

PACS numbers: 68.47.-h, 81.05.Ni, 81.16.Nc, 82.45.Jn, 82.45.Wx, 82.47.Wx

## **Окиснення формальдегіду на електродах, модифікованих поліанілін/паладійвмісним композитом**

Ю. Я. Семенюк, Н. Л. Надич, І. В. Салдан, О. В. Решетняк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6,  
79005 Львів, Україна*

Виконано модифікацію платинового електрода шляхом осадження на його поверхні тонких плівок поліаніліну (ПАН) і метал-полімерного композита (нано/мікрочастинки паладію–поліанілін) та досліджено електрокаталітичні властивості таких електродів щодо окиснення метанолу, формальдегіду та мурашиної кислоти у 1,0 М-водному розчині  $H_2SO_4$ . З'ясовано, що ПАН-модифіковані електроди мають електрокаталітичну активність щодо окиснення формальдегіду. Введення частинок паладію в поліанілін приводить до істотного зростання струмів окиснення–відновлення за рахунок збільшення провідності модифікувального поверхневого шару. Окрім того, встановлено, що частинки Pd сприяють глибшому окисненню формальдегіду, а саме, до карбон(II) оксиду, тоді як кінцевим продуктом на ПАН-модифікованому електроді є мурашина кислота.

The modification of platinum electrode is carried out by deposition of the thin films of polyaniline (PAn) and metal–polymeric (palladium nano/micro-particles–polyaniline) composite on its surface. Electrocatalytic properties of modified electrodes relative to the oxidation of methanol, formaldehyde, and formic acid within the 1.0 M aqueous  $H_2SO_4$  solution are studied. As determined, the PAn-modified electrodes show electrocatalytic properties relative to the formaldehyde oxidation. Introduction of palladium nanoparticles into the polyaniline leads to the substantial increase of redox currents because of higher conductivity of such modified surface layer. Besides, as shown, the Pd particles promote a profound formaldehyde oxidation, namely, until carbon(II) oxide, while the final product at the used PAn-modified electrode is a formic acid.

Выполнена модификация платинового электрода путём осаждения на его поверхности тонких плёнок полианилина (ПАН) и металл-полимерного композита (нано/микрочастицы палладия–полианилин), а также исследованы электрокаталитические свойства таких электродов относительно окисления метанола, формальдегида и муравьиной кислоты в 1,0 М-вод-

ном растворе  $H_2SO_4$ . Установлено, что ПАн-модифицированные электроды проявляют электрокаталитическую активность относительно окисления формальдегида. Введение в полианилин частиц палладия приводит к существенному возрастанию токов окисления–восстановления вследствие увеличения проводимости модифицирующего поверхностного слоя. Кроме того, показано, что частицы Pd способствуют более глубокому окислению формальдегида, а именно, до карбон(II) оксида, тогда как конечным продуктом на ПАн-модифицированном электроде является муравьиная кислота.

**Ключові слова:** поліанілін-паладієві композити, електрокаталітична активність, електроокиснення, формальдегід.

*(Отримано 19 листопада 2013 р.; після доопрацювання — 22 вересня 2014 р.)*

## 1. ВСТУП

Серед шістьох промислових типів паливних елементів останнім часом все більшого значення набуває електрохімічна система, де як паливо використовується метанол [1]. Інтерес до прямих метанольних паливних елементів (ПМПЕ) [2] зумовлений тим, що ця електрохімічна система позбавлена основного недоліку класичних киснево-водневих паливних елементів, а саме, проблем зі зберіганням водню. Метанол порівняно легко і повно (до вуглекислого газу) окиснюється в лужному середовищі [3, 4]. Проте ефективне функціонування ПМПЕ, з огляду на карбонізацію лужного електроліту, можливе лише в кислому середовищі, де електрохімічна активність метанолу значно нижча, а тому вимагає використання вискоефективних електрокаталізаторів [5]. Цілій низці вимог до них, як то: реалізувати низький потенціал окиснення метанолу, забезпечувати прийнятні швидкості цього процесу, мати високу стійкість до деградації, не утворювати (доокиснювати) карбон(I) оксиду тощо, відповідають електрокаталітичні системи на основі платиноїдів, серед яких найчастіше використовують біфункціональний каталізатор Pt–Ru [6–8].

Проте, з огляду на високу вартість цих металів, ведуться активні пошуки альтернативних електрокаталізаторів. Зокрема, перспективним для заміни коштовного Pt–Ru-електрокаталізатора є паладій [9–11]. ПАн, в свою чергу, виявляє каталітичні властивості щодо процесів окиснення деяких органічних сполук [12, 13]. Більше того, ПАн і його похідні у вигляді емеральдинової солі самі можуть виступати окисниками органічного субстрату (зокрема спиртів і первинних амінів) [14]. Тому можна передбачити, що результатом поєднання властивостей ПАн і дрібнодисперсних частинок Pd в композитах на їх основі може бути не лише одержання вискоефективної електрокаталітичної системи [15], але й виникнення синергетичного ефекту.

