

Atf İçin: Urhan BK, 2021. Co₃O₄/Ni Köpük Nanokompozitlerinin Doğrudan Metanol Yakıt Hücresinde Elektrot Malzemesi Olarak Kullanımı. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(2): 1354-1361.

To Cite: Urhan BK, 2021. Use of Co₃O₄/Ni Foam Nanocomposites as Electrode Material in Direct Methanol Fuel Cell. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(2): 1354-1361.

Co₃O₄/Ni Köpük Nanokompozitlerinin Doğrudan Metanol Yakıt Hücresinde Elektrot Malzemesi Olarak Kullanımı

Bingül KURT URHAN^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada, nikel köpük üzerindeki Co₃O₄ nano-iğne dizileri (Co₃O₄/Ni köpük), basit tek-kap hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve ardından tek aşamalı ısı işlem uygulanmıştır. Co₃O₄/Ni köpük nanokompozitlerinin yapısal ve morfolojik analizleri; X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) ve alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile karakterize edilmiştir. Alkali çözeltide Co₃O₄/Ni köpük üzerinde metanolün elektrokimyasal oksidasyonu, dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) teknikleri ile incelenmiştir. Düşük başlangıç potansiyeli (270 mV), yüksek akım yoğunluğu (67 mA cm⁻²) ve uzun elektro-oksidasyon kararlılığı (%86) ile Co₃O₄/Ni köpük mükemmel elektrokatalitik performans göstermiştir. Böylece, sentezlenen nanokompozitin doğrudan metanol yakıt hücreleri için yüksek performanslı platinsiz elektrokatalizörlere mükemmel bir aday olabileceği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Co₃O₄, hidrotermal sentez, metanol elektro-oksidasyonu

Use of Co₃O₄/Ni Foam Nanocomposites as Electrode Material in Direct Methanol Fuel Cell

ABSTRACT: In this work, Co₃O₄ nanoneedle arrays on nickel foam (Co₃O₄/Ni foam) were directly synthesized by facile one step thermal treatment. The structural and morphological analysis of Co₃O₄/Ni foam nanocomposites were characterized by X-ray diffraction spectroscopy (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The electrochemical oxidation of methanol on Co₃O₄/Ni foam in alkaline solution was investigated by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) techniques. The Co₃O₄/Ni foam showed excellent electrocatalytic performance with low onset potential (270 mV), high current density (67 mA cm⁻²) and long electro-oxidation stability (86%). Thus, it has been determined that the synthesized nanocomposite can be an excellent candidate for high performance platinum-free electrocatalysts directly for methanol fuel cells.

Keywords: Co₃O₄, hydrothermal synthesis, methanol electro-oxidation

¹ Bingül KURT URHAN ([Orcid ID: 0000-0002-8742-6789](https://orcid.org/0000-0002-8742-6789)), Atatürk Üniversitesi, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı, Nanomalzeme Bölümü, Erzurum, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Bingül KURT URHAN, e-mail: bingulkurt@gmail.com

GİRİŞ

Enerji talebinin ve çevre kirliliğinin hızla artmasıyla birlikte, temiz, sürdürülebilir ve istikrarlı enerji dönüşümü ve depolama yaklaşımları geliştirmek kaçınılmaz bir zorunluluk haline gelmiştir (Dincer, 2000). Bu yaklaşımlar arasında doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYH'ler) yüksek enerji dönüşüm verimliliği, kullanım kolaylığı, taşınabilir elektronik cihazlar ve elektrikli araçlar için düşük kirlenici emisyonları nedeniyle son yıllarda giderek daha önemli bir rol oynamaktadır (Kamarudin et al., 2009). DMYH'lerin performansını artırmanın etkili bir yolu, yüksek aktivite ve stabiliteye sahip elektrokatalizörler geliştirmektir (Gong et al., 2018). Platin (Pt), paladyum (Pd), rutenyum (Ru) gibi asal metaller ve bazı alaşımlar metanol oksidasyonu için oldukça güçlü elektrokatalizörlerdir (Hoseini et al., 2018; Waszczuk et al., 2001). Ancak, asal metallerin yüksek maliyeti DMYH'lerin ticarileştirilmesini engellemekle birlikte endüstriyel uygulamayı büyük ölçüde sınırlamaktadır (Ramli and Kamarudin, 2018).

