

文章编号: 0253-2409(2014)07-0845-06

硼掺杂碳化硅负载 Pt 催化剂的甲醇电催化氧化性能

董莉莉^{1,2}, 童希立¹, 王英勇¹, 靳国强¹, 郭向云¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 以硼掺杂碳化硅($B_{0.1}SiC$)为载体, 采用循环伏安法在 $B_{0.1}SiC$ 载体上电沉积 Pt 纳米粒子制备了 $Pt/B_{0.1}SiC$ 催化剂。利用 X 射线光电子能谱、X 射线衍射、氮气吸附-脱附、扫描电镜及透射电镜等测试方法对催化剂的晶型、表面性质及形貌进行了表征。结果表明, 硼原子掺杂进入 SiC 晶格并取代了 Si 位点, 使 $B_{0.1}SiC$ 载体的导电性增强; Pt 纳米粒子均匀地分布在 $B_{0.1}SiC$ 载体上, 平均粒径为 2.7 nm。与相同条件下制备的 Pt/SiC 催化剂相比, $Pt/B_{0.1}SiC$ 具有较大的电催化活性面积、更高的甲醇催化氧化活性和稳定性。

关键词: 甲醇电氧化; 硼掺杂碳化硅; Pt 催化剂

中图分类号: O643; O646 **文献标识码:** A

Boron-doped silicon carbide supported Pt catalyst for methanol electrooxidation

DONG Li-li^{1,2}, TONG Xi-li¹, WANG Ying-yong¹, JIN Guo-qiang¹, GUO Xiang-yun¹

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Boron-doped silicon carbide ($B_{0.1}SiC$) synthesized by the carbothermal reduction method was used as support to prepare $Pt/B_{0.1}SiC$ catalyst by cyclic voltammetric deposition of Pt nanoparticles. The crystal structure, surface property and morphology of the catalysts were studied with X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy techniques and N_2 adsorption-desorption experiment. It is shown that B atoms have been incorporated into the SiC lattice sites by substituting Si, which increases the electrical conductivity of SiC. Pt nanoparticles uniformly dispersed on the $B_{0.1}SiC$ support with an average size of 2.7 nm. The prepared $Pt/B_{0.1}SiC$ had a larger electrochemically active area and exhibited higher electrocatalytic activity and stability for methanol oxidation than the Pt/SiC synthesized by the same method. This shows that B-doped SiC is a promising support for preparing high-performance methanol oxidation electrocatalysts.

Key words: methanol electrooxidation; B-doped SiC; Pt catalyst

直接甲醇燃料电池(DMFC)因其能量密度高、运行温度低、液态燃料易存储、污染小等优势,被认为是一种具有市场前景的绿色能源,受到世界各国研究者的广泛关注^[1]。目前,碳载 Pt 催化剂被认为是活性最高的催化剂,并被广泛的研究^[2,3]。然而,在燃料电池强酸、高温、高压及富氧的条件下,碳载体极易氧化分解,造成 Pt 纳米粒子脱落或迁移长大,导致催化活性和稳定性下降^[4,5]。因此,寻找稳定性更好的载体,提高 Pt 催化剂的催化活性和稳定性仍然是目前 DMFC 研究的热点之一。

近年来,一些化学稳定性良好的非碳载体(如氧化物、碳化物、氮化物)引起了研究者的重视^[6,7]。其中,碳化硅具有优异的热力学和机械稳定性、良好

的抗氧化抗酸腐蚀性,是一种具有应用前景的载体材料^[8~12]。然而,与炭相比碳化硅的导电性较差,限制了其在燃料电池中的广泛应用。为此,研究人员尝试在 SiC 基体上引入炭黑以提高其导电性。Lv 等^[10]在 Pt/SiC 中添加一定量炭黑制备了 $Pt/SiC/C$ 催化剂,发现炭黑的加入显著提高了 Pt/SiC 对甲醇电氧化的催化活性。但是,在 Pt 催化剂存在的条件下,炭黑更容易被氧化,导致催化活性和稳定性急剧下降^[4]。离子掺杂是改善纳米材料导电性的有效手段,掺杂材料在 DMFC 中的应用也有报道。Liu 等^[13,14]以磷掺杂的碳纳米管为载体制备了 $Pt/P-MCNTs$ 催化剂,发现磷掺杂的 MCNTs 导电性更好, $Pt/P-MCNTs$ 电阻更小,从而具有更优

收稿日期: 2013-12-19; 修回日期: 2014-03-14。

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(21203233); 山西省青年科技研究基金(2013021011-6)。

联系作者: 童希立, Tel/Fax: +86-351-4065282, E-mail: tongxili@sxicc.ac.cn。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)。

