

УДК 544.6.018.2

## ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА Pt/TiO<sub>2</sub>-КАТАЛИЗАТОРАХ<sup>1</sup>

© 2022 г. М. С. Кубанова<sup>а</sup>, \*, А. Б. Куриганова<sup>а</sup>, Н. В. Смирнова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова (НПИ),  
Новочеркасск, Россия

\*e-mail: kubanova\_mc@mail.ru

Поступила в редакцию 08.02.2022 г.

После доработки 14.04.2022 г.

Принята к публикации 19.04.2022 г.

Методом электрохимического окисления и диспергирования металлов получена серия Pt/TiO<sub>2</sub>-С-катализаторов, содержащих частицы платины преимущественно кубической формы размером 6.7 нм, равномерно нанесенные на гибридный TiO<sub>2</sub>-С-носитель, содержащий гидратированный диоксид титана в форме анатаза. Методами ЦВА, хроноамперометрии и ВДЭ исследовано электроокисление диметилового эфира на полученных катализаторах, а также коммерческом Pt/С-катализаторе Е-ТЕК. Отмечена высокая активность платиносодержащих катализаторов на гибридных TiO<sub>2</sub>-С-носителях, превышающая активность коммерческого катализатора более чем на порядок, и показаны перспективы их использования для повышения эффективности топливных элементов с прямым окислением ДМЭ.

**Ключевые слова:** топливный элемент, диметиловый эфир, электрокатализатор, гибридный носитель Pt/TiO<sub>2</sub>-С

**DOI:** 10.31857/S0424857022100061

### ВВЕДЕНИЕ

Стремительное развитие водородной энергетики ставит задачи по преодолению препятствий её широкого применения. Одной из основных технологий, оправдывающих переход к водородной энергетике с энергетической и экономической точки зрения, являются электрохимические генераторы на основе топливных элементов, обеспечивающих получение электроэнергии из водорода, исключая процессы горения. К настоящему времени наиболее перспективными для применения в водородной энергетике представляются низкотемпературные топливные элементы (НТЭ) с протонообменной мембраной, ключевой и одной из самых дорогих частей которой является электрокатализатор [1–3]. Оптимальный катализатор для топливных элементов — это наночастицы платины, нанесенные на углеродный носитель [4–6]. Катализаторы, не содержащие платины, дешевле, но обладают низкими электрохимическими характеристиками по сравнению с Pt, поэтому не имеют перспективы применения в НТЭ в ближайшем будущем [7]. Ведутся исследования по получению Pt-катализаторов с

пониженным содержанием благородных металлов и одновременно с высокими удельными электрохимическими характеристиками [8], однако такие материалы зачастую не проявляют достаточной стабильности. Для увеличения активности и стабильности платиносодержащих катализаторов исследуются возможности использования гибридных носителей, имеющих в своем составе помимо углерода оксиды металлов [9]. Среди различных оксидов металлов диоксид титана привлекает внимание исследователей вследствие его доступности, низкой стоимости, экологичности и высокой стабильности в среде топливных элементов [10, 11].

Несмотря на то, что самым экологически чистым и распространенным топливом для НТЭ является водород, отсутствие инфраструктуры препятствует быстрому распространению и внедрению водородных НТЭ в различные сферы экономики. Топливные элементы с жидким топливом, среди которых основные — это спирты (метанол и этанол), имеют больше преимуществ с точки зрения развития технологий их хранения и транспортировки. Однако существует ряд проблем, решение которых необходимо для улучшения характеристик таких НТЭ. Это высокая загрузка катализатора, кроссовер топлива, затопле-

<sup>1</sup> Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

ние катода, образование различных побочных продуктов, безопасность топлива и недоказанная долговечность [12, 13].

В последние десятилетия в качестве топлива в НТЭ внимание ученых привлек диметиловый эфир (ДМЭ). При обычных условиях ДМЭ – газ, который сжигается уже при давлении ~5 атм. Он широко используется в качестве пропеллента в аэрозолях, а также применяется как хладагент. ДМЭ не токсичен и его можно хранить и транспортировать с использованием существующей инфраструктуры и технологий, разработанных для пропан-бутановых смесей. В молекуле ДМЭ нет С–С-связи, наличие которой в молекуле этанола, например, создает определенные трудности с его полным окислением в условиях НТЭ, а 12 электронов, необходимые для полного окисления молекулы ДМЭ, могут обеспечить высокую удельную энергию топливного элемента. Более низкая, чем у метанола полярность (диэлектрическая проницаемость 5 и 33 для ДМЭ и метанола, соответственно), препятствует кроссоверу топлива, что снижает негативное влияние на характеристики катода. С использованием ДМЭ в качестве топлива созданы гибридные силовые установки на твердооксидных ТЭ для авиационных приложений [14] и активно исследуются возможности его применения в НТЭ [15–17].

Установление механизма окисления ДМЭ на различных электрокатализаторах необходимо для оценки возможностей и особенностей использования ДМЭ в качестве топлива в НТЭ. Исследованы механизмы адсорбции и электрохимического окисления ДМЭ на поликристаллической [18, 19] и платинированной платине [20]. Проведены экспериментальные исследования [21, 22] и теоретическое моделирование [23] окисления ДМЭ на различных монокристаллах платины. Показано, что первой стадией окисления ДМЭ является диссоциативная хемосорбция его молекул с дегидрированием, однако природа возможных интермедиатов и механизмы последующих стадий все еще являются предметом дискуссии. Более низкая скорость окисления ДМЭ по сравнению с метанолом и относительно высокий потенциал начала этого процесса на монометаллической платине вынуждают ученых искать каталитические системы, на которых реализация этого процесса была бы возможна при потенциалах, соответствующих рабочим потенциалам анодов НТЭ – не более 0.5 В. С этой целью исследованы особенности этого процесса на би- Pt-Ru [24], Pt<sub>2</sub>Bi [25], PtMe/C (Me = Ru, Sn, Mo, Cr, Ni, Co, и W) [26] и три-металлических катализаторах Pt–Ru–Pd [24, 27], а также на гибридных Pt–ZrO<sub>2</sub>- [28] и SnO<sub>2</sub>/Pt/C-катализаторах [29–31]. Во всех случаях введение второго/третьего компонентов в состав каталитической системы (в ак-

тивную его часть или в носитель) способствует снижению потенциала начала окисления ДМЭ и повышению удельной скорости процесса.

