

# La 掺杂对 NiCo/Cu 的显微结构及电催化性能的影响

王 贵, 唐谊平, 曹华珍, 郑国渠, 侯广亚

(浙江工业大学 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310014)

**摘 要:** 通过简单的一步水热法在铜片上负载 La 掺杂 NiCo 合金制备催化电极。借助 XRD、FESEM、循环伏安测试研究了溶液中  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  摩尔比、La 掺杂量对试样物相、显微结构、负载量及甲醇电催化氧化性能的影响。研究表明: Co 元素的引入使生长的颗粒粒径增大, 负载量显著增加。随着溶液中  $\text{Co}^{2+}$  量的增加, 峰电流密度先增后减。 $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  摩尔比在 8:2 时性能良好, 与 Ni/Cu 电极相比, 峰电流密度提升了约 28.4%。La 的掺杂使 NiCo 颗粒呈现多边化, 进而影响电化学性能, 随着 La 的掺杂量的增加, 峰电流密度先升后降, 掺杂 0.1 mmol/L  $\text{La}^{3+}$  的试样获得良好的性能, 峰电流密度达到了 50.36 mA/cm<sup>2</sup>, 2000 次循环后仍保留近初始的 100%, 具有优异的稳定性, 有望用于直接甲醇燃料电池 (DMFC) 阳极材料。

**关键词:** 甲醇电催化氧化; NiCo 合金; 水热合成; La 掺杂

**中图分类号:** TM911.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2020)12-4230-06

近年来, 环境和能源危机日益严峻, 对新的清洁能源需求越发强烈。直接甲醇燃料电池 (DMFC) 具有低温、无污染和高效率等优点, 越来越受到人们的关注<sup>[1-3]</sup>, 其性能很大程度上取决于电极材料的电催化活性和电极电子传输速率<sup>[1]</sup>。一些贵金属在甲醇氧化反应 (MOR) 中具有高催化效率, 但由于成本高, 阻碍了其大规模应用<sup>[4]</sup>, 因此开发低成本非贵金属阳极催化电极是研究重点之一<sup>[1,3,4]</sup>。

目前以 Ni 和 Ni 基材料为代表的过渡族元素对 MOR 表现出良好的电化学活性, 在燃料电池领域中有较好的前景<sup>[1,5]</sup>。Ni 基材料掺杂二元或者三元金属元素可以提高催化剂活性或改善稳定性<sup>[5,6]</sup>, 因为合金成分存在双功能机理和配体 (电子) 效应, 如低催化活性的 Co、Mn、Cu 作为添加剂时, 形成的 Ni-Co、Ni-Mn 和 Ni-Cu 双金属电催化剂具有比 Ni 更好的电催化活性<sup>[5,7-10]</sup>。Co 的负电极电位和费米能级比镍高, 更容易被氧化, 因此引入 Co 可以调节 Ni 的电子特性, 改善催化活性<sup>[11]</sup>。La 的掺杂在电催化领域研究相对较少。有论文报导掺杂稀土可以产生氧空位<sup>[12,13]</sup>, 有助于增强电催化剂对甲醇的吸附效果<sup>[14]</sup>。此外, 掺杂 La 可降低催化剂的电阻, 提高导电性<sup>[15-17]</sup>, 因此 La 在甲醇电催化的作用值得研究。

载体材料是影响性能的重要因素之一。由于 Cu

导电性能优异、对甲醇的电氧化有一定的催化活性, 且成本较低, 可作为基体材料。在 Cu 基体表面负载金属大都采用电镀或者化学镀<sup>[18-20]</sup>, 而水热还原法前处理简单, 操作方便, 成本较低, 是一种较为理想的方法。因此本研究采用水热法制备 La 掺杂 NiCo/Cu 催化电极, 研究前驱体溶液中  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  摩尔比和 La 掺入量等因素对样品微观结构以及电催化性能的影响。

## 1 实 验

基体材料为直径  $\Phi 15$  mm $\times$ 0.5 mm 纯铜 (纯度 > 99.9%) 圆片。实验中使用的药剂为六水乙酸镍, 四水乙酸钴, 乙酸镧水合物, 乙二胺四乙酸二钠二水合物 (EDTA-2Na), 氢氧化钠, 均为 AR 级纯度, 水合联氨 (80% 溶液), 药品全部购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。实验用水为去离子水。

