

XÚC TÁC Pt/Ni BIẾN TÍNH ĐIỆN CỰC CARBON THỦY TINH NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG OXI HÓA METHANOL TRONG PIN NHIÊN LIỆU

Đến tòa soạn 10-4-2019

Trần Quang Thuận, Nguyễn Quang Trung
Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao công nghệ (CRETECH),
Viện Hàn lâm KHCN VN (VAST)

SUMMARY

ELECTRODEPOSITION OF Ni-Pt ALLOY FOR HIGHLY ACTIVE CATALYSTS TOWARD METHANOL OXIDATION REACTION

The development of highly active and low-cost catalysts is still a challenge for application and commercialization of the direct methanol fuel cell. Incorporation of a non-noble metal into Pt catalyst reveals an efficient route for improve electrocatalytic property with reduced Pt amount. Therefore, this work was focused on preparation of NiPt bimetallic catalyst using electrodeposition method. The effect of deposition potential on electrocatalytic activity for methanol oxidation reaction was investigated. The introduction of Ni metals allows improving electrochemical surface area up to $37.7 \text{ cm}^2.\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ and thus increase ECSA about 4 times with respect to Pt catalyst ($9.3 \text{ cm}^2.\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$). Chronoamperometric study demonstrated that NiPt bimetallic catalyst the deposited potential at $-300 \text{ mV}/(\text{Ag-AgCl})$ exhibited highest catalytic performance ($32.9 \text{ mA}.\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) and excellent stability (same catalytic activity before and after chronoamperometric experiment).

Keywords: electrodeposition, Pt-Ni alloy catalyst, methanol oxidation reaction, fuel cell, electrochemical surface area.

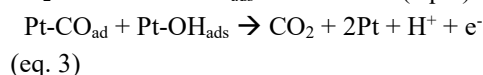
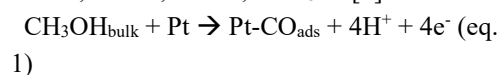
1. MỞ ĐẦU

Pin nhiên liệu sử dụng methanol trực tiếp (DMFC) được biết đến như là công nghệ hiệu quả hàng đầu trong các công nghệ pin nhiên liệu sử dụng màng điện ly polymer (PEMFC) sử dụng nhiên liệu lỏng trực tiếp nhờ khả năng sản xuất ra năng lượng điện trực tiếp từ methanol lỏng có mật độ năng lượng cao. So với các nguồn nhiên liệu khác ammonia, hydrazine, formaldehyde, carbon monoxide, formic acid, methane, propane, methanol lỏng là nguồn nhiên liệu có giá trị mật độ năng lượng cao thứ 2 chỉ sau hydrogen [1]. Ngoài ra sử dụng nhiên liệu methanol lỏng mang lại một số lợi thế cạnh tranh so với nhiên liệu hydrogen dạng khí như nguồn nhiên liệu rẻ, có

khả năng tái tạo, quá trình lưu giữ, vận chuyển và phân phối dễ dàng hơn vì ở thể lỏng có thể sử dụng cơ sở hạ tầng nhiên liệu sẵn có của nhiên liệu diesel [2,3]. Do vậy sử dụng trực tiếp methanol lỏng như là nguồn nhiên liệu không yêu cầu phải xây dựng thêm cơ sở hạ tầng mới, giảm chi phí và tăng khả năng cạnh tranh của nguồn nhiên liệu đầy hứa hẹn này trong tương lai.

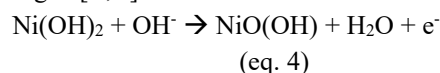
Đây là lĩnh vực nghiên cứu triển vọng, tuy nhiên việc thương mại hóa rộng rãi DMFC đòi hỏi sự đầu tư nghiên cứu giải quyết nhiều vấn đề chính phải đối mặt: (i) xúc tác làm điện cực anode và cathode có giá thành cao tuy nhiên hoạt tính xúc tác vẫn còn thấp so với sự mong

