

HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU NANO PtFe/C CHO SỰ OXY HÓA METHANOL TRONG PIN NHIÊN LIỆU MÀNG TRAO ĐỔI PROTON

Vũ Thị Hồng Phượng

Khoa Kỹ thuật- Công nghệ, trường Đại học Bà Rịa - Vũng Tàu

*Tác giả liên hệ: phuongvth@bv.u.edu.vn

Nhận bài: 07/12/2022 Hoàn thành phản biện: 21/01/2023 Chấp nhận bài: 07/02/2023

TÓM TẮT

Bạch kim (Pt) là chất xúc tác hiệu quả nhất cho các phản ứng điện cực trong pin nhiên liệu. Tuy nhiên, thách thức đối với vật liệu xúc tác này là sự khan hiếm và giá thành khá cao. Để giảm chi phí và tăng cường hoạt tính của xúc tác, các nghiên cứu gần đây tập trung vào việc chế tạo ra kích thước vật liệu dưới dạng hạt nano hoặc thay thế kim loại Pt bằng một kim loại khác rẻ tiền hơn. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp xúc tác nano Pt_xFe_y với tỉ lệ của kim loại chiếm 20% khối lượng trên giá mang là carbon Vulcan XC- 72R tác nhân khử là ethylen glycol (EG) với hỗ trợ của sóng siêu âm. Hình thái, cấu trúc của vật liệu tổng hợp Pt_xFe_y/C được phân tích bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và nhiễu xạ tia X (XRD). Hoạt tính xúc tác của vật liệu Pt_xFe_y/C và Pt/C thương mại (Aldrich Sigma, 10% khối lượng Pt/than hoạt tính) chất xúc tác cho quá trình oxy methanol đã được khảo sát theo phương pháp quét thế vòng tuần hoàn voltammetry (CV) và chronoamperometry (CA). Các hạt nano hình cầu Pt_xFe_y/C có kích thước hạt khác nhau 2-8 nm được hình thành, kích thước trung bình tập trung trong khoảng 4 nm. Tỉ số cường độ dòng quét tới với cường độ dòng quét về (*i_t/i_b*) đối với vật liệu tổng hợp cho phản ứng với Methanol đều cho giá trị lớn hơn 1.

Từ khóa: Xúc tác nano Pt_xFe_y, Phương pháp khử ethylen glycol, Pin nhiên liệu

CATALYTIC ACTIVITY OF PtFe/C NANOMATERIALS FOR OXIDATION OF METHANOL IN THE PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL (PEMFC)

Vu Thi Hong Phuong

Faculty of Engineering and Technology, Ba Ria-Vung Tau University

ABSTRACT

Platinum (Pt) - catalysts have been considered the most efficient catalysts for electrode reactions in proton-exchange membrane fuel cells (PEMFCs). However, the challenge for this catalyst material is its scarcity and high cost. In order to reduce the cost and enhance the catalytic activity, recent studies have focused on making the material in the form of nanoparticles or replacing the Pt metal with another cheaper metal. The Pt-Fe bimetallic nanoparticles supported on nano carbon (Pt_xFe_y/C) have been synthesized by the EG reduction under ultrasonic irradiation. The morphology, crystal structure and specific area of synthesized nanomaterials were characterized by X-Ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM). The electrocatalytic activity for methanol oxidation of the synthesized Pt_xFe_y/C materials and the commercial 10wt.% Pt loaded on activated carbon catalyst (Aldrich Sigma, Pt/C_{com}) was investigated by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA). The major size of synthesized metallic particles was around 4 nm. The ratio *i_t/i_b* of methanol oxidation of synthetic nanomaterials is greater than 1.