**典型实验:** 用 10vol% 的 HCl 溶液超声处理 10 min 以去除铜片表面氧化层, 再用去离子水清洗表面, 室温干燥备用。将 10 mmol EDTA-2Na、0.8 mmol 六水乙酸镍与 0.2 mmol 四水乙酸钴一起超声溶于 50 mL 去离子水中, 然后将 4 g NaOH 溶解于上述混合溶液中, 再加入 2 mL 水合联氨后充分混合 10 min, 最后放入 3 片处理后的铜片, 并将混合溶液转移至 100 mL 水热釜中, 置入烘箱内升温至 180 °C 保温 2 h。结束后随炉冷却至

收稿日期: 2019-12-30

基金项目: 国家自然科学基金 (51101140); 浙江省自然科学基金 (LY16E010004)

作者简介: 王 贵, 男, 1995 年生, 硕士生, 浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310014, 电话: 0571-88320429, E-mail: 24031959@qq.com

室温, 用去离子水冲洗样品, 25 °C 真空干燥后待用。

此外还研究了水热溶液  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  摩尔比和 La 掺杂量对催化剂的微观形貌与催化性能的影响。在  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  摩尔比变量实验中, 保持其他变量不变, 溶液中  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  摩尔比为 10:0、9:1、8:2、7:3、6:4 (共 1 mmol, 分别命名为 Ni、NiCo-1、NiCo-2、NiCo-3、NiCo-4)。在 NiCo-2 的基础上进行 La 掺杂变量实验, 分别添加 0.1、0.2、0.6、1 mmol/L 的乙酸镧溶液。

样品的物相通过 UltimaIV 型 X 射线衍射仪分析。采用 Vega3 扫描电子显微镜 (SEM) 表征微观形貌。对样品表面采用能量色散 X 射线谱 (EDS) 获取元素成分信息。

复合电极的电化学性能通过上海辰华 CHI760 型电化学工作站进行测试。在 1 mol/L KOH (含与不含 0.5 mol/L 甲醇) 溶液中, 分别以制备的催化电极为工作电极, 铂片 (1.00 cm×1.00 cm) 作为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 以 50 mV/s 的扫速, 0~0.8 V 的电位区间进行循环伏安测试, 并在峰电位处进行 3600 s 的计时电流测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 表征

图 1 为 Cu 片和不同  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  摩尔比制备试样的 XRD 图谱, 只添加 Ni 盐时, 生长层的物相主要为单质 Ni, 且衍射峰很弱, 结合表 1 结果, 可能是 Ni 的负载量低导致的。添加 Co 元素后, XRD 图谱上在 44.36°, 51.66°, 和 76.10° 左右出现 3 个新的衍射峰,

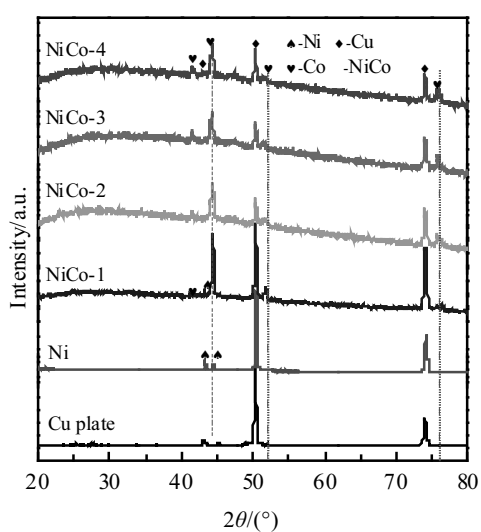


图 1 Cu 片和不同  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  摩尔比制备样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Cu plate and the resulting samples with different  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  molar ratios

