

Síntesis de nanopartículas de PdCu soportadas sobre carbón para la oxidación de etanol y bio-alcohol

S. Irazoque-Castañeda^{a,b}, Susana Silva-Martínez^{b,*}

^a Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco S/N, Centro, 62580, Temixco Morelos, Mexico.

^b Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Avenida Universidad 1001, Chamilpa, Cuernavaca, Morelos C.P. 62209, México

*Autora de correspondencia: e-mail: ssilva@uaem.mx

Recibido 23 marzo 2023, Aceptado 23 Junio 2023

Resumen

Este trabajo reporta la síntesis de un catalizador bimetalico compuesto por nanopartículas de Pd y Cu soportados en carbón Vulcan activado (Pd-Cu/C). El catalizador Pd-Cu/C se sintetizó por el método de poliol asistido mediante microondas y se caracterizó mediante el estudio de sus propiedades fisicoquímicas y estructurales con diversas técnicas, tales como: Microscopía electrónica de barrido, Espectroscopía de dispersión de energía, Espectrometría de retrodispersión de Rutherford y Difracción de Rayos –X. Estas técnicas mostraron la formación de la aleación de Pd-Cu/C con una estructura cubica cristalina. La caracterización electroquímica del catalizador reportó una excelente actividad en la electro-oxidación de etanol (1.0 M) y bio-etanol (1.0 M) en medio alcalino (1 M KOH). Asimismo, el catalizador mostró ser estable durante 100 ciclos (con un potencial aplicado de -0.19 V vs el electrodo de Calomel saturado) sin mostrar envenenamiento en el catalizador por CO ni generar sub-productos.

Palabras clave: Bio-alcohol; Carbón activado; Electro-oxidación; Etanol; Nanopartículas.

Abstract

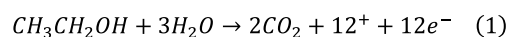
This work reports the synthesis of a bimetallic catalyst composed of Pd and Cu nanoparticles supported on activated Vulcan carbon (Pd-Cu/C). The Pd-Cu/C catalyst was synthesized using the microwave-assisted polyol method and characterized by studying its physicochemical and structural properties using various techniques such as Scanning Electron Microscopy, Energy-Dispersive Spectroscopy, Rutherford Backscattering Spectrometry, and X-Ray Diffraction. These techniques demonstrated the formation of the Pd-Cu/C alloy with a cubic crystalline structure. The electrochemical characterization of the catalyst reported excellent activity in the electro-oxidation of ethanol (1.0 M) and bio-ethanol (1.0 M) in alkaline medium (1 M KOH). Additionally, the catalyst showed stability for 100 cycles (with an applied potential of -0.19 V vs the saturated Calomel electrode) without exhibiting catalyst poisoning by CO or generating by-products

Keywords: Bio-alcohol; Activated carbon; Electro-oxidation; Ethanol; Nanoparticles.

Introducción

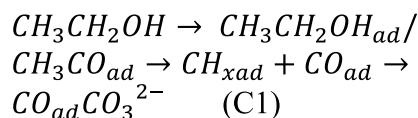
La demanda de energía a nivel mundial se cubre mayormente por medio de la combustión de combustibles fósiles, esto genera contaminación del aire (atmosférica), agua, suelo, contribuye al cambio climático (calentamiento global) y propicia el desarrollo de condiciones adversas a la salud humana. Las energías renovables (eólica, solar, geotérmica, biomasa, celdas de combustible, etc.) son una alternativa de generación de energía limpia y eficiente para minimizar el impacto de la contaminación ambiental generada por el uso de los combustibles fósiles. Las celdas de combustible convierten directamente la energía química contenida en un combustible en energía eléctrica a través de reacciones redox. Las celdas de combustible que emplean etanol como combustible (conocidas como celda de combustible de etanol directo – CCED-) en

medio alcalino representan actualmente una alternativa viable para resolver dicha problemática. El uso de materiales electrocatalíticos nanoestructurados ha mejorado la cinética de la oxidación del alcohol con buena eficiencia [1]. Adicionalmente, los alcoholes (como el etanol) utilizados como combustible pueden ser obtenidos mediante la fermentación de la biomasa con densidades energéticas de masa teóricas de hasta 8 kWhkg⁻¹, teniendo baja o nula toxicidad y bajos costos de producción [2,3]. Teóricamente, el etanol transfiere 12 electrones por cada mol de etanol completamente oxidado, de acuerdo con la ecuación (1) [4].