Тому метою нашої роботи було синтезувати наповнені нано/мікрочастинками паладію поліанілінові композити та вивчити їх каталітичну активність щодо реакцій електроокиснення метанолу, а також формальдегіду та мурашиної кислоти, які є інтермедіатами його окиснення.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1. Характеристика реактивів та обладнання

Використовували анілін (Ан) марки 'SIGMA-ALDRICH' (чистота >95%), який переганяли у вакуумі. Інші використані реактиви відповідали кваліфікації «х.ч.» або «ч.д.а»; воду було перегнано двічі.

В електрохімічних дослідженнях використовували комплекс апаратури для електрохімічних досліджень, який складався з біпотенціостата Model AFCBP1 (Pine Instrument Company) та аналого-цифрового перетворювача, сполучених з персональним комп'ютером. Модифікацію поверхні робочого електрода суто полімерними або композиційними плівками та їх циклічні вольтамперометричні дослідження виконували в стандартній триелектродній скляній електрохімічній комірці об'ємом 50 см<sup>3</sup> за триелектродною схемою. Робочим та допоміжним електродами слугувала платина. Всі значення потенціалів у роботі наведено стосовно насиченого хлорсрібного (Ag/AgCl) електрода, який використовували як електрод порівняння. Швидкість сканування потенціалу ( $s_E$ ) становила 50 мВ·с<sup>-1</sup> для всіх досліджуваних систем. Вивчення електрокаталітичної активності модифікувальних плівок щодо реакції окиснення метанолу, формальдегіду та мурашиної кислоти здійснювали у 1,0 М-водних розчинах сульфатної кислоти. Одночасно вміст відповідних субстратів (метанолу, формальдегіду та мурашиної кислоти) у досліджуваних розчинах становив 3 мас.%. Усі електрохімічні дослідження виконували після 15-хвилинного барботування приготованих розчинів аргоном для видалення розчиненого кисню.

Для одержання зображень компонентів вихідної полімеризаційної суміші та поверхні модифікованого робочого електрода методом сканівної електронної мікроскопії (СЕМ) використовували електронні мікроскопи Hitachi S-4800 та РЭММА-102-02 з енергією паралельного пучка електронів 6 та 20 кВ відповідно. Елементний аналіз виконували методом енергодисперсійної (ЕД) спектроскопії на цьому ж обладнанні.

### 2.2. Синтез дисперсного паладію

Для одержання нано/мікрочастинок паладію наважку цього мета-

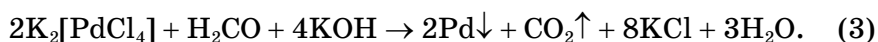
лу масою  $\cong 1$  г розчиняли у киплячій суміші хлороводневої ( $\cong 37\%$ ) та нітратної ( $\cong 68\%$ ) кислот [16, 17]:



Після повного видалення нітроген(II) оксиду, внаслідок дії на одержаний водний розчин  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  надлишку концентрованої  $\text{HCl}$  протягом 1 год., воду частково випаровували, а  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  нейтралізували 1 М-розчином  $\text{KOH}$  до  $\text{pH} \cong 8$ :



Утворення частинок паладію відбувалося внаслідок відновлення  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$  формальдегідом, який додавали до утвореного розчину порціями по  $1 \text{ см}^3$ , відповідно до рівняння [16]:



Одержаний порошок паладію надалі багаторазово промивали водою та висушували у вакуумі.

### 2.3. Модифікація платиного електрода поліаніліновими та ПАН–Pd-композитними плівками

Осадження поліанілінової (ПАН) плівки на робочий платиновий електрод-субстрат виконували потенціодинамічним методом з 0,1 М-розчину аніліну в 1,0 М-розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Сканування потенціалу здійснювалося протягом 10 циклів в інтервалі потенціалів від  $-0,1$  до  $+0,9$  В (до  $+1,2$  В під час першого циклу сканування).

