

DOI:10.22144/ctu.jvn.2022.103

## CHẾ TẠO VẬT LIỆU XÚC TÁC NANO PtRuCo/C-MWCNTs CHO ĐIỆN CỰC PIN NHIÊN LIỆU METHANOL

Đặng Long Quân<sup>1,2,3\*</sup> và Lê Hữu Phước<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Bộ môn Vật lý Kỹ thuật Y sinh, Khoa Khoa học Ứng dụng, Trường Đại học Bách Khoa Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>2</sup>Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>3</sup>Bộ môn Vật lý, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

<sup>4</sup>Bộ môn Vật lý-Lý sinh, Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Y dược Cần Thơ

\*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Đặng Long Quân (email: dlquan@ctu.edu.vn)

### ABSTRACT

In this study, ternary platinum-ruthenium-cobalt (PtRuCo) alloy nanoparticles decorated on carbon Vulcan XC-72 and multi-walled carbon nanotubes (C-MWCNTs) composite supports were synthesized by a co-reduction method. The precursors  $H_2PtCl_6$ ,  $RuCl_3$ ,  $CoCl_2$  and an efficient reduction of  $NaBH_4$  agent in ethylene glycol (EG) were used to synthesize the PtRuCo nanoparticles. The catalyst samples were characterized by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and cyclic voltammetry (CV). The results confirms that ternary PtRuCo catalyst provides a methanol oxidation ability 10% higher than binary PtRu catalyst and the resistance to CO poisoning of PtRuCo is twice compared with PtRu. In addition, the methanol oxidation activity and the resistance to CO poisoning of the C-MWCNTs composite support showed 5% and 83% higher than that of the carbon support, respectively.

### TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, hạt xúc tác nano hợp kim platinum-ruthenium-cobalt (PtRuCo) trên chất nền hỗn hợp carbon Vulcan XC-72 với ống nano carbon đa thành (C-MWCNTs) được tổng hợp bằng phương pháp đồng khử. Hạt nano PtRuCo được tổng hợp từ các tiền chất  $H_2PtCl_6$ ,  $RuCl_3$ ,  $CoCl_2$ , và chất khử là  $NaBH_4$  kết hợp ethylene glycol (EG). Các mẫu xúc tác sau khi chế tạo được đánh giá bởi các phương pháp đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), và quét thế vòng tuần hoàn (CV). Các kết quả đo đạc và phân tích cho thấy, chất xúc tác hợp kim ba thành phần PtRuCo cho khả năng oxy hóa methanol cao hơn 10% và khả năng chống ngộ độc CO gấp đôi so với hai thành phần PtRu. Hơn nữa, chất nền hỗn hợp C-MWCNTs cho hoạt tính oxy hóa methanol cao hơn 5% và khả năng kháng ngộ độc CO cao hơn 83% so với nền carbon.

### Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 09/05/2022

Ngày nhận bài sửa: 31/05/2022

Ngày duyệt đăng: 08/07/2022

### Title:

Synthesis of PtRuCo/C-MWCNTs nanocatalysts for direct methanol fuel cells

### Từ khóa:

Hạt nano PtRuCo, oxy hóa methanol, pin nhiên liệu methanol, quét thế vòng tuần hoàn, vật liệu xúc tác điện

### Keywords:

Cyclic voltammetry, direct methanol fuel cell, electrocatalyst material, methanol oxidation, PtRuCo nanoparticles

## 1. GIỚI THIỆU

Hiện nay, việc nghiên cứu và phát triển các nguồn năng lượng mới nhằm thay thế dần năng lượng hóa thạch được nhiều nhà khoa học quan tâm. Trong số các nguồn năng lượng mới, pin nhiên liệu methanol (direct methanol fuel cell – DMFC) là loại có nhiều ưu điểm nổi bật như: mật độ năng lượng cao, nhiên liệu methanol giá thành thấp, dễ sản xuất, vận chuyển cũng như lưu trữ và xử lý (Aricò et al., 2001). Bên cạnh đó, DMFC hoạt động ở nhiệt độ thấp nên dễ dàng ứng dụng trong các thiết bị di động hoặc cầm tay (Zhang et al., 2017). Tuy nhiên, do điện cực pin DMFC sử dụng chất xúc tác platinum (Pt) nên có giá thành cao. Đồng thời, kim loại Pt gây ra ngộ độc CO dẫn tới hiệu suất của pin bị suy giảm (Suh et al., 2005).