La electro-oxidación de etanol tiene varias ventajas, como alta eficiencia energética, baja emisión de

contaminantes y la posibilidad de utilizar etanol como fuente de energía renovable. Sin embargo, existen desafíos asociados con la electro-oxidación de etanol, como la oxidación selectiva del etanol y la inhibición por productos de reacción secundarios, como el acetaldehído y el ácido acético, estos productos secundarios pueden reducir la eficiencia del proceso y afectar la estabilidad del electrodo [5-7]. Aunque la velocidad de reacción de oxidación del etanol es importante para el rendimiento de las celdas de combustible de etanol directo, aún no se comprende el mecanismo detallado de la reacción de oxidación del etanol en electrocatalizadores. Un mecanismo bidireccional propuesto sugiere teóricamente dos rutas principales en las que puede proceder la reacción de oxidación de etanol, ya sea a través de una oxidación completa (ruta C1) para producir dióxido de carbono (CO_2) a través de la participación de 12 electrones, o a través de la oxidación parcial (ruta C2) para producir acetaldehído (CH_3CHO) o ácido acético/acetato como se muestra en la ecuación 2 [8].



Una celda de combustible de alta eficiencia se logra a través del desarrollo de catalizadores anódicos con alta actividad basados en el uso de materiales soporte que faciliten la dispersión del material activo para que aumenten su área superficial catalítica [9-12]. El catalizador de Pd ha mostrado un gran potencial y alta eficiencia en las CCED debido a sus propiedades únicas como alta actividad catalítica, mayor estabilidad y 50 veces más abundante que el Pt en la naturaleza [13-17]. Se ha reportado que la actividad electrocatalítica de Pd hacia la reacción de oxidación del etanol (ROE) en medio alcalino es mayor y más estable que la del Pt [18-20]. Sin embargo, la actividad del Pd para la oxidación del etanol debe ser mejorada con la adición de nuevos catalizadores que puedan mejorar las cinéticas de oxidación y reducir el envenenamiento del electrodo por especies intermedias; esto se puede lograr por medio de la combinación de metales tales como Ru, Sn, Ag, Au, Co, Ni, Fe, y Cu debido a que presentan alta actividad catalítica y estabilidad en comparación con sus correspondientes mono metálicos, además de tolerar envenenamiento en la oxidación de etanol en medio alcalino [21-23]. El Cu, completa la banda *d* del paladio y está considerado como uno de los catalizadores de mayor conductividad eléctrica, térmica y alta actividad catalítica en la oxidación del etanol [24-26]. Otra forma de mejorar la actividad de los metales nobles como nanocatalizadores es cargarlos en la superficie de un material de soporte adecuado, los materiales de soporte desempeñan un papel importante en la prevención de la agregación y la mejora: del rendimiento de electrocatalizadores en la oxidación de alcoholes en celdas de combustible, la conductividad eléctrica, provee

de alta estabilidad química y gran superficie [27-28]. El carbón es el material más estudiado como soporte de catalizadores además de tener una gran área superficial y estabilidad en medio ácido y alcalino. Sin embargo, con los catalizadores a base de Pt se generan subproductos y se envenena fácilmente al catalizador con CO [29-31].

Este trabajo reporta la síntesis de un catalizador particulado de Pd-Cu soportado sobre carbón (Pd-Cu/C) por el método de poliol asistido mediante microondas. Los resultados se analizaron con base en sus características estructurales utilizando técnicas de estudio tales como Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectroscopía de dispersión de energía (EDS), Espectrometría de retrodispersión de Rutherford (RBS) y Difracción de Rayos-X (DRX), las cuales mostraron la formación de la aleación de Pd-Cu/C con una estructura cubica cristalina. La caracterización electroquímica se realizó por la técnica de Voltamperometría cíclica (VC) logrando alcanzar 100 ciclos de oxidación de etanol y bio-etanol en medio alcalino.

