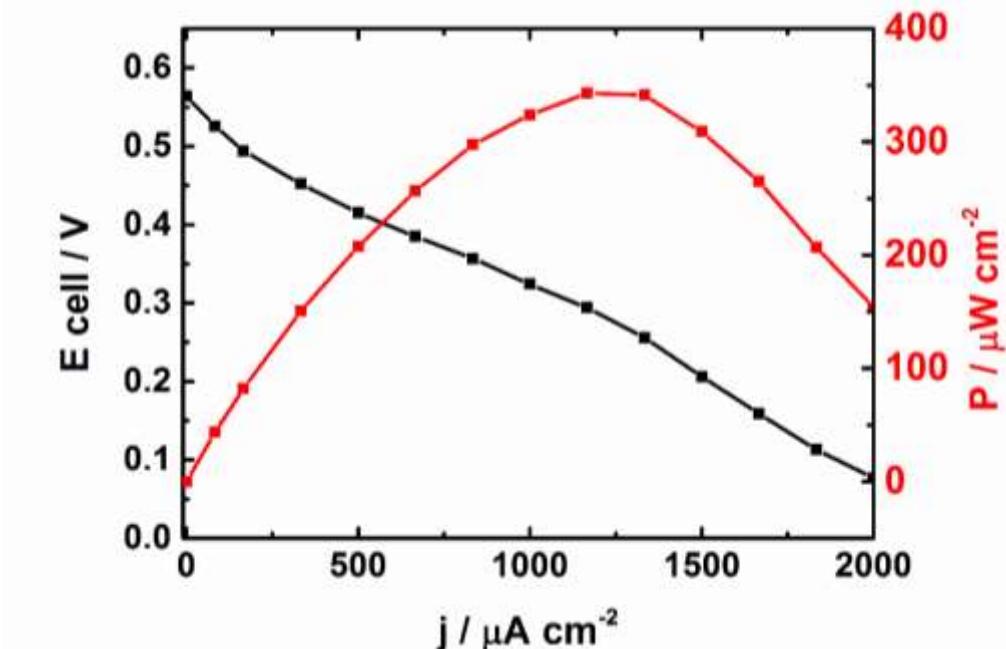


HPLC analysis of the electrolytic solution in each compartment allowed to explain that the unexpected behavior in the ORR curve was due to the ethanol crossover through the membrane to start depolarizing the Pt/C cathode. Therefore, a selenium-based catalyst well-known for its alcohol tolerance,^{255, 256} (herein PdSe/C), was used in place of Pt/C, which mitigated the depolarization of the cathode as can be noticed in **Figure 20b**. The polarization curves have similar profiles than those obtained by Fujiwara et al.¹¹⁶ with a PtRu anode in a real fuel cell.

Figure 21 depicts the cell voltage profile of the DEFC operating in alkaline medium and in which the Pt₅₀Rh₅₀/C and PdSe/C catalysts constitute the anode and the cathode, respectively. The power density reaches an optimum of 343 $\mu\text{W cm}^{-2}$ at 1,250 $\mu\text{A cm}^{-2}$; furthermore, the open circuit voltage (OCV) obtained at 25 °C is 0.58 V. This value is 0.1 V higher than that

obtained by Soares et al.⁷⁴ in acid medium at 80 °C with a Pt₈₀Rh₂₀/C anode catalyst (40 wt.% metal loading).

Figura 21 - Electrochemical performances of a DEFC at 25 °C using Pt₅₀Rh₅₀/C (0.13 mg cm⁻²) and PdSe/C (0.13 mg cm⁻²) as anode and cathode catalysts, respectively; the anodic compartment contains 1 mol L⁻¹ NaOH and 1 mol L⁻¹ ethanol separated to the cathodic one by an AEM from Fumatech.



3.2.4. Determination of the reaction products of ethanol oxidation

Considering the remarkable driving force obtained herein as compared to the literature, analysis of the resulting reaction production should be addressed. Therefore, a chronoamperometry experiment was undertaken at 0.6 V vs. RHE for 4 hours in a 1 mol L⁻¹ NaOH electrolytic solution containing 0.2 mol L⁻¹ ethanol. The refractive index detector (RID) enabled to determine 65% conversion of ethanol. The concentration of carbonate, which is the form of CO₂ in basic solution, was also quantified thanks to this RID. It can be observed in **Table 5** that the products distribution is strongly associated with the Rh content in the bimetallic anode composition; and whatever the electrode, acetate, a 4-electron reaction product, remains the major produced compound. The carbonate production is specifically high and attains 15.3% on the Pt₅₀Rh₅₀/C surface instead of 4% on Pt/C. This trend is in fair line with the previous results

showing that the Rh content strongly contributes to the activity of the catalyst, and particularly, to the C-C bond cleavage^{227, 236, 245}. Although their distribution is varying depending on the electrocatalyst, the two reported pathways of the EOR must be considered on the PtxCRh/C anodes^{177, 234, 257, 258}:

- ✓ The acetate formation that involves 4 electrons and keeps the initial skeleton of the molecule. It should be noted that acetaldehyde was not detected in the electrolytic solution. However, at the end of the experiment, the electrolytic solution was slightly yellow suggesting the polymerization of acetaldehyde through aldol condensation¹³⁹. To improve the mass balance the remaining reaction products must still be determined, which must concern a low amount of compounds because a large part of acetaldehyde is either transformed electrochemically into acetate or a nucleophilic attack by HO⁻ leads to acetate suddenly²²⁶. In situ infrared spectroscopy measurements are ongoing to scrutinize the eventual existence of this intermediate.
- ✓ The second route involves the C-C bond cleavage. One of the two carbonaceous groups contains the alcohol function; one can easily imagine its conversion to CO and then, carbonate at higher potential values. But the other one (CH_x) which is difficult to oxidize to CO or carbonate at room temperature may induce a deficiency in the mass balance^{226, 259}. Other complementary advanced techniques are needed to scrutinize the eventual existence of this CH_x intermediate or final product.

Tabela 5 - Distribution of the reaction products issued from the EOR in alkaline electrolyte and on Pt_xRh_y/C anode materials.

Catalyst	Ethanol consumed (mol L ⁻¹)	Reaction products			Mass balance (%)
		Acetaldehyde (%)	Acetate (%)	CO ₃ ²⁻ (%)	
Pt/C	0.03	--	92.5	4.5	95.0
Pt ₅₀ Rh ₅₀ /C	0.13	--	33.6	15.3	49.1
Pt ₆₀ Rh ₄₀ /C	0.09	--	40	10.5	47.5
Pt ₇₀ Rh ₃₀ /C	0.05	--	55	4.5	59.5
Pt ₈₀ Rh ₂₀ /C	0.03	--	66	5.5	71.5

3.3 CONCLUSIONS

In this work a revisited surfactant-free BAE method was used to synthesize Pt_xRh_y/C catalysts that turned out to be noticeably active towards ethanol oxidation reaction. The Pt₅₀Rh₅₀/C catalyst was used as anode for undertaking a DEFC in which the ORR was catalyzed on a PdSe/C cathode, which is ethanol tolerant. The DEFC performed with a remarkable open circuit voltage, indicating how promising is the catalyst prepared with a synthetic method without any poisoning of the active site by heavy organics from the surfactant. Actually, the obtained PtRh nanoparticles were well dispersed on the carbon substrate, with a small distribution size (3.0-3.8 nm), which is associated with a high specific electrochemical active surface area. The physicochemical properties of the anode such as the high alloying degree may explain the beneficial ensemble (electronic and geometric) effects on the EOR. As a consequence, the presence of the Rh content matches well with the Pt atoms, which induces a dissociative ethanol adsorption to produce almost 4 times, more carbonate on Pt₅₀Rh₅₀/C than on Pt/C. Nevertheless, advanced techniques more sensitive than liquid chromatography are needed to improve the mass balance. In situ infrared spectroscopy measurements are ongoing to contribute to

Capítulo 3

identifying some intermediates in low concentrationsconclusions section should come in this section at the end of the article, before the acknowledgements.

4. AN FTIR STUDY OF THE ELECTROOXIDATION OF C₂ AND C₃ ALCOHOLS ON CARBON SUPPORTED Pd_xRh_y/C MATERIALS IN ALKALINE MEDIUM

4.1 INTRODUCTION

Direct alcohol fuel cells (DAFCs) are an promising technology for transportation and portable electronic devices supplied by fuels resulted from biomass valorization ¹⁶. Ethanol (C₂) and glycerol (C₃) are popular organic fuels that present advantages in terms of energy density, distribution, fuel cost and lower toxicity ^{2, 260}. Brazil is one of the largest producers of the two compounds. Ethanol is an attractive renewable fuel with low toxicity, high-energy density (8 kWh kg⁻¹) ^{81, 83}, while glycerol is not only interesting because it is a co-product generated in large volume during biodiesel production and, but it can also provide through a cogeneration fuel cell converter, molecules of high industrial interest ^{104, 159, 184, 229, 261-264}.

Although DAFCs are more environmentally friendly and present sustainable characteristics, the main issue of the development of these energy devices remains in their process kinetics ^{16, 175}. For alcohols with more than two carbons, the complete oxidation to CO₂ (or carbonate) is not simple due to C–C bond cleavage. As a consequence, the formation of species such as carbon monoxide (CO) during the reaction, is responsible for the decrease of the efficiency process ^{2, 189, 227}. Therefore, the design of more selective and effective catalysts is crucial to this technology.

Palladium-based catalysts have been reported as an interesting option in terms of catalytic properties, mainly in alkaline media ^{265, 266}. Used as a mono-metal, the Pd electrode has catalytic properties close to those of Pt in alkaline media ²⁶⁰. Its electrocatalytic performance is improved when another metal is associated with it, which as a co-catalyst, strongly increases the activity and durability of Pd through a synergistic effect resulting from the electronic effect on the *d*-band center of Pd and/or the resulting bifunctional catalysis ^{142, 166-168, 170-172, 260, 266}.

Rhodium is known to promote C-C bond cleavage at low potentials on Pt-based catalysts in Ethanol Oxidation Reaction (EOR)^{74, 177, 267, 268} and Glycerol Oxidation Reaction (GEOR)¹⁵⁹. Nevertheless, there are not many reports focusing on the beneficial effects of Rh addition in Pd-based materials for alcohol oxidation. Ferreira Jr *et al.*¹⁸⁴ investigated the electrooxidation of glycerol on Pd₇₀Rh₃₀ non supported catalyst by *in situ* FTIRS in alkaline medium. They concluded that carbonate (CO₃²⁻) was the main product of glycerol electrooxidation and that Rh favored the C-C bond cleavage at low potentials. However, physicochemical characterization data were not evaluated in this study.

Recently, Fontes¹⁸² and co-works studied the activity of PdRh catalyst on EOR in alkaline medium. In this paper, the authors demonstrated the effect of the Rh addition on product distribution by FTIR *in situ* analyzes. The results showed that the formation of acetate and carbonate ions occur mostly during all the applied potential range with values higher than the single Pd/C, indicating an associative character in ethanol adsorption on PdRh catalyst.

Maksić *et al.*¹⁸¹ studied Rh deposited on polycrystalline palladium on EOR in alkaline medium. The results demonstrate that the Rh addition into the catalyst increases the reaction rate *via* electronic effect. However, more contributions are still necessary to understand the effects caused by Rh addition.

The catalytic properties improvement is also related to the chosen synthesis method^{142, 175, 198, 220, 269, 270}. In terms of applicability, it is essential to use clean, simple, low cost and low toxicity methods for catalyst preparation²⁰³. Within this context, our research group developed the bromide anion exchange (BAE) method, which consists in exchanging chloride ions to bromide ions as a ligand in the complex structure of the metal cation followed by a reduction process^{104, 120, 203}. Consequently, this provides more efficient

particle growth since bromide anion has a larger atomic radius. Compared to other synthesis methods, such as the borohydride reduction method^{227, 243, 271, 272}, the bromide exchange allows the nanoparticles obtained to have a more controlled size and shape reflecting directly on the activity of the material.

The state-of-the-art of BAE method in Pd-based catalysts reports materials containing gold (Au)²⁰³, silver (Ag)¹⁰⁴, Iron (Fe)¹²⁰, Manganese (Mn)¹²⁰, and Nickel (Ni)^{105, 197}. No studies were cited with Rh containing catalysts to this synthesis protocol. On basis of the previous explanation, the main goal of this work is to evaluate the role of the Rh addition in Pd catalysts and how this affects the catalysts structure, electrooxidation performance, and the reaction products distribution. The products and intermediates generated after the oxidation of ethanol and glycerol were identified by high performance liquid chromatography (HPLC) coupled with refractive index detector (RID) and ultraviolet-visible (UV-VIS) detector (HPLC-RID/UV) and *in situ* Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy.

4.2 RESULTS AND DISCUSSION

4.2.1 Physicochemical characterization

The various synthesized $\text{Pd}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ materials were characterized physicochemically to determine their effective metal loading, crystallographic structure, and elemental and surface composition. As shown in **Figure 46 (S1, topic 8.2)** which represents the weight loss of a sample as a function of the rise in calcination temperature (thermogravimetric analysis - TGA), the materials obtained have metal loadings that are very close to the theoretical values targeted during their preparation (**Table 6**).

Figure 47a (S2a, topic 8.2) depicts the XRD patterns of the $\text{Pd}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ materials. The first peak located in all samples at a $2\theta = 25^\circ$ is assigned to the (002) reflection plane of carbon

Vulcan used as substrate. In comparison with Pd/C and Rh/C diffractograms, the $\text{Pd}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ samples present the Pd face-centered cubic (*fcc*) profile with the main facets (111), (200), and (220).

The crystallite size (L_v), determined from Scherrer's equation using the reflection plane (111)²⁷³, decreases in the bimetallic compositions and tends towards that of Rh, as the Rh content increases (**Table 6**). The crystallite size (L_v), determined from Scherrer's equation using the (111) plane²⁷³. Comparing with recent literature, the synthesis approach used in this work displays satisfactory crystallite sizes for EOR and GEOR applications. For example, Fontes *et al.*¹⁸² prepared the $\text{Pd}_{50}\text{Rh}_{50}$ catalyst using the borohydride reduction method and the particles presented size close to 10 nm, while herein the same composition exhibits a 2.4 nm size. Additionally, it is known that the reduction of the particle size promotes a gain of active surface and thereby increases the catalytic activity.

Figure 47a (S2a, topic 8.2) depicts a positive shift in the 2θ values that matches with the increase of the Rh amount in the bimetallic compositions, suggesting the alloy formation between Pd and Rh during the synthesis process. To confirm this effect, the crystal lattice parameter (a_{hkl}) of each catalyst was estimated as described previously^{117, 263}.

The relation between the lattice parameter and the Rh content in the catalysts are shown in **Figure 47b (S2b, topic 8.2)**. From a 20% Rh content in the sample, a linear decrease of the lattice parameter values is observed indicating a correlation to alloy formation with the Vegard's law (**Table 6**). The $\text{Pd}_{50}\text{Rh}_{50}/\text{C}$ catalyst displays the highest alloying degree, which reaches 47%. Additionally, the Pd/C and Rh/C samples present the experimental lattice parameter of 0.3817 nm and 0.3801 nm, respectively, which indicates crystallographic profiles very close to theoretical values -0.3890 nm for Pd and 0.3803

nm for Rh-^{74, 274}. The atomic ratio in each catalyst was also determined by EDX analysis. As can be observed in **Table 6**, the different Pd_xRh_y/C experimental compositions prepared are very close to their theoretical values.

Tabela 6 -Physicochemical parameters determined by XRD and EDX measurements for the PdxRhy/C catalysts.

Catalysts	EDX Composition	2θ theta (degrees)	Crystallite size (nm)	Lattice parameter (nm)	Alloying Degree (%)
Pd/C	---	39.824	3.6	0.3917	---
Rh/C	---	41.109	2.2	0.3800	---
Pd₅₀Rh₅₀/C	Pd ₅₄ Rh ₄₆	40.269	2.4	0.3876	47
Pd₆₀Rh₄₀/C	Pd ₆₂ Rh ₃₈	40.121	2.2	0.3889	34
Pd₇₀Rh₃₀/C	Pd ₇₀ Rh ₃₀	39.973	3.8	0.3903	23
Pd₈₀Rh₂₀/C	Pd ₇₈ Rh ₂₂	39.824	3.6	0.3917	--

Electrocatalytic reactions, such as those considered in this work, are surface reactions ^{142, 176, 275}. This requires to examine the surface layer of each prepared material to gain insight into the elemental composition that will be in contact with the organic molecules under investigation. Accordingly, the surface layers of the materials that represent the active ones, were characterized by XPS measurements.

After a survey of the sample Pd₅₀Rh₅₀/C taken as example, to determine any impurities, fine deconvolution analyses were performed on the 3d bands of Pd and Rh in the bimetallic material. **Figure 48 (S3, topic 8.2)** shows the XPS spectra of Pd3d and Rh3d fittings to the surface chemical composition and **Table 7** displays the intensities of XPS peaks for the oxidation states of the constituents. As result, the analysis of the surface chemical composition reveals the presence of oxides of the two metals capable of

interacting favorably to activate the electrode material by oxidative removal of the reaction intermediates (L-H mechanism or bifunctional catalysis).

Tabela 7 - Experimental data from XPS spectra fitting related to the analysis of the Pd₅₀Rh₅₀/C material.

Binding Energy / eV	Corresponding Band	Species	Relative atomic percentage / %
335.4	Pd 3d	Pd metallic	0.3
336.9		Pd ²⁺ (PdO)	1.3
348.3	Rh 3d	Pd oxide (PdO ₂)	0.4
307.2		Rh metallic	0.4
308.4	C1s	Rh ³⁺ (Rh ₂ O ₃)	1
311.2		Rh ²⁺ (RhO)	0.9
284.4	C1s	C-C, C-H	77.9
285.6		C-OH	0.4
286.6		C-O-C	2.3
286.7		C=O	1.7
289		O=C-O	1
531	O1s		3.4

4.2.2 Electrochemical characterization of PdxRhy/C

To evaluate the effects of Rh on the catalytic behavior of Pd-based electrode materials, a series of electrochemical measurements were conducted. This consisted either in characterizing each electrode by cyclic voltammetry, or in assessing its electrocatalytic activity through a probe molecule (CO-stripping), or in coupling electrochemical polarization/*in situ* infrared spectroscopy technique.

4.2.2.1 CO-stripping experiments coupled with FTIR spectroscopy

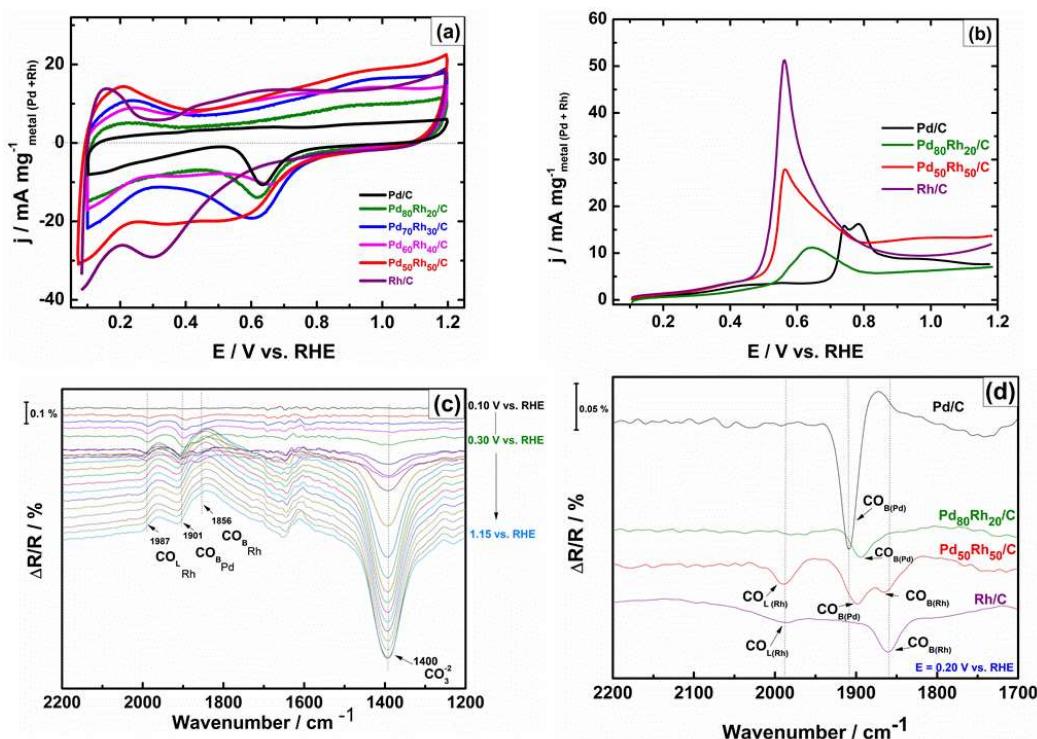
CO-stripping is an electrochemical method for probing the activity of a catalyst in the process of studying an organic fuel such as ethanol or glycerol. Indeed, as CO is the poison species of an electrode (often the anode) of a fuel cell¹⁶, this type of characterization enables to evaluate in real-time the ability of Pd_xRh_y/C towards EOR and GEOR. **Figure 22a** depicts the cyclic voltammograms (CVs) of the prepared electrodes in the 0.10 mol L⁻¹ NaOH supporting electrolyte. All the current densities were normalized with the metal loading deposited onto the conducting substrate.

Pd/C and Rh/C exhibit typical voltammograms of catalytic nanoparticles supported on carbon recorded in an alkaline medium. In the bimetallic compositions, one can easily observe a strong Rh influence on the CV profile. The hydrogen adsorption/desorption region is expanding as the Rh content increases. **Figure 22b** displays the first forward linear scan during the CO stripping experiment at 10 mV s⁻¹. It can be noticed the CO-to-carbonate oxidation strongly depends on the electrode material composition. More importantly, the peak of CO oxidation shifts inexorably toward the lower potentials as the Rh content increases; the shift value is up to 300 mV between the oxidation of CO on Pd/C and that obtained on Pd₅₀Rh₅₀/C.

Figure 22c shows the IR spectra of CO vibrations at the surface of the reference catalyst (Pd₅₀Rh₅₀/C). When the electrode potential varies from 0.1 to 1.15 V vs RHE at low scan rate (1 mV s⁻¹), one notices the different modes of CO adsorption at the active sites of Rh and Pd. Indeed, the of CO-to-CO₃²⁻ oxidation (band at 1392 cm⁻¹) occurs through linear adsorption (CO_L) on Rh at 1987 cm⁻¹ and bridged-bond CO on Pd (CO_B at 1909 cm⁻¹) and on Rh (CO_B at 1863 cm⁻¹), respectively²⁷⁶.

Figure 22d shows that the presence of Rh completely modifies the CO adsorption on the bimetallic electrode when comparing its behavior on Pd/C (**Figure 49 (S4, topic 8.2)**) to those on Pd₈₀Rh₂₀/C and Pd₅₀Rh₅₀/C (**Figure 22d**). The increase of the Rh content decreases the intensity of the bands due to CO adsorption, spreads them into 3 modes (CO_B on Rh and CO_L on Rh) instead of CO_B alone on Pd/C. It also leads to a shift of the band due to CO_B on Pd from 1909 to 1896 cm⁻¹, with an additional band which appears at 1863 cm⁻¹ for CO_B on Rh, as though the trend towards low wavenumbers is strongly related to an earlier oxidative removal. As a result, this behavior of the probe molecule CO at the Pd₅₀Rh₅₀/C surface highlights the ligand effect of Rh to Pd during alloy formation, which weakens the Rh-CO_{ads} interaction for the CO oxidation at lower potentials^{259 277-279 280, 281}.

Figura 22 -(a) Voltammograms of the Pd_xRh_y/C electrodes recorded in 0.10 mol L⁻¹ NaOH at room temperature and at 10 mV s⁻¹; (b) CO stripping on Pd-based electrodes recorded in a 0.1 mol L⁻¹ NaOH solution at 10 mV s⁻¹; (c) SPAIR spectra recording during the CO stripping measurement in 0.1 mol L⁻¹ NaOH on Pd₅₀Rh₅₀/C. Reference spectrum taken at 0.10 V vs. RHE; (d) FTIR spectra obtained during the CO stripping at 0.20 V vs. RHE on Pd/C, Rh/C, Pd₈₀Rh₂₀/C and Pd₅₀Rh₅₀/C.



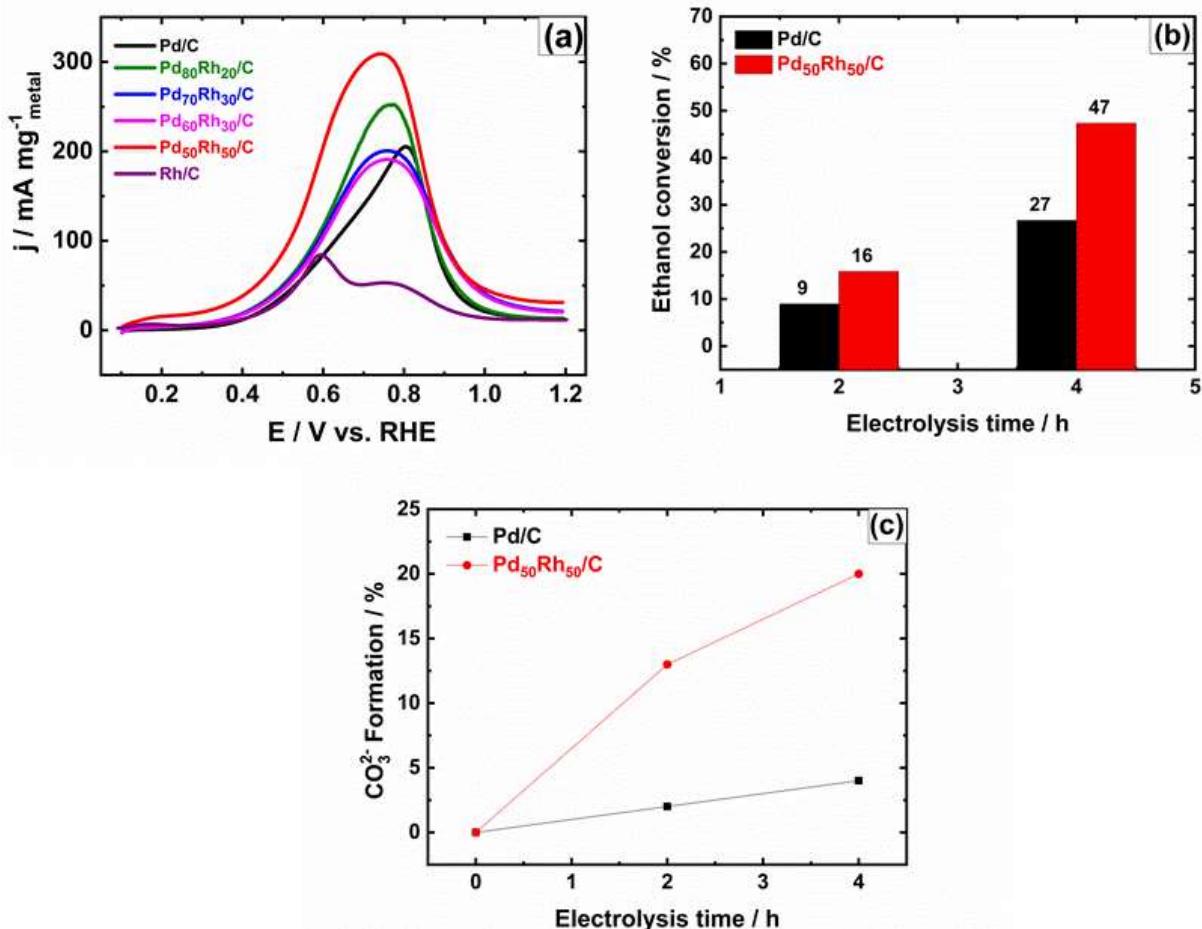
4.2.3 Ethanol Oxidation Reaction on PdxRhy/C catalysts

Figure 23a shows the polarization curves of the ethanol oxidation reaction (EOR) on $\text{Pd}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ catalysts. First, it can be noticed that adding Rh on Pd strongly increases the current densities. Then the EOR starts earlier on Rh/C than on Pd/C, and a low Rh content improves the structural effect on the anode material which results in an increase in the current densities. When the Rh content reaches 50%, not only the oxidation peak keeps increasing (2-fold at 0.7 V *vs.* RHE), but the aforementioned ligand effect exalts the catalyst, leading to an ethanol oxidation that occurs earlier, *i.e.* at almost 0.14 V *vs.* RHE instead of 0.35 V on Pd/C.

Several studies have shown that the ethanol oxidation is a reaction with an average of 4 electrons instead of the theoretical 12 ones for a complete oxidation^{74, 133, 227, 235, 236, 239, 282}. This is due to the structure of the molecule which is composed of two carbons that do not have the same oxidation states: a methyl group that is difficult to convert into CO_2 and a primary alcohol function that is easy to convert into acetaldehyde and then into acetate. Nevertheless, Kowal *et al.*^{283, 284} found that the presence of Rh rather improves the C-C bond cleavage, whilst Sn as a co-catalyst leads to the acetate production.

Figure 23c shows that the ethanol conversion increases with the residence time in a batch-type electrolysis cell and that the conversion rate is almost 4 times higher on $\text{Pt}_{50}\text{Rh}_{50}/\text{C}$ than on Pd/C.

Figura 23 - (a) Voltammograms (CVs) of the PdxRhy/C electrodes recorded in 0.10 mol L⁻¹ NaOH in the presence of 0.2 mol L⁻¹ ethanol at room temperature and at 10 mV s⁻¹; (b) Ethanol conversion on Pd/C and Pd₅₀Rh₅₀/C catalysts after 2 and 4 hours of electrolysis at 0.60 V vs. RHE; (c) evolution of carbon dioxide (or CO₃²⁻) formation on Pd/C and Pd₅₀Rh₅₀/C catalysts as function of electrolysis time.



Chromatographic analysis of the electrolysis solution at 0.6 V/RHE shows that the predominant product formed is acetate (**Table 8**). The HPLC set-up is equipped with a refractive index detector which allows the concentration of carbonate produced to be determined using external calibration; carbonate particularly appears as a negative peak on the chromatogram because its refractive index is lower than that of water, which is the solvent. It is then observed that carbonate ions are formed 4 times more during oxidation on Pd₅₀Rh₅₀/C, which means that the presence of Rh in its oxidation states Rh⁰, Rh²⁺ and Rh³⁺ (see **Table 7**) promotes and even enhances the dissociative adsorption of ethanol

and the removal of the CO-type species as CO_2 (or carbonate) from the electrode surface

²²⁷

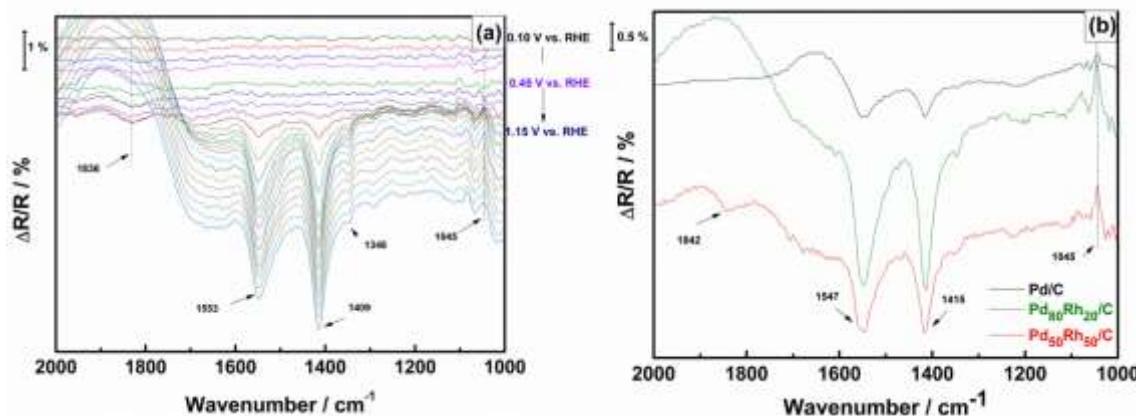
Tabela 8 -Distribution of the reaction products issued from the EOR in alkaline electrolyte and on Pd/C and Pd₅₀Rh₅₀/C materials.

Catalyst	Ethanol conversion (%)	Reaction Products		Mass balance (%)
		Acetate (%)	CO_3^{2-} (%)	
Pd/C	27.1	83	5	88
Pd₅₀Rh₅₀/C	47.3	55	20	75

FTIR spectroscopy is an advanced and powerful *in situ* technique for identifying on real-time reaction products and intermediates, *i.e.* during their adsorption or at the vicinity of the working electrode. **Figure 50** (S5, topic 8.2) show that the main band assigned to the carbonate ions (1392 cm^{-1}) appears in the same spectral vibration region of the acetate which has three characteristic wavenumbers at 1550 , 1410 and 1345 cm^{-1} (**Figures 24a and b**)²⁸⁵.

The formation of acetate is so dominant that the final spectrum is similar to the reference one recorded in alkaline medium, containing only a difference which is the appearance of a weak band at 1836 cm^{-1} and attributable to CO_{B} , synonymous to the C-C bond cleavage of ethanol (**Figure 24a**). By performing a chronoamperometric experiment in the spectroelectrochemical cell and under the same conditions as previous electrolysis (at 0.6 V vs. RHE), a spectrum with similar bands is obtained (**Figures 24a and b**). As a result, the ethanol oxidation on the Pd₅₀Rh₅₀/C catalyst leads mainly to the acetate production. A double analysis of the electrolytic solution by HPLC and FTIRS reveals that 20 % of ethanol undergoes a C-C bond cleavage to form carbonate through oxidation of the CO_{ads} intermediate.

Figura 24-(a) SPAIR spectra recorded in 0.1 mol L^{-1} NaOH electrolyte containing 0.2 mol L^{-1} of ethanol at 1 mV s^{-1} on Pd₅₀Rh₅₀/C and catalysts at potentials ranging from 0.10 to 1.20 V vs RHE . **(b)** FTIR spectra recorded during chronoamperometry in 0.1 mol L^{-1} NaOH 0.2 mol L^{-1} ethanol on Pd/C, Pd₈₀Rh₂₀/C, and Pd₅₀Rh₅₀/C catalysts at 0.6 V vs. RHE in the reaction time of 3 min.

