УДК 544.653.2;621.352.6;541.128/.128.5

# ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ С БИНАРНЫМИ И ТРОЙНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ Ni: ВЛИЯНИЕ Fe НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2019 г. М. Х. Назал<sup>а, b</sup>, О. С. Олакунле<sup>с</sup>, А. Аль-Ахмед<sup>d</sup>, А. С. Султан<sup>а, \*</sup>, С. Ж. Зайди<sup>е</sup>

<sup>a</sup>Университет нефти и полезных ископаемых им. Короля Фахда, Центр нефтяных исследований, Дахран, 31261 Королевство Саудовской Аравии <sup>b</sup>Университет нефти и полезных ископаемых им. Короля Фахда, Центр воды и окружающей среды, Дахран, 31261 Королевство Саудовской Аравии <sup>c</sup>Университет нефти и полезных ископаемых им. Короля Фахда, Кафедра химии, Дахран, 31261 Королевство Саудовской Аравии

<sup>d</sup>Университет нефти и полезных ископаемых им. Короля Фахда, Центр преимущественных исследований в возобновляемых источниках энергии, Дахран, 31261 Королевство Саудовской Аравии <sup>e</sup>Катарский Университет, Доха, Катар

> \*e-mail: asultan@kfupm.edu.sa Поступила в редакцию 16.01.2017 г. После доработки 23.07.2017 г. Принята к публикации 05.10.2017 г.

Неплатиновые катализаторы электроокисления метанола с устойчивым действием представляют интерес. поскольку снижают стоимость топливных элементов с непосредственным окислением метанола. В настоящей работе приготовлены би- и триметаллические катализаторы на основе Ni на подложке из многостенных углеродных нанотрубок методом пропитки носителя по влагоемкости. Процесс окисления метанола в І М растворе КОН исследовали методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. В результате электрохимических исследований показано, что из всех изученных катализаторов наибольшую плотность тока (125.5 мА/см<sup>2</sup>) и устойчивый электрохимический отклик показал катализатор САТ-3; он является весьма перспективным. Полученные катализаторы охарактеризованы с целью исследования их структурных и морфологических особенностей методами автоэлектронной сканирующей микроскопии (в сочетании с рентгеноспектральным электронно-зондовым микроанализом), просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектрометрии. Полученные результаты показывают, что САТ-3 состоит из мелких равномерно распределенных частиц и является наиболее однородным. Показано, что добавка Fe к тройным катализаторам снижает содержание Cu в них и уменьшает их каталитическую активность. Все катализаторы отличаются высокой стабильностью, а САТ-3 показал самый высокий ток окисления, что можно объяснить высоким содержанием Си.

*Ключевые слова*: электрокатализатор, наночастицы, топливный элемент с непосредственным окислением метанола, циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия, электроокисление метанола **DOI:** 10.1134/S0424857019010092

#### введение

До настоящего времени Pt является лучшим катализатором для топливных элементов с непосредственным окислением метанола (работающих как в кислой, так и в щелочной среде), если рассматривать их эксплуатационные характеристики в целом. Однако необходимо принимать во внимание чрезвычайно высокую стоимость Pt и отравление Pt-катализаторов частицами CO в кислой среде. Для того, чтобы справиться с проблемой отравления, были затрачены немалые усилия; однако высокая цена Pt все еще остается главным препятствием на пути коммерциализации топливных элементов [1–5]. В качестве многообещающего подхода к решению этой проблемы, по крайней мере для щелочных топливных элементов с непосредственным окислением метанола, рассматривается замена Рt и других драгоценных металлов, лежащих в основе катализаторов, на неблагородные металлы, такие как никель (Ni) [6–10] или Ni в сочетании с другими переходными металлами – медью [11], марганцем [12] и палладием [13, 14]. В топливных элементах с непосредственным окислением метанола в кислой среде был испробован ряд катализаторов на