Để giải quyết các vấn đề trên, nhiều nghiên cứu đã được thực hiện. Kết quả cho thấy, chất xúc tác hợp kim platinum-ruthenium (PtRu) có tác dụng làm giảm đáng kể ngộ độc CO trên bề mặt điện cực (Chen et al., 2012). Để làm giảm giá thành sản phẩm, hợp kim của Pt được sử dụng với những kim loại rẻ tiền hơn. Một loạt chất xúc tác lưỡng kim như PtFe, PtMn, PtCu, PtNi, PtCo, PtPd, PtCr đã được nghiên cứu để thay thế chất xúc tác Pt đơn (Jang et al., 2013; Jin et al., 2017; Lu et al., 2017; Kaewsai & Hunsom, 2018). Trong số đó, xúc tác PtCo là một trong những lưỡng kim có giá thành thấp, hiệu suất cao và hoạt tính xúc tác vượt trội (Ren et al., 2020).

Mặt khác, chất nền cũng đóng một vai trò vô cùng quan trọng trong vật liệu xúc tác điện cực. Nếu không có chất nền, sự kết đám của các hạt nano Pt sẽ dẫn đến làm giảm diện tích bề mặt, từ đó ảnh hưởng đến hiệu suất xúc tác (Jung et al., 2014). Kể từ năm 1990, vật liệu carbon đen (CB) đã được sử dụng rộng rãi làm nền xúc tác trong DMFC bởi diện tích bề mặt lớn, độ dẫn điện tốt, cấu trúc xốp và chi phí thấp. Bên cạnh đó, vật liệu ống nano carbon (CNTs) có tất cả những ưu điểm của CB nhưng nó lại có khả năng giảm thiểu sự kết tụ của các hạt nano Pt (Luo & Alonso-Vante, 2015). Hơn nữa, CNTs là một vật liệu nền tốt cho pin nhiên liệu do độ dẫn điện, độ tinh khiết và độ bền cao hơn so với các vật liệu nền thông thường (Li et al., 2003; Tian et al., 2006; Li & Xing, 2008). Tuy nhiên, chất nền CNTs lại có một nhược điểm là khả năng vận chuyển điện tử tại các điểm giao nhau giữa các sợi CNTs bị hạn chế.

Từ các phân tích trên, nhằm mục đích phối hợp ưu thế của các dạng hợp kim cũng như các loại vật liệu nền, trong nghiên cứu này, vật liệu xúc tác hợp kim ba thành phần platinum-ruthenium-cobalt

(PtRuCo) trên chất nền hỗn hợp carbon Vulcan XC-72 với ống nano carbon đa thành (C-MWCNTs) được tiến hành chế tạo.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Hóa chất và vật liệu

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này được sản xuất bởi hãng Merck (Đức). Cụ thể, các tiền chất của Pt, Ru, và Co lần lượt là hexachloroplatinic (IV) acid hexahydrate ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ), ruthenium (III) chloride hydrate ( $RuCl_3 \cdot xH_2O$ ), và cobalt(II) chloride hexahydrate ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ). Chất khử được sử dụng là sodium borohydride ( $NaBH_4$ ), giá trị pH của dung dịch được điều chỉnh bởi sodium hydroxide (NaOH). Vật liệu làm chất nền là carbon Vulcan XC-72 và ống nano carbon đa thành được mua từ hãng Fuel Cell (USA).

### 2.2. Hoạt hóa bề mặt MWCNTs

Ở trạng thái bình thường, ống nano carbon đa thành tương đối trơ về mặt hóa học do các liên kết bền giữa các nguyên tử carbon. Vì vậy, để tạo ra các nhóm chức phân cực trên bề mặt MWCNTs như carboxyl (-COOH), hydroxyl (-OH) hay carbonyl ( $>C=O$ ) giúp phân tán các hạt nano kim loại, việc hoạt hóa MWCNTs được thực hiện. Cụ thể, 300 mg MWCNTs được cho vào bình cầu cùng với hỗn hợp 60 mL  $H_2SO_4$  98% và 60 mL  $HNO_3$  65% (tỷ lệ thể tích 1:1). Trước tiên, hỗn hợp được rung siêu âm 15 phút, sau đó khuấy hoàn lưu trong 5 giờ ở nhiệt độ  $50^\circ C$ . Kết thúc quá trình khuấy hoàn lưu, hỗn hợp được lọc rửa bằng cách quay ly tâm trong nước khử ion (DI) đến khi trung tính (pH  $\approx 7$ ). Cuối cùng, hỗn hợp được sấy khô ở  $70^\circ C$ , qua đêm, ta sẽ thu được MWCNTs đã hoạt hóa bề mặt.