Son zamanlarda nano-yapılı geçiş metal oksitler (M_xO_y , $M=Fe, Co, Ni, Mn, vb.$), çoklu oksidasyon durumları ve yüksek stabiliteyi nedeniyle DMYH'lerde kullanılan asal metallere alternatif katalizörler olarak gösterilmektedir (Yuda et al., 2020; Qiao and Li, 2011). Bunlar arasında spinel kobalt oksit (Co_3O_4); zengin redoks kimyası, nispeten düşük maliyeti, alkali çözeltide yüksek stabilite ve yüksek elektrokimyasal aktivite nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Hong et al., 2015). Spinel Co_3O_4 , farklı koordinasyon yapısına sahip tetrahedral bölgede Co^{2+} ve oktahedral bölgede Co^{3+} iyonu olmak üzere iki tür kobalt iyonundan oluşmaktadır (Palmas et al., 2007). Dolayısıyla Co_3O_4 ; oksijen gazı oluşumu (Li et al., 2018), etanol oksidasyonu (Hassen et al., 2016), üre oksidasyonu (Du et al., 2019) ve metanol oksidasyonu (Lv et al., 2014) gibi küçük moleküllerin elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonlarında kapsamlı bir şekilde çalışılmaktadır.

Hazırlama yöntemi, oksidin fizikokimyasal ve elektrokatalitik özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Literatürde farklı yapısal ve morfolojik özelliklere sahip Co_3O_4 elde etmek için çöktürme tekniği (Uddin and Baig, 2019), termal ayrışma (Salavati-Niasari et al., 2009), püskürtme yöntemi (Shinde et al., 2006), sol-jel (Vennela et al., 2019) ve hidrotermal sentez (Jin et al., 2014) gibi çeşitli yöntemler mevcuttur. Bunlar arasında hidrotermal sentez, spinel Co_3O_4 ve Co_3O_4 -tabanlı nanomalzemelerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılan, verimli ve doğrudan bir sentez yöntemidir (Rajeshkhanna et al., 2017; Zhang et al., 2018; Yuan et al., 2019). Genel olarak, elektrokimyasal uygulamalar için geliştirilen elektrot malzemelerinin temel özellikleri arasında; yüksek yüzey alanı, uygun gözeneklilik, küçük parçacık boyutu ve uygun morfoloji bulunur. Ayrıca, bu temel özelliklere sahip elektrot malzemeleri, doğrudan iletken altlık üzerinde büyütülürse, elektronların yanı sıra iyonlar/moleküller için kısa taşıma yolları sunar. Dahası, Co_3O_4 iletken altlıkların yüzeyine homojen olarak dağıldığında, hazırlanan materyallerin iletkenliği iyileştirilebilir.

Burada, iletken ajan ve bağlayıcı içermeyen Co_3O_4 nano-İğneler doğrudan Ni köpük üzerinde basit bir hidrotermal sentez ile büyütülmüştür. Anot materyali olarak hazırlanan nanokompozitin alkali ortamda metanol elektro-oksidasyonu için elektrokatalizör özellikleri incelenmiştir. Yapılan elektrokimyasal çalışmalar sonucunda Co_3O_4 /Ni köpük elektrodun yüksek elektrokatalitik aktivite ve kararlılık gösterdiği tespit edilmiştir.

MATERYAL VE METOT

Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan bütün kimyasallar, herhangi bir saflaştırma yapılmadan, satın alındığı gibi kullanılmıştır. Kobalt nitrat heksahidrat ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), amonyum florür (NH_4F), üre ($CO(NH_2)_2$), potasyum hidroksit (KOH) ve metanol (CH_3OH) Sigma-Aldrich (ABD menşei) firmasından satın alınmıştır. Deneylerde Milli-Q ultra-saf su (iletkenlik: $5.5 \mu Sm^{-1}$) kullanılmıştır.

Ayrıca, 1 cm x 1 cm boyutunda kesilen Ni köpük elektrotlar yüzeylerinde yer alan oksit tabakasının kaldırılması amacıyla sırasıyla 15 dk aseton, 15 dk 3 M hidroklorik asit (HCl), 15 dk ultra saf su ve 15 dk etanol olmak üzere ultrasonik banyo edilmiş ve sonrasında 80 °C’de kurutulmuştur.

