A DISPONIBILIZAÇÃO DESTA TESE DE DOUTORADO OCORRERÁ DE FORMA PARCIAL DURANTE O PERÍODO DE 01 ANO COM BASE NA RESOLUÇÃO 5401, DE 17/04/2007 VISANDO A PUBLICAÇÃO INÉDITA DOS RESULTADOS ALCANÇADOS.

Aprovado em reunião da CCP em 04/02/2021.

RIBEIRÃO PRETO -SP



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)

<u>Ecole Doctorale</u> : Chimie Ecologie Géosciences Agrosciences « *Théodore Monod* » <u>Secteur de Recherche :</u> 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

<u>JURY</u>

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.

188 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. Paládio; 6. 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 Eletrocatálise 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 convivio;

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 duvida;

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)

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

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Funcionamento e estrutura básica de uma célula combustível. 21
Figura 2 - Esquema ilustrativo da produção de biodiesel e glicerol via reação de
transesterificação27
Figura 3 - Principais intermediários de oxidação do glicerol
Figura 4 - Esquema de funcionamento de uma célula a combustível direta a etanol em meio
alcalino (AEM-ADEFC)
Figura 5 -Representação esquemática da oxidação do etanol (total e parcial)34
Figura 6 - Mecanismo para a reação de eletro-oxidação de etanol em meio alcalino35
Figura 7 - Mecanismo de reação de eletro-oxidação de glicerol sob eletrodos de Pt e Au em
maio alcalino
Figura 8 - Variação do potencial em função do tempo em uma voltametria cíclica42
Figura 9 -Sinal obtido em um típico voltamograma cíclico de um processo redox genérico O
$+ ne \rightarrow R.$
Figura 10 – (a) Excitação da técnica potenciostática; (b) sinal obtido pela técnica
Figura 11 - Célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos utilizada nos experimentos
eletroquímicos Erro! Indicador não definido.
Figura 12- Célula eletroquímica de dois compartimentos empregada para a realização dos
experimentos de eletrólise Erro! Indicador não definido.
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.Erro! Indicador não
definido.
Figura 14 - Esquema ilustrativo da célula espectEORletroquímica empregada durante os
experimentos de espectroscopia de refletância de infravermelhoErro! Indicador não
definido.
Figura 15 - Dispositivo de célula "home-made" a etanol com esquema explicativo acerca da
configuração Erro! Indicador não definido.
Figura 16 - (a) Dispositivo de célula a etanol e a glicerol "home made"; (b) esquema
explicativo acerca da configuração Erro! Indicador não definido.
Figura 17 - XRD patterns of the carbon supported PtxRhy materials prepared from the
revisited BAE method Erro! Indicador não definido.
Figura 18 - (a) TEM images for Pt ₅₀ Rh ₅₀ /C material. (b) EDX spectra of Pt ₅₀ Rh ₅₀ /C particle.
Erro! Indicador não definido.

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). 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 (+)..... Erro! Indicador não definido. 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...... Erro! Indicador não definido. **Figura 22** -(a) Voltammograms of the Pd_xRh_v/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..... Erro! Indicador não definido. 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. Erro! Indicador não definido. **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. Erro! Indicador não definido. 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..... Erro! Indicador não definido. 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...... Erro! Indicador não definido.

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

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..... Erro! Indicador não definido. Figura 33 - (a) XRD diffraction patterns of the Rh/C, SnO₂-C, and Rh/SnO₂-C catalysts; (b) TEM images of SnO₂-C and Rh/SnO₂-C catalyst; (c) EDX spectra recorded on the isolated Rh/SnO₂-C nanoparticle..... Erro! Indicador não definido. Figura 34 -(a) Rh/C and Rh/SnO₂-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/SnO₂-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/SnO₂-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/SnO₂-C. Erro! Indicador não definido. 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. Erro! Indicador não definido. 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. Erro! Indicador não definido. Figura 37 - Reaction pathway scheme for GEOR on Rh/SnO₂-C catalyst in alkaline medium Erro! Indicador não definido.

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...... **Erro! Indicador não definido.**

o! Indicador não definido.

