

Desempenho Eletrocatalítico de Pd/C e Pt/C para Geração de Energia a partir do Extrato de Cana-de-Açúcar em Célula a Combustível de Líquido Direto

Electrocatalytic Performance of Pd/C and Pt/C for Power Generation from Sugarcane Extract in Direct Liquid Fuel Cell

Bruno D. Q. Villardi,^a Nivaldo G.P. Filho,^a Paulo V.R. Gomes,^a Julio Nandenha,^a Camila M. Godoi,^a Thais Lie Tagomori,^a Nathalia Azeredo,^a Rodrigo F.B. de Souza,^a Almir O. Neto,^a Priscilla J. Zambiazzi^{a,*}

^aInstituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Prof. Lineu Prestes 2242, CEP 05508-000, São Paulo-SP, Brasil.

*E-mail: pzambiazzi@gmail.com

Recebido em: 2 de Maio de 2022

Aceito em: 14 de Setembro de 2022

Publicado online: 8 de Dezembro de 2022

The processing of biomass to obtain fuels such as ethanol results in generating waste and polluting the environment. However, to meet energy demand and simultaneously reduce environmental pollution, fuel cells are promising devices for converting chemical compounds into electricity. Fuel cells can be powered by various types of liquids, including the sugars available in sugarcane extract, with high energy potential. Fuel cells employ the use of noble metals as electrocatalysts, such as Pt or Pd, to carry out the oxidation of these fuels. In this sense, this work reports the study of the oxidation of sugarcane extract in these different noble metals. The platinum catalyst was shown to be more active for the oxidation of sugars, resulting in a power density 10 times greater than Pd/C using a 50% diluted sugarcane extract solution, resulting in promising fuel cell systems. To produce ecologically correct electrical energy for the industry in general.

Keywords. Biomass; sugarcane renewable fuel; electricity generation; fuel cell devices; electrocatalyst materials.

1. Introdução

Por consequência do aumento por demanda de energia e também considerando baixas emissões de carbono, a célula a combustível se mostra como uma promissora classe de dispositivos para a geração de energia elétrica. Para isso, a eletro-oxidação de biomoléculas, tais como a glicose, torna-se um dos meios adequados e ambientalmente amigável para produzir energia verde. Logo, o desempenho energético de células de combustível é fundamentado no desenvolvimento de eletrocatalisadores mais eficientes sobre os quais esses combustíveis se decompõem para produzir elétrons e íons, que direcionados, resultam em energia elétrica. Nesse sentido, o uso da biomassa como combustível para alimentar esses dispositivos, tornou-se uma fonte de energia ecologicamente correta.¹⁻⁴

Desde a década de 1990, tornou-se crescente os estudos quanto a utilização de álcoois como combustíveis a em células a combustível para a geração de energia, dentre esses álcoois podemos citar, por exemplo, o metanol, etanol e glicerol.⁵⁻⁶ Portanto, devido ao seu alto desempenho de conversão, baixa poluição ambiental, resposta de carga rápida e condições de operação amenas, os reatores do tipo célula a combustível são considerados os mais promissores na tecnologia para a produção de energia, além da obtenção de compostos químicos, bem como já vem sendo relatado por Neto *et al.* trabalhos envolvendo o uso desse tipo de células a combustível de líquido direto.⁷⁻⁹ Nesse mesmo contexto, a cana-de-açúcar representa uma cultura agrícola amplamente explorada, matéria-prima não-tóxica, de fácil manejo e produção, seu processo levando a produção de etanol resulta na formação de resíduos e acaba sendo um meio altamente poluente, causando problemas climáticos e ambientais¹⁰⁻¹².

Por outro lado, as células de biocombustível podem trazer uma nova inspiração usando combustíveis não purificados e não tratados.¹³⁻¹⁴ De tal forma, a partir da biomassa é possível obter altas concentrações de álcoois dos quais podem ser utilizados diretamente para alimentar uma célula a combustível. Considerando a composição do extrato de cana, ter 10-20% de açúcar em solução aquosa,¹⁵ na forma de sacarose, frutose e glicose, ou seja, um biomaterial com alto teor energético na forma de carboidrato.¹⁶ Esses três açúcares apresentam elevado número de elétrons: 48 elétrons para sacarose, 24 elétrons para glicose e frutose, e densidade

de potência próxima para os álcoois puros como metanol e etanol, cerca de 4-6 kWh kg⁻¹.^{3,17-18} Logo, a eletro-oxidação de carboidratos tem sido explorada avaliando a eficiência energética de eletrocatalisadores.