Co₃O₄/Ni Köpük Elektrotların Sentezlenmesi

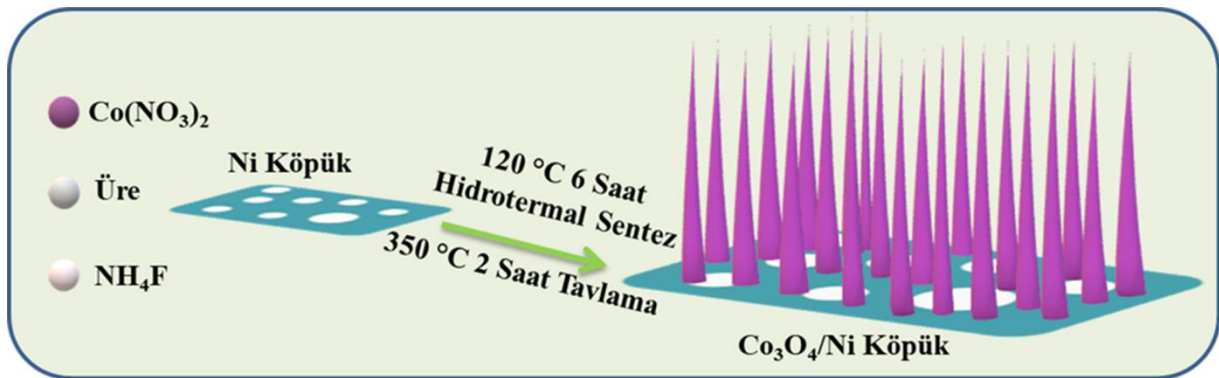
Tipik prosedürde, 1 mmol Co(NO₃)₂.6H₂O, 2 mmol NH₄F ve 2 mmol üre pembe bir karışım oluşturmak üzere 50 ml ultra-saf su ile karıştırılmıştır. Çözelti manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırıldıktan sonra içerisine temizlenmiş Ni köpük eklenerek 100 ml teflon astarlı paslanmaz çelik bir otoklava aktarılmış ve 120 °C’ye ayarlanmış etüvde 6 saat süreyle tutulmuştur. İşlem sonunda otoklav oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra öncü, ultra-saf su ve etanol ile birkaç kez yıkanıp, ardından 60 °C’de kurutulmuştur. Sonuç ürün olan Co₃O₄/Ni köpük elde etmek için numuneler atmosferik ortamda 350 °C’de 2 saat boyunca tavlama işlemi.

Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümler, standart üç-elektrot hücreye bağlı BAS-100B/W model/marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ni köpük, Pt tel ve Ag/AgCl (3 M KCl) sırasıyla çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrot olarak kullanılmıştır. Metanol oksidasyon reaksiyonu (MOR) için N₂ gazı ile doyurulmuş KOH (1 M) ve CH₃OH (0.5 M) çözeltisi içerisinde 0 ile 700 mV voltaj penceresinde alınan dönüşümlü voltamogramlar kullanılmıştır. Uzun vadeli döngüsel kararlılık, 50 mVs⁻¹ tarama hızında 500 döngü için analiz edilmiştir. Buna ek olarak, kronoamperometri testi ardışık 2500 s için 600 mV’luk potansiyel altında gerçekleştirilmiştir. Yapısal ve morfolojik karakterizasyonlar için Cu-Kα kaynaklı (λ=1.5405 Å) Rigaku-2200 D/Max marka X-ışınları cihazı, ZEISS Gemini Sigma 300 marka FESEM cihazı ve EDS ekipmanı kullanılmıştır.