Модифікування поверхні платини Pd–ПАН-композитними плівками здійснювали за ідентичних умов. Для цього 10 мкг синтезованого порошку паладію вносили в 15 мл 0,1 М-розчину  $\text{An}$  в 1,0 М-розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та, для дезагрегування частинок паладію та їх рівномірного розподілу за всім об'ємом полімеризаційної суміші, піддавали дії ультразвуку протягом 1 хвилини. При подальшому електрохімічному синтезі ПАН частинки паладію захоплювалися осаджуваною плівкою з утворенням метал-полімерного композита, що підтверджено результатами ЕД-спектроскопії одержаних плівок.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Циклічні вольтамперограми (ЦВА) платиного електрода в середовищі 1,0 М- $\text{H}_2\text{SO}_4$  наведено на рис. 1, а. Виділення водню в даному випадку починається за потенціалів  $E < 0,2$  В як за катодної, так

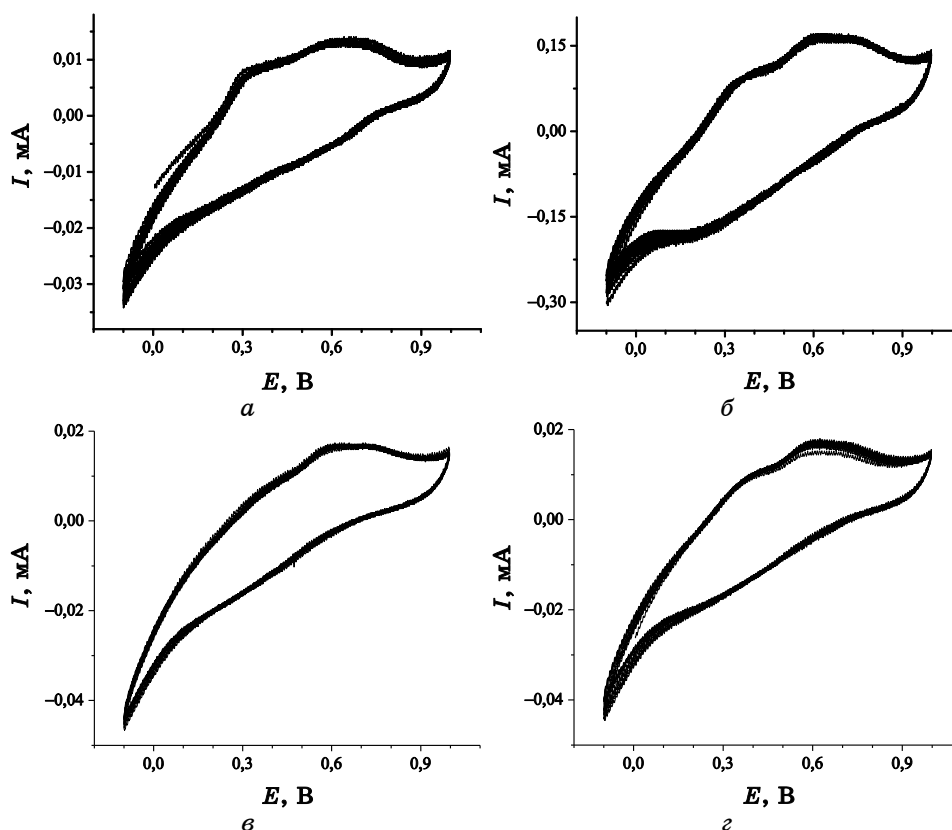
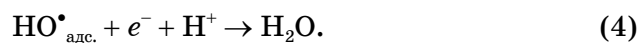


Рис. 1. ЦВА немодифікованого платинового електрода в середовищі 1,0 М- $\text{H}_2\text{SO}_4$ : за відсутності органічного субстрату (а) та при введенні в розчин 3 мас. %  $\text{CH}_3\text{OH}$  (б),  $\text{НСОН}$  (в) та  $\text{НСООН}$  (г).