В настоящей работе мы исследовали электрохимическое поведение ДМЭ на Pt/C- и Pt/TiO<sub>2</sub>C-катализаторах, полученных методом электрохимического окисления и диспергирования металлов под действием переменного импульсного тока. Ранее этот метод успешно применялся для получения платиносодержащих катализаторов на углеродных [32, 33] и гибридных NiO–C, SnO<sub>2</sub>–C [34] и TiO<sub>2</sub>–C [35] носителях с различным содержанием оксидной составляющей, которые проявили высокую активность и стабильность в реакции окисления спиртов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Pt/TiO<sub>2</sub>C-катализаторы получали в две стадии, используя двухэлектродную электрохимическую ячейку и источник переменного импульсного тока с частотой 50 Гц. На первой стадии получали гибридный TiO<sub>2</sub>/C-носитель путем окисления и диспергирования двух титановых электродов в суспензии углеродного носителя – сажи Vulcan XC-72 (CabotCorp., 240 м<sup>2</sup>/г) в 2М NaCl, концентрация суспензии 3 г/л. Использовался асимметричный переменный импульсный ток при соотношении средних по периоду плотностей тока катодной и анодной составляющих  $j_k : j_a = 0.25 : 1$  А/см<sup>2</sup>. Температура 50–55°C [34]. На второй стадии получали Pt/TiO<sub>2</sub>–C-катализатор путем диспергирования двух платиновых электродов в суспензии гибридного носителя TiO<sub>2</sub>/C в 2 М NaOH симметричным импульсным током со средней по периоду плотностью 1 А/см<sup>2</sup> [35]. Аналогичным способом был получен и Pt/C-катализатор, однако в качестве носителя использовалась чистая углеродная сажа Vulcan XC-72. Содержание платины в катализаторах составляло 25 ± 0.5%, а количество TiO<sub>2</sub> – 0, 10, 30 и 60 мас. % соответственно. Для приготовления катализатора Pt/TiO<sub>2</sub> (30%, Degussa)–C, коммерческий диоксид титана TiO<sub>2</sub> (Degussa P25, средний размер частиц 21 нм) механически смешивали с углеродным носителем с последующим диспергированием платиновых пластин в полученной суспензии. Содержание платины и оксида титана в катализаторах регулировалось продолжительностью синтеза по предварительно известным скоростям образования дисперсных продуктов соответствующих металлов.

Структурно-морфологические характеристики катализаторов исследовали методами рентгенофазового анализа [32, 35], термогравиметрии [36] и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Hitachi HT7700) при автоэлектронной эмиссии 100 кВ.

Для проведения электрохимических измерений готовили каталитические чернила следующим образом: к 0.014 г порошка катализатора добавляли 0.5 мл изопропанола и подвергали диспергированию в ультразвуковой ванне в течение 15 мин, затем добавляли 10%-ный водный раствор Nafion (25% от массы катализатора). Чернила в объеме 10 мкл наносили на предварительно обработанную пудрой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и обезжиренную ацетоном поверхность стеклоуглеродного диска ( $S = 0.248 \text{ см}^2$ ) и сушили на воздухе. Электрохимические измерения проводились в стандартной трехэлектродной стеклянной ячейке. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, электродом сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод. Перед измерениями для очистки и стабилизации поверхности электрод подвергали циклированию в фоновом электролите 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по 20 циклов при скорости 0.4 В/с, а затем 0.05 В/с в интервале потенциалов 0.05–1.3 В.

Для определения электрохимически активной площади поверхности катализаторов использовали метод окислительной десорбции  $\text{CO}_{\text{ads}}$  [37, 38]. Для этого в ячейку, заполненную деаэрированным фоновым электролитом, подавали СО в течение 15 мин при заданном потенциале исследуемого электрода, затем избыток СО удаляли из раствора током инертного газа в течение 20 мин и измеряли циклические вольтамперограммы (ЦВА). Затраты заряда на десорбцию монослоя СО принимали равным 420 мКл. Плотность тока рассчитывалась, исходя из величины электрохимически активной площади поверхности платины в катализаторах.

Рабочие растворы готовили с использованием бидистиллированной воды. Фоновым электролитом служил раствор 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для удаления растворенного кислорода растворы продували азотом (99.98%). Деаэрированный фоновый раствор 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  насыщался газообразным ДМЭ, который подавался непосредственно в ячейку и использовался в качестве рабочего электролита.

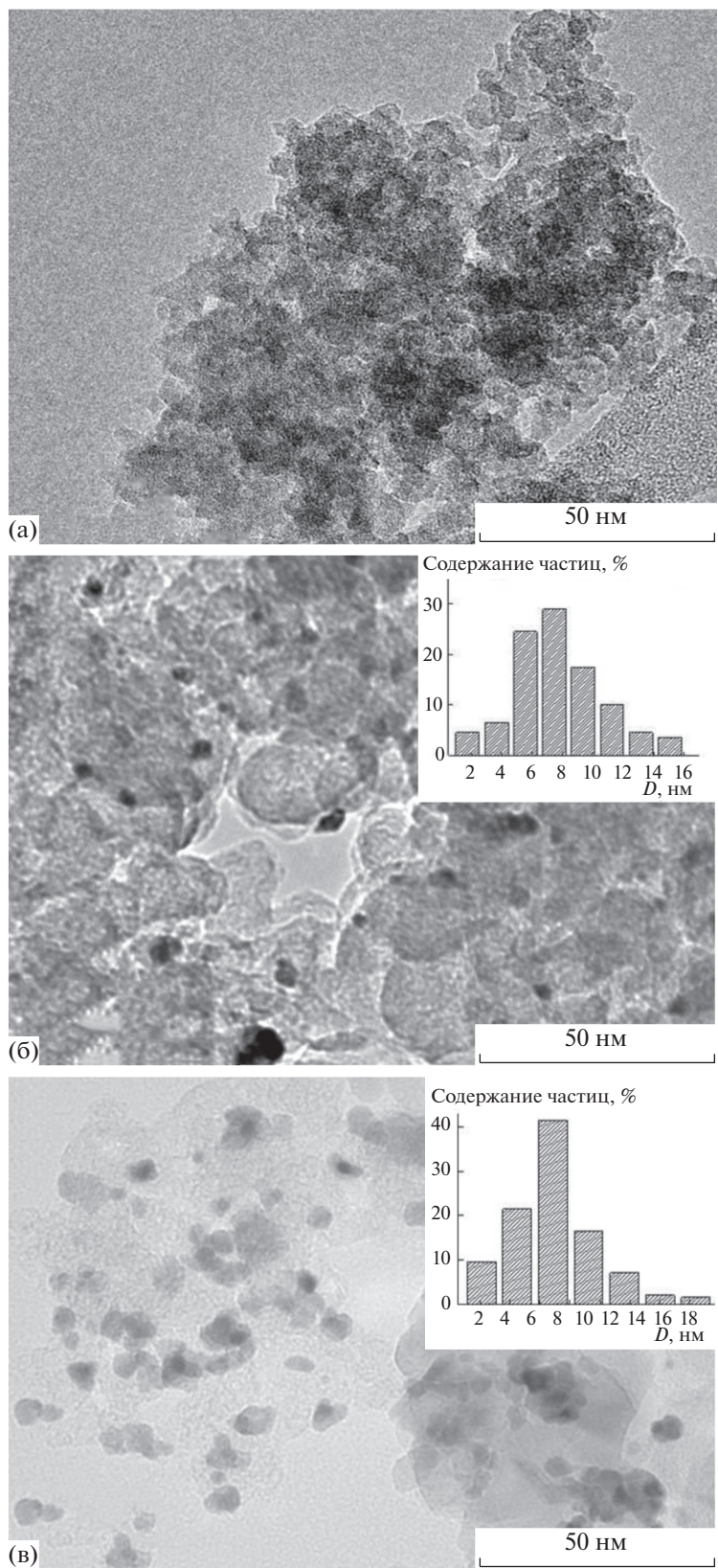
Все электрохимические измерения проводились с помощью установки вращающегося дискового электрода (ВДЭ) (Pine Research, USA) и потенциостата Р-45Х (Elins, Россия). Потенциалы приведены в шкале обратимого водородного электрода в том же растворе. Исследования электрокаталитических свойств синтезированных материалов проводили в сравнении с коммерческим Pt/C–(20% Pt) катализатором Е-ТЕК.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В предшествующих работах [35, 36, 39] комплексом физико-химических методов (рентгенофазового анализа, термогравиметрии, раммановской и

