

CHẾ TẠO VÀ ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT CỦA XÚC TÁC ĐIỆN HÓA CÓ CHỨA COBAN CHO QUÁ TRÌNH OXI HÓA GLYXEROL TRONG MÔI TRƯỜNG KIỀM

HUỲNH THỊ LAN PHƯƠNG*, NGUYỄN VĂN LƯỢNG

Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn

TÓM TẮT

Vật liệu điện cực coban và các vật liệu điện cực tổ hợp hai kim loại platin - coban, ba kim loại platin - paladi - coban trên nền glassy cacbon đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp kết tủa điện hóa. Hình thái học bề mặt và thành phần của vật liệu biến tính và tổ hợp Co, Pt - Co và Pt - Pd - Co/GC được khảo sát bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDS). Phương pháp phân cực vòng được sử dụng để khảo sát tính chất điện hóa của các điện cực này. Các kết quả chỉ ra rằng vật liệu tổng hợp ba kim loại thể hiện hiệu suất hoạt động xúc tác điện hóa cao hơn cho quá trình oxy hóa glycerol trong dung dịch kiềm.

Từ khóa: Coban, platin, glycerol.

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of Electrocatalyst Containing Cobalt for Glycerol Oxidation in Alkaline Medium

Cobalt, cobalt-platinum bimetallic modified and the trimetallic cobalt-palladium-platinum composites modified were successfully synthesized by electrodeposition method. The formation of cobalt, bimetallic Co-Pt and trimetallic Co-Pd-Pt glassy carbon electrode was surveyed on glassy carbon confirmed by SEM AND EDX. Cyclic voltammetry was used to investigate the catalytic activity of these electrodes. The results showed that the trimetallic composite materials exhibited higher electrochemical catalytic activity performance for glycerol oxidation in alkaline solution.

Keywords: Cobalt, platinum, glycerol.

1. Mở đầu

Việc nghiên cứu chế tạo điện cực có hoạt tính xúc tác điện hóa đang thu hút được sự quan tâm của nhiều tác giả khoa học trong nước cũng như trên thế giới bởi những ứng dụng rất hiệu quả của chúng trong một số lĩnh vực như xúc tác, chuyển hóa các hợp chất hữu cơ, chế tạo điện cực cho các nguồn điện, xử lý môi trường.

Platin vẫn được biết đến là kim loại có khả năng xúc tác tốt cho nhiều phản ứng hóa học, đặc biệt là phản ứng oxy hóa ancol. Tuy nhiên, do platin có giá thành cao lại dễ bị ngộ độc bởi các sản phẩm trung gian của quá trình oxy hóa ancol [6] cho nên người ta tìm cách thay thế platin bằng cách chế tạo vật liệu biến tính của chúng trên nền chất dẫn điện [8] hoặc chế tạo vật liệu tổ hợp có chứa chúng cùng với các kim loại khác [5, 7, 8]. Sự có mặt thêm của các kim loại trong

*Email: huynhthilanthuong@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 30/7/2018; Ngày nhận đăng: 28/10/2018

mạng tinh thể có thể mang đến cho vật liệu tổ hợp các đặc trưng của từng kim loại cũng như sự cộng hưởng tính chất của chúng để tạo ra loại vật liệu điện cực xúc tác ưu việt hơn. Nhằm tìm ra một vật liệu tổ hợp có được những ưu điểm kể trên, một số nghiên cứu [3, 4] đã đưa Ni vào thành phần kim loại xúc tác, vì vậy Ni được đưa vào các tổ hợp điện cực và thu được kết quả rất khả quan [2]. Nhận thấy Co có nhiều đặc tính giống Ni do vậy trong các nghiên cứu Co đã đưa vào thành phần của điện cực đơn kim loại hoặc tổ hợp để khảo sát. Đây là vật liệu có nhiều tính chất ưu việt hơn hẳn các vật liệu khác nhờ kích thước tinh thể nhỏ - cỡ nanomet, diện tích bề mặt lớn nên dẫn đến một số tính chất khác của vật liệu thay đổi, rất phù hợp với mục tiêu của nghiên cứu. Với mục tiêu chế tạo vật liệu xúc tác có chứa Co với hoạt tính xúc tác cao, vật liệu biến tính Co trên nền chất dẫn điện glassy carbon (GC) và vật liệu biến tính hai, ba kim loại Pt-Co, Pt-Pd-Co trên nền GC đã được chế tạo bằng phương pháp kết tủa điện hóa và nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu thu được trong môi trường kiềm có mặt glycerol.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Hóa chất chính được sử dụng trong nghiên cứu gồm: K_2PtCl_4 , Na_2PdCl_4 (Aldrich), $C_3H_5(OH)_3$, KOH, H_2SO_4 (Merck), $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, H_3BO_3 , NaCl (loại AR của Trung Quốc).