分别对应面心立方结构的 Co(PDF#15-0806)和 Ni(PDF#04-0850)的(111), (200)和(220)晶面, 说明主要物相是 NiCo 合金。添加 0.1 mmol/L Co 盐后制备的试样 (NiCo-1), NiCo 的衍射峰强度变大, 伴随较弱的 Co 的衍射峰, 说明生成物的负载量明显上升。Co 盐含量占比提高到 20% (NiCo-2) 时, Cu 峰强度明显降低, NiCo 峰强度相对增强, Co 峰略微增强。溶液中  $\text{Co}^{2+}$  量进一步增大后, 各衍射峰强度变化不大, 可能是还原出的 Co 呈微晶态<sup>[21]</sup>, 而高结晶度的 Ni 还原量减少, 使膜整体结晶度降低。

对掺杂 La 后的样品进行 XRD 衍射分析 (图 2), 发现 NiCo-2 的物相中 Ni、Co 峰强度随 La 的掺杂量增加而先升后降, 基体铜的峰强度明显上升。结合表 2 结果, 可能是微量的  $\text{La}^{3+}$  可以促进 Ni、Co 沉积, 提升负载量, 而过量的  $\text{La}^{3+}$  会导致负载量降低。因为过量的  $\text{La}^{3+}$  会占据部分配位基, 使溶液中游离的主盐金属离子浓度增加, 以及其较强的离子吸附能力<sup>[22]</sup>, 导致金属更多地在溶液中形核长大, 不利于催化剂附着沉积在铜片上, 使负载量降低。此外还出现  $\text{La}_2\text{O}_3$  衍射峰, 说明溶液中多余的  $\text{La}^{3+}$  在溶液中被还原, 但由于其较活泼, 易被氧化成  $\text{La}_2\text{O}_3$ 。

### 2.2 SEM 及 EDS 表征

如图 3a 所示, 铜片表面较为光滑。经过水热处理后, 只添加 Ni 盐时 (图 3b), 铜片表面覆盖了一层由粒径 200 nm 左右的颗粒组成的较密的 Ni 层。添加 0.1 mmol/L Co 盐后 (图 3c), 粒径大小增加到 0.5~0.8  $\mu\text{m}$ , 且随着 Co 盐含量增加而增大。当 Co 盐含量增加到 40% (图 3f) 时, 粒径大小增加到 0.8~1.5  $\mu\text{m}$ , 颗粒表面较规则。使用 EDS 测试分析膜的成分及比例 (表

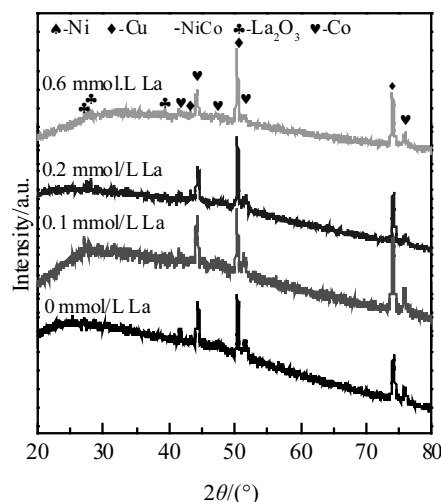


图 2 掺杂不同量 La 的 NiCo-2 试样的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of NiCo-2 doped with different amounts of La