основе переходных металлов, но они не идут в сколько-нибуль сушественное сравнение с катализаторами на основе Pt [15]. В щелочной среде катализаторы на основе Ni вполне устойчивы, и многие исследователи сосредоточились на таких металлах как на более дешевой альтернативе благородным металлам-катализаторам реакции окисления метанола [14, 16, 17]. Активность катализаторов на основе Ni зависит от метода их изготовления, структуры, являющейся результатом этого метода, доли Ni и общего состава такого катализатора. В работе [8] исследовали электроокисление метанола в шелочной среде, используя катализатор на основе Ni. Его готовили, диспергируя Ni на графите с помощью электроосаждения из подкисленного раствора Ni<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Оказалось, что каталитическая активность C/Ni-электродов по отношению к окислению метанола зависит от количества электроосажденого Ni. Heдавно [18] был приготовлен наноструктурированный бинарный Ni/Ti-электрокатализатор хлопьевидной формы; такие катализаторы продемонстрировали более высокую активность и лучшие эксплуатационные характеристики по сравнению с чистым Ni в его поликристаллической форме. С другой стороны, рассеивание каталитически активных центров по поверхности подложки существенно влияет на эффективность катализатора [19, 20]. Сплав Ni-Pd на электроде для окисления метанола в щелочном электролите был исследован в работе [21]. Изучение структурных характеристик этого электрокатализатора показало, что катализатор из Ni-Pd-сплава полностью образовал твердый раствор. Изменение *d*-расстояния в решетке, вычисленное по рентгеновским дифрактограммам, находится в хорошем согласии с процентной долей Pd в сплаве. Эти катализаторы обладали активностью по отношению к окислению метанола в щелочной среде. Исследовались также оксиды типа перовскитов, как катализаторы окисления метанола и этиленгликоля для щелочных топливных элементов. В работе [17] гидроксид никеля(II) наносили на стеклоуглерод и обнаружили, что на таком электроде идет эффективное окисление метанола в щелочной среде. Опять-таки, для щелочных топливных элементов готовили тройные оксиды типа перовскита с молекулярной формулой  $La_{2-x}Sr_xNiO_4$  ( $0 \le x \le 1$ ) по модифицированной методике "золь-гель" с лимонной кислотой. В ходе реакции электроокисления не наблюдалось отравления таких катализаторов [22]. В работе [11] Ni и сплав Ni–Cu осаждали на стеклоуглеродный электрод в гальваностатическом режиме. Электрод, модифицированный сплавом Ni-Cu, демонстрировал более высокую плотность тока, чем электрод из чистого Ni. Во время эксперимента (регистрация циклических вольтамперограмм (ЦВА-кривых)) на поверхности электрода образовывался оксид никеля; добавка же меди существенно уменьшала образование NiOOH, обычно снижавшего эффективность.

В настоящей работе приготовлены катализаторы реакции окисления метанола на основе сплавов Ni-Cu и Ni-Cu-Fe на подложке из многостенных углеродных нанотрубок; их электрокаталитическое действие и долговременная стабильность в щелочном электролите были исследованы методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и хроноамперометрии. Морфологию и структуру поверхности приготовленных катализаторов характеризовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), автоэлектронной просвечивающей микроскопии (FE-TEM). рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ХРЅ). Проанализировано влияние внедрения железа на эффективность этих катализаторов.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