### 2.3. Chế tạo chất xúc tác

Ba hệ vật liệu được chế tạo thành công bao gồm: PtRu/C-MWCNTs (mẫu không chứa nguyên tố cobalt, tỷ lệ nguyên tử Pt:Ru = 1:1), PtRuCo/C (mẫu chứa nguyên tố cobalt nhưng chất nền không sử dụng ống nano carbon, tỷ lệ nguyên tử Pt:Ru:Co = 1:1:1), và PtRuCo/C-MWCNTs (mẫu chứa nguyên tố cobalt đồng thời sử dụng chất nền hỗn hợp, tỷ lệ nguyên tử Pt:Ru:Co = 1:1:1). Thành phần hợp kim PtRuCo chiếm 20 wt.% khối lượng (chất nền chiếm 80 wt.%). Tất cả các mẫu được chế tạo với cùng một quy trình đồng khử, cụ thể:

*Bước 1: Chuẩn bị hỗn hợp chất nền C-MWCNTs*

Hỗn hợp được cân theo tỷ lệ 70 wt.% carbon Vulcan XC-72 và 30 wt.% MWCNTs (đã hoạt hóa bề mặt) được cho vào bình cầu, thêm vào bình 50

mL ethylene glycol (EG). Hỗn hợp được rung siêu âm 15 phút, sau đó khuấy từ ở nhiệt độ 80°C.

**Bước 2: Chuẩn bị tiền chất Pt, Ru, và Co**

Các tiền chất  $H_2PtCl_6.6H_2O$ ,  $RuCl_3.xH_2O$ , và  $CoCl_2.6H_2O$  được cân theo tỷ lệ thích hợp rồi hòa với nước khử ion (DI) để tạo thành các dung dịch tiền chất có nồng độ 0,05 M. Các dung dịch này được rung siêu âm 15 phút. Sau đó, dung dịch được hòa lẫn với nhau rồi tiếp tục rung siêu âm trong 15 phút.

**Bước 3: Lắng đọng các hạt nano hợp kim trên chất nền**

Dung dịch tiền chất PtRu hoặc PtRuCo sau khi rung siêu âm sẽ được nhỏ từng giọt vào hỗn hợp C-MWCNTs đã điều chế ở Bước 1. Sau đó, chất khử  $NaBH_4$  0,5 M được thêm từng giọt vào hỗn hợp. Dung dịch NaOH 5 M được sử dụng để điều chỉnh pH đến giá trị 12. Hỗn hợp được khuấy từ ở 80°C trong 3 giờ. Kết thúc quá trình khuấy từ, hỗn hợp được lọc rửa bằng cách quay ly tâm trong nước khử ion đến khi trung tính (pH ≈ 7) và sấy khô ở 70°C qua đêm. Cuối cùng, ta thu được các mẫu vật liệu xúc tác PtRu/C-MWCNTs, PtRuCo/C, và PtRuCo/C-MWCNTs.

**2.4. Các phương pháp nghiên cứu các tính chất đặc trưng của vật liệu**

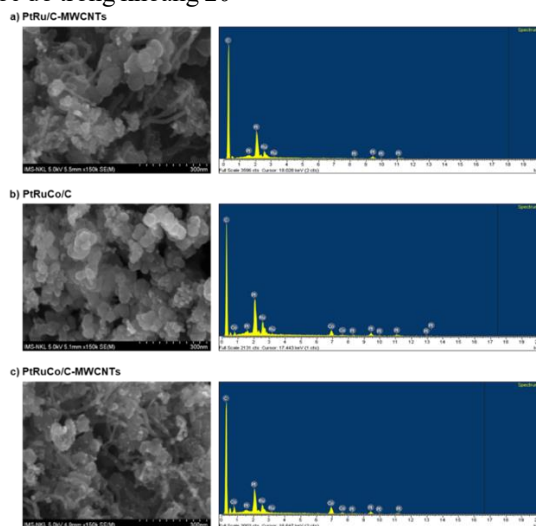
Thành phần nguyên tử của các mẫu xúc tác được xác định thông qua phân tích phổ tán xạ năng lượng tia X (energy dispersive X-ray spectroscopy – EDX, JEOL 6490 JED 2300). Cấu trúc tinh thể của các hạt nano trong mẫu được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction – XRD, Bruker D8-Advance), phép đo được thực hiện với góc đo trong khoảng 20°

