

УДК 544.6+621.3

**ОКИСЛЕНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ  
НА НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ПЛАТИНЫ,  
ПАЛЛАДИЯ, НАНОТРУБОК И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ**

**А. А. Михайлова, Е. К. Тусеева, В. И. Жилов, О. А. Хазова<sup>✉</sup>, А. М. Скундин**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН  
119071, Россия, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4*

<sup>✉</sup>E-mail: okhazova@mail.ru

Поступила в редакцию 24.03.17 г.

Исследована кинетика анодного окисления муравьиной кислоты на электродах, содержащих композиты платины и палладия с полиэлектролитами, различающимися природой функциональных групп. Такие композиты, полученные методом ионного обмена, были нанесены на подслои из одностенных углеродных нанотрубок. Изучены следующие полиэлектролиты: хлорид полидиаллилдиметиламмония (PDDA), полиэтиленимин (PEI), полистиросульфоновая кислота (PSS) и полиакриловая кислота (PAA). Установлено, что введение полиэлектролитов не приводит к принципиальному изменению механизма анодного процесса, но влияет на соотношение скоростей отдельных параллельных стадий. Наибольшие скорости окисления муравьиной кислоты отмечены на композитах платины с PDDA и палладия с PSS.

*Ключевые слова:* углеродные нанотрубки, полиэлектролиты, окисление муравьиной кислоты, платина, палладий.

**ELECTROOXIDATION OF FORMIC ACID AT NANOSTRUCTURAL CATALYSTS ON THE BASE  
OF COMPOSITES OF NANOTUBES, POLYELECTROLYTES, PLATINUM AND PALLADIUM**

**Alla A. Mikhailova**, ORCID: 0000-0002-0624-0227, amikh40@mail.ru  
**Elena K. Tuseeva**, ORCID: 0000-0003-2154-8190, elenatusseeva@mail.ru  
**Valerii I. Zhilov**, ORCID: 0000-0002-6013-7936, zhilov@igic.ras.ru  
**Ol'ga A. Khazova<sup>✉</sup>**, ORCID: 0000-0003-3155-6661, okhazova@mail.ru  
**Alexander M. Skundin**, ORCID: 0000-0001-7627-5703, askundin@mail.ru

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS  
31, Leninsky prosp., Moscow, 119071, Russia*

Received 24.03.17

A kinetics of formic acid anodic oxidation at electrodes consisting from composites of platinum and palladium with polyelectrolytes is studied. Various polyelectrolytes studied have different functional groups. The composites were prepared via ionic exchange, and were supported at single walled carbon nanotubes. The following polyelectrolytes were studied: polydiallyldimethylammonium chloride (PDDA), polyethylene imine (PEI), polystyrene sulfonic acid (PSS) and polyacrylic acid (PAA). It was found that introduction of polyelectrolytes does not results in principal alteration of anodic process mechanism, but effects upon rated of separate parallel steps. The composites of Pt with PDDA and Pd with PSS were happen to be the most active.

*Key words:* carbon nanotubes, polyelectrolytes, formic acid oxidation, platinum, palladium.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-17-1-29-36

**ВВЕДЕНИЕ**

Реакция анодного окисления муравьиной кислоты привлекает особое внимание, поскольку, во-первых, муравьиная кислота рассматривается как перспективное жид-

кое топливо для топливных элементов и, во-вторых, эта реакция представляет собой идеальный модельный процесс для исследований в области электрокатализа. Механизм анодного окисления муравьиной кислоты на платине и других благородных ме-

таллах был предметом многочисленных исследований во второй половине прошлого века (см., например, [1–3]). К настоящему времени общепризнано, что анодное окисление муравьиной кислоты протекает по механизму хемосорбции с дегидрированием, причём образующиеся при дегидрировании хемосорбированные частицы могут иметь разную энергию хемосорбционной связи и условно могут быть разделены на легкоокисляющиеся и трудноокисляющиеся. Последние являются своеобразным каталитическим ядом. Легкоокисляющиеся частицы взаимодействуют с хемосорбированным кислородом с образованием конечного продукта окисления – диоксида углерода и удаляются с поверхности. Точная стехиометрия хемосорбированных частиц остаётся до сих пор предметом дискуссии, но в первом приближении можно считать, что это частицы  $\text{HCOO}^*$ , окисление которых сопряжено с образованием одного электрона (окисляется, по сути, атом водорода). Таким образом, в общем виде анодное окисление муравьиной кислоты протекает по двум параллельным путям, из которых только один приводит к образованию конечных продуктов окисления. Кроме анодного процесса с образованием хемосорбированных частиц возможен также процесс каталитического разложения муравьиной кислоты с образованием диоксида углерода и молекулярного водорода, который также подвергается анодному окислению; важно, что при этом не образуются хемосорбированные частицы. Относительные скорости всех параллельных процессов зависят от природы анодного электрокатализатора. Так, окисление муравьиной кислоты на палладии протекает практически на 100% по механизму каталитического разложения и окисления молекулярного водорода. На платине в зависимости от предобработки поверхности соотношение скоростей всех трёх параллельных процессов может изменяться в широких пределах.