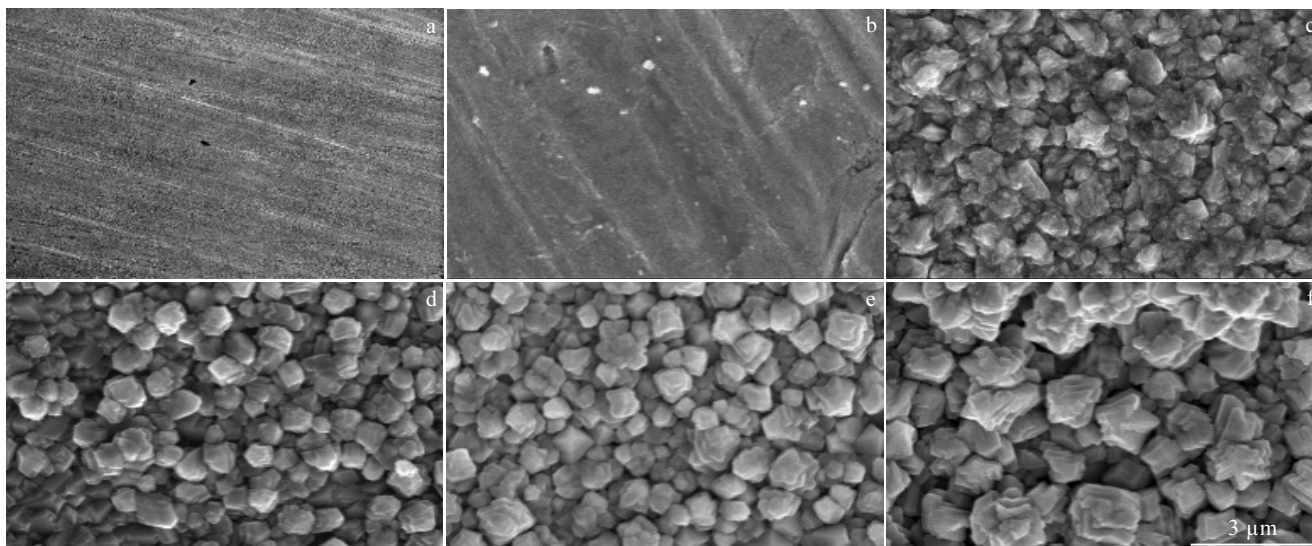


图 3 铜片和不同 Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>摩尔比制备样品 SEM 照片

Fig.3 SEM images of Cu plate (a) and samples with different Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> molar ratios: (b) Ni, (c) NiCo-1, (d) NiCo-2, (e) NiCo-3, and (f) NiCo-4

1), 发现在 180 °C 水热 2 h 条件下, 每组样品 Ni/Co 原子比均小于水热溶液中 Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> 摩尔比。如表 1 所示, NiCo-2 样品中 Ni/Co 原子比接近 1, 说明 Co 在 180 °C 水热条件下更容易在溶液中优先形核和生长, 随着 Co 单质的还原, 促进了 Ni 在 Cu 基体表面生长, 负载量增加。但随着溶液中 Co<sup>2+</sup> 增加, 试样沉积量变化不大, 仅改变形貌。

图 4 为掺杂不同 La 量的 NiCo-2 试样的 SEM 照片。与未掺杂的 NiCo-2 试样 (图 3d) 相比, 发现掺杂 La 后, 粒径会随着 La 掺杂量的增加先增大后减小, 在掺杂 0.1 mmol/L La 时, 粒径最大, 从掺杂前的 0.75 μm 增加到 1 μm 左右, 膜的厚度达到了 2.5 μm。La 掺杂有助于提高 NiCo 的反应活性, 降低表面能和临界形核功, La 或其氧化物可以作为非均匀形核核心。掺杂量少的时候, NiCo 合金颗粒的生长速率大于形核速率, 颗粒变大。当掺杂量较大时, NiCo 形核量增加,

形核速率大于生长速率, 在短时间内颗粒大量形核, 产物的颗粒尺寸变小<sup>[22,23]</sup>。此外, 掺杂 0.1 mmol/L La 时, 颗粒变得更加多角化, 表面条纹变多, 呈现阶梯状, 这可以暴露出更多的表面积, 使活性位点更丰富。从表 2 可以看出, 催化剂负载量也随着 La 掺杂量的增加先增后减, 在掺杂 0.1 mmol/L La 时负载量达到最大, 因为微量稀土元素的掺杂能促进化学沉积<sup>[24]</sup>。随着 La 掺杂量增加, 颗粒多角化逐渐消失, 粒径变小, 催化剂负载量降低。当 La 掺杂量为 0.6 mmol/L 时, 膜的表面有大量棒状聚集物出现。EDS 分析表明, 这些是 La 的氧化物, 说明过量的 La 不能与 Ni、Co 共沉积, 而是最终以氧化物形式, 附着在表面。

### 2.3 电催化性能表征

对样品进行电化学性能测试, 在 1 mol/L KOH 及 1 mol/L KOH+0.5 mol/L 甲醇的混合溶液中, 0~0.8 V 电位区间内, 以 50 mV/s 的扫速进行循环伏安扫描, 测试结果如图 5a、5b 所示。与 Ni 组试样相比, NiCo-2 的催化性能更优, 这是由于 Co 本身有催化活性, 能