Experimentación

Síntesis de nanopartículas Pd-Cu/C

Para la preparación de las nanopartículas en dispersión coloidal se utilizaron sales precursoras PdCl_2 y $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de la marca Fermont, se sintetizaron por el método de poliol asistido mediante microondas. Se prepararon 0.5g de Carbón activado con 20% de Pd y 20%Cu de la siguiente manera: se pesaron 0.166g de la sal precursora de PdCl_2 y 0.268g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y se adicionaron en 40 mL de etilenglicol (Fermont), el cual actúa como agente reductor y estabilizador de las partículas. Esta solución se sometió a sonificación por 20 min y posteriormente se introdujo al microondas (potencia de 600 watts, Synthos 3000 Anton Paar) a 130°C durante de 30 min. En seguida el material se lavó con etanol y agua desionizada en proporción 1/1 v/v; se usó una centrifuga (SOLBAT c-40 a 2500 rpm) durante 15 min para eliminar los residuos y procedió al secado a 50°C durante 24 h para obtener el polvo catalítico con las nanopartículas de Pd-Cu/C.

Caracterización estructural y morfológica

El SEM es sumamente útil para obtener imágenes de superficie, proporcionando información de la topología y morfología de los materiales. El SEM se realizó usando un microscopio electrónico de barrido por campo de emisión (FE-SEM Hitachi S-5500 y un voltaje de aceleración de 30kV), del instituto de energías renovables (IER-UNAM) y la cuantificación del contenido de los materiales se utilizó la técnica de EDS de este mismo microscopio.

La caracterización estructural de PdCu/C, se realizó por XRD (difractómetro Rigaku Modelo DMAX 2200) con señal incidente de radiación monocromática (línea $\text{CuK}\alpha 1$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, filamento de cobre).

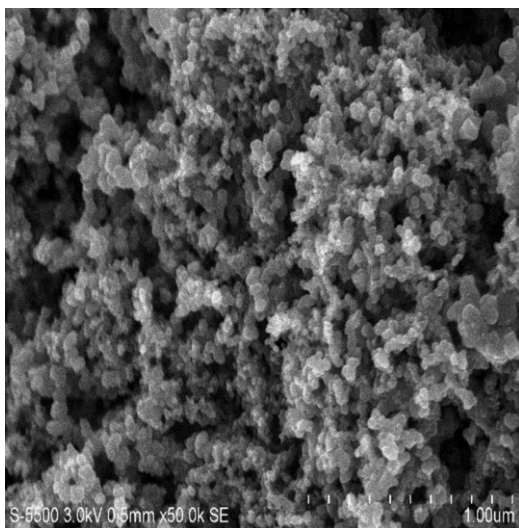
Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica se realizó mediante la técnica de voltamperometría cíclica, en una celda electroquímica de tres electrodos conectados a un potencióstato (Autolab). El SCE se usó como electrodo de referencia, como electrodo de trabajo el Radiometer Copenhagen edi 101 (área de 0.16 cm^2) y una malla de platino (99.9%, Aldrich) como contraelectrodo. La caracterización se realiza usando una tinta catalítica con 2 mg de Pd-Cu/C a la cual se agregaron 5 μL de nafion líquido (Liquion TM Solution LQ-1105 1100EW 5%wt) y 10 μL de isopropanol. La mezcla se dejó en el baño ultrasónico durante 20 min. Posteriormente se tomaron 5 μL de la solución para colocarla en el disco rotatorio del electrodo de trabajo con un área de 0.071 cm^2 , se llevó a cabo el secado a temperatura ambiente. Se usó 1M de etanol (o bio-alcohol) en medio básico (1M de KOH). Antes de las mediciones electroquímicas, el electrolito fue purgado con nitrógeno durante 30 min para desplazar el oxígeno presente en la solución, posteriormente el sistema se mantuvo en atmósfera inerte de nitrógeno durante las mediciones.