De fato, estudos mostram a atividade de nanopartículas metálicas suportadas por carbono, como Au, Pt, Pd e binários metálicos, para a eletro-oxidação de glicose em células a combustível em meio alcalino ou ácido.¹⁹⁻²² Na literatura, eletrocatalisadores à base de Pt e Pd são descritos com altos valores de densidade de potência, devido às suas propriedades de alta adsorção de açúcares sob a superfície metálica dos catalisadores, promovendo a oxidação da glicose produzindo energia elétrica verde.²³⁻²⁵ Nesse sentido, devido as promissoras propriedades eletrocatalíticas de metais de transição suportados em carbono, além do alto desempenho energético das células a combustível. É importante salientar que neste trabalho descrevemos o desempenho de eletrocatalisadores de platina e paládio suportados por carbono (Pt/C e Pd/C) aplicados no ânodo em reatores do tipo células a combustível líquido direto utilizando extrato da cana-de-açúcar como combustível para a obtenção de energia elétrica limpa e ambientalmente amigável.

2. Materiais e Métodos

Os materiais eletrocatalíticos de Pt/C e Pd/C foram preparados a partir do método de redução utilizando NaBH₄ descrito na literatura,²⁶ com proporção de 20% de metal em carbono Vulcan XC72 (utilizado como suporte). O extrato de cana-de-açúcar utilizado como combustível para alimentar a célula a combustível foi obtido a partir do processo de moagem mecânica da cana-de-açúcar, e filtrado para remoção de resíduos sólidos para o preparo das soluções. Duas soluções de diferentes concentrações de extrato de cana foram utilizadas como combustível, uma mais concentrada (100% extrato de cana) e outra com uma concentração de 50% (v/v) diluída em água ultrapurificada, para analisar as atividades na célula a combustível para geração de eletricidade.

As caracterizações físico-químicas de Pt/C e Pd/C preparados foram obtidas por difração de raios X em pó (DRX) usando um difratômetro Rigaku modelo Miniflex II utilizando fonte de radiação CuK α (0,15406 nm), de 2 θ = 20° a 90° com passo de 0,05° e tempo de varredura de 2 s por passo. A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para determinar o grau de dispersão das nanopartículas no suporte de carbono, bem como o tamanho médio das nanopartículas, sendo realizada em um microscópio eletrônico JEOL modelo JEM-2100 operado a 200 kV. Os tamanhos médios das partículas foram determinados contando mais de 200 partículas de diferentes regiões de cada amostra. Em média, foram obtidas 8 micrografias para cada eletrocatalisador preparado, a partir destas foi possível a construção de histogramas

representando e a distribuição do tamanho das partículas.

As caracterizações eletroquímicas dos materiais catalisadores Pt/C e Pd/C foram realizadas à temperatura ambiente utilizando um sistema convencional de células de três eletrodos, por uma curva de polarização obtida utilizando um potenciostato/galvanostato PGSTAT 302N Autolab. A célula eletroquímica foi composta por um eletrodo de trabalho de carbono vítreo (área = 0,30 cm²), Ag/AgCl (3,0 mol L⁻¹ KCl) e Pt foram usados como referência e contra eletrodos, respectivamente. Ao eletrodo de trabalho foram adicionadas alíquotas de 30 μ L de cada amostra que consistia em uma tinta previamente preparada composta por uma mistura de 5 mg de catalisador, 900 μ L de H₂O, 600 μ L de álcool isopropílico e 25 μ L de Nafion D-520 a 5%. Os voltamogramas cíclicos (CV) foram realizados a uma taxa de varredura de 10 mV s⁻¹ entre -0,2 e 1,0 V vs. (Ag/AgCl em 3,0 mol L⁻¹ de KCl). Os experimentos eletroquímicos dos eletrocatalisadores foram obtidos realizando-se cinco ciclos consecutivos resultando na forma estável e reproduzível do voltamograma em soluções ácidas livres de extrato de cana e três ciclos voltamétricos consecutivos em solução ácida com a presença de extrato de cana. Todos os experimentos com cada catalisador foram realizados em solução aquosa de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, e em solução de extrato de cana 50% (v/v) diluído em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄ 1 mol L⁻¹), e sob nitrogênio para remover o O₂ dissolvido nas soluções.

A eletro-oxidação do extrato de cana-de-açúcar foi realizada em sistema de célula a combustível de Membrana Trocadora de Prótons (do inglês, *Proton Exchange Membrane-Fuel Cell*, PEM-FC), e os testes foram realizados utilizando os materiais catalisadores Pt/C e Pd/C (20% em peso) como ânodo; enquanto um eletrocatalisador comercial de Pt/C BASF (20% em peso) com 1 mg cm⁻² foi usado no cátodo. Os eletrocatalisadores foram pintados sobre tela de carbono na forma de uma dispersão homogênea preparada com solução de Nafion (5% em peso, Aldrich). Os eletrodos com área de 5 cm² foram preparados conforme Neto *et al.*²⁷ O reator foi abastecido com combustíveis da solução de extrato de cana (50% em água) e extrato de cana concentrado (100%), entregue a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹, em temperatura ambiente no ânodo, com fluxo de oxigênio regulado em 300 mL min⁻¹ como umidificador, a temperatura de 80 °C na câmara catódica. As curvas de polarização foram obtidas usando um potenciostato/galvanostato PGSTAT 302N Autolab.