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.**Erro!** Indicador não definido.

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...... Erro! Indicador não definido.
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.Erro! Indicador não definido.

Figure 47 - Figure S2: (a) XRD patterns of the carbon supported PdxRhy materials preparedby BAE method; (b) Influence of atomic percentage of the Rhodium on the crystal latticeparameter of the PdxRhy/C catalysts.Figura 48 - Figure S3: X-ray photoelectron spectra of (a) Pd3d and (b) Rh3d in Pd₅₀Rh₅₀/Ccatalyst.Figura 49 - Figure S4: SPAIRS spectra of the species from CO oxidation in 0.1 mol L⁻¹ NaOHon Pd/C. Reference spectrum taken at 0.10 V vs. RHE.Figura 50 - Figure S5: FTIR spectra of the reference solution of sodium carbonate (Na₂CO₃)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 0.1mol L-1 NaOH on Pd/CFigura 52 - Figure S7: SPAIR spectra obtained during 0.20 mol L-1 glycerol oxidation in 0.1mol L-1 NaOH on Pd/C;mol L-1 NaOH on Pd/C;Figura 53 - Figure S8: FTIR reference solution spectra in 0.1 mol L⁻¹ NaOH.Figura 53 - Figure S8: FTIR reference solution spectra in 0.1 mol L⁻¹ NaOH.Figura 53 - Figure S8: FTIR reference solution spectra in 0.1 mol L⁻¹ NaOH.

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

Figura 55 -Figure 2S FTIR spectra of the reference solution of sodium carbonate (Na₂CO₃) and acetic acid in NaOH 0.10 mol L⁻¹..... Erro! Indicador não definido. Figura 56 - Figure 3S: FTIR reference solutions spectra in 0.1 mol L⁻¹ NaOH...... Erro! Indicador não definido.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de células combustíveis. Adaptado de Sharaf, O. Z. et.al¹⁵......23 Tabela 2 - Valores de mercado para possíveis intermediários de oxidação de glicerol 30 Tabela 3 - Physicochemical parameters issued from XRD, TEM and EDX measurements for the PtxRhy/C catalyst compositions prepared from the revisited BAE synthesis method. Erro! Indicador não definido. Tabela 4- Experimental data from XPS spectra obtained from the analysis of the Pt50Rh50/C catalyst with binding energies collected every 0.1 eV..... Erro! Indicador não definido. Tabela 5 - Distribution of the reaction products issued from the EOR in alkaline electrolyte and on PtxRhy/C anode materials..... Erro! Indicador não definido. Tabela 6 - Physicochemical parameters determined by XRD and EDX measurements for the PdxRhy/C catalysts. Erro! Indicador não definido. Tabela 7 - Experimental data from XPS spectra fitting related to the analysis of the Pd₅₀Rh₅₀/C material..... Erro! Indicador não definido. Tabela 8 -Distribution of the reaction products issued from the EOR in alkaline electrolyte and on Pd/C and Pd50Rh50/C materials..... Erro! Indicador não definido. Tabela 9 -Experimental data from XPS spectra fitting related to the analysis of the Rh/C material..... Erro! Indicador não definido. Tabela 10 - Reaction products distribution issued from EOR on Rh/C at different potentials after 4 hours..... Erro! Indicador não definido. Tabela 11 - Physicochemical parameters determined by XRD measurements for Rh/C, Rh/SnO₂-C, catalysts..... Erro! Indicador não definido.

INDICE

INTRODUÇÃO	
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
1.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	
1.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DIRETA A ÁLCOOL (DAFCs)	
1.2.1 Valorização do Etanol como combustível	
1.2.2 Valorização do Glicerol como combustível	
1.2.3 Funcionamento das DAFCs	
1.3 REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS	
1.3.1 Reação de eletro-oxidação de Etanol (EOR)	
1.3.2 Reação de Eletro-oxidação de Glicerol (GEOR)	
1.4 ELETROCATALISADORES METÁLICOS	
1.4.1.Voltametria cíclica (VC)	
1.4.2 Cronoamperometria	
1.5 MÉTODOS DE SÍNTESE DE ELETROCATALISADORES	
7. CONCLUSÕES GERAIS	
8. ANEXOS	
9. REFERÊNCIAS	Erro! Indicador não definido.