2.2. Phương pháp chuẩn bị điện cực

Điện cực glassy cacbon của Metrohm với bán kính 1 mm trước khi mạ được mài bằng giấy nhám mịn C-2000 (Nhật Bản). Sau đó được tráng rửa sạch bằng nước cất và được hoạt hóa bằng cách phân cực vòng nhiều chu kì trong dung dịch H_2SO_4 1 M tới khi đường phân cực ổn định.

Vật liệu điện cực Co/GC, và các tổ hợp điện cực Co trên GC được chế tạo bằng phương pháp kết tủa điện hóa trên thiết bị Autolab 30 (Hà Lan).

Điện cực glassy cacbon lựa chọn làm điện cực chuẩn được mài bằng giấy nhám mịn C-2000, sau đó tráng rửa sạch bằng nước cất và được mài bóng để tăng khả năng bám dính kim loại trên vật liệu nền. Sau đó tiếp tục được hoạt hóa bằng cách quét CV nhiều vòng trong dung dịch H_2SO_4 1 M tới khi đường phân cực ổn định. Điện cực được đo trong dung dịch KOH 1 M có mặt glycerol 1 M. Các dung dịch được pha bằng nước cất hai lần và được chuẩn bị mới trước mỗi lần đo.

Để chế tạo vật liệu tổ hợp ba kim loại việc chọn thế điện phân cũng dựa trên các tiêu chí đã được đưa ra khi chọn thế điện phân để chế tạo vật liệu tổ hợp hai kim loại đã đưa ra trong các nghiên cứu trước [1].

2.3. Phương pháp nghiên cứu

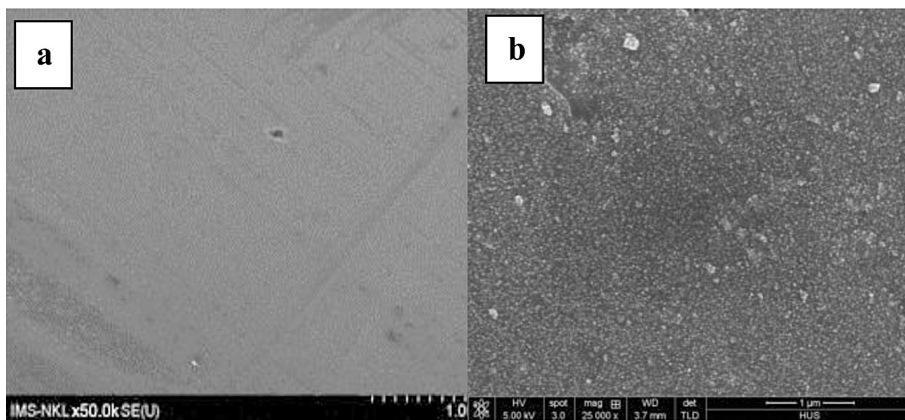
Các phép đo điện hóa được thực hiện trên thiết bị đo điện hóa đa năng AUTOLAB 30 (Hà Lan). Hệ đo gồm ba điện cực: Điện cực bạc clorua được sử dụng làm điện cực so sánh, điện cực platin làm điện cực đối và điện cực làm việc là các điện cực cần khảo sát, khoảng thế quét từ -0,6 đến 0,7 V, tốc độ quét thế 50 mV/s. Ảnh chụp SEM và phân tích tán xạ năng lượng tia X (EDX) được thực hiện trên thiết bị SEM-JEOL-JSM 5410LV (Nhật Bản) tại Bộ môn Vật lý chất rắn - Khoa Vật lý - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phân tích hình thái học bề mặt điện cực của vật liệu biến tính Co/ GC và các vật liệu điện cực tổ hợp Co trên GC.