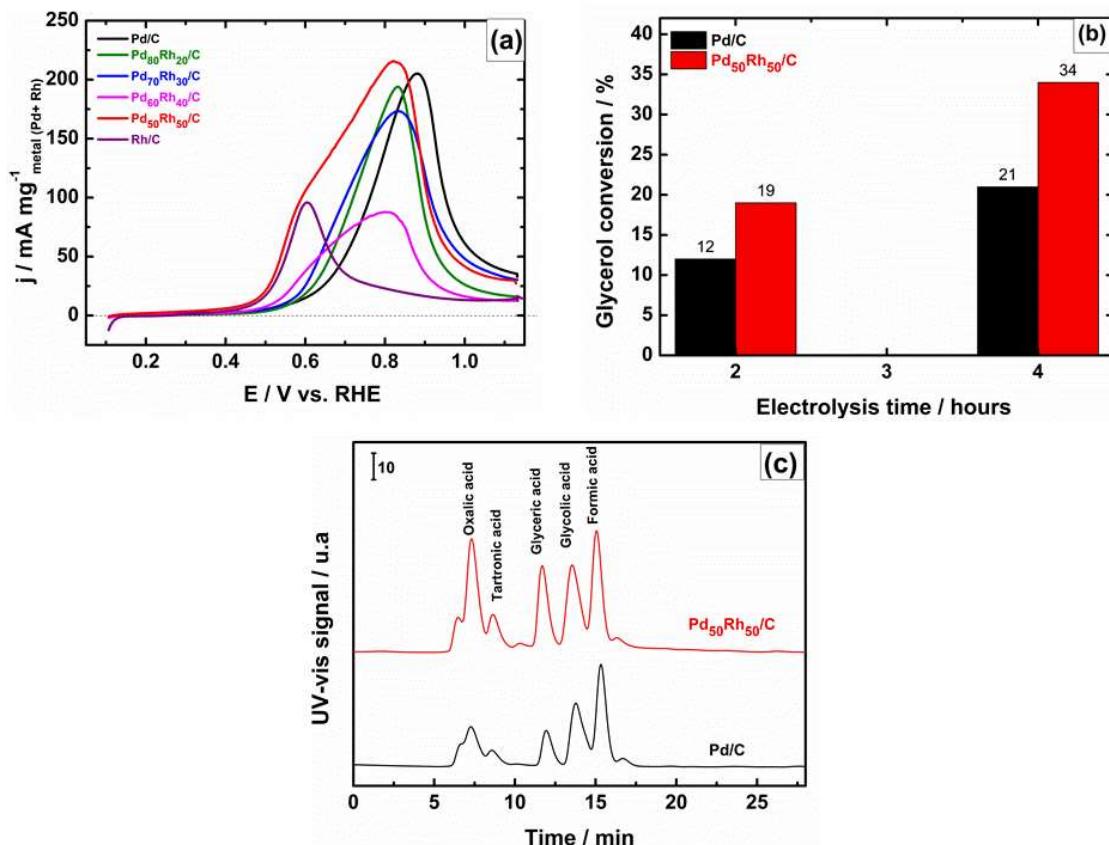


4.2.4 Glycerol Oxidation Reaction on PdxRhy/C

In the case of glycerol, which is a 3-carbon fuel with 3 alcohol functions, as mentioned in the introduction, its selective oxidation can lead both to renewable electrical energy and to the recovery of value-added molecules. Being a low-cost compound because it is considered as "industrial waste" in the biodiesel production, its use in cogeneration would be a process of its valorization²⁸⁶.

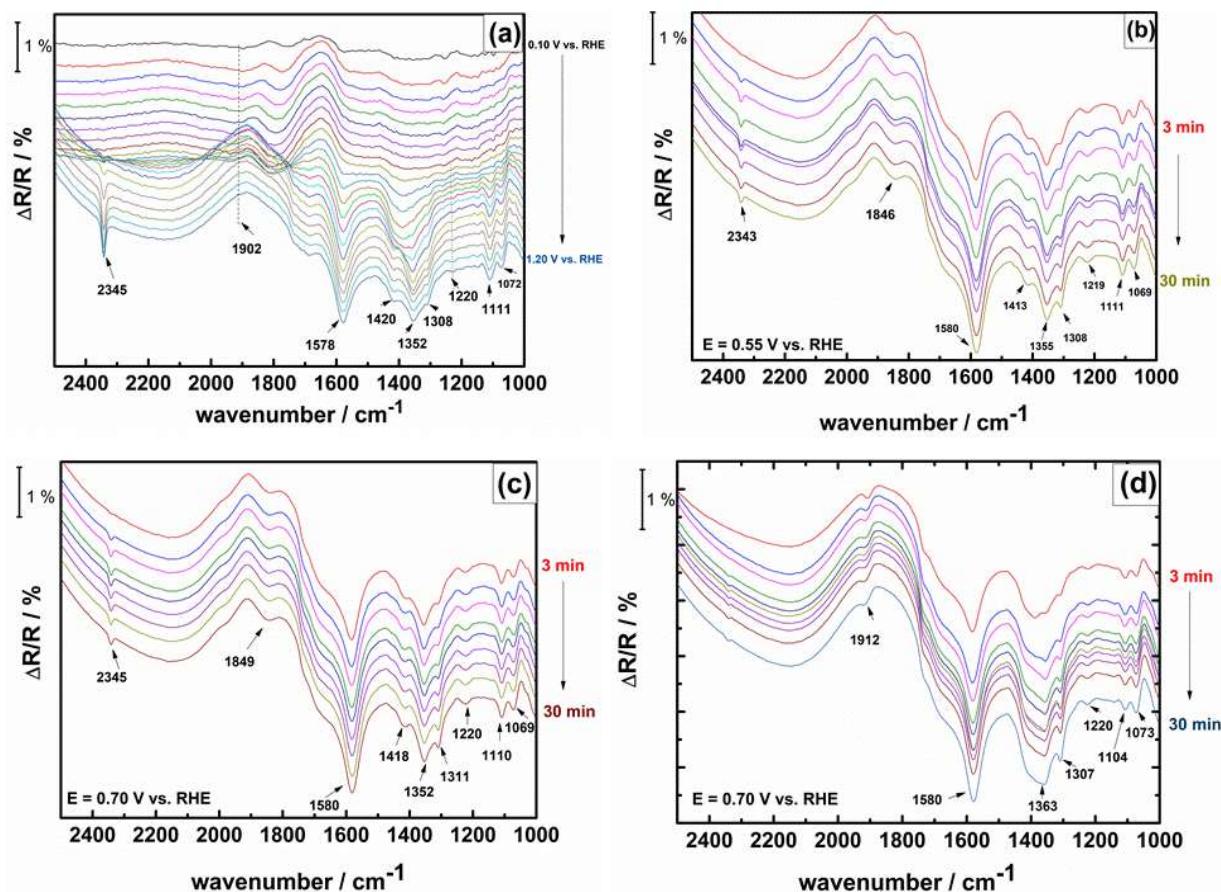
Figure 25a shows its electrochemical behavior during its oxidation on Pd and Rh based electrocatalysts. As has been observed for EOR, the current densities generated by the glycerol oxidation are higher on Pd/C than on Rh/C; but the reactivity of this fuel commences earlier on Rh/C. When the Rh content is low in the composition of the bimetallic catalyst (< 40%), the oxidation peak increases with a superimposition of the peak on that due to Pd. On the Pd₅₀Rh₅₀/C catalyst a large oxidation peak is observed which suggests a reactivity of glycerol on Rh (marked by a shoulder at 0.6 V vs. RHE) and on the Pd sites whose peak maximum is centered at 0.83 V .

Figura 25 - (a) Voltammograms (CVs) of the Pd_xRh/C electrodes recorded in 0.10 mol L⁻¹ NaOH in the presence of 0.2 mol L⁻¹ glycerol at 10 mV s⁻¹; (b) Glycerol conversion on Pd/C and Pd₅₀Rh₅₀/C catalysts after 2 and 4 hours of electrolysis at 0.70 V vs. RHE; (c) Chromatograms obtained from HPLC analysis after 4 h of electrolysis at 0.7 V vs. RHE in 0.1 mol L⁻¹ NaOH electrolytic solution containing 0.2 mol L⁻¹ of glycerol for Pd/C and Pd₅₀Rh₅₀/C catalysts.



Glycerol electrolysis was performed by chronoamperometry (at 0.7 V vs. RHE) on Rh modified Pd/C electrodes (**Figure 25b**). As previously investigated on ethanol, the electrocatalytic conversion of glycerol is 1.6 times faster on Pd₅₀Rh₅₀/C than on Pd/C, facilitating the recovery of more reaction products to further extend the chromatographic analyses. **Figure 25c** shows that glycerol is transformed into glycerate, tartronate, and undergoes C-C bond cleavage to yield oxalate, glycolate and formate. The characteristic carbonate peak does not appear on the chromatogram of the refractive index detector because of its low concentration and/or low sensitivity of RID.

Figura 26 - (a) SPAIRS spectra recorded in 0.1 mol L^{-1} NaOH electrolyte containing 0.1 mol L^{-1} of glycerol at 1 mV s^{-1} on Pd₅₀Rh₅₀/C catalyst; (b) FTIR spectra recorded during chronoamperometry experiment on Pd₅₀Rh₅₀/C catalyst 0.55 V vs RHE; (c) FTIR spectra recorded during chronoamperometry experiment on Pd₅₀Rh₅₀/C catalyst 0.70 V vs RHE; (d) FTIR spectra recorded during chronoamperometry experiment on Pd/C catalyst 0.70 V vs RHE.



4.2.5 DEFC and DGFC testings in a home-made cell at room temperature

It is worth pointing out that the "cell volume/catalyst surface area" ratio is not herein optimized. Indeed, the OCV being a key indicator of the performance of a fuel cell but nevertheless dependent-free on the cell volume, this configuration enabled the recovery of a suitable solution to be analyzed chromatographically as a function of time.

To demonstrate the reliability of an alcohol fuel cell, the reference catalyst Pd₅₀Rh₅₀/C was used as anode in a direct ethanol (DEFC) and glycerol (DGFC) fuel cell. A home-made device with two compartments separated by an anion exchange membrane was used for the testings. The study was performed at room temperature and a PdFe/C material (reference in our research group) was used as cathode.

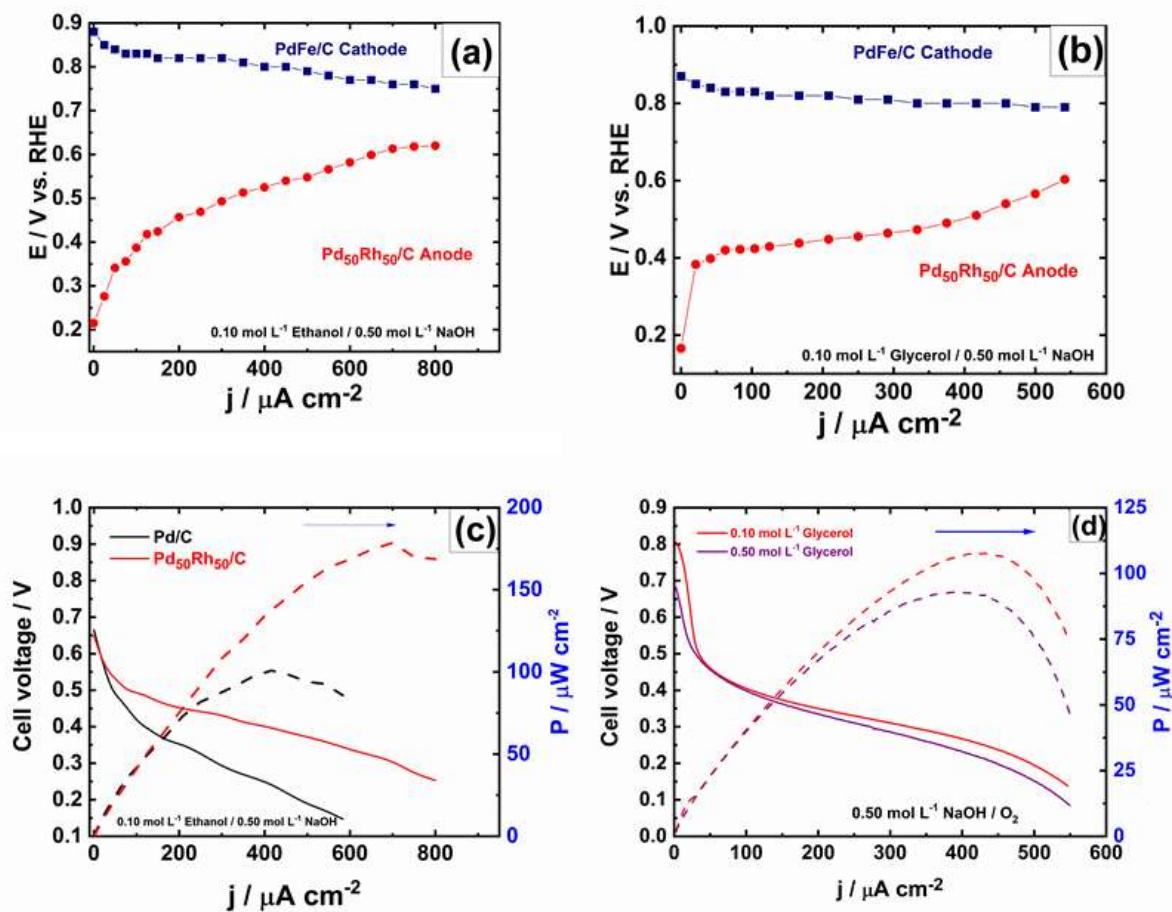
Previous studies have shown its stability and tolerance to alcohols and CO species. Figures 6a and 6b represent the polarization curves of each electrode of the fuel cell. It can be observed that the activation of the ORR starts with a very high open circuit potential (OCP) at *ca* 0.9 V vs. RHE, and the potential decreases very slightly as the current densities increase in both fuel cells. Conversely, and although the oxidation of ethanol or glycerol start at low potentials, there is a sharp and continuous increase in current densities at the anode, which explains the current instability and thereby a decrease in the electromotive force of the fuel cell (**Figures 27c** and **27d**). In fuel cell configurations and for $j < 100 \mu\text{A cm}^{-2}$, a drop in cell voltage is observed, which would be due to the low performance of the Pd₅₀Rh₅₀/C anode in this anode configuration. Nevertheless, the power density at its surface is 1.8 times higher than on the Pd/C anode for ethanol combustion.

It has been reported that the power density of a direct alcohol fuel cell decreases as the carbon number of the organic fuel increases. This trend is confirmed herein since $P_{\text{DEFC}} > P_{\text{DGFC}}$.

Figure 27d also shows that the power density decreases as the fuel concentration increases;

this is probably associated with the viscosity of glycerol which, through mass transport phenomena, has a limiting effect at $j < 600 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Figura 27 - Electrochemical performances of DEFC and DGFC in a home-made cell at 25 °C using Pt₅₀Rh₅₀/C (0.2 mg cm⁻²) and PdFe/C (0.2 mg cm⁻²) as anode and cathode catalysts, respectively; the compartments are separated by an AEM from Fumatech. (a) Polarization curves at each electrode in 0.5 mol L⁻¹ NaOH containing 0.1 mol L⁻¹ ethanol at the anode and O₂ at the cathode; (b) Polarization curves at each electrode in 1 mol L⁻¹ NaOH containing 1 mol L⁻¹ glycerol at the anode and O₂ at the cathode; (c) Fuel cell testing in DEFC with Pd/ and Pt₅₀Rh₅₀/C as anodes; (d) Fuel cell testing in DGFC with Pt₅₀Rh₅₀/C as anode and with two glycerol concentrations.



4.3 CONCLUSIONS

Pd_xRh_y/C catalysts were successfully prepared by BAE method and used as anode in ethanol and glycerol electrooxidation. A series of electrochemical measurements coupled with spectroelectrochemistry (FTIRS) were correlated with physicochemical characterizations to understand and interpret the reaction pathways of ethanol and glycerol oxidation on Pd and Rh based nanocatalysts.

Taking $Pd_{50}Rh_{50}/C$ as reference anode for these investigations, CO-stripping/SPAIRS experiments showed that this probe molecule adsorbs in a bridged form on Pd. But when Rh is added to Pd, CO adsorption is spread under three modes (CO_B on Rh and Pd sites, and CO_L on Rh). The XRD and XPS characterizations revealed that the alloying degree reaches 47% in $Pd_{50}Rh_{50}/C$, which provides to Pd a beneficial ligand effect for the depletion of the poison species strongly adsorbed on the catalyst surface. On the other hand, Rh is available in the bimetallic material through three oxidation states (Rh^0 , Rh^{2+} and Rh^{3+}) which are known to participate in the C-C bond cleavage as well as to promote the transformation of CO_{ads} into CO_2 (or carbonate in alkaline medium).

Chromatographic analyses undertaken to determine the conversion products of ethanol indicated that apart from acetate as main compound, the carbonate concentration is 4 times higher on $Pd_{50}Rh_{50}/C$ than on Pd/C . In the case of glycerol, its selective oxidation allows the valorization of this molecule resulting from the synthesis of biodiesel into value-added chemicals. Thus, electrochemical studies performed and coupled with analytical and spectroscopic methods reveal that the electrocatalytic oxidation of glycerol on $Pd_{50}Rh_{50}/C$ leads to tartronate eu glycerate. Additionally, C-C bond cleavage products (oxalate, glycolate, formate and carbonate) were also determined. Fuel cell testings (DEFC and DGFC) in a home-made cell and at room temperature show that cogeneration (sustainable energy + recovery of

value-added products) is promising to valorize a fuel such as glycerol considered for now rather as "industrial waste".

**5. THE ROLE OF RHODIUM SUPPORTED CATALYST ON
ETHANOL AND GLYCEROL OXIDATION IN ALKALINE
MEDIUM: *in situ* FTIR SPECTROSCOPIC AND
CHROMATOGRAPHIC STUDIES**

5.1 INTRODUCTION

Direct Alcohol Fuel cells (DAFCs) are well known devices for the chemical energy conversion stored in fuels into electricity^{117, 287}. Due to increased energy demand and environmental concerns, there is a growing interest for these devices based in renewable energy sources¹⁵. However, a major challenge in making DAFCs attractive is the production of anodes that allow complete alcohol oxidation into CO₂ with high efficiency²⁸⁷. Therefore, the catalyst's role in the kinetic process is crucial to improve DAFCs anode performance^{2, 117, 230, 288, 289}.

The metal composition is an important parameter to develop anode catalysts. Platinum (Pt) is widely reported as a highly active catalyst for alcohol oxidation reactions^{194, 230, 290-292}. Nevertheless, the Pt surface is easily poisoned by intermediate species such as adsorbed CO and CH_x which considerably decreases the reaction rate process^{2, 293}. To overcome this issue, several studies focus on using bimetallic platinum-based catalysts. Therefore, metals such as Cobalt (Co)²⁹⁴⁻²⁹⁶, Ruthenium (Ru)^{209, 297-299}, Copper (Cu)^{154, 300-302}, Tin (Sn)^{303, 304}, Nickel (Ni)^{120, 123, 219, 262, 305, 306}, Niobium (Nb)³⁰⁷, Molybdenum (Mo)³⁰⁸, Rhodium (Rh)^{74, 177, 210, 224, 245, 267}, and others^{129, 142, 309}, are reported as co-catalysts on alcohol oxidation reaction. These metals are suitable to promote a bifunctional mechanism through hydroxyl ions formation at a low potential, improving the oxidative alcohol conversion³⁰³.

In particular, Rh is described as an active co-catalyst for Ethanol Oxidation Reaction (EOR) and Glycerol Oxidation Reaction (GEOR)^{133, 138, 174-177, 310}. For example, Juan Bai *et.al*¹⁷⁴ studied the PtRh/C catalysts for EOR and concluded that the bimetallic catalyst displayed high activity and durability, particularly in alkaline medium. The results are attributed to composition and morphological effects.

Concerning the GEOR studies, Long Huang *et.al*¹⁵⁹ tested PtRh/C catalysts using in situ FTIR and ¹³C NMR spectroscopies to investigate the reaction mechanism. The authors concluded that

Capítulo 5

compared to Pt/C, the PtRh bimetallic composition shows higher activity and favors the tartronic acid formation at high potentials.

Although the bimetallic catalysts have shown important benefits improving the catalytic activity, the study of Rh role still requires more highlights. Some authors reported that Rh as a monometal composition has a low electrochemical activity for EOR in an acidic solution^{74, 174}. Nevertheless, in alkaline medium Fangfang Zhang *et.al*³¹¹ demonstrated that Rh is active for EOR. The results indicated that Rh/C shifts the EOR onset potential negatively, and presents five times more selectivity for CO₂ formation compared with the Palladium catalyst (Pd/C).

Yange Suo and I-Ming Hsing³¹² reported the Rh/C behavior for EOR in alkaline medium by impedance spectroscopy measurements. The results suggested that Rh/C shows a higher activity for ethanol oxidation at low potentials, and the reaction pathway differs from the Pd/C catalyst one. However, in this study the reaction mechanism was not probed.

The main Rh effect on GEOR is still not completely elucidated. Rodrigues *et. al*³¹³ prepared Rh/C catalyst for GEOR concluding that Rh is active for this reaction, and in the presence of more oxygenated species increases the glyceric acid selectivity at high pressure conditions. Meantime, more analyses are required to describe the reaction mechanism. Thus, it is essential to improve the understanding of the reaction mechanism of the small organic molecules on the Rh catalyst. Furthermore, several characterizations studies dealt with ethanol or glycerol electrooxidation on a single crystal or polycrystalline electrodes. The characterization of supported catalysts or fuel cell membrane electrode assemblies (MEAs) is thus essential to enhance this topic.

Electrochemical methods coupled with analytical and spectroscopic methods such as High-Performance Liquid Chromatography (HPLC), Differential Electrochemical Mass Spectrometry (DEMS), Electrochemical Thermal Desorption Mass Spectroscopy (ECTDMS), and *in situ* Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) are extremely helpful to identify

the adsorbed intermediates on the catalyst surface^{159, 227, 235, 308, 314}. These combinations allow the understanding of the selectivity reaction process, consequently, improving the anode catalyst's development. The literature using *in-situ* FTIR to determine the alcohol oxidation mechanism reaction with Rh/C catalysts in alkaline medium is sparse. The main reports are related to Pd and Pt-based catalysts^{175, 227, 259, 315-317}. Thus, this study aims to explore the role of Rh supported catalyst on ethanol and glycerol oxidation reactions. The products and intermediates generated after the oxidation of ethanol and glycerol were identified by HPLC and *in situ* FTIR analysis.

5.2 RESULTS AND DISCUSSION

5.2.1 Physicochemical characterization of Rh/C

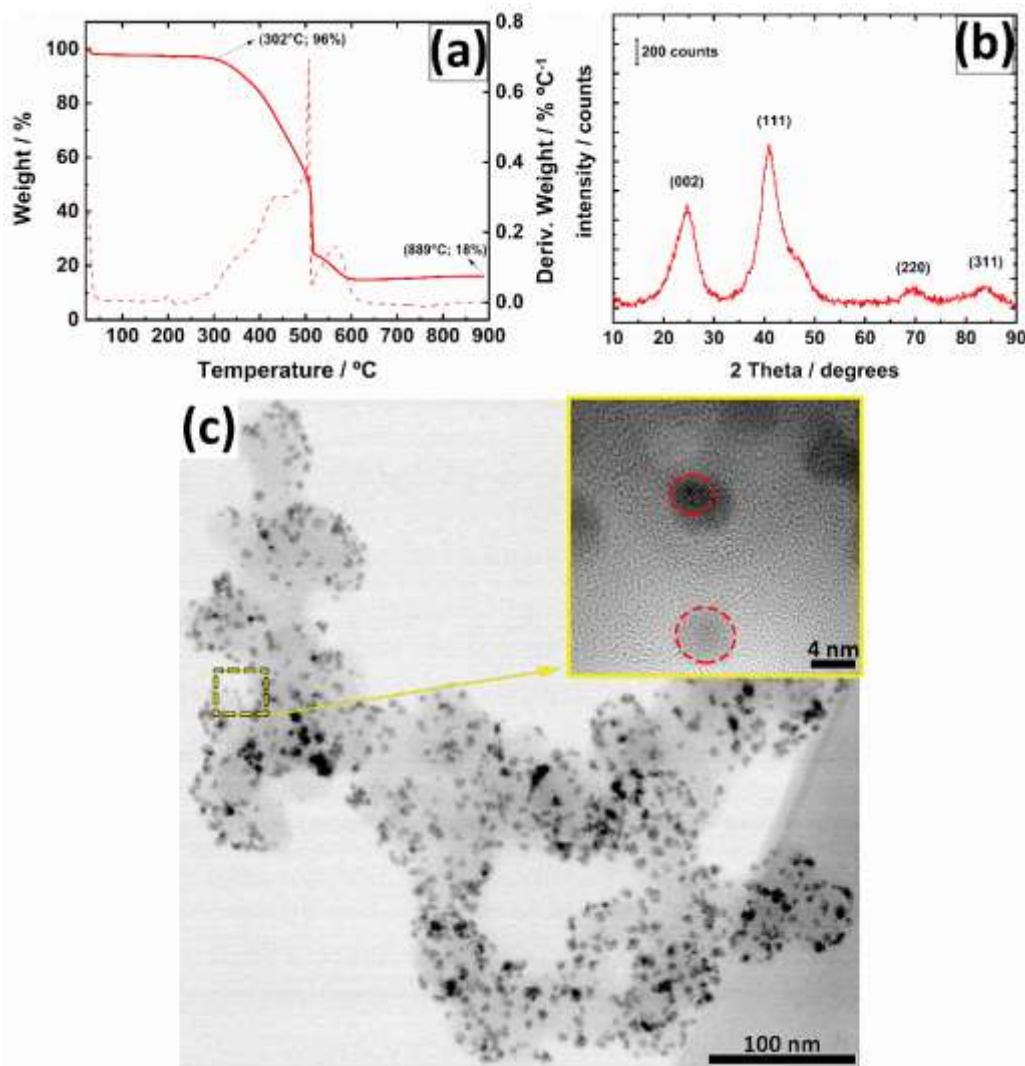
The metal loading was confirmed using TGA analysis. **Figure 28a** shows a typical Rh/C thermogravimetric profile. Firstly, the water adsorbed on the surface was removed and detected up to 302 °C. The carbon support combustion starts at 302 °C and the intended metal weight was reached after 600 °C.

The Rh crystal phase is identified by XRD and **Figure 28b** depicts the Rh XRD patterns located at 39.7°, 46.3° and 67.4°, respectively, corresponding to (111), (220), and (311) Rh face-centered cubic (fcc) reflection planes. The diffraction peak at around 25° corresponds to the carbon Vulcan XC-72 (002) plane. As described previously, the mean particle size was estimated by Rh (111) peak according to the Debye Scherrer's equation^{209, 318}. The obtained mean size for Rh nanoparticles was 3.1 nm. Comparing with the literature, the proposed synthetic method displays a good crystallite size correlation. For example, Fangfang Zhang *et. al*³¹¹ prepared Rh/C catalyst by microwave heating-glycol reduction method and the Rh average crystals were about 3.8 nm size. Additionally, Rh lattice parameter was calculated from the (111) diffraction peak positions in the XRD patterns. The Rh/C catalyst experimental lattice

parameter of Rh/C is 0.3790 nm, which is very close to the theoretical value (0.3831 nm)²³⁹.

Figure 28c shows the TEM images for Rh/C catalyst where it is possible to observe few agglomerations regions according to previous studies for this composition^{319, 320}.

Figura 28 -(a) TGA curve for Rh/C catalyst under conditions of: air atmosphere, at 10 °C min⁻¹ linear temperature variation from 25 to 900 °C; (b) XRD patterns of the carbon supported Rh/C material prepared from BAE method; (c) TEM images for Rh/C catalyst



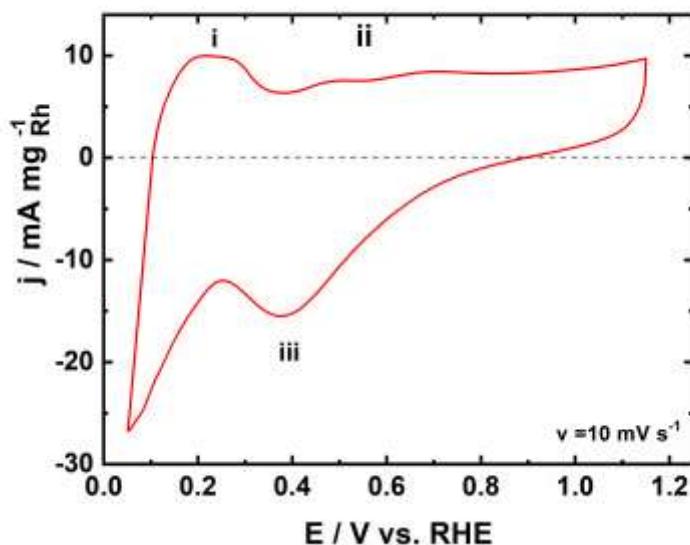
In order to investigate the surface chemistry and the electronic structures on the Rh/C catalyst, XPS analysis was carried out. **Table 9** indicates Rh, carbon (C), and oxygen (O) in the catalyst composition. Furthermore, the Rh 3d presented the peak at 307.2 eV is attributed to Rh⁰ state (Rh metallic)³²¹. The two peaks at 308.4 eV and 311.2 eV can be assigned to oxidized Rh^{III} state (Rh₂O₃)³²²⁻³²⁴. According to their peak areas, the Rh⁰/Rh^{III} ratio was found to be 47.1%, indicating the presence of remaining Rh^{III} on the catalyst surface.

Tabela 9 -Experimental data from XPS spectra fitting related to the analysis of the Rh/C material.

Binding Energy / eV	Corresponding Band	Species	Relative atomic percentage / %
307.2	Rh 3d	Rh metallic	0.8
308.4		Rh ³⁺ (Rh ₂ O ₃)	1.7
311.2		Rh ²⁺ (RhO)	1
284.4	C1s	C-C, C-H	76.2
285.6		C-OH	0.6
286.6		C-O-C	1.9
286.7		C=O	2
289		O=C-O	1
531	O1s		7.6

5.2.2 Electrochemical characterization

In order to evaluate the Rh/C electrochemical behavior, cyclic voltammetry test was carried out. **Figure 29** depicts the typical CV curve in 0.10 mol L⁻¹ NaOH at 10 mVs⁻¹. The CV profile shows three distinct potential regions; i) 0.05 – 0.35 V (vs. RHE) hydrogen desorption; ii) after 0.35 V (vs. RHE) the surface oxidation starts immediately evidencing the double layer charging region absence. RhO and Rh(OH) formation followed by Rh(OH)₃ are reported in the initial oxidation stages^{325, 326}; iii) the peak at 0.40 V (vs. RHE) in the cathodic scan corresponds to the oxide reduction process. Additionally, after this peak it is clearly observed that the process is superimposed with the hydrogen adsorption region.

Figura 29 - Typical Rh/C voltammogram (CV) recorded in 0.10 mol L⁻¹ NaOH at 10 mVs⁻¹.

CO is recurrently used for electrochemical active surface area determination of electrocatalyst's materials^{118, 323, 327}. Moreover, during alcohol oxidation, the main prejudicial intermediate is CO^{123, 138, 328}. The strong CO_{ads} adsorption on catalyst surface limits the active sites decreasing the catalytic activity of the material. Thus, CO is broadly studied as a probing molecule in order to evaluate the material ability to catalyze the alcohol oxidation reaction. In this context, the CO interaction was studied by CO stripping in 0.10 mol L⁻¹ NaOH.

Figure 30a displays the Rh/C CO oxidation curve at 10 mVs⁻¹. The Rh/C surface coverage is evidenced with the hydrogen desorption region locking (below 0.35 V vs. RHE)³²⁷. The voltammetric peak centered at 0.58 V (vs. RHE) is observed for the CO oxidation process, which is in agreement with what has been observed in previous reports^{187, 323, 329, 330}. To evaluate in detail the Rh effects on the CO adsorption modes, CO stripping experiments were coupled with *in situ* infrared reflectance spectroscopy. This analysis provides microscopic-level insights during the interaction between the catalytic sites to probe the chemisorbed molecule.

The investigation was performed by SPAIRS method, which consists in acquiring FTIR spectra at 50 mV intervals during linear scanning at 1 mV s⁻¹. **Figure 30b** depicts the representative

SPAIRS spectra recorded in the region between 2500 and 1000 cm⁻¹ during the CO stripping. The CO spectra were calculated taking as reference a spectrum at 1.15 V (vs. RHE), where CO is completely oxidized and the intensities of the negative-going bands are proportional to the CO coverage at the respective potential. The water O–H bending mode band appears at 1640 cm⁻¹³³¹.

The main bands observed at 1965 and 1856 cm⁻¹ are attributed to the linearly adsorbed CO (CO_L) and bridged bonded (CO_B) on Rh sites, respectively³³²⁻³³⁵. The CO_B adsorption was reported previously in the bridging carbonyls band on Rh⁰³³³ while the CO_L adsorption mode is associated with the reduction process of Rh³⁺ to Rh⁺, which occurs on the catalyst surface during the CO adsorption at low temperatures^{333, 336}. This is in good agreement with the XPS results (**Table 9**) that revealed these two oxidation states for Rh. No evidence for gem-dicarbonyl bond on Rh (at 2090 and 2020 cm⁻¹) was found since this conformation is related as unreactive with oxygen^{337, 338}. Therefore, according with this study, only the linear and bridge forms are active for CO oxidation reaction³³⁹.

Comparatively, via SPAIRS investigations, the CO oxidation onset potential on Rh/C was confirmed starting at 0.35 V vs. RHE (**Figure 30b**) with the symmetrical carbonate (CO₃²⁻) ions vs(COO) vibrations appearing at 1392 cm⁻¹³³¹. The potential dependence of ν(CO) frequencies of CO_L and CO_B observed during the CV measurement (at 1 mV s⁻¹ in CO saturated 0.1 mol L⁻¹ NaOH) is depicted in **Figures 30c** and **30d**, respectively. These curves evidence the behavior of CO_L and CO_B, in both cases the C–O stretching frequency exhibits a typical Stark shift with a slope less than 34 cm⁻¹ V⁻¹^{332, 333, 339}.

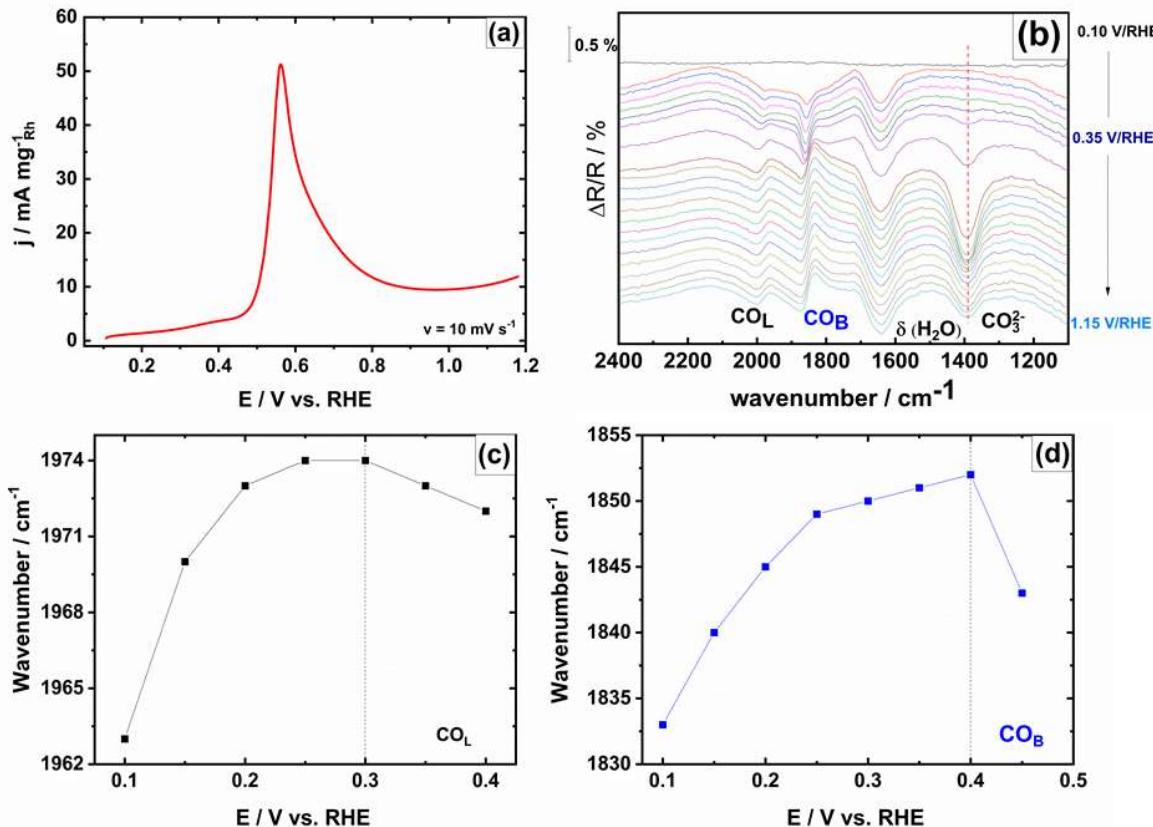
The CO_L frequency increases (**Figure 30c**) with the potential between 0.10 - 0.25 V suggesting the CO coverage on the surface³³². Consequently, after this region the frequency decreases dramatically indicating the CO_L oxidation above 0.25 - 0.30 V vs. RHE. On the other hand, the CO_B frequency increases up to 0.40 V vs. RHE. After this value, the frequency downshift

becomes evident indicating the CO_B oxidation. In consequence, it is possible to suggest that the CO oxidation mechanism on Rh starts with the CO_L at 0.030V *vs.* RHE which is in good agreement with the appearance of CO₃²⁻ ions vs(COO) vibration band (at 1392 cm⁻¹) in **Figure 30b**. Sequentially, after 0.45 V *vs.* RHE the CO_B oxidation starts, as showed in **Figure 30d**.