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) было установлено, что при электрохимическом окислении и диспергировании титана под действием переменного импульсного тока в растворе хлорида натрия образуется частично гидратированный  $\text{TiO}_2$ , преимущественно в форме анатаза с низкой степенью кристалличности и большим количеством дефектных состояний титана  $\text{Ti}^{3+}$  (рис. 1а). При диспергировании платиновых электродов в суспензии углеродного носителя Vulcan XC-72 в растворе NaOH в одну стадию получается Pt/C-катализатор с наночастицами Pt преимущественно кубической формы и средним размером 6.7 нм [40] (рис. 1б). Последовательным диспергированием титановых, а затем платиновых электродов в соответствующих растворах были получены платиносодержащие катализаторы на гибридных  $\text{TiO}_2$ –С-носителях (рис. 1в). Введение диоксида титана в состав носителя не оказывает влияния на дисперсность наночастиц платины и не препятствует их равномерному распределению по поверхности носителя, что согласуется с данными [35].

Для определения электрохимически активной площади поверхности катализаторов использовали метод окислительной десорбции  $\text{CO}_{\text{ads}}$  [37, 38]. На рис. 2 представлены ЦВА исследуемых электродов в фоновом электролите и в присутствии адсорбированного при потенциале 0.3 В  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Для сравнения приведены ЦВА коммерческого катализатора Е-ТЕК (средний размер частиц Pt 2–3 нм [41], загрузка платины 20%), а также катализатора, приготовленного с использованием коммерческого диоксида титана Pt/ $\text{TiO}_2$  (30%, Degussa)–С. Для всех синтезированных катализаторов удельная электрохимически активная площадь поверхности составила  $14 \pm 1$ , а для коммерческого катализатора  $60 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$ . Присутствие  $\text{TiO}_2$  в составе носителя снижает потенциал начала окисления  $\text{CO}_{\text{ads}}$   $E_{\text{onset}}$  на 120–170 мВ и потенциал пика окисления  $\text{CO}_{\text{ads}}$   $E_{\text{pic}}$  на 70–110 мВ для Pt/ $\text{TiO}_2$ –С-катализаторов с различным исследуемым содержанием  $\text{TiO}_2$  по сравнению с Pt/C, синтезированным в условиях электрохимического диспергирования платины (рис. 3). Еще большие отличия наблюдаются при сравнении синтезированных Pt/C и Pt/ $\text{TiO}_2$ –С с коммерческим Pt/C-катализатором, что, по-видимому, обусловлено не только наличием оксидной составляющей в носителе, но и проявлением размерного эффекта в катализе – средний размер частиц платины в коммерческом катализаторе примерно в 2 раза меньше, чем в синтезированных электрохимическим методом, что и обуславливает более высокий потенциал окисления  $\text{CO}_{\text{ads}}$  на них [42]. Различия в поведении электродов с одинаковым содержанием (30%), но различным  $\text{TiO}_2$  в составе



**Рис. 1.** ПЭМ-изображения электрохимически полученных TiO<sub>2</sub>- (а), Pt/C- (б) и Pt/TiO<sub>2</sub>(30%)–C-катализаторов (в).

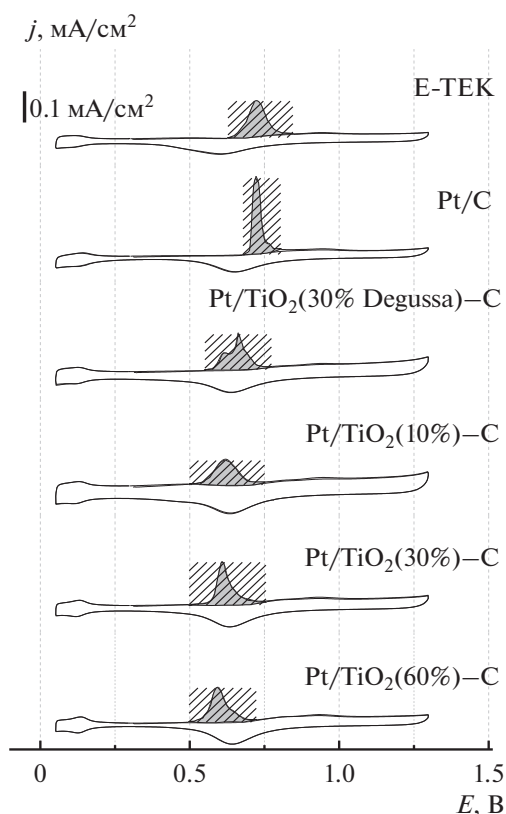


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы исследуемых электродов в фоновом электролите 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в присутствии адсорбированного при потенциале  $E = 0.3$  В  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Скорость сканирования 0.02 В/с.

носителя –  $\text{Pt}/\text{TiO}_2(30\%)\text{-C}$  и  $\text{Pt}/\text{TiO}_2(30\%, \text{Degussa})\text{-C}$ , по-видимому, связаны с большей гидрофильностью преобладающей в составе полученного электрохимически  $\text{TiO}_2$  фазы анатаза, тогда как коммерческий  $\text{TiO}_2$  имеет в своем составе фазы и анатаза, и рутила [43]. Наличие двух пиков окисления  $\text{CO}_{\text{ads}}$  на ЦВА может быть связано с неравномерным распределением частиц Pt на поверхности  $\text{TiO}_2\text{-C}$ . Влияние наличия агломератов на форму ЦВА при окислительной десорбции CO ранее обсуждалось в [44].

Скорость окисления эфира на катализаторах с гибридными носителями  $\text{TiO}_2\text{-C}$  также выше по сравнению с катализаторами на углеродном носителе Vulcan XC-72 (рис. 4). Как на анодном, так и на катодном ходе ЦВА, измеренных в насыщенном растворе ДМЭ, видны пики его окисления при потенциалах  $E_a = 0.65 \pm 0.01$  В и  $E_k = 0.55 \pm 0.01$  В соответственно. Все катализаторы на гибридном  $\text{TiO}_2\text{-C}$ -носителе проявляют более высокую активность по сравнению с Pt/C. Следует отметить, что с увеличением загрузки  $\text{TiO}_2$  в составе носителя ток окисления эфира увеличивается (рис. 4). Самую низкую активность в реак-

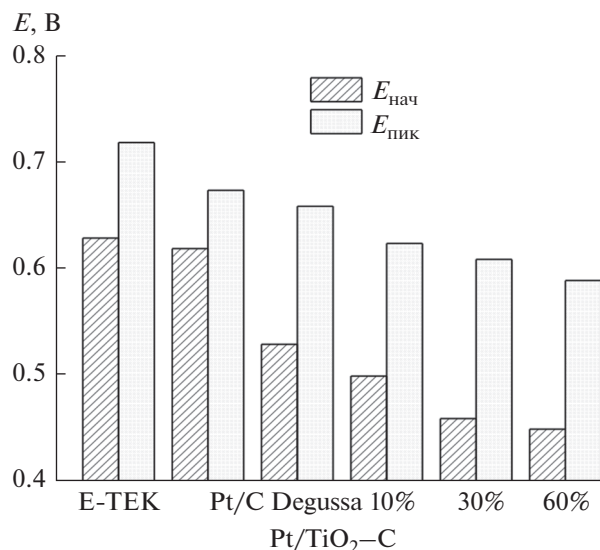


Рис. 3. Зависимость потенциала начала окисления  $\text{CO}_{\text{ads}}$   $E_{\text{onset}}$  и потенциала пика окисления  $\text{CO}_{\text{ads}}$   $E_{\text{pic}}$  от состава катализатора.