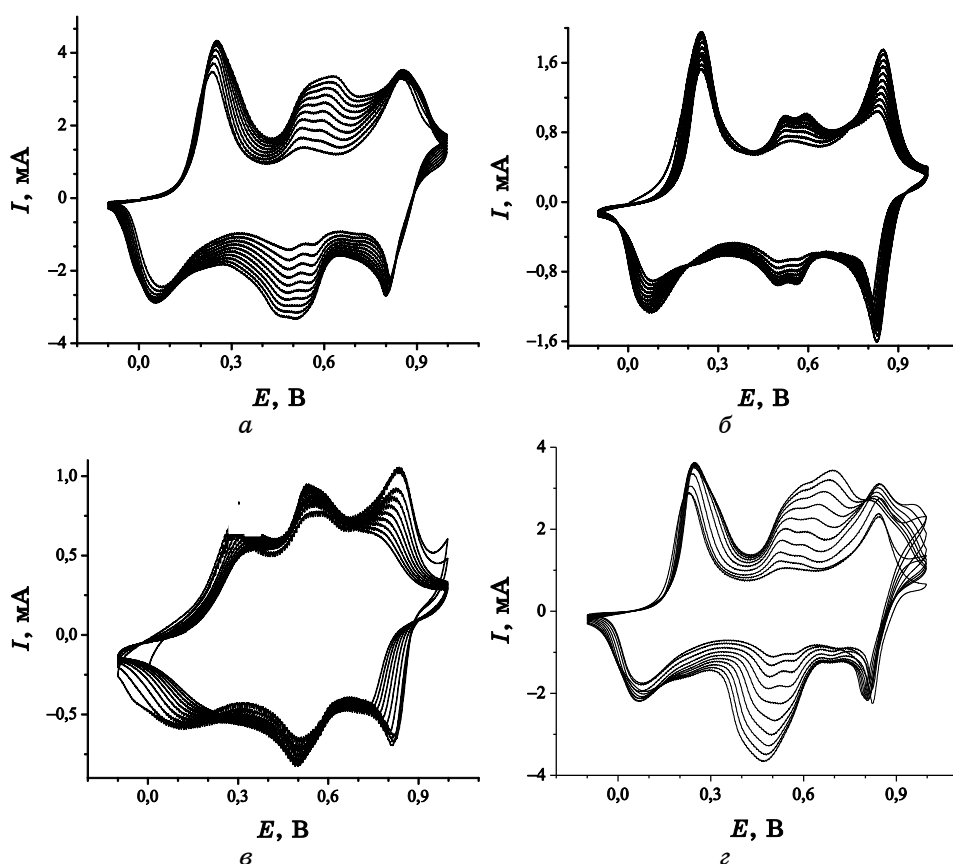
і анодної розгортки потенціалу. Водночас два максимуми струмів окиснення, що спостерігаються на ЦВА при 0,3 та 0,6 В, пов'язані з окисненням молекулярного водню та утворенням хемосорбційного шару  $\text{HO}^\bullet$ -радикалів, які утворюються внаслідок окиснення молекул води [18]. Підтвердженням цього є оборотність піка при +0,6 В — наявність за практично того ж значення потенціалу максимуму струму відновлення внаслідок реакції:



Введення в розчин додатків метанолу, формальдегіду та мурашиної кислоти практично не змінюють форму ЦВА (рис. 1, б–г), що є свідченням відсутності електрокаталітичної активності немодифікованого платинового електрода щодо окиснення цих речовин у

кислому середовищі.

Нанесення на поверхню платинового електрода тонкого модифікувального поліанілінового шару істотно змінює вид циклічних вольтамперограм. Як свідчить рис. 2, *a*, ПАН-модифікація електрода призводить до виникнення чотирьох спряжених максимумів оборотного окиснення-відновлення, а саме, при 0,25/0,05, 0,55–0,6/0,45–0,5 та 0,9/0,8 В. Згідно з літературними даними, перший максимум струмів окиснення при 0,25 В відповідає утворенню катіон-радикалів (поляронів) [19, 20], пік за потенціалу 0,90 В — утворенню дикатіон-радикалів (біполяронів) [21], а подвійний середній пік окиснення при 0,55–0,6 В — електрохімічним перетворенням продуктів електрохімічної деструкції поліаніліну — парі бензохінон/гідрохінон [22]. Катодні піки струмів відповідають зво-



**Рис. 2.** ЦВА модифікованого поліаніліновою плівкою платинового електрода в середовищі 1,0 М- $\text{H}_2\text{SO}_4$ : за відсутності органічного субстрату (*a*) та при введенні в розчин 3 мас. %  $\text{CH}_3\text{OH}$  (*b*),  $\text{HSOH}$  (*c*) та  $\text{HSOON}$  (*d*).

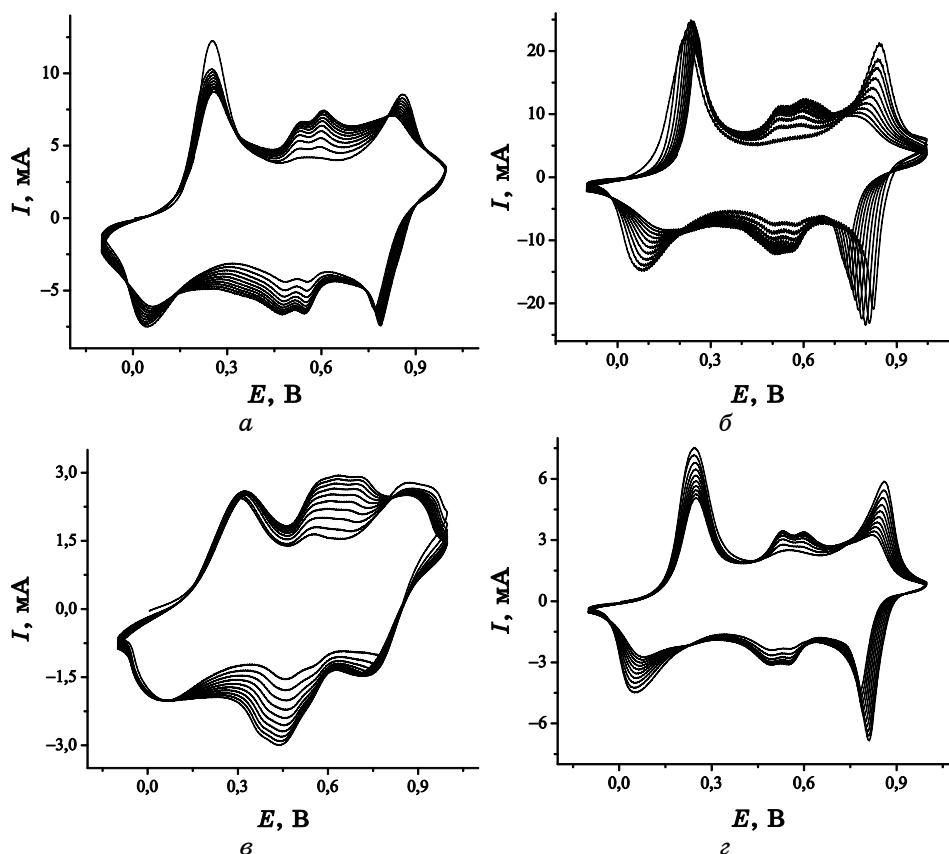
ротним процесам відновлення.