表 1 不同 Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> 摩尔比水热后样品原子分数和负载量  
Table 1 Atomic percentage and load of samples after hydrothermal treatment with different molar ratios of Ni<sup>2+</sup> to Co<sup>2+</sup>

Sample	Ni <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup> molar ratio in solution	Ni/Co atomic fraction ratio of sample after hydrothermal treatment	Load/mg
Ni	10:0	100:0	1.1
NiCo-1	9:1	67:33	5.8
NiCo-2	8:2	46.7:53.3	5.5
NiCo-3	7:3	42.3:57.7	5.2
NiCo-4	6:4	35.4:64.6	5.8

表 2 不同 La 掺杂量水热制备的样品负载量及成分原子分数  
Table 2 Load and atomic percentage of samples doped with different contents of La after hydrothermal treatment

La <sup>3+</sup> doping/ mmol·L <sup>-1</sup>	Load/ mg	La content/ at%	Ni content/ at%	Co content/ at%	O content/ at%
0.1	7.2	None	50.74	44.72	4.54
0.2	5.1	0.81	29.94	60.98	8.27
0.6	4.2	2.02	32.09	53.30	12.59

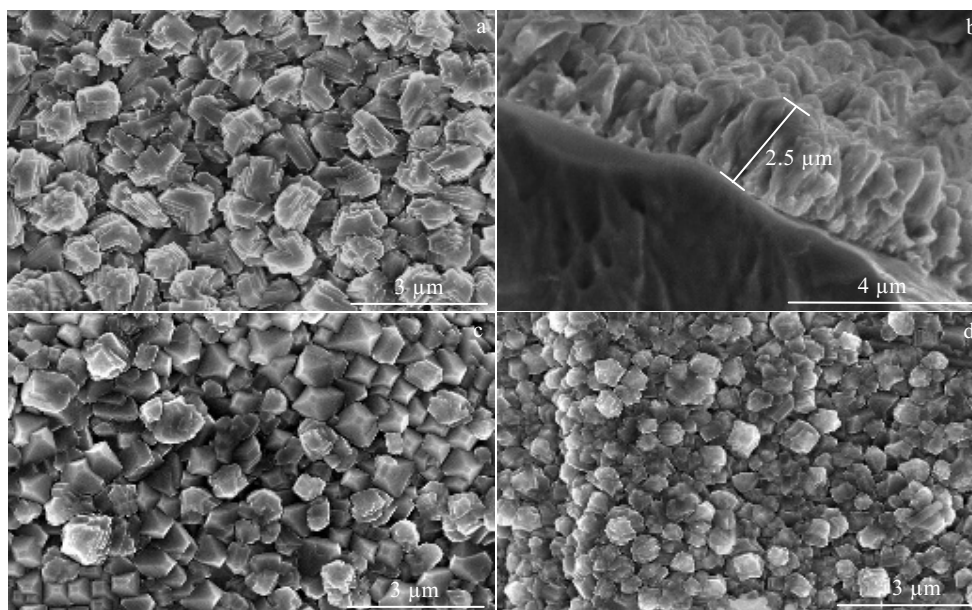


图 4 掺杂不同量 La 的 NiCo-2 的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of NiCo-2 doped with different amounts of La: (a) 0.1 mmol/L, (c) 0.2 mmol/L, and (d) 0.6 mmol/L; (b) cross section of sample in Fig.4a