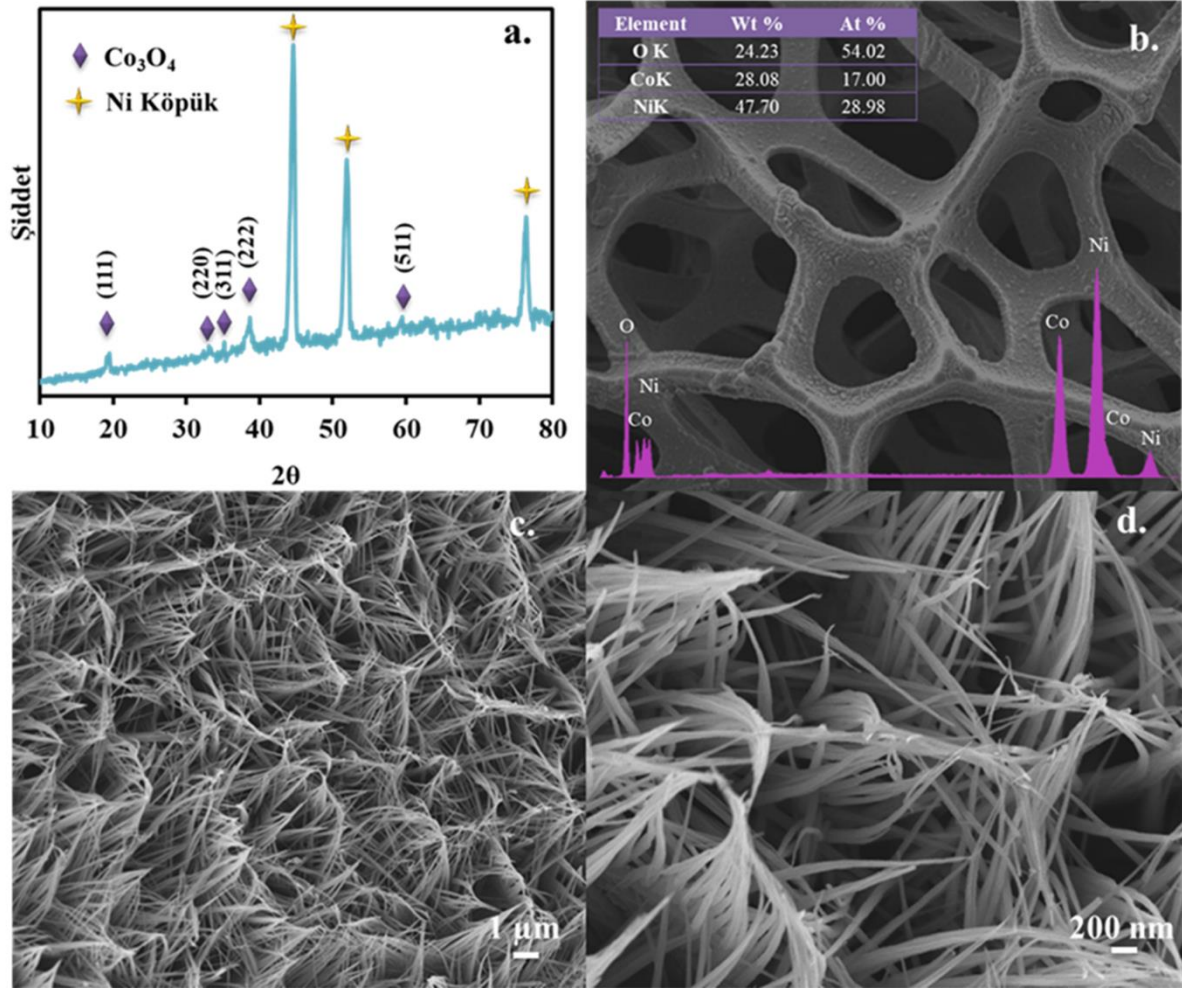
BULGULAR VE TARTIŞMA

Co₃O₄/Ni köpük elektrodun hazırlanma prosedürü Şekil 1’de temsili olarak gösterilmiştir. Nano-iğne spinel Co₃O₄ malzemesi, basit hidrotermal yöntem ile doğrudan Ni köpük üzerinde büyütülmüş ve sonrasında tavlama işlemi yapılmıştır.



Şekil 1. Ni köpük elektrot üzerinde Co₃O₄ sentezinin şematik gösterimi

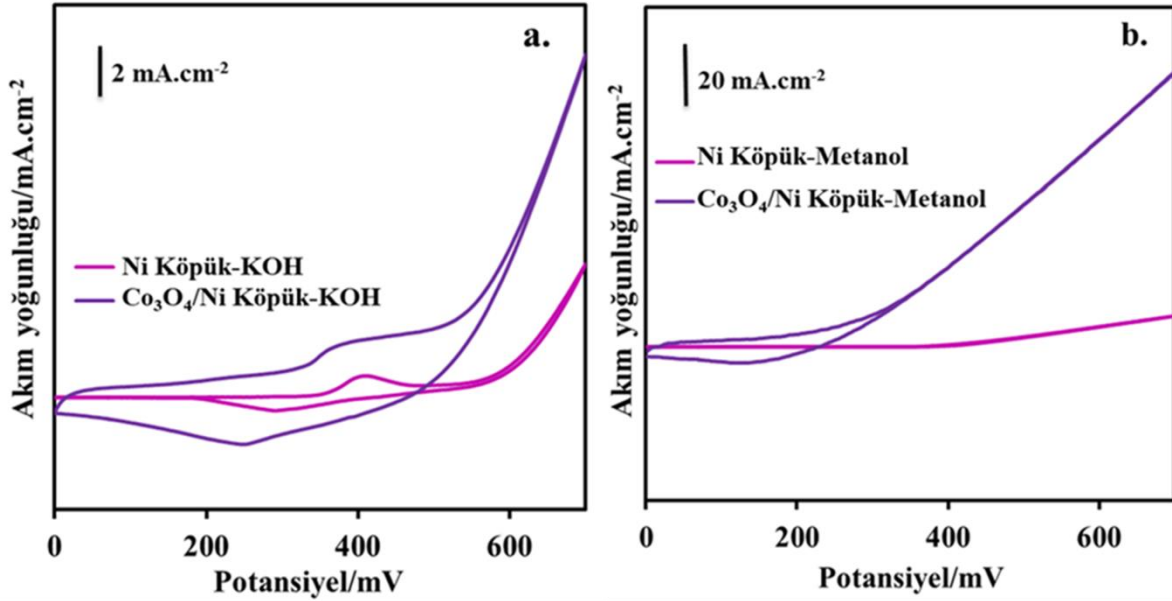
Elde edilen Co₃O₄/Ni köpük elektrodun yapısal karakterizasyonu için XRD spektrumu alınmış ve kaydedilen spektrum Şekil 2.a’da verilmiştir. XRD spektrumu incelendiğinde Co₃O₄/Ni köpük yapılarına ait 19.0°, 31.3°, 36.8°, 38.5° ve 59.4° kırınım açılarında sırasıyla (111), (220), (311), (222), ve (511) düzlemlerine ait piklerin oluştuğu gözlemlenmiştir (JCPDS kartı No. 42-1467) (Kurnaz Yetim, 2021). Buna ek olarak, XRD spektrumunda altlık olarak kullanılan Ni köpük elektrodan kaynaklanan 44.4°, 51.8° ve 76.3° kırınım pikleri de mevcuttur (JCPDS kartı No. 88-0773) (Kurt Urhan ve Demir, 2019).