đội; (ii) động học phản ứng oxi hóa methanol MOR xảy ra chậm, cần nghiên cứu loại xúc tác hoạt tính cao và có thể hoạt động ở nhiệt độ cao hơn; (iii) vấn đề nhiễm chéo methanol từ anode sang cathode có thể gây nhiễm độc và giảm hoạt tính xúc tác cathode trong phản ứng khử oxy ORR; (iv) giá thành màng Nafion tương đối cao khoảng 800 – 2000 USD/m²; (v) màng polymer thương mại không loại bỏ hoàn toàn sự khuếch tán methanol từ anode sang cathode. Trong các vấn đề được nêu ra, hoạt tính xúc tác của anode là nhân tố quan trọng trong DMFC. Cho đến nay xúc tác Pt vẫn là loại xúc tác có hoạt tính cao cho MOR. Biết rằng Pt là kim loại quý có giá thành cao, nghiên cứu phát triển hợp kim trên cơ sở Pt kết hợp với một hay nhiều kim loại không quý hiếm khác có giá thành thấp hơn là một trong những giải pháp được các nhà khoa học quan tâm [4,5,6]. Ngoài ra một trong những vấn đề mấu chốt có ý nghĩa quyết định đến hiệu quả sử dụng của xúc tác trong quá trình MOR đó là hiện tượng ngộ độc xúc tác bởi các nhóm CO, một sản phẩm trung gian. Việc sử dụng kim loại thứ 2 mang lại nhiều hiệu quả khác nhau: (i) giảm khối lượng Pt giá thành cao trong xúc tác; (ii) sự có mặt kim loại thứ 2 có thể sinh ra hiệu ứng đồng vận, thay đổi tính chất điện tử, hiệu ứng xúc tác lưỡng kim có thể làm giảm nhẹ hiện tượng ngộ độc xúc tác bởi CO; từ đó có thể cải thiện đáng kể hoạt tính xúc tác cho MOR. Nhiều nghiên cứu cho thấy rằng hiệu quả xúc tác MOR được tăng đáng kể khi sử dụng thành phần thứ 2 là kim loại PtRu [7,8], PtSn [9,10], PtMo [11,12], PtW [13], PtOs [14], PtMn [15], PtNi [16] hay oxide kim loại PtRuO₂, PtSnO₂, PtCeO₂, PtWO₃, PtTiO₂, PtMnO₂, PtIrO₂, PtMo_x, PtNiO, PtCo₃O₄ [6].



So với các oxit kim loại kể trên, Ni(OH)₂ được biết đến một xúc tác hiệu quả trong việc phân giải H₂O trong môi trường kiềm vượt trội hơn [17,18]. Trong môi trường kiềm Ni(OH)₂ sẽ bị

oxi hóa thành hợp chất NiO(OH) theo phương trình (eq. 4). Ngoài ra, một số nghiên cứu cũng chỉ ra rằng Ni(OH)₂ cho phép cải thiện hoạt tính xúc tác của Pt và một số kim loại chuyển tiếp sử dụng cho quá trình khử H₂O sinh hydrogen [19,20].



Nhằm tổng hợp hệ xúc tác lưỡng kim NiPt, có hai phương pháp chủ yếu được các nhà khoa học tập trung nghiên cứu: (i) khử hóa học và (ii) khử điện hóa. Trước tiên trong phương pháp khử hóa học, các tác nhân khử phổ biến được sử dụng như NaBH₄, acid ascorbic, natri citrate cùng với chất hoạt động bề mặt polyvinyl pyrrolidone (PVP) [21,22,23,24,25]. Các nghiên cứu tổng hợp NiPt bằng phương pháp khử điện hóa có thể kể đến: xúc tác NiPt cấu trúc lõi-vỏ [26], đa lớp [27] trên vật liệu điện cực Ti sử dụng khung ống ZnO; xúc tác NiPt xốp trên nền aluminium [28], NiPt kích thước nano trên nền điện cực carbon thủy tinh biến tính graphene [29]. Vật liệu NiPt tổng hợp được phải được phủ vật lý bằng cách phân tán và nhỏ giọt bề mặt điện cực, khử điện hóa đơn giản hơn cho phép khử trực tiếp từ các dẫn xuất ion Ni²⁺ và Pt⁴⁺ bằng điện tử và vật liệu tổng hợp được có thể dùng ngay cho các thử nghiệm hoạt tính xúc tác. Ngoài ra ưu điểm nữa của tổng hợp điện hóa đó là không phải tinh khiết vật liệu khử hóa học trong dung dịch mất nhiều thời gian và tốn kém.