3. Resultados e Discussões

Os catalisadores de Pd e Pt suportados em carbono (Pd/C e Pt/C) foram obtidos a partir da reação de redução dos precursores metálicos utilizando borohidreto de sódio (NaBH₄) como agente redutor na proporção metal:suporte (20:80 m/m). A proporção ideal de carga de 20% de metal em relação ao suporte de carbono é ideal para evitar que as partículas metálicas formem aglomerados sobre a superfície

do suporte, o que desfavorece o maior número de sítios ativos disponíveis para a adsorção de moléculas. Além disso, este fato está relacionado ao efeito sinérgico entre o efeito catalítico e o efeito de difusão dos combustíveis pelo eletrodo.²⁸⁻²⁹

A Figura 1 ilustra os padrões de difração de Raios X em pó (DRX) dos eletrocatalisadores. Os materiais Pt/C e Pd/C descritos aqui, mostram que os picos próximos ao ângulo 2θ de 25° pode ser atribuído ao Carbono Vulcan devido ao grau de amorficidade apresentado (JCPDF # 50-926). O resultado do padrão de difração para Pt/C e Pd/C mostraram os picos de difração de 2θ em aproximadamente 40° , 47° , 68° , 82° e 87° que podem ser associados aos planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente. O padrão de difração apresentado pelos materiais é característico a de estruturas cristalinas cúbicas de face centrada (FCC), de acordo com os respectivos padrões apresentado no banco de dados cristalográficos para Pt (JCPDF #04 802) e Pd (JCPDF #89-4897).

Além disso, a Figura 2 ilustra as micrografias com o diagrama de distribuição do tamanho das partículas dos catalisadores monometálicos suportados em carbono. A partir das imagens de MET, podemos observar uma boa dispersão das nanopartículas suportadas em carbono. As nanopartículas apresentam tamanhos médios de 4 a 10 nm, o qual é um parâmetro para uma eletrocatalise eficiente. Esses dados corroboram com os encontrados na literatura.³⁰⁻³² De fato, a morfologia apresentada pelos nanocatalisadores é essencial e a atividade catalítica para oxidação direta de açúcares é altamente dependente devido à presença de muitos planos cristalográficos. Além disso, a presença de baixos índices de Miller nos materiais metálicos facilita a adsorção e oxidação das moléculas de açúcares.³³

As características eletrocatalíticas gerais da oxidação do combustível a base de extrato de cana na superfície de Pt/C e Pd/C foram testadas por voltametria cíclica (CV), em uma célula padrão de 3 eletrodos com e sem extrato de cana em eletrólito de 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 , como mostra a

Figura 3. O padrão eletroquímico típico de Pd/C e Pt/C, em meio de ácido sulfúrico, é observado na faixa de potencial entre $-0,2$ a $1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, portanto isso nos permite entender as propriedades de adsorção/dessorção e redox dos catalisadores. Na região de potencial de $-0,2$ a $0,15 \text{ V}$ está associada a adsorção/dessorção de hidrogênio na superfície metálica, os processos de oxidação e redução dos metais nobres são observados em aproximadamente $0,7$ e $0,6 \text{ V}$.³⁴⁻³⁵ Com a adição do extrato de cana na solução ácida pode-se observar uma diminuição na definição dos picos de adsorção e dessorção de hidrogênio, indicando que houve a adsorção de açúcares. Contudo, não ocorreu a inibição completa dos picos de dessorção de hidrogênio devido ao grande tamanho e dobramento do moléculas de açúcar, permitindo a adsorção de hidrogênio nos sítios livres intersticiais dos metais nobres.³⁶ Nota-se também, que o início para a oxidação de açúcares em Pt é de $0,14 \text{ V}$, muito próximo da região de dessorção de hidrogênio, enquanto para Pd/C é deslocado para 100 mV mais positivo ($-0,24 \text{ V}$), como mostram as Figuras 3A e 3B. Basu¹⁸ descreve um estudo para a oxidação de frutose e glicose em PtRu/C, e apontou que a frutose inicia a oxidação em potenciais ainda dentro da região de dessorção de hidrogênio, enquanto a glicose teve início em potenciais mais altos, o que pode indicar alguma afinidade da Pt pela frutose, o que não ocorre com Pd.