Большинство последних исследований окисления муравьиной кислоты было на-

правлено на создание всё более активных электрокатализаторов. Очевидный путь – это разработка наноматериалов (как правило, многокомпонентных), в том числе материалов на носителях [4–11]. Интересным и перспективным направлением является также разработка электрокатализаторов, в которых используются композиты благородных металлов с полиэлектролитами [12–21]. В наших работах [12, 13] исследованы электрокатализаторы, в которых на поверхность углеродных нанотрубок наносился тот или иной полиэлектролит, а затем методом ионного обмена с последующим восстановлением туда осаждались наночастицы платиновых металлов. В частности, было установлено, что в реакции анодного окисления метанола значительную каталитическую активность проявляют композиты платины, содержащие полиакриловую (PAA) и полистиролсульфоновую (PSS) кислоты, имеющие анионную функциональную группу. Окисление метанола на платине протекает также по механизму хемосорбции с дегидрированием и образованием прочносвязанных и слабосвязанных частиц. Повышенная активность упомянутых выше электрокатализаторов была связана с влиянием анионной группы полиэлектролита на электронную плотность в платине, что приводит к ускорению окисления прочно хемосорбированных частиц [13]. Этот эффект хорошо объясняется на основе теории функционала плотности (DFT) [22].

В настоящей работе исследован процесс анодного окисления муравьиной кислоты на аналогичных электродах, содержащих композиты платины и палладия с полиэлектролитами, различающимися природой функциональных групп.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке с рабочим электродом, который представлял собой торец стержня из стеклоглерода диаметром 3 мм, запрессованного в тефлон, на который наносился активный слой, вспо-

могательным электродом из платинированной платиновой сетки и ртутно-сульфатным электродом сравнения.

Первоначально торец стеклоуглеродного стержня зачищали, полировали и обезжиривали в концентрированном растворе едкого калия. Затем наносили суспензию одностенных углеродных нанотрубок (NT) в 15%-ном растворе нафiona в изопропиловом спирте с содержанием 1 г/л NT. Расчётное количество NT составляло 50 мкг/см<sup>2</sup>. Изопропиловый спирт удаляли высушиванием на воздухе. В работе использовали одностенные углеродные нанотрубки высокой степени очистки с содержанием основного материала ~95 %. Способ получения NT, их очистка и свойства подробно описаны в работе [23]. Предполагалось, что нанесение нанотрубок облегчит последующее нанесение и удержание полиэлектролита на электроде за счет его π-π взаимодействия с основными графеновыми плоскостями нанотрубок.

Поверх нанотрубок наносили адсорбционный слой полиэлектролита с функциональными группами положительного или отрицательного заряда. Для этого электрод с нанесенными нанотрубками погружали в соответствующий раствор полиэлектролита в водном растворе 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 М NaCl на 30 мин и тщательно промывали водой. Концентрация полиэлектролитов во всех случаях составляла 1 г/л. Были исследованы следующие полиэлектролиты: хлорид полидиаллилдиметиламмония (PDDA), полиэтиленимин (PEI), полистиролсульфоновая кислота (PSS) и полиакриловая кислота (PAA). PDDA и PEI положительно заряженные функциональные группы, PSS и PAA отрицательно заряженные функциональные группы. После нанесения полиэлектролита проводили осаждение платины или палладия. Для этого электроды с адсорбированным PDDA и PEI погружали на 5 мин в раствор, содержащий платину или палладий в анионной форме, соответственно 10<sup>-2</sup> М H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> или 10<sup>-2</sup> М K<sub>2</sub>Pd(NO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а электро-

ды с PSS и PAA – в раствор, содержащий платину или палладий в катионной форме – соответственно 0.12 М Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> или 10<sup>-2</sup> М PdCl<sub>2</sub>. Далее электрод промывали водой и восстанавливали в 0.1 М NaBH<sub>4</sub> в течение 5 мин при комнатной температуре. Эту процедуру повторяли до 10 раз. В дальнейшем электроды будут обозначены с указанием типа полиэлектролита и металла, например: Pt/NT/GC (платина, нанесенная на углеродные нанотрубки на стеклоуглероде), Pt/PDDA/NT/GC (платина, нанесенная на PDDA на углеродных нанотрубках на стеклоуглероде) и т. д.