В присутності метанолу (рис. 2, б) чітко простежується зміна характеру ЦВА ПАН-модифікованого електрода. Середній здвоєний оборотній максимум окиснення–відновлення істотно зменшується в порівнянні з піками струмів утворення–розряду поляронів та біполяронів. Поясненням цього є, очевидно, краща розчинність продуктів деструкції ПАН у розчині, що містить метанол і, як результат, їх «вимивання» в об'єм розчину. Водночас зменшення величин струмів при подальшому циклюванні дає підстави говорити про адсорбцію метанолу на поверхні електрода, проте максимум струму, який відповідає окисненню цього субстрату, на ЦВА не спостерігається.

Найбільші зміни у формі ЦВА ПАН-модифікованого електрода в присутності досліджуваних субстратів спостерігаються для 3% (мас.) розчину HCOH. Як видно з рис. 2, в, у присутності формальдегіду спостерігається істотне зменшення струмів оборотнього переходу лейкомеральдин/емеральдин (0,3/0,05 В) та емеральдин/пернігранілін (при 0,85/0,8 В), проте виникає чіткий анодний максимум при 0,6 В, якому відповідає сорбційне окиснення формальдегіду. Водночас наявність нового катодного піка з максимумом при 0,5 В свідчить, що електрохімічне окиснення HCOH є оборотнім, а значить, зупиняється, виходячи з класичної схеми електрохімічних перетворень метанолу, запропонованої Багоцьким з співавторами [3], на утворенні мурашиної кислоти, яка може оборотно відновлюватися назад до формальдегіду.

ЦВА ПАН-модифікованого електрода в присутності мурашиної кислоти (рис. 2, г) подібна до вольтамперограми, одержаної для розчинів CH<sub>3</sub>OH (рис. 2, б). Проте істотно зростає висота здвоєних середніх піків окиснення–відновлення в інтервалі потенціалів +0,4–0,8 В. Порівнюючи ЦВА на рис. 2, г та рис. 2, в, можна зробити висновок, що окиснення HCOOH у цьому випадку практично не відбувається, а її введення в електроліт призводить лише до пришвидшення процесів деструкції поліанілінового шару на поверхні платинового електрода.

З метою покращення електрокаталітичних властивостей платинового електрода щодо реакції окиснення досліджених органічних субстратів, нами виконано його подвійну модифікацію, осаджуючи на його поверхні ПАН одночасно з нано/мікрочастинками паладію. Електрокаталітичну активність такого ПАН–Pd-модифікованого електрода було досліджено подібно, як і в попередніх випадках, методом циклічної вольтамперометрії. ЦВА такого електрода в 1,0 М-водному розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 3, а) практично ідентична вольтамперограмі ПАН-модифікованого електрода (рис. 2, а), проте сила струму, яка відповідає катодним та анодним пікам, зростає практично на порядок.



**Рис. 3.** ЦВА модифікованого композитом поліанілін–нано/мікрочастинки паладію платинового електрода в середовищі 1,0 М- $\text{H}_2\text{SO}_4$ : за відсутності органічного субстрату (а) та при введенні в розчин 3 мас.%  $\text{CH}_3\text{OH}$  (б),  $\text{НСОН}$  (в) та  $\text{НСООН}$  (з).

При введенні  $\text{CH}_3\text{OH}$  та  $\text{НСООН}$  (рис. 3, з) форми ЦВА (рис. 3, б та рис. 3, з відповідно) є практично ідентичними як для ПАН-модифікованого електрода (рис. 2, б та рис. 2, з відповідно). Тому можна зробити висновок, що роль паладієвих nano/мікрочастинок зводиться лише до збільшення провідності полімерного модифікувального шару на поверхні електрода.