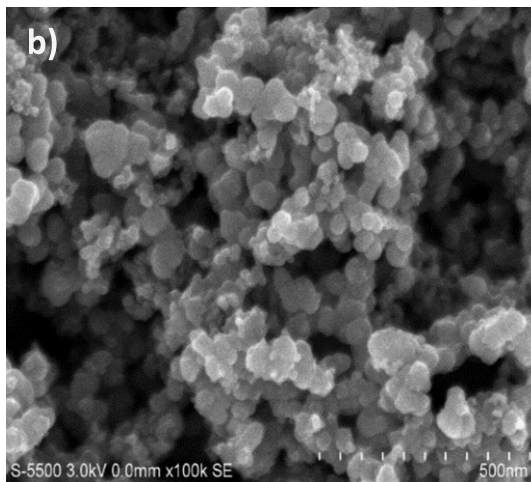
Resultados y discusión

Caracterización estructural y morfológica

La figura 1 muestra la morfología del catalizador Pd-Cu/C, las imágenes obtenidas en los estudios de SEM muestran que el material tiene una distribución mayormente homogénea sobre el soporte de carbón. Las formas de las estructuras se muestran regulares y muy definidas, se observa una ligera formación de algunas estructuras grandes. El material presenta un sistema poroso, el cual favorece la actividad catalítica.



a)



b)

Fig. 1. Morfología del catalizador Pd-Cu/C por poliol obtenida a diferentes magnificaciones (escalas: a) 1 μm y b) 500 nm).

El análisis elemental para el catalizador PdCu/C (tabla 1), realizado mediante mapeo muestra la presencia en mayor proporción del carbón, como soporte del catalizador.

Tabla 1. Compuestos y porcentajes del análisis de Espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

Elemento	% en peso nominal	% atómico
Carbón	61.17	98.18
Cobre	0.84	0.25
Paladio	8.65	1.57
Total	100	100

Mediante la técnica de XRD se determinó la estructura del catalizador Pd-Cu/C. En la figura 2 se observa el patrón de difracción de rayos X, obtenido de 0° a 100° (2 θ). Donde fue posible la formación del CuPd en 42.31° en el plano con un índice de Miller (1 1 7). La formación del Pd se localizó en 40.11° , 46.65° , 68.11° , 82.09° y 86.61° 2-Theta, con sus índices de Miller (111), (200), (220), (311) y (222), respectivamente. La formación de Cu, en 43.29° y 50.43° , siendo sus índices de Miller (111) y (200), respectivamente. Las fases cristalinas identificadas coinciden con las tarjetas JCPDS No. 07-0138, 46-1043 y 04-0836. Se observa el pico de difracción ampliamente característico presentado en 26.38° 2-Theta con índice de Miller (002), que se atribuye al carbono activado utilizado como soporte de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 41-1487. Se observa que tanto para el paladio como para el cobre se muestran las estructuras cristalinas cubicas bien definidas de caras centradas. Lo que indica que efectivamente se formó el catalizador PdCu/C, sin tener otros elementos contaminantes utilizados en la síntesis.

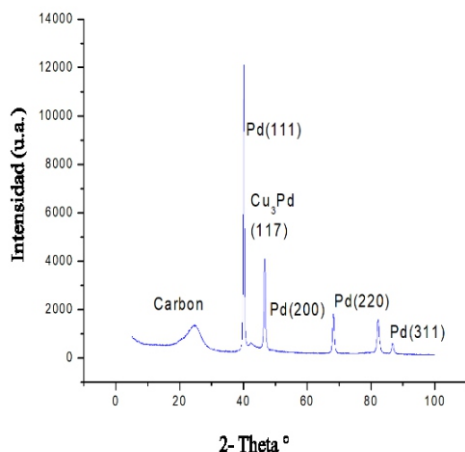


Fig 2. Patrón de difracción de rayos X del catalizador PdCu/C

Para el análisis de la muestra Pd-Cu/C mediante la técnica RBS se usaron partículas de He con energías de 0.7 a 3 MeV a corrientes eléctricas de 100 nA con un diámetro de haz de aproximadamente 1 mm para analizar la superficie y registrar el perfil de distribución de los elementos. En la figura 3 se puede observar que en el catalizador nanoestructurado se obtuvieron capas correspondientes a la composición de material y no otros elementos diferentes. Este resultado indica que el PdCu/C sintetizado es un material homogéneo, teniendo como componentes principales el 55% Cu y 45% Pd en todo el material. Esto es debido a que el PdCu quedó expuesto mientras que el carbono activado quedó debajo del material, actuando como soporte. Los datos experimentales obtenidos por RBS del Pd-Cu/C se compararon con la simulación realizada con el código SIMNRA (línea roja), en el cual fue posible identificar que la simulación coincide con los datos teóricos, indicando que el material sintetizado coincide con lo marcado por la literatura. La simulación se llevó a cabo mediante el ingreso de datos en el código SIMNRA el tipo de proyectil y su energía, los ángulos de incidencia, salida y dispersión, así como una composición teórica del material. Se observó que la relación 1:1 de paladio y cobre efectivamente fue la cantidad obtenida después de la síntesis preparada.