Количество обменных платины и палладия определяли атомно-эмиссионным методом синдуктивно связанной плазмы (AES-IPC). Как правило, это были единицы мкг на электрод.

В работе все потенциалы приведены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе (ОВЭ).

Для определения истинной площади поверхности платины проводили вольтамперометрические измерения в фоновом растворе (0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) при скорости развертки потенциала 10 мВ·с<sup>-1</sup> с предварительной активацией циклированием электрода в области потенциалов 0.0–1.0 В и оценивали количество электричества, соответствующее десорбции водорода в области потенциалов 0.4–0.0 В. Кроме того, истинную площадь поверхности платины измеряли по адсорбции меди из раствора 0.5 М CuSO<sub>4</sub> в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [24]. В этом случае медь адсорбировали вблизи равновесного потенциала при 0.3 В, отмывали электрод и ячейку от раствора меди и окисляли адатомы меди в процессе медленного вольт-амперного импульса в растворе фона (0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Разница между результатами при определении площади поверхности платины по адсорбции меди и по адсорбции водорода была незначительной. В случае палладия из-за существенной адсорбции водорода истинную поверхность определяли только по адсорбции меди. Предварительная активация про-

водилась циклированием электрода в области потенциалов 0.0–1.0 В.

Для характеристики механизма окисления муравьиной кислоты на образцах с платиной проводили измерения скорости дегидрирования в потенциостатическом режиме и измеряли вольтамперметрические кривые электрода в муравьиной кислоте при потенциале 0.4 В до полного спада тока. Поскольку на электродах с распределёнными по глубине параметрами нельзя применять быстрые потенциодинамические импульсы, вольт-амперные кривые снимали со скоростью  $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . Кроме того, оценивали относительное заполнение поверхности электрода хемосорбированными частицами по разности количества электричества, соответствующего адсорбции водорода в фоновом растворе и в растворе, содержащем муравьиную кислоту.

Зависимости стационарных токов окисления муравьиной кислоты от потенциала измеряли в растворе 0.1 М  $\text{HCOOH}$  в 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены вольтамперограммы окисления хемосорбированных частиц муравьиной кислоты на Pt/NT/GC и наноконпозитах с полиэлектролитами Pt/PDDA/NT/GC и Pt/PSS/NT/GC, а также на Pd/NT/GC. Как видно из рисунка, присутствие в композите полиэлектролитов не влияет на общий характер зависимостей (кривые 1–3), что является косвенным доказательством неизменности механизма протекающих процессов.

На рис. 2 представлены стационарные кривые окисления муравьиной кислоты на всех исследованных композитах платины (токи отнесены к единице электрохимически активной поверхности). Как видно из рисунка, наибольшие токи, превышающие в 4–5 раз токи на композитах платины с другими полиэлектролитами, наблюдаются на Pt/PDDA/NT/GC. Следует отметить, что в случае окисления метанола

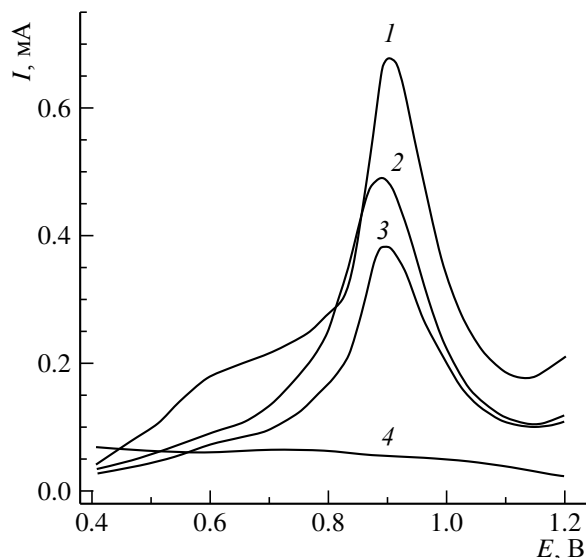


Рис. 1. Токи окисления адсорбированной 0.1 М  $\text{HCOOH}$  в 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на композитах: Pt/PDDA/NT/GC (1), Pt/PSS/NT/GC (2), Pt/NT/GC (3) и Pd/NT/GC (4)