ции окисления ДМЭ проявляет коммерческий катализатор – по сравнению с электрохимически полученными Pt/C и  $\text{Pt}/\text{TiO}_2(60\%)\text{-C}$  ток окисления при потенциалах анодного пика соответственно в 2 и 3 раза ниже. При развертке потенциала в катодную сторону на коммерческом катализаторе E-TEK окисление эфира практически не наблюдается. По-видимому, более прочная хемосорбция кислородсодержащих частиц на поверхности частиц платины этого катализатора препятствует адсорбции и окислению ДМЭ.

В табл. 1 приведено сравнение различных каталитических систем – поликристаллической, платинированной и монокристаллов платины, бинарных катализаторов – в реакции окисления ДМЭ по данным ЦВА, представленным в различных работах. Существенные различия в условиях проведения эксперимента не позволяют провести корректное сравнение результатов, однако можно отметить следующие основные закономерности:

- присутствие в составе каталитической системы оксидной составляющей ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) или кислородадсорбирующих элементов (Ru, Sn) обеспечивает более низкие потенциалы начала окисления ДМЭ и более высокую скорость процесса;

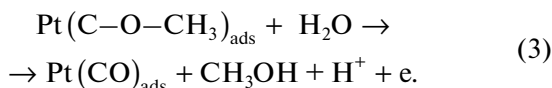
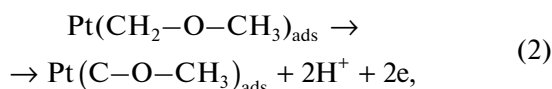
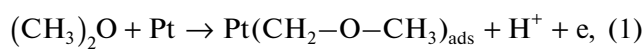
- катализаторы, полученные методом электрохимического окисления и диспергирования металлов, проявляют высокую каталитическую активность даже для монометаллической платины.

В стационарных условиях различия в активности исследованных катализаторов проявляются в большей степени (рис. 5). Так, при потенциале 0.6 В

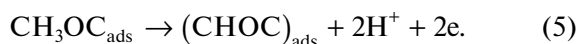
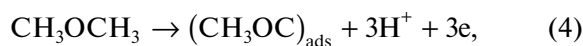


скорость окисления ДМЭ на Pt/TiO<sub>2</sub>(60%)–С более чем на порядок выше, чем на коммерческом катализаторе – 0.015 и 0.0012 мА/см<sup>2</sup> соответственно. Следует также отметить, что присутствие диоксида титана в составе носителя катализатора расширяет область потенциалов окисления эфира – уже при потенциале 0.45 В на Pt/TiO<sub>2</sub>(60%)–С наблюдается высокая скорость процесса (рис. 5в).

Анализ полученных результатов может быть проведен с учетом особенностей механизма процесса электроокисления ДМЭ. Ранее было доказано, что электрохимическое окисление ДМЭ начинается с диссоциативной адсорбции молекул эфира, сопровождающейся их протекающим с очень высокой скоростью дегидрированием [9, 18, 21, 22]. Исследователи расходятся во мнении о природе промежуточных адсорбированных продуктов и числе стадий процесса. Так в качестве первого адсорбированного фрагмента ДМЭ методом *in situ* ИК-спектроскопии авторы [18, 38, 45, 47] обнаружили адсорбированные частицы (CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>ads</sub> (уравнение (1)), которые в дальнейшем дегидрируются с образованием (CH<sub>3</sub>OC)<sub>ads</sub> (уравнение (2)). Авторы [20–22] предполагают, что (CH<sub>3</sub>OC)<sub>ads</sub> могут впоследствии гидролизаться с образованием CO<sub>ads</sub> и CH<sub>3</sub>OH (уравнение (3)).



Однако авторы [38] не обнаружили стабильных промежуточных соединений С1 окисления метанола – формальдегида или муравьиной кислоты, на основании чего заключили, что образование метанола маловероятно. Ими предложен иной механизм, включающий две последовательные стадии дегидрирования ДМЭ с образованием ключевого адсорбированного интермедиата СОСН<sub>ads</sub> (уравнения (4) и (5)).



Однако, исследования по влиянию перемешивания на скорость окисления эфира [20] и проведенные нами исследования методом ВДЭ свидетельствуют об образовании некоего стабильного промежуточного продукта (рис. 6). С увеличением скорости вращения ВДЭ ток окисления эфира снижается как на анодном, так и на катодном ходе кривой, что возможно только в случае удаления из приэлектродного слоя стабильных про-