– 90°, bước đo 0,05°, bức xạ sử dụng là Cu K $\alpha$  với bước sóng 1,5418 Å. Kích thước và sự phân bố hạt nano trên chất nền được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (transmission electron microscopy – TEM, JEOL JEM 1010). Kích thước trung bình của các hạt nano được xác định từ ảnh TEM thông qua sử dụng phần mềm ImageJ. Khả năng xúc tác oxy hóa methanol được đo bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (cyclic voltammetry – CV, Autolab, phần mềm Nova 2.1.4). Điện cực so sánh được sử dụng trong hệ đo điện hóa là Ag/AgCl. Điện cực làm việc được chế tạo bằng cách quét lên 1,0 cm<sup>2</sup> giấy carbon Toray 2 mg mực xúc tác. Các điện cực được đặt trong dung dịch 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và 1,0 M CH<sub>3</sub>OH. Khoảng quét thế từ - 0,2 V đến 1,2 V với tốc độ quét 50 mV/s.

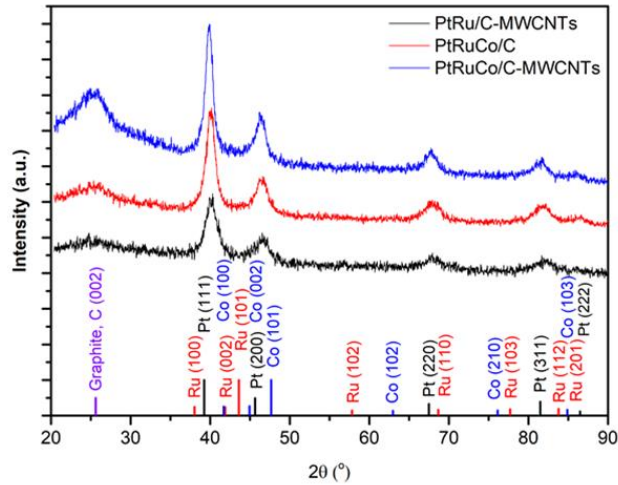
**3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1. Thành phần cấu tạo của các mẫu xúc tác**

Thành phần cấu tạo của các mẫu xúc tác được xác định thông qua phân tích phổ EDX. Ảnh SEM và phổ EDX của PtRu/C-MWCNTs, PtRuCo/C, và PtRuCo/C-MWCNTs được thể hiện ở Hình 1. Kết quả cho thấy, thành phần nguyên tố có mặt trong các mẫu xúc tác đúng với mục đích chế tạo. Cụ thể, các nguyên tố carbon, Pt, và ruthenium có mặt trong mẫu PtRu/C-MWCNTs. Tương tự, trong hai mẫu PtRuCo/C và PtRuCo/C-MWCNTs, bốn nguyên tố carbon, Pt, ruthenium, và cobalt xuất hiện. Ngoài ra, mẫu xúc tác không có mặt nguyên tố nào khác chứng tỏ mẫu không bị lẫn tạp chất. Như vậy, kết quả phổ EDX cho thấy, vật liệu xúc tác nano hợp kim ba thành phần PtRuCo đã được chế tạo thành công trên chất nền hỗn hợp carbon Vulcan - ống nano carbon đa thành cho điện cực DMFC.