Fig. 1. The currents of oxidation adsorbed 0.1 M  $\text{HCOOH}$  in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  on composites: Pt/PDDA/NT/GC (1), Pt/PSS/NT/GC (2), Pt/NT/GC (3) and Pd/NT/GC (4)

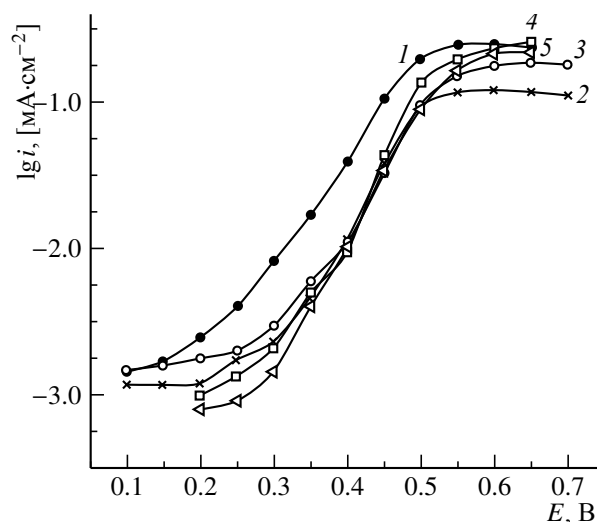


Рис. 2. Тафелевские зависимости стационарных токов окисления 0.1 М  $\text{HCOOH}$  + 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на композитах платины с различными полиэлектролитами: PDDA (1), без полиэлектролита (2), PSS (3), PAA (4), PEI (5). Токи отнесены к единице электрохимически активной поверхности

Fig. 2. Tafel plots of stationary currents of platinum oxidation with various polyelectrolytes: PDDA (1), without polyelectrolytes, (2), PSS (3), PAA (4), PEI (5). The currents normalized to electrochemically active surface

[13, 15, 16] наибольшие токи наблюдались на композитах платины с PSS и PAA, т. е. на полиэлектролитах с отрицательно заряженными функциональными группами. Как было отмечено во введении, это можно было объяснить на основе теории функционала плотности [22], а именно повышенной концентрацией электронов, способствующей окислению адсорбированных частиц CO. Вероятно, при хемосорбции муравьиной кислоты количество хемосорбированных частиц незначительно, и этот механизм не работает, а, скорее всего, сказывается химическое воздействие PDDA на разложение муравьиной кислоты на платине.

В таблице приведены данные о количествах электричества, соответствующих окислению водорода, образовавшегося в результате дегидрирования при хемосорбции и каталитическом разложении муравьиной кислоты ( $Q_{\text{дегидр}}$ ), количествах электричества, соответствующих заполнению поверхности адсорбированными органическими частицами ( $Q_{\text{зап}}$ ), а также количествах электричества, соответствующих полному окислению хемосорбированных частиц ( $Q_{\text{окисл}}$ ) для трех исследованных композитов платины. Наибольшие токи дегидрирования и окисления адсорбированного остатка наблюдаются на платине, нанесенной на PDDA (Pt/PDDA/NT/GC). Как видно, во всех случаях  $Q_{\text{дегидр}}$  превышает  $Q_{\text{окисл}}$ . Это позволяет сделать вывод о том, что окисление муравьиной кислоты протекает по нескольким возможным параллельным путям, а соотношение скоростей отдельных стадий зависит от наличия и природы полимерного электролита.

Иная картина наблюдается при окислении муравьиной кислоты на палладии (см. рис. 1, кривая 4). В отличие от платины, на

этом электроде не происходит хемосорбции с дегидрированием (рис. 3), а наблюдается каталитический распад муравьиной кислоты, сопровождающийся сильным газовыделением.

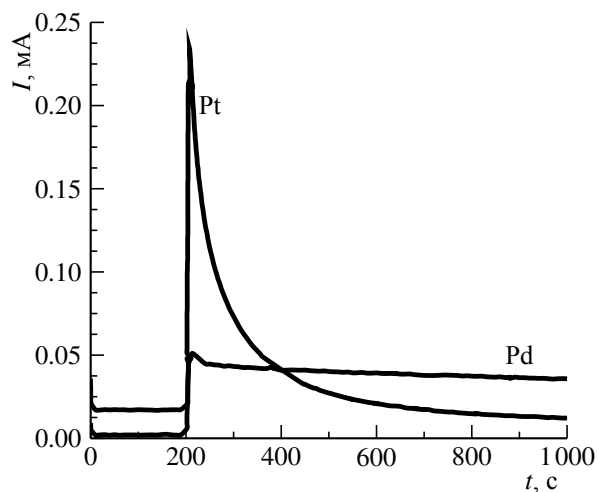


Рис. 3. Токи дегидрирования 0.1 М HCOOH в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на композитах Pt/NT/GC и Pd/NT/GC