Điện cực Co/GC được chế tạo trong điều kiện tĩnh, ở nhiệt độ phòng với giá trị thế điện phân là $-0,713$ V. Thành phần dung dịch dùng để chế tạo điện cực là dung dịch CoSO_4 1 M, dung dịch đệm (NaCl , H_3BO_3), pH: $4 \sim 4,5$.

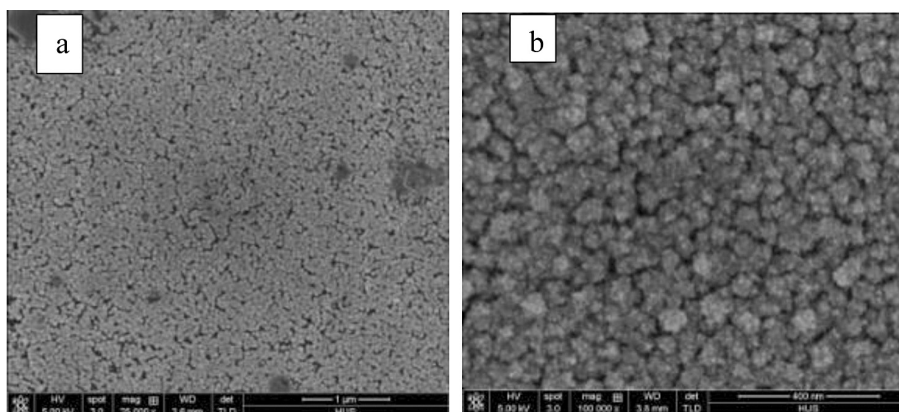
Kết quả ảnh SEM chụp trên bề mặt vật liệu cho thấy bề mặt vật liệu GC khá mịn và nhẵn (hình 1.a), so sánh với bề mặt của vật liệu biến tính Co/GC (hình 1.b) dễ dàng nhận thấy sự thay đổi của hình thái học bề mặt vật liệu sau khi thực hiện kết tủa Co. Kết quả thu được cho thấy sự tồn tại của các hạt Co trên bề mặt vật liệu nền GC. Hình 1.b cho thấy các hạt Co trên lớp phủ có kích thước nhỏ và khá đồng đều. Hình ảnh thu được đã sơ bộ cho phép kết luận đã chế tạo được lớp phủ kim loại trên nền GC bằng phương pháp kết tủa điện hóa.



Hình 1. Ảnh SEM của vật liệu GC (a) và Co/GC(b)

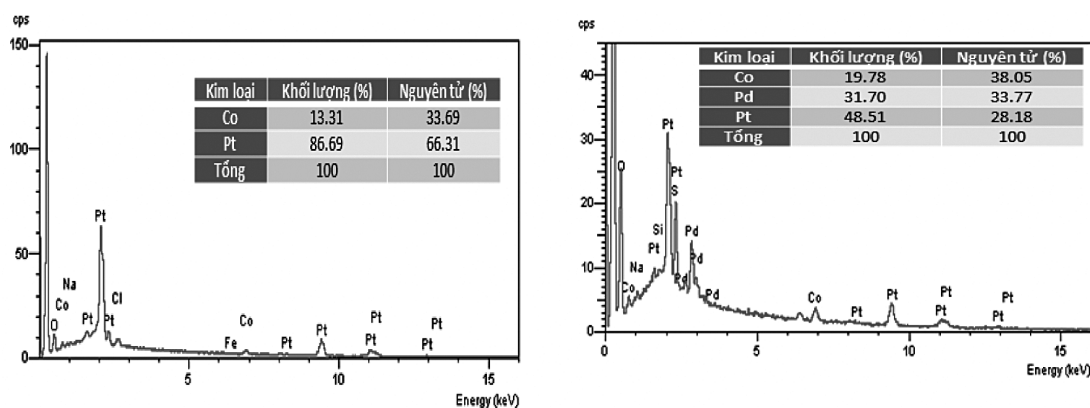
Ứng với những kết quả đã công bố trước [1,2], vật liệu hai kim loại Co-Pt/GC được tổ hợp theo tỉ lệ nồng độ muối trong dung dịch điện li là 60:1 và vật liệu ba kim loại Co-Pd-Pt/GC theo tỉ lệ là 60:1.5:1. Điện cực Co-Pt/GC và Co-Pd-Pt/GC được chế tạo trong điều kiện tĩnh, ở nhiệt độ phòng với giá trị thế điện phân lần lượt là $-0,21$ và $-0,18$ V. Thành phần dung dịch dùng để chế tạo điện cực Pt-Co/GC tỉ lệ 1:60 là $[\text{K}_2\text{PtCl}_4]/[\text{CoSO}_4] = 1:60$ và điện cực Pt-Pd-Co/GC tỉ lệ 1:1,5:60 là $[\text{K}_2\text{PtCl}_4]/[\text{Na}_2\text{PdCl}_4]/[\text{CoSO}_4] = 1:1,5:60$ trong dung dịch đệm (NaCl , H_3BO_3), pH: $4 \sim 4,5$.