Keywords: Electrode reaction, Ethylen glycol reduction, Bimetallic, Fuel cells

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, sự thiếu hụt năng lượng, tình hình ô nhiễm môi trường ngày càng đe dọa sự bền vững của Trái Đất. Việc tìm ra các nguồn năng lượng có khả năng tái tạo để thay thế là vấn đề hết sức cấp bách. Trong đó nguồn năng lượng từ pin nhiên liệu, là thiết bị chuyển hóa năng lượng với hiệu năng cao và thân thiện với môi trường, đã và đang thu hút rất nhiều nghiên cứu. Bạch kim (Pt) là chất xúc tác phổ biến nhất cho pin nhiên liệu. Tuy nhiên, thách thức đối với chất xúc tác này là sự khan hiếm và chi phí cao, cũng như ngộ độc bởi các chất trung gian trong quá trình oxy hóa nhiên liệu, chẳng hạn như tạo ra carbon monoxide (CO) (Carrete và cs., 2001). Việc thay thế Pt bằng một kim loại khác rẻ tiền hơn, dưới dạng lưỡng kim PtM, với M là các kim loại khác Pt như Ni (Gumeci và cs., 2001, Daoush và cs., 2015), Ru (Korzeniewski và cs., 2004), Pd (Xu và cs., 2007)... đã được nghiên cứu. Nghiên cứu của Carol Korzeniewski và cs. (2004) trên vật liệu nano PtRu cho kích thước hạt trong khoảng từ 2-6 nm, có hoạt tính oxy hóa Methanol 0,5 M trong môi trường acid HClO₄ 0,1 M. Mật độ phủ kim loại thấp nhất là 20 µg/cm². Nghiên cứu của Jue Wang và cs. (2018) trên vật liệu PtNi/CNT đối với phản ứng khử oxy trong PEMFC, vật liệu tổng hợp có kích thước 15-20 nm, nhiễu xạ XRD có các đỉnh tại vị trí 42,0°, 48,7°, 71,7°, 86,4° tương ứng với các cấu trúc mạng (111), (200), (220) và (311). Hoạt tính xúc tác tổng hợp tăng gấp 5,5 đến 8,5 lần so với Pt/C thương mại. Nghiên cứu của Sergey và cs. (2022) trên các vật liệu Pt-Mo/C, Pt-Fe/C và Pt-Mo-Sn/C trong hệ acid H₂SO₄ 0,5 M với ba điện cực trên phản ứng khử oxygen tại cathode cho hoạt tính tăng 1,5 - 2 lần so với vật liệu Pt/C thương mại. Như vậy, vật liệu xúc tác PtM/C có hiệu suất hoạt động và sự ổn định của hoạt tính xúc tác điện hóa phù hợp quá

trình oxy hóa Methanol tại anode trong pin nhiên liệu màng trao đổi proton (PEMFC). Sắt là nguyên tố rẻ tiền, dễ tìm nên cũng được nhiều nhà khoa học nghiên cứu thay thế Pt như Stavros và cs. (2018), Sergey và cs. (2022), Xiao và cs. (2022)... Trong bài báo này, thực hiện tổng hợp vật liệu nano PtFe trên giá mang Vulcan và khảo sát hình thái, cấu trúc vật liệu tổng hợp và đánh giá hoạt tính xúc tác điện hóa của vật liệu trên sự oxy hóa Methanol cho PEMFC.

2. NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Nhiều kỹ thuật được áp dụng để tổng hợp xúc tác nano cho pin nhiên liệu, một trong số đó là phương pháp hóa học kết hợp với siêu âm (Carrete và cs., 2001). Ưu điểm của phương pháp này dễ thực hiện, tạo ra các hạt nano hợp kim với kích thước tương đối đồng đều trong thời gian ngắn. Năng lượng siêu âm tạo ra một giao động mạnh, đó là sự hình thành, phát triển và phá vỡ của các bong bóng dẫn đến tạo thành các hạt vật liệu nano lưỡng kim một cách đồng đều (Flannigan và cs., 2005). Trong nghiên cứu này, vật liệu xúc tác nano lưỡng kim PtFe với tỷ lệ nguyên tử khác nhau giữa Pt và Fe trên nền carbon Vulcan XC-72 tổng hợp bằng phương pháp khử EG dưới sự hỗ trợ của siêu âm. Kích thước của các vật liệu tổng hợp được xác định bằng hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEOL TEM 1400, Nhật Bản tại trường Đại học Bách khoa Thành phố Hồ Chí Minh và nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị D8 Focus XRD Diffraction tại trường Đại học Khoa học Tự nhiên thành phố Hồ Chí Minh. Tính chất điện hóa của vật liệu được khảo sát trên sự oxy hóa Methanol ở môi trường kiềm. Hoạt tính điện hóa của vật liệu tổng hợp được đánh giá bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) và chronoamperometry (CA) trên máy đo điện hóa đa năng Autolab-PGSTAT302N, hãng Metrohm, Đức tại Đại

học Khoa học Tự nhiên thành phố Hồ Chí Minh.