Fig. 3. The currents of dehydrogenation of 0.1 M HCOOH in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on composites Pt/NT/GC и Pd/NT/GC

На рис. 4 приведены тафелевские зависимости стационарного тока окисления муравьиной кислоты на композитах палладия с различными полиэлектролитами. Из рисунка видно, что каталитическое влияние полиэлектролитов сказывается во всех случаях, при этом наиболее высокие токи наблюдаются на композите Pd/PSS/NT/GC. Стационарные токи возрастают почти на порядок по сравнению с Pd/NT/GC.

Полиэлектролит PSS имеет отрицательно заряженные функциональные группы, поэтому можно было бы предположить, что избыток электронов оказывает положительное влияние, однако это не сочетается с основной протекающей реакцией окисления

Таблица/ Table

Композиты	$S_{\text{ист.}}$ , см <sup>2</sup>	$Q_{\text{заполнения}}$ , мКл	$Q_{\text{дегидрирования}}$ , мКл	$Q_{\text{окисления}}$ , мКл
Pt/NT	1.36	0.282	29.15	13.0
Pt/PSS/NT	1.41	0.191	27.3	17.0
Pt/PDDA/NT	1.71	0.168	70	24.04

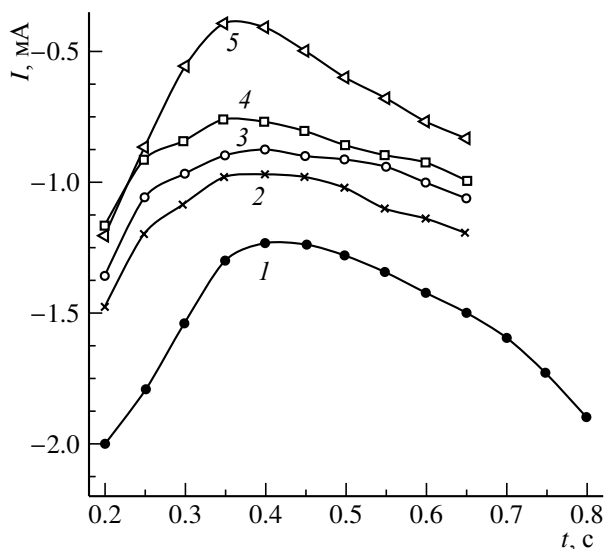


Рис. 4. Тафельские зависимости стационарных токов окисления 0.1M HCOOH + 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на композитах палладия с различными полиэлектролитами: без полиэлектролита (1), PDDA (2), PAA (3), PEI (4), PSS (5). Токи отнесены к единице электрохимически активной поверхности

Fig. 4. Tafel plots of stationary currents in 0.1M HCOOH + 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on composites of palladium with various polyelectrolytes and without composite (1), PDDA (2), PAA (3), PEI (4), PSS (5). The currents normalized to electrochemical active surface