Chính vì các lý do trên, phương pháp khử điện hóa được lựa chọn để tổng hợp hệ xúc tác NiPt trên nền điện cực carbon thủy tinh ứng dụng nghiên cứu phản ứng oxi hóa methanol. Báo cáo này thực hiện nhằm khảo sát sự ảnh hưởng điện thế khử lên quá trình tổng hợp xúc tác NiPt, đánh giá mức độ cải thiện hoạt tính xúc tác Pt khi có mặt Ni qua các thông số điện tích bề mặt riêng Pt hoạt hóa điện hóa (electrochemically active surface area ECSA), cường độ dòng quá trình oxi hóa MeOH, độ bền xúc tác.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất NiCl₂, H₂PtCl₆, MeOH, H₂SO₄, KCl có độ tinh khiết cao được cấp cấp từ các hãng Sigma, Merck. Nước deion cung cấp từ hệ chung cất nước Milli-Q Integral 3.

2.2. Thiết bị và quá trình đo điện hóa

Các quá trình điện hóa được đo sử dụng thiết bị điện hóa CIMPPS (Zahner) với hệ 3 điện cực gồm điện cực carbon thủy tinh (GCE), điện cực đối Pt, điện cực so sánh Ag/AgCl. Điện cực carbon thủy tinh GCE được làm sạch bằng cách mài trên giấy nhám silicon carbide (Struers 2400, 4000), siêu âm lần lượt trong EtOH, H₂O trong 5 phút. Sau đó điện cực GCE được hoạt hóa bằng cách quét thế tuần hoàn (10 vòng) từ 0 đến 1,80 V/Ag-AgCl, vận tốc quét $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ trong dung dịch 0,5 M H₂SO₄.

Xúc tác Pt hoặc NiPt được tổng hợp trên điện cực GCE bằng phương pháp áp điện thế cathode trong khoảng -300 đến -600 mV với thời gian 5 phút trong dung dịch điện ly KCl 0,1 M có chứa H₂PtCl₆ 2,5 mM hoặc H₂PtCl₆ 2,5 mM + NiCl₂ 20 mM. Sau khi tổng hợp, điện cực biến tính được rửa sạch bằng nước khử ion, để khô ở nhiệt độ phòng.

Hoạt tính xúc tác Pt/NiPt tổng hợp trên điện cực GCE đo trong dung dịch H₂SO₄ 0,5 M có hoặc không MeOH 0,5 M bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn và áp thế đo dòng (chronoamperometry).

Diện tích bề mặt hiệu dụng điện hóa (ECSA) được tính thông qua tín hiệu điện hóa đặc trưng quá trình hấp phụ và giải hấp H₂ khi quét CV trong dung dịch H₂SO₄, giả thiết điện tích quá trình hấp phụ phân tử H₂ cho một cm² Pt là 210 $\mu\text{C.cm}^{-2}$. Khối lượng Pt phủ lên bề mặt được tính thông qua lượng điện tích trao đổi của quá trình phủ Q theo phương trình.

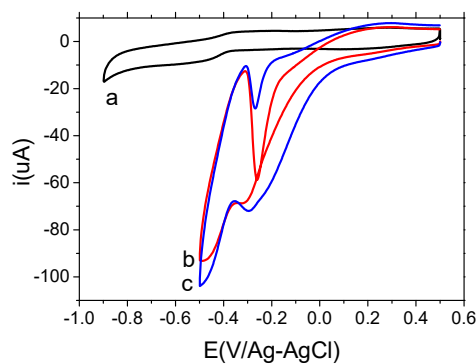
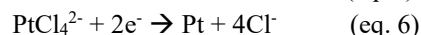
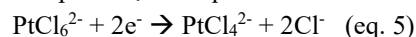
$$\text{ECSA} = Q_{\text{H}_2} / 210 * m_{\text{Pt}} \text{ và } m_{\text{Pt}} = M_{\text{Pt}} Q_{\text{Pt}} / zF$$