**Hình 1. Phổ EDX của PtRu/C-MWCNTs, PtRuCo/C, và PtRuCo/C-MWCNTs**

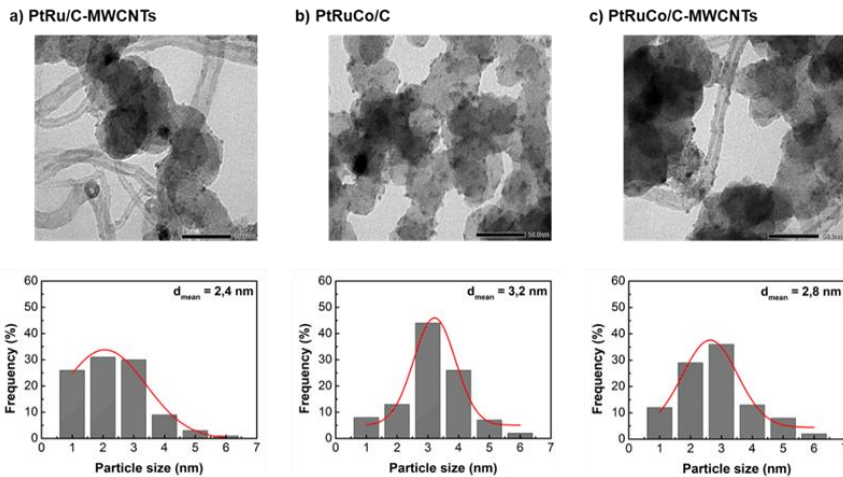


**Hình 2. Phổ XRD của PtRu/C-MWCNTs, PtRuCo/C, và PtRuCo/C-MWCNTs**

**3.2. Cấu trúc tinh thể của các hạt nano**

Phổ XRD của PtRu/C-MWCNTs, PtRuCo/C và PtRuCo/C-MWCNTs được thể hiện ở Hình 2. Dạng phổ XRD của cả ba hệ xúc tác tương tự nhau với năm đỉnh nhiễu xạ xuất hiện trong mỗi phổ. Trong đó, đỉnh thứ nhất ở góc 2θ khoảng 26° tương ứng với mặt mạng (002) trong cấu trúc lục phương của tinh thể graphite (Kamali et al., 2011). Bốn đỉnh tiếp theo ở các góc 2θ lần lượt có giá trị 39,8°; 46,4°; 67,9° và 81,6° tương ứng với các mặt mạng (111), (200), (220), và (311) của cấu trúc lập phương tâm mặt (face-centered cubic – fcc) ở tinh thể Pt (JCPDS Card No. 04-0802) (Shah, 2012). Với hợp kim PtRuCo, các nguyên tử Co sẽ thay thế các nguyên tử Pt trong tinh thể Pt. Do đó, cấu trúc các hạt nano hợp kim vẫn là cấu trúc fcc của tinh thể Pt. Tuy nhiên, các đỉnh nhiễu xạ sẽ bị dịch chuyển sang các góc 2θ

lớn hơn một chút (Li et al., 2020). Tuy nhiên, ở đây lại không thấy xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của cấu trúc lục giác xếp chặt (hexagonal close-packed – hcp) ở tinh thể ruthenium, cụ thể là Ru(100) ở 38,4°, Ru(002) ở 42,2°, Ru(101) ở 44,1°, Ru(110) ở 69,5°, Ru(103) ở 78,4° và Ru(112) ở 84,8° (JCPDS Card No. 06-0663) (Kumar et al., 2014). Điều này có thể được giải thích là do trong các tinh thể hợp kim PtRu, các nguyên tử Ru đã thay thế các nguyên tử Pt tại các nút mạng của cấu trúc fcc (Antolini, 2003). Hiện tượng tương tự cũng xảy ra đối với nguyên tử Co. Theo các nghiên cứu đã công bố, khi hình thành các hạt nano hợp kim PtRuCo, các nguyên tử Co sẽ thay thế các nguyên tử Pt trong tinh thể Pt. Do đó, cấu trúc các hạt nano hợp kim vẫn là cấu trúc fcc của tinh thể Pt. Tuy nhiên, các đỉnh nhiễu xạ sẽ bị dịch chuyển sang các góc 2θ lớn hơn một chút (Li et al., 2020).