Some studies proposed that CO oxidation occurs in two consecutive steps to close the catalytic cycle (two CO molecules)³⁴⁰. The main proposed mechanism is via the Langmuir–Hinshelwood (L–H) reaction between chemisorbed CO molecules and dissociatively chemisorbed O atoms^{341, 342}. Moreover, it was shown that the CO oxidation kinetics on Rh is not directly dependent on the surface morphology, from bulk Rh single crystals to relatively small supported Rh particles^{343, 344}.

Finally, comparing the CO oxidation behavior on Rh with that occurring on Pt³⁴⁵, for example, it is observed that the reaction starts at lower potentials values on Rh surfaces. A suggested straightforward explanation for this is that the Metal-CO strength (force constant) on Pt is stronger than on Rh³⁴⁶. Generally, the Metal–C bonds strength changes in the opposite way of the CO force constants. Hence, the 4d orbitals are more available for π -reception to CO in Rh catalysts. This information helps to explain the main effect to back-reception ability on Rh based catalysts³⁴⁶. These changes in the electronic properties are convenient to increase the material catalytic activity towards alcohol's oxidation reaction.

Figura 30-(a) CO stripping on Rh/C electrode in room temperature and at 10 mVs⁻¹; (b) SPAIR spectra of the species from CO oxidation in 0.1 mol L⁻¹ NaOH on Rh/C. Reference spectrum taken at 0.10 V vs. RHE; (vs. RHE). CO adsorption at 0.1 V in 0.1 mol L⁻¹ NaOH; (d) v(CO) frequencies of COB vs. electrode potential (vs RHE). CO adsorption at 0.1 V in 0.1 mol L⁻¹ NaOH;



5.2.3 Ethanol Oxidation Reaction (EOR) on Rh/C

Figure 31a shows the EOR linear polarization curve in the potential range of 0.05 – 1.2 V vs. RHE. Firstly, it is possible to confirm that Rh/C is active for EOR in alkaline medium, indicating the Rh ability of generating hydroxyl (OH) species on the surface. The EOR starts at 0.17 V and two different peaks were observed during the forward scan at 0.60 V and 0.76 V vs. RHE in agreement with previous studies^{138, 311, 312, 330}. These peaks are related to the chemisorbed species oxidation from ethanol adsorption³¹¹.

In order to propose a reaction mechanism, it is crucial to identify the EOR final products and adsorbed species. Thus, the reaction pathways investigation was carried out by electrolysis coupled with HPLC and in situ FTIR analysis. The chronoamperometry tests were performed

in a 0.10 mol L⁻¹ NaOH solution containing 0.20 mol L⁻¹ of ethanol during 4 hours in two different potential regions: 0.55 V and 0.85 V vs. RHE. **Table 10** shows the ethanol conversion results after 4 hours of electrolysis. The ethanol consumption reaches 20 and 27 % at 0.55 and 0.85 V vs. RHE, respectively. The acetate ion (CH₃COO⁻) was the majority product and for both applied potential conditions, the CO₃²⁻ formation capacity was confirmed. Based in previous reports, the acetaldehyde detection is difficult in alkaline medium due to the aldolization reaction¹²⁴. Nevertheless, the mass balance on **Table 10** suggests the acetaldehyde compound presence in the electrolytic solution, even though in a minority amount.

By comparing the reaction products, it was possible to verify that at high potential values (0.85 V vs RHE) the CH₃COO⁻ formation increases as well as the CO₃²⁻ one. The main explanation might be due to the acetaldehyde electrochemical transformation into acetate or a nucleophilic attack by HO⁻ leading to acetate³⁴⁷.

Tabela 10 - Reaction products distribution issued from EOR on Rh/C at different potentials after 4 hours.

E_{app} (V) (vs. RHE)	Ethanol conversion (%)	Reaction Products		Mass balance (%)
		Acetate ion (%)	CO ₃ ²⁻ (%)	
0.55	20	67	6	73
0.85	27	78	8	86

In Situ Infrared Reflectance Spectroscopy Measurements

The FTIR analysis is essential to provide information's about the reaction mechanism process. Thus, **Figure 32b** brings the SPAIR spectra obtained during ethanol oxidation in the potential range of 0.05 – 1.20 V vs. RHE. The ethanol consumption due to the oxidation is indicate in the positive IR band at 1049 cm⁻¹ -characteristic ethanol absorption (C–O stretch)-²³⁵.

Capítulo 5

At 0.15 V vs. RHE a negative band at 1815 cm^{-1} is reported to CO assigned CO_B on Rh¹²⁴.

Moreover, according to the HPLC results, acetate ion (CH_3COO^-) formation is confirmed with the negative bands at 1348 , 1409 , and 1553 cm^{-1} ^{124, 182, 227, 347}, starting at 0.45 V vs. RHE . Nevertheless, it is easily observed that the band shape at 1553 cm^{-1} is affected with the water O–H bending mode (1645 cm^{-1}). As a consequence, in **Figure 32b** is not convenient to evaluate the CO_3^{2-} formation based on the band at 1409 cm^{-1} and 1553 cm^{-1} , since the water O–H bending distorted the natural shape on the acetate band (1553 cm^{-1})¹²⁴.

To get more insights about the oxidation process, chronoamperometry tests were carried out at 0.55 V and 0.85 V vs RHE in presence of 0.2 mol L^{-1} of ethanol in $0.10\text{ mol L}^{-1}\text{ NaOH}$. **Figure 32c** shows the resulting spectra obtained during 3 to 30 min of reaction at 0.55 V vs. RHE . Firstly, it is observed that a band at 1836 cm^{-1} indicates that CO_B still adsorbed on this catalyst at this potential condition. This emphasizes the C–C bond cleavage and the dissociative ethanol adsorption on Rh/C at low potentials.

Sheng *et.al*³⁴⁸ demonstrated that the main positive Rh role is related to the OH^* formation, which increases the CO_3^{2-} surface selectivity. Furthermore, under high potentials the OH^* coverage on Rh sites is more accentuated than one a Pt. Thus, with this coverage the β -dehydrogenation is facilitated at low potentials. At 0.55 V vs. RHE the CH_3COO^- still the main reaction product on this potential region. However, it is possible to verify more attentive that the band shape at 1409 cm^{-1} is not symmetrical compared with the reference material (**Figure 55, S2 topic 8.3**) and the intensity is significantly larger than the band at 1553 cm^{-1} ²²⁷. This change in the band's shape is associated with CO_3^{2-} formation species when ethanol is oxidized¹²⁴. The CO_3^{2-} reference spectrum shows a band at 1390 cm^{-1} , in the same region then acetate ions what hides the carbonate band.

Figure 32d shows the FTIR spectra for ethanol oxidation on Rh/C at 0.85 V vs. RHE during 30 min, and the same compounds than at 0.55 V vs. RHE are detected. It is important to stress

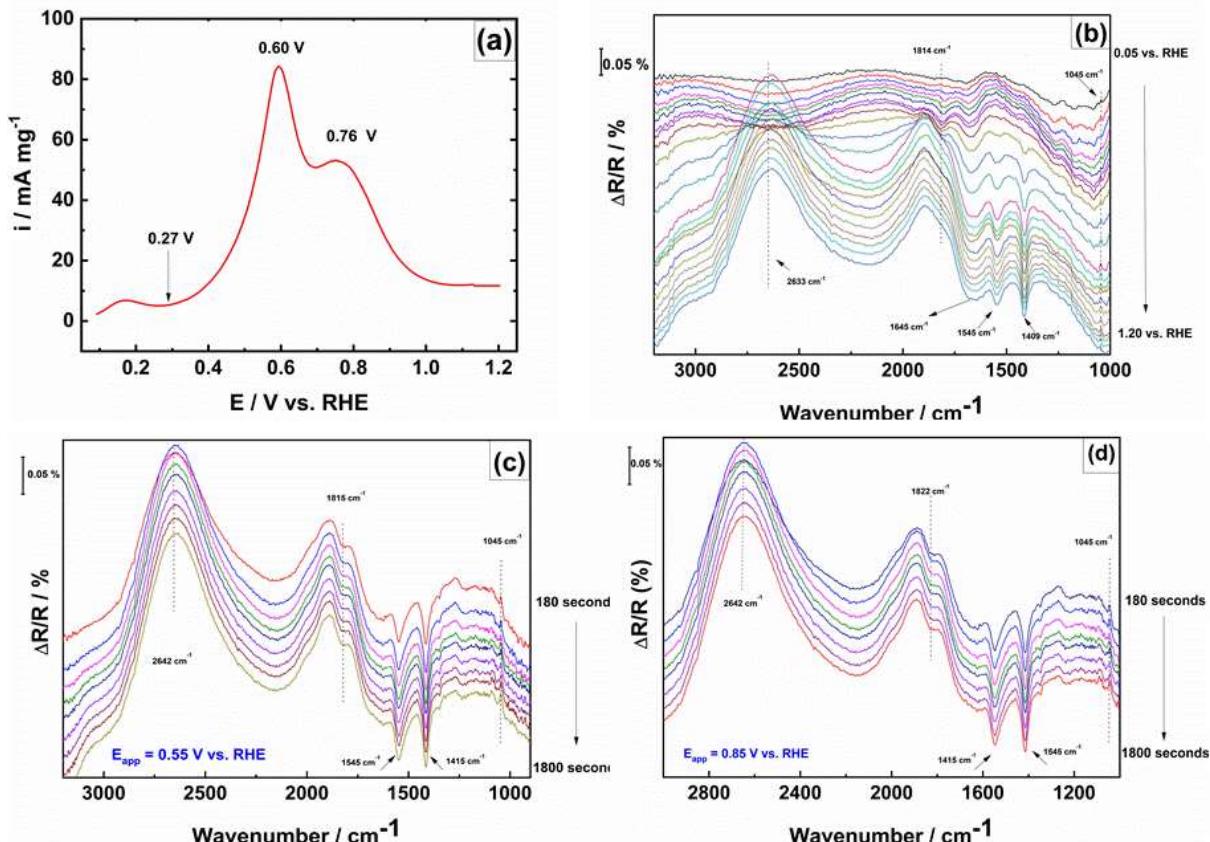
Capítulo 5

that the CO_B still adsorbed on the Rh in this region potential. Notably, this emphasizes the catalyst C-C bond cleavage ability during all the potential studied.

The ethanol oxidation mechanism is complex, involving many intermediates. However, combining the HPLC results with the FTIR in situ investigations the two mains reported EOR pathways must be considered to EOR Rh/C^{267, 268, 312, 320, 349}.

(i) The acetate pathway: involving 4 electrons keeping the molecule skeleton -C-C bond-. In this pathway the main reaction products are acetate and acetaldehyde^{225, 350}; (ii) The second route involves the C-C bond cleavage, herein with the FTIR results the CO_B presence during the EOR evaluation was the evidence to the Rh capacity to facilitates the C₁ products selectivity^{124, 320, 350}. Additionally, another influence in the reaction pathway is the water adsorption on the Rh site, which is stronger than one a Pt. This can affects the dehydrogenation reaction decreasing the pathway (i) efficiency to the complete ethanol oxidation³⁴⁸.

Figura 31 - (a) EOR polarization curve oxidation on Rh/C catalyst at 10 mV s^{-1} in 0.1 mol L^{-1} NaOH electrolytic solution containing 0.2 mol L^{-1} of Ethanol; (b) SPAIR spectra recorded in 0.1 mol L^{-1} NaOH electrolyte containing 0.2 mol L^{-1} of ethanol at 1 mV s^{-1} and potentials ranging from 0.10 to 1.20 V vs. RHE ; (c) FTIR spectra recorded during chronoamperometry in 0.1 mol L^{-1} NaOH + 0.2 mol L^{-1} ethanol at 0.55 V vs. RHE ; (d) FTIR spectra recorded during chronoamperometry in 0.1 mol L^{-1} NaOH + 0.2 mol L^{-1} ethanol at 0.85 V vs. RHE .



5.2.4 Glycerol electro-oxidation reaction (GEOR) on Rh/C

Figure 32a depicts the glycerol oxidation polarization curve of glycerol oxidation on Rh/C material. The GEOR was investigated in 0.1 mol L^{-1} NaOH containing 0.2 mol L^{-1} of glycerol between $0.05 - 1.2 \text{ V vs. RHE}$ potential range. Firstly, it is important to stress that Rh/C was active to glycerol oxidation presenting a low onset potential. The GEOR starts at 0.26 V vs. RHE main oxidation peak at 0.60 V vs. RHE was observed during the forward scan, according to previous reports ¹⁸⁵. Therefore, to gain further insights into how GEOR occurs on alkaline medium the reaction products were evaluated by HPLC and FTIR analysis.

Capítulo 5

The qualitative distribution product results -by UV-Vis detector- after 4 hours of electrolysis at 0.55 V vs. RHE is shown in **Figure 32b**. This potential value was chosen taking into consideration the prospective the Rh effect on fuel cell devices application. The main identified product was glycerate ion, however, the tartronate and formate ions are detected at low concentrations. Compared to the reports presented for heterogeneous systems³¹³, it was possible to confirm the same product's composition. The formate ions presence highlights an important issue: the Rh ability to cleavage the C-C bond from glycerol at low potentials.

The usual GEOR reaction mechanism follows two pathways involving glyceraldehyde and/or DHA (dihydroxyacetone) route^{229, 261, 263}. However, both species are unstable in high pH conditions due to the aldolization reaction, which difficult HPLC detection²⁶¹. An evidence of the glyceraldehyde pathway is the large glycerate ion amount as confirmed in **Figure 32b**. Consequently, the HPLC results suggested that on Rh/C GEOR the main route to glycerol oxidation follows the glyceraldehyde pathway. Nevertheless, FTIR experiments were also performed to identify all the intermediates species.

In Situ Infrared Reflectance Spectroscopy Measurements

Figure 32c shows the SPAIRS spectra during the 0.20 mol L⁻¹ glycerol oxidation in 0.10 mol L⁻¹ NaOH. The band around 1845 cm⁻¹ at 0.15 V vs. RHE indicates the CO_B adsorbed formation, which confirms a glycerol C-C bond cleavage at low potential according to the HPLC results¹⁵⁹. Moreover, CO_B adsorption on bridged mode indicates the glycerol dissociative adsorption at low potentials¹⁸⁴. The band at 2345 cm⁻¹ corresponds to the CO₂ formation, which is related with the pH change in the thin layer, promoting a decrease in the OH⁻ concentration and, consequently, the glycerol forced to reacts with water³⁵¹. This band (2345 cm⁻¹) appears at 0.15 V vs. RHE. Lately, at 0.55 V vs. RHE the band at 1583 cm⁻¹ starts the formation, indicating the different carboxylate ions on this potential region, notably the glycerate ion^{150, 159, 184, 351}. Additionally, is important to stress that the band around 1583 cm⁻¹ is also tartronate and/or

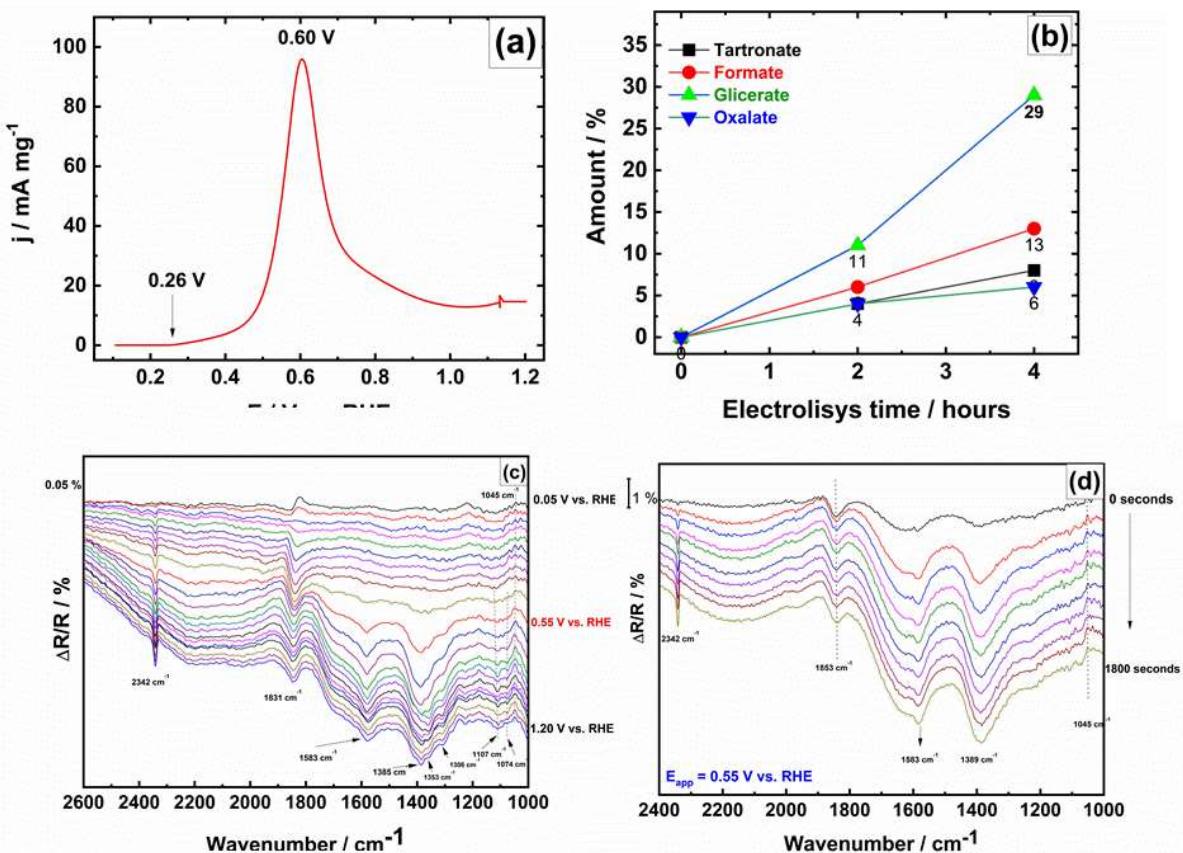
Capítulo 5

mesoxalate characteristic region vibration³⁵². Indeed, the band at 1386 cm⁻¹ is related to the water and CO₃²⁻ formation at the beginning of the glycerol oxidation.

The CO₃²⁻ reference spectrum is presented in the supplementary material (**Figure 2S**). Furthermore, carbonate formation at lower potentials was previously assigned to the glycolate and oxalate production on this potential region¹⁶⁶. Still at 0.55 V vs. RHE, the band at 1308 cm⁻¹ corresponds to the oxalate formation⁵⁸, in sequence, at 0.65 V vs RHE, the glycerate (1111 cm⁻¹) and glycolate (1074 cm⁻¹) formation starts to increase^{159, 184, 351}.

Finally, at higher potentials (0.80 – 1.20 V vs. RHE), the band located in the region around 1300 cm⁻¹ changes the shape with the formate formation at 1352 cm⁻¹. **Figure 33d** depicts the FTIR spectra for glycerol oxidation in potential fixed at 0.55V condition during 30 min. In this potential condition, was detected characteristics bands to CO_B adsorbed on Rh site (1846 cm⁻¹), oxalate at 1308 cm⁻¹, glycerate ion (1583cm⁻¹)^{150, 159, 184, 351}. The presence of CO_B emphasizes the ability of Rh to improve the C-C bond cleavage at low potentials³¹³. These results are in agreement with the HPLC analysis where the Rh addition promotes an increase in the glycerate ion production.

Figura 32 - (a) Polarization curve oxidation of GEOR on Rh/C catalyst at 10 mV s^{-1} in 0.1 mol L^{-1} NaOH electrolytic solution containing 0.2 mol L^{-1} of glycerol; (b) SPAIR spectra recorded in 0.1 mol L^{-1} NaOH electrolyte containing 0.2 mol L^{-1} of glycerol; at 1 mVs^{-1} and potentials ranging from 0.10 to 1.20 V vs RHE; (c) FTIR spectra recorded during chronoamperometry in 0.1 mol L^{-1} NaOH + 0.2 mol L^{-1} glycerol at 0.55 V vs. RHE;



5.3 CONCLUSIONS

Rh/C catalysts were successfully prepared following the BAE method and applied for ethanol and glycerol electro-oxidation. The nanoparticles showed 2.9 nm crystalize size, and XPS results indicate the Rh^0 and Rh^{III} on the catalyst surface composition. The Rh effect in EOR concern in the dissociative ethanol adsorption favoring the C-C bond cleavage at low potential. The major intermediate species detected were acetic acid and CO_3^{2-} in both potential conditions applied (0.55 and 0.85 V vs. RHE). Therefore, on Rh/C EOR follows both pathways in the alkaline medium. The GEOR results evidenced that Rh was active in this reaction in alkaline medium. The reactions products investigations by HPLC and FTIR in situ concluded that the

Capítulo 5

main Rh contribution was the glycerate ion formation. The results indicate that on Rh/C catalysts the reaction follows the glyceraldehyde pathway. Overall, these insights will contribute to developing fuel cell materials for energy and value-added chemicals cogeneration systems.

6. Rh/SnO₂-C COMPOSITE AS PROMISING ANODE IN DIRECT GLYCEROL FUEL CELLS FOR CHEMICALS AND ENERGY COGENERATION

6.1 INTRODUCTION

Direct Alcohol Fuel Cells (DAFCs) have been extensively studied as power sources for mobile, stationary and portable applications^{1,2}. Efficient electrochemical energy conversion in DAFCs is a sustainable and environmentally friendly alternative to decrease fossil fuel dependence in the society³. Recently, C₂ and C₃-alcohols have been used as fuel in DAFCs resulting in substantial study interests, especially due to less toxicity, low cost, and easy transportation^{4,5}. In particular, glycerol use and valorization as fuel appear to be a very attractive process due to their large availability⁶⁻⁸. That is because the recent biodiesel production growth led to an increased glycerol accumulation as a by-product of this process, and it is estimated that each 10 kg of biodiesel produces 1 kg of glycerol^{9,10}.

Brazil is the second world biodiesel producer with several fabrication processes using different materials, such as animal fat, sunflowers oil, waste oil from frying, and others^{6,11}. Consequently, the glycerol valorization interest explores several catalytic routes such as electrochemical, alcohol reforming, additives development, and biotechnological¹²⁻¹⁶. The electrochemical one appears as an attractive process and several studies indicate that this route can generate high purity value-added chemicals, moreover, more power source applications^{7,8,12,17-19}. For example, Nahay *et al.*²⁰ studied the Direct Glycerol Fuel Cell (DGFC) performance using a palladium-gold (PdAu/C) electrocatalyst in the anode compartment, reaching 7.0 mW cm⁻² power density. Recently, Chin Liu *et al.*²¹ studied the Electrochemical Glycerol Oxidation Reaction (GEOR) and the results demonstrated the high selectivity to Dihydroxyacetone (DHA) formation using copper oxide (CuO) as an electrocatalyst, which is extremely valuable in the fine chemical and pharmaceutical industries²².

Concerning power source applications, DFGC's main development challenge remains in the anode kinetics process, consequently, is crucial to improve the catalyst design, activity, as well as its durability^{23,24}. Platinum (Pt) and Pd based catalysts are widely studied as anode catalysts

in DFGC's^{18, 22, 25-31}. However, different approaches for non-Pt and -Pd metal catalysts development and prospects have been discussed. Houache *et al.*³² prepared Nickel (Ni) based catalysts for GEOR in alkaline medium and concluded that glyceraldehyde was the main reaction product. Zhiyong Zhang *et al.*³³ studied the Au/C anode catalyst performance in DGFC and found the 57.9 and 30.7 mW cm⁻² peak power densities at 80 °C. They concluded that Au/C promotes tartronate, mesoxalate, and oxalate formation, consequently, increasing the Faradaic efficiency in fuel cells.

Rhodium (Rh) is considered a promising anode material in Ethanol Oxidation Reaction (EOR) studies, since it is known for promoting C-C bond cleavage at low potentials³⁴⁻³⁷. At the same time, there are not enough reports focusing on GEOR. For example, Xuan Lam *et al.*³⁸ prepared Rh supported on carbon black catalyst and evaluated its performance in an alkaline medium. They concluded that the onset and peak potential were more negative than the ones on Pt/C and Pd/C catalysts, however, the GEOR current density did not reach higher values. Therefore, it is necessary to improve the catalytic activity to overcome this issue.

Some authors proposed the support material modification using different compositions such as graphene, carbon nanotubes, and oxide-carbon composites^{28, 30, 39}. In particular, the oxide-carbon composites as support material for electrocatalysts have gained attention mainly due to enhancements in the catalytic properties in noble metals catalysts such as high oxidation resistance, metal-support interaction that modifies the electronic effect, and stability properties of the catalytic center⁴⁰⁻⁴³.

Matsubu *et al.*⁴⁴ investigated the oxide composite supports -TiO₂ and Nb₂O₅- effects on Rh catalysts applied to the CO₂ reduction process. The main effect was evaluated using *in situ* spectroscopy and microscopy, showing that the catalysts have increased the CO₂-reduction selectivity. Another important oxide-carbon composite reported is tin oxide (SnO₂) incorporated with carbon (C). Studies demonstrated that this combination is effective to

upgrade the electrochemical properties in SnO₂ electrodes⁴⁵. The main benefit of carbon oxide composite addition is related to the electronic conductivity increase, which facilitates the electronic and ionic transports, consequently, improving the catalytic performance^{41, 46-48}.

Soares *et al*³⁴ investigated the SnO₂-C composite effect in the EOR on Pt-Rh catalysts. The authors demonstrated that the SnO₂ increases the ethanol electro conversion in acid medium due to the ligand effect and the bifunctional mechanism combination. However, more contributions are still necessary to understand the beneficial effects of using oxide-carbon composites on Rh monometal catalysts, especially in GEOR studies.

The catalytic properties enhancement is also associated with the chosen synthesis method⁴⁹⁻⁵¹. That is because, size, dispersity, porosity, and nanoparticles surface area are parameters directly related to the proposed synthesis route^{7, 52-54}. In terms of applicability, designing high-performance electrocatalysts is considered as a great goal in DGFCs technology^{52, 55}. In this context, the polyol method presents several advantages in nanoparticles fabrication, such as well crystallized, controlled particle growth, short preparation time, low cost, and simple process steps^{56, 57}.

This synthesis protocol consists in using polyalcohol as a reducing agent and solvent, especially the ethylene glycol (EG), which presents a high boiling point (197 °C), leading to the inorganic salts solubility increase^{52, 58}. Furthermore, this route allows the easy experimental conditions optimization facilitating metallic precursor reduction^{59, 60}. Concerning Rh nanoparticles fabrication processes, the polyol method appears to be an interesting approach⁶¹. Zhang *et al.*⁶² prepared Rh nanocubes using a simple optimized polyol method and they applied them to the pyrrole hydrogenation and CO oxidation. Kim *et. al*⁶³ investigated the Rh nanoparticles preparation by polyol method and applied the material to CO hydrogenation and C2-higher alcohols production.

Based on all the previous studies, the main goal of this study is to evaluate the role of Rh/C and Rh/SnO₂-C composite material performances in GEOR in alkaline medium. The Rh nanoparticle was deposited on the conductive support by polyol method. The performance in DGFC was evaluated using a home-made acrylic cell. The main products and intermediates generated during GEOR are identified by *in situ* Fourier transform infrared spectroscopy (FTIRS), High-performance liquid chromatography (HPLC) coupled with Refractive index detector (RID), and Ultraviolet-visible (UV-VIS) detector.

6.2 RESULTS AND DISCUSSION

6.2.1 Physicochemical characterization

The physicochemical characterization was carried out to determine the crystallographic structure and element composition. **Figure 33a** depicts the SnO₂-C, Rh/C, and Rh/SnO₂-C XRD patterns collected between 20 and 90 °. The first peak assigned in all samples at $2\theta = 25^\circ$ is the carbon Vulcan (002) reflection plane. The material's crystallinity was confirmed by the well-defined and sharp peaks. Firstly, evaluating the SnO₂-C composite it was found that the observed diffraction patterns at $2\theta = 33.9$, 38.0, 51.8, 64.8, and 78.72° corresponded to the (101), (200), (211), (112), and (321) planes, respectively, according to standard JCPDS values (JCPDS No. 01-088-0287) for SnO₂ structure ⁶⁹.

No peaks to SnO or metallic Sn are detected indicating the materials phase purity, which highlights the SnO₂-C composite preparation method efficiency. Rh/C diffraction peaks at 41.03 and 70.09 ° correspond to Rh face-centered cubic (*fcc*) structure with the main facets (111) and (220), respectively. Finally, the Rh/SnO₂-C electrocatalyst depicts the diffraction pattern at 39.53 ° related to Rh (111) facet. This result indicates a negative shift in the 2θ value suggesting the alloy formation between Sn and Rh during the synthesis process.

As described previously^{58, 70}, the mean particle size was estimated by Rh (111) peak according to Debye Scherrer's equation and summarized in **Table 11**. The average crystallite sizes were about 1.8 and 2.7 nm, for Rh/SnO₂-C and Rh/C respectively, which indicated that the use of SnO₂-C composite could effectively prevent Rh crystallites from further growing up. The small crystallite sizes indicate a nanometric scale in the prepared materials. As an example, Nishida *et al.*⁷¹ prepared Rh/C by microwave-assisted alcohol reduction method and the Rh crystals were about 9.5 nm size. Therefore, the proposed synthetic polyol approach displays an interesting crystallite size correlation.

The lattice parameter (a_{hkl}) shown in **Table 11** was calculated from the Rh (111) diffraction peak positions in XRD patterns⁷². The Rh/C sample experimental lattice parameter was 0.38072 nm, which is similar to the theoretical value (0.3831 nm)⁷³. On the other hand, Rh/SnO₂-C formation showed an expansion effect in the lattice parameter value (0.3945 nm) in agreement with previously reported studies for Rh-Sn alloys nanoparticles system⁷⁴. This expansion effect could be attributed to the incorporation of Sn⁴⁺ atoms into Rh³⁺ lattices formed⁷⁵. Therefore, the alloying degree for Rh/SnO₂-C sample was calculated using Vegard's law⁷⁶ reaching a maximum value of 58%. Some authors demonstrated that the high alloy degree in the catalyst implies the catalytic activity and stability increase^{50, 77, 78}.

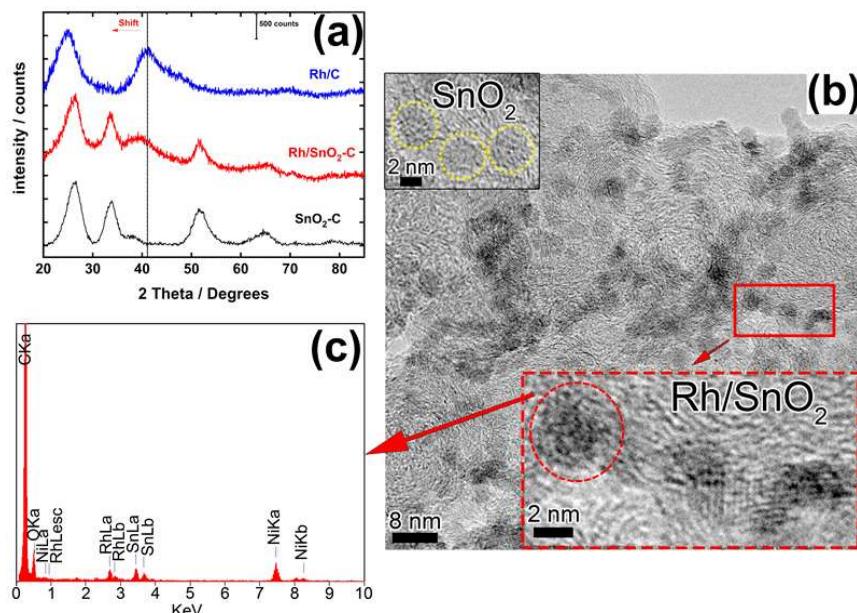
Figure 33b shows SnO₂-C and Rh/SnO₂-C TEM images where it is possible to observe the alloy formation. Firstly, the SnO₂ nanoparticles prepared were well dispersed on the carbon support as demonstrated for SnO₂-C (**Figure 33b**). Then, it was observed in Rh/SnO₂-C composition that Rh nanoparticles were evenly dispersed on SnO₂-C composite support with few agglomerations. Moreover, the Rh nanoparticles were small and did not present a defined and even morphology, although they were mostly spherical. Additionally, it was noted a different color intensity in the regions where Rh was deposited compared to regions with only SnO₂ nanoparticles. Therefore, the main goal in this synthesis approach can also be related to

the Rh position during the deposition. It is important to know if the Rh deposition occurred over the SnO_2 or C particles in the composite support, leading to an explanation of what is the support role in the catalytic activity enhancement. Exemplifying, Hanys *et al*⁷⁹ demonstrated that during the Rh/ SnO_2 preparation SnO_2 can be reduced to Sn with Rh deposition. EDX analyses were performed, and **Figure 33c** shows the spectra recorded on isolated particles where it can be seen the presence of two metals in the nanoparticles, therefore, highlighting the Rh-Sn alloy formation.

Tabela 11 - Physicochemical parameters determined by XRD measurements for Rh/C, Rh/ SnO_2 -C, catalysts.

Electrocatalyst	2θ theta (degrees)	Crystallite size (nm)	Lattice parameter (nm)	Alloying degree (%)
Rh/C	41.03	2.7	0.3807	--
Rh/ SnO_2 -C	39.53	1.8	0.3945	58

Figura 33 - (a) XRD diffraction patterns of the Rh/C, SnO_2 -C, and Rh/ SnO_2 -C catalysts; (b) TEM images of SnO_2 -C and Rh/ SnO_2 -C catalyst; (c) EDX spectra recorded on the isolated Rh/ SnO_2 -C nanoparticle.