Ảnh SEM của vật liệu tổ hợp hai, ba kim loại được thể hiện trên hình 2. Kết quả thu được cho thấy bề mặt các vật liệu có sự khác nhau rõ rệt. Kích thước của các vật liệu tổ hợp hai kim loại được chế tạo khá nhỏ, nhỏ hơn vật liệu biến tính một kim loại. Vật liệu điện cực tổ hợp Pt-Co/GC cho lớp phủ tròn, đều, kín bề mặt nền. So sánh ảnh SEM của vật liệu tổ hợp ba kim loại với vật liệu biến tính một kim loại và vật liệu tổ hợp hai kim loại có thể thấy sự ảnh hưởng đáng kể của kim loại thứ ba đến hình thái học bề mặt của vật liệu tổ hợp. Hình ảnh thu được bước đầu cho phép kết luận đã đồng kết tủa nhóm 2, 3 kim loại lên trên nền GC.



Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu Co-Pt/GC (a) và Co-Pd-Pt/GC (b)

Sự tồn tại của các kim loại trong thành phần lớp màng mỏng kim loại trên nền GC còn được khẳng định qua kết quả phân tích phổ EDX. Kết quả được biểu diễn trên hình 3.

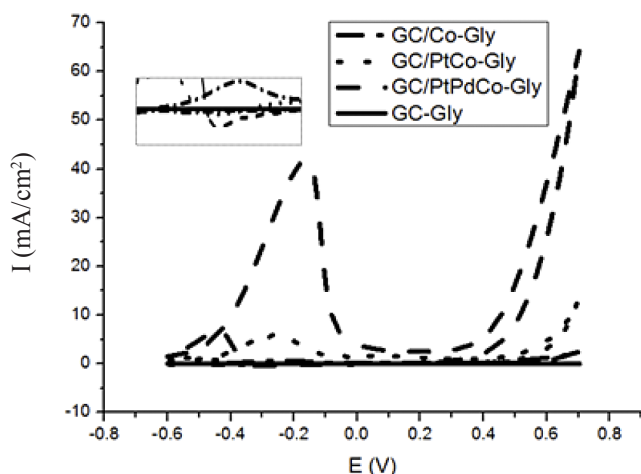


Hình 3. Phổ EDX của vật liệu điện cực Co-Pt/GC (a) và Co-Pd-Pt/GC (b)

Kết quả phân tích EDX (hình 3) cho thấy sự xuất hiện các mức năng lượng đặc trưng cho các kim loại coban, paladi và platin. Tuy nhiên, kết quả thể hiện thành phần kim loại trong vật liệu tổ hợp khác với tỉ lệ nồng độ muối của các kim loại trong thành phần dung dịch mạ (tỉ lệ thành phần dung dịch mạ theo nồng độ lần lượt là 1:60 và 1:1,5:60 đối với mẫu Pt-Co/GC và Pt-Pd-Co/GC). Hàm lượng nguyên tử Pt trong mẫu có phần cao hơn (86,69% theo khối lượng đối với mẫu Pt-Co/GC và 48,51% theo khối lượng đối với mẫu Pt-Pd-Co/GC) so với Pd (chỉ 31,70% theo khối lượng đối trong mẫu ba kim loại) và Co (lần lượt là 13,31 và 19,78% theo khối lượng), điều này có thể được giải thích là do giá trị thế phóng điện của quá trình chế tạo vật liệu tổ hợp hai, ba kim loại có phần ưu tiên hơn cho quá trình kết tủa Pt với mục đích sử dụng dung dịch mạ với nồng độ muối $[PtCl_4]^{2-}$ không lớn.