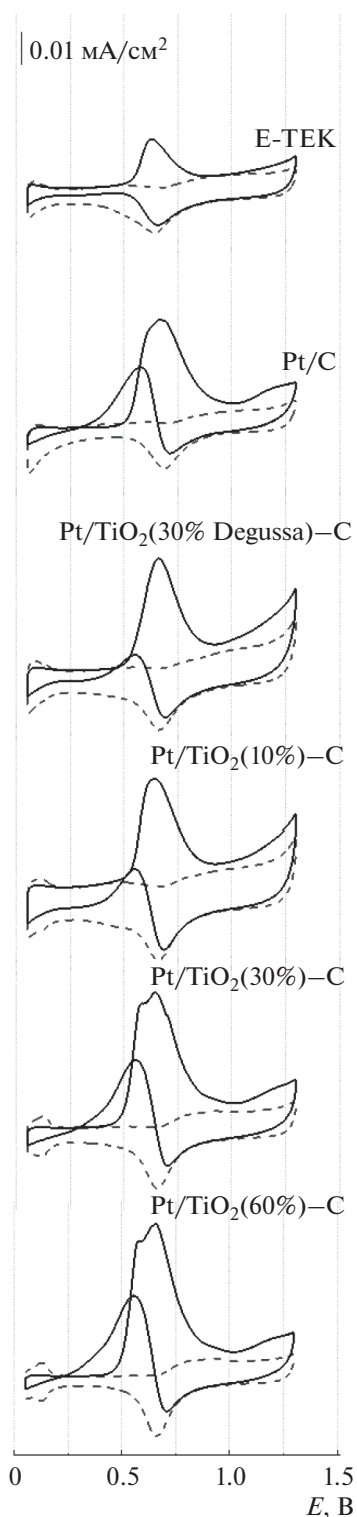


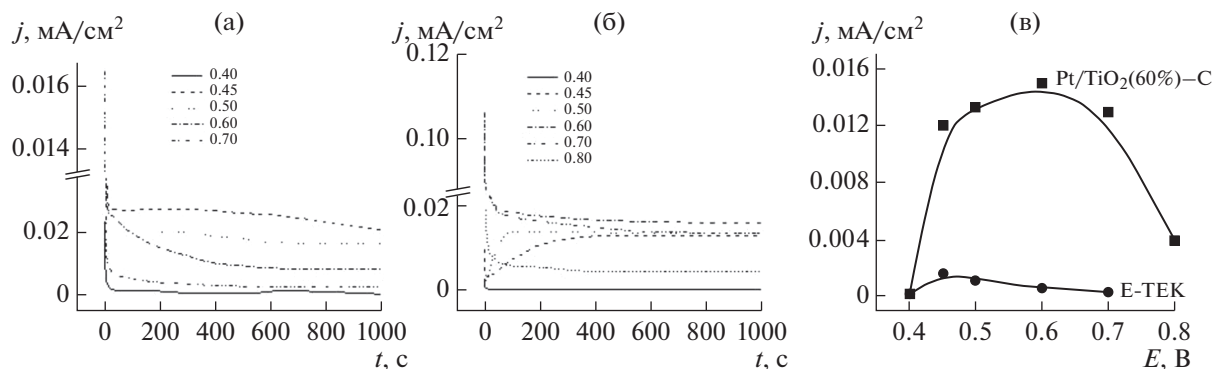
Рис. 4. Циклические вольтамперограммы катализаторов в фоновом электролите 0.5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (прерывистая кривая) и в насыщенном растворе ДМЭ (сплошная кривая). Скорость сканирования 0.005 В/с.

дуктов реакции, которые также могут подвергаться последующему окислению. В большей степени этот эффект проявляется для Pt/С-катализаторов

Таблица 1. Сравнение каталитических систем в реакции окисления ДМЭ по данным ЦВА

Каталитическая система	Электролит	Конц-я ДМЭ, М	Скорость сканирования, мВ/с	Потенциал, В		Плотность тока*, мА/см <sup>2</sup>	Ссылка
				начало окисления	пик		
Pt поликрист.	0.1 М HClO <sub>4</sub>	0.1	10	0.58	0.72	0.54*	[47]
Pt поликрист.	0.1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1	50	0.6	0.7	≈0.03	[46]
Pt поликрист.	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	50	0.5	0.74	0.080	[45]
Pt поликрист.	0.1 М HClO <sub>4</sub>	Насыщ. р-р	25	0.5	0.75	0.14	[18]
Pt поликрист.	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	То же	25	0.62	0.7	0.06	[18]
Pt/Pt	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	«	10	0.6	0.68	0.02	[20]
Pt (111)	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	«	50	0.4	0.45	0.03	[21]
Pt (100)	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	«	50	0.75	0.8	0.9	[22]
Pt/C	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	«	2	0.55	0.76	0.0077	[24]
PtRu/C				0.46	0.7	0.0025	
PtRuPd/C				0.41	0.65	0.0032	
Pt <sub>2</sub> Bi	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	«	50	0.52	0.68	0.161	[25]
Pt/C	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.29	50	0.58	0.74	0.25	[26]
PtRu/C			1	0.33	—	—	
Pt <sub>3</sub> Sn/C			1	0.4	—	—	
Pt <sub>3</sub> Mo/C			1	0.46	—	—	
PtW/C			1	0.46	—	—	
PtCo/C			1	0.46	—	—	
Pt <sub>2</sub> Cr/C			1	0.46	—	—	
PtNi/C			1	0.46	—	—	
Pt <sub>50</sub> Ru <sub>50</sub> /C	0.1 М HClO <sub>4</sub>	0.74	—	0.43	—	—	[27]
Pt <sub>46</sub> Ru <sub>44</sub> Pd <sub>10</sub> /C				0.36	—	—	
PtZrO <sub>2</sub>	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Насыщ. р-р	10	0.5	0.75	0.62	[28]
Pt/SnO <sub>2</sub> /C(100°C)	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.7	10	0.5	0.7	—	[29]
Pt/SnO <sub>2</sub> /C(400°C)				0.45	—	—	
PtSn/C	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Насыщ. р-р	10	0.5	0.65	0.35	[30]
PtRu/C				0.45	0.62	0.15	
Pt/C	0.1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.6	20	0.6	0.75	0.055	[17]
Pt <sub>0.8</sub> Ru <sub>0.2</sub> /C				0.5	0.7	0.040	
Pt <sub>0.5</sub> Ru <sub>0.5</sub> /C				0.49	0.6	0.044	
Pt <sub>0.9</sub> Sn <sub>0.1</sub> /C				0.42	0.65	0.048	
E-TEK	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Насыщ. р-р	5	0.5	0.65	0.02	Настоя-
Pt/C				0.5	0.65	0.037	щая
Pt/TiO <sub>2</sub> (30% Degussa)-C				0.5	0.65	0.04	работа
Pt/TiO <sub>2</sub> (10%)-C				0.48	0.62	0.042	
Pt/TiO <sub>2</sub> (30%)-C				0.45	0.6	0.049	
Pt/TiO <sub>2</sub> (60%)-C				0.43	0.55	0.055	

\* Рассчитано на геометрическую поверхность электрода.

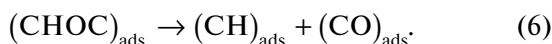


**Рис. 5.** Хроноамперограммы Pt/C–(E-ТЕК) (а) и Pt/TiO<sub>2</sub>(60%)–С-катализаторов (б), измеренные при различных потенциалах в растворе 0.5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, насыщенном ДМЭ. Зависимость плотности тока окисления ДМЭ от потенциала при, время  $t = 1000$  с (в).

независимо от способа их получения (рис. 6а, 6б), тогда как для Pt/TiO<sub>2</sub>-С снижение скорости окисления ДМЭ с ростом скорости вращения электрода выражено очень слабо (рис. 6в). Присутствие диоксида титана в составе носителя, по-видимому, способствует более глубокому протеканию процесса окисления эфира до СО<sub>2</sub> практически без образования растворимых С1-молекул.

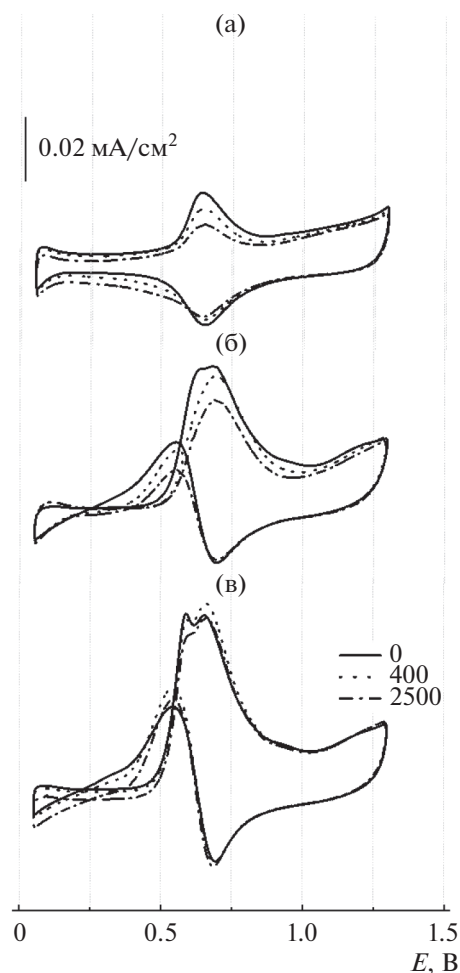
Ранее многими авторами отмечалась структурная чувствительность реакции электроокисления ДМЭ [19, 21–23], причина которой была обоснована расчетами с применением теории функционала плотности.