6.2.2 Electrochemical characterization

Rh/C and Rh/SnO₂-C electrochemical performance was evaluated in N₂-saturated and 0.1 mol L⁻¹ NaOH at 10 mV s⁻¹. **Figure 34a** shows the CVs normalized respecting the Rh loading deposited onto the glassy carbon support. Both CV curves exhibited a typical Rh supported profile in alkaline medium⁸⁰. However, it is easily observed the carbon-support influence on the CV area, which increased compared to Rh/C, indicating that Rh/SnO₂-C presented a larger electrochemically active surface area corroborant with previous Soares *et al*³⁴ study. Also, evaluating the positive scan, the hydrogen adsorption/desorption region increased with the composite support addition.

The double layer region became absent on Rh/SnO₂-C (0.33-0.36 V vs. RHE), and the hydroxide/oxide oxidation region became larger. Furthermore, during the negative scan the Rh oxide reduction process was shifted to positive potential values (0.40 V vs. RHE) on Rh/SnO₂-C, indicating that the oxide composite support weakens the OH⁻ adsorption⁸¹. Consequently, it increased the active sites reducing the electricity amount necessary to reduce the Rh oxide species.

Carbon monoxide (CO) is widely reported as one of the main poisoning intermediates that damages the electrode active sites during the alcohol oxidation reaction in fuel cell systems, especially anodes⁸²⁻⁸⁶. Thereby, evaluating CO tolerance ability on the catalyst surface is crucial to develop these materials. **Figure 34b** shows the linear curves in 0.10 mol L⁻¹ NaOH and at 10 mVs⁻¹ during the CO stripping. Firstly, the density current increased in Rh/SnO₂-C composition and the curve shape changed compared with Rh/C suggesting a high CO oxidation efficiency. Moreover, it was observed that the CO oxidation peak on Rh/SnO₂-C exhibited a negative energy shift (~ 60 mV), indicating that the SnO₂ may facilitate the catalytic activity by removing the adsorbed CO from the Rh surface. Two different effects may corroborate to explain this sudden improvement on CO-poisoning in Rh-SnO₂/C; (*i*) the bifunctional

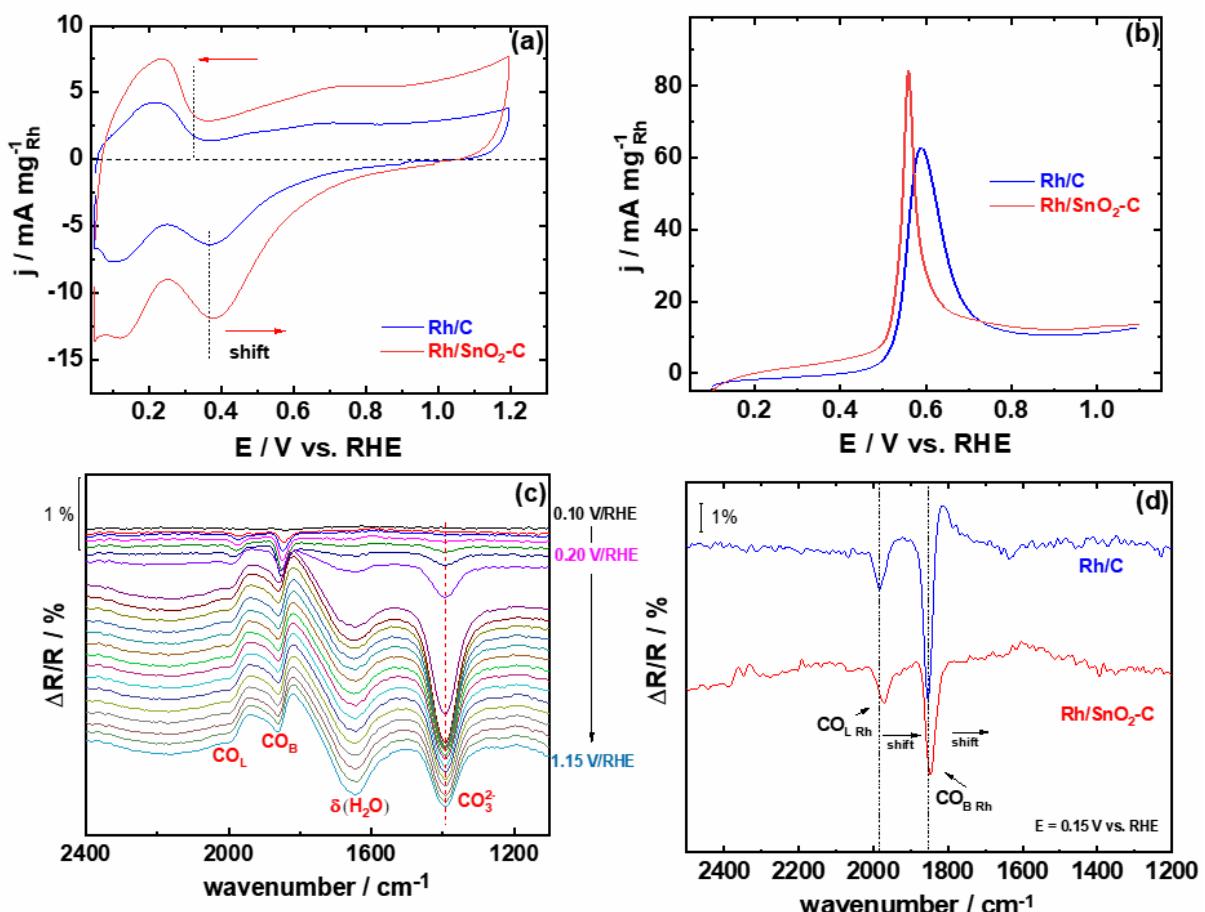
mechanism^{74, 87-89} and (ii) the ligand effect due to electronic properties changes in the catalytic center⁹⁰⁻⁹⁴. Therefore, to verify more carefully the main effect on Rh/SnO₂-C sites during CO oxidation reaction, CO stripping experiments were conducted coupled with *in situ* FTIRS.

Figure 34c depicts a series of spectra acquired during the CO stripping at 1 mV s⁻¹ on Rh/SnO₂-C, with a reference spectrum obtained at 0.10 V vs. RHE. Initially, the main bands at 1987 and 1856 cm⁻¹ were assigned, respectively, to linearly adsorbed (CO_L) and bridged bonded (CO_B) CO on Rh^{95, 96}. According to previous studies⁹⁷, no CO adsorption band on SnO₂ was reported since CO is not adsorbed on its surface. Then, the bands at 1392 and 1610 cm⁻¹ were assigned to the symmetrical (vs(COO)) carbonate (CO₃²⁻) ions vibrations and the water O–H bending mode band, respectively⁹⁸.

The alloy formation effect, according to XRD results, was highlighted in the onset potential for carbonate formation, which starts at 0.20 V vs. RHE on Rh/SnO₂-C while on Rh/C is at 0.40 V vs. RHE. These results emphasize the Rh/SnO₂-C ability of CO₂ formation at lower potentials. Now, concerning the effect between the catalytic sites and probe chemisorbed molecules, previous studies demonstrated that CO adsorbed band's intensity as a function of applied potential brings to light relevant information on how the vibration frequency strongly depends on the electronic properties of the adsorption site^{95, 99}. However, in some studies, it was not easy to establish these direct relations between potential applied and CO adsorbed bands' intensity due to the Stark effect¹⁰⁰, which can influence the band intensity during the reaction shifting the potential of CO adsorbed bands to lower or higher wavenumbers. This effect was previously reported on Rh catalysts wherein the C–O stretching frequency exhibits a typical Stark shift with a slope reaching 34 cm⁻¹ V⁻¹^{95, 96}. Therefore, to minimize the Stark effect **Figure 34d** depicts the CO adsorption bands frequency spectra on the Rh/C and Rh/SnO₂-C at 0.15 V vs. RHE; this potential was chosen to avoid CO oxidation, which starts at 0.20 V vs. RHE. It was observed that on Rh/SnO₂-C catalyst a decrease in the vibration frequency in both CO_L and

CO_B moods on Rh adsorption was depicted, although, in the CO_L the shift effect was more pronounced. These shifts can be interpreted in terms of electron-donating properties of the oxide composite support, where the SnO_2 increases near to Rh and reduces the Rh– CO_{AdS} bond strength by donor effect (where SnO_2 acts as an electron density donor to Rh)¹⁰¹⁻¹⁰³.

Figura 34 -(a) Rh/C and Rh/ SnO_2 -C electrodes voltammograms (CVs) recorded in NaOH 0.10 mol L⁻¹ at room temperature and at 10 mV s⁻¹; (b) CO stripping on Rh/C and Rh/ SnO_2 -C electrodes recorded in a 0.1 mol L⁻¹ NaOH solution at 10 mV s⁻¹; (c) SPAIR spectra of the species from CO oxidation in 0.1 mol L⁻¹ NaOH on Rh/ SnO_2 -C. Reference spectrum taken at 0.10 V vs. RHE; (d) FTIR spectra obtained during the CO stripping at 0.15 V vs. RHE on Rh/C and Rh/ SnO_2 -C.



6.2.3 Glycerol Oxidation Reaction on Rh/C and Rh/ SnO_2 -C catalysts

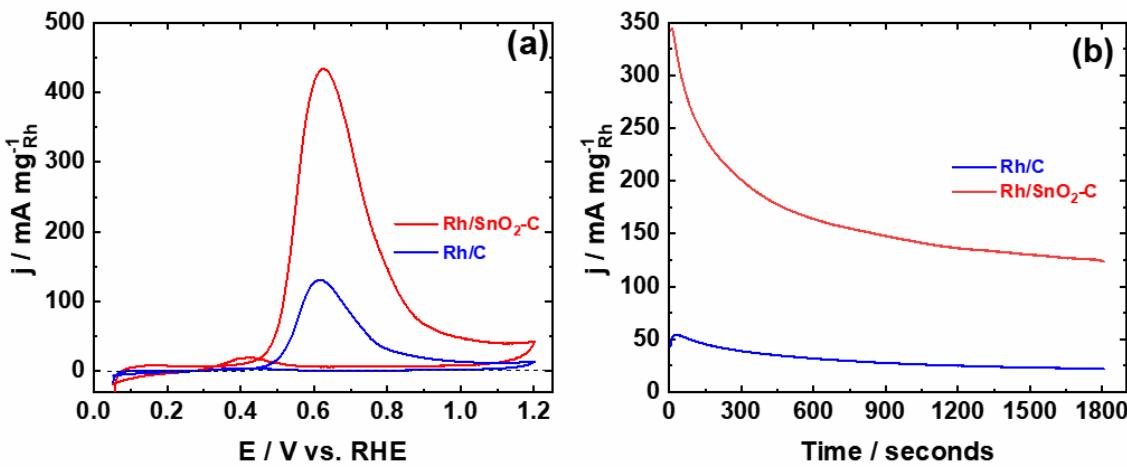
Figure 35a depicts the CVs profiles for 0.2 mol L⁻¹ glycerol oxidation in alkaline medium at 10 mV s⁻¹ on Rh/C and Rh/ SnO_2 -C. The CVs were normalized using the Rh amount deposited

onto the conductive support. Initially, it was observed that Rh/SnO₂-C showed a higher current density towards glycerol oxidation compared to Rh/C composition. The current density increased almost 5-fold on the metal oxide composite catalyst in the oxidation peak (at 0.63 V vs. RHE). Moreover, the onset potential was also affected, and on Rh/SnO₂-C the GEOR started almost 100 mV earlier, evidencing that the Rh interaction with the composite support improves the structural effect (*i.e* donor effect) on the anode material, which results in a glycerol oxidation kinetics enhancement²³.

The stability is also an important parameter for evaluation when developing anode catalysts toward DGFC's. Then, the electrochemical Rh/SnO₂-C durability was investigated using chronoamperometry. Although this measurement is not similar to the polarization curve of an electrode material operating in a single fuel cell, these results allowed us an insight in terms of reaction kinetics at a given potential. Therefore, **Figure 35b** shows the Rh/C and Rh/SnO₂-C chronoamperometric curves at 0.55 V vs. RHE. The Rh/SnO₂-C catalyst exhibited much higher current density values than Rh/C over the entire time range.

These results stressed the metal oxide composite catalyst ability to decrease the poisoning effect due to intermediates compounds of the incomplete GEOR and increased stability of this electrode. This tendency was also discussed in other studies using SnO₂-C carbon oxide composite as support in EOR and Methanol Oxidation Reaction (MOR)^{34, 47} due to the Sn capacity to bond with OH molecules and the electronic effect (as demonstrated in **Figure 34d**) between the metal and the oxide composite^{74, 88, 90}.

Figura 35 - Rh/C and Rh/SnO₂-C CVs recorded in NaOH 0.10 mol L⁻¹ in presence of 0.2 mol L⁻¹ glycerol at 10 mVs⁻¹; (b) Chronoamperometry curves for GEOR at 0.55 V vs RHE during 1800s.



Concerning DGFC's device applications, the main interest is developing anode materials that provide higher density currents at low potentials¹⁰⁴. Consequently, during the electrolysis measurements it is crucial to evaluate the chosen potential value that comprises both aspects.

Thereupon, chromatographic analyses were performed at 0.55 V vs. RHE on Rh/SnO₂-C .

Recently, Lima *et al*¹⁰⁵ investigated the GEOR on Ag/C and PtAg/C catalysts by HPLC at 0.8 V vs. RHE in alkaline medium, which highlight that the beneficial in the onset potential shift (-250 mV) in the GEOR on Rh/SnO₂-C. Then, **Figure 36a** shows the quantitative glycerol conversion results at 0.55 V vs. RHE for Rh-SnO₂/C, which reached 30 % of glycerol consumption after 4 hours electrolysis time. This result can be considered attractive toward electrochemical glycerol conversion, mainly due to its performance ability at low potential values. As an example, Holade *et al*¹⁰⁶ demonstrated that in PdAg/C glycerol conversion reached 24 % after 4 hours at 0.8 V vs RHE.

The reaction products distribution (**Figure 36a**) has shown glycerate (28.2 %) as the major identified reaction product followed by tartronate (8.1 %), oxalate (9.2 %), glycolate (8.3 %), and formate (11.2 %). Furthermore, the Rh/SnO₂-C ability to break the C-C bonds at low potentials was confirmed with oxalate, glycolate, and formate production during the

electrolysis. However, it is important to stress that mass balance was calculated, reaching 65.0 %, suggesting that some compounds were not detected by HPLC probably due to the RID low sensitivity (CO_3^{2-})¹⁰⁵, and/or aldolization reaction in alkaline medium (Glyceraldehyde and DHA)¹⁰⁶.

In order to get further insights on the GEOR mechanism on Rh/SnO₂-C at low potentials, FTIRS experiments were coupled with chronoamperometry measurements. **Figure 36b** shows the accumulated FTIR spectra obtained at 0.55 V vs. RHE during 1800 s. According to HPLC results, the same functional groups (carboxyl, hydroxyl...) were identified by comparing them with standards recorded in the same electrolytic medium (**Figure 56, 3S topic 8.3**). Therefore, as suggested by HPLC measurements, the C-C cleavage was confirmed at 1838 cm⁻¹ corresponding to the CO_B adsorbed formation band¹⁰⁷.

The main bands were assigned as follows: 1581 cm⁻¹ (tartronate), 1389 cm⁻¹ (CO_3^{2-}), 1108 cm⁻¹ (glycerate), 1074 cm⁻¹ (glycolate), and 1220 cm⁻¹ (glyceraldehyde)¹⁰⁶⁻¹⁰⁹. The FTIRS aldehyde determination is important because, as mentioned above, the HPLC determination is complicated due to the nucleophilic attack on the carbonyl function resulting in glycerate. Similarly, the RID low sensibility can make the CO_3^{2-} quantification difficult, however, it was demonstrated by Lima's group¹⁰⁵ that it is possible to confirms the high CO_3^{2-} concentration due to difference in the relative intensity band between carbonyl containing compounds (at 1581 cm⁻¹) and CO_3^{2-} (at 1389 cm⁻¹).

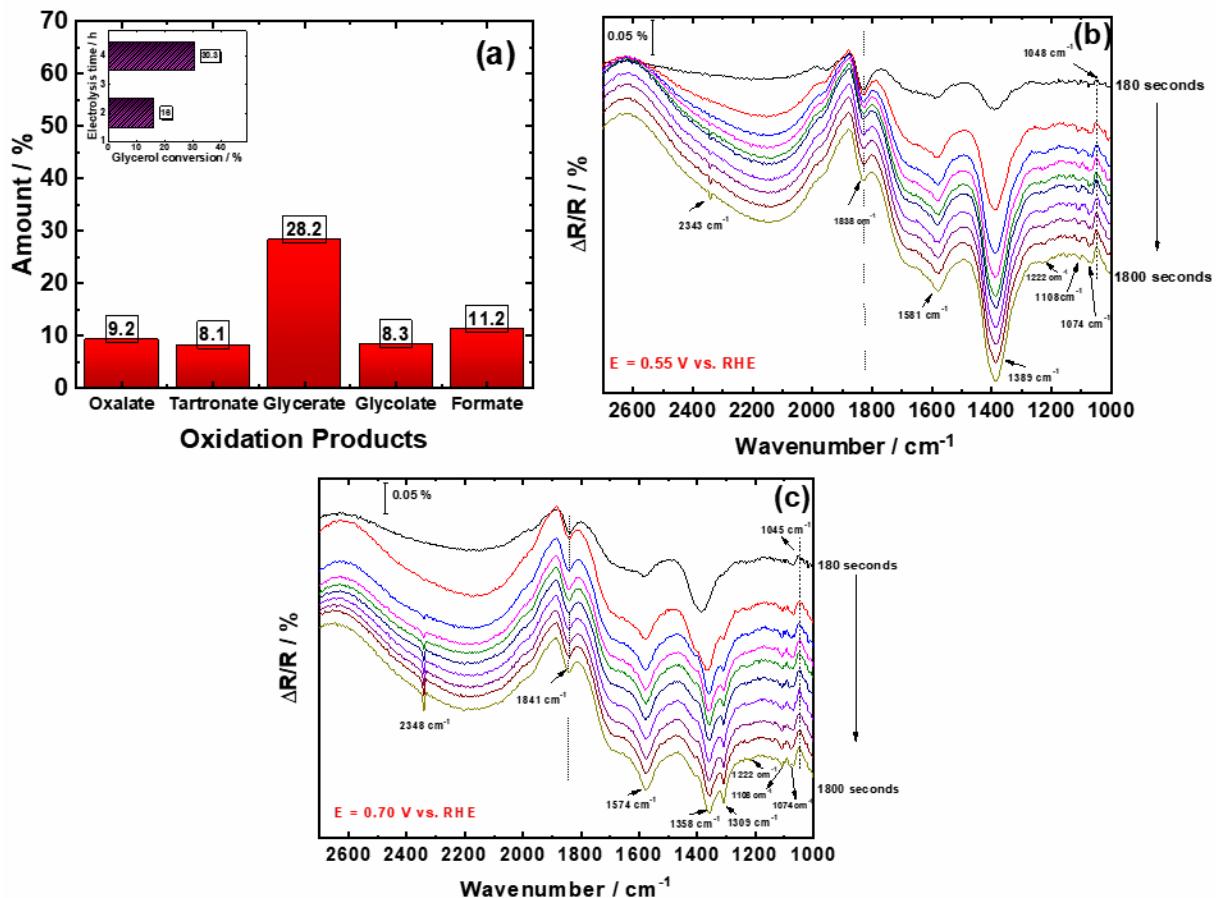
Therefore, it was easily observed the CO_3^{2-} band (at 1581 cm⁻¹) superior intensity indicating that the carbonate formation is higher than glycerate at 0.55V vs. RHE. Thus, this might suggest that Rh/SnO₂-C facilitates the C1 formation at 0.55 V vs. RHE by C-C-C cleavage as previously noticed by Garcia et al¹¹⁰ for PtAg catalyst supported on manganese oxide-carbon composite. Some approaches can be proposed to explain the beneficial effect in the activity and selectivity of Rh/SnO₂-C. (i) The electronic effect with the Rh-Sn alloy formation⁷⁹ (**Figure 33b**), which

weakens the intermediates adsorption strength formed during the oxidation reaction; (ii) The SnO₂-C as a source of oxygenated groups (OH_{ads}) by bifunctional mechanism and following a Langmuir–Hinshelwood mechanism^{74, 87-89}.

At last, the band at 2343 cm⁻¹ corresponded to CO₂ production and was previously reported by some authors^{106, 108} as the pH value changes in the thin layer leading to a decrease in OH⁻ concentration even in alkaline medium allowing the CO₂ to diffuse into the bulk solution to be converted into carbonate.

Figure 36c depicts the accumulated FTIR spectra obtained at 0.70 V vs. RHE, where the main changeset was noticed in the bands centered around 1400 cm⁻¹. Cleary it was observed two distinct bands centered at 1310 and 1358 cm⁻¹ corresponding to oxalate, and formate ions, respectively. This result indicated a decrease in CO₃²⁻ species formation when increasing the applied potential, which evidenced that the C₁ species generation was favored at low potentials (**Figure 36b**). These results were similar to the ones noticed by Hiltrop *et al*¹¹¹ on Pd/CNT catalyst at 0.77 V vs. RHE. It was demonstrated by increasing the potential, the lack of carbonate band intensity indicates an overall lower degree of glycerol conversion and extent of oxidation producing CO₃²⁻ as the final product. Finally, the GEOR on the Pt-based and Pd-catalysts usually follows two pathways involving glyceraldehyde and /or dihydroxyacetone¹¹²⁻¹¹⁴. The HPLC combined with FTIRS results suggested that on Rh/SnO₂-C the main route in the alkaline electrolyte involving the glyceraldehyde was the most probable.

Figura 36 - GEOR products distribution by HPLC on Rh/SnO₂-C after 4 hours of electrolysis at 0.55 V vs. RHE; (b) FTIR spectra recorded during chronoamperometry experiment on Rh/SnO₂-C catalyst at 0.55 V vs RHE; (c) FTIR spectra recorded during chronoamperometry experiment on Rh/SnO₂-C catalyst at 0.70 V vs RHE.

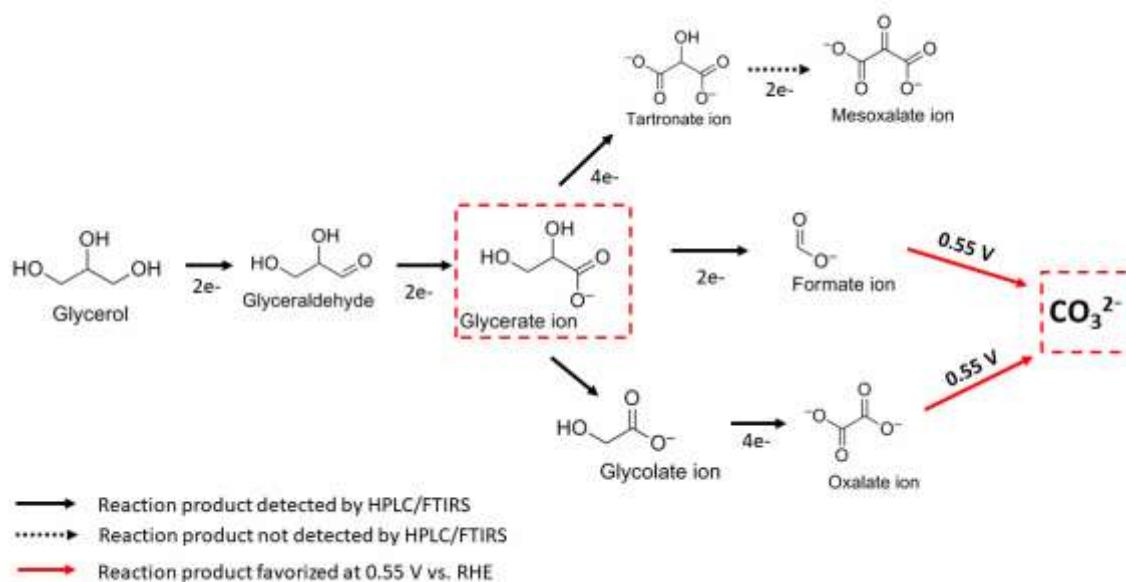


Additionally, based on HPLC and FTIRS results, the glycerol oxidation reaction scheme over Rh/SnO₂-C catalyst was proposed and illustrated in **Figure 37**. Firstly, during the beginning of GEOR, Glycerol is initially converted into Glyceraldehyde, unstable in NaOH media, and subsequently oxidized to Glycerate ion.

Eventually, the glycerate was rapidly oxidized into tartronate and/or glycolate, indicating that at this stage the C-C cleavage occurred. However, as demonstrated by Liu *et al.*²¹ and herein confirmed by HPLC quantification, the glycerate conversion also allows the formate production and, subsequently, the carbonate. Holade *et al*¹⁰⁶ also demonstrated that in this stage, the formate occurs on CO adsorbed conditions. On the other hand, the carbonate is also formatted when the glycolate was oxidized in oxalate and, finally, carbonate. According to **Figure 36c**,

when increased the potential value, the C-C-C cleavage decreases dramatically, promoting the majority of the formate and oxalate ions.

Figura 37 - Reaction pathway scheme for GEOR on Rh/SnO₂-C catalyst in alkaline medium



6.2.4 DGFC testing in a home-made cell at room temperature

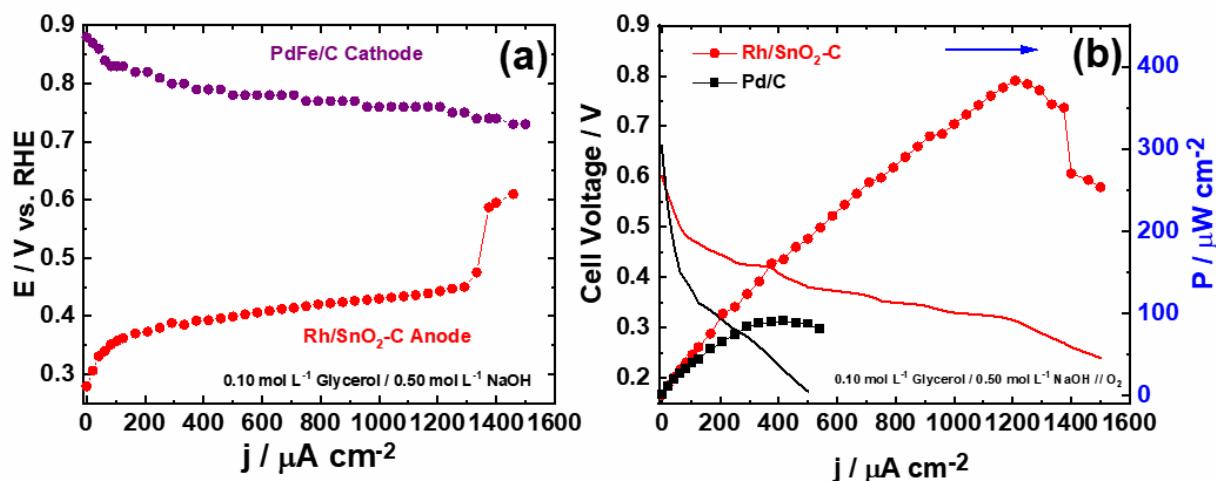
To evaluate the promising characteristics of the Rh/SnO₂-C proposed catalyst, the DGFC tests were conducted in a home-made acrylic cell, which was composed by two compartments separated with an anion exchange membrane¹¹⁵. Firstly, it is essential to emphasize that this investigation was focused mainly on each component's behavior during the GEOR, aiming at performing an analysis of the electrolytic solution by liquid chromatography. Consequently, as can be observed in the supplementary material, the electrode materials were not coated on the membrane as an MEA. Therefore, the polarization curves were carried out at room temperature and using a PdFe/C as a cathode (prepared by our research team). This cathode composition was chosen due to the recently reported performance in the ORR and high tolerance to alcohol and CO species^{53, 116, 117}.

Figure 38a shows the polarization curves of Rh/SnO₂-C and PdFe/C as anode and cathode, respectively. A reference electrode (Hg/HgO/OH⁻ 0.1 mol L⁻¹) was included in each compartment, and the polarization curve was recorded separately. The ORR starts at 0.90 V vs. RHE and the potential decreases slightly during the working interval.

The anode profile shows an increase in the potential from 0.25 vs. RHE and then, was observed a dropwise up to 1,300 μA cm⁻². This behavior demonstrated that the anode was the electrode that limits the GEOR reaction in this cell configuration. Nevertheless, **Figure 38b** shows the output power density of 390 μW cm⁻² compared to 97 μW cm⁻² on the Pd/C catalyst (prepared by the same polyol method for comparison).

As can be observed, the Rh/SnO₂-C electrocatalyst presents the superior electrochemical performance with the largest current densities in the whole studied range. By evaluating the power density it was observed that on Rh/SnO₂-C it is 3.9 times higher than on the Pd/C anode for GEOR. Thus, it was possible to confirm that the GEOR is proceeding more rapidly on Rh/SnO₂-C surface. The promoting effect is highlighted due to the alloy formation and the increased oxygenated groups' presence from SnO₂-C in the catalyst.

Figura 38 - E-j polarizations curves obtained at the electrodes of a DGFC operating at room temperature and in alkaline medium where: Rh/SnO₂-C anode fed with 0.1 mol L⁻¹ Glycerol and 0.5 mol L⁻¹ NaOH; PdFe/C cathode fed with O₂; (b) Electrochemical performances of a DGFC at 25 °C using PdFe/C (0.2 mg cm⁻²) as cathode catalyst; the anodic compartment contains 0.5 mol L⁻¹ NaOH and 0.1 mol L⁻¹ glycerol separated to the cathodic one.



6.3 CONCLUSIONS

Rh/C and Rh/SnO₂-C catalysts were successfully prepared by polyol method and used to evaluate the GEOR in alkaline medium. The nanoparticles showed a distribution size of 2.7 and 1.8 nm in Rh/C and Rh/SnO₂-C, respectively. Electrochemical measurements were coupled with spectroelectrochemistry (FTIRS) and the results were correlated with physicochemical characterizations to understand the electronic effect between Rh and Sn during the synthesis process. Additionally, the HPLC and the FTIRS results demonstrated the glycerate and CO₃²⁻ as the main GEOR products at 0.55 V vs. RHE. The carbonate formation highlighted the C-C-C bond cleavage ability on Rh/SnO₂-C catalyst surface. FTIRS results demonstrated that when increased the potential value the majority reaction products were oxalate and formate ions. The results indicated that on Rh/SnO₂-C catalysts the reaction follows the glyceraldehyde pathway. The DGFC tests were performed and showed that on Rh/SnO₂-C the power density peak is 3.9 times higher than on the Pd/C anode. The physicochemical properties of the anode such as the high alloying degree may explain the beneficial ensemble (electronic and bifunctional) effects on the GEOR.

7. CONCLUSÕES GERAIS

Neste estudo foram propostas a síntese eletrocatalisadores à base de paládio, platina e ródio para promoção da eletro-oxidação de etanol e glicerol. Os resultados de caracterização físico química e eletroquímica foram integrados para avaliar a atividade eletrocatalítica dos materiais preparados. Foram preparados catalisadores do tipo PtxRhy/C, PdxRhy/C e Rh/SnO₂-C.

Inicialmente os catalisadores do tipo PtxRhy/C e PdxRhy/C foram preparados a partir do método BAE. Esta metodologia foi escolhida por ser reportada anteriormente como uma rota simples e eficiente para a obtenção de nanomateriais com propriedades físico químicas interessantes para a aplicação em estudos para AEM-DAFCs, como: tamanho de partícula, dispersão e possibilidade de formação de liga metálica.

A avaliação da atividade eletrocatalítica para a EOR em eletrocatalisadores do tipo PtxRhy/C foi realizada inicialmente com a avaliação dos parâmetros físico químicos. As análises de DRX e XPS confirmaram a formação de liga entre a Pt e Rh, sendo para a composição Pt₅₀Rh₅₀/C encontrada a porcentagem de 51 % de formação de liga (a partir da lei de Vegard). O tamanho médio das partículas variou entre 2,8-3,6 nm, de acordo com as análises realizadas por MET. A composição Pt₅₀Rh₅₀/C apresentou maior atividade eletrocatalítica frente a EOR. Os resultados de voltametria cíclica em presença de etanol demonstraram que a composição bimetálica promoveu uma diminuição no potencial de início da eletro-oxidação do etanol o que é vantajoso em comportamento como ânodos para AEM-DAFCs.

A EOR nos catalisadores do tipo PtxRhy/C foi avaliada por meio de experimentos de eletrólise de longa duração com potencial fixo em 0,6 V (vs. RHE) durante 4 horas. Alíquotas colhidas em períodos de tempo pré-determinadas foram analisadas por meio de CLAE e os resultados indicaram que a adição de Rh às composições bimetálicas aumentou concentração de CO₃²⁻ formado como produto final. As análises também indicaram a quantificação de acetato como intermediário de reação, o que indicou a ocorrência da EOR pelos dois caminhos de reação possíveis. A avaliação do comportamento como anodo foi estudada com o eletrocatalisador

Pt₅₀Rh₅₀/C mostrando um potencial de circuito aberto de 100 mV mais elevado em comparação a trabalhos anteriores de catalisadores do tipo PtxRhy/C, além de maior estabilidade quando utilizado catodo de PdSe/C substituindo a Pt/C.

Os eletrocatalisadores do tipo PdxRhy/C preparados pelo método BAE foram testados em EOR e GEOR. A caracterização físico química mostrou a formação de liga entre o Pd e Rh, com a maior porcentagem de formação de liga sendo para a composição Pd₅₀Rh₅₀/C, com 47 % de liga formada (lei de Vegard).

Os resultados da análise de XPS para a composição Pd₅₀Rh₅₀/C demonstraram a presença de espécies oxidaas de Rh e Pd na superfície do catalisador, o que corrobora com a formação de liga demonstrada pelo DRX o que favorece a remoção oxidativa dos intermediários de reação. A caracterização eletroquímica realizada por meio de análises de CO *stripping* acoplada a FTIRS *in situ* indicou a presença o efeito eletrônico presente nas composições bimetálicas com a doação de elétrons do Rh para o Pd. Consequentemente, ocorreu o favorecimento da eletro-oxidação de CO_{ads} a carbonato, evidenciado também com a resposta voltamétrica do CO stripping em que o pico de eletro-oxidação do CO_{ads} é deslocado negativamente mais de 300 mV.

Os resultados de avaliação da EOR em catalisadores demonstraram que para a composição Pd₅₀Rh₅₀/C ocorre um aumento de 2 vezes na densidade máxima de corrente de oxidação. Além disso, ocorre também o deslocamento negativo de quase 200 mV no potencial de início de reação evidenciando o efeito do ligante corroborado pelas análises de XPS e FTIRS *in situ*. As análises para a quantificação de produtos intermediários de reação demonstraram via CLAE e FTIRS que a adição do Rh aumentou a concentração de CO₃²⁻ ao longo dos experimentos de eletrólise (0,7 V vs. RHE) para o catalisador bimetálico, o que indica o favorecimento da quebra das ligações do tipo C-C no combustível.