Trong đó Q_{H₂} là lượng điện tích của quá trình hấp phụ và giải hấp H₂ (μC), M_{Pt} là nguyên tử khối của Pt 195,1 g.mol^{-1} , Q_{Pt} lượng điện tích trao đổi quá trình phủ (C), z là số điện tử trao đổi và F là hằng số Faraday 96495 C.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tính chất điện hóa của dẫn xuất Pt⁴⁺ và Ni²⁺

So với CV trong khi không có ion Pt⁴⁺, CV cho hai tín hiệu khử tại -0,3 và -0,48 V/Ag-AgCl khi quét điện thế theo hướng khử 0,5 đến -0,5 V. Hai tín hiệu khử được cho liên quan quá trình khử ion Pt⁴⁺ thành ion Pt²⁺, khử ion Pt²⁺ thành Pt (Hình 1 Ab). Tín hiệu CV chỉ thay đổi rất ít khi quét trong dung dịch Pt⁴⁺ và Ni²⁺. Nghiên cứu khác chỉ rằng tín hiệu khử Ni²⁺ rất khó phát hiện khi quét CV.

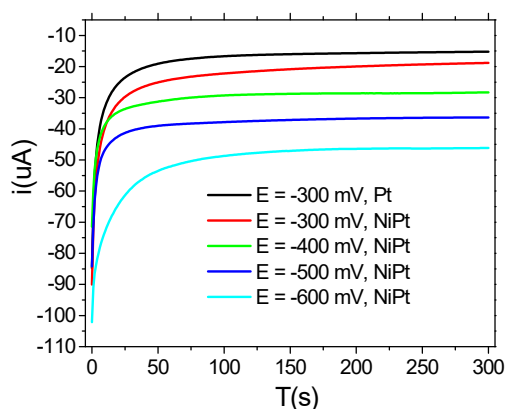


Hình 1: CVs điện cực GCE, vận tốc $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ trong dung dịch KCl 0,1 M: vòng quét đầu tiên (a) không có kim loại, (b) H₂PtCl₆ 2,5 mM, (c) H₂PtCl₆ 2,5 mM + NiCl₂ 20 mM;

3.2. Tổng hợp GCE biến tính NiPt (GCE/NiPt)

Quá trình biến tính GCE được thực hiện bằng cách áp điện thế -300, -400, -500 và -600 mV/Ag-AgCl trong khoảng thời gian 5 phút trong dung dịch có chứa ion Pt⁴⁺ hoặc Pt⁴⁺ và Ni²⁺. Các điện cực biến tính lần lượt được kí hiệu GCE/Pt300, GCE/NiPt300, GCE/NiPt400, GCE/NiPt500 và GCE/NiPt600. Trong quá trình biến tính GCE tại các điện thế khác nhau, cường độ dòng điện được ghi lại như trong (Hình 4A). Nhận thấy rằng dòng chuyển qua điện cực GCE càng tăng khi thêm Ni vào dung dịch Pt (TN1 & TN2 trong Bảng 1), càng tăng khi điện thế biến tính càng âm. Kết quả này hoàn toàn là hợp lý, khi tại cùng điện thế tăng nồng độ ion dẫn đến tăng điện tích, hoặc điện thế càng âm tăng điện tích

chuyển qua điện cực (TN2, TN3, TN4 & TN5 trong Bảng 1). Ngoài ra dựa vào đường phụ thuộc I-t, tổng lượng điện tích Q chuyển qua điện cực trong quá trình biến tính tính được trong Bảng 1. Sau khi trừ điện tích lớp kép Q_{dl} , điện tích trao đổi cho quá trình khử ion Pt^{4+} và ion Ni^{2+} . Điện tích của quá trình phủ Q_{Pt} tại các điện thế khác nhau được tính toán thông qua quá trình phủ chỉ có Pt.