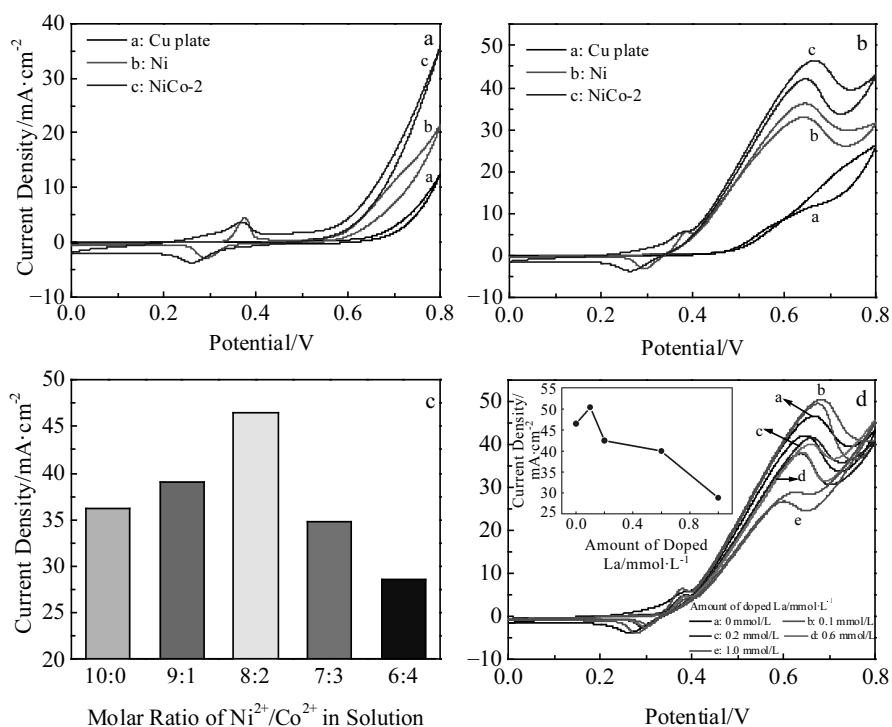


图 5 Cu 片、Ni/Cu 和 NiCo-2 试样在 1 mol/L KOH 和 1 mol/L KOH+0.5 mol/L 甲醇中的循环伏安曲线, 甲醇催化峰电流密度与先驱体溶液中 Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> 摩尔比关系, 掺杂不同量 La 的 NiCo-2 试样在 1 mol/L KOH+0.5 mol/L 甲醇中的循环伏安曲线

Fig.5 CV curves of Cu plate, Ni/Cu and NiCo-2 samples in 1 mol/L KOH (a) and 1 mol/L KOH+0.5 mol/L methanol (b) solution; relationship between peak current density and molar ratios of Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> in precursor solution (c); CV curves of NiCo-2 doped with different amounts of La in 1 mol/L KOH+0.5 mol/L methanol solution (d)

与 Ni 形成协同作用<sup>[11]</sup>，且在 Ni:Co 原子比接近 1 时最强<sup>[11,25]</sup>，催化活性提升最明显。另外与 Ni/Cu 试样相比，峰电流密度提升了约 28.4%。但随着 Co 的含量进一步提升，峰电流密度下降（图 5c），主要是因为 Ni 含量降低。NiCo-2/Cu 电极起峰电位与峰电位分别负移了约 0.2 与 0.1 V，这可能是由于 Co 的加入形成 NiCo 固溶体，使得 Ni 产生晶格畸变，降低催化反应能垒，使催化电势负移<sup>[16]</sup>，同时有利于 Ni、Co 在 Cu 基体上生长，进而提升了催化效率，NiCo-2 掺杂 0.1 mmol/L La 后，催化性能有所提高，催化峰电位处（0.68 V）电流密度提高到 50.36 mA/cm<sup>2</sup>。但过量掺杂 La 不利于 NiCo 还原沉积在铜片表面，导致催化性能下降，如图 5c、5d 所示。

### 2.4 寿命性能表征

催化剂的循环寿命与催化稳定性是一项非常重要

的指标。图 6a 为不同催化电极的 3600 s 计时电流密度测试。结果表明，NiCo-2 掺杂 0.1 mmol/L La 的试样测试后性能为原来的 71.7%，NiCo-2 为 67%，Ni 为 72.3%，说明添加 Co 后虽然性能提升，但催化剂的稳定性略微降低<sup>[11]</sup>，掺杂 La 后能弥补这个缺陷。不同样品的 2000 次循环性能如图 6b~6d 所示，可以看出，掺杂 0.1mmol/L La 可以提高催化剂的循环寿命，且试样的峰电流密度在循环后为 51.57 mA/cm<sup>2</sup>，近为初始值的 100%，Ni 与 NiCo-2 组循环寿命分别下降了 10.1% 与 27.7%。有研究表明，电催化剂在 MOR 长时间反应中的催化性能下降，是由于催化剂表面的催化位点吸附了甲酸盐与碳酸氢盐，形成阻塞，使催化位点失去活性<sup>[26]</sup>。因此 La 的掺杂在改变 Ni、Co 位点的电荷分布以及电子转移上起重要作用<sup>[15]</sup>，有助于甲醇的吸脱附