3.2. Đánh giá khả năng xúc tác điện hóa và độ bền hoạt động của vật liệu điện cực cho quá trình oxy hóa glycerol trong môi trường kiềm

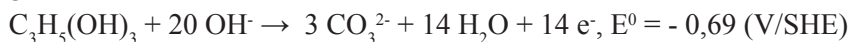
Hoạt tính xúc tác điện hóa của vật liệu Co/GC, Co-Pt/GC, Co-Pd-Pt/GC được khảo sát tại nhiệt độ phòng bằng phương pháp phân cực vòng trong môi trường KOH 1 M có mặt của glycerol với nồng độ 1 M (hình 4).



Hình 4. Đường phân cực vòng của các điện cực trong môi trường KOH 1 M và glycerol 1 M ($v = 50 \text{ mV/s}$)

Từ hình 4 dễ dàng nhận thấy, điện cực nền GC không thể hiện khả năng xúc tác điện hóa cho quá trình oxy hóa điện hóa glycerol (không thấy xuất hiện pic oxy hóa ($i \sim 0,00 \text{ mV/cm}^2$) trong quá trình phân cực anot). Hình dạng của đường phân cực vòng Co/GC thu được khác với đường phân cực vòng của GC (tại giá trị thế $E = -0,30 \text{ V}$ có pic $i \sim 0,50 \text{ mV/cm}^2$), một lần nữa chứng tỏ sự có mặt của Co trên nền GC.

Về mặt lý thuyết quá trình oxy hóa hoàn toàn glycerol trong môi trường kiềm xảy ra theo phương trình [2]:

