

DOI:10.22144/ctu.jsi.2020.102

NGHIÊN CỨU THỜI GIAN VÀ NHIỆT ĐỘ HOẠT HÓA ỚNG NANO CARBON ỨNG DỤNG CHẾ TẠO VẬT LIỆU XÚC TÁC ĐIỆN CỰC PIN NHIÊN LIỆU METHANOL

Đặng Long Quân^{1*}, Huỳnh Dương Ngọc Ái Trân² và Phan Diễm Trinh²

¹Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

²Sinh viên ngành Vật lý Kỹ thuật khóa 41, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

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

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 04/03/2020

Ngày nhận bài sửa: 14/04/2020

Ngày duyệt đăng: 29/06/2020

Title:

Effect of time and temperature on activated carbon nanotubes application for electrocatalyst material of direct methanol fuel cell

Từ khóa:

Hạt xúc tác nano PtRu, ống nano carbon, pin nhiên liệu methanol, vật liệu xúc tác điện cực

Keywords:

Carbon nanotubes, direct methanol fuel cell, electrocatalyst material, PtRu nanoparticles

ABSTRACT

Carbon nanotubes were activated by a mixture of nitric acid and sulfuric acid (volume ratio 1:1) with different time and temperatures. The platinum-ruthenium electrocatalyst material (PtRu) based on activated carbon nanotubes (CNTs) was synthesized by chemical reduction method. The precursors H_2PtCl_6 and $RuCl_3$ were used with the efficient reduction of $NaBH_4$ agent in ethylene glycol. Analytical methods such as X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and cyclic voltammetry were used for analysis and evaluation. The results showed that PtRu nanoparticles on activated CNTs were successfully synthesized. The PtRu/CNTs sample using activated carbon nanotubes for five hours at $50^\circ C$ was the highest methanol oxidation ability.

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, ống nano carbon (CNTs) được hoạt hóa bằng hỗn hợp nitric acid (HNO_3) và sulfuric acid (H_2SO_4) tỉ lệ 1:1 về thể tích với thời gian và nhiệt độ khác nhau. Sau đó, vật liệu xúc tác điện cực platinum-ruthenium trên nền ống nano carbon hoạt hóa (PtRu/CNTs) được chế tạo bằng phương pháp khử hóa học. Các tiền chất H_2PtCl_6 và $RuCl_3$ đã được sử dụng, với dung dịch ethylene glycol (EG) kết hợp với $NaBH_4$ làm chất khử. Thành phần hóa học của các mẫu được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD), hình ảnh trực quan của các hạt nano PtRu bám trên bề mặt CNTs được chỉ ra bởi ảnh chụp từ kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), và phép đo điện hóa cyclic voltammetry (CV) được sử dụng để phân tích và đánh giá khả năng oxy hóa methanol của các mẫu nghiên cứu. Kết quả đo phổ XRD và ảnh TEM cho thấy, các hạt xúc tác nano PtRu đã được tổng hợp thành công trên nền CNTs với kích thước hạt tương đối đồng nhất. Đặc biệt, phổ CV cho thấy có sự khác biệt lớn về khả năng oxy hóa methanol giữa các mẫu nghiên cứu. Trong đó, mẫu xúc tác PtRu/CNTs sử dụng ống nano carbon hoạt hóa trong 5 giờ ở nhiệt độ $50^\circ C$ cho khả năng xúc tác oxy hóa methanol cao nhất.

Trích dẫn: Đặng Long Quân, Huỳnh Dương Ngọc Ái Trân và Phan Diễm Trinh, 2020. Nghiên cứu thời gian và nhiệt độ hoạt hóa ống nano carbon ứng dụng chế tạo vật liệu xúc tác điện cực pin nhiên liệu methanol. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 56(Số chuyên đề: Khoa học tự nhiên)(1): 141-147.