Para a GEOR utilizando a composição Pd₅₀Rh₅₀/C, os resultados voltamétricos em presença de glicerol mostraram que a densidade máxima de corrente alcançada não é muito elevada quando comparada a composição Pd/C. Entretanto, ao avaliarmos GEOR ao longo de todo intervalo de potencial estudado é facilmente verificado o efeito benéfico da adição do Rh a composição em potenciais mais baixos. A conversão de glicerol foi avaliada por CLAE e mostrou que após 4 horas de eletrólise em potencial constante (0,70 V vs. RHE) a composição Pd₅₀Rh₅₀/C converteu 34 % do combustível. Os principais produtos de reação encontrados por meio de CLAE e FTIRS *in situ* foram tartronato e glicerato, com a confirmação da quebra de ligações C-C em potenciais baixos.

Para entender melhor a contribuição do Rh nos catalisadores bimetálicos, Rh/C foi preparado a partir do método BAE. As análises de caracterização físico química mostraram o tamanho de partícula próximo de 3,0 nm. Os resultados de MET indicaram a presença de aglomerados de Rh sobre o suporte de carbono.

As análises de XPS para o Rh/C demonstraram a formação das espécies Rh^{III} e Rh⁰ na superfície do eletrocatalisador, sendo posteriormente confirmado pelas análises de CO *stripping* acopladas com FTIRS *in situ*. Com isso, foi demonstrado que em catalisadores de Rh suportados em carbono Vulcan a adsorção de CO ocorre sob as conformações linear e em ponte. As análises *in situ* de FTIRS mostraram a facilidade do Rh em doação de elétrons na banda 4d, o que ajuda a explicar as mudanças em propriedades dos materiais bimetálicos contendo Rh. A avaliação dos produtos de EOR mostraram que Rh consegue romper as ligações C-C em baixos potenciais e a reação segue os dois principais caminhos de reação com a formação de acetato e carbonato.

As contribuições do Rh/C durante a GEOR foram avaliadas por meio de CLAE e FTIRS *in situ* e mostraram que o íon glicerato é o produto majoritário em condições de baixo potencial aplicado, e a reação segue o mecanismo reacional do gliceraldeído. A formação do glicerato é

interessante para sistemas de cogeração de energia, uma vez que o ácido glicérico é um produto de alto valor agregado.

Considerando que a atividade eletrocatalítica de eletrodos de Rh/C apresenta valores baixos de densidade de corrente de eletro-oxidação, a forma escolhida para aumentar a atividade desde tipo de eletrocatalisador foi a mudança do material suporte. Com isso, foi realizada a preparação de um suporte compósito de óxido de estanho-carbono utilizando o método de Pechini.

Após o prefeito do compósito o eletrodo Rh/SnO₂-C foi preparado a partir do método poliol por se tratar de um método explorado na literatura mostrando resultados de aumento de atividade catalítica com a diminuição dos tamanhos de nanopartículas preparadas de modo a impactar diretamente na área superficial dos materiais.

A caracterização físico-química indicou que a modificação com o suporte diminuiu o tamanho de cristalito dos materiais (DRX). As imagens de MET indicaram a formação de alguns aglomerados com baixa definição morfológica das nanopartículas de Rh para a composição com o suporte modificado. As imagens de MET indicaram também a posição do majoritária do Rh sob as nanopartículas de SnO₂ e não sobre o carbono o que favorece a ocorrência de efeito eletrônico entre Rh e Sn. Consequentemente, análises de DRX e EDX indicaram a formação de liga metálica entre o Rh e o Sn (58 % lei de Vegard), sendo corroborado pelas análises de CO stripping acopladas com FTIRS *in situ*.

A caracterização eletroquímica Rh/SnO₂-C mostrou o efeito benéfico do uso do suporte modificado com o aumento de área eletroquímica a partir dos voltamogramas em presença de eletrólito. Avaliação do mecanismo de eletro-oxidação de CO_{ads} no eletrocatalisador demonstrou a facilidade de oxidação a carbonato a partir de efeito bifuncional e eletrônico. A avaliação da GEOR sobre Rh/SnO₂-C mostrou que comparado a Rh/C, a reação aumentou a eficiência em 5 vezes de acordo com os dados de densidade de corrente máxima (voltametria cíclica). As

análises de cronoamperometria demonstraram a estabilidade do eletrodo compósito em condições de corrente fixa ao longo de 30 minutos. Os resultados obtidos com as análises de CLAE e FTIRS *in situ* indicaram a formação de carbonato e glicerato como principais produtos de reação a 0,55 V vs. RHE. Quando avaliado em potencial mais elevado (0,70 vs. ERH), os íons oxalato e formato foram os produtos majoritários. Os testes em composição de AEM-DGFC demonstraram uma densidade de potência para Rh/SnO₂-C como ânodo 5 vezes mais elevada que para a composição Pd/C preparada pelo mesmo método. Com isso, foi considerado um promissor anodo para aplicação neste tipo de dispositivo.

Espera-se que resultados obtidos ao longo deste trabalho sirvam como direção para o aperfeiçoamento e potencial aplicação de materiais modificados com Rh em reações de EOR e GEOR com propósito de geração de energia limpa e renovável. Além disso, para o caso de aplicação em reações de GEOR a possibilidade de geração de energia e simultânea produção de produtos de elevado valor agregado ampliam a gama de atuação dos dispositivos DGFCs.

8. ANEXOS

8.1 SUPPLEMENTARY MATERIAL: CHAPTER 3

Rhodium effects on Pt anode materials in a Direct Alkaline Ethanol fuel cell

Thamyres Fernandes Messa Moreira^{ab}, Sidney Aquino Neto^a, Charly Lemoine^b, Kouakou Boniface Kokoh^b, Cláudia Morais^b, Teko Wilhelmin Napporn^{b*} and Paulo Olivi^{a*}

^a*Laboratório de Eletroquímica e Eletrocatalise Ambiental, Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brazil,*

^b*Université de Poitiers, IC2MP UMR 7285 CNRS, 4, rue Michel Brunet B27, TSA 51106, 86073 Poitiers Cedex 09, France*

8.1.1. Optimization of Pt ϕ Br/C catalysts

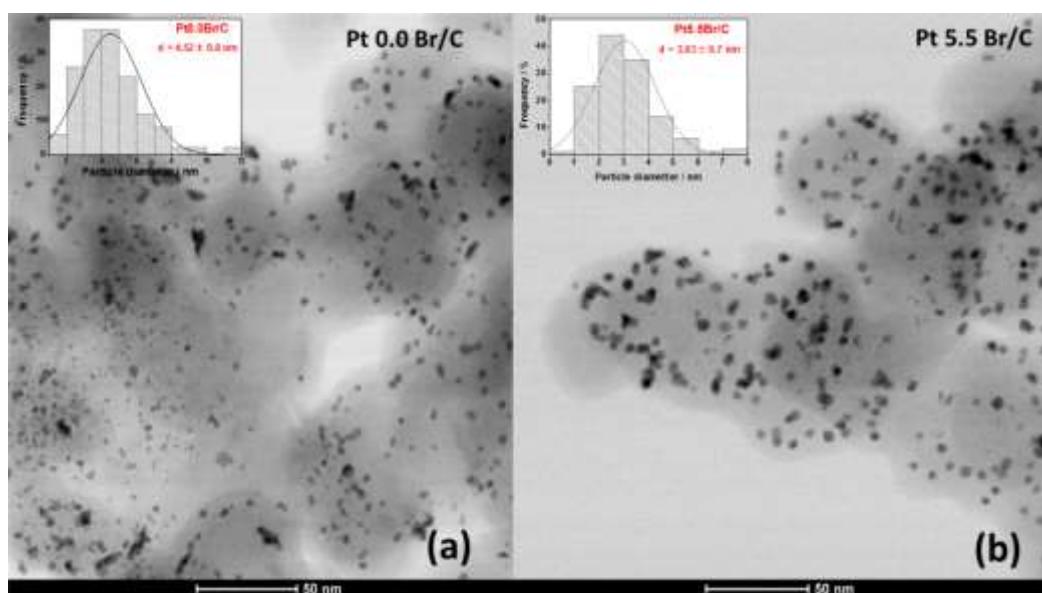
As pointed out above and before adding Rh co-elements, the preparation of the Pt-based catalysts from the state-of-the-art BAE method was revisited by varying the parameter $\phi = n(KBr)/n(\text{metal (s)})$ from 0 to 6.5. Indeed, it can be observed a color change when adding under vigorous stirring the bromide solution to the precursor metal salt solution composed of the Pt chloride. The bromide effect which consists in replacing the chloride ligands on the metallic ion was followed by UV-vis measurements for 1 h. The Pt0.0/C spectra showed intense absorption band at 262 nm corresponding to ligand-to-metal charge transfer transition for [PtCl₆]²⁻ ion complex^{353, 354}. KBr addition leads to a decrease in the intensity of this band, which can be explained by the formation of mixed complex of [PtCl_{6-x}Br_x]⁻² (with 0 > x > 6)^{197, 204}. One can also notice the band appearance as shoulder at *ca.* 308 nm indicating a partial substitution of Br⁻ in the structure of the initial complex.

Otherwise, the resulting powders obtained after the reduction step (with NaBH₄) and recovering of the Pt ϕ Br/C samples, XRD and TEM characterizations were undertaken to check the steric effect of the bromide ion on the crystallite size. From Debye's Scherer equation²⁰⁹, the crystallite sizes of the Pt ϕ Br/C samples were estimated, decreasing when the ϕ value increases up to 5.5. Highlighting the (111) plane peaks, Pt5.5Br/C has the smallest size (2.79 nm), and Pt0.0Br/C has the largest one (4.94 nm), which provides sound evidences to the steric effect playing by the bromide ligand around the metal atom, and stabilizing the particle during the reduction process into Pt5.5Br/C. Nevertheless, in terms of catalytic applications, the metal

dispersion on the conducting substrate is also a key factor of enhancing the catalytic activity of the electrode material.

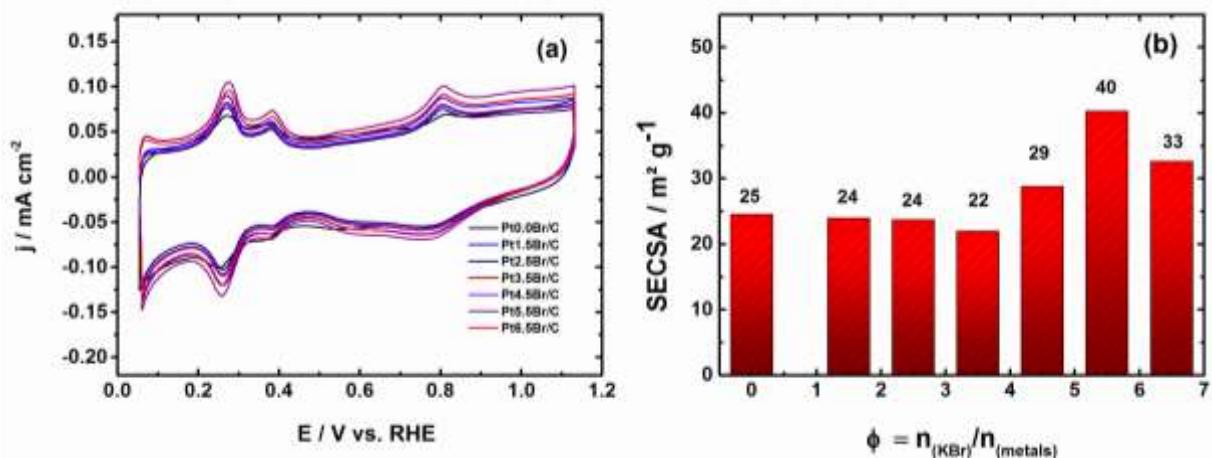
Therefore, the Br⁻ behavior on the dispersion of particles was characterized by TEM analysis for Pt0.0Br/C and Pt5.5Br/C. As can be observed on **Figure SI-1**, the images clearly show differences in the shape of the nanoparticles. The Pt0.0Br/C (**Figure SI-1a**) shows dark spots with more agglomeration and less spherical shape particles, while in Figure 1b the Pt5.5Br/C particles are well dispersed on the carbon substrate, with the presence of more particles under spherical shape. Additionally, the mean particle size ($D_{m,p}$) confirms the bromide capping effect on the particle size control. In the case of Pt5.5Br/C the mean particles diameter decreases down to $3.03 \text{ nm} \pm 0.6 \text{ nm}$ in comparison with $4.5 \text{ nm} \pm 0.7 \text{ nm}$ for Pt0.0Br/C. Compared to the particle size (5.4 nm) of Pt/C catalyst recently prepared by Huang and co-workers ¹⁵⁹ using borohydride reduction process, it is clear that the insertion of Br⁻ has a great effect for controlling the particle growth during the BAE reduction process when the ratio ϕ is equal to 5.5.

Figura 39 -Figure SI-1 TEM images for optimizing the BAE synthetic method on Pt-based electrode materials. (a) Pt0.0Br/C and (b) Pt5.5Br/C samples in two different amplified regions



The prepared Pt ϕ Br/C samples were then characterized by cyclic voltammetry in a supporting electrolyte (1.0 mol L⁻¹ NaOH) in the potential range of 0.05 - 1.15 V vs. RHE at 10 mV s⁻¹ scan rate. As the specific electrochemical active surface area (SECSA) depends on the current associated with the hydrogen adsorption/desorption region, the recording of the voltammograms of each Pt ϕ Br/C electrode (**Figure SI-2a**) allowed calculating the catalytic activity of the BAE-synthesized samples (considering a 210 μ C cm⁻² coulombic charge for a Pt-H_{ads} monolayer). It can be observed a main change in the hydrogen adsorption/desorption region according to the ϕ parameter. Indeed, the Pt0.0Br/C composition presents a lower peak intensity, which means a lower voltammetric area and subsequently, a smaller amount of available active sites. Conversely, the Pt5.5Br/C composition depicts the highest definition in this characteristic potential domain, which provides another trend of the bromide ligand effect on the electrode surface prepared from the BAE synthetic approach. **Figure SI-2b** shows that SECSA of the Pt5.5Br/C composition reaches 40 m² g⁻¹, while that of the Pt0.0Br/C catalyst is 25 m² g⁻¹, which represents a 37% enhancement.

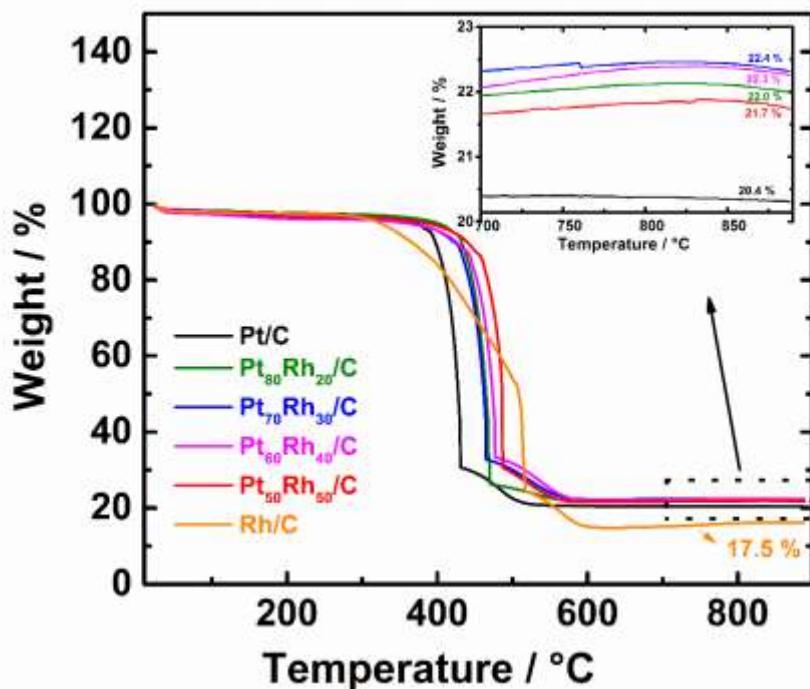
Figura 40 - (a) Voltammograms of the Pt ϕ Br/C electrodes recorded in NaOH 1 mol L⁻¹ at room temperature and at 10 mV s⁻¹; (b) Specific electrochemical active surface area as function of the ϕ parameter for each prepared Pt ϕ Br/C catalyst; evaluation done from Figure SI-2a.



From the previous optimization of the BAE protocol probed on Pt-based materials to optimize ϕ at 5.5, different Pt_xRh_y/C catalyst compositions were synthesized under similar conditions

and their metal loadings were measured by thermogravimetric analysis (TGA). Typically, the thermogravimetric profiles present similar mass loss behavior as can be seen in **Figure SI-3**. The small weight loss observed at the beginning of the curves (up to 390 °C) is associated with the removal of water adsorbed on the surface. The greatest loss of mass starts at 390 °C (Pt/C) and 423 °C (Pt_xRh_y/C), corresponding to the carbon support combustion, as already reported 204, 262.

Figura 41 - Figure SI-3: TGA curves for the Pt_xRh_y/C nanoparticles in air atmosphere, at 10 °C min⁻¹ linear temperature variation from 25 to 900 °C.



Beyond 600 °C, one an asymptotic trend of the weight is reached, the experimental mass loading of each sample can be deduced. It is comprised between 17.5 (Pt/C) and 22.4% (Pt_xRh_y/C), which is close to the expected 20 wt.% mass loading.

Figura 42 Figure SI-4: (a) TEM images for Pt₆₀Rh₄₀/C material. (d) EDX spectra of Pt₆₀Rh₄₀/C particle; (b) TEM images for Pt₇₀Rh₃₀/C material. (e) EDX spectra of Pt₇₀Rh₃₀/C particle; (c) TEM images for Pt₈₀Rh₂₀/C material. (f) EDX spectra of Pt₈₀Rh₂₀/C particle.

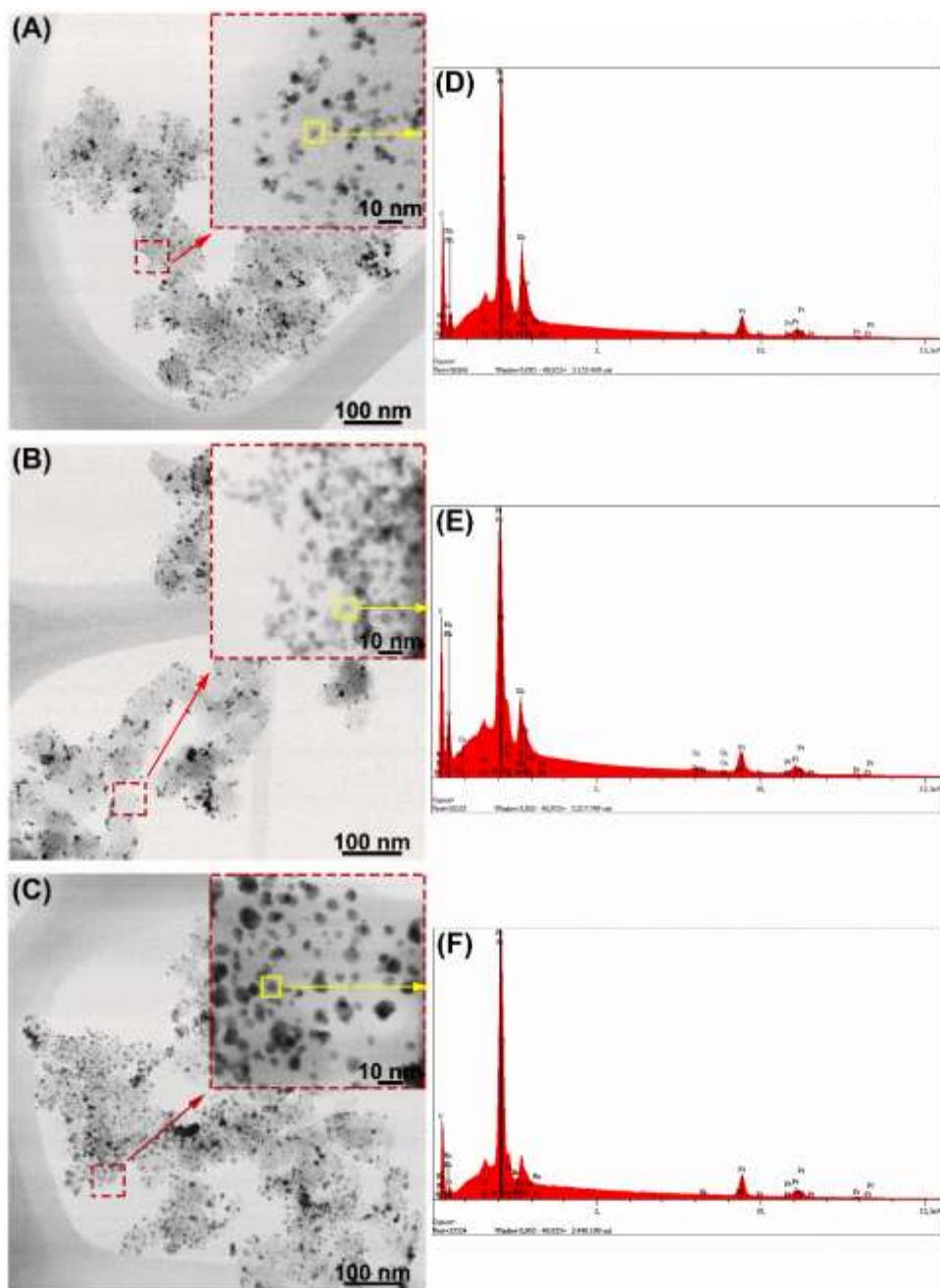


Figura 43 - Figure SI-5: X-ray photoelectron spectra of (a) Pt4f and (b) Rh3d in Pt50Rh50/C catalysts.

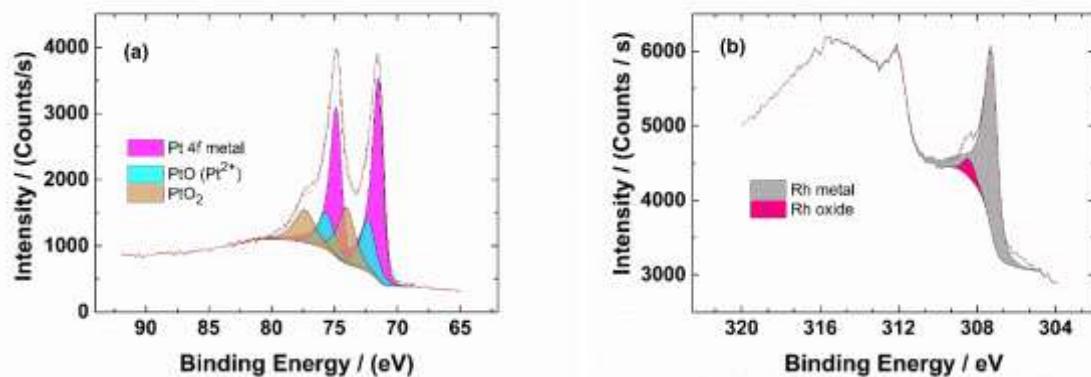


Figura 44 - Figure SI-6: Voltammograms (CVs) of Pt and Rh based electrode materials prepared from the revisited BAE route. These CVs were recorded at room temperature and 10 mV s⁻¹ and in 1 mol L⁻¹ NaOH, in the presence of 0.2 mol L⁻¹ ethanol.

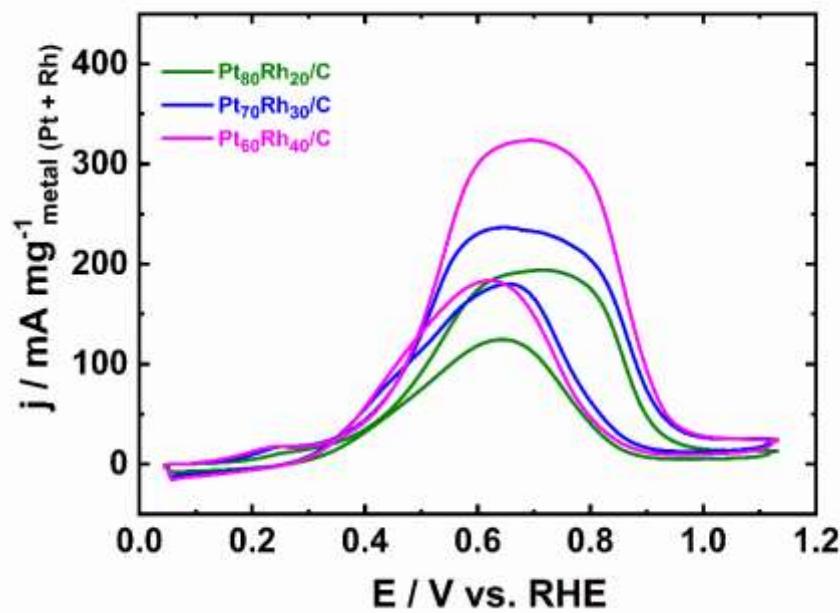
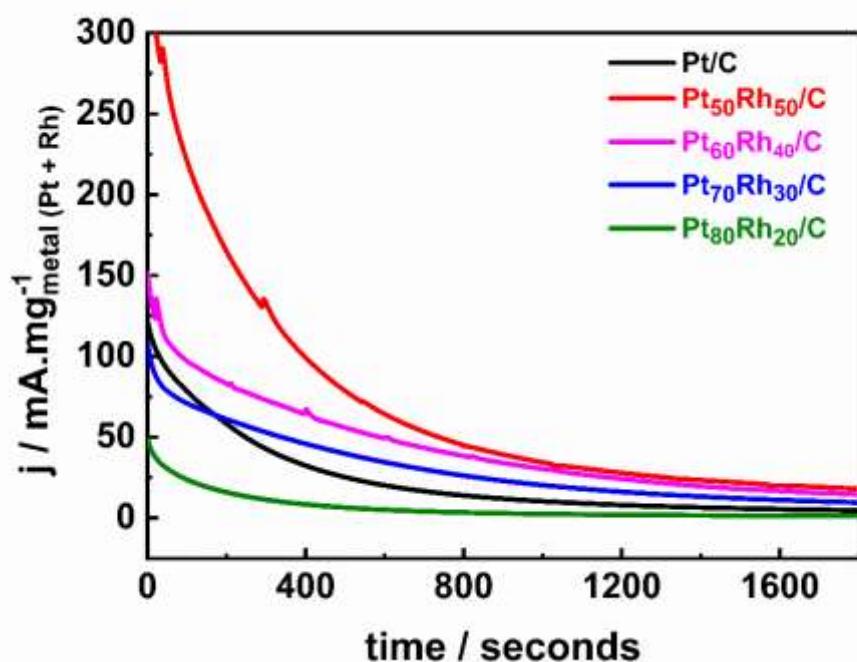


Figura 45 - Figure SI-7: Chronoamperometric curves at 0.6 V (vs. RHE) in 0.2 mol/L CH₃OH + 1.0 mol/L NaOH solution during 1800 s.



8.2 SUPPLEMENTARY MATERIAL: CHAPTER 4

An FTIR study of the electrooxidation of C2 and C3 alcohols on carbon supported Pd_xRh_y materials in alkaline medium

Thamyres Fernandes Messa Moreira^{1,2}, Glenda Alves¹, Sidney Aquino Neto¹, Jefferson Honorio Franco¹, Adalgisa Rodrigues Andrade¹, Kouakou Boniface Kokoh², Cláudia Morais², Têko Wilhelmin Napporn², Paulo Olivi¹

¹Laboratório de Eletroquímica e Eletrocatalise Ambiental, Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brazil,

²Université de Poitiers, UMR CNRS 7285, 4, rue Michel Brunet, B27, TSA 51106, 86073 Poitiers Cedex 09, France

Figura 46 - Figure S1: TGA curves for the Pd_xRh_y/C catalysts in conditions of: air atmosphere, at 10 °C min⁻¹ linear temperature variation from 25 to 900 °C.

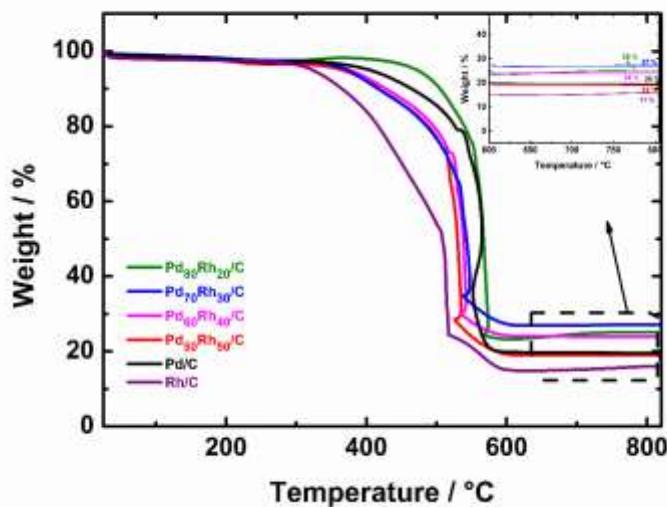


Figura 47 - Figure S2: (a) XRD patterns of the carbon supported PdxRhy materials prepared by BAE method; (b) Influence of atomic percentage of the Rhodium on the crystal lattice parameter of the PdxRhy/C catalysts.

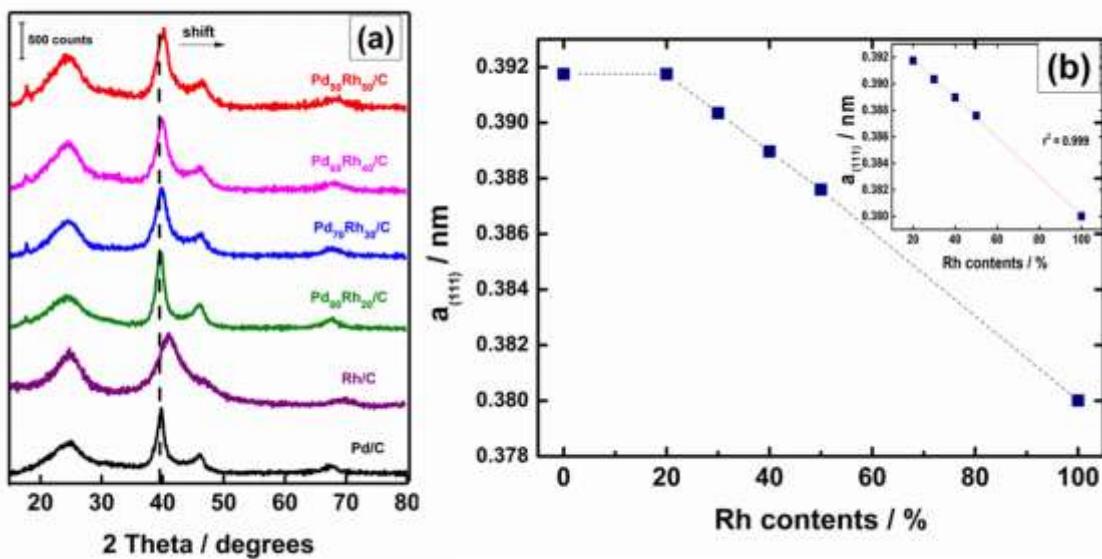


Figura 48 - Figure S3: X-ray photoelectron spectra of (a) Pd3d and (b) Rh3d in Pd₅₀Rh₅₀/C catalyst.

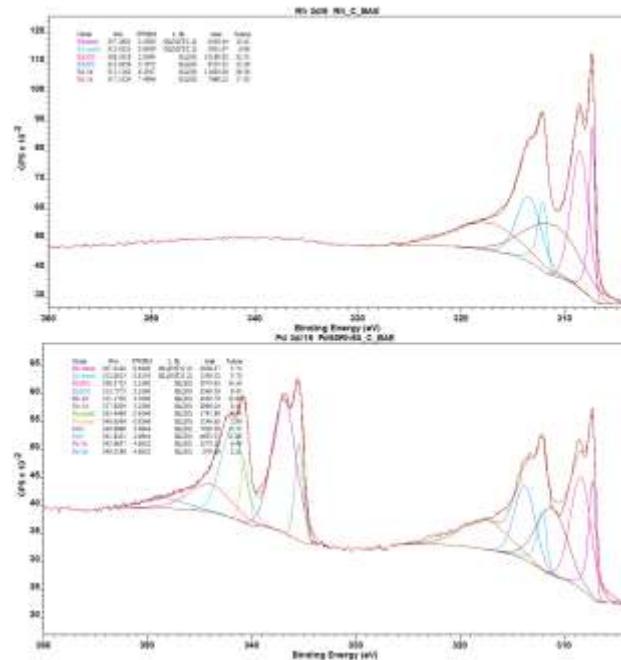


Figura 49 - Figure S4: SPAIRS spectra of the species from CO oxidation in 0.1 mol L⁻¹ NaOH on Pd/C. Reference spectrum taken at 0.10 V vs. RHE.

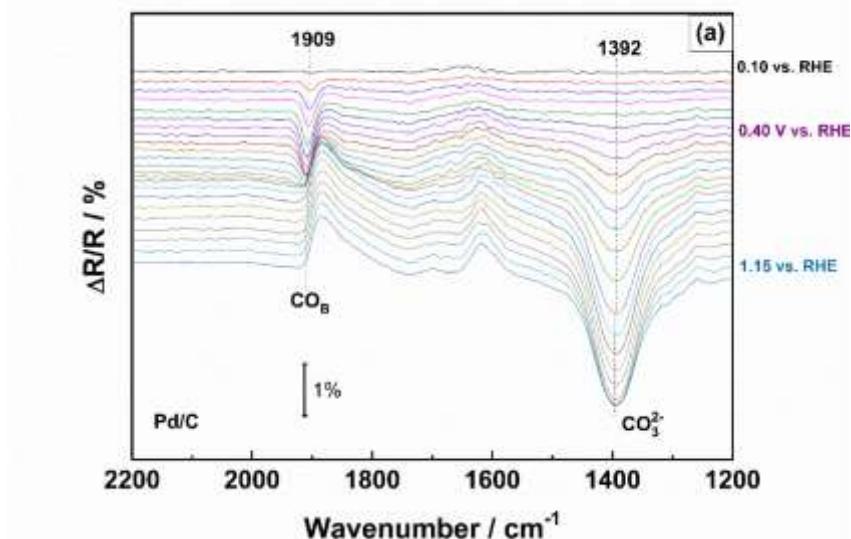


Figura 50 - Figure S5: FTIR spectra of the reference solution of sodium carbonate (Na_2CO_3) and acetic acid both in 0.1 mol L^{-1} NaOH .