# Материалы

Гидроксид калия, азотная кислота (69 мас. %), гексагидрат нитрата никеля, гидрат ацетата меди, гексагидрат хлорида железа(III) и абсолютный этанол (все квалификации "ч. д. а.") были приобретены у компании Merck (Германия). 5%-ный раствор Нафиона был приобретен у компании Sigma (США). Многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT) получены от Cheap Tube (США). Во всех экспериментах использовалась вода Milli-Q (18.2 МОм см). Функционализацию MWCNT карбоновыми кислотами проводили путем кипячения с обратным холодильником в азотной и серной кислотах с использованием ранее описанной методики [23]. Сплавы Ni-Cu (биметаллический) и Ni-Cu-Fe (триметаллический) осаждали на функционализированные MWCNT методом пропитки носителя по влагоемкости. Полную нагрузку металлами установили на уровне 40 мас. % для всех образцов, но с разным процентным содержанием каждого из металлов (табл. 1). Эквивалентные количества гексагидрата нитрата никеля, гидрата ацетата мели и (если требовалось) гексагидрата хлорида железа(III) растворяли в требуемом объеме воды Millipore, в этот раствор добавляли MWCNT при воздействии ультразвука; смесь выдерживали в ультразвуковом поле (прибор 3510 BRANSON) при комнатной температуре в течение 2 ч. Полученную в результате смесь растирали в мелкий порошок и переносили в трубчатую печь (STF 15/450 CARBOLITE). Печь нагревали до 750°С в токе H<sub>2</sub>/Ar (10/90) при расходе 100 мл/мин и выдерживали при этой температуре в течение 4 ч. после чего печь охлаждали до комнатной температуры, поддерживая ту же атмосферу. Затем измеряли характеристики катализаторов и использовали их в реакции окисления метанола.

#### Измерение электрохимических характеристик

Гомогенные каталитические печатные краски готовили, помещая 5 мг тонкого порошка электрокатализаторов в 1 мл раствора, содержащего 80 мкл 5 мас. %-ного раствора Нафиона и 920 мкл этанола, под действием ультразвука. 20 мкл каталитической краски капали на поверхность стеклоуглеродного электрода, предварительно очищенную в разбавленной серной кислоте, а затем отполированную на ткани, смоченной суспензией оксида алюминия (зерно 5 мкм), промытую деионизованной водой, по крайней мере трижды, и высушенную на воздухе. Такие электроды затем использовали в электрохимических испытаниях в метанольных растворах, предварительно очищенных от воздуха пробулькиванием газообразного азота. ЦВА-кривые (скорость развертки потенциала 50 мВ/с) и хроноамперограммы получали в стандартной трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата Bio-logic SAS VMP3. Стеклоуглеродный электрод (диаметр 3 мм, плошаль геометрической поверхности 0.071 см<sup>2</sup>) BASi. покрытый катализатором, использовался в качестве рабочего электрода. Электродом сравнения служил Ag/AgCl-электрод (BASi), а вспомогательным электродом — Pt-фольга. Плотность тока ЦВА-кривых и хроноамперограмм (отнесенная к единице поверхности) обозначается как J.

## Измерение физических характеристик

Морфологию поверхности приготовленных катализаторов Ni-Cu и Ni-Cu-Fe исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (прибор TESCAN VELA3 GMU FIB-SEM в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, детектор Oxford, модель X-Max, для оценки объемного состава катализаторов. Средний размер частиц сплавов металлов на поверхности MWCNT измеряли, пользуясь автоэмиссионным электронным микроскопом JEM-2100F Field (FE-TEM). Рентгенодифракционный анализ проводили на приборе Rigaku Mini Flex II Desktop с Cu $K_{\alpha}$ -излучением в интервале 2 $\theta$ 10°-100°. Состояние окисления переходных металлов определяли с помощью фотоэлектронного спектрометра 250Xi (XPS).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Электрокаталитическая активность

Электрокаталитическую активность приготовленных катализаторов в окислении метанола определяли с помощью метода ЦВА в области по-

Таблица 1	. Составы	металлических	электрокатализа-
торов при	общей наг	рузке металлом	40 вес. %

Обозначение катализатора	Ni, %	Cu, %	Fe, %
CAT-1	36	4	_
CAT-2	32	8	_
CAT-3	28	12	_
CAT-4	36	2	2
CAT-5	32	4	4
CAT-6	28	4	8

Таблица 2. Сводка плотностей тока и потенциалы окисления метанола на приготовленных катализаторах и (для сравнения) стеклоуглеродном электроде с чистой поверхностью