1 ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những thập niên gần đây, pin nhiên liệu là một trong những hướng nghiên cứu đầy hứa hẹn bởi nhiều tính năng ưu việt của nó. Pin nhiên liệu là loại thiết bị tạo ra điện năng bằng sự chuyển đổi trực tiếp năng lượng hóa học thành năng lượng điện thông qua các phản ứng điện hóa (Sharma *et al.*, 2012; Karim *et al.*, 2015). Trong số các loại pin nhiên liệu, pin nhiên liệu methanol (DMFC) được nghiên cứu rộng rãi bởi mật độ năng lượng cao, dễ xử lý nhiên liệu, dễ thay nhiên liệu và tác động môi trường thấp (Chen *et al.*, 2005; Gwak *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2018). Ngoài ra, DMFC hoạt động ở nhiệt độ thấp (dưới 100°C) nên có thể dễ dàng được sử dụng cho các thiết bị di động hay cố định (Kwon *et al.*, 2011; Yan *et al.*, 2017; Gong *et al.*, 2018).

Cho đến nay, việc nghiên cứu DMFC được chú trọng về phương pháp chế tạo xúc tác, chất nền, các cấu trúc nano, nồng độ methanol, độ ổn định/độ bền, độ dẫn proton, màng điện phân, phản ứng oxy hóa khử methanol (MOR), ngộ độc CO,... (Li *et al.*, 2013; Huang *et al.*, 2014; Mehmood *et al.*, 2015). Trong đó, chế tạo xúc tác ở điện cực được xem là vấn đề quan trọng nhất. Mặc dù các chất xúc tác dựa

trên Pt được sử dụng phổ biến nhất, Pt lại là kim loại rất đắt tiền, vì vậy việc giảm lượng Pt sử dụng là một nhu cầu thiết yếu để thương mại hóa pin nhiên liệu. Để giải quyết vấn đề này, nhiều dạng hợp kim xúc tác như Pt-Ru, Pt-Ni, Pt-Co, Pt-Mo, Pt-Sn,... đã được khảo sát (Nakashima *et al.*, 2019). Tuy nhiên, nếu không có vật liệu nền, có thể dẫn đến sự kết tụ của các hạt nano Pt hoặc lưỡng kim và do đó, giảm diện tích bề mặt, từ đó ảnh hưởng đến hiệu suất xúc tác (Jung *et al.*, 2014). Vật liệu nền được sử dụng rộng rãi nhất trong DMFC là carbon đen (CB). Bên cạnh CB, một số loại vật liệu khác như sợi carbon, ống nano carbon, graphene, carbon aerogel,... đã được sử dụng. Trong điều kiện bình thường, CNTs có cùng ưu thế với CB, nhưng lại có khả năng giảm thiểu sự kết tụ của các hạt nano Pt (Luo *et al.*, 2015). Nghiên cứu của Shao *et al.* (2006) cũng cho thấy Pt/CNTs ổn định hơn Pt/C đối với pin nhiên liệu màng trao đổi proton (PEMFC), chủ yếu là do trở kháng của CNTs cao hơn CB đối với quá trình oxy hóa điện hóa. Hơn nữa, CNTs thể hiện là một vật liệu nền tốt do độ dẫn điện, độ tinh khiết và độ bền cao so với các vật liệu nền thông thường (Li *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2003; Kongkanand *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2006

Bảng 1: Thời gian và nhiệt độ hoạt hóa CNTs của một số công trình đã công bố Shao *et al.*, 2006; Tian *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2008)

STT	Chất xúc tác	Thời gian hoạt hóa (giờ)	Nhiệt độ hoạt hóa (°C)	Tác giả
1	M/CNTs	4	120	Li <i>et al.</i> , 2002
	Pt/CNTs	4	120	Li <i>et al.</i> , 2003
	Pt-Fe/MCNTs	4	120	Li <i>et al.</i> , 2004
	Pt-Ru/DWCNTs	4	120	Li <i>et al.</i> , 2006
2	Pt/MWCNTs	6	140	Liu <i>et al.</i> , 2002
3	Pt-Ni/CNTs	-	120	Dipti <i>et al.</i> , 2007
4	Pt-Ru/CNTs	vài giờ	-	Hsu <i>et al.</i> , 2008
5	Pt/CNTs	12	-	Matsumoto <i>et al.</i> , 2004
6	Pt-Ru/MWCTNs	5	90	Prabhuram <i>et al.</i> , 2007
7	Pt-Ni/CNTs	-	120	Seo <i>et al.</i> , 2007
8	Pt-Pd/CTNs	6	100	Winjobi <i>et al.</i> , 2010
9	Pt-Ru/MWCTNs	2	27	Yang <i>et al.</i> , 2008
10	Pt-Ru/CTNs	2	27	Yoo <i>et al.</i> , 2008
11	Pt-Ru/MWCTNs	12	-	Zhao <i>et al.</i> , 2014