**Hình 3. Ảnh TEM và sự phân bố kích thước hạt của PtRu/C-MWCNTs, PtRuCo/C, và PtRuCo/C-MWCNTs**



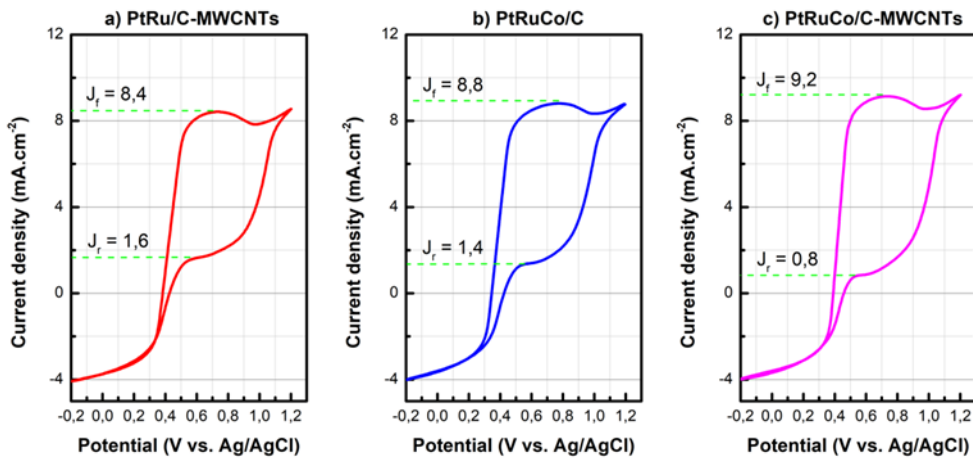
### 3.3. Kích thước và sự phân bố hạt

Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được sử dụng để nghiên cứu sự phân bố và kích thước các hạt nano PtRu và PtRuCo trên nền C và nền C-MWCNTs. Thống kê kích thước các hạt nano 3,0 nm (Takasu et al., 2001). Như vậy, kết quả kích thước hạt trong nghiên cứu này là gần với kích thước hạt tối ưu đã được công bố.

### 3.4. Khả năng oxy hóa methanol của các mẫu xúc tác

Khả năng xúc tác oxy hóa methanol cũng như kháng ngộ độc CO của PtRu/C-MWCNTs, PtRuCo/C, và PtRuCo/C-MWCNTs được xác định thông qua khảo sát phổ điện hóa CV, kết quả được trình bày ở Hình 4 và Bảng 1. Trong nghiên cứu này, phép đo điện hóa các mẫu xúc tác được thực hiện trong dung dịch CH<sub>3</sub>OH 1,0 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M với khoảng quét thế từ -0,2 V đến 1,2 V, tốc độ quét là 50 mV.s<sup>-1</sup>. Có thể thấy rõ, trên mỗi đường cong quét thế sẽ có hai đỉnh oxy hóa, một đỉnh xuất hiện trong

quá trình quét thế tới và một đỉnh xuất hiện trong quá trình quét thế về. Đỉnh thứ nhất thể hiện khả năng oxy hóa methanol của mẫu xúc tác. Giá trị mật độ dòng tại đỉnh này (ký hiệu là  $J_f$ ) càng cao thì khả năng oxy và sự phân bố của chúng trên chất nền được thể hiện ở Hình 3. Có thể thấy rõ, các hạt nano hợp kim PtRu và PtRuCo phân bố tương đối đồng đều trên chất nền (C và C-MWCNTs). Điều này chứng tỏ, quá trình tổng hợp các hệ vật liệu xúc tác cũng như quá trình hoạt hóa vật liệu MWCNTs đã thực hiện thành công. Kích thước hạt trung bình ở các mẫu xúc tác không chênh lệch nhau nhiều, đều nằm trong khoảng 2,4 – 3,2 nm. Trong điện cực DMFC, kích thước hạt ảnh hưởng lớn đến khả năng xúc tác, do chúng ảnh hưởng đến diện tích bề mặt xúc tác cũng như có khả năng tạo nên các hiệu ứng lượng tử ở các hạt nano hợp kim. Kích thước hạt tốt nhất cho xúc tác trong pin DMFC được xác định vào khoảng 3,0 nm (Takasu et al., 2001). Như vậy, kết quả kích thước hạt trong nghiên cứu này là gần với kích thước hạt tối ưu đã được công bố.