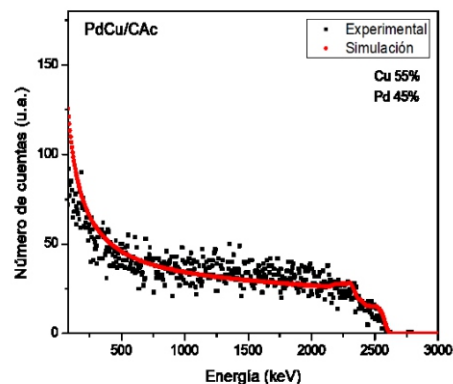


Fig. 3. Análisis de RBS del catalizador PdCu/C

Caracterización electroquímica

La figura 4 muestra picos de densidad de corriente en los voltamperogramas cíclicos del catalizador PdCu/C dentro de la ventana de potencial de -0.6 a 0.8 V vs SCE. Los voltamperogramas se registraron a una velocidad de barrido de 50 mVs⁻¹ en atmósfera inerte de nitrógeno usando el catalizador como electrodo de trabajo en los medios 1M de KOH (línea negra) y 1M de KOH con 1M de etanol (línea roja).

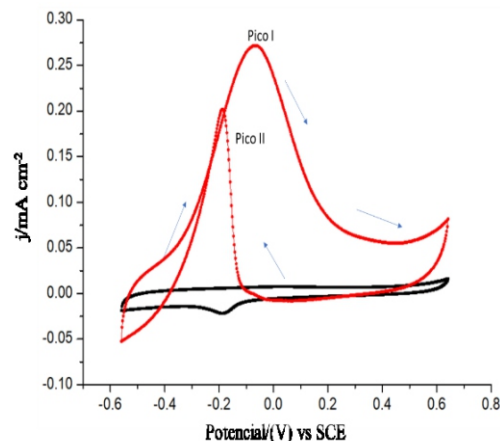


Fig. 4. Voltamperogramas cíclicos del catalizador Pd-Cu/C obtenidos en medio electrolítico 1M de KOH a la velocidad de barrido de 50 mVs⁻¹. Activación (línea negra) y Oxidación del etanol 1M (línea roja).

El pico de densidad de corriente de la oxidación de etanol (Pico I, línea roja) se observa a -0.07 V vs SCE; y el pico de densidad de corriente (Pico II), correspondiente a las especies adsorbidas (tales como carbonatos o acetatos) en el catalizador debido a la oxidación del etanol, se observa a -0.19 V vs SCE. Cabe mencionar que el catalizador se mantuvo estable durante 100 ciclos sin mostrar envenenamiento por CO ni generar subproductos; esto se atribuye a la presencia de Cu, que junto con el Pd en el catalizador Pd-Cu/C, aumenta la

oxidación de CO por medio de especies OH generadas en los sitios del Cu cercanos al Pd [32], además de que el Cu tiene una mayor capacidad de unión con el CO que el Pd como resultado de las diferencias en sus estructuras electrónicas [33]. Previendo así el envenenamiento del electrodo por CO, lo cual representa un problema para los catalizadores basados en Pd durante la reacción de oxidación de alcoholes. La activación del catalizador Pd-Cu/C en ausencia de etanol (línea negra) exhibe un pico de densidad de corriente en -0.19 V vs SCE, lo que implica que también puede ser utilizado como reductor.

La figura 5 muestra la actividad del catalizador en la electro-oxidación de la muestra de bio-álcohol de los residuos de corazón de destilado de agave. La densidad de corriente que alcanza el pico de oxidación de bio-álcohol (Pico I), es de 1.08 mA cm^{-2} en un potencial de -0.08 V, mientras que para el pico II donde se presentan las especies adsorbidas (carbonatos o acetatos) se ubica en el potencial -0.17 V con una densidad de corriente de 0.94 mA cm^{-2} .