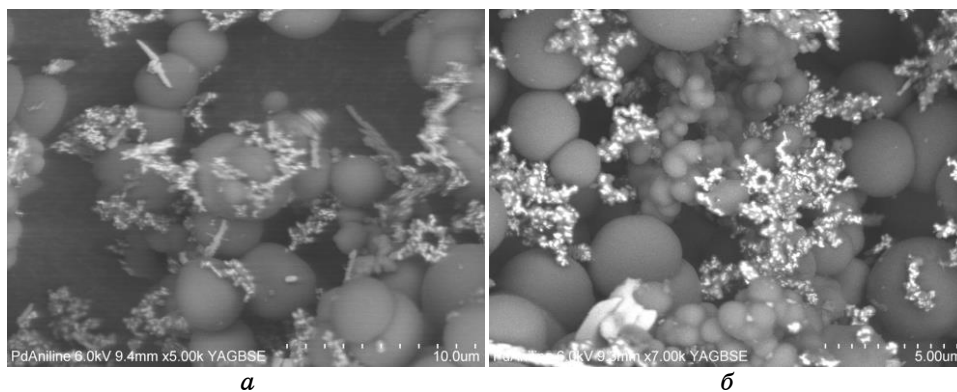
Водночас у присутності  $\text{НСОН}$  для ПАН–Pd-модифікованого електрода спостерігається трикратне збільшення струмів окиснення цього субстрату (рис. 3, в) у порівнянні з ПАН-модифікованим електродом. Важливим є те, що одночасно істотно зменшується висота оборотніх максимумів окиснення–відновлення при 0,25/0,05 В та 0,9/0,8 В, що свідчить про адсорбцію значної кількості органічного субстрату на поверхні електрода, насамперед за рахунок утворення



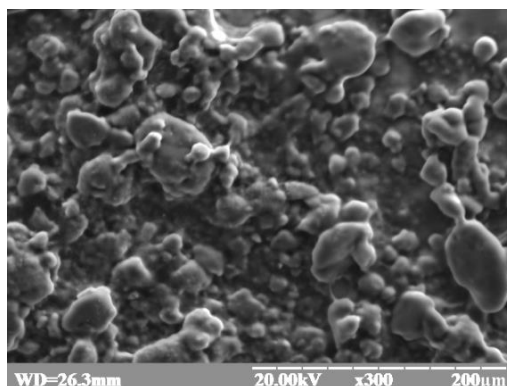
водневих зв'язків між атомами Оксигену карбонільних груп молекул формальдегіду та гідрогенами кватернізованого нітрогену поліанілінового ланцюга.

Поряд з піком окиснення при 0,6 В виникає ще один максимум при 0,72 В, який можна віднести до утворення  $\text{HO}^\bullet$ -радикалів внаслідок окиснення молекул води за таких високих значень електродного потенціалу. З огляду на сильні окиснювальні властивості цих частинок, вони здатні до подальшого окиснення утворених за нижчих значень потенціалу інтермедіатів окиснення формальдегіду. Підтвердженням цього припущення є форма катодного максимуму в області 0,3–0,6 В. Детальний аналіз показує, що він складається з трьох хвиль відновлення (з максимумами струму при 0,36 В, 0,45 В та 0,53 В), які накладаються, при тому, що в цій же області простежується лише один максимум струму окиснення. Тому можна припустити, що частинки паладію каталізують не лише двоелектронне окиснення  $\text{НСОН}$  (очевидно до  $\text{СО}$ ), але також зворотний процес відновлення стабільних інтермедіатів, що утворилися під час анодної гілки сканування потенціалу.

Проте одержані результати свідчать, що для практичного використання такого типу композитів величини струмів окиснення, зокрема формальдегіду, є недостатніми. Причинами цього є, насамперед, структура самого композита. Як показали результати сканівної електронної мікроскопії (рис. 4) вихідної полімеризаційної суміші, яка використовувалася для осадження ПАН–Pd-композита, за описаних вище умов її приготування відбувається утворенням водної емульсії аніліну, де можна виділити три різні фази, а саме:



**Рис. 4.** СЕМ-зображення (збільшення  $\times 5000$  (а) та  $\times 7000$  (б) разів) вихідної полімеризаційної суміші для модифікування поверхні платини ПАН–Pd-композитними плівками (0,1 М-розчин Ан в 1,0 М-водному розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з доданим полідисперсним паладієм) після дії на неї ультразвуку протягом 1 хвилини.



**Рис. 5.** СЕМ-зображення (збільшення в 300 разів) поверхні робочого платиного електрода, модифікованого шаром поліанілін-паладієвого композита.