Tuy nhiên, do thiếu các vị trí liên kết, cụ thể là các nhóm -COOH, C = O và -OH trên các ống nano carbon nên việc lắng đọng các hạt nano kim loại trên bề mặt của các ống nano carbon là rất khó khăn. Để giải quyết vấn đề này, nhiều phương pháp khác nhau đã được thực hiện để chức hóa ống nano carbon nhằm giữ các hạt nano kim loại trên bề mặt của chúng (Wu *et al.*, 2007; Hsu *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2010; He *et al.*, 2011). Phương pháp thông dụng

là sử dụng hai loại acid HNO₃ và H₂SO₄ hoạt hóa CNTs trong một thời gian ở một nhiệt độ nào đó. Tuy nhiên cho đến nay, vẫn chưa có một công trình nghiên cứu về thời gian và nhiệt độ hoạt hóa CNTs tối ưu, mỗi công trình sử dụng một thông số khác nhau như được nêu ra ở Bảng 1. Nghiên cứu này sẽ khảo sát việc hoạt hóa CNTs ở những thời gian và nhiệt độ khác nhau nhằm tìm ra quy trình hoạt hóa tốt nhất.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Vật liệu và hóa chất

Trong nghiên cứu này, CNTs được sử dụng làm chất nền xúc tác. Hexachloroplatinic (IV) acid hexahydrate ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) và ruthenium (III) chloride hydrate ($RuCl_3 \cdot xH_2O$) là các tiền chất của Pt và Ru. Các chất khử được dùng trong thí nghiệm gồm ethylene glycol (EG) và sodium borohydride ($NaBH_4$). Để tăng cường khả năng khử của EG và điều chỉnh pH của dung dịch, sulfuric acid (H_2SO_4 , 98%) và sodium hydroxide ($NaOH$) được sử dụng. Tất cả hóa chất dùng trong thí nghiệm có nguồn gốc từ hãng Merck – Đức.

2.2 Hoạt hóa bề mặt CNTs

Ống nano carbon tương đối trơ về mặt hóa học và có liên kết bền giữa các nguyên tử carbon. Vì vậy, cần tạo ra các nhóm chức phân cực trên bề mặt để tăng cường khả năng phân tán chất xúc tác. Trong nghiên cứu này, hỗn hợp acid HNO_3 65% và H_2SO_4 98% (tỷ lệ 1:1 về thể tích) được sử dụng nhằm phá vỡ các vòng thơm trên CNTs và hình thành các nhóm carboxyl ($-COOH$), hydroxyl ($-OH$) và carbonyl ($>C=O$). Các nhóm chức này có tính phân cực nên chúng tương tác tốt với các ion kim loại, từ đó làm tăng khả năng phân tán các hạt nano kim loại trong quá trình khử.

Quy trình hoạt hóa CNTs được thực hiện như sau: cho vào bình cầu 500 mg CNTs cùng với 50 mL H_2SO_4 và 50 mL HNO_3 , rung siêu âm 15 phút. Sau đó, hỗn hợp được khuấy từ ở thời gian và nhiệt độ khác nhau. Trong thí nghiệm này, có 6 mẫu CNTs được hoạt hóa với thời gian và nhiệt độ khuấy từ như sau: 5h - nhiệt độ phòng; 10h - nhiệt độ phòng; 5h - 50°C; 10h - 50°C; 5h - 100°C và 10h - 100°C.