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 (H₂). 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 PdxRhy/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 (SnO₂-C). O catalisador Rh/SnO₂-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 Capitulo 9 traz as referências bibliográficas utilizadas na produção da tese.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

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 cátodo ⁷⁻⁹. 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 do alimentada com hidrogênio $(H_2)/Oxigênio (O_2)^4$.





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

Diferentemente das baterias, as CaCs não são limitadas pela quantidade de reagente disponível ¹¹⁻¹³. Neste tipo de dispositivo, a energia pode ser gerada continuamente, enquanto houver combustível sendo fornecido ao sistema ¹⁴. 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:

Ânodo: $2 H_2 + 4OH^- \Rightarrow 4 H_2O + 4 \acute{e}$ (E° = 0 V/ESH) Equação 1

Cátodo: $2 H_2O + 4e^- + O_2 \leftrightarrows 4 OH^-$ (E° = 1,23 V/ESH) Equação 2

Reação Global: $2 H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 H_2O$ (E° = 1,23 V/ESH) Equação 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.

Тіро	Eletrólito	Transportador de carga	Combustív el	Temperatur a de operação (°C)	Referências
PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)	Nafion®	$\mathrm{H_{3}O^{+}}$	H ₂ Metanol Etanol Glicerol	60 - 180	17-21
AFC (Alkaline Fuel Cell)	КОН	OH-	H_2	90-100	22, 23
PAFC (Phosphoric Acid Fuel	H ₃ PO ₄ em SiC	$\mathrm{H_3O^+}$	H ₂	160-220	24-27
MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ fundido líquido em LiAlO ₂	CO3 ²⁻	CH4	600-800	28-31
Microbial	Membrana s polimérica s de troca iônica	$\mathrm{H_{3}O^{+}}$	Glicose	20-60	32-34
DCFC (Direct formic acid fuel cell)	Estabiliza do com zircônia Carbonato fundido Hidróxido fundido	O ²⁻	Carvão	600-1000	35, 36
DFAC (Direct formic acid fuel cell)	Nafion® sólido	$\mathrm{H_3O}^+$	НСООН	30-60	37-39
SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)	Cerâmicas , óxidos sólidos (ZrO2 e Y2O3)	O ²⁻	CH4	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 (H₂), 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⁻¹respectivamente ^{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 2019 ⁹¹ 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 glicerol ⁹⁵. 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.





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 bem 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.

Reagente / Sigla	Fornecedor	Preço/ R\$ grama (Valores referência outubro/2020)
Glicerol (\geq 99%)		0,62
Gliceraldeído (≥90%) (GA)		842,0
1,3-Dihidroxiacetona (97%) (DHA)		52,60
β-Hidróxipiruvato (≥97%) (HP)		1,762.00
Ácido Glicérico (≥99%) AG		2.093,0
Ácido Tartrônico (≥97%) AT	Sigma- Aldrich	54,0
Mesoxalato de Sódio (≥98%) MS		48,70
Ácido Glicólico (≥99%) AGly		9,33
Ácido Glioxílico (≥98%) AGx		25,30
Ácido Oxálico (≥99%) AO		4,34
Ácido Fórmico (≥95%) AF		1,89
Mesoxalato de Sódio (≥98%) MS Ácido Glicólico (≥99%) AGly Ácido Glioxílico (≥98%) AGx Ácido Oxálico (≥99%) AO Ácido Fórmico (≥95%) AF		48,70 9,33 25,30 4,34 1,89

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

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 renovável ².

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).