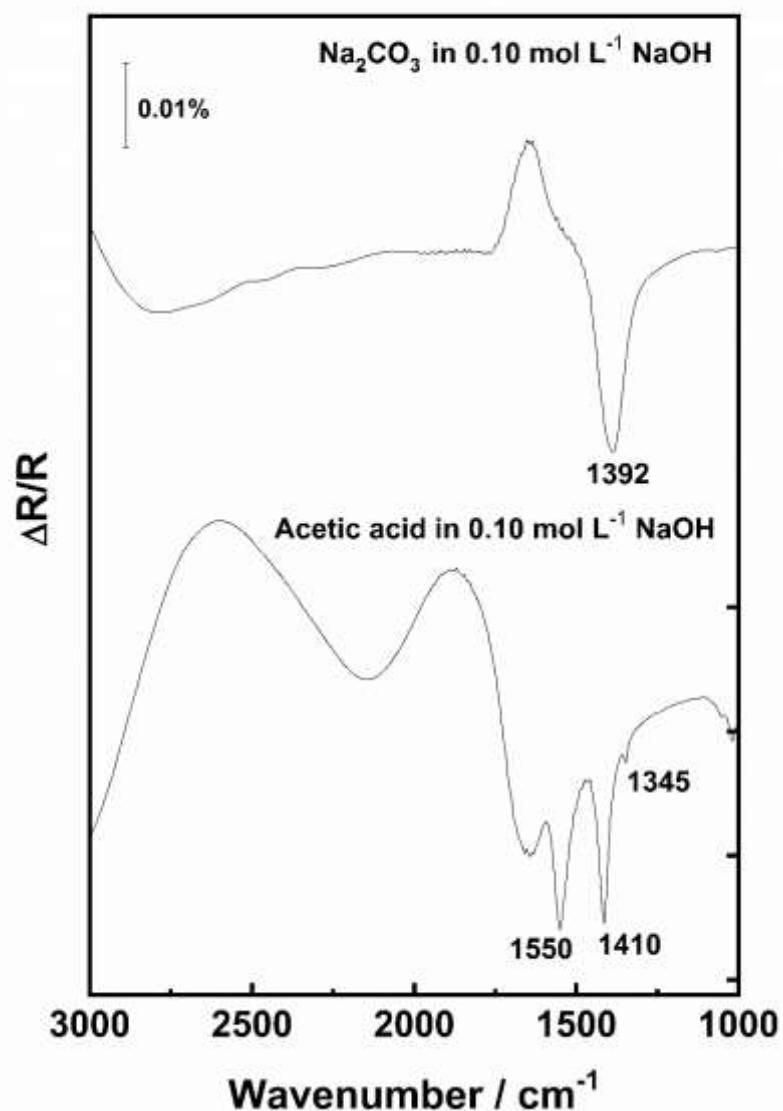


Figura 51 - Figure S6: SPAIR spectra obtained during 0.20 mol L⁻¹ ethanol oxidation in 0.1 mol L⁻¹ NaOH on Pd/C

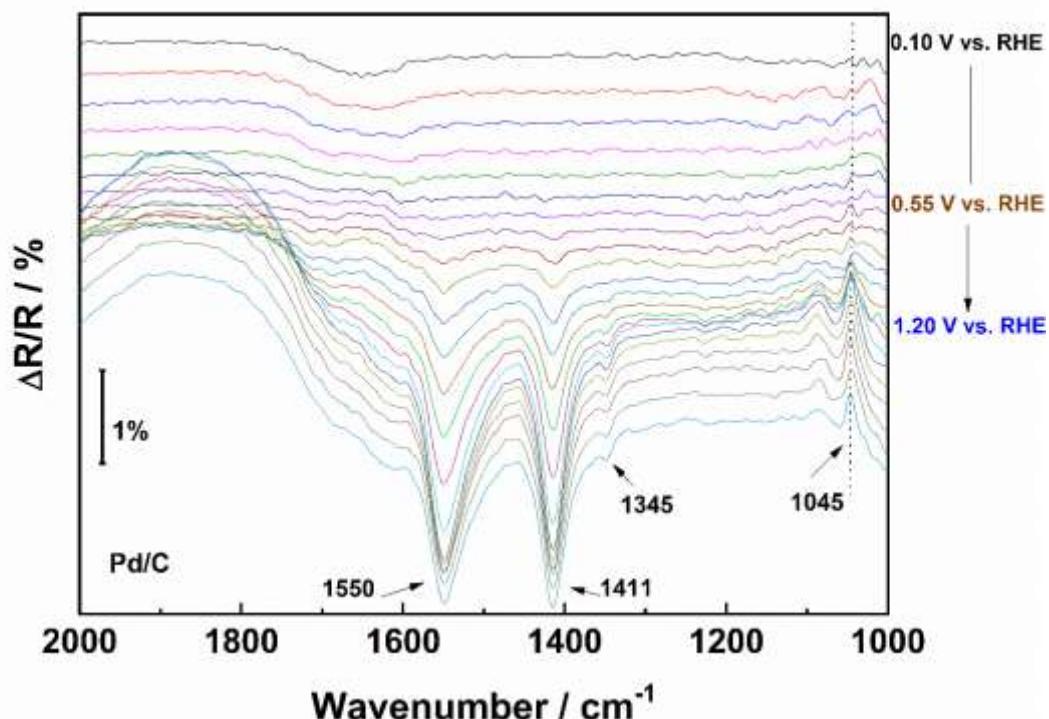


Figura 52 - Figure S7: SPAIR spectra obtained during 0.20 mol L⁻¹ glycerol oxidation in 0.1 mol L⁻¹ NaOH on Pd/C;

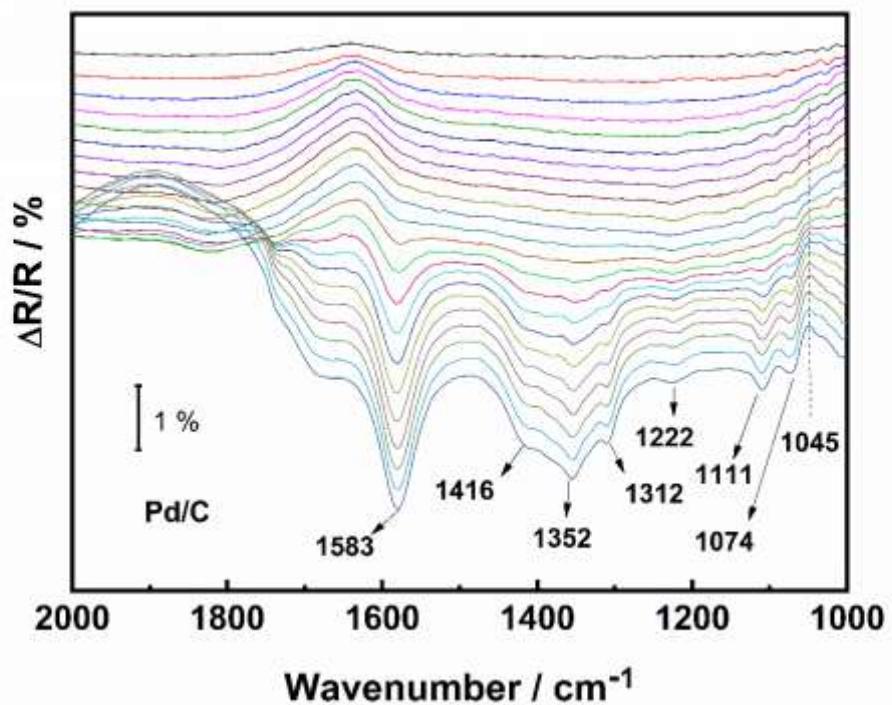
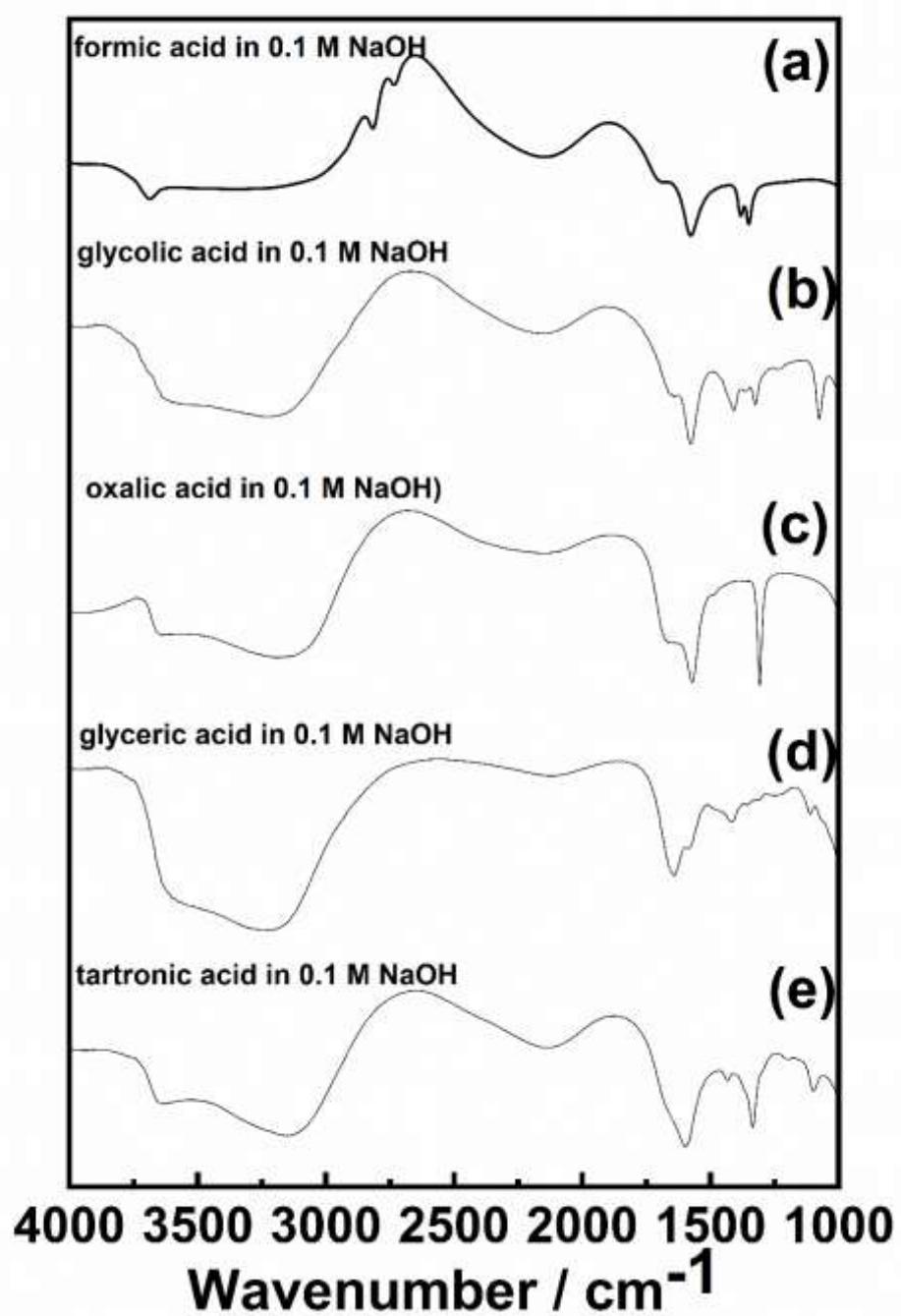


Figura 53 - Figure S8: FTIR reference solution spectra in 0.1 mol L⁻¹ NaOH.



8.3 SUPPLEMENTARY MATERIAL: CHAPTER 5

The Role of Rhodium Supported Catalyst on Ethanol and Glycerol Oxidation in Alkaline Medium: *in situ* FTIRS and Chromatographic studies

Thamyres Fernandes Messa Moreira^{1,2}, Kouakou Boniface Kokoh², Cláudia Morais², Têko Wilhelmin Napporn², Paulo Olivi¹

¹Laboratório de Eletroquímica e Eletrocatalise Ambiental, Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brazil,

²Université de Poitiers, UMR CNRS 7285, 4, rue Michel Brunet, B27, TSA 51106, 86073 Poitiers Cedex 09, France

Figura 54 -Figure 1S: (a) The electrode potential profile as a function of the electrolysis time; (b) current variation profile during the electrolysis time.

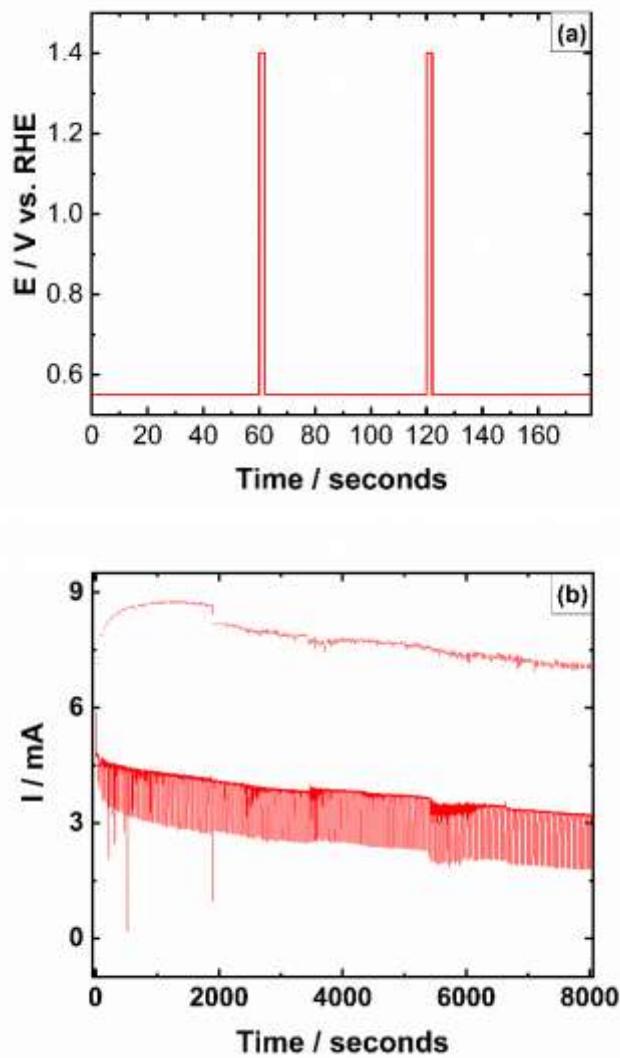


Figura 55 -Figure 2S FTIR spectra of the reference solution of sodium carbonate (Na_2CO_3) and acetic acid in NaOH 0.10 mol L^{-1}

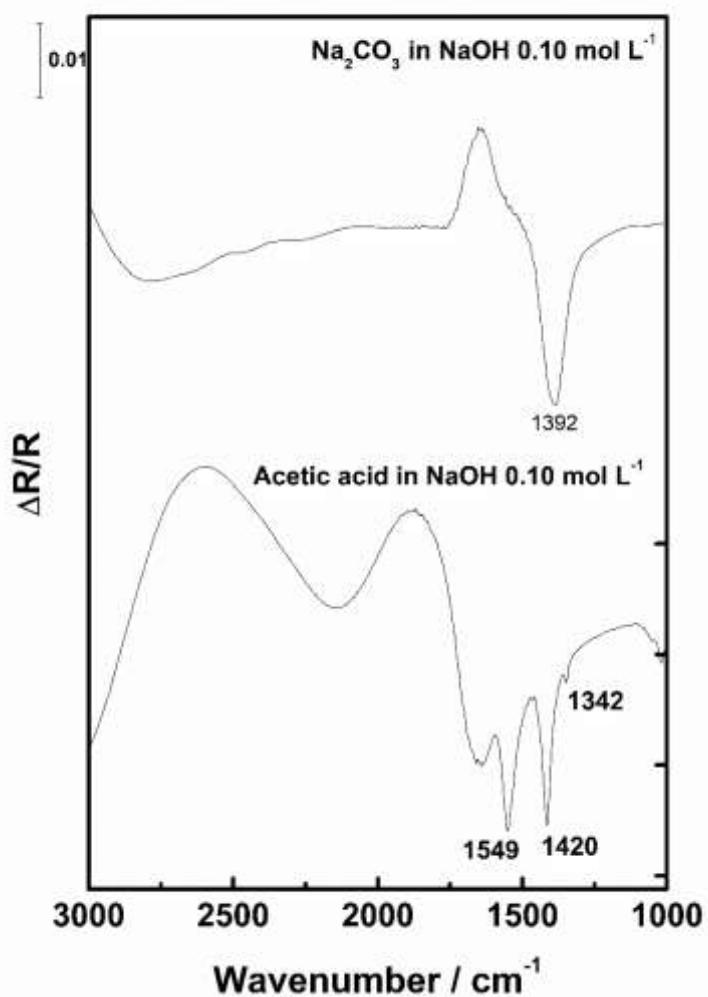
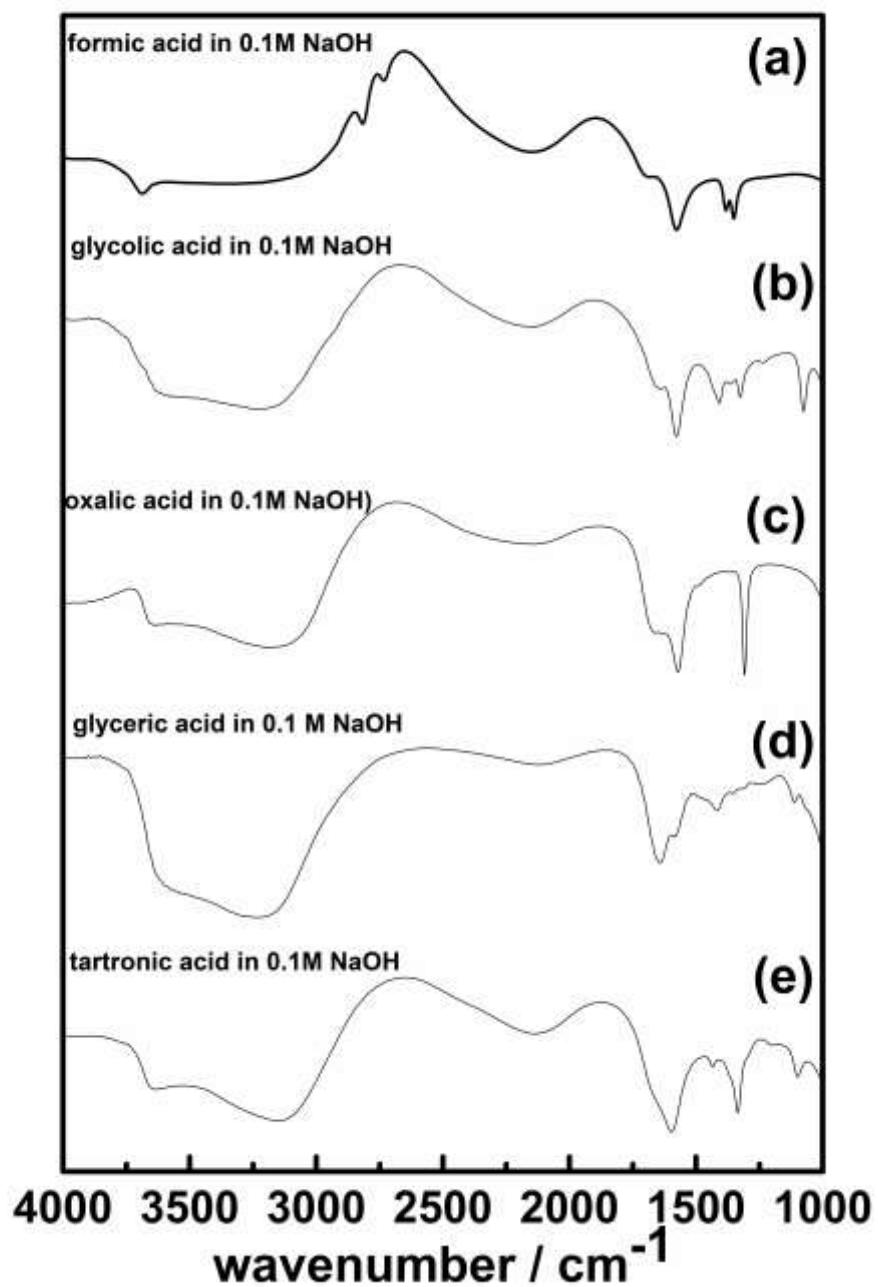


Figura 56 - Figure 3S: FTIR reference solutions spectra in 0.1 mol L^{-1} NaOH.



9. REFERÊNCIAS

Referências

1. Messa Moreira, T. F.; Neto, S. A.; Lemoine, C.; Kokoh, K. B.; Morais, C.; Napporn, T. W.; Olivi, P., Rhodium effects on Pt anode materials in a direct alkaline ethanol fuel cell. *RSC Advances* **2020**, *10* (58), 35310-35317.
2. Badwal, S. P. S.; Giddey, S.; Kulkarni, A.; Goel, J.; Basu, S., Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review. *Applied Energy* **2015**, *145*, 80-103.
3. Lamy, C.; Coutanceau, C.; Leger, J. M., The Direct Ethanol Fuel Cell: a Challenge to Convert Bioethanol Cleanly into Electric Energy. *Catalysis for Sustainable Energy Production* **2009**, 1-46.
4. Kirubakaran, A.; Jain, S.; Nema, R. K., A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2009**, *13* (9), 2430-2440.
5. van Biert, L.; Godjevac, M.; Visser, K.; Aravind, P. V., A review of fuel cell systems for maritime applications. *Journal of Power Sources* **2016**, *327*, 345-364.
6. Ehsani, M.; Gao, Y.; Longo, S.; Ebrahimi, K., *Modern electric, hybrid electric, and fuel cell vehicles*. CRC press: 2018.
7. Garche, J.; Jörissen, L., PEMFC fuel cell systems. *Handbook of Fuel Cells* **2010**.
8. Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. A., *Handbook of fuel cells: fundamentals technology and applications*. Wiley New York: 2003; Vol. 2.
9. Appleby, A. J., Fuel cell handbook. **1988**.
10. Zaidi, S. M. J.; Rauf, M. A., Fuel cell fundamentals. In *Polymer membranes for fuel cells*, Springer: 2009; pp 1-6.
11. Haubrock, J.; Heideck, G.; Styczynski, Z. In *Dynamic investigation on proton exchange membrane fuel cell systems*, 2007; IEEE: pp 1-6.
12. Kim, M.; Sohn, Y.-J.; Lee, W.-Y.; Kim, C.-S., Fuzzy control based engine sizing optimization for a fuel cell/battery hybrid mini-bus. *Journal of Power Sources* **2008**, *178* (2), 706-710.
13. Andrea, E.; Manana, M.; Ortiz, A.; Renedo, C.; Eguiluz, L. I.; Perez, S.; Delgado, F., A simplified electrical model of small PEM fuel cell. *University of Cantabria: Spain* **2006**.
14. Wendt, H.; Götz, M.; Linardi, M., Tecnología de células a combustível. *Química nova* **2000**, *23* (4), 538-546.
15. Sharaf, O. Z.; Orhan, M. F., An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *32*, 810-853.
16. Kamarudin, M. Z. F.; Kamarudin, S. K.; Masdar, M. S.; Daud, W. R. W., Review: Direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38* (22), 9438-9453.
17. Darowicki, K.; Gawel, L.; Mielniczek, M.; Janicka, E.; Zielinski, A.; Mitzel, J.; Hunger, J., An integral-differential method for impedance determination of the hydrogen oxidation process in the presence of carbon monoxide in the proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**.
18. Chandan, A.; Hattenberger, M.; El-Kharouf, A.; Du, S.; Dhir, A.; Self, V.; Pollet, B. G.; Ingram, A.; Bujalski, W., High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC)—A review. *Journal of Power Sources* **2013**, *231*, 264-278.
19. Sharma, S.; Pollet, B. G., Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review. *Journal of Power Sources* **2012**, *208*, 96-119.
20. Taniguchi, A.; Akita, T.; Yasuda, K.; Miyazaki, Y., Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation. *Journal of Power Sources* **2004**, *130* (1-2), 42-49.
21. Gamburzhev, S.; Appleby, A. J., Recent progress in performance improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). *Journal of power sources* **2002**, *107* (1), 5-12.
22. Wang, Y. F.; Leung, D. Y. C.; Xuan, J.; Wang, H. Z., A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part B: Unitized regenerative alkaline fuel cell, solid oxide fuel cell, and microfluidic fuel cell. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2017**, *75*, 775-795.
23. McLean, G. F.; Niet, T.; Prince-Richard, S.; Djilali, N., An assessment of alkaline fuel cell technology. *International Journal of Hydrogen Energy* **2002**, *27* (5), 507-526.
24. Yang, C.; Cao, W. Q.; Ji, X. F.; Wang, J.; Zhong, T. L.; Wang, Y.; Zhang, Q., In situ fuel phosphorylation facilitates the complete oxidation of glycerol in direct biomass cells. *Renewable Energy* **2020**, *146*, 699-704.
25. Lu, C.-L.; Chang, C.-P.; Guo, Y.-H.; Yeh, T.-K.; Su, Y.-C.; Wang, P.-C.; Hsueh, K.-L.; Tseng, F.-G., High-performance and low-leakage phosphoric acid fuel cell with synergic composite membrane stacking of micro glass microfiber and nano PTFE. *Renewable energy* **2019**, *134*, 982-988.

Referências

26. Strickland, K.; Pavlicek, R.; Miner, E.; Jia, Q.; Zoller, I.; Ghoshal, S.; Liang, W.; Mukerjee, S., Anion resistant oxygen reduction electrocatalyst in phosphoric acid fuel cell. *ACS Catalysis* **2018**, *8* (5), 3833-3843.
27. Neergat, M.; Shukla, A. K., A high-performance phosphoric acid fuel cell. *Journal of power sources* **2001**, *102* (1-2), 317-321.
28. Ghorbani, B.; Mehrpooya, M.; Mousavi, S. A., Hybrid molten carbonate fuel cell power plant and multiple-effect desalination system. *Journal of Cleaner Production* **2019**, *220*, 1039-1051.
29. Jokar, M. A.; Ahmadi, M. H.; Sharifpur, M.; Meyer, J. P.; Pourfayaz, F.; Ming, T., Thermodynamic evaluation and multi-objective optimization of molten carbonate fuel cell-supercritical CO₂ Brayton cycle hybrid system. *Energy Conversion and Management* **2017**, *153*, 538-556.
30. Mehrpooya, M.; Sayyad, S.; Zonouz, M. J., Energy, exergy and sensitivity analyses of a hybrid combined cooling, heating and power (CCHP) plant with molten carbonate fuel cell (MCFC) and Stirling engine. *Journal of cleaner production* **2017**, *148*, 283-294.
31. Wu, S.; Zhang, H.; Ni, M., Performance assessment of a hybrid system integrating a molten carbonate fuel cell and a thermoelectric generator. *Energy* **2016**, *112*, 520-527.
32. Li, M.; Zhou, M.; Tian, X.; Tan, C.; McDaniel, C. T.; Hassett, D. J.; Gu, T., Microbial fuel cell (MFC) power performance improvement through enhanced microbial electrogenicity. *Biotechnology advances* **2018**, *36* (4), 1316-1327.
33. Ci, J.; Cao, C.; Kuga, S.; Shen, J.; Wu, M.; Huang, Y., Improved performance of microbial fuel cell using esterified corncob cellulose nanofibers to fabricate air-cathode gas diffusion layer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5* (11), 9614-9618.
34. Gil, G.-C.; Chang, I.-S.; Kim, B. H.; Kim, M.; Jang, J.-K.; Park, H. S.; Kim, H. J., Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell. *Biosensors and Bioelectronics* **2003**, *18* (4), 327-334.
35. Liu, J.; Zhang, H.; Wang, J.; Zhao, J.; Wang, F.; Miao, H.; Yuan, J.; Hou, S., Performance analysis of a direct carbon fuel cell cogeneration system combined with a two-stage thermoelectric generator. *Int J Electrochem Sci* **2019**, *14*, 3701-3717.
36. Wang, W.; Liu, Z.; Zhang, Y.; Liu, P.; Qiu, Q.; Zhou, M.; Liu, M.; Liu, J., A direct carbon solid oxide fuel cell stack on a single electrolyte plate fabricated by tape casting technique. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *794*, 294-302.
37. Yu, X.; Pickup, P. G., Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). *Journal of Power Sources* **2008**, *182* (1), 124-132.
38. Yang, S.; Chung, Y.; Lee, K. S.; Kwon, Y., Enhancements in catalytic activity and duration of PdFe bimetallic catalysts and their use in direct formic acid fuel cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2020**, *90*, 351-357.
39. Liu, Y. Y.; Lang, Z. M.; Cui, J. L.; An, S. L., Performance of Nb(0.8)Zr(0.2)Layer-Modified AISI430 Stainless Steel as Bipolar Plates for Direct Formic Acid Fuel Cells. *Acta Metallurgica Sinica-English Letters*.
40. Yang, B.; Wang, J.; Zhang, M.; Shu, H.; Yu, T.; Zhang, X.; Yao, W.; Sun, L., A state-of-the-art survey of solid oxide fuel cell parameter identification: Modelling, methodology, and perspectives. *Energy Conversion and Management* **2020**, *213*.
41. Lo Faro, M.; Oliveira, V. L.; Reis, R. M.; Saglietti, G. G. A.; Zignani, S. C.; Trocino, S.; Ticianelli, E. A.; Arico, A. S., Solid Oxide Fuel Cell Fed Directly with Dry Glycerol. *Energy Technology* **2019**, *7* (1), 45-47.
42. Da Silva, F. S.; de Souza, T. M., Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review. *international journal of hydrogen energy* **2017**, *42* (41), 26020-26036.
43. Minh, N. Q., Solid oxide fuel cell technology—features and applications. *Solid State Ionics* **2004**, *174* (1-4), 271-277.
44. Singhal, S. C., Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid state ionics* **2000**, *135* (1-4), 305-313.
45. Daud, W. R. W.; Rosli, R. E.; Majlan, E. H.; Hamid, S. A. A.; Mohamed, R.; Husaini, T., PEM fuel cell system control: A review. *Renewable Energy* **2017**, *113*, 620-638.
46. Xu, W.; Wu, Z.; Tao, S., Recent progress in electrocatalysts with mesoporous structures for application in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4* (42), 16272-16287.
47. McNicol, B. D.; Rand, D. A. J.; Williams, K. R., Fuel cells for road transportation purposes—yes or no? *Journal of Power Sources* **2001**, *100* (1-2), 47-59.
48. Lipman, T.; Sperling, D., Market concepts, competing technologies and cost challenges for automotive and stationary applications. *Handbook of Fuel Cells* **2010**.

Referências

49. Gittleman, C.; Jorgensen, S.; Waldecker, J.; Hirano, S.; Mehall, M. In *Automotive fuel cell R&D needs*, 2010.
50. Wang, Y.; Chen, K. S.; Mishler, J.; Cho, S. C.; Adroher, X. C., A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy* **2011**, 88 (4), 981-1007.
51. Mehta, V.; Cooper, J. S., Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources* **2003**, 114 (1), 32-53.
52. Shimpalee, S.; Ohashi, M.; Van Zee, J. W.; Ziegler, C.; Stoeckmann, C.; Sadeler, C.; Hebling, C., Experimental and numerical studies of portable PEMFC stack. *Electrochimica Acta* **2009**, 54 (10), 2899-2911.
53. Nunes, H. X.; Ferreira, M. J. F.; Rangel, C. M.; Pinto, A. M. F. R., Hydrogen generation and storage by aqueous sodium borohydride (NaBH_4) hydrolysis for small portable fuel cells (H_2 – PEMFC). *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, 41 (34), 15426-15432.
54. Seo, D. J.; Yoon, W.-L.; Yoon, Y.-G.; Park, S.-H.; Park, G.-G.; Kim, C.-S., Development of a micro fuel processor for PEMFCs. *Electrochimica Acta* **2004**, 50 (2), 719-723.
55. Qiao, Y.; Li, C. M., Nanostructured catalysts in fuel cells. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21 (12), 4027-4036.
56. Zhong, C.-J.; Luo, J.; Fang, B.; Wanjala, B. N.; Njoki, P. N.; Loukrakpam, R.; Yin, J., Nanostructured catalysts in fuel cells. *Nanotechnology* **2010**, 21 (6), 062001.
57. Rees, N. V.; Compton, R. G., Carbon-free energy: a review of ammonia- and hydrazine-based electrochemical fuel cells. *Energy & Environmental Science* **2011**, 4 (4), 1255-1260.
58. Demarconnay, L.; Brimaud, S.; Coutanceau, C.; Léger, J. M., Ethylene glycol electrooxidation in alkaline medium at multi-metallic Pt based catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, 601 (1), 169-180.
59. Dodekatos, G.; Schuenemann, S.; Tueysuez, H., Recent Advances in Thermo-, Photo-, and Electrocatalytic Glycerol Oxidation. *Acs Catalysis* **2018**, 8 (7), 6301-6333.
60. Jiang, J.; Kucernak, A., Electrocatalytic properties of nanoporous PtRu alloy towards the electrooxidation of formic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, 630 (1), 10-18.
61. Antolini, E.; Salgado, J. R. C.; Gonzalez, E. R., The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals: The case of Pt–Co and –Ni alloy electrocatalysts for DMFCs: A short review. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, 63 (1), 137-149.
62. An, L.; Zhao, T. S.; Li, Y. S., Carbon-neutral sustainable energy technology: Direct ethanol fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 50, 1462-1468.
63. Lan, R.; Tao, S. W.; Irvine, J. T. S., A direct urea fuel cell - power from fertiliser and waste. *Energy & Environmental Science* **2010**, 3 (4), 438-441.
64. Huang, C.-Y.; Lin, J.-S.; Pan, W.-H.; Shih, C.-M.; Liu, Y.-L.; Lue, S. J., Alkaline direct ethanol fuel cell performance using alkali-impregnated polyvinyl alcohol/functionalized carbon nano-tube solid electrolytes. *Journal of Power Sources* **2016**, 303, 267-277.
65. Pinto, A. M. F. R.; Oliveira, V. B.; Falcão, D. S., *Direct alcohol fuel cells for portable applications: Fundamentals, engineering and advances*. 2018; p 1-341.
66. Chen, F. Y.; Tao, Y. W.; Ling, H. J.; Zhou, C. F.; Liu, Z. W.; Huang, J.; Yu, A. B., Ni-Cu bimetallic catalysts on Yttria-stabilized zirconia for hydrogen production from ethanol steam reforming. *Fuel* **2020**, 280.
67. Chen, W. H.; Lu, C. Y.; Tran, K. Q.; Lin, Y. L.; Naqvi, S. R., A new design of catalytic tube reactor for hydrogen production from ethanol steam reforming. *Fuel* **2020**, 281.
68. Holade, Y.; Tuleushova, N.; Tingry, S.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Guesmi, H.; Cornu, D.; Kokoh, K. B., Recent advances in the electrooxidation of biomass-based organic molecules for energy, chemicals and hydrogen production. *Catalysis Science & Technology* **2020**, 10 (10), 3071-3112.
69. Jing, F. L.; Liu, S. F.; Wang, R.; Li, X. Y.; Yan, Z.; Luo, S. Z.; Chu, W., Hydrogen production through glycerol steam reforming over the NiCeAl catalysts. *Renewable Energy* **2020**, 158, 192-201.
70. Sahraei, O. A.; Desgagnes, A.; Larachi, F.; Iliuta, M. C., Ni-Fe catalyst derived from mixed oxides Fe/Mg-bearing metallurgical waste for hydrogen production by steam reforming of biodiesel by-product: Investigation of catalyst synthesis parameters and temperature dependency of the reaction network. *Applied Catalysis B-Environmental* **2020**, 279.
71. Zhou, H.; Liu, S. F.; Jing, F. L.; Luo, S. Z.; Shen, J.; Pang, Y. P.; Chu, W., Synergetic Bimetallic NiCo/CNT Catalyst for Hydrogen Production by Glycerol Steam Reforming: Effects of Metal Species Distribution. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2020**, 59 (39), 17259-17268.