Além disso, a densidade de corrente de oxidação do açúcar, na faixa de potencial acima de $0,6 \text{ V}$, exibe um máximo aparente no Pd, quando comparado com a superfície do Pt. Esse resultado sugere que as moléculas de carboidratos são mais adsorvidas na superfície do Pd em meio ácido. Além disso, as transições de Pt para uma fase de óxido na mesma região podem alterar a atividade, podendo estar associadas à superfície de Pt ser facilmente envenenada pelos intermediários adsorvidos em solução ácida.³⁷ A ocorrência de alta corrente no voltamograma de Pd/C indica que moléculas de carboidratos, tais como sacarose e glicose, são facilmente adsorvidas na superfície do metal.

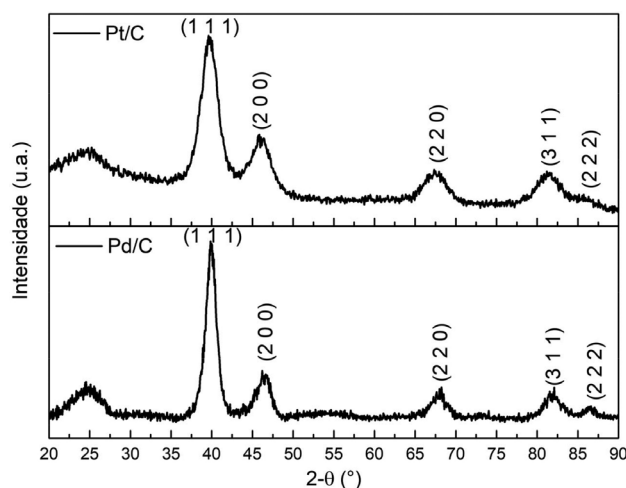


Figura 1. Padrão de DRX dos catalisadores Pt/C e Pd/C indicando os planos cristalográficos

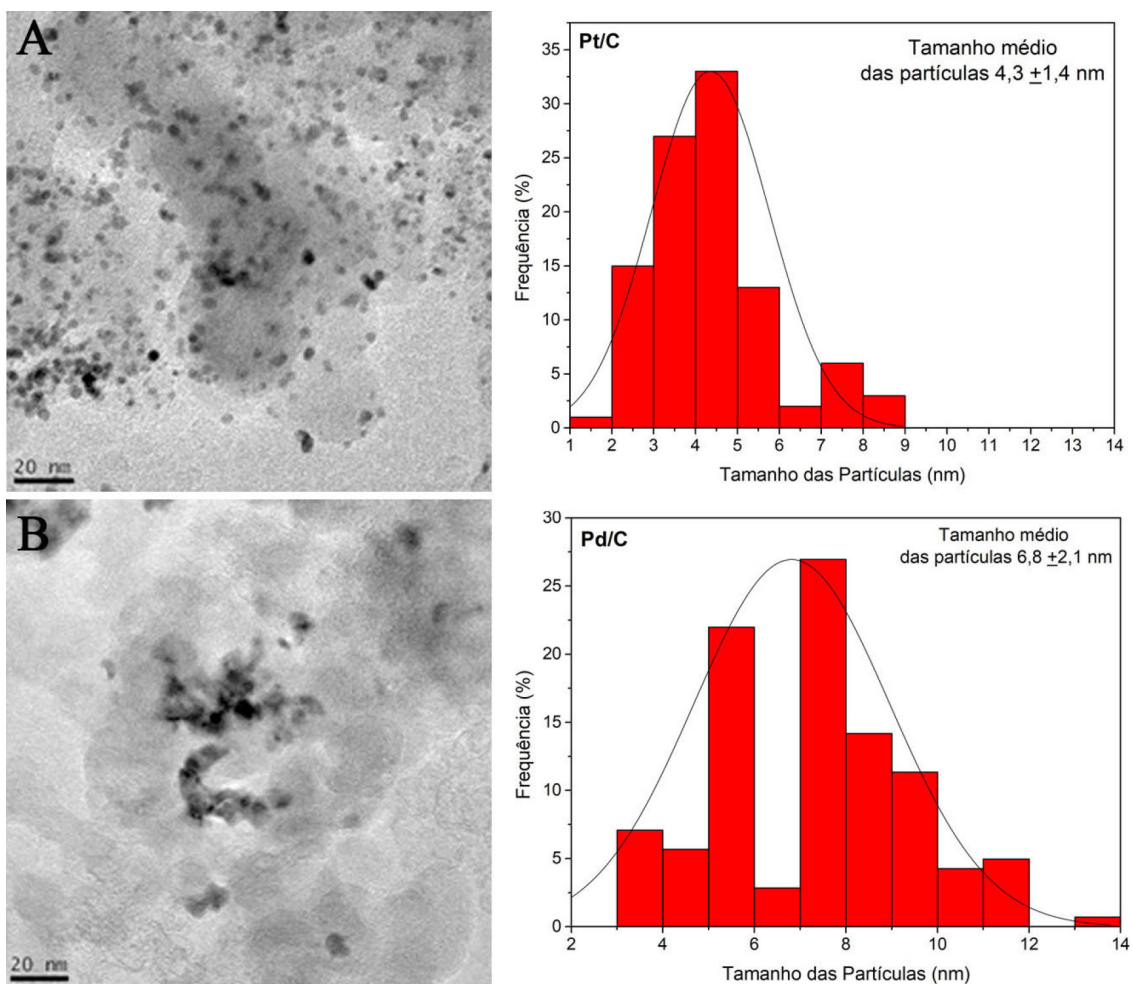


Figura 2. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) obtidas em uma escala de 20 nm para os catalisadores (A) Pt/C e (B) Pd/C, e os histogramas do tamanho das partículas dos respectivos catalisadores