2.1. Xử lý carbon làm giá mang

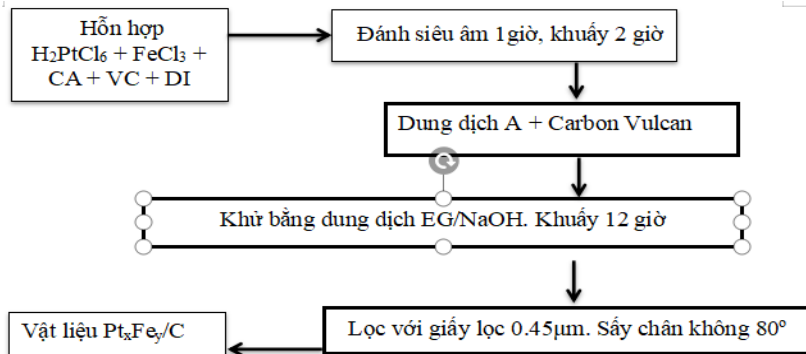
Carbon bột Vulcan XC- 72R (Cabot, Mỹ) được xử lý bằng cách ngâm trong dung dịch HNO₃ 6,0 M (Merck), ở nhiệt độ phòng 10 giờ, sau đó siêu âm trong 15 phút. Hỗn hợp sau siêu âm được lọc, rửa sạch với nước cất (DI, 18,2 MW) sấy khô ở 105°C trong 2 giờ.

2.2. Tổng hợp vật liệu xúc tác Pt_xFe_y/C

Tổng hợp vật liệu xúc tác Pt_xFe_y/C

Vật liệu xúc tác được tổng hợp như Hình 1. Tiền chất H₂PtCl₆, FeCl₃ (Sigma-Aldrich) và acid citric cho vào cốc thủy tinh 100 mL có chứa cá từ, thêm 10 mL nước DI rồi tiếp tục bỏ lên máy khuấy với tốc độ 600 rpm trong vòng 30 phút. Tiến hành đánh siêu âm hỗn hợp với máy Heilscher-

UP200Ht hoạt động ở tần số 26 kHz và công suất 17 W/cm², với công suất đầu vào 100 W và 20 mL nước DI trong vòng 1 giờ với cốc 100 mL. Sau đó, đổ cốc chứa dung dịch tiền chất vào cốc chứa carbon rồi tiếp tục khuấy trong 12 giờ. Chuẩn bị dung dịch khử EG/NaOH để tiến hành khử dung dịch tiền chất về kim loại. Sau khi kết thúc quá trình khử, tiến hành lọc với giấy lọc màng Whatnam có đường kính lỗ 0,45 μm, lấy mẫu rắn sau khi lọc sấy khô trong môi trường chân không ở 80°C. Tỷ lệ về kim loại trên nền carbon chiếm 20% khối lượng. Tổng hợp vật liệu xúc tác Pt_xFe_y với các tỷ lệ mol của x:y là 3:1, 2:1, 1:1. Hình thái học của vật liệu xúc tác tổng hợp được khảo sát thông qua thiết bị đo TEM và thiết bị nhiễu xạ XRD.

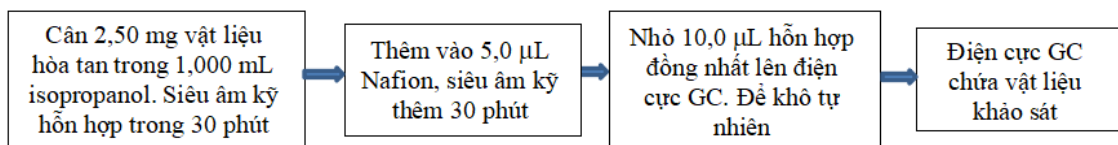


Hình 1. Quy trình tổng hợp vật liệu xúc tác Pt_xFe_y trên nền carbon

Chuẩn bị điện cực

Quy trình chế tạo điện cực được tiến hành như sơ đồ Hình 2. Lấy 2,5 mg Pt_xFe_y/C (giá mang là carbon Vulcan) và 5,0 μL Nafion 5% về khối lượng (Sigma Aldrich,

65%) đã được thêm vào 1,0 mL dung dịch isopropanol. Hỗn hợp siêu âm trong 30 phút. Lấy chính xác 10 μL hỗn hợp được phủ trên điện cực carbon thủy tinh (glassy carbon-GC) (12,56 mm²) được dùng làm điện cực làm việc.



Hình 2. Sơ đồ chế tạo điện cực với vật liệu Pt_xFe_y/C

2.3. Khảo sát tính chất điện hóa

Nghiên cứu tính chất oxy hóa Methanol trên xúc tác nano Pt_xFe_y/C vừa tổng hợp tại điện cực anode bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) và chronoamperometry (CA) sử dụng máy potentiostat/galvanostat PGSTAT320N (Autolab Metrohm). Các phép đo điện hóa được thực hiện trong một hệ đo gồm ba điện cực với điện cực làm việc (WE) là một lá carbon thủy tinh được bao phủ bởi một lớp vật liệu tổng hợp Pt/C, Pt_xFe_y/C . Một dây Pt với diện tích hình học khoảng 1,41 cm² được sử dụng làm điện cực đối (CE) và một điện cực Ag/AgCl với nồng độ KCl 3,0 M sử dụng làm điện cực tham chiếu (RE) (có hiệu điện thế 0,21 V so với SHE). Chất điện

giải là KOH 0,5 M (Merck) trong Methanol 1,0 M. Các phép đo được thực hiện ở nhiệt độ 25°C sau khi sục nitơ (99,999%). Hoạt tính điện hóa của chất xúc tác tổng hợp được so sánh với thương mại bột Pt/C (Sigma Aldrich, 10% khối lượng Pt trên than hoạt tính).