Şekil 2. a) Co₃O₄/Ni köpük elektroduna ait XRD spektrumu, b-d) FESEM görüntüleri (iç grafik: EDS spektrumu)

Co₃O₄/Ni köpük yapılarına ait yüzey morfolojileri FESEM cihazı ile incelenmiştir (Şekil 2.b-d). Elde edilen FESEM görüntülerinde, Ni köpük elektrot üzerinde birbirleriyle iç içe geçmiş, düzenli ve homojen bir şekilde Co₃O₄ iğne benzeri nanotellerin büyüdüğü görülmektedir. İğne şekilli nanoteller kimyasal olarak daha aktif olduğundan indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarında daha yüksek performans sağlamaktadır. Ayrıca, elementel bileşimin belirlenmesi amacıyla kompozit malzemenin EDS spektrumu alınmış (Şekil 2.b iç grafik) ve kompozit malzemede yaklaşık %17 oranında Co, ve %54 oranında O bulunduğu tespit edilmiştir. EDS analizi sayesinde elementel boyutta saf kompozit yapısının sentezlendiği desteklenmiştir.

Hazırlanan Co₃O₄/Ni köpük elektrodun metanol oksidasyonundaki katalitik etkisi CV tekniği kullanılarak incelenmiştir. İlk olarak Şekil 3'te 1 M KOH çözeltisi içerisinde Ni köpük ve Co₃O₄/Ni köpük elektrotların dönüşümlü voltamogramları karşılaştırılmıştır. Şekil 3.a'da görüldüğü gibi, 1 M KOH ortamında her iki elektrot için, 0 ile 700 mV arasındaki potansiyel aralığında, hem anodik hem de katodik tarama yönünde bir çift redoks piki gözlenmiştir. Ni alkali ortama daldırıldığında kendiliğinden çözünmesini takiben Ni(OH)₂ filminin oluştuğu bilinmektedir (Liu et al., 2009). Dolayısıyla Ni köpük elektrota ait oksidasyon ve indirgenme pikleri, elektrokimyasal olarak aktif Ni(OH)₂/NiOOH fazlarının oluşmasıyla ilişkilendirilebilir. Benzer şekilde Co₃O₄/Ni köpük elektrot için redoks pikleri Co²⁺/Co³⁺ fazlarına karşılık gelmektedir. Çözelti içerisine 0.5 M metanol eklendiğinde metanolün elektro-oksidasyonu anodik akımdaki keskin bir artışla net bir şekilde gözlenmiştir (Şekil 3.b).



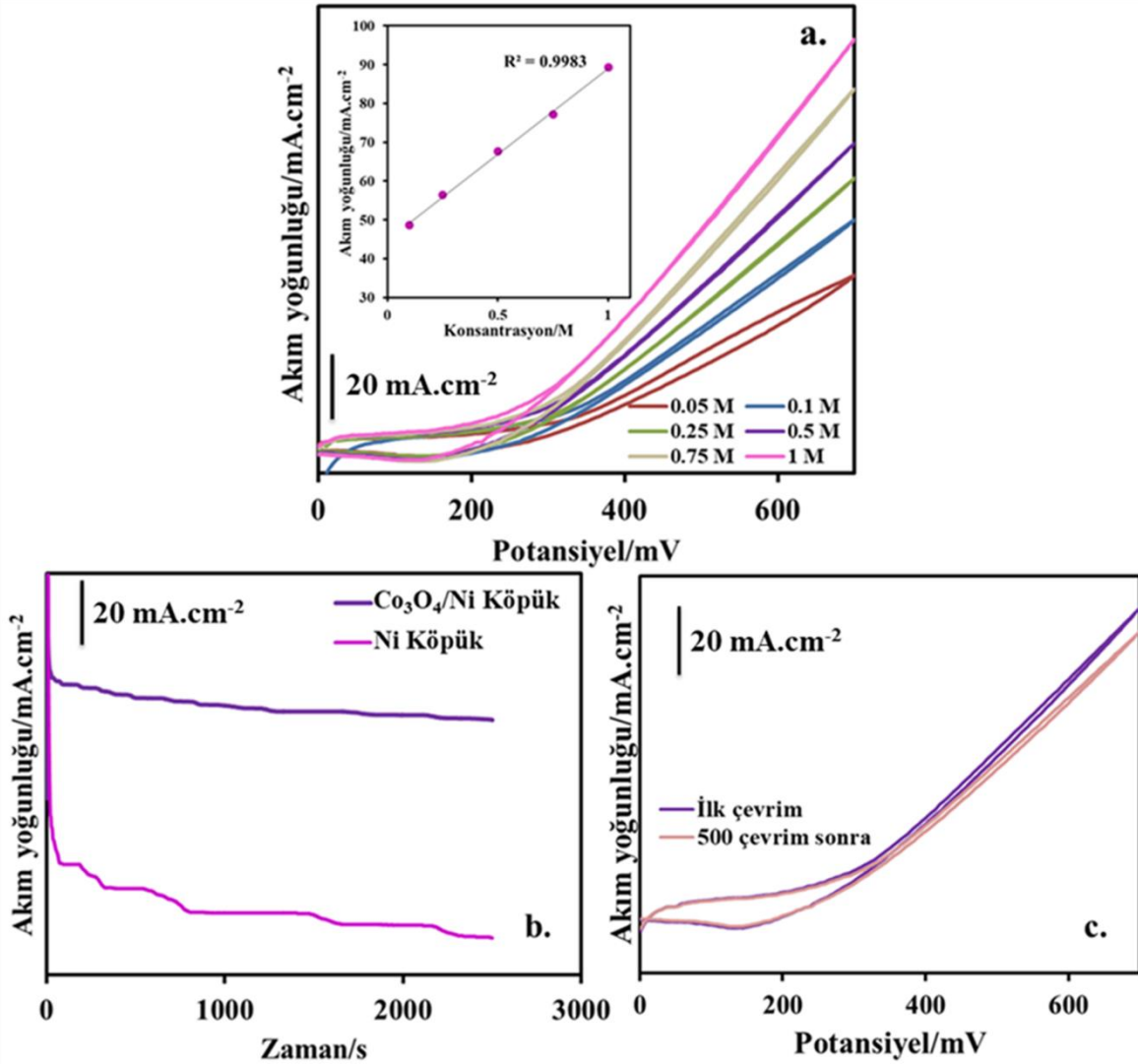
Şekil 3. Ni köpük ve Co₃O₄/Ni köpük elektrotlara ait a) 1 M KOH ve b) 1 M KOH + 0.5 M metanol içeren çözeltilerde alınan dönüşümlü voltamogramlar. Tarama hızı: 10 mVs⁻¹