Именно реакция (6) образования С1-фрагментов является структурно-чувствительной стадией, поскольку она преимущественно протекает на участках террас Pt(100).



Частицы (CHOC)<sub>ads</sub> адсорбируется на ансамбле из четырех соседних атомов на террасах Pt(100), а ступенчатые участки не способны адсорбировать СНОС и, следовательно, неэффективны для разрыва связей С–О. Это обуславливает низкую активность поверхности с высокой плотностью ступеней, которой в основном представлены частицы платины с размером 2–3 нм в коммерческом катализаторе E-ТЕК. Отмеченная выше (рис. 4б) высокая скорость окисления эфира на катализаторах, полученных методом электрохимического диспергирования, в которых преобладают достаточно крупные кубические частицы платины с гранями Pt(100) [32], согласуется с данным предположением.

Вне зависимости от состава продукта хемосорбции ДМЭ, лимитирующей стадией его окисления при потенциалах ниже 0.5 В является химическое взаимодействие с адсорбированными кислородсодержащими частицами (ОН)<sub>ads</sub>, обра-



**Рис. 6.** ЦВА вращающегося дискового электрода в растворе 0.5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, насыщенном ДМЭ, (а) E-ТЕК, (б) Pt/C, (в) Pt/TiO<sub>2</sub>(60%)–С и измеренные при различной скорости вращения электрода и скорости сканирования 0.01 В/с.



зующимися в результате диссоциативной хемосорбции молекул воды [19–23, 38].



При более высоких потенциалах возрастает степень заполнения адсорбированными кислородсодержащими частицами и лимитирующей стадией становится адсорбция молекул ДМЭ. Об этом говорит и форма хроноамперограмм – первоначальный спад тока и его последующее возрастание в области потенциалов 0.5–0.6 В (рис. 5а, 5б), которая характерна не только для окисления ДМЭ, что отмечалось ранее в [24, 48], но и для окисления метанола [49] и указывает на соизмеримость скоростей этих реакций и смену лимитирующей стадии в данной области потенциалов.

Как было показано ранее [20], для ДМЭ путь процесса по реакциям (4)–(7) является основным, в отличие от окисления многих других кислородсодержащих органических соединений, в том числе спиртов, для которых процесс преимущественно идет по параллельному пути через слабо связанные с поверхностью “активные” частицы [50]. В этом отношении окисление ДМЭ аналогично окислению предельных углеводов, окисление которых идет непосредственно через прочно хемосорбированное вещество [51].

По-видимому, присутствие в составе гибридного носителя катализатора гидрофильных частиц диоксида титана обеспечивает более высокую скорость реакции за счет большого количества активных кислородных соединений, а также за счет активации С–Н-связи в метильных группах эфира. Ранее было показано, что присутствие кислорода на переходных металлах в форме оксидов металлов играет ключевую роль в активации связи С–Н и окислении  $\text{CH}_4$  [52–54].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом электрохимического окисления и диспергирования металлов получена серия Pt/TiO<sub>2</sub>–С-катализаторов, содержащих частицы платины преимущественно кубической формы размером 6.7 нм, равномерно нанесенные на гибридный TiO<sub>2</sub>–С-носитель, содержащий гидратированный диоксид титана в форме анатаза. Отмечена высокая активность полученных катализаторов в реакции электроокисления ДМЭ на гибридных носителях, превышающая активность коммерческого катализатора Pt/C (E-ТЕК) более чем на порядок, которая может быть обусловлена сочетанием нескольких факторов:

– влиянием размерного эффекта при окислении на более крупных частицах платины в составе электрохимически полученных катализаторов;

– структурной чувствительностью реакции хемосорбции и окисления ДМЭ, преимущественно протекающей на участках террас Pt(100), которыми в основном представлены кубические частицы платины полученных методом электрохимического диспергирования катализаторов;

– присутствием в составе гибридного носителя катализатора гидрофильных частиц диоксида титана, которое обеспечивает более высокую скорость лимитирующей стадии окисления прочно хемосорбированных промежуточных частиц за счет присутствия активных поверхностных кислородных соединений, а также облегчает активацию С–Н-связи в метильных группах эфира.

Таким образом, платиносодержащие катализаторы на гибридных TiO<sub>2</sub>–С-носителях могут быть рекомендованы для повышения эффективности топливных элементов с прямым окислением ДМЭ.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Соглашение 20-79-10063).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фатеев, В.Н., Григорьев, С.А., Серегина, Е.А. Водородная энергетика в России и СССР. *Рос. нанотехнологии*. 2020. Т. 15. № 3. С. 262. [Fateev, V.N., Grigoriev, S.A., and Seregina, E.A., Hydrogen Energy in Russia and the USSR, *Russian Nanotechnologies*, (in Russian), 2020, vol. 15, no. 3, p. 262.] <https://doi.org/10.1134/S1995078020030040> <https://doi.org/10.1134/S1992722320030048>
2. Филиппов, С., Голодницкий, А., Кашин, А. Топливные элементы и водородная энергетика. *Энергетическая политика*. 2020. № 11. С. 28. [Filippov, S., Golodnitsky, A., and Kashin, A. Fuel cells and hydrogen energy, *Energy policy*, (in Russian), 2020, no. 11, p. 28.]
3. Capurso, T., Stefanizzi, M., Torresi, M., and Campo-reale, S.M., Perspective of the role of hydrogen in the 21st century energy transition, *Energy Conversion and Management*, 2022, vol. 251, p. 114898. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114898>
4. Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., and Volkovich, Yu.M., *Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*, John Wiley & Sons, 2015, p. 400. <https://doi.org/10.1595/205651315X689496>
5. Kartik, Jain and Karan, Jain, Hydrogen Fuel Cell: A Review of different types of fuel Cells with Emphasis on PEM fuel cells and Catalysts used in the PEM fuel cell, *Internat. J. All Res. Education and Scientific Methods (IJARESM)*, 2021, vol. 9, no. 9, p. 1012.