Hình 4. Phổ CV của các mẫu xúc tác

Ở đây, giá trị cường độ dòng cực đại  $J_f$  lần lượt là 8,4, 8,8 và 9,2 mA.cm<sup>-2</sup> đối với các mẫu xúc tác PtRu/C-MWCNTs, PtRuCo/C, và PtRuCo/C-MWCNTs. Kết quả trên cho thấy, khả năng oxy hóa methanol của chất xúc tác được cải thiện khi có thêm kim loại Co (tăng gần 10%). Đồng thời, đối với hai mẫu có cùng dạng hợp kim PtRuCo, mẫu sử dụng chất nền hỗn hợp C-MWCNTs cho khả năng xúc tác oxy hóa tốt hơn nền chỉ sử dụng carbon (cao hơn 5%). Hơn nữa, thông qua giá trị tỉ số  $J_f/J_r$  có thể thấy rõ, mẫu xúc tác có thêm thành phần Co cho khả năng kháng ngộ độc CO cao hơn gấp đôi mẫu không có Co (11,5 so với 5,3) và mẫu sử dụng nền C-MWCNTs cho khả năng kháng ngộ độc CO tăng 83% so với nền C (11,5 so với 6,3). Như vậy, mẫu

xúc tác PtRuCo/C-MWCNTs vượt trội hơn hai mẫu còn lại về cả khả năng oxy hóa methanol lẫn kháng ngộ độc CO.

Bảng 1. Giá trị  $J_f$ ,  $J_r$ , và tỉ số  $J_f/J_r$  của các mẫu xúc tác

Mẫu xúc tác	$J_f$	$J_r$	$J_f/J_r$
PtRu/C-MWCNTs	8,4	1,6	5,3
PtRuCo/C	8,8	1,4	6,3
PtRuCo/C-MWCNTs	9,2	0,8	11,5

## 4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, các hạt nano hợp kim PtRu và PtRuCo đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng khử trên chất nền đơn chất C và

chất nền hỗn hợp C-MWCNTs (70:30 wt.%). Kết quả phân tích XRD và ảnh TEM cho thấy, các hạt nano hợp kim được tạo thành có cấu trúc lập phương tâm mặt (fcc) của tinh thể Pt, kích thước hạt trung bình trong khoảng từ 2,4 đến 3,2 nm. Kích thước này được xác định là phù hợp tốt cho ứng dụng làm chất xúc tác trong điện cực của pin DMFC. Kết quả khảo sát điện hóa CV cũng cho thấy, việc bổ sung thêm kim loại Co vào hợp kim PtRu đã làm tăng khả năng xúc tác oxy hóa methanol cũng như kháng ngộ độc CO, nhờ đó có thể cho phép nâng cao hiệu suất của pin DMFC. Trong đó, mẫu xúc tác PtRuCo/C-

MWCNTs có khả năng oxy hóa methanol cao nhất và kháng ngộ độc CO tốt nhất.

### LỜI CẢM ƠN

Đề tài này được tài trợ bởi Trường Đại học Cần Thơ, Mã số: **T2022-98**.