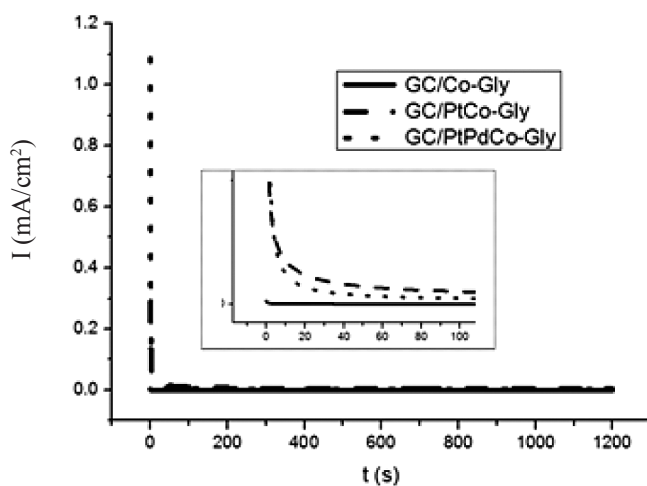


Những kết quả trên cho thấy, vật liệu Co/GC đã thể hiện hoạt tính xúc tác điện hóa cho quá trình oxy hóa glycerol trong môi trường kiềm. Tuy nhiên, khả năng xúc tác của loại vật liệu này còn kém khi so sánh với vật liệu tổ hợp hai, ba kim loại Co trên nền GC. Từ hình 4 cho thấy tại pic anot đầu tiên đặc trưng của điện cực tổ hợp ba kim loại Pt-Pd-Co/GC (tại giá trị thế $E = -0,15 \text{ V}$ có pic oxy hóa với giá trị mật độ dòng $i \sim 45,00 \text{ mV/cm}^2$) cho mật độ dòng cao hơn so với các điện cực tổ hợp Pt-Co/GC (tại giá trị thế $E = -0,25 \text{ V}$ có pic $i \sim 7,00 \text{ mV/cm}^2$) và điện cực Co/GC. Quá trình oxy hóa glycerol bắt đầu xảy ra ở giá trị thế là $-0,5 \text{ V}$, pic oxy hóa tại giá trị thế $-0,1 \text{ V}$ đặc trưng cho vật liệu tổ hợp chứa đồng thời Pt và Pd [2], pic ở giá trị thế $0,6 \text{ V}$ đặc trưng cho khả năng oxy hóa glycerol trên xúc tác Co và Pd. So sánh chiều cao pic oxy hóa ứng với pic oxy hóa 1 của vật liệu Pt-Co/GC và của vật liệu tổ hợp Pt-Pd-Co/GC có thể kết luận vật liệu tổ hợp ba kim loại mặc dù có tỉ lệ thành phần kim loại quý thấp hơn, nhưng lại có hoạt tính cho quá trình oxy hóa điện hóa cao hơn. Kết quả thu được phù hợp với kết quả phân tích hình thái học bề mặt của vật liệu (độ xen phủ bề mặt của vật liệu 3 kim loại cao hơn so với vật liệu hai kim loại). Ngoài ra, như chúng ta biết Pt có khả năng xúc tác để hydro hóa vượt trội nhưng lại dễ bị mất hoạt tính xúc tác bởi các sản phẩm trung gian của quá trình oxy hóa. Trong khi đó, Pd có khả năng hấp phụ OH^- cao mà hoạt tính không bị ảnh hưởng bởi các sản phẩm trung gian [1]. Bên cạnh đó, sự có mặt của Pd, Pt trong thành phần điện cực tổ hợp còn làm giảm sự ngộ độc trên xúc tác nhờ sự thay thế các vị trí của Pt trong nút mạng tinh thể, do đó làm thay đổi thành phần của các phần tử hấp phụ. Và sự có

mặt kim loại Co trong thành phần mạ thể hiện vai trò xúc tác điện hóa cao trong môi trường kiềm và sự có mặt của Co trong thành phần vật liệu có thể làm tăng khả năng dẫn điện của hệ. Vì vậy, quá trình oxi hóa diễn ra với mức độ sâu hơn. Do đó, sự có mặt đồng thời của ba kim loại trong thành phần điện cực tổ hợp có thể mang đến sự cộng hưởng các yếu tố làm tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu so với hệ biến tính 1 kim loại hay hệ tổ hợp 2 kim loại.

Giá trị của vật liệu xúc tác điện hóa được xác định bởi khả năng xúc tác và độ bền hoạt động của vật liệu. Vì vậy, ngoài việc khảo sát hoạt tính xúc tác cần đánh giá độ bền, độ ổn định của chúng. Độ bền hoạt động của các vật liệu biến tính và vật liệu tổ hợp được đo bằng phép đo dòng - thời gian và quét phân cực nhiều vòng điện cực tổ hợp trong môi trường KOH 1 M có mặt của glycerol 1 M.

Phép đo dòng - thời gian được đo tại thế cố định (thế đỉnh pic anot trên đường phân cực vòng của các điện cực biến tính), trong khoảng thời gian $t = 1200s$. Kết quả đường cong dòng - thời gian của các vật liệu biến tính một kim loại và vật liệu tổ hợp hai, ba kim loại có mặt Co trên nền GC được biểu diễn trên hình 5.



Hình 5. Đường cong dòng - thời gian của các vật liệu Co/GC, Pt-Co/GC và Pt-Pd-Co/GC trong dung dịch KOH 1 M có mặt glycerol 1 M ($v = 50 mV/s$)

Từ hình 5 dễ dàng nhận thấy, các vật liệu điện cực có mật độ dòng suy giảm rõ rệt trong khoảng thời gian rất ngắn (60s đầu). Nguyên nhân dòng giảm đột ngột là do sự hình thành các hợp chất trung gian trong phản ứng oxi hóa điện hóa glycerol. Sự hấp phụ các sản phẩm trung gian như CO_{hp} , $RCHO_{hp}$ lên bề mặt điện cực làm khóa tâm xúc tác, ngăn cản phản ứng oxi hóa glycerol [9]. Tuy nhiên, điều đáng chú ý là sau khoảng thời gian sụt dòng, nhìn chung, giá trị mật độ dòng của các vật liệu đều ổn định.