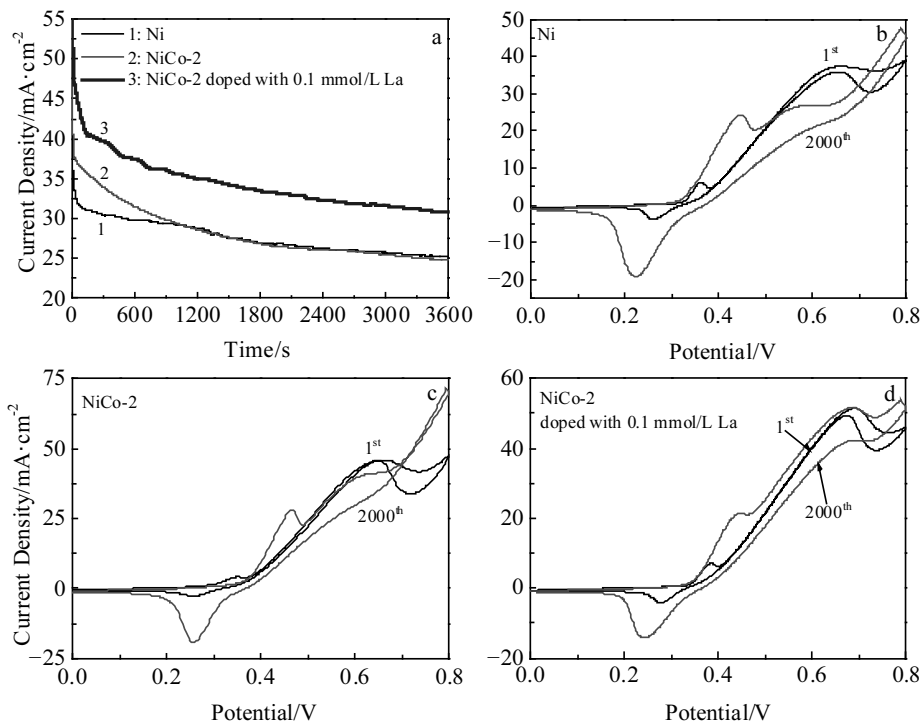


图 6 Ni、NiCo-2 和掺杂 0.1 mmol/L La 的 NiCo-2 试样的 3600 s 计时电流曲线及 2000 次循环测试循环伏安曲线

Fig.6 Amperometric *i-t* curves for 3600 s of samples (a) and CV curves of 2000 cycles test of the Ni (b), NiCo-2 (c), NiCo-2 doped with 0.1 mmol/L La (d) samples

以及 CO 进一步氧化析出，从而获得优异的循环寿命。

## 3 结论

1) Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>摩尔比会影响 NiCo 合金中生长颗粒的粒径与物相，随着 Co 含量的增加，粒径变大，产物中 Co 量明显提升。

2) La 的存在会影响颗粒的表面形貌与沉积量，微量掺杂可以提高沉积量，过量则减少。其中 NiCo-2

掺杂 0.1 mmol/L La 时催化电极具有良好的催化性能，在峰电位下的电流密度达到了 50.36 mA/cm<sup>2</sup>，经过 2000 次循环后，性能近为原来的 100%，综合催化性能优秀。由于其较低的成本以及简便的制备方式，有望用做 DMFC 的阳极。