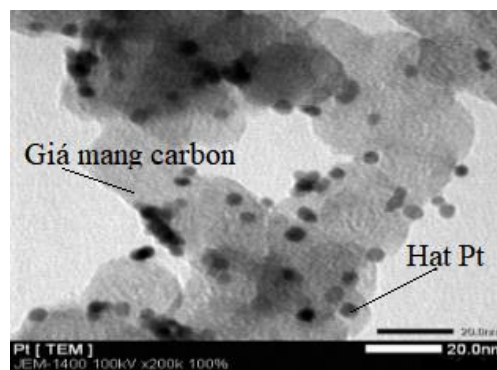
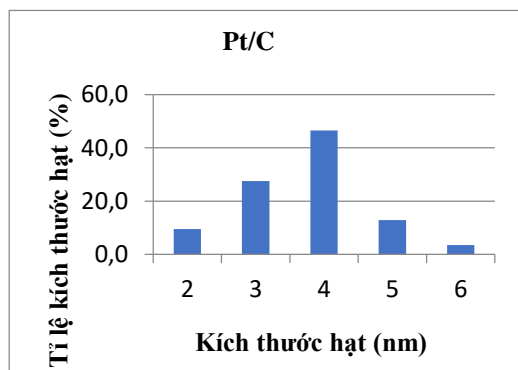
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

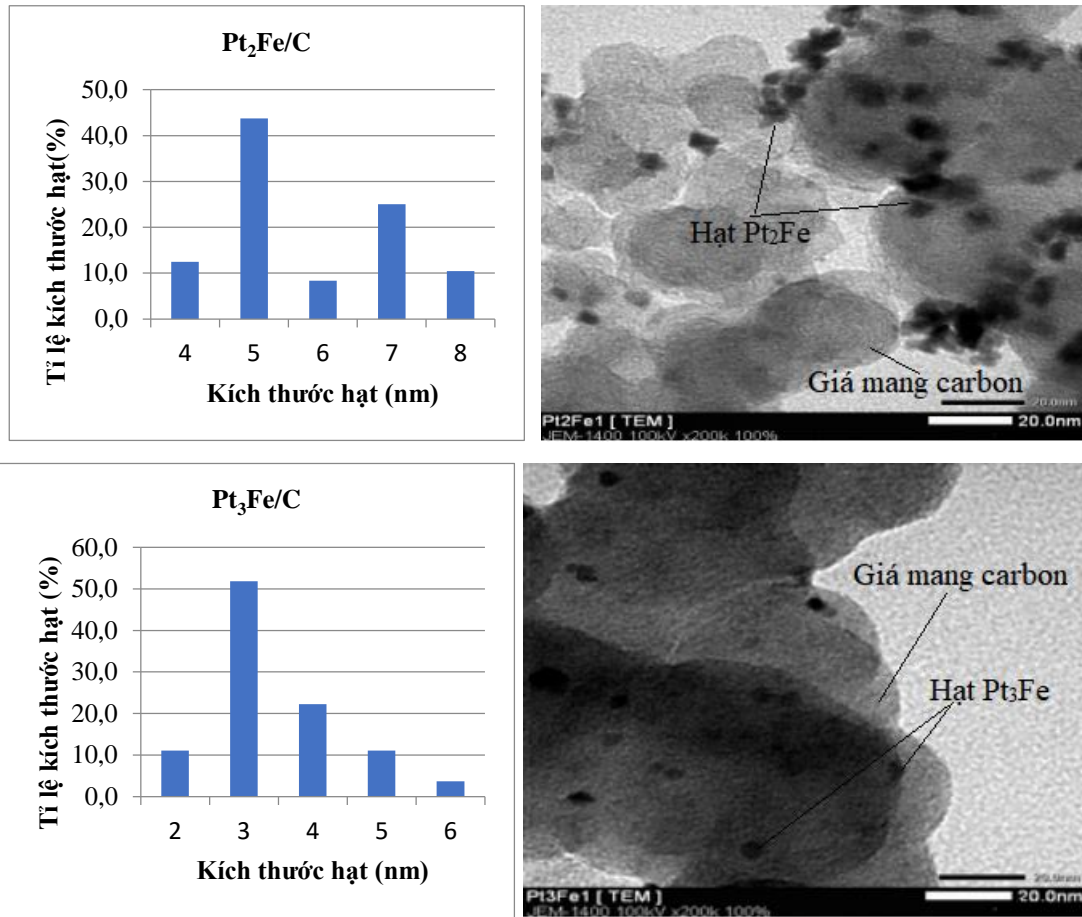
3.1. Hình thái, cấu trúc hạt nano Pt_xFe_y

Hình ảnh TEM (Hình 3) cho thấy Pt_xFe_y/C có kích thước hạt nano được phủ trên nền carbon. Kích thước nằm trong khoảng 2 - 8 nm, trung bình là 4 nm, phân phối kích thước tương đối đồng đều, ít kết tụ thành đám và các hạt có hình dạng hình cầu.