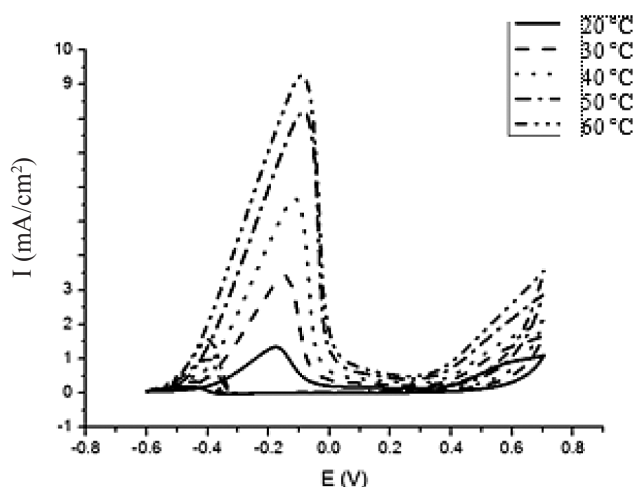
Từ các kết quả ở trên, cho thấy vật liệu tổ hợp ba kim loại Pt - Pd - Co/GC có hoạt tính xúc tác điện hóa cho quá trình oxi hóa glycerol trong môi trường kiềm tốt hơn với pic oxi hóa có giá trị mật độ dòng cao ($i \sim 45,00 mV/cm^2$), đồng thời, trong thời gian khảo sát (1200 s), vật liệu tổ hợp ba kim loại có độ bền chống ngộ độc cao hơn so với vật liệu biến tính một kim loại và vật liệu

tổ hợp hai kim loại. Vì vậy, chúng tôi tiến hành nghiên cứu những yếu tố ảnh hưởng tới hoạt tính xúc tác, độ bền và quá trình oxi hóa glycerol trong môi trường kiềm trên hệ vật liệu tổ hợp ba kim loại Pt-Pd-Co/GC với tỉ lệ 1:1,5:60.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tới hoạt tính xúc tác của vật liệu điện cực Pt-Pd-Co/GC.

Hình 6 thể hiện đường phân cực vòng của điện cực Pt-Pd-Co (tỉ lệ 1:1,5:60) tại các nhiệt độ khác nhau (từ 20 – 60°C).

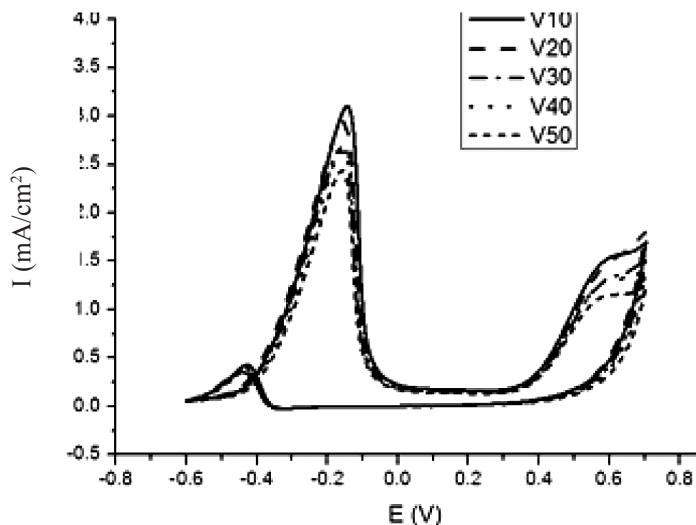
Kết quả thu được khi khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tới hoạt tính xúc tác của vật liệu (hình 6) cho thấy, khi nhiệt độ tăng, mật độ dòng cũng tăng và thế dịch chuyển dần về phía dương. Điều này có thể giải thích là: nhiệt độ tăng làm khả năng dẫn điện của các ion OH⁻ tăng dẫn đến tăng quá trình chuyển chất. Đồng thời tăng nhiệt độ, động học phản ứng diễn ra nhanh hơn, liên kết C-C dễ dàng bị bẻ gãy, quá trình khuếch tán glycerol đến bề mặt điện cực dễ dàng hơn. Từ các đường phân cực vòng trên, ta thấy điện cực tổ hợp 3 kim loại Pt-Pd-Co/GC (tỉ lệ 1:1,5:60) có thể hoạt động ổn định trong vùng nhiệt độ khảo sát (từ 20 – 60°C).