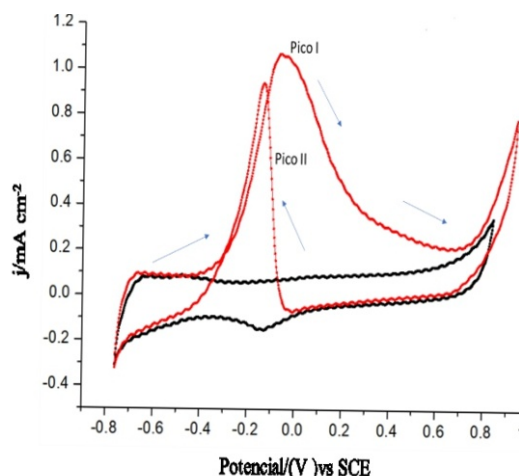


Fig. 5. Voltamperogramas cíclicos del catalizador Pd-Cu/C obtenidos en medio electrolítico 1M de KOH a la velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} . Activación (línea negra) y oxidación del bio-álcohol residual de destilado agave (línea roja).

Estos resultados pueden relacionarse con el rendimiento adecuado del electrocatalizador con el material de soporte, lo cual promueve un efecto combinado entre la disponibilidad de especies adsorbidas y la viabilidad de liberar subproductos y especies generadas durante la reacción de electrooxidación.

Conclusiones

El material electrocatalizador de PdCu/C se sintetizó mediante el método de poliol asistido con microondas, donde la caracterización estructural y morfológica mostro la formación de nanopartículas de PdCu soportadas en carbón activado. La morfología presentada por el electrocatalizador hizo posible el proceso de oxidación de etanol y bio-álcohol (residuos de corazón del destilado de agave) mostrando mayor densidad de corriente utilizando el bio-álcohol con 1.08 mA cm^{-2} , comparada con la de la oxidación de etanol obtenida de 0.27 mA cm^{-2} , así como a la re-oxidación de especies intermediarias formadas en el proceso de oxidación de cada uno de los alcoholes de estudio. El PdCu/C mostró una estabilidad electrocatalítica en medios alcalinos de 1M KOH y también puede ser utilizado como reductor al mostrar actividad en la activación del material esto de acuerdo con la respuesta obtenida en los resultados de electroquímica mediante la técnica de voltamperometría cíclica.

Contribución de los autores. S. Irazoque. Castañeda es la autora principal, redactó el manuscrito. Susana Silva-Martínez ha contribuido en la redacción y revisión del manuscrito.

Fuente de financiamiento. Se agradece al Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Universidad Autónoma del Estado de Morelos por el apoyo brindado para la realización del presente trabajo.

Declaración de conflicto de intereses. Las autoras declaran no tener intereses en competencia.

Agradecimientos.

Las autoras agradecen a CONHACYT, Estancias Posdoctorales por México 2022. Por el apoyo económico brindado a la Dra. Shirley Irazoque Castañeda con No. CVU 425524

Referencias

- [1] Jiang, Z., Fu, S., Zhao, W., Liu, X., Wang, F., Cui, M., & Dong, L. (2023). Fabrication of dendritic PdCu alloy supported on 3D N-doped hollow graphene for efficient ethanol electrooxidation. *Turkish Journal of Chemistry*, 47(1), 207–217. <https://doi.org/10.55730/1300-0527.3530>
- [2] Gojkovic, S. L., Obradovic, M., Lačnjevac, U., Radmilović, V., Gavrilović-Wohlmuther, A., Kovač, J., & Radmilović, V. Palladium-Copper Bimetallic Surfaces as Electrocatalysts for the Ethanol Oxidation in an Alkaline Medium. Available at SSRN 4455250. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4455250>
- [3] Ipadeola, A. K., Abdelgawad, A., Salah, B., Ghanem, A., Chitt, M., Abdullah, A. M., & Eid, K. (2023). Self-standing foam-like Pd-based alloys nanostructures for efficient

electrocatalytic ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 0360-3199
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.149>

[4] Zheng, Y., Wan, X., Cheng, X., Cheng, K., Dai, Z., & Liu, Z. (2020). Advanced catalytic materials for ethanol oxidation in direct ethanol fuel cells. *Catalysts*, 10(2), 166.
<https://doi.org/10.3390/catal10020166>