полідисперсний Pd-порошок з діаметром агрегатів  $\cong 0,5$  мкм та довжиною  $\cong 3-7$  мкм, одиничні частинки Pd (розміром  $\cong 0,05-0,2$  мкм), покриті емеральдиною формою ПАН, та анілінові кулі діаметром  $\cong 2-5$  мкм з вмістом паладію  $\cong 0,2$  ат.% (результати ЕД-спектроскопії). Попередній аналіз результатів [23] показав, що під час приготування вихідної полімеризаційної суміші відбувається часткова полімеризація аніліну в поверхневому шарі його крапель з утворенням емеральдиної солі або основи ПАН, що стабілізує їх сферичну форму. До такого ефекту призводить навіть нетривале ультразвукове оброблення вихідної суміші [24–26]. Тому, як свідчать СЕМ-зображення, наведені на рис. 5, осаджений композит зберігає гранулярну структуру, а на поверхні модифікувального шару знаходиться лише порівняно незначна частка осадженого паладію, оскільки більша його частина внаслідок оклюзії поліаніліном під час осадження, знаходиться в об'ємі композита і, як результат, не приймає участь у проходженні редокс-процесів, які локалізуються на поверхні електрода (ПАН–Pd-модифікувального шару).

#### 4. ВИСНОВКИ

Отож, як свідчать наведені результати, ПАН-модифіковані електроди мають електрокаталітичну активність лише щодо окиснення формальдегіду, якому відповідає чіткий анодний максимум при потенціалі  $+0,6$  В (відносно насиченого Ag/AgCl електрода порівняння). Введення в полімерний модифікувальний шар нано/мікрочастинок Pd приводить до значного (в 3–10 разів) зростання струмів окиснення–відновлення внаслідок, насамперед, збільшення електропровідності метал-полімерного композита, що утворився. Вод-

ночас окиснення НСОН на Pd-ПАн-модифікованому електроді відбувається глибше в порівнянні з ПАн-модифікованим електродом, а кінцевим продуктом окиснення є, очевидно, карбон(II) оксид, тоді як на ПАн-модифікованому електроді — мурашина кислота. Для збільшення каталітичної активності Pd-ПАн-композита очевидно необхідно збільшити вміст металевих частинок паладію на поверхні електрода, а також збільшити ступінь їх дисперсності, оскільки навіть ультразвукове оброблення недостатньо ефективно для їх дезагрегування. Окрім того, з огляду на перспективність використання таких композитів у прямих формальдегідних паливних елементах, необхідно досягнути повного окиснення органічного субстрату — до вуглекислого газу, що можливо шляхом введення металупромотора, наприклад рутенію, який ефективно доокиснював би карбон(II) оксид до карбон(IV) оксиду.

## ПОДЯКА

Ця праця стала можливою частково завдяки науково-дослідній роботі ХФ-149Ф (№ держреєстрації 0113U003055), що фінансується Міністерством освіти і науки України.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. A. Suominen and A. Tuominen, *J. Business Chem.*, **7**: 117 (2010).
2. L. Jörisen and V. Gogel. *Direct Methanol: Overview (Encyclopaedia of Electrochemical Power Sources* (Eds. J. Garche, C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. J. Rand, and B. Scrosati) (Amsterdam–Boston: Elsevier B.V.: 2009), vol. 2, p. 370.
3. V. S. Bagotsky, Yu. B. Vassiliev, and O. A. Khazova, *J. Electroanal. Chem.*, **81**: 229 (1977).
4. E. H. Yu, K. Scott, and R. W. Reeve, *J. Electroanal. Chem.*, **547**: 17 (2003).
5. F. Vigier, S. Rousseau, C. Coutanceau et al., *Top. Catal.*, **40**: 111 (2006).
6. H. A. Gasteiger, N. Marković, P. N. Ross, Jr., and E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **141**: 1795 (1994).
7. A. V. Tripkovic, K. D. Popovic, B. N. Grgur et al., *Electrochim. Acta*, **47**: 3707 (2002).
8. J. Huang, Z. Liu, C. He, and L. M. Gan, *J. Phys. Chem. B*, **109**: 16644 (2005).
9. C. Bianchini and P. K. Shen, *Chem. Rev.*, **109**: 4183 (2009).
10. C. W. Xu, H. Wang, P. K. Shen, and S. P. Jiang, *Adv. Mater.*, **19**: 4256 (2007).
11. J. Liu, J. Ye, C. Xu et al., *J. Power Sources*, **177**: 67 (2008).
12. K. R. Prasad and N. Munichandraiah, *J. Power Sources*, **103**: 300 (2002).
13. Z. Wang, *J. Electroanal. Chem.*, **599**: 121 (2007).
14. C. W. Lee, H. Y. Hwang, H. M. Jeong et al., *Synth. Met.*, **159**: 1820 (2009).
15. Є. Ковальчук, Ю. Семенюк, О. Перевізник та ін., *Вісник Львівського університету. Сер. хім.*, **54**: 296 (2013).
16. Г. Брауэр, О. Глемзер, Г.-Л. Грубе и др., *Руководство по неорганическому*