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

Ânodo:
$$C_2H_5OH + 12OH^- \leftrightarrows 2CO_2 + 9H_2O + 12e^-$$
Equação 4Cátodo: $3 O_2 + 6 H_2O + 12e^- \leftrightarrows 12OH^-$ Equação 5Reação global: $C_2H_5OH + 3 O_2 \leftrightarrows 2CO_2 + 9H_2O$ $E^\circ = 1,145V/ESH$ Equação 6

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 cátodo ¹²⁰⁻¹²². 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 eletródicas 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 (CO_2) 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 CO₂. 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 COadsorvido (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 al*¹⁵⁶ 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 eletrooxidação de glicerol. Por exemplo, Garcia, A.C. *et al.*¹⁵⁷ utilizando a combinação de CLAE *on line* 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.* 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 eletro-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 eletro-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 Pt_2Rh/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 CO_2 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,¹⁸² e colaboradores 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 demostraram 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 (Ei), até um potencial final (Ef) e retornando para Ei conforme mostra a **Figura** $3^{191, 192}$.

41



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

$$O + ne^- \rightleftharpoons R$$
 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 potenciostático e a **Figura 10b** representa a resposta eletroquímica do sistema em valores de corrente.

Figura 10 – (a) Excitação da técnica potenciostática; (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 prepararação 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 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 Pt ^{104,} 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⁻:

$$H_2PtCl_{6 (aq)} + 6KBr_{(aq)} \rightarrow H_2[PtBr_6]_{(aq)} + 6HCl_{(aq)}$$
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 viGEORosa. 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 síntese ¹⁹⁷. 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 poliálcool, que irá atuar como agente redutor e estabilizante do sistema para a redução de íons metálicos. A mistura formada pelo sal metálico e o poliálcool é aquecido a refluxo em temperatura média correspondente a temperatura de ebulição do poliálcool, 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 poliálcool 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 preparos 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.

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 CO_3^{2-} 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 $Pd_{50}Rh_{50}/C$ 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 demostraram via CLAE e FTIRS que a adição do Rh aumentou a concentração de CO_3^{2-} 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 conformado pelas análises de CO *stripping* acopladadas 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 preparo 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 eletrocalisador 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.

9. 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., Tecnologia 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. Gamburzev, 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.

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.

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.
Li, M.; Zhou, M.; Tian, X.; Tan, C.; McDaniel, C. T.; Hassett, D. J.; Gu, T.,

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**.

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 (NaBH4) hydrolysis for small portable fuel cells (H2 – 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 NiCexAl 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.

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 Pendúculos 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.; Chandel, 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 Biocombustiveis 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.

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.

62

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.; Skrzyńska, 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., Twodimensional electrocatalysts for alcohol oxidation: A critical review. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *400*, 125744.

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. Akhairi, 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 trimetallic 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.; Nandenha, 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 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.; Eguiluz, 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.

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 an ion-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.; Tsiakaras, 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 TiO 2 e Carbon support as high efficiency catalyst for ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42* (39), 24689-24696.

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.; Štrbac, S., Ethanol Oxidation on Rh/Pd(poly) in Alkaline Solution. *Electrochim. Acta* **2016**, *209*, 323-331.

182. Fontes, E. H.; Ramos, C. E. D.; Nandenha, 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.; Aucélio, 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.

200. González-Quijano, D.; Pech-Rodríguez, W. J. l.; 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/carbonnanotube composite electrode materials synthesised by the Pechini method *Micro & NanoLetters*[Online], 2016, p. 54-56. https://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/mnl.2015.0296.

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 Braziliam 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.
Fontes, E. H.; Piasentin, R. M.; Ayoub, J. M. S.; da Silva, J. C. M.; Assumpção, 227. 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.

226.

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.

Song, S. Q.; Zhou, W. J.; Zhou, Z. H.; Jiang, L. H.; Sun, G. Q.; Xin, Q.; 230. 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.

Lin, L.; Sheng, W.; Yao, S.; Ma, D.; Chen, J. G., Pt/Mo2C/C-cp as a highly 232. 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.

Beyhan, S.; Coutanceau, C.; Léger, J.-M.; Napporn, T. W.; Kadırgan, F., 238. 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.

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.; Urian, 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 submonolayer 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 Ptbased 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

73

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.

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 Pdbased 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 exchangesynergistic 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.

75

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.

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**.

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 Nbdoped-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.

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.

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.