### 参考文献 References

[1] Mansor M, Timmiati S N, Lim K L *et al.* *International Journal*

- of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(29): 14 744
- [2] Wang M, Wang X D, Chen M *et al. Chinese Journal of Catalysis*[J], 2016, 37(7): 1037
- [3] Yang Q P, Lv C C, Huang Z P *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2018, 43(16): 7872
- [4] Du Juan(杜 娟), Yuan Xianxia(原鲜霞), Chao Yajun(巢亚军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(7): 1309
- [5] Cui X, Xiao P, Wang J *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2017, 56(16): 4488
- [6] Prathap M U A, Srivastava R. *Nano Energy*[J], 2013, 2(5): 1046
- [7] Danaee I, Jafarian M, Mirzapoor A *et al. Electrochimica Acta*[J], 2010, 55(6): 2093
- [8] Danaee I, Jafarian M, Forouzandeh F *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2008, 33(16): 4367
- [9] Asgari M, Maragheh M G, Davarkhah R *et al. Electrochimica Acta*[J], 2012, 59: 284
- [10] Cui X, Yang Y, Li Y H *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2015, 162(14): F1415
- [11] Wu F H, Zhang Z L, Zhang F S *et al. Electrochimica Acta*[J], 2018, 287: 115
- [12] Ruan Y J, Zha D, Lv L *et al. Electrochimica Acta*[J], 2017, 236: 307
- [13] Zhan W C, Guo Y, Gong X Q *et al. Chinese Journal of Catalysis*[J], 2014, 35(8): 1238
- [14] Yang W L, Yang X P, Jia J *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2019, 244: 1096
- [15] Jeyabanu K, Devendran P, Manikandan A *et al. Physica B: Condensed Matter*[J], 2019, 573: 92
- [16] Xue Juanqin(薛娟琴), Zhang Xiao(张 晓), Bi Qiang(毕 强). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(8): 2440
- [17] Wei Feng(魏 锋), Mao Jian(毛 健), Liu Chunfang(刘春昉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(11): 3257
- [18] Zhang Qiong(张 琼), Wei Yinghui(卫英慧), Du Huayun(杜华云) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 80
- [19] Cheng Haijuan(程海娟), Guo Zhongcheng(郭忠诚). *Electroplating & Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2005, 25(1): 15
- [20] Lv Chunlei(吕春雷), Cao Weimin(曹为民), Yin Renhe(印仁和) *et al. Electroplating & Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2010, 32(1): 15
- [21] Lin Lanfang(林兰芳), Lin Lvbo(林绿波), Dai Pinqiang(戴品强). *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2011, 24(2): 83
- [22] Huang Qingrong(黄庆荣), Jiang Baiquan(蒋柏泉), Chen Changqing(陈常青) *et al. Chinese Rare Earths*(稀土)[J], 2007, 28(1): 102
- [23] Yue D, Zhang W L, Wang C M *et al. Electrochimica Acta*[J], 2015, 166: 40
- [24] Li Weiqing(李卫清), Dong Renrui(董人瑞), Bo Yalin(傅雅琳) *et al. Materials Protection*(材料保护)[J], 1998, 31(7): 12
- [25] Shen Bairong(沈百荣), Fang Zhigang(方志刚), Fan Kangnian(范康年) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 1999, 57(4): 366
- [26] Haisch T, Kubanek F, Baranton S *et al. Electrochimica Acta*[J], 2019, 295: 278

## Effect of La Doping on Microstructure and Electrocatalytic Performance of NiCo/Cu Electrodes

Wang Gui, Tang Yiping, Cao Huazhen, Zheng Guoqu, Hou Guangya

(College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** The catalytic electrode was prepared via a simple one-step hydrothermal method to load La-doped Ni/Co on a copper sheet. XRD, FESEM, cyclic voltammetry and other tests were used to study the influence of the molar ratio of Ni/Co salt and the amount of doped La on the microstructure of the sample and the electrocatalytic oxidation performance to methanol. The results show that the introduction of Co increases the particle size, and the load also increases significantly. The peak current density increases first and then decreases with the increases of the  $\text{Co}^{2+}$  content. When the molar ratio of  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  in the solution is 8:2, the sample gets good performance and the peak current density increases by 28.4% compared with that of Ni/Cu electrode. Besides, the doping of La affects the morphology of the particles and thus influences the electrochemical performance. When the doping amount of La increases, the peak current density firstly increases and then decreases. The sample doped with 0.1 mmol/L La obtains superior performance and its peak current density reaches  $50.36 \text{ mA/cm}^2$ . After 2000 cycles test, it retains nearly 100% of the initial current density. It has good stability and can be used in direct methanol fuel cell (DMFC).

**Key words:** electrocatalytic oxidation of methanol; NiCo alloy; hydrothermal synthesis; La doping

Corresponding author: Hou Guangya, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China, Tel: 0086-571-88320429, E-mail: houguaingy@zjut.edu.cn