Состав	Потенциал окисления, В	Плотность тока, мА/см <sup>2</sup>		
Стеклоуглерод	1.108	8.09		
с чистой поверх-				
ностью				
CAT-1	0.721	79.38		
CAT-2	0.729	84.87		
CAT-3	0.655	125.50		
CAT-4	0.812	84.49		
CAT-5	0.841	66.99		
CAT-6	0.813	80.49		

тенциалов от -1.1 до 1.4 В. На рис. 1а-1в представлены ЦВА-кривые окисления 0.5 М метанола в щелочном растворе (1.0 М КОН) на поверхности стеклоуглеродного электрода, модифицированного различными электрокатализаторами. Потенциал начала окисления метанола с этими катализаторами около 0.26 В, причем с ростом содержания Си потенциал окисления метанола сдвигается к менее положительным значениям (рис. 1а). Приготовленные в настоящей работе электрокатализаторы не дают сколько-нибудь значительного пика тока окисления при развертке потенциала в катодном направлении, что служит указанием на их стойкость против отравления СО и СО<sub>2</sub> [24]. Большое значение отношения плотности тока окисления на "прямом" ходе развертки потенциала (I<sub>f</sub>) к плотности тока окисления на обратном ходе ( $I_{\rm b}$ ) указывает на хорошую работу катализатора и его устойчивость по отношению к отравлению такими молекулами, как СО<sub>2</sub>, и на эффективное удаление этих адсорбированных молекул с его поверхности. В табл. 2 показано, что самый низкий потенциал окисления наблюдался приблизительно при +0.65 В (Ag/AgCl) на катализаторе САТ-3; на других катализаторах из биметаллических сплавов он близок к 0.72 В.



**Рис. 1.** Циклическая вольтамперограмма 5-го цикла при окислении 0.5 М метанола на стеклоуглеродном электроде, модифицированном биметаллическим сплавом на MWCNT(а), то же с триметаллическим сплавом, в 1 М растворе КОН (б) и на стеклоуглеродном электроде с чистой поверхностью в присутствии 0.5 М метанола (в) в сравнении с катализатором САТ-3 с 0.5 М метанолом и без метанола; Ag/AgCl-электрод сравнения, скорость развертки потенциала 50 мB/с.

Добавка Fe несколько повышает потенциал окисления и уменьшает плотность анодного пика тока окисления метанола. Биметаллические катализаторы показали более высокую плотность тока (J), чем триметаллические образцы. Самая высокая плотность тока ( $J = 125.5 \text{ мA/см}^2$ ) наблюдалась на катализаторе САТ-3, со слабым сдвигом потенциала окисления метанола в сторону отрицательных значений, в то время как самая низкая плотность тока ( $J = 64.31 \text{ мA/см}^2$ ) — на катализаторе САТ-5, на котором потенциал окисления выше. На катализаторе CAT-1, в котором содержание Ni выше, чем в других катализаторах, наблюдался также невысокий пик тока около +0.2 В, обязанный своим возникновением образованию гидроксида никеля (рис. 1а); на других образцах он не проявлялся [11].

Долговременная стабильность и срок службы электрокатализаторов — это важные параметры для их коммерциализации. Для того, чтобы оценить электрохимическую устойчивость этих образцов катализаторов, мы применяли метод хроноамперометрии в растворах 1.0 М КОН + 0.5 М СН<sub>3</sub>ОН при потенциале 0.7 В в течение 2 ч. Этот потенциал близок к потенциалу пика тока, наблюдаемого на ЦВА-кривых для большинства катализаторов, исследованных в настоящей работе. Как показывают результаты, представленные на рис. 2, все эти катализаторы устойчивы в течение всего периода испытаний; не наблюдается сколько-нибудь значительного ухудшения их работы, спада их каталитической активности. У всех электрокатализаторов из биметаллических сплавов наблюдался небольшой рост плотности тока после 10 мин работы, который составил 5-10% по отношению к исходному значению. Это можно объяснить активацией катализаторов, которая включает превращение Ni в Ni(OH), в щелочной среде, что в свою очередь ускоряет реакцию окисления метанола [8]. Из результатов хроноамперометрических измерений становится ясно, что во временной шкале электроокисления метанола на поверхности катализаторов – би- и триметаллических сплавов на MWCNT – не происходит об-