[5] Ye, N., Zhao, P., Qi, X., Sheng, W., Jiang, Z., & Fang, T. (2022). Ethanol electro-oxidation on the PdSn-TaN/C catalyst in alkaline media: Making TaN capable of splitting CC bond. *Applied Catalysis B: Environmental*, 314, 121473.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121473>

[6] Monyoncho, E. A., Woo, T. K., & Baranova, E. A. (2018). Ethanol electrooxidation reaction in alkaline media for direct ethanol fuel cells. <https://doi.org/10.1039/9781788013895-00001>

[7] Zhiani, M., Gholamian, M., & Barzi, S. (2022). Pd electrodeposition on a novel substrate of reduced graphene oxide/poly (melem-formaldehyde) nanocomposite as an active and stable catalyst for ethanol electrooxidation in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(6), 3801-3813. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.033>

[8] Fu, X., Wan, C., Huang, Y., & Duan, X. (2022). Noble metal based electrocatalysts for alcohol oxidation reactions in alkaline media. *Advanced Functional Materials*, 32(11), 2106401. <https://doi.org/10.1002/adfm.202106401> [9] Abdurrahid, H., Merican, Z. M. A., & Musa, S. G. (2022). Recent advances in catalytic oxidative desulfurization of fuel oil—A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.05.023>

[10] Yang, Y., Liu, F., Han, X., Wang, X., Dong, D., Chen, Y., ... & Ling, Y. (2022). Highly efficient and stable fuel-catalyzed dendritic microchannels for dilute ethanol fueled solid oxide fuel cells. *Applied Energy*, 307, 118222. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118222>

[11] Chu, M., Huang, J., Gong, J., Qu, Y., Chen, G., Yang, H., & Zhang, Q. (2022). Synergistic combination of Pd nanosheets and porous Bi (OH) 3 boosts activity and durability for ethanol oxidation reaction. *Nano Research*, 15(5), 3920-3926. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-4049-9>

[12] Tan, X., Wu, R., Zhu, Q., Gou, Q., Zhang, Y., Huang, H., & Fu, L. (2022). Pd Nanoparticles Anchored on Carbon Nanotubes/Covalent Organic Frameworks for Catalytic Ethanol Electrooxidation. *ACS Applied Nano Materials*, 5(1), 597-604. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c03389>

[13] Fu, X., Wan, C., Huang, Y., & Duan, X. (2022). Noble metal based electrocatalysts for alcohol oxidation reactions in alkaline media. *Advanced Functional Materials*, 32(11), 2106401. <https://doi.org/10.1002/adfm.202106401> [14] Chu, X., Li, J., Qian, W., & Xu, H. (2023). Pd-Based Metalenes for Fuel Cell Reactions. *The Chemical Record*, 23(2), e202200222. <https://doi.org/10.1002/tcr.202200222>

[15] Yang, Q., Lin, H., Wang, X., Zhang, L. Y., Jing, M., Yuan, W., & Li, C. M. (2022). Dynamically self-assembled adenine-mediated synthesis of pristine graphene-supported clean Pd nanoparticles with superior electrocatalytic performance toward formic acid oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 613, 515-523. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.01.061>

[16] Lv, H., Wang, Y., Lopes, A., Xu, D., & Liu, B. (2019). Ultrathin PdAg single-crystalline nanowires enhance ethanol

oxidation electrocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 249, 116-125. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.068>

[17] Mardini, N., & Bicer, Y. (2021). Direct synthesis of formic acid as hydrogen carrier from CO2 for cleaner power generation through direct formic acid fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(24), 13050-13060. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.124>

[18] Han, L., Ou, P., Liu, W., Wang, X., Wang, H. T., Zhang, R., ... & Xin, H. L. (2022). Design of Ru-Ni diatomic sites for efficient alkaline hydrogen oxidation. *Science Advances*, 8(22), eabm3779. <https://www.science.org/doi/full/10.1126/sciadv.abm3779>

[19] Sadasivuni, K. K., Rattan, S., Waseem, S., Brahme, S. K., Kondawar, S. B., Ghosh, S., & Mazumdar, P. (2019). Silver nanoparticles and its polymer nanocomposites—Synthesis, optimization, biomedical usage, and its various applications. *Polymer nanocomposites in biomedical engineering*, 331-373. https://doi.org/10.1007/978-3-030-04741-2_13