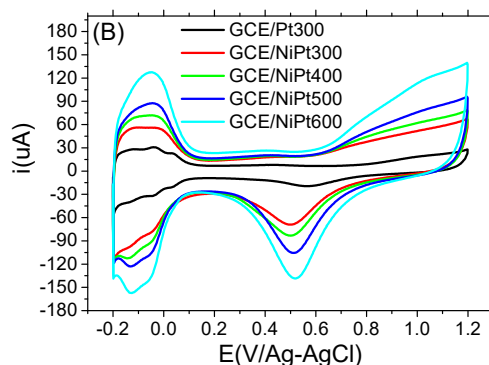


Hình 2.: Đường phụ thuộc I-t củ quá trình biến tính GCE với bột Pt hoặc NiPt tại điện thế khác nhau;

3.3. Tính chất điện hóa các GCE/NiPt

Sau khi biến tính các điện cực GCE được khảo sát trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M để đánh giá hoạt tính xúc tác Pt khi có Ni ở các điện thế khử khác nhau (Hình 3). Kết quả CVs cho thấy các GCE biến tính cho tín hiệu đặc trưng của

quá trình oxi hóa Pt-oxide/Pt và hấp phụ/giải hấp hydrogen. Dựa vào lượng điện tích chuyển qua của quá trình hấp phụ/giải hấp hydrogen, điện tích bề mặt riêng hoạt hóa xúc tác Pt (ECSA) được tính toán như trong Bảng 1. Biết rằng Q_{Pt} tại các điện thế khác nhau được tính toán thông qua thí nghiệm chỉ có Pt. Kết quả cho thấy rằng: (i) sự có mặt Ni làm tăng ECSA có nghĩa tăng hoạt tính xúc tác của Pt; (ii) khi điện thế càng âm thì lượng Ni biến tính càng tăng trong khi đó lượng Pt hầu như không thay đổi (được xác định từ thí nghiệm các điện thế biến tính khác nhau cho dung dịch chỉ có Pt); ECSA càng tăng lên đến $37,7 \text{ m}^2.\text{gPt}^{-1}$ cho điện cực GCE/NiPt600 tăng khoảng gấp 2 và 4 lần so với GCE/NiPt300 và GCE/Pt300. Tiếp đến các điện cực GCE biến tính được khảo sát hoạt tính xúc tác cho MOR trong dung dịch H_2SO_4 .



Hình 3: CVs điện cực GCE biến tính trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M, $v = 100 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$

Bảng 1. Tính toán giá trị điện tích và ECSA tương ứng quá trình biến tính GCE

Thí nghiệm (TN)	Điện thế biến tính (mV)	Q (mC)	Q_{dl} (mC)	Q_{Pt} (mC)	Q_{Ni} (mC)	nPt (nmol)	nNi (nmol)	ECSA ($\text{m}^2.\text{gPt}^{-1}$)
1	-300, Pt	5,387	0,020	5,367	0	13,9	-	9,3
2	-300, NiPt	6,687	0,020	5,411	1,256	14,0	6,5	19,5
3	-400, NiPt	9,025	0,166	5,529	3,330	14,3	17,2	23,9
4	-500, NiPt	11,473	0,365	5,564	5,544	14,4	28,7	25,4
5	-600, NiPt	15,083	0,415	5,527	9,141	14,3	47,4	37,7

3.4. Hoạt tính xúc tác oxi hóa methanol

Nghiên cứu hoạt tính xúc tác cho MOR của các GCE biến tính bởi CV cho thấy rằng, sự có mặt Ni cho phép cải thiện đáng kể hoạt tính xúc tác của Pt. Dựa vào tín hiệu oxi hóa MeOH tại điện thế khoảng 0,75 V, hoạt tính xúc tác của GCE/NiPt300 tăng khoảng hơn 32 lần so với GCE/Pt300. Đối với GCE/NiPt, trong khoảng -300 đến -600, hoạt tính xúc tác đạt cực đại 88,5 (mA.mgPt⁻¹) tại -400mV, sau đó lại giảm còn 60,4 và 28,3 cho điện thế khử -500 và -600mV.