**Рис. 2.** Сравнение хроноамперограмм для стеклоуглеродного электрода, модифицированного Ni– Cu/MWCNT (a) и Ni–Cu–Fe/MWCNT (б), в растворе 1 М КОН + 0.5 М метанол; Ag/AgCl-электрод сравнения.

разования каких-либо промежуточных соединений и их адсорбции на катализаторе.

Все катализаторы оказались весьма устойчивы, причем катализатор САТ-3 показал максимальный ток окисления, что можно связать с наибольшим содержанием Си. Поэтому последующий анализ мы сфокусировали именно на САТ-3. Как показано на рис. 3, повторяемость цикла окисления-восстановления метанола на поверхности стеклоуглеродного электрода, модифицированного катализатором САТ-3 (70% Ni-30% Cu/MWCNT) испытывали на протяжении 200 циклов. Показано, что на первых пяти циклах ток растет вследствие активации катализатора, затем медленно снижается и стабилизируется на 10-м цикле вплоть до 200-го.

Влияние концентрации метанола на плотность тока было исследовано в интервале концентраций от 0.1 до 2.0 М. Как и ожидалось, с ростом концентрации метанола плотность тока возрастает, причем между измеряемым током и концентрацией метанола существует хорошая корреляция (рис. 4).

Далее, были исследованы причины лучших эксплуатационных качеств катализатора САТ-3 и пониженной электрокаталитической активности

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 2 2019



**Рис. 3.** 1-я, 5-я, 10-я и 200-я циклические вольтамперограммы окисления 0.5 М метанола на поверхности стеклоуглеродного электрода, модифицированого САТ-3, в 1 М растворе КОН при скорости развертки потенциала 50 мВ/с.

триметаллических сплавов. SEM-микрофотография поверхности САТ-3 представлена на рис. 5, вместе с приведенными для сравнения микрофотографиями САТ-1 и САТ-4. Катализатор САТ-3 более гомогенный, с меньшими по размеру частицами, в то время как у двух других образцов просматривается слабая агломерация. У САТ-3 лучшее распределение частиц по размеру, что подтверждается и данными ТЕМ-анализа. На рис. 6 представлены ТЕМ-изображения образцов САТ-3 и САТ-4 (которые демонстрируют наивысшую плотность тока среди, соответственно, би-и триметаллических сплавов-катализаторов). Оба образца демонстрируют однородное распределение частиц со средним их размером, соответственно, 25 нм для САТ-3 и ~50 нм для САТ-4. Образец САТ-3 показал лучшую электрокаталитическую активность из-за более мелких частиц,



**Рис. 4.** Сравнение циклических вольтамперограмм, снятых при различных концентрациях метанола от 0.1 до 2.5 М в 1.0 М растворе электролита КОН на стеклоуглеродном электроде, модифицированном САТ-3, при скорости развертки потенциала 50 мВ/с. Врезка: линейная калибровочная кривая "плотность тока–концентрация метанола".

![](_page_5_Figure_1.jpeg)

Рис. 5. SEM-микрофотографии катализаторов: САТ-1 (а), САТ-3 (б) и САТ-4 (в).

равномерного их распределения и более высокого содержания Cu.