6. Etesami, M., Mehdipour-Ataei, S., Somwangthanoj, A., and Kheawhom, S., Recent progress of electrocatalysts for hydrogen proton exchange membrane fuel cells, *Internat. J. hydrogen energy*, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.133>
7. Цивадзе, А.Ю., Тарасевич, М.Р., Андреев, В.Н., Богдановская, В.А. Перспективы создания низкотемпературных топливных элементов, не содержащих платину. *Рос. хим. журн.* 2006. Т. 50. № 6. С. 109. [Tsivadze, A.Yu., Tarasevich, M.R., Andreev, V.N., and Bogdanovskaya, V.A., Prospects for the creation of low-temperature fuel cells that do not contain platinum, *Ros. Chem. Zh.*, (in Russian), 2006, vol. 50, no. 6, p. 109.]
8. Serov, A., Artyushkova, K., Niangar, E., Wang, C., Dale, N., Jaouen, F., Sougrati, M.-T., Jia, Q., Mukerjee, S., and Atanassov, P., Nano-structured Non-Platinum Catalysts for Automotive Fuel Cell Application, *Nano Energy*, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.07.002>
9. Elezovic, N.R., Radmilovic, V.R., and Krstajic, N.V., Platinum nanocatalysts on metal oxide based supports for low temperature fuel cell applications, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 6788. <https://doi.org/10.1002/chin.201612224>
10. Ghasemi, M., Choi, J., and Ju, H., Performance analysis of Pt/TiO<sub>2</sub>/C catalyst using a multi-scale and two-phase proton exchange membrane fuel cell mode, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 366, p. 137484. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137484>
11. Wu, X., et al., Excellent performance of Pt-C/TiO<sub>2</sub> for methanol oxidation: Contribution of mesopores and partially coated carbon, *Applied Surface Science*, 2017, vol. 426, p. 890. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.219>
12. Ong, B.C., Kamarudin, S.K., and Basri, S., Direct liquid fuel cells: A review, *Internat. J. hydrogen energy*, 2017, vol. 42, p. 10142. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.117>
13. Yaqoob, L., Noor, T., and Iqbal, N., Recent progress in development of efficient electrocatalyst for methanol oxidation reaction in direct methanol fuel cell, *Internat. J. Energy Research*, 2021, vol. 45, no. 5, p. 6550. <https://doi.org/10.1002/er.6316>
14. Seyam, S., Dincer, I., and Agelin-Chaab, M., Novel hybrid aircraft propulsion systems using hydrogen, methane, methanol, ethanol and dimethyl ether as alternative fuels, *Energy Conversion and Management*, 2021, vol. 238, p. 114. <https://doi.org/10.1016/j.econman.2021.114172>
15. Yoo, J.-H., Choi, H.-G., Chunga, C.-H., and Choa, S.M., Fuel cells using dimethyl ether, *J. Power Sources*, 2006, vol. 163, p. 103.
16. Ueda, S., Eguchi, M., Uno, K., Tsutsumi, Y., and Ogasawa, N., Electrochemical characteristics of direct dimethyl ether fuel cells, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 2175. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.04.047>
17. Kerangueven, G., Coutanceau, C., Sibert, E., Leger, J.-M., and Lamy, C., Methoxy methane (dimethyl ether) as an alternative fuel for direct fuel cells, *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, p. 318. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.07.080>
18. Zhang, Y., et al., Electrochemical and infrared study of electro-oxidation of dimethyl ether (DME) on platinum polycrystalline electrode in acid solutions, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, no. 21, p. 6093. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.109>
19. Tong, Y., Lu, L., Zhang, Y., Gao, Y., Yin, G., Osawa, M., and Ye, S., Surface Structure Dependent Electro-oxidation of Dimethyl Ether on Platinum Single-Crystal Electrodes, *J. Phys. Chem.*, 2007, vol. 111, no. 51, p. 18836. <https://doi.org/10.1021/JP7096907>
20. Вотченко, Е.Ю., Кубанова, М.С., Смирнова, Н.В., Петрий, О.А. Адсорбция и электроокисление диметилового эфира на платинированном платиновом электроде в сернокислом растворе. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 221. [Votchenko, E.Y., Kubanova, M.S., Smirnova, N.V., and Petrii, O.A., Adsorption and electrooxidation of dimethyl ether on platinumized platinum electrode in sulfuric acid solution, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, p. 212.]
21. Lu, L., et al., Electrochemical behaviors of dimethyl ether on platinum single crystal electrodes. Part I: Pt(1 1 1), *J. Electroanal. Chem.*, 2008, vol. 619, no. 1, p. 143. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.04.013>
22. Lu, L., et al., Electrochemical behaviors of dimethyl ether on platinum single crystal electrodes. Part II: Pt(1 0 0), *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 642, no. 1, p. 82. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.04.013>
23. Herron, J.A., Ferrin, P., and Mavrikakis, M., First-Principles Mechanistic Analysis of Dimethyl Ether Electro-Oxidation on Monometallic Single-Crystal Surfaces, *J. Phys. Chem.*, 2014, vol. 118, no. 42, p. 24199. <https://doi.org/10.1021/JP505919X>
24. Grinberg, V.A., et al., Nanostructured catalysts for direct electrooxidation of dimethyl ether based on Bi- and trimetallic Pt–Ru and Pt–Ru–Pd alloys prepared from coordination compounds, *Russ. J. Coordination Chem.*, 2017, vol. 43, no. 4, p. 206. <https://doi.org/10.1134/S1070328417040017>
25. Tonnis, K., et al., Aqueous Synthesis of Highly Dispersed Pt<sub>2</sub>Bi Alloy Nanoplatelets for Dimethyl Ether Electro-Oxidation, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, vol. 3, no. 8, p. 7588. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01028>
26. Liu, Y., et al., Electro-oxidation of dimethyl ether on Pt/C and PtMe/C catalysts in sulfuric acid, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 6503. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.04.037>
27. Li, Q., et al., High-Activity PtRuPd/C Catalyst for Direct Dimethyl Ether Fuel Cells, *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, vol. 54, no. 26, p. 7524. <https://doi.org/10.1002/anie.201500454>
28. Rutkowska, I.A., et al., Enhancement of oxidation of dimethyl ether through application of zirconia matrix for immobilization of noble metal catalytic nanoparticles, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, no. 11, p. 3173. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04790-0>
29. Kashyap, D., Teller, H., and Schechter, A., Dimethyl Ether Oxidation on an Active SnO<sub>2</sub>/Pt/C Catalyst for