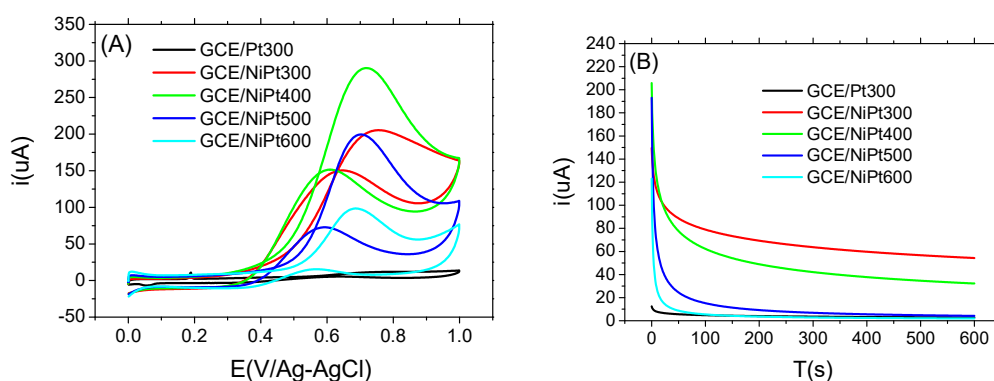
Theo tính toán tỉ lệ mol của Pt và Ni được trình bày trong Bảng 1. Nhận thấy rằng lượng Pt phù hầu như không thay đổi đáng kể theo điện thế, có giá trị khoảng 14 nmol. Ngược lại hàm lượng Ni càng tăng khi thế càng âm, hàm

lượng Ni lần lượt từ 6,5; 17,2; 28,7 và 27,4 nmol. Dựa vào tỉ lệ Ni/Pt, nhận thấy rằng hoạt tính xúc tác Pt chỉ tăng khi hàm lượng Ni nhỏ hơn hoặc xấp xỉ bằng Pt, ngược lại giảm khi hàm lượng Ni gấp 2 lần Pt. Hoạt tính MOR theo thứ tự: Pt300 < NiPt600 < NiPt300 = NiPt500 < NiPt400.

Tiếp đến hoạt tính xúc tác để nghiên cứu bằng cách đo dòng tại điện thế oxi hóa methanol (chronoamperometry), kết quả cho thấy hoạt tính xúc tác tăng theo thứ tự NiPt600 < Pt300 < NiPt500 < NiPt400 < NiPt300 (tính theo dòng I đạt ổn định sau khoảng 100 s). Hoạt tính xúc tác cao nhất NiPt300.

Table 1. Hoạt tính xúc tác các điện cực biến tính đối với MOR

Điện cực	ECSA (m ² .gPt ⁻¹)	Epeak (mV)	Hoạt tính MOR (mA.mgPt ⁻¹)	I _p /I _b	Cường độ dòng xúc tác I (mA.mgPt)
GCE/Pt300	9,3	760	1,69	0,59	2,2
GCE/NiPt300	19,5	745	55,3	1,13	32,9
GCE/NiPt400	23,9	720	88,5	1,71	21,5
GCE/NiPt500	25,4	702	60,4	2.19	3,55
GCE/NiPt600	37,7	685	28,3	2.10	1,43



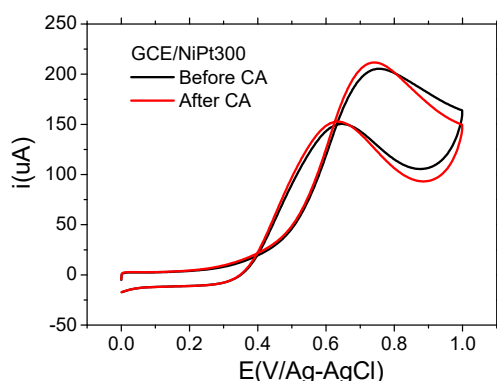
Hình 4: (A) CVs của các điện cực GCE biến tính, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$; (B) $I - t$ của GCE biến tính khi áp điện thế $E_{\text{peak MeOH}}$ trong $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,5 M} + \text{MeOH 0,5 M}$.