водорода и поэтому, скорее всего, каталитическое влияние объясняется химическим воздействием полимера на распад муравьиной кислоты. Следует также отметить, что каталитический эффект наблюдается для всех полиэлектролитов как с положительно заряженными, так и с отрицательно заряженными функциональными группами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В продолжение исследований процессов анодного окисления простых органических веществ на композитах платиновых металлов с полиэлектролитами изучена кинетика окисления муравьиной кислоты на композитах платины и палладия с полиэлектролитами, различающимися природой функциональных групп. Установлено, что присутствие полиэлектролитов влияет на скорость отдельных стадий анодного процесса, не изменяя общего механизма, включающего в себя хемосорбцию с дегидрированием, окисление хемосорбированного продукта, а также окисление водорода, образующегося при каталитическом разложении HCOOH.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багоцкий В. С., Васильев Ю. Б. Каталитические и электрохимические процессы при окислении муравьиной кислоты на электродах-катализаторах // Топливные элементы. М.: Наука, 1968. С. 280–304.
2. Capon A., Parsons R. The Oxidation of Formic Acid at Noble Metal Electrodes // J. Electroanal. Chem. 1973. Vol. 44. P. 1–7.
3. Beden B., Léger J. M., Lamy C. Electrocatalytic Oxidation of Oxygenated Aliphatic Organic Compounds at Noble Metal Electrodes // Modern Aspects of Electrochemistry / eds. J. O.'M. Bockris, B. E. Conway, R. E. White. N.Y.: Plenum Press, 1992. Vol. 22. P. 97–264.
4. Zhou Y., Du C., Han G., Gao Y., Yin G. Ultra Low Pt Decorated PdFe Alloy Nanoparticles for Formic Acid Electro-oxidation // Electrochim. Acta 2016. Vol. 217. P. 203–209.
5. Godinez-Salomon F., Arce-Estrada E., Hallen-Lopez M. Electrochemical Study of the Pt Nanoparticles Size Effect in the Formic Acid Oxidation // Intern. J. Electrochem. Sci. 2012. Vol. 7. P. 2566–2576.
6. El-Nagar G. A., Mohammad A. M., El-Deab M., El-Anadouli B. E. Electro-oxidation of Formic Acid at Binary Platinum and Gold Nanoparticles-Modified Electrodes: Effect of Chloride Ions // Intern. J. Electrochem. Sci. 2014. Vol. 9. P. 4523–4534.
7. Xu J. B., Zhao T. S., Liang Z. X. Carbon Supported Platinum-Gold Alloy Catalysts for Direct Formic Acid Fuel Cells // J. Power Sources. 2008. Vol. 185. P. 857–861.
8. Al-Akraa I. M., Mohammad A. M., El-Deab M. S., El-Anadouli B. E. Advances in Direct Formic Acid Fuel Cells: Fabrication of Efficient Ir / Pd Nanocatalysts for Formic Acid Electro-Oxidation // Intern. J. Electrochem. Sci. 2015. Vol. 10. P. 3282–3290.
9. Qiu X., Zhang H., Dai Y., Zhang F., Wu P., Wu P., Tang Y. Sacrificial Template – Based Synthesis of Unified Hollow Porous Palladium Nanospheres for Formic Acid Electro-oxidation // Catalysts. 2015. Vol. 5. P. 992–1002.
10. Jiang K., Zhang H-X., Zou S., Cai W.-B. Electrocatalysis of Formic Acid on Palladium and

Platinum Surfaces: from Fundamental Mechanisms to Fuel Cell Applications // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16. P. 20360–20376.

11. Wang Y., Wu B., Gao Y., Tang Y., Lu T., Xing W., Liu C. Kinetic Study of Formic Acid Oxidation on Carbon Supported Pd Electrocatalyst // *J. Power Sources.* 2009. Vol. 192. P. 372–375.

12. Wang S., Jiang S. P., Wang X. Polyelectrolyte Functionalized Carbon Nanotubes as a Support for Noble Metal Electrocatalysts and their Activity for Methanol Oxidation // *Nanotechnology.* 2008. Vol. 19. P. 265601(bpp). DOI: 10.1088/0957-4484/19/26/265601.

13. Wang S., Yang F., Jiang S. P., Chen S., Wang X. Tuning the Electrocatalytic Activity of Pt Nanoparticles on Carbon Nanotubes via Surface Functionalization // *Electrochem. Com.* 2010. Vol. 12. P. 1646–1649.

14. Тусеева Е. К., Жигалина В. Г., Жигалина О. М., Чувиллин А. Л., Хазова О. А. Ультрадисперсные каталитические слои, состоящие из нанотрубок и поли(диаллилдиметиламония)хлоридного полимера // *Электрохимия.* 2013. Т. 49. № 3. С. 295–302.

15. Тусеева Е. К., Жигалина В. Г., Жигалина О. М., Жиров В. И., Хазова О. А. Каталитические слои на основе композитов из полимерных материалов, углеродных нанотрубок и адсорбированных частиц платины // *Электрохим. энергетика.* 2014. Т. 14, № 1. С. 26–34.

16. Михайлова А. А., Тусеева Е. К., Наумкин А. В., Переяславец А. Ю., Жиров В. И., Хазова О. А. Наноструктурные катализаторы на основе композитов платины, рутения, полиэлектролитов и нанотрубок // *Электрохим. энергетика.* 2016. Т. 16, № 1. С. 24–29.

17. Wang T. C., Cohen R. E., Rubner M. F. Metallodielectric Photonic Structures Based on Polyelectrolyte Multilayers // *Adv. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 1534–1537.

18. Zang X., Su Z. Polyelectrolyte-Multilayer-Supported Au@Ag Core-Shell Nanoparticles with High Catalytic Activity // *Adv. Mater.* 2012. Vol. 24. P. 4574–4577.

19. Chu C., Su Z. Facile Synthesis of AuPt Alloy Nanoparticles in Polyelectrolyte Multilayers with Enhanced Catalytic Activity for Reduction of 4-Nitrophenol // *Langmuir.* 2014. Vol. 30. P. 15345–15350.