Как видно из рис. 7, рентгенограммы электрокатализаторов Ni–Cu и Ni–Cu–Fe демонстрируют их сплавной характер [25, 26]. Характерные *d*-расстояния и положения пиков каждого катализатора сведены в табл. 3. Широкий пик при 20 25.419° относится к углероду MWCNT, а острые пики относятся к композитам Ni–Cu или Ni– Cu–Fe, что согласуется с опубликованными ранее характеристиками рентгенограмм сплавов никель–медь [27] и никель–медь–железо [26], с

<b>Таблица 3.</b> Дифракционные углы $2\theta$ и <i>d</i> -расстояния в приготовленных об
---

No.	CAT-1		CAT-2		CAT-3		CAT-4		CAT-5		CAT-6	
	20, град	<i>d</i> , Å	20, град	d, Å	20, град	d, Å	20, град	d, Å	20, град	<i>d</i> , Å	20, град	<i>d</i> , Å
1	25.789	3.452	25.786	3.452	25.843	3.445	25.419	3.501	25.653	3.470	25.608	3.476
2	44.319	2.042	44.426	2.037	44.219	2.047	44.376	2.040	44.309	2.043	44.191	2.048
3	51.554	1.771	51.743	1.765	51.469	1.774	51.638	1.769	51.570	1.771	51.440	1.775
4	76.048	1.250	76.134	1.249	75.874	1.253	76.031	1.251	75.863	1.253	75.699	1.255
5	92.793	1.064	92.594	1.066	92.271	1.068	92.558	1.066	92.359	1.068	92.011	1.071
6	97.804	1.022	98.223	1.019	98.067	1.020	98.087	1.020	97.777	1.022	97.745	1.023

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 2 2019

![](_page_6_Figure_1.jpeg)

Рис. 6. ТЕМ-микрофотографии: исходные MWCNT (а), САТ-3 (б), САТ-4 (в).

небольшим сдвигом пиков при увеличении процентного содержания металла. Это также указывает на образование кристаллической структуры в композитах Ni–Cu и Ni–Cu–Fe в приготовленных электрокатализаторах.

ХРЅ-спектры Ni, Cu и Fe представлены на рис. 8а–8в. Согласно научной ХРЅ-библиотеке Thermo [28], имеются характеристические пики при 852.69 и 855.37 эВ для Ni  $2p_{3/2}$ , при 870.13 и 873.35 эВ для Ni  $2p_{1/2}$  нулевого состояния окисления и для Ni<sup>+2</sup> при 860.94 и 879.18 эВ. Это указывает на то, что образовались оба состояния окисления Ni. К нулевому состоянию окисления Cu относятся отчетливые пики при, соответственно, 932.47 и 952.59 эВ для Cu  $2p_{2/3}$  и Cu  $2p_{1/2}$ , с пиками-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 2 2019

сателлитами для  $Cu^{+2}$  при 943.54 и 963.20 эВ. XPS-спектр Fe содержит пики при 705.21 и 711.87 эВ, соответственно, для Fe<sup>0</sup> и Fe<sup>3+</sup>. В обоих катализаторах металлы Ni и Cu существуют в "смешанных" химических поверхностных состояниях, включающих присутствие оксидов и гидроксидов.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрокатализаторы Ni–Cu и Ni–Cu–Fe на подложке из многостенных углеродных нанотрубок синтезированы методом пропитки носителя по влагоемкости. Сняты характеристики приготовленных катализаторов, а также оценивалась их

![](_page_7_Figure_1.jpeg)

**Рис. 7.** Сравнение рентгенограмм: Ni–Cu/MWCNT (а), электрокатализаторы Ni–Cu–Fe/MWCNT с различным отношением металлов, приготовленные при 750°С (б).

![](_page_7_Figure_3.jpeg)

**Рис. 8.** XPS-спектры: Ni (a), Cu в биметаллическом катализаторе (б), Fe в триметаллическом катализаторе, приготовленных при 750°C (в). Серая кривая – фитинг.