3.4. Độ bền xúc tác GCE/NiPt

Sau khi thử nghiệm hoạt tính xúc tác bằng phương pháp chronoamperometry (CA), hoạt tính xúc tác sau khi đo dòng được kiểm tra lại

bằng phương pháp CV (Hình 5), kết quả cho thấy GCE/NiPt300 có độ bền cao, hoạt tính xúc tác vẫn duy trì như trước khi hoạt động. Còn lại các điện cực khác hoạt tính xúc tác

giảm 10 – 30 % dựa trên cường độ tín hiệu oxy hóa methanol I_F .



Hình 5: CVs, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ của GCE biến tính trong H_2SO_4 0,5 M + MeOH 0,5 M trước và sau khi đo hoạt tính xúc tác bằng phương pháp chronoamperometry I-t trong 10 phút.

4. KẾT LUẬN

Xúc tác NiPt có thể dễ dàng tổng hợp được từ phương pháp điện hóa. Kết quả cho thấy rằng hoạt tính xúc tác MOR của Pt được cải thiện đáng kể khi có mặt Ni. Điện thế tối ưu cho quá trình tổng hợp xúc tác NiPt là -300 mV, hoạt tính xúc tác tăng khoảng 30 lần so với xúc tác Pt. Hơn nữa xúc tác có độ bền cao khi làm việc, hoạt tính không thay đổi sau khi làm việc 10 phút tại điện thế oxy hóa methanol. Kết quả chỉ ra rằng khi hàm lượng Ni càng cao, cho phép tăng ECSA, nhưng không tăng hoạt tính xúc tác MOR.

LỜI CẢM ƠN: Nhóm nghiên cứu cảm ơn Quỹ Nghiên cứu Khoa học cơ bản (NAFOSTED-104.06-2016.42) đã tài trợ cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Viswanathan, B., Scibioh, A. Fuel Cells: Principles and Applications; Universities Press: Hyderabad, India, 2006
2. Reshetenko, T. V.; Kim, H.-T.; Krewer, U.; Kweon, H.-J. Fuel Cells 2007, 7 (3), 238.
3. Reshetenko, T. V.; Kim, H.-T.; Lee, H.; Jang, M.; Kweon, H.-J. J. Power Sources 2006, 160, 925.
4. Environ, E., Zhao, X., Yin, M., Ma, L., Liang, L., Liu, C., & Liao, J. (2011).

Environmental Science Recent advances in catalysts for direct methanol fuel cells, 2736–2753. <http://doi.org/10.1039/c1ee01307f>

5. Tiwari, J. N., Tiwari, R. N., Singh, G., & Kim, K. S. (2013). Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells. *Nano Energy*, 2(5), 553–578. <http://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.06.009>

6. Kakati, N., Maiti, J., Lee, S. H., Jee, S. H., Viswanathan, B., & Yoon, Y. S. (2014). Anode catalysts for direct methanol fuel cells in acidic media: Do we have any alternative for Pt or Pt-Ru? *Chemical Reviews*, 114(24), 12397–12429. <http://doi.org/10.1021/cr400389f>