20. Zan X., Su Z. Incorporation of Nanoparticles into Polyelectrolyte Multilayers via Counterion Exchange and *in situ* Reduction // *Langmuir.* 2009. Vol. 25(20). P. 12355–12360.

21. Wei J., Wang L., Zhang X., Ma X., Wahg H., Su Z. Coarsening of Silver Nanoparticles in Polyelectrolyte Multilayers // *Langmuir.* 2013. Vol. 29. P. 11413–11419.

22. Mavrikakis M., Hammer B. J. K. Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 81. P. 2819–2822.

23. Mikhaylova A. A., Tusseeva E. K., Mayorova N. A., Rychagov A. Yu., Volkovich Yu. M., Krestinin A. V., Khazova O. A. Single-Walled Carbon Nanotubes and their Composites with Polyaniline Structure, Catalytic and Capacitive Properties as Applied to Fuel Cells and Supercapacitors // *Electrochim. Acta.* 2011. Vol. 56. P. 3656–3665.

24. Максимов Ю. М., Лана А. С., Подловченко Б. И. Адсорбция атомов меди на палладиевых электродах // *Электрохимия.* 1989. Т. 25. С. 712–715.

## REFERENCES

1. Bagotsky V. S., Vasiliev Yu. B. Kataliticheskie i elektrokhimicheskie protsessy pri okislenii murav'inoi kisloty na elektrodakh-katalizatorakh. [*Catalytic and Electrochemical Processes at Formic acid oxidation on Electrodes-Catalysts.*] Moscow, Nauka Publ., 1968, pp. 280–304 (in Russian).

2. Capon A., Parsons R. The Oxidation of Formic Acid at Noble Metal Electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1973, vol. 44, pp. 1–7.

3. Beden B., Léger J. M., Lamy C. Electrocatalytic Oxidation of Oxygenated Aliphatic Organic Compounds at Noble Metal Electrodes. *Modern Aspects of Electrochemistry.* Eds. J. O.'M. Bockris, B. E. Conway, R. E. White. New York, Plenum Press, 1992, vol. 22, p. 97–264.

4. Zhou Y., Du C., Han G., Gao Y., Yin G. Ultra Low Pt Decorated PdFe Alloy Nanoparticles for Formic Acid. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 217, pp. 203–209.

5. Godinez-Salomon F., Arce-Estrada E., Hallen-Lopez M. Electrochemical Study of the Pt Nanoparticles

Size Effect in the Formic Acid Oxidation. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, vol. 7, pp. 2566–2576.

6. El-Nagar G. A., Mohammad A. M., El-Deab M., El-Anadouli B. E. Electrooxidation of Formic Acid at Binary Platinum and Gold Nanoparticles-Modified Electrodes: Effect of Chloride Ions. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014, vol. 9, pp. 4523–4534.

7. Xu J. B., Zhao T. S., Liang Z. X. Carbon Supported Platinum-Gold Alloy Catalysts for Direct Formic Acid Fuel Cells. *J. Power Sources*, 2008, vol. 185, pp. 857–861.

8. Al-Akraa I. M., Mohammad A. M., El-Deab M. S., El-Anadouli B. E. Advances in Direct Formic Acid Fuel Cells: Fabrication of Efficient Ir / Pd Nanocatalysts for Formic Acid Electro-oxidation. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, vol. 10, pp. 3282–3290.

9. Qiu X., Zhang H., Dai Y., Zhang F., Wu P. Pin Wu, Y. Tang. Sacrificial Template – Based Synthesis of Unified Hollow Porous Palladium Nanospheres for

Formic Acid Electro-oxidation. *Catalysts*, 2015, vol. 5, pp. 992–1002.

10. Jiang K., Zhang H.-X., Zou S., Gai W.-B. Electrocatalysis of Formic Acid on Palladium and Platinum surfaces: from Fundamental Mechanism to Fuel Cell Application. *Phys. Chem. Ghem. Phys.*, 2014, vol. 16, pp. 20360–20376.

11. Wang Y., Wu B., Gao Y., Tang Y. T. Lu, W. Xing, C. Liu. Kinetic Study of Formic Acid Oxidation on Carbon Supported Pd Electrocatalyst. *J. Power Sources*, 2009, vol. 192, pp. 372–375.

12. Wang S., Jiang S. P., Wang X. Polyelectrolyte Functionalized Carbon Nanotubes as a Support for Noble Metal Electrocatalysts and their Activity for Methanol Oxidation. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, pp. 265601(bpp). DOI: 10.1088/0957-4484/19/26/265601.