- синтезу* (Москва: Мир: 1985), т. 5, с. 1809 (пер. с нем.).
17. P. A. Lidin, V. A. Molochko, L. L. Andreeva, *Химические свойства неорганических веществ* (Москва: Химия: 2000).
  18. I. Koryta, I. Dvorjak, V. Bogachkova, *Электрохимия* (Москва: Мир: 1977) (пер. с чеш.).
  19. D. S. Boudreaux, R. R. Chance, J. F. Wolf et al., *J. Chem. Phys.*, **85**: 4584 (1986).
  20. A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **88**: 317 (1989).
  21. S. H. Glarum and J. H. Marshall, *J. Electrochem. Soc.*, **134**: 2160 (1987).
  22. D. E. Stilwell and S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **135**: 2491 (1988); *ibidem*, **135**: 2497 (1988).
  23. Yu. Semenyuk, O. Pereviznyk, J.-P. Pinheiro et al. (in press).
  24. X. Jing, Y. Wang, D. Wu et al., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **44**: 1014 (2006).
  25. H. Xia and Q. Wang, *J. Nanopart. Res.*, **3**: 399 (2001).
  26. H. Xia and Q. Wang, *Chem. Mater.*, **14**: 2158 (2002).

## REFERENCES

1. A. Suominen and A. Tuominen, *J. Business Chem.*, **7**: 117 (2010).
2. L. Jörissen and V. Gogel. *Direct Methanol: Overview (Encyclopedia of Electrochemical Power Sources)* (Eds. J. Garche, C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. J. Rand, and B. Scrosati) (Amsterdam–Boston: Elsevier B.V.: 2009), vol. 2, p. 370.
3. V. S. Bagotsky, Yu. B. Vassiliev, and O. A. Khazova, *J. Electroanal. Chem.*, **81**: 229 (1977).
4. E. H. Yu, K. Scott, and R. W. Reeve, *J. Electroanal. Chem.*, **547**: 17 (2003).
5. F. Vigier, S. Rousseau, C. Coutanceau et al., *Top. Catal.*, **40**: 111 (2006).
6. H. A. Gasteiger, N. Marković, P. N. Ross, Jr., and E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **141**: 1795 (1994).
7. A. V. Tripkovic, K. D. Popovic, B. N. Grgur et al., *Electrochim. Acta*, **47**: 3707 (2002).
8. J. Huang, Z. Liu, C. He, and L. M. Gan, *J. Phys. Chem. B*, **109**: 16644 (2005).
9. C. Bianchini and P. K. Shen, *Chem. Rev.*, **109**: 4183 (2009).
10. C. W. Xu, H. Wang, P. K. Shen, and S. P. Jiang, *Adv. Mater.*, **19**: 4256 (2007).
11. J. Liu, J. Ye, C. Xu et al., *J. Power Sources*, **177**: 67 (2008).
12. K. R. Prasad and N. Munichandraiah, *J. Power Sources*, **103**: 300 (2002).
13. Z. Wang, *J. Electroanal. Chem.*, **599**: 121 (2007).
14. C. W. Lee, H. Y. Hwang, H. M. Jeong et al., *Synth. Met.*, **159**: 1820 (2009).
15. Ye. Kovalchuk, Yu. Semenyuk, O. Pereviznyk et al., *Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim.*, **54**: 296 (2013) (in Ukrainian).
16. G. Brauer, O. Glemser, H.-J. Grube et al., *Rukovodstvo po Neorganicheskomu Sintezu* [Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie] (Moscow: Mir: 1985), vol. 5, p. 1809 (Russian translation).
17. P. A. Lidin, V. A. Molochko, and L. L. Andreeva, *Химические Свойства Неорганических Веществ* (Moscow: Khimiya: 2000) (in Russian).
18. J. Koryta, J. Dvořák, and V. Boháčková, *Elektrochemie* (Moscow: Mir: 1977) (Russian translation).
19. D. S. Boudreaux, R. R. Chance, J. F. Wolf et al., *J. Chem. Phys.*, **85**: 4584

- (1986).
20. A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **88**: 317 (1989).
  21. S. H. Glarum and J. H. Marshall, *J. Electrochem. Soc.*, **134**: 2160 (1987).
  22. D. E. Stilwell and S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **135**: 2491 (1988); *ibidem*, **135**: 2497 (1988).
  23. Yu. Semenyuk, O. Pereviznyk, J.-P. Pinheiro et al. (in press).
  24. X. Jing, Y. Wang, D. Wu et al., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **44**: 1014 (2006).
  25. H. Xia and Q. Wang, *J. Nanopart. Res.*, **3**: 399 (2001).
  26. H. Xia and Q. Wang, *Chem. Mater.*, **14**: 2158 (2002).