Co₃O₄/Ni köpük elektrodu üzerindeki metanol oksidasyon mekanizması basitçe aşağıdaki gibidir (Rajeshkhanna et al., 2017);



CV'den elde edilen başlangıç potansiyeli ve anodik akım yoğunluğu metanol oksidasyonunu değerlendirmek için önemli iki parametredir. Akım yoğunluğu, katalizörün metanol oksidasyonuna yönelik elektrokimyasal aktivitesini sergiler. Daha fazla spesifik yüzey alanı ve daha fazla aktif sahaya sahip katalizörler daha yüksek akım yoğunluğu gösterir. Başlangıç potansiyeli ise, katalizör yüzeyindeki metanol oksidasyon kinetiği ile ilgilidir. Daha düşük başlangıç potansiyeli, reaksiyon kinetiğinin daha hızlı olduğunu belirtir (Kamyabi et al., 2019). Şekil 3.b'de görüldüğü gibi, Co₃O₄/Ni köpük elektrot için metanol oksidasyonunun başlama potansiyeli yaklaşık 270 mV olup, modifiye edilmemiş elektrotta yaklaşık 140 mV daha pozitifdir. Bu durum metanol oksidasyonunun Co₃O₄/Ni köpük elektrotta daha az enerji ile gerçekleştiğini ifade etmektedir. Ayrıca, Co₃O₄ modifiye edilmesiyle, 600 mV'da elde edilen akım yoğunluğunda yaklaşık 10 katlık bir artış sağlanmıştır. Bu durum, Co₃O₄'in yüksek elektronik iletkenliği ve çoklu bir değerlik oksit olması nedeniyle metanol oksidasyonu için daha fazla aktif sahaya sahip olmasıyla ilişkilendirilebilir. Ayrıca herhangi bir bağlayıcı kullanmadan direkt altlık üzerinde film büyütüldüğü için metanol oksidasyonu tüm elektrot yüzeyinde gerçekleşir, böylece elektroaktif türlerin kullanımını en üst düzeye çıkarmaktadır. Bu bağlamda, düşük başlangıç potansiyeli ve yüksek akım yoğunluğuna sahip Co₃O₄/Ni köpük elektrodun metanol yakıt hücreleri için umut verici bir elektrokatalizör olduğu söylenebilir.

Metanol yakıt hücrelerinde düşük metanol konsantrasyonları için yüksek akım değeri elde edebilmek oldukça önemlidir. Bu amaçla metanol konsantrasyonuna karşı kaydedilen pik akım yoğunluğundaki değişim Şekil 4.a'da verilmiştir. Artan metanol konsantrasyonuna bağlı olarak pik akımlarında doğrusal bir artış gözlenmiştir.