Bảng 1. Kích thước hạt trung bình mẫu Pt/C, PtFe/C, Pt₂Fe/C, Pt₃Fe/C

Mẫu	Kích thước hạt phân bố (nm)	Kích thước hạt trung bình (nm)
Pt/C	2-6	3,65
PtFe/C	3-6	3,78
Pt ₂ Fe/C	4-8	5,77
Pt ₃ Fe/C	2-6	3,55

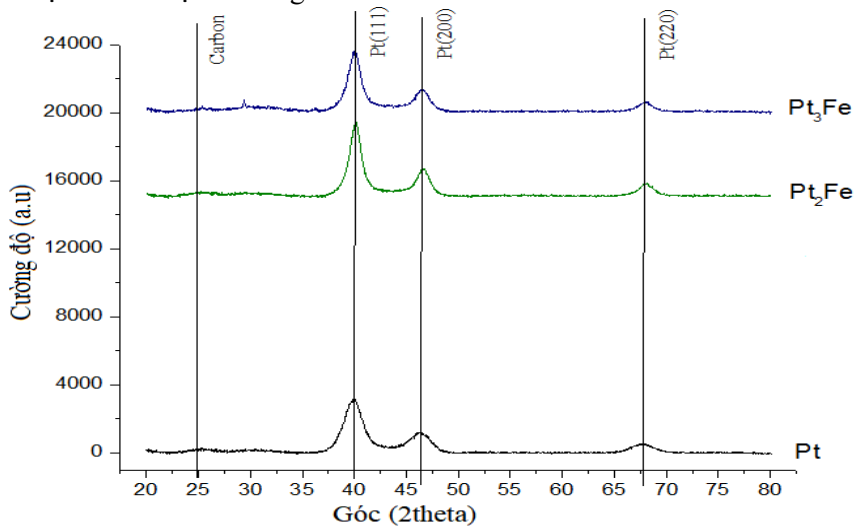




Hình 3. Biểu đồ phân bố kích thước hạt và ảnh TEM của mẫu Pt/VC, Pt₂Fe/VC, Pt₃Fe/VC

Như vậy, từ các mẫu khảo sát đều cho kết quả vật liệu tổng hợp có được kích thước nano từ 2 - 8 nm và sản phẩm tổng hợp vẫn cho thấy có kết tụ đám ở một số vùng đối

với mẫu Pt/C, Pt₂Fe/C, Pt₃Fe/C. Mẫu Pt₃Fe/C, Pt/C có kích thước hạt bé hơn mẫu Pt₂Fe/C như Bảng 1.