异的甲醇电化学催化氧化活性。与其他 p 型掺杂剂相比,硼在 SiC 晶格中扩散速率更快,因而是广泛研究的 p 型掺杂剂。有报道表明硼掺杂可有效改善 SiC 材料的导电性,低浓度掺杂可显著提高载流子浓度,高浓度掺杂甚至可以使 SiC 具有超导性^[15]。

实验采用碳热还原法制备了硼掺杂的碳化硅材料($B_{0.1}$ SiC),其既保留了碳化硅优异的热力学和化学稳定性又提高了导电性。采用循环伏安法在 $B_{0.1}$ SiC 上电沉积 Pt 纳米粒子制备了 Pt/ $B_{0.1}$ SiC 催化剂,考察了该催化剂在酸性条件下对甲醇氧化的催化活性及稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

酚醛树脂(太原有机化工厂);氯化钴、正硅酸乙酯、硼酸、十六烷基三甲基溴化铵、六次甲基四胺、乙醇、甲醇、硫酸和 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (国药集团化学试剂有限公司,分析纯);Nafion 溶液(美国杜邦公司,质量分数 5%);所有溶液均用去离子水配置。

AXIS ULTRA DLD 光电子能谱仪(Kratos,英国),JSM-7001F 扫描电子显微镜(JEOL,日本),D8 Advance X 射线粉末衍射仪(Bruker,德国),TriStar 3000 全自动比表面及孔隙度分析仪(Micromeritics,美国),JEM-2100 高分辨电子显微镜(JEOL,日本),CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。

1.2 载体 $B_{0.1}$ SiC 和 SiC 的制备

载体 $B_{0.1}$ SiC 和 SiC 的制备方法与作者之前的报道相似^[16]。将 12 g 酚醛树脂和 0.2 g 氯化钴溶解在 35 mL 无水乙醇中,加入 50 mL 正硅酸乙酯并搅拌至完全溶解,随后加入 10.5 g 十六烷基三甲基溴化铵,完全溶解后,加入一定量硼酸($B:Si=x:1$, $x=0$ 和 0.1),逐滴加入 4 mL 草酸水溶液(3.4%,质量分数),随即加入 3 mL 六次甲基四胺水溶液(35.8%,质量分数),得到凝胶。凝胶在 110 °C 下烘干,得到干凝胶。将干凝胶置入氧化铝管式高温炉中,在氩气气氛保护下,以 10 °C/min 的速率升温至 1 000 °C,再以 2 °C/min 的速率升温至 1 300 °C,恒温 6 h,随后冷却至室温。得到的样品在马弗炉中于 700 °C 下焙烧 4 h 以除去未反应的碳,然后在盐酸和氢氟酸中浸泡 24 h 以除去二氧化硅等杂质,再经洗涤、过滤、干燥,即可得到 $B_{0.1}$ SiC 和 SiC 载体。

1.3 电化学测试

电化学测试在 CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上进行,采用三电极体系,催化剂

修饰的玻碳电极(直径 3 mm,上海辰华仪器有限公司)为工作电极,铂片电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。

工作电极的制备^[17]:用 0.05 μm 的 Al_2O_3 抛光粉将玻碳电极抛光打磨至镜面,然后分别在无水乙醇和超纯水中超声清洗 10 min,干燥备用。称取 5 mg $B_{0.1}$ SiC,加 1 mL 乙醇和 10 μL Nafion 溶液,超声分散 20 min 至形成均匀的混合物,移取 5 μL 混合物滴到玻碳电极表面,红外灯下烘干备用。将 $B_{0.1}$ SiC 修饰的玻碳电极置于 1 mmol/L H_2PtCl_6 + 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中,以 50 mV/s 的扫描速率在 -0.2 ~ 1.2 V 进行循环伏安扫描沉积,循环圈数为 25 次,制得 Pt/ $B_{0.1}$ SiC 修饰的玻碳电极。Pt/SiC 修饰的玻碳电极在相同条件下制得。

工作电极在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中进行循环伏安测试,-0.2 ~ 1.2 V 扫描,扫描速率为 50 mV/s。交流阻抗实验在 0.5 mol/L CH_3OH + 0.5 mol/L H_2SO_4 混合溶液中进行,频率为 100 mHz ~ 100 kHz,振幅为 5 mV。工作电极的甲醇氧化活性采用循环伏安法在 0.5 mol/L CH_3OH + 0.5 mol/L H_2SO_4 混合溶液中进行研究,电势扫描 -0.2 ~ 1.2 V,扫描速率为 50 mV/s。工作电极稳定性采用计时电流测试,偏置电压为 0.6 V,扫描时间为 3 600 s。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构和形貌分析