Şekil 4. a) Co₃O₄/Ni köpük elektrot için farklı metanol konsantrasyonlarında alınan CV'ler (iç grafik; metanol konsantrasyonu-pik akım yoğunluğu grafiği) b) 1 M KOH + 0.5 M metanol çözeltisi içinde 2500 s için elde edilen kronoamperomogramlar c) 1 M KOH + 0.5 M metanol çözeltisi içinde 50 mVs⁻¹ tarama hızında alınan 500 döngü için Co₃O₄/Ni köpük elektrodunun CV eğrileri

Co₃O₄ ile modifiye edilmiş Ni köpük elektrodunun metanol oksidasyon reaksiyonuna karşı elektrokatalitik stabilitesi, 1 M KOH + 0.5 M metanol elektrolitinde ardışık 2500 s için 600 mV'da kronoamperometri tekniği ile test edilmiştir. Şekil 4.b' de görüldüğü gibi, metanol oksidasyon işlemi sırasında Co₃O₄/Ni köpük elektrodunda birkaç saniyelik hızlı bir polarizasyon akımı düşüşü tespit edilmiştir. Akımdaki bu düşüş ara türlerin elektrot yüzeyinde birikerek zehirlenmeye yol açmasına bağlanabilir. Bununla birlikte, test süresinin sonuna kadar akım yoğunluğu neredeyse korunmuş ve metanol oksidasyonu için % 86'lık bir verim elde edilmiştir. Ek olarak, modifiye edilmemiş Ni köpük elektrodun benzer kronoamperometri testi gerçekleştirildikten sonra % 63'lük verime sahip olduğu belirlenmiştir. Dahası, Co₃O₄/Ni köpük elektrodun akım yoğunluğu boş Ni köpük elektrodan daha fazladır, bu da modifiye edilmiş elektrodun yüksek elektro-katalitik metanol oksidasyon aktivitesi sergilediğini gösterir. Elde edilen bu sonuçlar, CV sonuçlarıyla iyi bir uyum içindedir. Hazırlanan elektrodun uzun vadeli stabilitesi ayrıca CV tekniği kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.c, 50 mVs⁻¹ tarama hızında alınan 500 döngüden sonra mevcut akım yoğunluğunun % 90 oranında korunduğunu göstermektedir. Performanstaki düşüş, reaksiyon sırasında metanol miktarının azalmasına ve elektrot yüzeyinde bir miktar yan ürün oluşumuna bağlanabilir.

SONUÇ

Özetle, Co₃O₄ ile modifiye edilmiş Ni köpük hidrotermal sentez yoluyla başarılı bir şekilde sentezlenmiş, kompozit malzemenin yapısal ve morfolojik özellikleri farklı teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen Co₃O₄/Ni köpük elektrot metanolün elektro-oksidasyon reaksiyonunda kullanılmış ve modifiye edilmemiş Ni köpük elektrot ile karşılaştırıldığında başlangıç potansiyeli ve pik akım yoğunluğu olarak daha üstün elektrokatalitik etki sergilemiştir. Ayrıca, Co₃O₄/Ni köpük elektrot 600 mV'da 67 mA cm⁻² akım yoğunluğuna sahip olup, 500 döngüden sonra akım yoğunluğunu % 90 oranında korumaktadır. Bu üstün katalitik performans, Co₃O₄/Ni köpük elektrodun yüzeyini homojen bir şekilde kaplayan iğne benzeri nanotellerin çok sayıda elektroaktif alan sunarak metanolün elektro-oksidasyon performansını iyileştirmesine atfedilebilir. Elde edilen yüksek elektrokatalitik aktivite ve uzun vadeli stabilite, Co₃O₄/Ni köpük elektrodun yüksek performanslı DMFC'ler için umut verici bir alternatif katalizör olduğunu açıkça göstermektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılmasında laboratuvar alt yapısının kullanılmasına izin veren Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığı'na ve sentezlenen elektrotların karakterizasyonlarının gerçekleştirildiği Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Araştırma Merkezi'ne (DAYTAM) teşekkür ederim.

Çıkar Çatışması

Makalenin tek yazarlı olması nedeniyle yazarlar arasında çıkar çatışması söz konusu değildir.

Yazar Katkısı

Makale tek yazar tarafından üretilmiştir. Tek yazarın katkı oranı %100'dür.