- High-Power Fuel Cells, *ChemElectroChem*, 2019, vol. 6, no. 9, p. 2407.  
<https://doi.org/10.1002/CELC.201900216>
30. Rutkowska, I.A., Rytelawska, B., and Kulesza, P.J., Enhancement of oxidation of dimethyl ether through formation of hybrid electrocatalysts composed of Vulcan-supported PtSn decorated with Ru-black or PtRu nanoparticles, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 400, p. 139437.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139437>
  31. Du, L., Lou, Sh., Chen, G., Zhang, G., Kong, F., Qian, Z., Du, Ch., Gao, Yu., Sun, Sh., and Yin, G., Direct dimethyl ether fuel cells with low platinum-group-metal loading at anode: Investigations of operating temperatures and anode Pt/Ru ratios, *J. Power Sources*, 2019, vol. 433, p. 126690.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.096>
  32. Leontyev, I., Kuriganova, A., Kudryavtsev, Y., Dkhil, B., and Smirnova, N., New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells, *Appl. Catal. A: General*, 2012, vol. 431, no. 7, p. 120.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.025>
  33. Смирнова, Н.В., Куриганова, А.Б., Новикова, К.С., Герасимова, Е.В. О роли морфологии углеродного носителя в формировании каталитического слоя твердополимерного топливного элемента. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 999. [Smirnova, N.V., Kuriganova, A.B., Novikova, K.S., and Gerasimova, E.V., The role of carbon support morphology in the formation of catalytic layer of solid polymer fuel cell, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 899.]  
<https://doi.org/10.1134/S1023193514070143>  
<https://doi.org/10.7868/s0424857014070159>
  34. Kuriganova, A.B., Leontyeva, D.V., Ivanov, S., Bund, A., and Smirnova, N.V., Electrochemical dispersion technique for preparation of hybrid MO<sub>x</sub>-C supports and Pt/MO<sub>x</sub>-C electrocatalysts for low-temperature fuel cells, *J. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 46, p. 1245.  
<https://doi.org/10.1007/s10800-016-1006-5>
  35. Kuriganova, A.B., Leontyev, I.N., Alexandrin, A.S., Maslova, O.A., Rakhmatulline, A.I., and Smirnova, N.V., Electrochemically synthesized Pt/TiO<sub>2</sub>-C catalysts for direct methanol fuel cell applications, *Mendeleev Commun.*, 2017, vol. 27, p. 67.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.01.021>
  36. Kuriganova, A., Alexandrin, A., and Smirnova, N., Electrochemical dispersion method for TiO<sub>2</sub> nanoparticles preparation, *Key Eng. Mater.*, 2016, vol. 683, p. 419.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.683.419>
  37. Шерстюк, О.В., Пронькин, С.Н., Чувиллин, А.Л., Саланов, А.Н., Савинова, Е.Р., Цирлина, Г.А., Петрий, О.А. Электролитические осадки платины на стеклоглереде – закономерности формирования, морфология и адсорбционные свойства. *Электрохимия*. 2000. Т. 36. С. 836. [Sherstyuk, O.V., Pron'kin, S.N., Chuvilin, A.L., Salanov, A.N., Savinova, E.R., Tsirlina, G.A., and Petrii, O.A., Platinum electrodeposits on glassy carbon: the formation mechanism, morphology, and adsorption properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2000, vol. 36, p. 741.]
  38. Cooper, K.R., Ramani, V., Fenton, J.M., and Runz, H.N., Experimental Methods and Data Analyses for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Southern Pines: Scribner Associates Inc.*, 2005.
  39. Ulyankina, A., Avramenko, M., Kusnetsov, D., Firestein, K., Zhigunov, D., and Smirnova, N., Electrochemical Synthesis of TiO<sub>2</sub> under Pulse Alternating Current: Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity, *Chem. Select*, 2019, vol. 4, p. 2001.  
<https://doi.org/10.1002/slct.201803367>
  40. Куриганова, А.Б., Герасимова, Е.В., Леонтьев, И.Н., Смирнова, Н.В., Добровольский, Ю.А. Электрохимический способ получения нанодисперсного Pt/C катализатора и перспективы его применения в низкотемпературных топливных элементах. *МНЖ Альтернатив. энергетика и экология*. 2011. Т. 5. С. 58. [Kuriganova, A.B., Gerasimova, E.V., Leontiev, I.N., Smirnova, N.V., and Dobrovolskiy Yu.A., Electrochemical method for obtaining nanodispersed Pt/C catalyst and prospects for its application in low-temperature fuel cells, *Alternative energy and ecology*, 2011, vol. 5. p. 58.]
  41. Antolini, E., Review Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells, *J. materials sci.*, 2003, vol. 38, p. 2995.  
<https://doi.org/10.1023/A:1024771618027>
  42. Leontyev, I.N., Kuriganova, A.B., Leontyev, N.G., Hennet, L., Rakhmatullin, A., Smirnova, N.V., and Dmitriev, V., Size dependence of the lattice parameters of carbon supported platinum nanoparticles: X-ray diffraction analysis and theoretical considerations, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, p. 35959.  
<https://doi.org/10.1039/C4RA04809A>
  43. Tobaldi, D.M., Pullar, R.C., Seabra, M.P., and Labrincha, J.A., Fully quantitative X-ray characterisation of Evonik Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25, *Mater. Letters*, 2014, vol. 122, p. 345.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.055>
  44. López-Cudero, A., Solla-Gullón, J., Herrero, E., Aldaz, A., and Feliu, J.M., CO electrooxidation on carbon supported platinum nanoparticles: Effect of aggregation, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 644, p. 117.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.06.016>
  45. Liu, Y., et al., Electrochemical and ATR-FTIR study of dimethyl ether and methanol electro-oxidation on sputtered Pt electrode, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, p. 5781.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.02.061>
  46. Kerangueven, G., et al., Mechanism of Di(methyl)ether (DME) electrooxidation at platinum electrodes in acid medium, *J. Appl. Electrochem.*, 2006, vol. 36, p. 441.  
<https://doi.org/10.1007/S10800-005-9095-6>
  47. Shao, M., et al., In situ ATR-SEIRAS study of electro-oxidation of dimethyl ether on a Pt electrode in acid solutions, *Electrochem. Communications*, 2005, vol. 7, p. 459.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.02.024>
  48. Housmans, T.H.M. and Koper, M.T.M., Methanol Oxidation on Stepped Pt[*n*(111)-(110)] Electrodes: A Chronoamperometric Study, *J. Phys. Chem.*, 2003, vol. 107, p. 8557.  
<https://doi.org/10.1021/JP034291K>

49. Петрий, О.А. Прогресс в понимании механизмов электроокисления метанола и муравьиной кислоты на платиновых металах (Обзор). *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 3. [Petrii, O.A., The progress in understanding the mechanisms of methanol and formic acid electrooxidation on platinum group metals (a review). *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 1.] <https://doi.org/10.1134/S1023193519010129>  
<https://doi.org/10.1134/S0424857019010122>
50. Дамаскин, Б.Б., Некрасов, Л.Н., Петрий, О.А., Подловченко, Б.И., Стенина, Е.В., Федорович, Н.В. *Электродные процессы в растворах органических соединений*, М.: Изд-во МГУ, 1985. 312 с.
51. Бурштейн, Р.Х., Тюрин, В.С., Пшеничников, А.Г. Электрохимическое окисление углеводородов на платиновом электроде. *Докл. АН СССР*. 1965. Т. 160. № 3. С. 629. [Burshtein, R.Kh., Tyurin, V.S., and Pshenichnikov, A.G., Electrochemical oxidation of hydrocarbons on a platinum electrode, *Report AN SSSR*, 1965, vol. 160, no. 3, p. 629.]
52. Schröder, D. and Schwarz, H., FeO Activates Methane, *Angewandte Chemie Internat. Edition in English*, 1990, vol. 29, no. 12, p. 1433.
53. Dong, A., et al., Single PdO loaded on boron nanosheet for methane oxidation: A DFT study, *Progress in Natural Science: Mater. Internat.*, 2019, vol. 29, no. 3, p. 367. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.05.005>
54. Zhao, Z.-J., et al., Theoretical Insights into the Selective Oxidation of Methane to Methanol in Copper-Exchanged Mordenite, *ACS Catalysis*, 2016, vol. 6, no. 6, p. 3760. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6B00440>