Hình 6. Đường phân cực vòng của điện cực Pt-Pd-Co/GC (tỉ lệ 1:1,5:60) tại các nhiệt độ khác nhau trong dung dịch KOH 1M có mặt glycerol 1M ($v = 50 \text{ mV/s}$)

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của số vòng quét thế tới hoạt tính xúc tác của vật liệu điện cực Pt-Pd-Co/GC.

Sự ổn định xúc tác còn được khảo sát bằng phép đo phân cực vòng nhiều chu kì trong dung dịch kiềm có chứa glycerol. Kết quả được biểu diễn trên hình 7.



Hình 7. Đường cong phân cực vòng của điện cực Pt-Pd-Co/GC trong môi trường KOH 1 M + glycerol 1 M sau 50 vòng phân cực ($v = 50 \text{ mV/s}$)

Kết quả đường quét phân cực nhiều vòng của điện cực tổng hợp Pt-Pd-Co/GC thu được cho thấy, sau 50 vòng phân cực thì các đường cong gần như không thay đổi so với những vòng phân cực đầu (hình 7).

4. Kết luận

Bằng phương pháp kết tủa điện hóa đã chế tạo được vật liệu Co/GC và tổ hợp Co-Pt/GC, Co-Pd-Pt/GC có hoạt tính xúc tác cho quá trình oxy hóa điện hóa glycerol trong môi trường kiềm. So sánh kết quả thu được cho thấy hoạt tính xúc tác và độ bền chịu ngộ độc của vật liệu được sắp xếp theo chiều tăng dần Co/GC < Co-Pt/GC < Co-Pd-Pt/GC.

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được hỗ trợ kinh phí nghiên cứu từ đề tài nghiên cứu khoa học cấp Trường của Đại học Quy Nhơn, mã số T2017.509.12.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Thúc, Nguyễn Xuân Hoàn, Nguyễn Sáu Quyền, Huỳnh Thị Lan Phương, Nguyễn Thị Cẩm Hà, *Nghiên cứu chế tạo và đặc trưng tính chất của xúc tác điện hóa có chứa paladi cho quá trình oxy hóa glycerol trong môi trường kiềm*, Tạp chí Hóa học, T.53 (4E1), 92-97, (2015).
2. Huynh Thi Lan Phuong, Bui Dinh Anh, Nguyen Van Thuc, Nguyen Xuan Hoan, Nguyen Thi Cam Ha, *Study on electro-oxidation of glycerol in alkaline medium using trimetallic Pt-Pd-Ni composite electrodeprepared on glassy carbon*, Vietnam journal of Science and Technology 55(5B), p. 126-131, (2017).

3. M. L. Chelaghmia, M. Nacef, A. M. Affoune, *Ethanol electrooxidation on activated graphite supported platinum-nickel in alkaline medium*, Appl Electrochem 42, p. 819-826, (2012).
4. K. Suresh Kumar, Prathap Haridoss, S. K. Seshadri, *Synthesis and characterization of electrodeposited Ni-Pd alloy electrodes for methanol oxidation*, Surface and Coatings Technology 202(9), p. 1764-1770, (2008).
5. A. Nirmala Grace, K. Pandian, *Pt, Pt-Pd and Pt-Pd/Ru nanoparticles entrapped polyaniline electrodes - A potent electrocatalyst towards the oxidation of glycerol*, Electrochemistry Communications 8(8), p. 1340-1348, (2006).
6. Tatyana V. Reshetenko, Keith Bethune, Miguel A. Rubio, Richard Rocheleau, *Study of low concentration CO poisoning of Pt anode in a proton exchange membrane fuel cell using spatial electrochemical impedance spectroscopy*, Journal of Power Sources 269, p. 344-362, (2014).
7. Mário Simões, Stève Baranton, Christophe Coutanceau, *Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration*, Applied Catalysis B: Environmental 93(3-4), p. 354-362, (2010).
8. Adonisi Thobeka, *Electrochemical characterization of platinum based catalysts for fuel cell applications*, Magister Scientiae, Department of Chemistry, University of the Western Cape, (2012).
9. Li F., Guo Y., Yan J., Wang W., Gao J., *Excellent electrocatalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide nanosheets prepared by a direct redox reaction between Na_2PtCl_4 and graphene oxide*, Carbon, 67, p. 617-626, (2013).