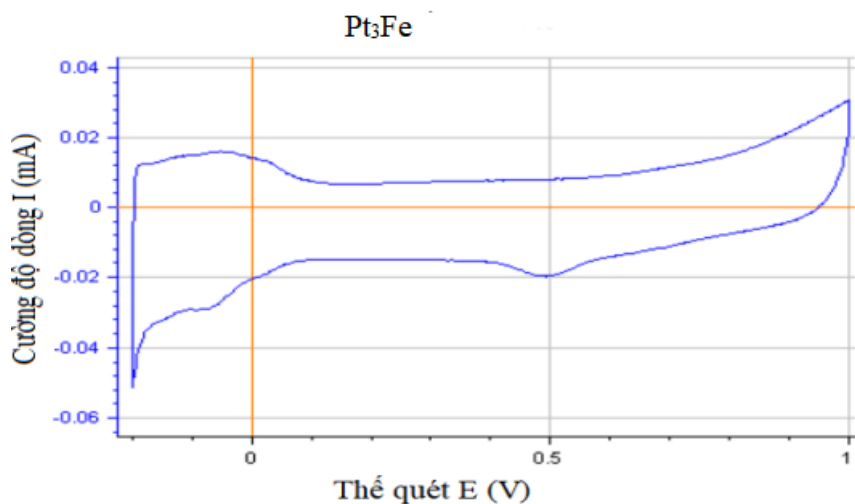


Hình 4. Giải đồ XRD của các mẫu vật liệu nano Pt/C, Pt₂Fe/C, Pt₃Fe/C

Từ giản đồ XRD thu được (Hình 4), trong tất cả các vật liệu tổng hợp đều có 3 đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm mặt (FCC) của Pt ở giá trị 40° , 47° , 68° ứng với các mặt mạng (111), (200), (220) phù hợp với các nghiên cứu của Jua Wang và cs. (2018), Korzeniewski và cs. (2004), Liu và cs. (2004). Với giản đồ XRD như trên, ngoài các đỉnh nhiễu xạ của Pt còn có đỉnh nhiễu xạ của chất mang là carbon Vulcan ở $2\theta \sim 26,6^\circ$ còn lại không thấy có đỉnh đặc trưng của Fe tại $2\theta \sim 45^\circ$ có thể do sự trùng lặp của đỉnh nhiễu xạ Pt do khoảng cách gần.

3.2. Diện tích bề mặt điện hóa

Diện tích bề mặt điện hóa thực tế (ECA) của xúc tác điện cực trên nền Pt có thể được xác định bằng sự hấp thu và giải hấp của hydrogen trên điện cực trong môi trường HClO_4 0,5 M và được tính theo công thức $\text{ECA} = Q_H/Q_M$, với Q_H (μC) (Gumeci và cs., 2012) tương đương với diện tích đỉnh tín hiệu trong quá trình giải hấp hydrogen (từ $-0,16\text{ V} - 0,0\text{ V}$). Q_M tương đương với sự hấp phụ hydrogen ở lớp monolayer ($210\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$). Hình 5 cho chúng ta thấy phổ CVs đối với sự nghiên cứu các điện cực trong khoảng hiệu điện thế từ $-0,2\text{ V}$ đến $1,0\text{ V}$ với tốc độ quét 50 mV/s .



Hình 5. Đường cong CV của các mẫu $\text{Pt}_3\text{Fe}/\text{C}$ trong $\text{N}_2/0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$

Giá trị ECA thực tế cũng được xác định bởi sự khử các oxit ở hiệu điện thế $0,57\text{ V}$ (Bảng 2). Trên nền carbon Vulcan, diện tích bề mặt điện hóa cao nhất là mẫu

$\text{Pt}_2\text{Fe}/\text{C}$. So với Pt thương mại thì chúng ta thấy $\text{Pt}_2\text{Fe}/\text{C}$ trên nền carbon Vulcan diện tích hoạt hóa điện hóa có giá trị lớn hơn đối với các mẫu còn lại.

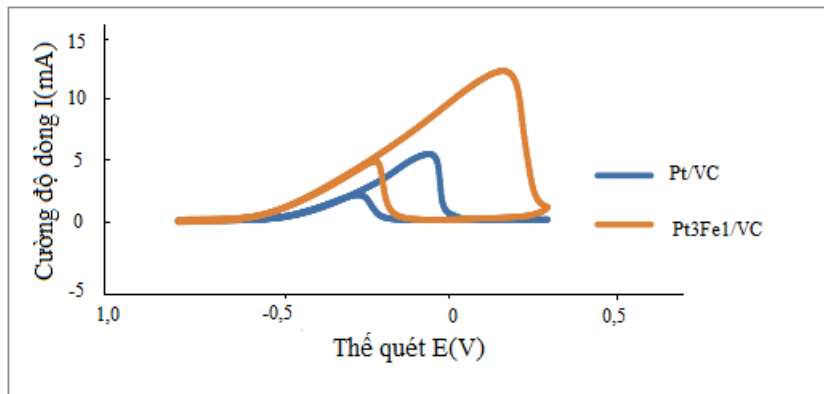
Bảng 2. Giá trị ECA tính toán được và vị trí đỉnh giải hấp Pt-OH thu được từ đường cong CV của các mẫu $\text{Pt}_x\text{Fe}_y/\text{C}$

Mẫu	ECA(cm^2)	Vị trí đỉnh giải hấp Pt-OH (V)
Pt	0,520	0,47
PtFe/C	0,348	0,47
$\text{Pt}_2\text{Fe}/\text{C}$	1,456	0,55
$\text{Pt}_3\text{Fe}/\text{C}$	3,548	0,54