7. T. Maiyalagan, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 2874.

8. S.J. Yoo, T.Y. Jeon, K.S. Kim, T.H. Lima, Y.E. Sung, Physical Chemistry Chemical Physics 12 (2010) 15240.

9. A.O. Neto, R.R. Dias, M.M. Tusi, M. Linardi, E.V. Spinacé, Journal of Power Sources 166 (2007) 87.

10. H.B. Hassan, Journal of Fuel Chemistry and Technology 37 (2009) 346.

11. S.A. Lee, K.W. Park, J.H. Choi, B.K. Kwon, Y.E. Sung, Journal of the Electrochemical Society 149 (2002) A1299.

12. T.Y. Morante-Catacora, Y. Ishikawa, C.R. Cabrera, Journal of Electroanalytical Chemistry 621 (2008) 103.

13. S.A. Lee, K.W. Park, J.H. Choi, B.K. Kwon, Y.E. Sung, Journal of the Electrochemical Society 149 (2002) A1299.

14. J. Huang, H. Yang, Q. Huang, Y. Tang, T. Lu, D.L. Akins, Journal of the Electrochemical Society 151 (2004) A1810.

15. Y. Kang, C.B. Murray, Journal of the American Chemical Society 132 (2010) 7568.

16. Z. Qi, et al., Journal of Power Sources 196 (2011) 5823.

17. Subbaraman, R. et al. Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M (Ni, Co, Fe, Mn) hydr(oxy)oxide catalysts. *Nat. Mater.* 11, 550–557 (2012).

18. Subbaraman, R. et al. Enhancing hydrogen evolution activity in water splitting by tailoring $\text{Li}^+\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-Pt}$ interfaces. *Science* 334, 1256–1260 (2011).

19. Yin, H. et al. Ultrathin platinum nanowires grown on single-layered nickel hydroxide with high hydrogen evolution activity. *Nat. Commun.* 6, 6430 (2015).
20. Danilovic, N. et al. Enhancing the alkaline hydrogen evolution reaction activity through the bifunctionality of Ni(OH)₂/metal catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 12495–12498 (2012).
21. Shan, A., Cheng, M., Fan, H., Chen, Z., Wang, R., & Chen, C. (2014). NiPt hollow nanocatalyst: Green synthesis, size control and electrocatalysis. *Progress in Natural Science: Materials International*, 24(2), 175–178.
20. Fan, H., Cheng, M., Wang, Z., & Wang, R. (2016). Layer-controlled Pt-Ni porous nanobowls with enhanced electrocatalytic performance, 2, 1–12.
22. Shan, A. X., Chen, Z. C., Li, B. Q., Chen, C. P., & Wang, R. M. (2015). Monodispersed, ultrathin NiPt hollow nanospheres with tunable diameter and composition via a green chemical synthesis. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(3), 1031–1036.
23. Hu, Y., Wu, P., Zhang, H., & Cai, C. (2012). Synthesis of graphene-supported hollow Pt-Ni nanocatalysts for highly active electrocatalysis toward the methanol oxidation reaction. *Electrochimica Acta*, 85, 314–321.
24. Eid, K., Wang, H., Malgras, V., & Alothman, A. (2016). Facile Synthesis of Porous Dendritic Bimetallic Platinum – Nickel Nanocrystals as Efficient Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction, (3), 1388–1393.
25. Ding, L. X., Li, G. R., Wang, Z. L., Liu, Z. Q., Liu, H., & Tong, Y. X. (2012). Porous Ni@Pt core-shell nanotube array electrocatalyst with high activity and stability for methanol oxidation. *Chemistry - A European Journal*, 18(27), 8386–8391.
26. Sheng-Hua Ye, Jin-Xian Feng, An-Liang Wang, Han Xu and Gao-Ren Li. (2015). Multi-Layered Pt/Ni Nanotube Arrays with Enhanced Catalytic Performance for Methanol Electrooxidation. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 23201-23206.
27. Raj, S. M. S. S. V., & Dmfc, Á. M. O. R. Á. (2016). Mesoporous Pt – Ni catalyst and their electro catalytic activity towards methanol oxidation. *Journal of Porous Materials*,
28. Xiu, R., Zhang, F., Wang, Z., Yang, M., Xia, J., Gui, R., & Xia, Y. (2015). Electrodeposition of PtNi bimetallic nanoparticles on three-dimensional graphene for highly efficient methanol oxidation. *RSC Advances*, 5(105), 86578–86583.
29. Deog-Su Park, Mi-Sook Won, Rajendra N. Goyal, Yoon-Bo Shim, [The electrochemical sensor for methanol detection using silicon epoxy coated platinum nanoparticles](#), *Sensors and Actuators B* 174 (2012) 45–50
30. Liu, H., He, P., Li, Z., & Li, J. (2006). High surface area nanoporous platinum: Facile fabrication and electrocatalytic activity. *Nanotechnology*, 17(9), 2167–2173.