работа в процессе окисления метанола в щелочной среде. Предварительные результаты показали, что катализатор на основе Ni-Cu/MWCNT превосходит по своим свойствам триметаллические катализаторы. Среди всех исследованных катализаторов этот образец САТ-3 показал наилучшие эксплуатационные характеристики (самую большую плотность тока). Это связано с однородными частицами и лучшим их распределением по размеру на MWCNT, как следует из данных SEM- и TEM-исследований. Показано, что Си оказывает существенное влияние на реакцию окисления метанола в щелочной среде. Внедрение Fe в сплав уменьшает ток окисления, но, что касается долговременной стабильности, все катализаторы демонстрируют хороший токовый отклик и очень небольшое уменьшение тока окисления даже после 60 мин непрерывной работы.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Центр по науке и технике им. Короля Абдель Азиза (KACST) за финансовую поддержку через Отдел науки и технологии Университета нефти и полезных ископаемых им. Короля Фахда (проект № 10ENE1374-04), как часть Национальной программы науки, технологии и инноваций, а также Катарский университет.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Spătaru, T., Preda, L., Osiceanu, P., Munteanu, C., Marcu, M., Lete, C., Spătaru, N., and Fujishima, A., Electrochemical Deposition of Pt-RuO<sub>x</sub> nH<sub>2</sub>O Composites on Conductive Diamond and Its Application to Methanol Oxidation in Acidic Media, *Electrocatalysis*, 2016, vol. 7, p. 140.
- Телли, Э., Сольмаз, Р., Кардаш, Г., Электрокаталитическое окисление метанола на Pt/NiZn-электроде в щелочной среде, Электрохимия, 2011, Т. 47, C. 865. [Telli, E., Solmaz, R., and Kardas, G., Electrocatalytic Oxidation of Methanol on Pt/Nizn Electrode in Alkaline Medium, Russ. J. Electrochem., 2011, vol. 47, p. 811.]
- Susut, C. and Tong, Y.J., Size-Dependent Methanol Electro-oxidation Activity of Pt Nanoparticles with Different Shapes, *Electrocatalysis*, 2011, vol. 2, p. 75.
- Thomas, S., Ren, X., and Gottesfeld, S., Influence of Ionomer Content in Catalyst Layers on Direct Methanol Fuel Cell Performance, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 4354
- Sarma, L.S., Dai Lin, T., Tsai, Y.-W., Chen, J.M., and Hwang, B.J., Carbon-Supported Pt-Ru Catalysts Prepared by The Nafion Stabilized Alcohol-Reduction Method for Application in Direct Methanol Fuel Cells, *J. Power Sources*, 2005, vol. 139, p. 44.
- Жан Ю., Шангуан Л., Шуан Ш., Дон Ч. Электрокаталитическое окисление формальдегида и метанола на Ni(OH)<sub>2</sub>/Ni-электроде Электрохимия. 2013. Т. 49. С. 992. [Zhang, J., Shangguan, L., Shuang, S.,

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 2 2019

and Dong, C., Electrocatalytic Oxidation of Formaldehyde and Methanol on Ni(OH)<sub>2</sub>/Ni Electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 888.]