Referências

72. Fadzillah, D. M.; Kamarudin, S. K.; Zainoodin, M. A.; Masdar, M. S., Critical challenges in the system development of direct alcohol fuel cells as portable power supplies: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44* (5), 3031-3054.
73. Zakil, F. A.; Kamarudin, S. K.; Basri, S., Modified Nafion membranes for direct alcohol fuel cells: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *65*, 841-852.
74. Soares, L. A.; Morais, C.; Napporn, T. W.; Kokoh, K. B.; Olivi, P., Beneficial effects of rhodium and tin oxide on carbon supported platinum catalysts for ethanol electrooxidation. *Journal of Power Sources* **2016**, *315*, 47-55.
75. Ilie, A.; Simoes, M.; Baranton, S.; Coutanceau, C.; Martemianov, S., Influence of operational parameters and of catalytic materials on electrical performance of Direct Glycerol Solid Alkaline Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (11), 4965-4971.
76. Lopes, M. L.; Paulillo, S. C. d. L.; Godoy, A.; Cherubin, R. A.; Lorenzi, M. S.; Giometti, F. H. C.; Bernardino, C. D.; Amorim Neto, H. B. d.; Amorim, H. V. d., Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry. *Brazilian Journal of Microbiology* **2016**, *47*, 64-76.
77. Klein, B. C.; de Mesquita Sampaio, I. L.; Mantelatto, P. E.; Filho, R. M.; Bonomi, A., Beyond ethanol, sugar, and electricity: a critical review of product diversification in Brazilian sugarcane mills. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2019**, *13* (3), 809-821.
78. Eckert, C. T.; Frigo, E. P.; Albrecht, L. P.; Albrecht, A. J. P.; Christ, D.; Santos, W. G.; Berkembrock, E.; Egewarth, V. A., Maize ethanol production in Brazil: Characteristics and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *82*, 3907-3912.
79. de Lima, E. E.; da Silva, F. L. H.; Oliveira, L. d. S. C.; Silva, A. S. A.; Neto, J. M. D. A. S., Produção de Etanol de Segunda Geração Proveniente do Bagaço de Pendículos do Caju. *Revista Caatinga* **2015**, *28* (2), 26-35.
80. Wang, F.; Jiang, Y.; Guo, W.; Niu, K.; Zhang, R.; Hou, S.; Wang, M.; Yi, Y.; Zhu, C.; Jia, C., An environmentally friendly and productive process for bioethanol production from potato waste. *Biotechnology for biofuels* **2016**, *9* (1), 50.
81. Cremonez, P. A.; Feroldi, M.; Feiden, A.; Gustavo Teleken, J.; José Gris, D.; Dieter, J.; de Rossi, E.; Antonelli, J., Current scenario and prospects of use of liquid biofuels in South America. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *43*, 352-362.
82. Manochio, C.; Andrade, B. R.; Rodriguez, R. P.; Moraes, B. S., Ethanol from biomass: A comparative overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *80*, 743-755.
83. Amorim, H. V.; Lopes, M. L.; de Castro Oliveira, J. V.; Buckeridge, M. S.; Goldman, G. H., Scientific challenges of bioethanol production in Brazil. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2011**, *91* (5), 1267-1275.
84. Antunes, F. A. F.; Chadel, A. K.; Terán-Hilares, R.; Milessi, T. S. S.; Travalia, B. M.; Ferrari, F. A.; Hernandez-Pérez, A. F.; Ramos, L.; Marcelino, P. F.; Brumano, L. P., Biofuel Production from Sugarcane in Brazil. In *Sugarcane Biofuels*, Springer: 2019; pp 99-121.
85. Maga, D.; Thonemann, N.; Hiebel, M.; Sebastião, D.; Lopes, T. F.; Fonseca, C.; Gírio, F., Comparative life cycle assessment of first-and second-generation ethanol from sugarcane in Brazil. *The International Journal of Life Cycle Assessment* **2019**, *24* (2), 266-280.
86. Brito, T. L. F.; Islam, T.; Stettler, M.; Mouette, D.; Meade, N.; dos Santos, E. M., Transitions between technological generations of alternative fuel vehicles in Brazil. *Energy Policy* **2019**, *134*, 110915.
87. Mączyńska, J.; Krzywonos, M.; Kupczyk, A.; Tucki, K.; Sikora, M.; Pińkowska, H.; Bączyk, A.; Wielewska, I., Production and use of biofuels for transport in Poland and Brazil – The case of bioethanol. *Fuel* **2019**, *241*, 989-996.
88. Mielnik, O.; Serigati, F.; Giner, C., What prospects for the Brazilian ethanol sector? *EuroChoices* **2017**, *16* (1), 37-42.
89. ANP, A. N. d. P., Gas Natural e Biocombustíveis Anuario Estatistico. <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/5237-anuario-estatistico-2019>.
90. Conab, C. N. d. A. Boletim de Cana-de-Açúcar e Tabela de Levantamento. <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana> (accessed october 2020).
91. RFA, R. F. A. Annual World Fuel Ethanol Production <https://ethanolrfa.org/statistics/annual-ethanol-production/> (accessed october 2020).
92. Civil, C., LEI No 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005. *Presidência da República–Subchefia para Assuntos Jurídicos*. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei L 2005, 11097.

Referências

93. Castro, C. N. d., O programa nacional de produção e uso do biodiesel (PNPB) e a produção de matéria-prima de óleo vegetal no norte e no nordeste. **2011**.
94. ANP, A. N. d. P. G. N. e. B. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2020. <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/5809-anuario-estatistico-2020>.
95. Amaral, P. F. F.; Ferreira, T. F.; Fontes, G. C.; Coelho, M. A. Z., Glycerol valorization: New biotechnological routes. *Food and Bioproducts Processing* **2009**, 87 (3), 179-186.
96. Monteiro, M. R.; Kugelmeier, C. L.; Pinheiro, R. S.; Batalha, M. O.; da Silva César, A., Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, 88, 109-122.
97. Beatriz, A.; Araújo, Y. J. K.; Lima, D. P. d., Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Química Nova* **2011**, 34, 306-319.
98. Mota, C. J. A.; da Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C., Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova* **2009**, 32 (3), 639-648.
99. Zhou, C.-H. C.; Beltramini, J. N.; Fan, Y.-X.; Lu, G. Q. M., Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Reviews* **2008**, 37 (3), 527-549.
100. Nanda, M. R.; Zhang, Y.; Yuan, Z.; Qin, W.; Ghaziaskar, H. S.; Xu, C. C., Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 56, 1022-1031.
101. Nanda, M. R.; Yuan, Z.; Qin, W.; Ghaziaskar, H. S.; Poirier, M.-A.; Xu, C. C., A new continuous-flow process for catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive: Catalyst screening. *Applied energy* **2014**, 123, 75-81.
102. Pathak, K.; Reddy, K. M.; Bakhshi, N. N.; Dalai, A. K., Catalytic conversion of glycerol to value added liquid products. *Applied Catalysis A: General* **2010**, 372 (2), 224-238.
103. Corma, A.; Huber, G. W.; Sauvanaud, L.; O'Connor, P., Biomass to chemicals: catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network. *Journal of Catalysis* **2008**, 257 (1), 163-171.
104. Holade, Y.; Morais, C.; Arrii-Clacens, S.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Kokoh, K. B., New Preparation of PdNi/C and PdAg/C Nanocatalysts for Glycerol Electrooxidation in Alkaline Medium. *Electrocatalysis* **2013**, 4 (3), 167-187.
105. Holade, Y.; Morais, C.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Kokoh, K. B., Toward the Electrochemical Valorization of Glycerol: Fourier Transform Infrared Spectroscopic and Chromatographic Studies. *ACS Catal.* **2013**, 3 (10), 2403-2411.
106. Simões, M.; Baranton, S.; Coutanceau, C., Electrochemical Valorisation of Glycerol. *ChemSusChem* **2012**, 5 (11), 2106-2124.
107. Coutanceau, C.; Baranton, S.; Kouamé, R. S. B., Selective Electrooxidation of Glycerol Into Value-Added Chemicals: A Short Overview. *Frontiers in Chemistry* **2019**, 7, 100.
108. Katryniok, B.; Kimura, H.; Skrzynska, E.; Girardon, J.-S.; Fongarland, P.; Capron, M.; Ducoulombier, R.; Mimura, N.; Paul, S.; Dumeignil, F., Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. *Green Chemistry* **2011**, 13 (8), 1960-1979.
109. Garcia, A. C.; Birdja, Y. Y.; Tremiliosi-Filho, G.; Koper, M. T. M., Glycerol electro-oxidation on bismuth-modified platinum single crystals. *Journal of Catalysis* **2017**, 346, 117-124.
110. Geraldes, A. N.; da Silva, D. F.; Silva, L.; Spinace, E. V.; Neto, A. O.; dos Santos, M. C., Binary and ternary palladium based electrocatalysts for alkaline direct glycerol fuel cell. *Journal of Power Sources* **2015**, 293, 823-830.
111. Zhou, Y.; Shen, Y.; Xi, J.; Luo, X., Selective Electro-Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone by PtAg Skeletons. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, 11 (32), 28953-28959.
112. Ahmad, M. S.; Cheng, C. K.; Singh, S.; Ong, H. R.; Abdullah, H.; Hong, C. S.; Chua, G. K.; Khan, M. R., Glycerol Waste Valorization to Mesoxalic Acid Over a Bimetallic Pt-Pd/CNT Catalyst in Alkaline Medium. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2020**, 20 (9), 5916-5927.
113. Abdelkareem, M. A.; Sayed, E. T.; Mohamed, H. O.; Obaid, M.; Rezk, H.; Chae, K.-J., Nonprecious anodic catalysts for low-molecular-hydrocarbon fuel cells: Theoretical consideration and current progress. *Progress in Energy and Combustion Science* **2020**, 77, 100805.
114. Zhao, X.; Liu, Q.; Li, Q.; Chen, L.; Mao, L.; Wang, H.; Chen, S., Two-dimensional electrocatalysts for alcohol oxidation: A critical review. *Chemical Engineering Journal* **2020**, 400, 125744.

Referências

115. Tran, K.; Nguyen, T. Q.; Bartrom, A. M.; Sadiki, A.; Haan, J. L., A Fuel-Flexible Alkaline Direct Liquid Fuel Cell. *Fuel Cells* **2014**, *14* (6), 834-841.
116. Fujiwara, N.; Siroma, Z.; Yamazaki, S.-i.; Ioroi, T.; Senoh, H.; Yasuda, K., Direct ethanol fuel cells using an anion exchange membrane. *Journal of Power Sources* **2008**, *185* (2), 621-626.
117. Akhairy, M. A. F.; Kamarudin, S. K., Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (7), 4214-4228.
118. Siwal, S. S.; Thakur, S.; Zhang, Q. B.; Thakur, V. K., Electrocatalysts for electrooxidation of direct alcohol fuel cell: chemistry and applications. *Materials Today Chemistry* **2019**, *14*, 100182.
119. Wnuk, P.; Lewera, A., On-line analysis of ethanol electrochemical oxidation process in a low-temperature direct ethanol fuel cell. *Electrochimica Acta* **2020**, *330*, 12.
120. Holade, Y.; da Silva, R. G.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Canaff, C.; de Andrade, A. R.; Kokoh, K. B., Facile synthesis of highly active and durable PdM/C (M = Fe, Mn) nanocatalysts for the oxygen reduction reaction in an alkaline medium. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4* (21), 8337-8349.
121. Luo, Y.; Alonso-Vante, N., The Effect of Support on Advanced Pt-based Cathodes towards the Oxygen Reduction Reaction. State of the Art. *Electrochimica Acta* **2015**, *179*, 108-118.
122. Bezerra, C. W. B.; Zhang, L.; Liu, H. S.; Lee, K. C.; Marques, A. L. B.; Marques, E. P.; Wang, H. J.; Zhang, J. J., A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources* **2007**, *173* (2), 891-908.
123. Altarawneh, R. M.; Brueckner, T. M.; Chen, B.; Pickup, P. G., Product distributions and efficiencies for ethanol oxidation at PtNi octahedra. *Journal of Power Sources* **2018**, *400*, 369-376.
124. Bach Delpeuch, A.; Maillard, F.; Chatenet, M.; Soudant, P.; Cremers, C., Ethanol oxidation reaction (EOR) investigation on Pt/C, Rh/C, and Pt-based bi- and tri-metallic electrocatalysts: A DEMS and in situ FTIR study. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *181*, 672-680.
125. Chen, X.; Cai, Z.; Chen, X.; Oyama, M., Green synthesis of graphene-PtPd alloy nanoparticles with high electrocatalytic performance for ethanol oxidation. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (2), 315-320.
126. Soares, L. A.; Purgato, F. L. S.; Morais, C.; Napporn, T. W.; Kokoh, K. B.; Olivi, P., Effect of Acetic Acid on Carbon Monoxide Electrooxidation over Tin Oxide and Rhodium-Modified Platinum Electrode Materials. *Electrocatalysis* **2017**, *8* (1), 11-15.
127. Camara, G. A.; Iwasita, T., Parallel pathways of ethanol oxidation: the effect of ethanol concentration. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *578* (2), 315-321.
128. Lai, S. C. S.; Kleijn, S. E. F.; Öztürk, F. T. Z.; van Rees Vellinga, V. C.; Koning, J.; Rodriguez, P.; Koper, M. T. M., Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. *Catalysis Today* **2010**, *154* (1-2), 92-104.
129. Tremiliosi-Filho, G.; Gonzalez, E. R.; Motheo, A. J.; Belgsir, E. M.; Léger, J. M.; Lamy, C., Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *444* (1), 31-39.
130. Kwon, Y.; Lai, S. C. S.; Rodriguez, P.; Koper, M. T. M., Electrocatalytic oxidation of alcohols on gold in alkaline media: base or gold catalysis? *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (18), 6914-6917.
131. Zhou, L.; Ji, L.; Ma, P.-C.; Shao, Y.; Zhang, H.; Gao, W.; Li, Y., Development of carbon nanotubes/CoFe₂O₄ magnetic hybrid material for removal of tetrabromobisphenol A and Pb(II). *Journal of Hazardous Materials* **2014**, *265*, 104-114.
132. Bai, J.; Liu, D.; Yang, J.; Chen, Y., Nanocatalysts for Electrocatalytic Oxidation of Ethanol. *ChemSusChem* **2019**, *12* (10), 2117-2132.
133. Sen Gupta, S.; Datta, J., A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrodeposits. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, *594* (1), 65-72.
134. Shao, M. H.; Adzic, R. R., Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: in situ ATR-SEIRAS study. *Electrochimica Acta* **2005**, *50* (12), 2415-2422.
135. Ahmad, Y. H.; Mohamed, A. T.; Alashraf, A.; Matalqeh, M.; El-Shafei, A.; Al-Qaradawi, S. Y.; Aljaber, A. S., Highly porous PtPd nanoclusters synthesized via selective chemical etching as efficient catalyst for ethanol electro-oxidation. *Applied Surface Science* **2020**, *508*, 145222.
136. de Carmargo, V. F.; Fontes, E. H.; Nandinha, J.; de Souza, R. F. B.; Neto, A. O., High activity of Pt-Rh supported on C-ITO for ethanol oxidation in alkaline medium. *Research on Chemical Intermediates* **2020**, *46* (2), 1555-1570.
137. Ferreira, H. S.; Gocyla, M.; Araujo, R. G. O.; Almeida, C. V. S.; Heggen, M.; Dunin-Borkowski, R. E.; Eguiluz, K. I. B.; Strasser, P.; Salazar-Banda, G. R., A Comparative Study of the Catalytic Performance of

Referências

- Pt-Based Bi and Trimetallic Nanocatalysts Towards Methanol, Ethanol, Ethylene Glycol, and Glycerol Electro-Oxidation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2020**, 20 (10), 6274-6285.
138. Alcaide, F.; Álvarez, G.; Cabot, P. L.; Genova-Koleva, R. V.; Grande, H.-J.; Martínez-Huerta, M. V.; Miguel, O., Supporting PtRh alloy nanoparticle catalysts by electrodeposition on carbon paper for the ethanol electrooxidation in acidic medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2020**, 861, 113960-113960.
139. Guo, J.; Chen, R.; Zhu, F.-C.; Sun, S.-G.; Villullas, H. M., New understandings of ethanol oxidation reaction mechanism on Pd/C and Pd 2 Ru/C catalysts in alkaline direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, 224 (May 2017), 602-611.
140. Carvalho, L. L.; Colmati, F.; Tanaka, A. A., Nickel-palladium electrocatalysts for methanol, ethanol, and glycerol oxidation reactions. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42 (25), 16118-16126.
141. Qi, J.; Benipal, N.; Liang, C. H.; Li, W. Z., PdAg/CNT catalyzed alcohol oxidation reaction for high-performance anion exchange membrane direct alcohol fuel cell (alcohol = methanol, ethanol, ethylene glycol and glycerol). *Applied Catalysis B-Environmental* **2016**, 199, 494-503.
142. Zhu, C.; Guo, S.; Dong, S., PdM (M = Pt, Au) Bimetallic Alloy Nanowires with Enhanced Electrocatalytic Activity for Electro-oxidation of Small Molecules. *Advanced Materials* **2012**, 24 (17), 2326-2331.
143. Ferreira, H. S.; Gocyla, M.; Ferreira, H. S.; Araujo, R. G. O.; Almeida, C. V. S.; Heggen, M.; Dunin-Borkowski, R. E.; Egiluz, K. I. B.; Strasser, P.; Salazar-Banda, G. R., A Comparative Study of the Catalytic Performance of Pt-Based Bi and Trimetallic Nanocatalysts Towards Methanol, Ethanol, Ethylene Glycol, and Glycerol Electro-Oxidation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2020**, 20 (10), 6274-6285.
144. Zhang, J. H.; Liang, Y. J.; Li, N.; Li, Z. Y.; Xu, C. W.; Jiang, S. P., A remarkable activity of glycerol electrooxidation on gold in alkaline medium. *Electrochimica Acta* **2012**, 59, 156-159.
145. Zhai, C.; Sun, M.; Zeng, L.; Xue, M.; Pan, J.; Du, Y.; Zhu, M., Construction of Pt/graphitic C₃N₄/MoS₂ heterostructures on photo-enhanced electrocatalytic oxidation of small organic molecules. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, 243, 283-293.
146. Zhou, Y.; Shen, Y.; Piao, J., Sustainable Conversion of Glycerol into Value-Added Chemicals by Selective Electro-Oxidation on Pt-Based Catalysts. *ChemElectroChem* **2018**, 5 (13), 1636-1643.
147. Ahmad, M. S.; Cheng, C. K.; Kumar, R.; Singh, S.; Saeed, K. A.; Ong, H. R.; Abdullah, H.; Khan, M. R., Pd/CNT Catalysts for Glycerol Electro-oxidation: Effect of Pd Loading on Production of Valuable Chemical Products. *Electroanalysis* **2020**, 32 (6), 1139-1147.
148. Rahim, S. A. N. M.; Lee, C. S.; Abnisa, F.; Aroua, M. K.; Daud, W. A. W.; Cognet, P.; Pérès, Y., A review of recent developments on kinetics parameters for glycerol electrochemical conversion – A by-product of biodiesel. *Science of The Total Environment* **2020**, 705, 135137-135137.
149. Yadav, G. D.; Chandan, P. A., A green process for glycerol valorization to glycerol carbonate over heterogeneous hydrotalcite catalyst. *Catalysis Today* **2014**, 237, 47-53.
150. Simões, M.; Baranton, S.; Coutanceau, C., Enhancement of catalytic properties for glycerol electrooxidation on Pt and Pd nanoparticles induced by Bi surface modification. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, 110, 40-49.
151. Ahmad, M. S.; Singh, S.; Cheng, C. K.; Ong, H. R.; Abdullah, H.; Khan, M. R.; Wongsakulphasatch, S., Glycerol electro-oxidation to dihydroxyacetone on phosphorous-doped Pd/CNT nanoparticles in alkaline medium. *Catalysis Communications* **2020**, 139, 105964.
152. Liu, C.; Hirohara, M.; Maekawa, T.; Chang, R.; Hayashi, T.; Chiang, C.-Y., Selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone by a non-precious electrocatalyst – CuO. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, 265, 118543.
153. Wang, C.-Y.; Yu, Z.-Y.; Li, G.; Song, Q.-T.; Li, G.; Luo, C.-X.; Yin, S.-H.; Lu, B.-A.; Xiao, C.; Xu, B.-B.; Zhou, Z.-Y.; Tian, N.; Sun, S.-G., Intermetallic PtBi Nanoplates with High Catalytic Activity towards Electro-oxidation of Formic Acid and Glycerol. *Chemelectrochem* **2020**, 7 (1), 239-245.
154. Castagna, R. M.; Sieben, J. M.; Alvarez, A. E.; Duarte, M. M. E., Electrooxidation of ethanol and glycerol on carbon supported PtCu nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, 44 (12), 5970-5982.
155. Chino, I.; Hendrix, K.; Keramati, A.; Muneeb, O.; Haan, J. L., A split pH direct liquid fuel cell powered by propanol or glycerol. *Applied Energy* **2019**, 251.
156. Kwon, Y.; Schouten, K. J. P.; Koper, M. T. M., Mechanism of the catalytic oxidation of glycerol on polycrystalline gold and platinum electrodes. *ChemCatChem* **2011**, 3 (7), 1176-1185.

Referências

157. Garcia, A. C.; Kolb, M. J.; van Nierop y Sanchez, C.; Vos, J.; Birdja, Y. Y.; Kwon, Y.; Tremiliosi-Filho, G.; Koper, M. T. M., Strong impact of platinum surface structure on primary and secondary alcohol oxidation during electro-oxidation of glycerol. *ACS Catalysis* **2016**, 6 (7), 4491-4500.
158. Zhang, Z.; Xin, L.; Li, W., Supported gold nanoparticles as anode catalyst for anion-exchange membrane-direct glycerol fuel cell (AEM-DGFC). *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37 (11), 9393-9401.
159. Huang, L.; Sun, J.-Y.; Cao, S.-H.; Zhan, M.; Ni, Z.-R.; Sun, H.-J.; Chen, Z.; Zhou, Z.-Y.; Sorte, E. G.; Tong, Y. J.; Sun, S.-G., Combined EC-NMR and In Situ FTIR Spectroscopic Studies of Glycerol Electrooxidation on Pt/C, PtRu/C, and PtRh/C. *ACS Catalysis* **2016**, 6 (11), 7686-7695.
160. Banjong, J.; Therdthianwong, A.; Therdthianwong, S.; Yongprapat, S.; Wongyao, N., High performance alkaline-acid direct glycerol fuel cells for portable power supplies via electrode structure design. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, 45 (3), 2244-2256.
161. Sangkheaw, P.; Therdthianwong, S.; Therdthianwong, A.; Wongyao, N.; Yongprapat, S., Enhancement of anode performance for alkaline-acid direct glycerol fuel cells. *Renewable Energy* **2020**, 161, 395-407.
162. Benipal, N.; Qi, J.; Liu, Q.; Li, W. Z., Carbon nanotube supported PdAg nanoparticles for electrocatalytic oxidation of glycerol in anion exchange membrane fuel cells. *Applied Catalysis B-Environmental* **2017**, 210, 121-130.
163. Zhang, Z. Y.; Xin, L.; Li, W. Z., Electrocatalytic oxidation of glycerol on Pt/C in anion-exchange membrane fuel cell: Cogeneration of electricity and valuable chemicals. *Applied Catalysis B-Environmental* **2012**, 119, 40-48.
164. Zhang, Z. Y.; Xin, L.; Li, W. Z., Supported gold nanoparticles as anode catalyst for anion-exchange membrane-direct glycerol fuel cell (AEM-DGFC). *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37 (11), 9393-9401.
165. Sandrini, R. M. L. M.; Sempionatto, J. R.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; Souza-Garcia, J.; Angelucci, C. A., Mechanistic aspects of glycerol electrooxidation on Pt (111) electrode in alkaline media. *Electrochemistry Communications* **2018**, 86, 149-152.
166. Hu, T.; Wang, Y.; Liu, Q.; Zhang, L.; Wang, H.; Tang, T.; Chen, W.; Zhao, M.; Jia, J., In-situ synthesis of palladium-base binary metal oxide nanoparticles with enhanced electrocatalytic activity for ethylene glycol and glycerol oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 42 (41), 25951-25959.
167. Jiang, K.; Wang, P.; Guo, S.; Zhang, X.; Shen, X.; Lu, G.; Su, D.; Huang, X., Ordered PdCu-Based Nanoparticles as Bifunctional Oxygen-Reduction and Ethanol-Oxidation Electrocatalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55 (31), 9030-9035.
168. Shen, S. Y.; Zhao, T. S.; Xu, J. B.; Li, Y. S., Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources* **2010**, 195 (4), 1001-1006.
169. Holade, Y.; Morais, C.; Arrii-Clacens, S.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Kokoh, K. B., New Preparation of PdNi/C and PdAg/C Nanocatalysts for Glycerol Electrooxidation in Alkaline Medium. *Electrocatalysis* **2013**, 4 (3), 167-178.
170. Xu, H.; Song, P.; Fernandez, C.; Wang, J.; Zhu, M.; Shiraishi, Y.; Du, Y., Sophisticated Construction of Binary PdPb Alloy Nanocubes as Robust Electrocatalysts toward Ethylene Glycol and Glycerol Oxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, 10 (15), 12659-12665.
171. Shen, S. Y.; Zhao, T. S.; Xu, J. B., Carbon-supported bimetallic PdIr catalysts for ethanol oxidation in alkaline media. *Electrochimica Acta* **2010**, 55 (28), 9179-9184.
172. Mao, H.; Wang, L.; Zhu, P.; Xu, Q.; Li, Q., Carbon-supported PdSn-SnO₂ catalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, 39 (31), 17583-17588.
173. Zhou, W. J.; Li, W. Z.; Song, S. Q.; Zhou, Z. H.; Jiang, L. H.; Sun, G. Q.; Xin, Q.; Poulianitis, K.; Kontou, S.; Tsakaratas, P., Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources* **2004**, 131 (1-2), 217-223.
174. Bai, J.; Xiao, X.; Xue, Y.-Y.; Jiang, J.-X.; Zeng, J.-H.; Li, X.-F.; Chen, Y., Bimetallic Platinum-Rhodium Alloy Nanodendrites as Highly Active Electrocatalyst for the Ethanol Oxidation Reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, 10 (23), 19755-19763.
175. Zhu, F.; Tu, K.; Huang, L.; Qu, X.; Zhang, J.; Liao, H.; Zhou, Z.; Jiang, Y.; Sun, S., High selectivity PtRh/RGO catalysts for ethanol electro-oxidation at low potentials: Enhancing the efficiency of CO₂ from alcoholic groups. *Electrochimica Acta* **2018**, 292, 208-216.
176. Wang, P.; Wen, Y.; Yin, S.; Wang, N., PtRh alloys on hybrid TiO₂ e Carbon support as high efficiency catalyst for ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42 (39), 24689-24696.

Referências

177. Mukherjee, P.; Roy, P. S.; Bhattacharya, S. K., Improved carbonate formation from ethanol oxidation on nickel supported Pt–Rh electrode in alkaline medium at room temperature. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40* (39), 13357-13367.
178. Shen, S. Y.; Zhao, T. S.; Xu, J. B., Carbon supported PtRh catalysts for ethanol oxidation in alkaline direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35* (23), 12911-12917.
179. Mukherjee, P.; Roy, P. S.; Bhattacharya, S. K., Improved carbonate formation from ethanol oxidation on nickel supported Pt–Rh electrode in alkaline medium at room temperature. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40* (39), 13357-13367.
180. Fontes, E. H.; da Silva, S. G.; Spinace, E. V.; Neto, A. O.; de Souza, R. F. B., In Situ ATR-FTIR Studies of Ethanol Electro-oxidation in Alkaline Medium on PtRh/C Electrocatalyst Prepared by an Alcohol Reduction Process. *Electrocatalysis* **2016**, *7* (4), 297-304.
181. Maksić, A.; Smiljanić, M.; Miljanić, Š.; Rakočević, Z.; Šrbac, S., Ethanol Oxidation on Rh/Pd(poly) in Alkaline Solution. *Electrochim. Acta* **2016**, *209*, 323-331.
182. Fontes, E. H.; Ramos, C. E. D.; Nandinha, J.; Piasentin, R. M.; Neto, A. O.; Landers, R., Structural analysis of PdRh/C and PdSn/C and its use as electrocatalysts for ethanol oxidation in alkaline medium. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44* (2), 937-951.
183. Zakaria, K.; McKay, M.; Thimmappa, R.; Hasan, M.; Mamlouk, M.; Scott, K., Direct Glycerol Fuel Cells: Comparison with Direct Methanol and Ethanol Fuel Cells. *Chemelectrochem* **2019**, *6* (9), 2578-2585.
184. Ferreira Jr, R. S.; Janete Giz, M.; Camara, G. A., Influence of the local pH on the electrooxidation of glycerol on Palladium–Rhodium electrodeposits. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, *697*, 15-20.
185. Lam, B. T. X.; Chiku, M.; Higuchi, E.; Inoue, H., Rhodium Nanoparticle-Loaded Carbon Black Electrocatalyst for the Glycerol Oxidation Reaction in Alkaline Medium. *Advances in Nanoparticles* **2016**, Vol.05No.01, 8.
186. Lee, D.; Kim, Y.; Kwon, Y.; Lee, J.; Kim, T.-W.; Noh, Y.; Kim, W. B.; Seo, M. H.; Kim, K.; Kim, H. J., Boosting the electrocatalytic glycerol oxidation performance with highly-dispersed Pt nanoclusters loaded on 3D graphene-like microporous carbon. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *245*, 555-568.
187. Kang, Y.; Xue, Q.; Jin, P.; Jiang, J.; Zeng, J.; Chen, Y., Rhodium Nanosheets–Reduced Graphene Oxide Hybrids: A Highly Active Platinum-Alternative Electrocatalyst for the Methanol Oxidation Reaction in Alkaline Media. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5* (11), 10156-10162.
188. Li, L.; Hu, L.; Li, J.; Wei, Z., Enhanced stability of Pt nanoparticle electrocatalysts for fuel cells. *Nano Research* **2015**, *8* (2), 418-440.
189. Tang, S.; Sun, G.; Qi, J.; Sun, S.; Guo, J.; Xin, Q.; Haarberg, G. M., Review of New Carbon Materials as Catalyst Supports in Direct Alcohol Fuel Cells. *Chinese Journal of Catalysis* **2010**, *31* (1), 12-17.
190. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; Swain, E.; Robey, C., *Fundamentals and Applications*. 2001.
191. Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélia, R. Q., Voltammetry: A Brief Review About Concepts. *Revista Virtual de Química* **2013**, *5* (4), 516-537.
192. Skoog, D. A., *Fundamentos de química analítica*. 1 ed.; São Paulo, 2006.
193. Wang, J., *Analytical Electrochemistry*. 3^a Edição ed.; Wiley-VCH: New Jersey, Estados Unidos, 2006; p 263-263.
194. Samad, S.; Loh, K. S.; Wong, W. Y.; Lee, T. K.; Sunarso, J.; Chong, S. T.; Wan Daud, W. R., Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43* (16), 7823-7854.
195. Hu, G.; Li, J.; Zeng, G., Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: a review. *Journal of hazardous materials* **2013**, *261*, 470-90.
196. Capek, I., Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* **2004**, *110* (1), 49-74.
197. Holade, Y.; Sahin, N.; Servat, K.; Napporn, T.; Kokoh, K., Recent Advances in Carbon Supported Metal Nanoparticles Preparation for Oxygen Reduction Reaction in Low Temperature Fuel Cells. *Catalysts* **2015**, *5* (1), 310-348.
198. Li, B.; Su, W.; Wang, X.; Wang, X., Alumina supported Ni and Co catalysts modified by Y2O3 via different impregnation strategies: Comparative analysis on structural properties and catalytic performance in methane reforming with CO2. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (33), 14732-14746.
199. Profeti, L. P. R.; Profeti, D.; Olivi, P., Pt–RuO2 electrodes prepared by thermal decomposition of polymeric precursors as catalysts for direct methanol fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34* (6), 2747-2757.

Referências

200. González-Quijano, D.; Pech-Rodríguez, W. J. I.; Escalante-García, J. I.; Vargas-Gutiérrez, G.; Rodríguez-Varela, F. J., Electrocatalysts for ethanol and ethylene glycol oxidation reactions. Part I: Effects of the polyol synthesis conditions on the characteristics and catalytic activity of Pt–Sn/C anodes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, 39 (29), 16676-16685.
201. Fiévet, F.; Ammar-Merah, S.; Brayner, R.; Chau, F.; Giraud, M.; Mammeri, F.; Peron, J.; Piquemal, J. Y.; Sicard, L.; Viau, G., The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chemical Society Reviews* **2018**, 47 (14), 5187-5233.
202. Wang, L.; Zhai, J.-J.; Jiang, K.; Wang, J.-Q.; Cai, W.-B., Pd–Cu/C electrocatalysts synthesized by one-pot polyol reduction toward formic acid oxidation: Structural characterization and electrocatalytic performance. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, 40 (4), 1726-1734.
203. Holade, Y.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Kokoh, K. B., Electrocatalytic properties of nanomaterials synthesized from “Bromide Anion Exchange” method - Investigations of glucose and glycerol oxidation. *Electrochimica Acta* **2015**, 162, 205-214.
204. Neto, S. A.; Moreira, T. F. M.; Olivi, P., Preparation and characterization of active and cost-effective nickel/platinum electrocatalysts for hydrogen evolution electrocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, 44 (16), 8079-8088.
205. Teran, F. E.; Santos, D. M.; Ribeiro, J.; Kokoh, K. B., Activity of PtSnRh/C nanoparticles for the electrooxidation of C1 and C2 alcohols. *Thin Solid Films* **2012**, 520 (18), 5846-5850.
206. Kurihara, L. K.; Chow, G. M.; Schoen, P. E., Nanocrystalline metallic powders and films produced by the polyol method. *Nanostructured Materials* **1995**, 5 (6), 607-613.
207. Farsadrooh, M.; Yazdan-Abad, M. Z.; Noroozifar, M.; javadian, H.; Alfi, N.; Modarresi-Alam, A. R., Fast improved polyol method for synthesis of Pd/C catalyst with high performance toward ethanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**.
208. Yang, F.; Ye, J.; Yuan, Q.; Yang, X.; Xie, Z.; Zhao, F.; Zhou, Z.; Gu, L.; Wang, X., Ultrasmall Pd–Cu–Pt Trimetallic Twin Icosahedrons Boost the Electrocatalytic Performance of Glycerol Oxidation at the Operating Temperature of Fuel Cells. *Advanced Functional Materials* **2020**, 30 (11), 1908235.
209. Ko, I. H.; Lee, W. D.; Baek, J. Y.; Sung, Y. E.; Lee, H. I., Modified polyol method for a highly alloyed PtRu/C electrocatalyst: Effect of hot injection of metal precursor and NaOH. *Materials Chemistry and Physics* **2016**, 183, 11-17.
210. Lee, Y.-W.; Park, K.-W., Pt–Rh alloy nanodendrites for improved electrocatalytic activity and stability in methanol electrooxidation reaction. *Catalysis Communications* **2014**, 55, 24-28.
211. Karimi, F.; Peppley, B. A., Comparison of conventional versus microwave heating for polyol synthesis of supported iridium based electrocatalyst for polymer electrolyte membrane water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42 (8), 5083-5094.
212. Larsen, M. J.; Jiménez Morales, I.; Cavaliere, S.; Zajac, J.; Jones, D. J.; Rozière, J.; Kaluža, L.; Gulková, D.; Odgaard, M., Development of tailored high-performance and durable electrocatalysts for advanced PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42 (10), 7166-7176.
213. Pinheiro, A. L. N.; Oliveira-Neto, A.; de Souza, E. C.; Perez, J.; Paganin, V. A.; Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R., Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on high surface area carbon. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **2003**, 6 (1), 1-8.
214. Thepkaew, J.; Therdthianwong, S.; Therdthianwong, A., Effect of pre-treatment approach of a carbon support on activity of PtSn/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry* **2011**, 41 (4), 435-444.
215. Hussain, S.; Kongi, N.; Erikson, H.; Rähn, M.; Merisalu, M.; Matisen, L.; Paiste, P.; Aruväli, J.; Sammelselg, V.; Estudillo-Wong, L. A.; Tammeveski, K.; Alonso-Vante, N., Platinum nanoparticles photo-deposited on SnO₂-C composites: An active and durable electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta* **2019**, 316, 162-172.
216. Zignani, S. C.; Baglio, V.; Sebastián, D.; Siracusano, S.; Aricò, A. S., Enhancing ethanol oxidation rate at PtRu electro-catalysts using metal-oxide additives. *Electrochimica Acta* **2016**, 191, 183-191.
217. Fan, X.; Shao, J.; Xiao, X.; Wang, X.; Li, S.; Ge, H.; Chen, L.; Wang, C., In situ synthesis of SnO₂ nanoparticles encapsulated in micro/mesoporous carbon foam as a high-performance anode material for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, 2 (43), 18367-18374.
218. Liu, R.; Yang, W.-D.; Fang, H.-Y. Performance of SnO₂/carbon nanotube composite electrode materials synthesised by the Pechini method *Micro & Nano Letters* [Online], 2016, p. 54-56. <https://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/mnl.2015.0296>.