为了研究 B 在 SiC 中的存在形式,对 SiC 和 $B_{0.1}$ SiC 载体进行了 XPS 分析,具体见图 1(a)。由图 1(a)可知, $B_{0.1}$ SiC 的 B 1s 谱图只有一个位于 189.8 eV 的尖峰,对应于 SiC 中的 B-C 键^[18]。在谱图中没有发现对应于 B-Si 键的 187.4 eV 结合能峰及 B-O 键的 193.1 eV 结合能峰,说明 B 掺杂进了 SiC 晶格中并取代了 Si 位点^[18]。经计算, $B_{0.1}$ SiC 的 B/Si 物质的量比为 0.098,与理论含量接近。图 1(b)为 SiC 和 $B_{0.1}$ SiC 的 XRD 谱图。由图 1(b)可知,B 掺杂未引起 SiC 晶型的变化,在 35.66°、41.60°、60.06°、71.72°和 75.64°处有 5 个较强的衍射峰,分别为立方晶型 β -SiC 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面特征衍射峰(JCPDS,NO. 29-1129)。在 33.6°处的弱衍射峰标记为 SF(Stacking Faults),一般认为是由 SiC 中的堆积缺陷所致^[19]。此外,相对于 SiC 的特征衍射峰, $B_{0.1}$ SiC 的衍射峰向高角度有少许偏移(图 1(b)插图)。根据布拉格方程可知,与未掺杂 SiC 相比,

$B_{0.1}SiC$ 的晶格常数有所减小。其原因是 B 的共价半径(0.095 nm) 小于 Si 的共价半径(0.134 nm) ,

B 原子掺杂进入 SiC 晶格并取代了 Si 的位点,从而 导致 $B_{0.1}SiC$ 的晶格收缩^[20]。

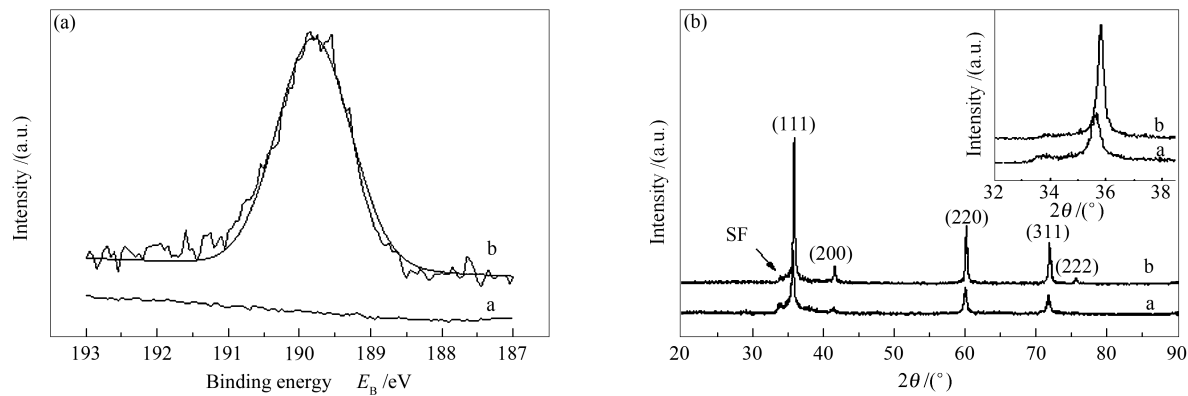


图 1 SiC 和 $B_{0.1}SiC$ 载体的 B 1s XPS 谱图 (a) 和 XRD 谱图 (b)
Figure 1 XPS spectra of B 1s (a) and XRD patterns (b) of SiC and $B_{0.1}SiC$ supports
a: SiC; b: $B_{0.1}SiC$