- Wang, Z., Yin, G., Zhang, J., Sun, Y., and Shi, P., Co-Catalytic Effect of Ni In The Methanol Electro-Oxidation on Pt-Ru/C Catalyst for Direct Methanol Fuel Cell, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 5691.
- 8. Rahim, M.A., Hameed, R.A., and Khalil, M., Nickel as a Catalyst for the Electro-oxidation of Methanol in Alkaline Medium, *J. Power Sources*, 2004, vol. 134, p. 160.
- 9. Tehrani, R. and Ab Ghani, S., The Nanocrystalline Nickel with Catalytic Properties on Methanol Oxidation in Alkaline Medium, *Fuel Cells*, 2009, vol. 9, p. 579.
- Risbud, M., Baxter, S., and Skyllas-Kazacos, M., Preparation of Nickel Modified Carbon Fibre Electrodes and their Application for Methanol Oxidation, *Open Energy Fuels J.*, 2012, vol. 5, p. 9.
- Danaee, I., Jafarian, M., Forouzandeh, F., Gobal, F., and Mahjani, M., Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, p. 4367.
- 12. Tammam, R., Fekry, A., and Saleh, M., Electrocatalytic oxidation of methanol on ordered binary catalyst of manganese and nickel oxide nanoparticles, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, p. 275.
- 13. Zhao, Y., Yang, X., Tian, J., Wang, F., and Zhan, L., Methanol electro-oxidation on Ni@Pd core-shell nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, p. 3249.
- Amin, R., Hameed, R.A., El-Khatib, K., and Youssef, M.E., Electrocatalytic activity of nanostructured Ni and PdeNi on Vulcan XC-72R carbon black for methanol oxidation in alkaline medium, *Int. J. hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, p. 2026.
- Kakati, N., Maiti, J., Lee, S.H., Jee, S.H., Viswanathan, B., and Yoon, Y.S., Anode Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells in Acidic Media: Do We Have Any Alternative for Pt or Pt–Ru? *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, p. 12397.
- Sheikh A.M., Abd-Alftah Khaled Ebn-Alwaled, and Malfatti, C.F., On reviewing the catalyst materials for direct alcohol fuel cells (DAFCs), *Energy*, 2014, vol. 1, p. 1.
- Taraszewska, J. and Rosłonek, G., Electrocatalytic oxidation of methanol on a glassy carbon electrode modified by nickel hydroxide formed by ex situ chemical precipitation, *J.Electroanal.l Chem.*, 1994, vol. 364, p. 209.
- Yi, Q., Huang, W., Zhang, J., Liu, X., and Li, L., Methanol oxidation on titanium-supported nano-scale Ni flakes, *Catalysis Commun.*, 2008, vol. 9, p. 2053.
- Li, W., Liang, C., Zhou, W., Qiu, J., Zhou, Z., Sun, G., and Xin, Q., Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Platinum for Cathode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells, *J. Phys. Chem. B*, 2003, vol. 107, p. 6292.

- Wu, G., Chen, Y.-S., and Xu, B.-Q., Remarkable Support Effect of SWNTs in Pt Catalyst for Methanol Electrooxidation, *Electrochem. Commun.*, 2005, vol. 7, p. 1237.
- Kumar, K. S., Haridoss, P., and Seshadri, S., Synthesis and Characterization of Electrodeposited Ni–Pd Alloy Electrodes for Methanol Oxidation, *Surf. Coatings Technol.*, 2008, vol. 202, p. 1764.
- 22. Singh, R., Sharma, T., Singh, A., Mishra, D., and Tiwari, S., Perovskite-Type  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  ( $0 \le x \le 1$ ) as Active Anode Materials for Methanol Oxidation in Alkaline Solutions, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 2322.
- 23. Serp, P., Corrias, M., and Kalck, P., Carbon Nanotubes and Nanofibers in Catalysis, *Appl. Catalysis A: General*, 2003, vol. 253, p. 337.

- 24. Jong Wan Hu, *Advanced Material and Structural Engineering*, London: Taylor Francis Group, 2016.
- 25. Crivello, J.-C., Nobuki, T., and Kuji, T., Thermal and Magnetic Properties of Mechanically Alloyed fcc Cu-Fe Supersaturated Solid Solutions, *Mater. Transactions*, 2008, vol. 49, p. 527.
- Güler, E. and Güler, M., Deformation Induced Martensite characterization in Fe-30% Ni-5% Cu Alloy, J. Mining Metallurgy, Section B: Metallurgy, 2012, vol. 48, p. 259.
- Sobha, J., Krishna, N., Sujatha, K., Sriveeraraghavan, S., Krishnan, R., and Natarajan, S., Electroplating of Nickel-Copper Alloys, *Bull. Electrochem.*, 1996, vol. 12, p. 259
- 28. База данных NIST XPS, Spectrum <http://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeValSrch.aspx.> Последний доступ в январе 2016 г.