Sau khi khuấy từ, hỗn hợp được rửa bằng nước cất đến khi dung dịch về trung tính ($pH \approx 7$). Sấy khô ở 110°C ta thu được CNTs đã được hoạt hóa bề mặt. Các mẫu CNTs hoạt hóa này sẽ được sử dụng làm chất nền trong chế tạo xúc tác điện cực pin nhiên liệu DMFC.

2.3 Chế tạo chất xúc tác PtRu/CNTs

Để tìm ra mẫu CNTs hoạt hóa cho khả năng oxy hóa methanol tốt nhất, sáu mẫu xúc tác PtRu/CNTs được chế tạo với cùng một quy trình như nhau, chỉ khác nhau về loại CNTs hoạt hóa sử dụng. Cụ thể, tất cả 6 mẫu đều có thành phần kim loại PtRu chiếm 30 wt.%, tỷ lệ nguyên tử Pt:Ru = 1:1.

Quy trình chế tạo được thực hiện như sau: Cho vào bình cầu 70 mg CNTs hoạt hóa cùng với 50 mL EG và 25 mL H_2SO_4 98%, rung siêu âm 15 phút rồi

khấy từ 30 phút ở 170°C. Tiếp theo, hỗn hợp gồm 26 mg $RuCl_3 \cdot xH_2O$ và 54 mg $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ hòa tan trong 5 mL nước cất được nhỏ từng giọt vào bình cầu. Sau đó, hòa tan 300 mg $NaBH_4$ với 10 mL nước cất, nhỏ từng giọt vào hỗn hợp. Điều chỉnh $pH = 10$ bằng dung dịch $NaOH$ 10 M. Tiếp tục khuấy từ trong 5 giờ. Kết thúc quá trình khử, hỗn hợp được rửa đến trung tính, sau đó sấy khô ở 110°C ta thu được chất xúc tác PtRu/CNTs. Tên gọi của các mẫu xúc tác tương ứng với điều kiện thời gian và nhiệt độ hoạt hóa CNTs được trình bày ở Bảng 2.

Bảng 2: Tên gọi của các mẫu xúc tác tương ứng điều kiện thời gian và nhiệt độ hoạt hóa CNTs

Tên gọi	Thời gian hoạt hóa (giờ)	Nhiệt độ hoạt hóa (°C)
Mẫu 1	5	nhiệt độ phòng
Mẫu 2	10	nhiệt độ phòng
Mẫu 3	5	50
Mẫu 4	10	50
Mẫu 5	5	100
Mẫu 6	10	100

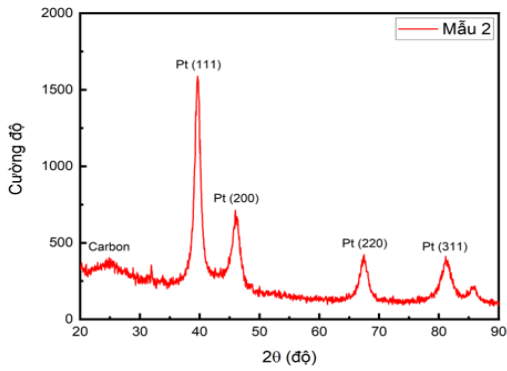
2.4 Phương pháp phân tích đánh giá

Các mẫu vật liệu xúc tác PtRu/CNTs được kiểm tra thành phần cấu tạo bằng phổ nhiễu xạ tia X (Bruker – D8 ADVANCE). Hình ảnh trực quan về kích thước và sự phân bố của các hạt nano PtRu trên nền CNTs được cung cấp thông qua các ảnh TEM (JEOL JEM-ARM200F). Khả năng xúc tác oxy hóa methanol được khảo sát bằng phép đo thế vòng tuần hoàn (Autolab – Booster 20A). Trong phép đo CV, 4 mg vật liệu PtRu/CNTs được quét lên 1,0 cm^2 giấy carbon Toray và chúng được sử dụng ở vị trí điện cực làm việc trong hệ đo điện hóa.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Thành phần cấu tạo của mẫu