KAYNAKLAR

- Dincer I, 2000. Renewable energy and sustainable development: A crucial review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4: 157-175.
- Du X, Huang C, Zhang X., 2019. Co₃O₄ arrays with tailored morphology as robust water oxidation and urea splitting catalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 809: 151821.
- Gong L, Yang Z, Li K, Xing W, Liu C, Ge J, 2018. Recent development of methanol electrooxidation catalysts for direct methanol fuel cell. *Journal of Energy Chemistry*, 27: 1618-1628.
- Hassen D, El-Safty SA, Tsuchiya K, Chatterjee A, Elmarakbi A, Shenashen MA, Sakai M, 2016. Longitudinal Hierarchy Co₃O₄ Mesocrystals with High-dense Exposure Facets and Anisotropic Interfaces for Direct-Ethanol Fuel Cells. *Scientific Reports*, 6:24330.
- Hong WT, Risch M, Stoerzinger KA, Grimaud A, Suntivich J, Shao-Horn Y, 2015. Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis. *Energy and Environmental Science*, 8: 1404-1427.
- Hoseini SJ, Bahrami M, Samadi Fard Z, Fatemeh Hashemi Fard S, Roushani, M, Agahi BH, Sarmoor SS, 2018. Designing of some platinum or palladium-based nanoalloys as effective electrocatalysts for methanol oxidation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43: 15095-15111.
- Jin L, Li X, Ming H, Wang H, Jia Z, Fu Y, Zheng J, 2014. Hydrothermal synthesis of Co₃O₄ with different morphologies towards efficient Li-ion storage. *RSC Advances*, 4: 6083-6089.
- Kamarudin SK, Achmad F, Daud WRW, 2009. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 6902-6916.
- Kamyabi M, Martínez-Hincapié R, Feliu J, Herrero E, 2019. Effects of the Interfacial Structure on the Methanol Oxidation on Platinum Single Crystal Electrodes. *Surfaces*, 2(1): 177-192.
- Li Y, Li FM, Meng XY, Li, SN, Zeng JH, Chen Y, 2018. Ultrathin Co₃O₄ Nanomeshes for the Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catalysis*, 8(3): 1913-1920.

- Liu Y, Teng H, Hou H, You T, 2009. Nonenzymatic glucose sensor based on renewable electrospun Ni nanoparticle-loaded carbon nanofiber paste electrode. *Biosens. Bioelectron.*, 24:3329-3334.
- Lv CQ, Liu C, Wang GC, 2014. A DFT study of methanol oxidation on Co₃O₄. *Catalysis Communications*, 45:83-90.
- Palmas S, Ferrara F, Vacca A, Mascia M, Polcaro AM, 2007. Behavior of cobalt oxide electrodes during oxidative processes in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 53: 400-426.
- Qiao Y, Li, CM, 2011. Nanostructured catalysts in fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21: 4027-4036.
- Rajeshkhanna G, Umeshbabu E, Ranga Rao G, 2017. Charge storage, electrocatalytic and sensing activities of nest-like nanostructured Co₃O₄. *Journal of Colloid and Interface Science*, 487:20-30.
- Ramli ZAC, Kamarudin SK, 2018. Platinum-Based Catalysts on Various Carbon Supports and Conducting Polymers for Direct Methanol Fuel Cell Applications: a Review. *Nanoscale Research Letters*, 13: 410.
- Salavati-Niasari M, Mir N, Davar F, 2009. Synthesis and characterization of Co₃O₄ nanorods by thermal decomposition of cobalt oxalate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70: 847-852.
- Shinde VR, Mahadik SB, Gujar TP, Lokhande CD, 2006. Supercapacitive cobalt oxide (Co₃O₄) thin films by spray pyrolysis. *Applied Surface Science*, 252: 7487-7492.
- Uddin MK, Baig U, 2019. Synthesis of Co₃O₄ nanoparticles and their performance towards methyl orange dye removal: Characterisation, adsorption and response surface methodology. *Journal of Cleaner Production*, 211: 1141-1153.
- Urhan BK, Demir Ü, 2019. Electrochemical fabrication of Ni or Ni(OH)₂@Ni nanoparticle-decorated reduced graphene oxide for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 302: 109-118.
- Vennela AB, Mangalaraj D, Muthukumarasamy N, Agilan S, Hemalatha KV, 2019. Structural and optical properties of Co₃O₄ nanoparticles prepared by sol-gel technique for photocatalytic application. *International Journal of Electrochemical Science*, 14: 3535 – 3552.
- Waszczuk P, Kim HS, Tong YY, Wieckowski A, Solla-Gullón J, Montiel V, Aldaz A, 2001. Methanol electrooxidation on platinum/ruthenium nanoparticle catalysts. *Journal of Catalysis*, Volume 203, 1-6.
- Yetim NK, 2021. Hydrothermal synthesis of Co₃O₄ with different morphology: Investigation of magnetic and electrochemical properties. *Journal of Molecular Structure*, 1226: 129414.
- Yuan Z, Zhao J, Meng F, Qin W, Chen Y, Yang M, Zhao Y, 2019. Sandwich-like composites of double-layer Co₃O₄ and reduced graphene oxide and their sensing properties to volatile organic compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 793: 24-30.
- Yuda A, Ashok A, Kumar A, 2020. A comprehensive and critical review on recent progress in anode catalyst for methanol oxidation reaction. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1802811>.
- Zhang X, Zhong H, Xu L, Wang S, Chi H, Pan Q, Zhang G, 2018. Fabrication of Co₃O₄/PEI-GO composites for gas-sensing applications at room temperature. *Materials Research Bulletin*, 102: 108-115.