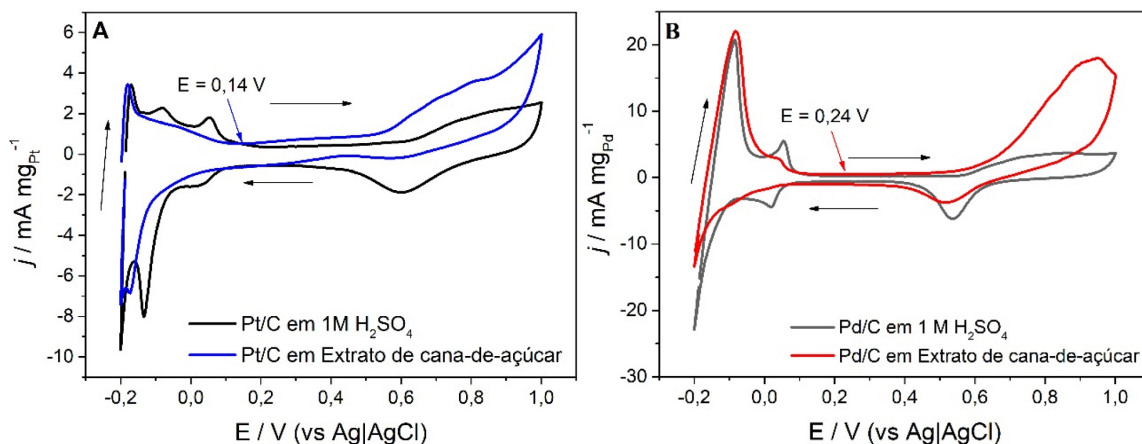


Figura 3. Voltamogramas cíclicos para os electrocatalisadores Pt/C (A), e Pd/C (B) em H_2SO_4 1 mol L^{-1} sem (curva em preto), e com extrato de cana 50% (v/v) diluído em solução ácida (curvas em azul para Pt/C e vermelho para Pd/C), a velocidade de varredura de $v = 10\text{ mV s}^{-1}$ a temperatura ambiente

A Figura 4 ilustra as curvas de polarização e de densidade de potência para as soluções de extrato de cana concentrada (100%) e diluída 50% (v/v em H_2O) usando os electrocatalisadores Pd/C e Pt/C como ânodo em uma

célula a combustível do tipo PEM-FC operando a $80\text{ }^\circ\text{C}$, e material de Pt/C BASF foi utilizado como cátodo, em todos os experimentos realizados. É possível observar que o potencial de circuito aberto para o Pt/C ($\sim 0,51\text{ V}$)

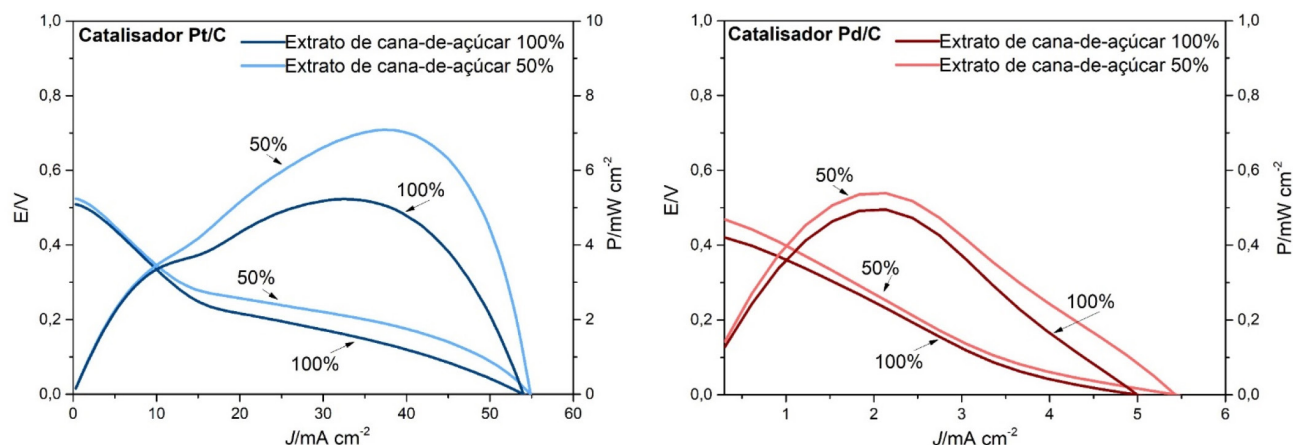


Figura 4. Curvas de Polarização de Densidade de Potência para os eletrocatalisadores de Pt/C e Pd/C como ânodos, respectivamente, usando soluções de extrato de cana 100% e 50% como combustível em cada experimento, operando a 80 °C. Pt/C BASF foi usado como cátodo em todos os experimentos