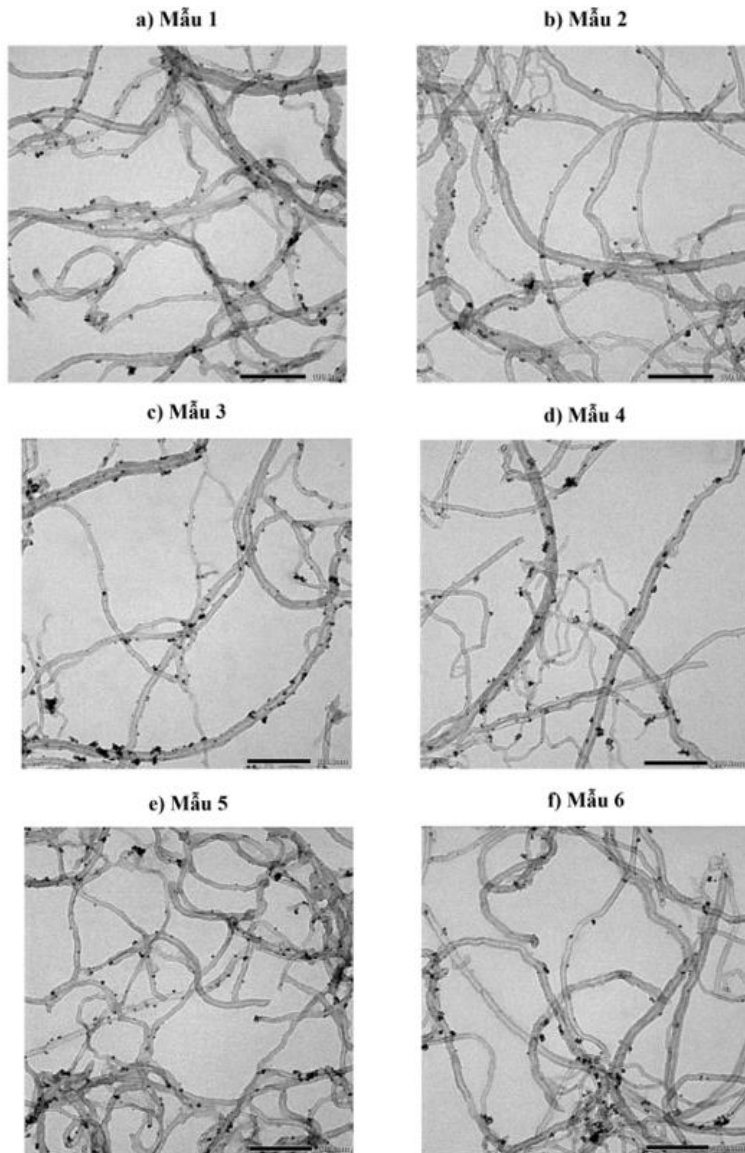
Thành phần cấu tạo của mẫu được xác định bởi phổ XRD. Ở đây, do tất cả các mẫu đều sử dụng cùng một loại hóa chất, vật liệu và được chế tạo cùng một quy trình (chỉ khác nhau ở thời gian và nhiệt độ hoạt hóa CNTs) nên mẫu 2 được chọn để đo phổ. Kết quả đo phổ XRD của mẫu 2 được thể hiện trong Hình 1. Các đỉnh nhiễu xạ quan sát được trên phổ XRD gồm các đỉnh (111), (200), (220), và (311) xuất hiện do cấu trúc lập phương tâm mặt (f.c.c) của tinh thể platinum. Đỉnh nhiễu xạ quan sát tại 25° là của carbon. Ở đây, phổ XRD không quan sát được các đỉnh nhiễu xạ của Ru, điều này cho thấy rằng các nguyên tử Ru đã kết hợp với các nguyên tử platinum tạo thành hợp kim.



Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu 2

3.2 Sự phân bố hạt nano trên nền CNTs

Hình 2 cho thấy ảnh TEM của các mẫu xúc tác với thước chuẩn 100 nm. Có thể thấy rõ, tất cả các mẫu xúc tác đều có sự phân tán đồng đều các hạt nano kim loại PtRu trên nền CNTs. Kích thước hạt trung bình khoảng vài nm chứng tỏ đã chế tạo thành công các hạt ở kích thước nano. Trong mỗi mẫu, các hạt nano phân bố khá đều trên chất nền. Điều này chứng tỏ quá trình xử lý CNTs và quá trình khử ion kim loại thành hạt nano nhờ hai loại chất khử là ethylene glycol và NaBH₄ đã đạt kết quả tốt.



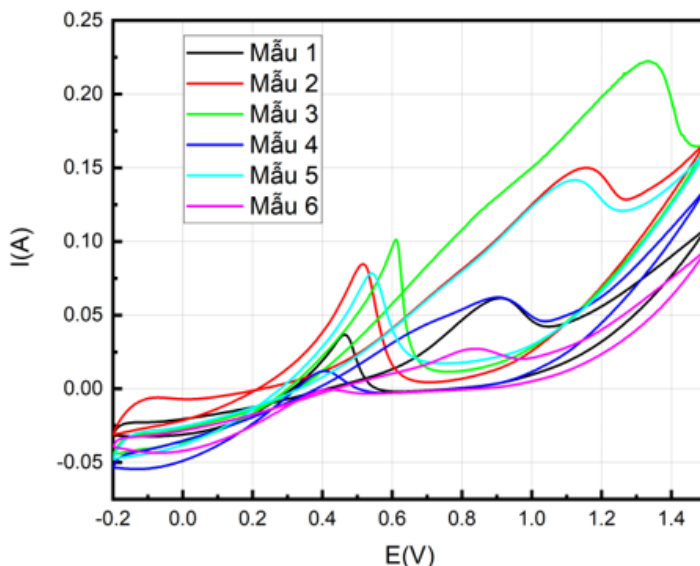
Hình 2: Ảnh TEM của sáu mẫu xúc tác

3.3 Khả năng oxy hóa methanol của các mẫu xúc tác

Phổ điện hóa CV cho biết khả năng oxy hóa methanol của một mẫu xúc tác. Việc đo điện hóa các mẫu xúc tác RuPt/CNTs trong thí nghiệm này được thực hiện trong dung dịch CH₃OH 1,0 M + H₂SO₄ 0,5 M, quét thế từ -0,2 V đến 1,5 V. Trên đường cong điện hóa sẽ xuất hiện đỉnh oxy hóa methanol. Cường độ của đỉnh này càng lớn chứng tỏ khả năng xúc tác oxy hóa methanol của mẫu xúc tác càng cao

(Li *et al.*, 2006; Prabhuram *et al.*, 2007; Baglio *et al.*, 2008).

Từ phổ CV ở Hình 3 có thể thấy rõ mẫu 1, 4 và 6 có giá trị cường độ dòng thấp, trong khi giá trị cường độ dòng của mẫu 2, 3, và 5 có giá trị cao hơn với cường độ dòng cao nhất thu được ở mẫu 3. Như vậy, mẫu xúc tác PtRu/CNTs sử dụng CNTs hoạt hóa 5^h ở nhiệt độ 50°C cho khả năng xúc tác oxy hóa methanol cao nhất.



Hình 3: Đường cong điện hóa CV của các mẫu xúc tác

4 KẾT LUẬN

Sáu mẫu vật liệu xúc tác điện cực PtRu/CNTs, với các hạt nano hợp kim PtRu trên nền CNTs hoạt hóa ở những thời gian và nhiệt độ khác nhau, đã được tổng hợp thành công. Các hạt nano PtRu phân bố tương đối đồng đều trên các sợi CNTs với kích thước trung bình khoảng vài nm, chứng tỏ quá trình hoạt hóa CNTs đạt kết quả tốt. Kết quả khảo sát CV cho thấy, có sự khác biệt lớn về khả năng oxy hóa methanol giữa các mẫu xúc tác. Trong đó, mẫu xúc tác PtRu/CNTs sử dụng ống nano carbon hoạt hóa trong 5 giờ ở nhiệt độ 50°C cho khả năng xúc tác oxy hóa methanol cao nhất. Vì vậy, khi chế tạo vật liệu xúc tác điện cực pin nhiên liệu methanol, CNTs được đề nghị hoạt hóa ở nhiệt độ 50°C trong thời gian 5 giờ để cho hiệu quả oxy hóa methanol tốt nhất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Sharma, S., and Pollet, B.G., 2012. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts - A review. *Journal of Power Sources*. 208: 96–119.