3.3. Khảo sát điện hóa trong môi trường 1,0 M Methanol/ 1,0 M KOH

Các vật liệu tổng hợp nano Pt và Pt_xFe_y được sử dụng như một anode của hệ đo khi nghiên cứu các tính chất điện hóa cho quá trình oxy hóa Methanol trong pin nhiên liệu bằng cách sử dụng phương pháp đo CV, CA. Phổ CV cho vật liệu điện cực tổng hợp Pt và Pt_xFe_y (Hình 6) của phản ứng oxy hóa Methanol có hai đỉnh cao nhất nằm ở điện thế gần -0,2 V đối với quá trình quét về phía điện thế dương (E_f) và đỉnh gần -0,3 V đối với quá trình quét ngược về phía âm (E_b). Sự xuất hiện đỉnh anode trong quá trình quét về phía dương có thể được giải thích là do

quá trình oxy hóa của Methanol trong môi trường chất điện giải KOH. Trong khi đó, khi thực hiện quét thế theo chiều ngược lại, nhằm loại bỏ các dạng hợp chất của carbon chưa được oxy hóa hoàn toàn trong quá trình quét đầu tiên. Do đó, khả năng oxy hóa của Methanol tại điện cực anode chính là tỉ lệ cường độ dòng của cả hai quá trình quét về phía dương (i_f) và cường độ dòng khi quét về phía âm (i_b) (i_f/i_b). Nếu tỉ lệ i_f/i_b lớn hơn 1 cho thấy quá trình oxy hóa Methanol tại điện cực diễn ra tốt tạo thành ít hợp chất trung gian trên bề mặt điện cực phù hợp làm xúc tác cho pin nhiên liệu. Nhìn vào Bảng 3. ta thấy các thế bắt đầu đều dao động quanh khoảng -0,05 V đến -0,32 V.



S

Hình 6. Đường cong CV sự oxy hóa Methanol của vật liệu Pt_xFe_y/C trong môi trường 1,0 M $CH_3OH/1,0$ M KOH; $v = 25$ mV/s

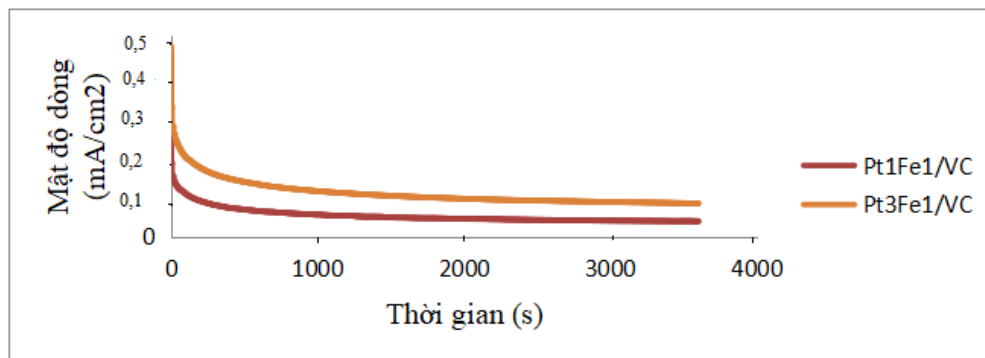
Bảng 3. Thông số điện hóa quá trình oxy hóa Methanol của mẫu Pt_xFe_y/C

Mẫu	E_f (V)	i_f (mA/cm ²)	E_b (V)	i_b (mA/cm ²)	i_f/i_b
Pt/C	-0,05	74,47	-0,26	29,57	2,5
PtFe/C	-0,25	3,71	-0,32	2,10	1,6
Pt ₂ Fe/C	-0,18	29,35	-0,33	12,12	2,7
Pt ₃ Fe/C	0,17	167,33	-0,21	67,29	2,7

Trong Bảng 3 ta có thể thấy mật độ của các mẫu xúc tác khá cao, cao nhất là mẫu Pt_3Fe/C , thấp nhất là mẫu $PtFe/C$. Các mẫu Pt_3Fe/C , Pt_2Fe/C , Pt/C có mật độ quét về phía dương cao, quét về âm thấp cho thấy khả năng oxy hóa Methanol thành CO_2 khá cao. Các mẫu đều có tỉ lệ i_f/i_b lớn hơn 1 cho thấy quá trình oxy hóa Methanol về các sản phẩm trung gian về dạng CO_2 tương đối hoàn toàn.

3.4. Sự ổn định hoạt tính xúc tác điện hóa theo thời gian

Sự ổn định hoạt tính xúc tác điện hóa đối với phản ứng oxy hóa Methanol theo thời gian được nghiên cứu với phép đo cường độ dòng điện theo thời gian trong dung dịch 1,0 M $CH_3OH/1,0$ M KOH trong 3600 s tại điện thế cố định là -0,2 V (Hình 7).