[20] Fornazier Filho, Y., da Cruz, A. C. C., Pedicini, R., Salgado, J. R. C., Rodrigues, R. V., Luz, P. P., & Ribeiro, J. (2022). PdAg/C Electrocatalysts Synthesized by Thermal Decomposition of Polymeric Precursors Improve Catalytic Activity for Ethanol Oxidation Reaction. *Catalysts*, 12(1), 96. <https://doi.org/10.3390/catal12010096>

[21] Ipadeola, A. K., Abdelgawad, A., Salah, B., Ghanem, A., Chitt, M., Abdullah, A. M., & Eid, K. (2023). Self-standing foam-like Pd-based alloys nanostructures for efficient electrocatalytic ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.149>

[22] Xing, G. N., Wei, D. Y., Zhang, H., Tian, Z. Q., & Li, J. F. (2023). Pd-based Nanocatalysts for Oxygen Reduction Reaction: Preparation, Performance, and in-Situ Characterization. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 100021. <https://doi.org/10.1016/j.cjcs.2023.100021>

[23] Xue, Q., Ge, Z., Yuan, Z., Huang, J., He, B., & Chen, Y. (2023). Au core@ AuPtRh alloy shell nanowires for ethanol oxidation. *Materials Today Physics*, 100980. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2023.100980>

[24] Si, L., Li, H., Zhang, Y., Zhang, D., An, X., Yao, M., & Hu, S. (2023). Shape-dependence in seeded-growth of Pd-Cu solid solution from Pd nanostructure towards methanol oxidation electrocatalyst. *Nano Research*. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-5741-8>

[25] Wu, X., Ni, C., Man, J., Shen, X., Cui, S., & Chen, X. (2023). A strategy to promote the ORR electrocatalytic activity by the novel engineering bunched three-dimensional Pd-Cu alloy aerogel. *Chemical Engineering Journal*, 454, 140293. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140293>

[26] Gong, Y., Ma, N., Yin, Y., Xue, J., Dong, C., & Guo, P. (2019). Synthesis of PdCu nanowire assembly and their catalytic activity toward ethanol oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583, 123909. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123909>

[27] Ogo, S., & Sekine, Y. (2020). Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review. *Fuel processing technology*, 199, 106238. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106238>

- [28] Bai, J., Liu, D., Yang, J., & Chen, Y. (2019). Nanocatalysts for electrocatalytic oxidation of ethanol. *ChemSusChem*, 12(10), 2117-2132. <https://doi.org/10.1002/cssc.201803063>
- [29] Dewa, M., Elharati, M. A., Hussain, A. M., Miura, Y., Song, D., Fukuyama, Y., & Ha, S. (2022). Metal-supported solid oxide fuel cell system with infiltrated reforming catalyst layer for direct ethanol feed operation. *Journal of Power Sources*, 541, 231625. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231625>
- [30] Zhao, J., Shi, R., Li, Z., Zhou, C., & Zhang, T. (2020). How to make use of methanol in green catalytic hydrogen production?. *Nano Select*, 1(1), 12-29. <https://doi.org/10.1002/nano.202000010>
- [31] Gholamian, M., Zhiani, M., & Barzi, S. (2021). A comparative study of Pd/rGO and Pd-Cu/rGO toward electrooxidation of low ethanol concentrations for fuel cell-based breath alcohol analyzer application. *Journal of Applied Electrochemistry*, 51, 1559-1571. <https://doi.org/10.1007/s10800-021-01595-5>
- [32] Wei-Da Kang, Yu-Chen Wei, Chen-Wei Liu, Kuan-Wen Wang. (2011). Enhancement of electrochemical properties on Pd-Cu/C electrocatalysts toward ethanol oxidation by atmosphere induced surface and structural alteration. *Electrochemistry Communications*, 13(2), 162-165. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.12.003>
- [33] Y. Debaugé, M. Abon, J. Bertolini, J. Massardier and A. Rochefort, (1995). Synergistic alloying behaviour of Pd₅₀Cu₅₀ single crystals upon adsorption and co-adsorption of CO and NO. *Appl. Surf. Sci.*, 90, 15-27. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00073-9](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00073-9)