- Karim, N.A., Kamarudin, S.K., Shyuan, L.K., Yaakob, Z., Daud, W.R.W., and Kadhum, A.A.H., 2015. Study on the electronic properties and molecule adsorption of W18O49nanowires as a catalyst support in the cathodes of direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 288: 461–472.
- Wang, L., Yuan, Z., Wen, F., Cheng, Y., Zhang, Y., and Wang, G., 2018. A bipolar passive DMFC stack for portable applications. *Energy*. 144: 587–593.
- Chen, R., and Zhao, T.S., 2005. Mathematical modeling of a passive-feed DMFC with heat transfer effect. *Journal of Power Sources*. 152: 122–130.
- Gwak, G., Lee, K., Ferekh, S., Lee, S., and Ju, H., 2015. Analyzing the effects of fluctuating methanol feed concentration in active-type direct methanol fuel cell (DMFC) systems. *International Journal of Hydrogen Energy*. 40(15): 5396–5407.
- Gong, L., Yang, Z., Li, K., Xing, W., Liu, C., and Ge, J., 2018. Recent development of methanol electrooxidation catalysts for direct methanol

- fuel cell. *Journal of Energy Chemistry*. 27: 1618–1628.
- Yan, X.H., Gao, P., Zhao, G., Shi, L., Xu, J.B., and Zhao, T.S., 2017. Transport of highly concentrated fuel in direct methanol fuel cells. *Applied Thermal Engineering*. 126: 290–295.
- Kwon, J.M., Kim, Y.J., and Cho, H.J., 2011. High-efficiency active DMFC system for portable applications. *IEEE Transactions on Power Electronics*. 26: 2201–2209.
- Li, X., and Faghri, A., 2013. Review and advances of direct methanol fuel cells (DMFCs) Part I: Design, fabrication, and testing with high concentration methanol solutions. *Journal of Power Sources*. 226: 223–240.
- Huang, H., and Wang, X., 2014. Recent progress on carbon-based support materials for electrocatalysts of direct methanol fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2: 6626–6291.
- Mehmood, A., Scibioh, M.A., Prabhuram, J., An, M.G., and Ha, H.Y., 2015. A review on durability issues and restoration techniques in long-term operations of direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 297: 224–241.
- Nakashima, N., 2019. Carbon Nanotube-Based Direct Methanol Fuel Cell Catalysts. In: *Nanocarbons for Energy Conversion: Supramolecular Approaches*. Nanostructure Science and Technology. Springer, Cham, pp. 29-43.
- Jung, N., Chung, D. Y., Ryu, J., Yoo, S. J., and Sung, Y. E., 2014. Pt-based nanoarchitecture and catalyst design for fuel cell applications. *Nano Today*. 9(4): 433-456.
- Luo, Y., and 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.
- Shao, Y., Yin, G., Gao, Y., and Shi, P., 2006. Durability study of Pt/C and Pt/CNTs catalysts under simulated PEM fuel cell conditions. *Journal of the Electrochemical Society*. 153(6): A1093-A1097.
- Li, W., Liang, C., Zhou, W., Qiu, *et al.*, 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.
- Tian, Z. Q., Jiang, S. P., Liang, Y. M., and 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.
- Li, W., Liang, C., Qiu, Zhou, J., *et al.*, 2002. Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell. *Carbon*. 40(5): 787-790.
- Li, L., and Xing, Y., 2008. Electrochemical durability of carbon nanotubes at 80 C. *Journal of Power Sources*. 178(1): 75-79.
- Li, L., and Xing, Y., 2006. Electrochemical durability of carbon nanotubes in noncatalyzed and catalyzed oxidations. *Journal of the Electrochemical Society*. 153(10): A1823-A1828.