Hình 7. Đường cong quét mật độ dòng theo thời gian trong môi trường 1,0 M CH₃OH/1,0 M KOH trong 3600 s tại thế cố định là -0,2 V của vật liệu Pt_xFe_y/C

Nhìn vào đường cong mật độ dòng theo thời gian ta có thể thấy dòng giảm nhanh từ 0 đến 300 s đầu tiên do đặc trưng của phép đo. Từ 300 s đầu trở đi dòng bắt đầu giảm nhanh nguyên nhân có thể do sự hình thành CO và các hợp chất trung gian trong quá trình oxy hóa Methanol trên bề mặt xúc tác. Sự hấp phụ các hợp chất trung gian trên bề mặt điện cực như CO, hay các hợp chất oxy hóa trung gian có mạch -CO đã khóa các tâm xúc tác, ngăn cản phản ứng oxy hóa Methanol. Từ 600 s trở đi, sự suy giảm của dòng giảm chậm và xúc tác được tổng hợp cho sự oxy hóa Methanol, đã dần dần đạt được sự ổn định. Như vậy, xúc tác nano tổng hợp có tính ổn định theo thời gian, phù hợp để làm xúc tác cho pin nhiên liệu.

4. KẾT LUẬN

Qua nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu xúc tác nano Pt_xFe_y/C trên nền carbon Vulcan XC-72R cho pin nhiên liệu. Kích thước vật liệu nằm trong khoảng từ 2-8 nm, trung bình ~ 4 nm. Vật liệu tổng hợp được khảo sát hoạt tính xúc tác bằng các phương pháp điện hóa đối với sự oxy hóa Methanol trong môi trường kiềm tại aonde đã cho thấy phản ứng oxy hóa trên bề mặt điện cực đều cho tỉ lệ dòng quét tới và dòng quét về $i_{f/ib}$ lớn hơn một. Như vậy, vật liệu tổng hợp hoàn toàn phù

hợp làm vật liệu xúc tác điện cực cho pin nhiên liệu.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi gửi lời cảm ơn đến Thầy/Cô trong bộ môn Hóa Lý thuyết và Hóa Lý tại trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia thành phố Hồ Chí Minh; các Thầy/Cô trong Phòng nghiên cứu Hóa lý Ứng dụng trọng điểm của đại học Quốc Gia thành phố Hồ Chí Minh; các cộng sự tại khu Trung tâm Công nghệ cao đã giúp tôi thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Carrette, L., Friedrich, K.A., & Stimming, U. (2001). Fuel Cells – Fundamentals and Applications. *Fuel cells*, 1(1), 5-39.
- Gumeci, C., Li, Z., Casadonte, D. J., and Korzeniewski, C. (2012). Pt-Ni Nanoparticles for Oxygen Reduction Prepared by a Sonochemical Method, *Journal of The Electrochemical Society*, 159(3), 35-41.
- Korzeniewski, C., Basnayake, R., Vijayaraghavan, G., Li, Z., Xu, S. and Casadonte, D.J. (2004). Methanol electrochemical oxidation at nanometer-scale PtRu materials, *Surface Science*, 573(1), 100-108.
- Flannigan, D. J., & Suslick, K.S. (2005). Plasma Formation and Temperature Measurement during Single-Bubble Cavitation. *Nature*, 434, 52-55.
- Sergey, S. S., Natalia, A. M., Alexander D.M, Andrei, A.S., Alexander, V.E, Vitali, A.G. (2022). Pt-Mo/C, Pt-Fe/C, and Pt-Mo-Sn/C Nanocatalysts Derived from Cluster

- Compounds for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Catalysts*, 12(3), 255.
- Stavros, A.T, Vladimir, V. G., Christos, K., Hidle, P., Marin G.B. (2018). Fe-Based Nano-Materials in Catalysis. *Materials*, 11(5), 831.
- Daoush, W.M., Imae, T. (2015). Fabrication of PtNi bimetallic nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Experimental Nanoscience*, 10(5), 392-406.
- Wang J., Li B., Yang D., Hong L., & Zhang, C. (2018). Preparation of an octahedral PtNi/CNT catalyst and its application in high durability PEMFC cathodes. *RSC Advances*, 8, 18381-18387.
- Xu, C., Shen, P.K., & Liu, Y. (2007). Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide. *Journal of Power Source*, 164(2), 527-531.
- Liu, Z., Ling, X.Y., Su, X., & Lee, J.Y. (2004). Carbon-Supported Pt and PtRu Nanoparticles as Catalysts for a Direct Methanol Fuel Cell. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(24), 823-8240.
- Xiao, F., Wang, Q., Xu, G.L., Hwang, I., Sun, C.J, Liu, M., Hua, W., Wu, H., Zhu, S., Lo, J.C., Wang, J.G., Zhu, Y., Wei, Z., & Gu, M. (2022). Atomically dispersed Pt and Fe sites and Pt-Fe nanoparticles for durable proton exchange membrane fuel cells. *Nature Catalysis*, 5, 503-512.