Chúng tôi xin cảm ơn Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh đã hỗ trợ thời gian, phương tiện và cơ sở vật chất cho nghiên cứu này.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Antolini, E. (2003). Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review. *Materials chemistry and physics*, 78(3), 563-573. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00389-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00389-9)
- Aricò, A. S., Srinivasan, S., & Antonucci, V. (2001). DMFCs: from fundamental aspects to technology development. *Fuel cells*, 1(2), 133-161. [https://doi.org/10.1002/1615-6854\(200107\)1:2<133::AID-FUCE133>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1615-6854(200107)1:2<133::AID-FUCE133>3.0.CO;2-5)
- Chen, T. Y., Luo, T. J. M., Yang, Y. W., Wei, Y. C., Wang, K. W., Lin, T. L., Wen, T. C., & Lee, C. H. (2012). Core dominated surface activity of core-shell nanocatalysts on methanol electrooxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(32), 16969-16978. <https://doi.org/10.1021/jp3017419>
- Jang, J. H., Lee, E., Park, J., Kim, G., Hong, S., & Kwon, Y. U. (2013). Rational syntheses of core-shell Fe<sub>x</sub>@ Pt nanoparticles for the study of electrocatalytic oxygen reduction reaction. *Scientific reports*, 3(1), 1-8. <https://doi.org/10.1038/srep02872>
- Jin, X., Zeng, C., Yan, W., Zhao, M., Bobba, P., Shi, H., Thapa, P. S., Subramaniam, B., & Chaudhari, R. V. (2017). Lattice distortion induced electronic coupling results in exceptional enhancement in the activity of bimetallic PtMn nanocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 534, 46-57. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.01.021>
- Jung, N., Chung, D. Y., Ryu, J., Yoo, S. J., & Sung, Y. E. (2014). Pt-based nanoarchitecture and catalyst design for fuel cell applications. *Nano Today*, 9(4), 433-456. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.06.006>
- Kaewsai, D., & Hunsom, M. (2018). Comparative study of the ORR activity and stability of Pt and PtM (M= Ni, Co, Cr, Pd) supported on polyaniline/carbon nanotubes in a PEM fuel cell. *Nanomaterials*, 8(5), 299. <https://doi.org/10.3390/nano8050299>
- Kamali, A. R., Schwandt, C., & Fray, D. J. (2011). Effect of the graphite electrode material on the characteristics of molten salt electrolytically produced carbon nanomaterials. *Materials characterization*, 62(10), 987-994. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.06.010>
- Kumar, A. P., Baek, M. W., Sridhar, C., Kumar, B. P., & Lee, Y. I. (2014). Synthesis and catalytic applications of ruthenium (0) nanoparticles in click chemistry. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 35(4), 1144-1148. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2014.35.4.1144>
- Li, W., Liang, C., Zhou, W., Qiu, J., Zhou, Z., Sun, G., & Xin, Q. (2003). Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(26), 6292-6299. <https://doi.org/10.1021/jp022505c>
- Li, L., & Xing, Y. (2008). Electrochemical durability of carbon nanotubes at 80 °C. *Journal of Power Sources*, 178(1), 75-79. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.002>
- Li, H., Pan, Y., Zhang, D., Han, Y., Wang, Z., Qin, Y., ... & Wang, L. (2020). Surface oxygen-mediated ultrathin PtRuM (Ni, Fe, and Co) nanowires boosting methanol oxidation reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(5), 2323-2330. <https://doi.org/10.1039/C9TA11745H>
- Lu, L., Chen, S., Thota, S., Wang, X., Wang, Y., Zou, S., Fan, J., & Zhao, J. (2017). Composition controllable synthesis of PtCu nanodendrites with efficient electrocatalytic activity for methanol oxidation induced by high index surface and electronic interaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(36), 19796-19806. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05629>
- Luo, Y., & Alonso-Vante, N. (2015). The effect of support on advanced Pt-based cathodes towards the oxygen reduction reaction. State of the art.

- Electrochimica Acta*, 179, 108-118.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.098>
- Ren, X., Lv, Q., Liu, L., Liu, B., Wang, Y., Liu, A., & Wu, G. (2020). Current progress of Pt and Pt-based electrocatalysts used for fuel cells. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(1), 15-30.  
<https://doi.org/10.1039/C9SE00460B>
- Shah, M. A. (2012). Growth of uniform nanoparticles of platinum by an economical approach at relatively low temperature. *Scientia Iranica*, 19(3), 964-966.  
<https://doi.org/10.1016/j.scient.2012.02.027>
- Suh, D. J., Kwak, C., Kim, J. H., Kwon, S. M., & Park, T. J. (2005). Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective low-temperature oxidation over base metal added platinum catalysts. *Journal of power sources*, 142(1-2), 70-74.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.09.012>
- Takasu, Y., Itaya, H., Iwazaki, T., Miyoshi, R., Ohnuma, T., Sugimoto, W., & Murakami, Y. (2001). Size effects of ultrafine Pt–Ru particles on the electrocatalytic oxidation of methanol. *Chemical Communications*, 4, 341-342.  
<https://doi.org/10.1039/B008821H>
- Tian, Z. Q., Jiang, S. P., Liang, Y. M., & Shen, P. K. (2006). Synthesis and characterization of platinum catalysts on multiwalled carbon nanotubes by intermittent microwave irradiation for fuel cell applications. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(11), 5343-5350.  
<https://doi.org/10.1021/jp056401o>
- Zhang, C., Shen, X., Pan, Y., & Peng, Z. (2017). A review of Pt-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Frontiers in Energy*, 11, 268-285. <https://doi.org/10.1007/s11708-017-0466-6>