- Kongkanand, A., Kuwabata, S., Girishkumar, G., and Kamat, P., 2006. Single-wall carbon nanotubes supported platinum nanoparticles with improved electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction. *Langmuir*. 22(5): 2392-2396.
- Wang, X., Li, W., Chen, Z., Waje, M., and Yan, Y., 2006. Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*. 158(1): 154-159.
- Zhang, S., Shao, Y., Yin, G., and Lin, Y., 2010. Carbon nanotubes decorated with Pt nanoparticles via electrostatic self-assembly: a highly active oxygen reduction electrocatalyst. *Journal of Materials Chemistry*. 20(14): 2826-2830.
- Li, W., Liang, C., Qiu, J., *et al.*, 2004. Multi-walled carbon nanotubes supported Pt-Fe cathodic catalyst for direct methanol fuel cell. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 82(2): 235-240.
- Li, W., Wang, X., Chen, Z., Waje, M., and Yan, Y., 2006. Pt–Ru supported on double-walled carbon nanotubes as high-performance anode catalysts for direct methanol fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry B*. 110(31): 15353-15358.
- Liu, Z., Lin, X., Lee, J. Y., Zhang, W., Han, M., and Gan, L. M., 2002. Preparation and characterization of platinum-based electrocatalysts on multiwalled carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells. *Langmuir*. 18(10): 4054-4060.
- Baglio, V., Di Blasi, A., D’Urso, *et al.*, 2008. Development of Pt and Pt–Fe catalysts supported on multiwalled carbon nanotubes for oxygen reduction in direct methanol fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*. 155(8): B829-B833.
- Dipti, S. S., Chung, U. C., and Chung, W. S., 2007. Characteristics of the carbon nanotubes supported Pt–Ni and Ni electrocatalysts for DMFC. *Metals and Materials International*. 13(3): 257-260.
- Hsu, N. Y., Chien, C. C., and Jeng, K. T., 2008. Characterization and enhancement of carbon nanotube-supported PtRu electrocatalyst for direct methanol fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. 84(1-2): 196-203.
- Matsumoto, T., Komatsu, T., Arai, K., *et al.*, 2004. Reduction of Pt usage in fuel cell electrocatalysts with carbon nanotube electrodes. *Chemical Communications*. 7: 840-841.

- Prabhuram, J., Zhao, T. S., Liang, Z. X., and Chen, R., 2007. A simple method for the synthesis of PtRu nanoparticles on the multi-walled carbon nanotube for the anode of a DMFC. *Electrochimica Acta*. 52(7): 2649-2656.
- Seo, Y. K., Kim, Y. H., Chung, U. C., and Chung, W. S., 2007. Various types of Pt-Ni binary catalysts supported on the carbon nanotubes as cathode catalysts for DMFC. In *Solid State Phenomena*. 119: 247-250.
- Winjobi, O., Zhang, Z., Liang, C., and Li, W., 2010. Carbon nanotube supported platinum-palladium nanoparticles for formic acid oxidation. *Electrochimica Acta*. 55(13): 4217-4221.
- Yang, C., Wang, D., Hu, X., Dai, C., and Zhang, L., 2008. Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotube (MWCNTs)-supported Pt-Ru catalyst for methanol electrooxidation. *Journal of alloys and compounds*. 448(1-2): 109-115.
- Yoo, E., Okada, T., Kizuka, T., and Nakamura, J., 2008. Effect of carbon substrate materials as a Pt-Ru catalyst support on the performance of direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 180(1): 221-226.
- Zhao, Y., Fan, L., Ren, J., and Hong, B., 2014. Electrodeposition of Pt-Ru and Pt-Ru-Ni nanoclusters on multi-walled carbon nanotubes for direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 39(9): 4544-4557.