Referências

219. Moraes, M. C.; Junco, G. G.; Moreira, T. F. M.; Pinheiro, C. J. G.; Olivi, P.; Profeti, D.; Profeti, L. P. R., NiO-promoted Pt electrocatalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors for oxidation of glycerol in alkaline medium. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, 7 (1), 102922-102922.
220. Purgato, F. L. S.; Olivi, P.; Léger, J. M.; de Andrade, A. R.; Tremiliosi-Filho, G.; Gonzalez, E. R.; Lamy, C.; Kokoh, K. B., Activity of platinum–tin catalysts prepared by the Pechini–Adams method for the electrooxidation of ethanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, 628 (1), 81-89.
221. Lemoine, C., Synthèse de nanocatalyseurs métalliques supportés pour l'électrooxydation du glucose: application en pile implantable. **2019**.
222. Abdelkareem, M. A.; Elsaid, K.; Wilberforce, T.; Kamil, M.; Sayed, E. T.; Olabi, A., Environmental aspects of fuel cells: A review. *Science of The Total Environment* **2020**, 141803.
223. Vielstich, W., Review Electrochemical Energy Conversion – Methanol Fuel Cell as Example. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2003**, 14 (4), 503-509.
224. Valério Neto, E. S.; Gomes, M. A.; Salazar-Banda, G. R.; Eguiluz, K. I. B., Pt and Pt–Rh nanowires supported on carbon and SnO₂:Sb nanoparticles for ethanol electrochemical oxidation in acidic media. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, 43 (1), 178-188.
225. Beyhan, S.; Léger, J.-M.; Kadırgan, F., Adsorption and oxidation of acetaldehyde on carbon supported Pt, PtSn and PtSn-based trimetallic catalysts by in situ Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Power Sources* **2013**, 242, 503-509.
226. Beyhan, S.; Léger, J.-M.; Kadırgan, F., In situ FTIR investigation of acetic acid electrooxidation on carbon supported Pt–Sn based trimetallic catalysts: Influence of the nature of the third metal. *Applied Surface Science* **2014**, 321, 426-431.
227. Fontes, E. H.; Piasentin, R. M.; Ayoub, J. M. S.; da Silva, J. C. M.; Assumpção, M. H. M. T.; Spinacé, E. V.; Neto, A. O.; de Souza, R. F. B., Electrochemical and in situ ATR-FTIR studies of ethanol electro-oxidation in alkaline medium using PtRh/C electrocatalysts. *Materials for Renewable and Sustainable Energy* **2015**, 4 (1), 3-3.
228. Zhang, H.; Tan, H.-R.; Jaenicke, S.; Chuah, G.-K., Highly efficient and robust Cu catalyst for non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and hydrogen. *Journal of Catalysis* **2020**, 389, 19-28.
229. Kang, Y.; Wang, W.; Pu, Y.; Li, J.; Chai, D.; Lei, Z., An effective Pd-NiOx-P composite catalyst for glycerol electrooxidation: Co-existed phosphorus and nickel oxide to enhance performance of Pd. *Chemical Engineering Journal* **2017**, 308, 419-427.
230. Song, S. Q.; Zhou, W. J.; Zhou, Z. H.; Jiang, L. H.; Sun, G. Q.; Xin, Q.; Leontidis, V.; Kontou, S.; Tsiakaras, P., Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2005**, 30 (9), 995-1001.
231. Zhang, H.; He, J.; Zhai, C.; Zhu, M., 2D Bi₂WO₆/MoS₂ as a new photo-activated carrier for boosting electrocatalytic methanol oxidation with visible light illumination. *Chinese Chemical Letters* **2019**, 30 (12), 2338-2342.
232. Lin, L.; Sheng, W.; Yao, S.; Ma, D.; Chen, J. G., Pt/Mo₂C/C-cp as a highly active and stable catalyst for ethanol electrooxidation. *Journal of Power Sources* **2017**, 345, 182-189.
233. Chiou, J. Y. Z.; Lee, C.-L.; Ho, K.-F.; Huang, H.-H.; Yu, S.-W.; Wang, C.-B., Catalytic performance of Pt-promoted cobalt-based catalysts for the steam reforming of ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, 39 (11), 5653-5662.
234. Almeida, C. V. S.; Galiote, N. A.; Eguiluz, K. I. B.; Salazar-Banda, G. R.; Del Colle, V.; Tremiliosi-Filho, G., Evidence of surface restructuration on Pt–Rh/C and Pt–Rh–Ni/C nanoparticles applied to ethanol electrooxidation reaction. *Electrochimica Acta* **2020**, 351, 136223.
235. De Souza, J. P. I.; Queiroz, S. L.; Bergamaski, K.; Gonzalez, E. R.; Nart, F. C., Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106 (38), 9825-9830.
236. Silva-Junior, L. C.; Maia, G.; Passos, R. R.; de Souza, E. A.; Camara, G. A.; Giz, M. J., Analysis of the selectivity of PtRh/C and PtRhSn/C to the formation of CO₂ during ethanol electrooxidation. *Electrochimica Acta* **2013**, 112, 612-619.
237. Medway, S. L.; Lucas, C. a.; Kowal, a.; Nichols, R. J.; Johnson, D., In situ studies of the oxidation of nickel electrodes in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, 587 (1), 172-181.
238. Beyhan, S.; Coutanceau, C.; Léger, J.-M.; Napporn, T. W.; Kadırgan, F., Promising anode candidates for direct ethanol fuel cell: Carbon supported PtSn-based trimetallic catalysts prepared by Bönnemann method. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, 38 (16), 6830-6841.

Referências

239. Rao, L.; Jiang, Y.-X.; Zhang, B.-W.; Cai, Y.-R.; Sun, S.-G., High activity of cubic PtRh alloys supported on graphene towards ethanol electrooxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (27), 13662-13671.
240. Kowal, A.; Gojković, S. L.; Lee, K. S.; Olszewski, P.; Sung, Y. E., Synthesis, characterization and electrocatalytic activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt, Pt–Rh, Pt–SnO₂ and Pt–Rh–SnO₂ nanoclusters. *Electrochemistry Communications* **2009**, *11* (4), 724-727.
241. Harada, M.; Einaga, H., Preparation of Pt/Rh bimetallic colloidal particles in polymer solutions using borohydride-reduction. *Journal of colloid and interface science* **2007**, *308* (2), 568-72.
242. Essinger-Hileman, E. R.; DeCicco, D.; Bondi, J. F.; Schaak, R. E., Aqueous room-temperature synthesis of Au–Rh, Au–Pt, Pt–Rh, and Pd–Rh alloy nanoparticles: fully tunable compositions within the miscibility gaps. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (31), 11599.
243. Choi, J.-H.; Park, K.-W.; Park, I.-S.; Nam, W.-H.; Sung, Y.-E., Methanol electro-oxidation and direct methanol fuel cell using Pt/Rh and Pt/Ru/Rh alloy catalysts. *Electrochim. Acta* **2004**, *50* (2), 787-790.
244. Li, L.; Tian, C.; Yang, J.; Zhang, X.; Chen, J., One-pot synthesis of PtRh/β-CD-CNTs for methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40* (43), 14866-14874.
245. Lu, J.; Zhang, L.; Jing, S.; Luo, L.; Yin, S., Remarkably efficient PtRh alloyed with nanoscale WC for hydrogen evolution in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42* (9), 5993-5999.
246. Mukerjee, S.; Uriar, R. C., Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2002**, *47* (19), 3219-3231.
247. Loukrakpam, R.; Yuan, Q.; Petkov, V.; Gan, L.; Rudi, S.; Yang, R.; Huang, Y.; Brankovic, S. R.; Strasser, P., Efficient C–C bond splitting on Pt monolayer and sub-monolayer catalysts during ethanol electro-oxidation: Pt layer strain and morphology effects. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (35), 18866-18876.
248. Liu, Z.; Lee, J. Y.; Chen, W.; Han, M.; Gan, L. M., Physical and Electrochemical Characterizations of Microwave-Assisted Polyol Preparation of Carbon-Supported PtRu Nanoparticles. *Langmuir* **2004**, *20* (1), 181-187.
249. Lambregts, M. J.; Frank, S., Application of Vegard's law to mixed cation sodalites: A simple method for determining the stoichiometry. *Talanta* **2004**, *62* (3), 627-630.
250. Min, M.-k.; Cho, J.; Cho, K.; Kim, H., Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. *Electrochimica Acta* **2000**, *45* (25–26), 4211-4217.
251. Moulder, J. F., Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Physical Electronics* **1995**, 230-232.
252. cefik, S. z., XPS Investigation of X-Ray-Induced Reduction of Metal Ions. *Appl. Spectrosc.* **54** (11), 1716-1718.
253. Zhu, C.; Lan, B.; Wei, R.-L.; Wang, C.-N.; Yang, Y.-Y., Potential-Dependent Selectivity of Ethanol Complete Oxidation on Rh Electrode in Alkaline Media: A Synergistic Study of Electrochemical ATR-SEIRAS and IRAS. *ACS Catalysis* **2019**, *9* (5), 4046-4053.
254. Holade, Y.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Morais, C.; Berjeaud, J.-M.; Kokoh, K. B., Highly Selective Oxidation of Carbohydrates in an Efficient Electrochemical Energy Converter: Cogenerating Organic Electrosynthesis. *ChemSusChem* **2016**, *9* (3), 252-263.
255. Unni, S. M.; Mora-Hernandez, J. M.; Kurungot, S.; Alonso-Vante, N., CoSe₂ Supported on Nitrogen-Doped Carbon Nanohorns as a Methanol-Tolerant Cathode for Air-Breathing Microlaminar Flow Fuel Cells. *Chemelectrochem* **2015**, *2* (9), 1339-1345.
256. Serov, A. A.; Cho, S.-Y.; Han, S.; Min, M.; Chai, G.; Nam, K. H.; Kwak, C., Modification of palladium-based catalysts by chalcogenes for direct methanol fuel cells. *Electrochemistry Communications* **2007**, *9* (8), 2041-2044.
257. Khan, I. A.; Khan, L.; Khan, S. I.; Badshah, A., Shape-control synthesis of PdCu nanoparticles with excellent catalytic activities for direct alcohol fuel cells application. *Electrochimica Acta* **2020**, *349*, 136381.
258. Silva, C. D.; Corradini, P. G.; Del Colle, V.; Mascaro, L. H.; de Lima, F. H. B.; Pereira, E. C., Pt/Rh/Pt and Pt/Ru/Pt multilayers for the electrochemical oxidation of methanol and ethanol. *Electrochimica Acta* **2020**, *354*, 136674.
259. Beyhan, S.; Léger, J.-M.; Kadırgan, F., Understanding the influence of Ni, Co, Rh and Pd addition to PtSn/C catalyst for the oxidation of ethanol by in situ Fourier transform infrared spectroscopy. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *144*, 66-74.
260. Wang, Y.; Zou, S.; Cai, W.-B., Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-Based Catalysts: From Reaction Mechanisms to Catalytic Materials. *Catalysts* **2015**, *5* (3), 1507-1534.

Referências

261. Pagliaro, M.; Ciriminna, R.; Kimura, H.; Rossi, M.; Della Pina, C., From Glycerol to Value-Added Products. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (24), 4434-4440.
262. Da Silva, R. G.; Aquino Neto, S.; Kokoh, K. B.; De Andrade, A. R., Electroconversion of glycerol in alkaline medium: From generation of energy to formation of value-added products. *Journal of Power Sources* **2017**, *351*, 174-182.
263. Hamid, S. B. A.; Basiron, N.; Yehye, W. A.; Sudarsanam, P., Nanoscale Pd-based catalysts for selective oxidation of glycerol with molecular oxygen: Structure–activity correlations. *Polyhedron* **2016**, *120*, 124-133.
264. Dodekatos, G.; Schünemann, S.; Tüysüz, H., Recent Advances in Thermo-, Photo-, and Electrocatalytic Glycerol Oxidation. *ACS Catal.* **2018**, *8* (7), 6301-6333.
265. Wang, J.; Chen, H.; Hu, Z.; Yao, M.; Li, Y., A Review on the Pd-Based Three-Way Catalyst. *Catal. Rev.* **2015**, *57* (1), 79-144.
266. Namdeo, A.; Mahajani, S. M.; Suresh, A. K., Palladium catalysed oxidation of glycerol—Effect of catalyst support. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *421*, 45-56.
267. Li, M.; Zhou, W. P.; Marinkovic, N. S.; Sasaki, K.; Adzic, R. R., The role of rhodium and tin oxide in the platinum-based electrocatalysts for ethanol oxidation to CO₂. *Electrochimica Acta* **2013**, *104*, 454-461.
268. Bergamaski, K.; Gonzalez, E. R.; Nart, F. C., Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts. *Electrochim. Acta* **2008**, *53* (13), 4396-4406.
269. Antolini, E., Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, *88* (1–2), 1-24.
270. Salgado, J. R. C.; Gonzalez, E. R., Correlation between catalytic activity and particle size of Pt/C prepared by different methods. *Eclética Química* **2003**, *28* (2), 77-85.
271. Harada, M.; Einaga, H., Preparation of Pt/Rh bimetallic colloidal particles in polymer solutions using borohydride-reduction. *J Colloid Interf Sci* **2007**, *308* (2), 568-572.
272. Pupo, M. M. S.; López-Suárez, F. E.; Bueno-López, A.; Meneses, C. T.; Eguiluz, K. I. B.; Salazar-Banda, G. R., Sn@Pt and Rh@Pt core–shell nanoparticles synthesis for glycerol oxidation. *J. Appl. Electrochem.* **2015**, *45* (2), 139-150.
273. Ghanbari, N.; Hoseini, S. J.; Bahrami, M., Ultrasonic assisted synthesis of palladium-nickel/iron oxide core–shell nanoalloys as effective catalyst for Suzuki-Miyaura and p-nitrophenol reduction reactions. *Ultrasonics Sonochemistry* **2017**, *39*, 467-477.
274. Arblaster, J. W., Crystallographic Properties of Palladium. *Platinum Metals Review* **2012**, *56* (3), 181-189.
275. Lopes, T.; Antolini, E.; Colmati, F.; Gonzalez, E. R., Carbon supported Pt–Co (3:1) alloy as improved cathode electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources* **2007**, *164* (1), 111-114.
276. Gómez, R.; Rodes, A.; Pérez, J. M.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., Electrochemical and in situ FTIR studies of the CO adsorption at palladium and rhodium multilayers deposited on platinum single crystal surfaces. I. Pt(110) substrate. *Surf. Sci* **1995**, *327* (3), 202-215.
277. Nart, F. C.; Iwasita, T., Static field effect on the band intensity of adsorbed sulfate ions. *Electrochim. Acta* **1996**, *41* (5), 631-636.
278. Lambert, D. K., Vibrational Stark effect of adsorbates at electrochemical interfaces. *Electrochim. Acta* **1996**, *41* (5), 623-630.
279. Tonda-Mikiela, P.; Napporn, T. W.; Morais, C.; Servat, K.; Chen, A.; Kokoh, K. B., Synthesis of gold-platinum nanomaterials using bromide anion exchange-synergistic electroactivity toward CO and glucose oxidation. *Journal of the Electrochemical Society* **2012**, *159* (11), H828-H833.
280. Hu, L.; Xia, G.; Qu, L.; Li, C.; Xin, Q.; Li, D., Strong effect of transitional metals on the sulfur resistance of Pd/HY-Al₂O₃ catalysts for aromatic hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, *171* (1), 169-179.
281. Savinova, E. R.; Hahn, F.; Alonso-Vante, N., Surface electrochemistry of CO as a probe molecule on carbon-supported Se-surface modified Ru nanoparticles via infrared reflection absorption spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (42), 5693-5699.
282. Higuchi, E.; Takase, T.; Chiku, M.; Inoue, H., Preparation of ternary Pt/Rh/SnO₂ anode catalysts for use in direct ethanol fuel cells and their electrocatalytic activity for ethanol oxidation reaction. *J. Power Sources* **2014**, *263*, 280-287.
283. Li, M.; Kowal, A.; Sasaki, K.; Marinkovic, N.; Su, D.; Korach, E.; Liu, P.; Adzic, R. R., Ethanol oxidation on the ternary Pt–Rh–SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (14), 4331-4338.

Referências

284. Kowal, A.; Li, M.; Shao, M.; Sasaki, K.; Vukmirovic, M. B.; Zhang, J.; Marinkovic, N. S.; Liu, P.; Frenkel, A. I.; Adzic, R. R., Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. *Nat. Mater.* **2009**, 8 (4), 325-330.
285. Alvarenga, G. M.; Coutinho Gallo, I. B.; Villullas, H. M., Enhancement of ethanol oxidation on Pd nanoparticles supported on carbon-antimony tin oxide hybrids unveils the relevance of electronic effects. *J. Catal.* **2017**, 348, 1-8.
286. Quispe, C. A. G.; Coronado, C. J. R.; Carvalho Jr, J. A., Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, 27 (0), 475-493.
287. Antolini, E., Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources* **2007**, 170 (1), 1-12.
288. Ozoemena, K. I.; Chen, S., *Nanomaterials for fuel cell catalysis*. Springer International Publishing: Cham, 2016.
289. An, L.; Zhao, T. S.; Zeng, L.; Yan, X. H., Performance of an alkaline direct ethanol fuel cell with hydrogen peroxide as oxidant. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, 39 (5), 2320-2324.
290. Ferreira Frota, E.; Silva de Barros, V. V.; de Araújo, B. R. S.; Gonzaga Purgatto, Â.; Linares, J. J., Pt/C containing different platinum loadings for use as electrocatalysts in alkaline PBI-based direct glycerol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42 (36), 23095-23106.
291. Guo, S.; Wang, E., Noble metal nanomaterials: Controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors. *Nano Today* **2011**, 6 (3), 240-264.
292. Sen Gupta, S.; Mahapatra, S. S.; Datta, J., A potential anode material for the direct alcohol fuel cell. *Journal of Power Sources* **2004**, 131 (1-2), 169-174.
293. Antoniassi, R. M.; Otubo, L.; Vaz, J. M.; Oliveira Neto, A.; Spinacé, E. V., Synthesis of Pt nanoparticles with preferential (100) orientation directly on the carbon support for Direct Ethanol Fuel Cell. *Journal of Catalysis* **2016**, 342, 67-74.
294. Mondal, A.; De, A.; Datta, J., Selective methodology for developing PtCo NPs and performance screening for energy efficient electro-catalysis in direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, 44 (21), 10996-11011.
295. Wang, W.; Liu, X.; Wang, Y.; Zhang, L.; Imhanria, S.; Lei, Z., A metal-organic framework derived PtCo/C electrocatalyst for ethanol electro-oxidation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2019**, 104, 284-292.
296. Santasalo-Aarnio, A.; Sairanen, E.; Arán-Ais, R. M.; Figueiredo, M. C.; Hua, J.; Feliu, J. M.; Lehtonen, J.; Karinen, R.; Kallio, T., The activity of ALD-prepared PtCo catalysts for ethanol oxidation in alkaline media. *Journal of Catalysis* **2014**, 309, 38-48.
297. Yan, H.; Yao, S.; Yin, B.; Liang, W.; Jin, X.; Feng, X.; Liu, Y.; Chen, X.; Yang, C., Synergistic effects of bimetallic PtRu/MCM-41 nanocatalysts for glycerol oxidation in base-free medium: Structure and electronic coupling dependent activity. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, 259, 118070-118070.
298. Altarawneh, R. M.; Pickup, P. G., Pt and PtRu catalyst bilayers increase efficiencies for ethanol oxidation in proton exchange membrane electrolysis and fuel cells. *Journal of Power Sources* **2017**, 366, 27-32.
299. Li, H.; Sun, G.; Cao, L.; Jiang, L.; Xin, Q., Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta* **2007**, 52 (24), 6622-6629.
300. Chen, G.; Yang, X.; Xie, Z.; Zhao, F.; Zhou, Z.; Yuan, Q., Hollow PtCu octahedral nanoalloys: Efficient bifunctional electrocatalysts towards oxygen reduction reaction and methanol oxidation reaction by regulating near-surface composition. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, 562, 244-251.
301. Liu, C.; Zhang, L.; Sun, L.; Wang, W.; Chen, Z., Enhanced electrocatalytic activity of PtCu bimetallic nanoparticles on CeO₂/carbon nanotubes for methanol electro-oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, 45 (15), 8558-8567.
302. Maya-Cornejo, J.; Carrera-Cerritos, R.; Sebastián, D.; Ledesma-García, J.; Arriaga, L. G.; Aricò, A. S.; Baglio, V., PtCu catalyst for the electro-oxidation of ethanol in an alkaline direct alcohol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42 (46), 27919-27928.
303. Song, H.; Luo, M.; Qiu, X.; Cao, G., Insights into the endurance promotion of PtSn/CNT catalysts by thermal annealing for ethanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta* **2016**, 213, 578-586.
304. Antolini, E.; Gonzalez, E. R., Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt-Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium☆. *Catalysis Today* **2011**, 160 (1), 28-38.
305. Fang, B.; Liu, Z.; Bao, Y.; Feng, L., Unstable Ni leaching in MOF-derived PtNi-C catalyst with improved performance for alcohols fuel electro-oxidation. *Chinese Chemical Letters* **2020**.

Referências

306. Jiang, T.; Huai, Q.; Geng, T.; Ying, W.; Xiao, T.; Cao, F., Catalytic performance of Pd–Ni bimetallic catalyst for glycerol hydrogenolysis. *Biomass and Bioenergy* **2015**, *78*, 71-79.
307. Nguyen, S. T.; Yang, Y.; Wang, X., Ethanol electro-oxidation activity of Nb-doped-TiO₂ supported PdAg catalysts in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *113-114*, 261-270.
308. Pech-Rodríguez, W. J.; González-Quijano, D.; Vargas-Gutiérrez, G.; Morais, C.; Napporn, T. W.; Rodríguez-Varela, F. J., Electrochemical and in situ FTIR study of the ethanol oxidation reaction on PtMo/C nanomaterials in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *203*, 654-662.
309. De Souza, R. F. B.; Flausino, A. E. A.; Rascio, D. C.; Oliveira, R. T. S.; Neto, E. T.; Calegaro, M. L.; Santos, M. C., Ethanol oxidation reaction on PtCeO₂/C electrocatalysts prepared by the polymeric precursor method. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *91* (1-2), 516-523.
310. Rao, L.; Jiang, Y.-X.; Zhang, B.-W.; Cai, Y.-R.; Sun, S.-G., High activity of cubic PtRh alloys supported on graphene towards ethanol electrooxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (27), 13662-13662.
311. Zhang, F.; Zhou, D.; Zhang, Z.; Zhou, M.; Wang, Q., Preparation of Rh/C and its high electro-catalytic activity for ethanol oxidation in alkaline media. *RSC Advances* **2015**, *5* (111), 91829-91835.
312. Suo, Y.; Hsing, I. M., Highly active rhodium/carbon nanocatalysts for ethanol oxidation in alkaline medium. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (19), 7945-7950.
313. Rodrigues, E. G.; Carabineiro, S. A. C.; Chen, X.; Delgado, J. J.; Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Órfão, J. J. M., Selective Oxidation of Glycerol Catalyzed by Rh/Activated Carbon: Importance of Support Surface Chemistry. *Catalysis Letters* **2011**, *141* (3), 420-431.
314. Ye, J.-Y.; Jiang, Y.-X.; Sheng, T.; Sun, S.-G., In-situ FTIR spectroscopic studies of electrocatalytic reactions and processes. *Nano Energy* **2016**, *29*, 414-427.
315. Godoi, D. R. M.; Villullas, H. M.; Zhu, F.-C.; Jiang, Y.-X.; Sun, S.-G.; Guo, J.; Sun, L.; Chen, R., A comparative investigation of metal-support interactions on the catalytic activity of Pt nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline medium. *Journal of Power Sources* **2016**, *311*, 81-90.
316. Bhowmik, K. L.; Debnath, A.; Nath, R. K.; Das, S.; Chattopadhyay, K. K.; Saha, B., Synthesis and characterization of mixed phase manganese ferrite and hausmannite magnetic nanoparticle as potential adsorbent for methyl orange from aqueous media: Artificial neural network modeling. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *219*, 1010-1022.
317. Fernández, P. S.; Martins, C. A.; Martins, M. E.; Camara, G. A., Electrooxidation of glycerol on platinum nanoparticles: Deciphering how the position of each carbon affects the oxidation pathways. *Electrochimica Acta* **2013**, *112*, 686-691.
318. Holzwarth, U.; Gibson, N., The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nat Nano* **2011**, *6* (9), 534-534.
319. Yoon, B.; Wai, C. M., Microemulsion-Templated Synthesis of Carbon Nanotube-Supported Pd and Rh Nanoparticles for Catalytic Applications. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (49), 17174-17175.
320. Cantane, D. A.; Ambrosio, W. F.; Chatenet, M.; Lima, F. H. B., Electro-oxidation of ethanol on Pt/C, Rh/C, and Pt/Rh/C-based electrocatalysts investigated by on-line DEMS. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2012**, *681*, 56-65.
321. Iordan, A.; Zaki, M. I.; Kappenstein, C.; Géron, C., XPS and in situ IR spectroscopic studies of CO/Rh/Al₂O₃ and CO/Rh/K-Al₂O₃ at high temperatures: probing the impact of the potassium functionalization of the support. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5* (8), 1708-1715.
322. Abe, Y.; Kato, K.; Kawamura, M.; Sasaki, K., Rhodium and Rhodium Oxide Thin Films Characterized by XPS. *Surface Science Spectra* **2001**, *8* (2), 117-125.
323. Fu, X.; Zhao, Z.; Wan, C.; Wang, Y.; Fan, Z.; Song, F.; Cao, B.; Li, M.; Xue, W.; Huang, Y.; Duan, X., Ultrathin wavy Rh nanowires as highly effective electrocatalysts for methanol oxidation reaction with ultrahigh ECSA. *Nano Research* **2019**, *12* (1), 211-215.
324. Koda, Y.; Sumida, H.; Ogawa, S.; Tsukada, C.; Namatame, H., Fabrication and *< i>in</i> / < i>ex situ</i>*
- XPS Characterization of Rh Nanoparticles. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **2017**, *15*, 50-54.
325. Jerkiewicz, G.; Borodzinski, J. J., Relation between the surface states of oxide films at Rh electrodes and kinetics of the oxygen evolution reaction. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1994**, *90* (24), 3669-3675.
326. Jerkiewicz, G.; Borodzinski, J. J., Studies of formation of very thin oxide films on polycrystalline rhodium electrodes: application of the Mott-Cabrera theory. *Langmuir* **1993**, *9* (8), 2202-2209.

Referências

327. Maillard, F.; Bonnefont, A.; Chatenet, M.; Guétaz, L.; Doisneau-Cottignies, B.; Roussel, H.; Stimming, U., Effect of the structure of Pt–Ru/C particles on COad monolayer vibrational properties and electrooxidation kinetics. *Electrochimica Acta* **2007**, *53* (2), 811-822.
328. Silva, R. M. C.; Camara, G. A.; Giz, M. J., Electro-oxidation of ethanol on PtRh surfaces partially covered by Sn. *Electrochimica Acta* **2019**, *308*, 167-173.
329. Jurzinsky, T.; Bär, R.; Cremers, C.; Tübke, J.; Elsner, P., Highly active carbon supported palladium-rhodium PdXRh/C catalysts for methanol electrooxidation in alkaline media and their performance in anion exchange direct methanol fuel cells (AEM-DMFCs). *Electrochimica Acta* **2015**, *176*, 1191-1201.
330. Kang, Y.; Li, F.; Li, S.; Ji, P.; Zeng, J.; Jiang, J.; Chen, Y., Unexpected catalytic activity of rhodium nanodendrites with nanosheet subunits for methanol electrooxidation in an alkaline medium. *Nano Research* **2016**, *9* (12), 3893-3902.
331. Yruela, I.; Allakhverdiev, S. I.; Ibarra, J. V.; Klimov, V. V., Bicarbonate binding to the water-oxidizing complex in the photosystem II. A Fourier transform infrared spectroscopy study 1. *FEBS Letters* **1998**, *425* (3), 396-400.
332. Yoshida, H.; Narisawa, S.; Fujita, S.-i.; Ruixia, L.; Arai, M., In situ FTIR study on the formation and adsorption of CO on alumina-supported noble metal catalysts from H₂ and CO₂ in the presence of water vapor at high pressures. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14* (14), 4724-4733.
333. Hadjivanov, K. I.; Vayssilov, G. N., Characterization of Oxide Surfaces and Zeolites by Carbon Monoxide as an IR Probe Molecule. *ChemInform* **2003**, *34* (17).
334. Raskó, J.; Bontovics, J., FTIR study of the rearrangement of adsorbed CO species on Al₂O₃-supported rhodium catalysts. *Catalysis Letters* **1999**, *58* (1), 27-32.
335. Frank, M.; Kühnemuth, R.; Bäumer, M.; Freund, H.-J., Vibrational spectroscopy of CO adsorbed on supported ultra-small transition metal particles and single metal atoms. *Surface Science* **2000**, *454*-456, 968-973.
336. Rao, C. R. K.; Trivedi, D. C., Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249* (5), 613-631.
337. Rice, C. A.; Worley, S. D.; Curtis, C. W.; Guin, J. A.; Tarrer, A. R., The oxidation state of dispersed Rh on Al₂O₃. *The Journal of Chemical Physics* **1981**, *74* (11), 6487-6497.
338. Anderson, J. A., CO oxidation on Rh/Al₂O₃ catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, *87* (24), 3907-3911.
339. Sant, R.; Wolf, E. E., Elementary-step modeling and transient FTIR studies of CO oxidation on Rh/SiO₂. *Chemical Engineering Science* **1990**, *45* (10), 3137-3147.
340. Ghosh, T. K.; Nair, N. N., Rh₁/γ-Al₂O₃ Single-Atom Catalysis of O₂ Activation and CO Oxidation: Mechanism, Effects of Hydration, Oxidation State, and Cluster Size. *ChemCatChem* **2013**, *5* (7), 1811-1821.
341. Chen, M. S.; Cai, Y.; Yan, Z.; Gath, K. K.; Axnanda, S.; Goodman, D. W., Highly active surfaces for CO oxidation on Rh, Pd, and Pt. *Surface Science* **2007**, *601* (23), 5326-5331.
342. Kalinkin, A. V.; Pashis, A. V.; Bukhtiyarov, V. I., Reaction of CO oxidation on platinum, rhodium, a platinum-rhodium alloy, and a heterophase bimetallic platinum/rhodium surface. *Kinetics and Catalysis* **2007**, *48* (2), 298-304.
343. Goodman, D. W., Model Studies in Catalysis Using Surface Science Probes. *Chemical Reviews* **1995**, *95* (3), 523-536.
344. Grass, M. E.; Zhang, Y.; Butcher, D. R.; Park, J. Y.; Li, Y.; Bluhm, H.; Bratlie, K. M.; Zhang, T.; Somorjai, G. A., A Reactive Oxide Overlayer on Rhodium Nanoparticles during CO Oxidation and Its Size Dependence Studied by In Situ Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (46), 8893-8896.
345. Kunimatsu, K.; Sato, T.; Uchida, H.; Watanabe, M., Role of terrace/step edge sites in CO adsorption/oxidation on a polycrystalline Pt electrode studied by in situ ATR-FTIR method. *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (21), 6104-6110.
346. Korányi, T. I.; Mihály, J.; Pfeifer, É.; Németh, C.; Yuzhakova, T.; Mink, J., Infrared Emission and Theoretical Study of Carbon Monoxide Adsorbed on Alumina-Supported Rh, Ir, and Pt Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110* (5), 1817-1823.
347. Caneppele, G. L.; Martins, C. A., Revisiting glycerol electrooxidation by applying derivative voltammetry: From well-ordered bulk Pt to bimetallic nanoparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2020**, *114139*-114139.

Referências

348. Sheng, T.; Lin, W.-F.; Hardacre, C.; Hu, P., Significance of β -dehydrogenation in ethanol electro-oxidation on platinum doped with Ru, Rh, Pd, Os and Ir. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (26), 13248-13254.
349. Siwek, H.; Tokarz, W.; Piela, P.; Czerwiński, A., Electrochemical behavior of CO, CO₂ and methanol adsorption products formed on Pt–Rh alloys of various surface compositions. *Journal of Power Sources* **2008**, *181* (1), 24-30.
350. Méndez, E.; Rodríguez, J. L.; Arévalo, M. C.; Pastor, E., Comparative Study of Ethanol and Acetaldehyde Reactivities on Rhodium Electrodes in Acidic Media. *Langmuir* **2002**, *18* (3), 763-772.
351. Jeffery, D. Z.; Camara, G. A., The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: First spectroscopic evidences. *Electrochemistry Communications* **2010**, *12* (8), 1129-1132.
352. Oliveira, V. L.; Morais, C.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Tremiliosi-Filho, G.; Kokoh, K. B., Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium – Identification of the reaction products. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, *703*, 56-62.
353. Mirdamadi-Esfahani, M.; Mostafavi, M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Kooyman, P.; Remita, H., Bimetallic Au-Pt nanoparticles synthesized by radiolysis: Application in electro-catalysis. *Gold Bulletin* **2010**, *43* (1), 49-56.
354. Nagabhushana, H.; Basavaraj, R. B.; Daruka Prasad, B.; Sharma, S. C.; Premkumar, H. B.; Udayabhanu; Vijayakumar, G. R., Facile EGCG assisted green synthesis of raspberry shaped CdO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *669*, 232-239.