é igual a 90 mV maior que Pd/C (0,42 V), este resultado está de acordo com os processos oxidativos observado na voltametria cíclica. No entanto, o extrato de cana quando diluído sofre um aumento no valor de circuito aberto da célula unitária em Pd/C, apresentando valor igual a 50 mV (0,47 V). O desempenho de célula para a geração de energia é superior ao relatado na literatura em células à combustível para a geração de energia a partir da oxidação direta de açúcares em meios neutros, além de meios mais extremos como o alcalino.^{18, 22, 38-39}

O efeito da diluição é observado através das curvas de potência dos catalisadores, onde se nota um aumento considerável de potência com o biocombustível diluído. É possível observar a alta densidade de potência no catalisador Pt/C quando se utiliza o extrato de cana 50% diluído, em valores de densidade de potência máxima igual a 7 mW cm⁻², 40% maior que o obtido para Pt/C com concentrado extrato de cana, é importante salientar que esses resultados estão de acordo com a literatura.¹⁸

A diminuição da concentração de açúcares, também diminui a competição por sítios e permite que moléculas de açúcares menores, tais como a frutose, assim como maiores quantidades de água, atinjam a superfície do eletrodo. A ativação da água é uma etapa importante para a oxidação dos álcoois, pois é a molécula sacrificada para os processos oxihidroxil que ocorre na superfície metálica. Esse processo de ativação é responsável pela remoção de espécies fortemente adsorvidas e pelo fornecimento de oxigênio que falta para a oxidação completa dos álcoois, e moléculas orgânicas, como discutido em publicações sobre a correlação entre concentração de álcool e densidade de energia^{6, 40-41}. Essas medidas também mostraram que o Pt é mais ativo para a oxidação de açúcares em meio ácido, apresentando densidades de potência 10 vezes maiores que a observada para o Pd. Ademais, esses resultados podem estar relacionados ao tamanho das partículas de Pt suportadas em carbono, menores de 5 nm, favorecendo aos efeitos de oxifilicidade da superfície metálica, condições que podem contribuir para o bom desempenho de células a combustível.²⁹

4. Conclusão

Os eletrocatalisadores Pt/C e Pd/C foram testados em uma Célula a Combustível Líquida Direta para conduzir a eletro-oxidação do extrato de cana-de-açúcar para obter energia elétrica verde de forma eficiente. Os resultados de XRD e TEM mostraram as estruturas cristalinas e as propriedades sobre as morfologias e dispersão desses catalisadores, sendo que o Pt/C apresenta uma boa dispersão em relação aos materiais Pd/C. Além disso, o Pt/C apresenta um bom resultado para eletro-oxidação de açúcar em uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons, quando utilizado o extrato de cana diluído 50% em água como combustível, apresentando um alto desempenho para geração de eletricidade dez vezes maior que o catalisador Pd/C. Esse efeito pode ser influenciado pela alta dispersão de açúcares e acesso de água aos sítios catalíticos facilitando a adsorção e ativação da espécie. Além disso, a alta eficiência energética apresentada pelo catalisador Pt/C pode ter sido favorecida pelas condições de temperatura e diluição do extrato de cana na Célula a Combustível.

Agradecimento

CAPES, CNPq (302709/2020-7), FAPESP (2017/11937-4) e CINE-SHELL (ANP) consentiu com o reconhecimento.

Referências Bibliográficas

1. Centi, G.; Perathoner, S.; Catalysis: Role and Challenges for a Sustainable Energy. *Topics in Catalysis* **2009**, *52*, 948. [\[Crossref\]](#)
2. Bocci, E.; Di Carlo, A.; McPhail, S. J.; Gallucci, K.; Foscolo, P. U.; Moneti, M.; Villarini, M.; Carlini, M.; Biomass to fuel cells state of the art: A review of the most innovative technology