13. Wang S., Yang F., Jiang S. P., Chen S., Wang X. Tuning the Electrocatalytic Activity of Pt Nanoparticles on Carbon Nanotubes via Surface Functionalization. *Electrochem. Comm.*, 2010, vol. 12, pp. 1646–1649.

14. Tuseeva E. K., Zhigalina V. G., Zhigalina O. M., Chuvilin A. L., Naumkin A. V., Khazova O. A. Ultradisperse Catalytic Layers Supported by Nanotubes and Poly(dialildimetilammonium)chloride Polymer. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2013, vol. 49, pp. 265–271.

15. Tusseeva E. K., Zhigalina V. G., Zhigalina O. M., Zhilov V. I. O. A. Khazova. Kataliticheskie sloi na osnove kompozitov iz polimernykh materialov, uglerodnykh nanotrubok i adsorbiruyemykh chastits platiny [Catalytic Layers Composite from Polymeric Materials, Carbon Nanotubes and Adsorbed Particals of Platinum]. *Elektrohimicheskaja Energetika [Electrochemical energetics]*, 2014, vol. 14, no. 1, pp. 26–34 (in Russian).

16. Mikhailova A. A., Tuseeva E. K., Naumkin A. V., Pereyaslavtsev A. U., Zhilov V. I., Khazova O. A. Nanostrukturnye katalizatory na osnove

kompozitov platiny, ruteniya, polielektrolitov i nanotrubok [Nanostructural Catalists, composed on Composites of Platinum, Rutenium, Polyelectrolytes and Nanotubes]. *Elektrohimicheskaja Energetika [Electrochemical energetics]*, 2016, vol. 16, no. 1. pp. 24–29 (in Russian).

17. Wang T. C., Cohen R. E., Rubner M. Metal-iodielectric Protonic Structures Based on Polyelectrolyte Multilayers. *Adv. Mater.*, 2002, vol. 12, pp. 1534–1537.

18. Zang X., Su Z. Polyelectrolyte-Multilayer-Supported Au@Ag Core-Shell Nanoparticles with High Catalytic Activity. *Adv. Mater.*, 2012, vol. 24, pp. 4574–4577.

19. Chu C., Su Z. Facile Synthesis of AuPt Alloy Nanoparticles in Polyelectrolyte Multilayers with Enhanced Catalytic Activity for Reduction of 4-Nitrophenol. *Langmuir*, 2014, vol. 30, pp. 15345–15350.

20. Zan X., Su Z. Incorporation of Nanoparticles into Polyelectrolyte Multilayers via Counterion Exchange and in situ Redaction. *Langmuir*, 2009, vol. 25(20), pp. 12355–12360.

21. Wei J., Wang L., Zhang X., Ma X., Wahg H., Su Z. Coarsening of Silver Nanoparticles in Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir*, 2013, vol. 29, pp. 11413–11419.

22. Mavrikakis M., Hammer B., Norskov J. K. Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces. *Physical Rev. Lett.*, 1998, vol. 81, pp. 2819–2822.

23. Mikhaylova A. A., Tusseeva E. K., Mayorova N. A., Rychagov A. Yu., Volkovich Yu. M., Krestinin A. V., Khazova O. A. Single-Walled Carbon Nanotubes and their Composites with Polyaniline. Structure, Catalytic and Capacitive Properties as Applied to Fuel Cells and Supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 3656–3665.

24. Maksimov Yu. M., Lapa A. S., Podlovchenko B. I. Adsorbtsiya adatomov medi na palladievyykh elektrodakh [Adsorption of Adatoms of Copper on Palladium Electrodes]. *Elektrokhimiya [Electrochim]*, 1989, vol. 25, pp. 712–715 (in Russian).

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Михайлова Алла Александровна** – кандидат хим. наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный тел.: (495) 955-45-93, e-mail: amikh40@mail.ru

**Тусеева Елена Константиновна** – кандидат хим. наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный тел.: (495) 955-45-93, e-mail: elenatusseeva@mail.ru

**Жилов Валерий Иванович** – кандидат хим. наук, зав. сектором, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный тел.: (495) 952-25-66, e-mail: zhilov@igic.ras.ru

**Хазова Ольга Алексеевна** – кандидат хим. наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный тел.: (495) 955-45-93, e-mail: okhazova@mail.ru

**Скундин Александр Матвеевич** – главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный тел.: (495) 952-14-38, e-mail: askundin@mail.ru