- solutions. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 21876.[Crossref]
3. Liu, W.; Liu, C.; Gogoi, P.; Deng, Y.; Overview of Biomass Conversion to Electricity and Hydrogen and Recent Developments in Low-Temperature Electrochemical Approaches. *Engineering* **2020**, *6*, 1351.[Crossref]
 4. Rossetti, I.; Tripodi, A.; Catalytic Production of Renewable Hydrogen for Use in Fuel Cells: A Review Study. *Topics in Catalysis* **2022**, no prelo.[Crossref]
 5. 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.[Crossref]
 6. 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*, 3031. [Crossref]
 7. Pereira, C. V.; Maia, V. A.; Zambiasi, P. J.; de Souza, R. F. B.; Antolini, E.; Neto, A. O.; PtSb/C electrocatalysts for glycerol oxidation in alkaline electrolyte. *Results in Chemistry* **2022**, *4*, 100375.[Crossref]
 8. de Souza, R. F. B.; Florio, D. Z.; Antolini, E.; Neto, A. O.; Partial Methane Oxidation in Fuel Cell-Type Reactors for Co-Generation of Energy and Chemicals: A Short Review **2022**, *12*, 217.[Crossref]
 9. Pereira, V. S.; Nandeha, J.; Ramos, A.; Neto, A. O.; Effects of TiO₂ in Pd-TiO₂/C for glycerol oxidation in a direct alkaline fuel cell. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2022**, *50*, 474.[Crossref]
 10. Jiang, Z.-P.; Li, Y.-R.; Wei, G.-P.; Liao, Q.; Su, T.-M.; Meng, Y.-C.; Zhang, H.-Y.; Lu, C.-Y.; Effect of Long-Term Vinasse Application on Physico-chemical Properties of Sugarcane Field Soils. *Sugar Tech* **2012**, *14*, 412.[Crossref]
 11. Rodrigues Reis, C. E.; Hu, B.; Vinasse from Sugarcane Ethanol Production: Better Treatment or Better Utilization? **2017**, *5*, 7.[Crossref]
 12. Cristofaletti, C. A.; Escher, J. P.; Correia, J. E.; Marinho, J. F. U.; Fontanetti, C. S.; Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. *Waste Management* **2013**, *33*, 2752.[Crossref]
 13. Palanisamy, G.; Jung, H.-Y.; Sadhasivam, T.; Kurkuri, M. D.; Kim, S. C.; Roh, S.-H.; A comprehensive review on microbial fuel cell technologies: Processes, utilization, and advanced developments in electrodes and membranes. *Journal of Cleaner Production* **2019**, *221*, 598.[Crossref]
 14. Nasar, A.; Perveen, R.; Applications of enzymatic biofuel cells in bioelectronic devices – A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 15287.[Crossref]
 15. Pereira, L. F. M.; Ferreira, V. M.; Oliveira, N. G. D.; Sarmiento, P. L. V. S.; Endres, L.; Teodoro, I.; Sugars levels of four sugarcane genotypes in different stem portions during the maturation phase. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **2017**, *89*, 1231.[Crossref]
 16. Silva, A. F. R.; Brasil, Y. L.; Koch, K.; Amaral, M. C. S.; Resource recovery from sugarcane vinasse by anaerobic digestion – A review. *Journal of Environmental Management* **2021**, *295*, 113137.[Crossref]
 17. Bennetto, H. P.; Delaney, G. M.; Mason, J. R.; Roller, S. D.; Stirling, J. L.; Thurston, C. F.; The sucrose fuel cell: Efficient biomass conversion using a microbial catalyst. *Biotechnology Letters* **1985**, *7*, 699.[Crossref]
 18. Basu, D.; Basu, S.; A study on direct glucose and fructose alkaline fuel cell. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 5775.[Crossref]
 19. Guo, H.; Yin, H.; Yan, X.; Shi, S.; Yu, Q.; Cao, Z.; Li, J.; Pt-Bi decorated nanoporous gold for high performance direct glucose fuel cell. *Scientific reports* **2016**, *6*, 39162.[Crossref]
 20. Qi, J.; Xin, L.; Chadderdon, D. J.; Qiu, Y.; Jiang, Y.; Benipal, N.; Liang, C.; Li, W.; Electrocatalytic selective oxidation of glycerol to tartronate on Au/C anode catalysts in anion exchange membrane fuel cells with electricity cogeneration. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *154-155*, 360.[Crossref]
 21. Popović, K. D.; Marković, N. M.; Tripković, A. V.; Adžić, R. R.; Structural effects in electrocatalysis: Oxidation of D-glucose on single crystal platinum electrodes in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**, *313*, 181.[Crossref]
 22. Basu, D.; Basu, S.; Performance studies of Pd–Pt and Pt–Pd–Au catalyst for electro-oxidation of glucose in direct glucose fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 4678. [Crossref]
 23. An, L.; Zhao, T. S.; Shen, S. Y.; Wu, Q. X.; Chen, R.; Alkaline direct oxidation fuel cell with non-platinum catalysts capable of converting glucose to electricity at high power output. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 186.[Crossref]
 24. Zhou, Y.; Shen, Y.; Selective electro-oxidation of glycerol over Pd and Pt@Pd nanocubes. *Electrochemistry Communications* **2018**, *90*, 106.[Crossref]
 25. Chen, C.-C.; Lin, C.-L.; Chen, L.-C.; Functionalized Carbon Nanomaterial Supported Palladium Nano-Catalysts for Electrocatalytic Glucose Oxidation Reaction. *Electrochimica Acta* **2015**, *152*, 408.[Crossref]
 26. Nandeha, J.; Fontes, E. H.; Piasentin, R. M.; Fonseca, F. C.; Neto, A. O.; Direct oxidation of methane at low temperature using Pt/C, Pd/C, Pt/C-ATO and Pd/C-ATO electrocatalysts prepared by sodium borohydride reduction process. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2018**, *46*, 1137.[Crossref]
 27. Neto, A. O.; Nandeha, J.; Assumpção, M. H. M. T.; Linardi, M.; Spinacé, E. V.; de Souza, R. F. B.; In situ spectroscopy studies of ethanol oxidation reaction using a single fuel cell/ATR-FTIR setup. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 10585.[Crossref]
 28. Nores-Pondal, F. J.; Vilella, I. M. J.; Troiani, H.; Granada, M.; de Miguel, S. R.; Scelza, O. A.; Corti, H. R.; Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEM fuel cells prepared on carbon black by different methods. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 8193.[Crossref]
 29. Perez, J.; Paganin, V. A.; Antolini, E.; Particle size effect for ethanol electro-oxidation on Pt/C catalysts in half-cell and in a single direct ethanol fuel cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *654*, 108.[Crossref]
 30. Geraldés, A. N.; da Silva, D. F.; Pino, E. S.; da Silva, J. C. M.; de Souza, R. F. B.; Hammer, P.; Spinacé, E. V.; Neto, A. O.; Linardi, M.; dos Santos, M. C.; Ethanol electro-oxidation in an

- alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation. *Electrochimica Acta* **2013**, *111*, 455.[Crossref]
31. Silva, J. C. M.; De Souza, R. F. B.; Parreira, L. S.; Neto, E. T.; Calegari, M. L.; Santos, M. C.; Ethanol oxidation reactions using SnO₂@Pt/C as an electrocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *99*, 265.[Crossref]
32. da Silva, F. T.; Dalmazzo, V. A.; Becker, M. R.; de Souza, M. O.; de Souza, R. F.; Martini, E. M. A.; Effect of Ni proportion on the performance of proton exchange membrane fuel cells using PtNi/C electrocatalysts. *Ionics* **2014**, *20*, 381.[Crossref]
33. Karra, S.; Wooten, M.; Griffith, W.; Gorski, W.; Morphology of Gold Nanoparticles and Electrocatalysis of Glucose Oxidation. *Electrochimica Acta* **2016**, *218*, 8.[Crossref]
34. Ciapina, E. G.; Viana, L. B.; Santos, R. M. I. S.; Nogueira, M. S. M.; Almeida-Júnior, O. P.; Nunes, R. S.; Santos, S. F.; Nakazato, R. Z.; Metal loading effects on carbon-supported Pd electrocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 17748.[Crossref]
35. Daubinger, P.; Kieninger, J.; Unmüssig, T.; Urban, G. A.; Electrochemical characteristics of nanostructured platinum electrodes – a cyclic voltammetry study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 8392.[Crossref]
36. Bott-Neto, J. L.; Garcia, A. C.; Oliveira, V. L.; de Souza, N. E.; Tremiliosi-Filho, G.; Au/C catalysts prepared by a green method towards C3 alcohol electrooxidation: A cyclic voltammetry and in situ FTIR spectroscopy study. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2014**, *735*, 57.[Crossref]
37. Jerkiewicz, G.; Vatankhah, G.; Lessard, J.; Soriaga, M. P.; Park, Y.-S.; Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄: Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements. *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 1451.[Crossref]
38. Jin, C.; Taniguchi, I.; Electrocatalytic activity of silver modified gold film for glucose oxidation and its potential application to fuel cells. *Materials Letters* **2007**, *61*, 2365.[Crossref]
39. McGinley, J.; McHale, F. N.; Hughes, P.; Reid, C. N.; McHale, A. P.; Production of Electrical Energy from Carbohydrates using a Transition Metal-Catalysed Liquid Alkaline Fuel Cell. *Biotechnology Letters* **2004**, *26*, 1771.[Crossref]
40. Chung, S.; Shin, D.; Choun, M.; Kim, J.; Yang, S.; Choi, M.; Kim, J. W.; Lee, J.; Improved water management of Pt/C cathode modified by graphitized carbon nanofiber in proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* **2018**, *399*, 350. [Crossref]
41. Azam, A. M. I. N.; Lee, S. H.; Masdar, M. S.; Zainoodin, A. M.; Kamarudin, S. K.; Parametric study on direct ethanol fuel cell (DEFC) performance and fuel crossover. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 8566.[Crossref]