图 2(a)、图 2(b)为 SiC 和 $B_{0.1}SiC$ 载体的扫描电镜照片。电镜照片。

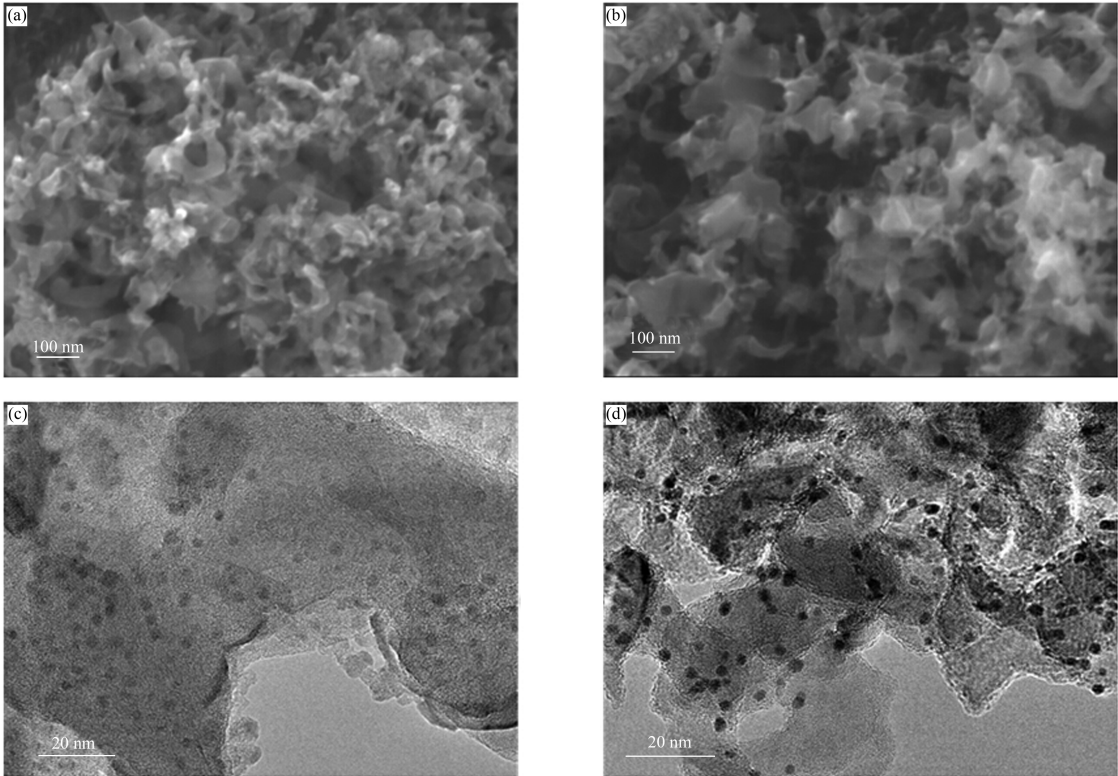


图 2 SiC (a) 和 $B_{0.1}SiC$ (b) 载体的 SEM 照片, Pt/SiC (c) 和 Pt/ $B_{0.1}SiC$ (d) 催化剂的 TEM 照片
Figure 2 SEM images of SiC (a) and $B_{0.1}SiC$ (b) supports, and TEM images of Pt/SiC (c) and Pt/ $B_{0.1}SiC$ (d) catalysts

由图 2(a)、图 2(b)可知, SiC 和 $B_{0.1}SiC$ 形貌相似, 由互相缠绕的不规则纳米带组成, 形成三维多孔结构。纳米带表面粗糙, 有助于 Pt 纳米粒子在其表面沉积并稳定存在。由 N_2 吸脱附分析可知, SiC 和 $B_{0.1}SiC$ 的比表面积分别为 76 和 75 m^2/g 。图 2 (c)、图 2(d) 为 Pt/SiC 和 Pt/ $B_{0.1}SiC$ 催化剂的 TEM

照片。由图 2(c)、图 2(d) 可以看出, 两种催化剂中活性组分 Pt 粒子都均匀地分布在载体上, 粒径范围分布较窄。Pt/SiC 催化剂中 Pt 粒子的平均粒径约为 2.9 nm, 而 Pt/ $B_{0.1}SiC$ 催化剂中 Pt 粒子的平均粒径约为 2.7 nm。综上可知, B 的引入对 SiC 形貌和比表面积基本没有影响, Pt 纳米粒子分散均匀,

$B_{0.1}$ SiC载体上Pt纳米粒子的平均粒径较小。

2.2 催化剂的电化学性能

图3(a)为SiC和 $B_{0.1}$ SiC载体在0.5 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L CH_3OH 溶液中的循环伏安图。由图3(a)可知, $B_{0.1}$ SiC的背景电流大于SiC。这可能是因为B的引入使SiC载流子浓度增大,电荷传输能力增强^[15,21]。图3(b)为SiC、 $B_{0.1}$ SiC、Pt/SiC和Pt/ $B_{0.1}$ SiC在0.5 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L CH_3OH 溶液中的Nyquist阻抗谱图。在高频区,阻

抗响应呈现半圆形,通过半圆的半径可以看出,甲醇电氧化的电荷转移电阻的大小。半圆半径越小,电阻越小,甲醇电氧化的电荷转移阻力越小。由图3(b)可知, $B_{0.1}$ SiC的半圆半径明显小于SiC,表明 $B_{0.1}$ SiC的电荷迁移阻力更小。此外,Pt/ $B_{0.1}$ SiC催化剂的 R_{ct} 为2.12 k Ω ,低于Pt/SiC(3.77 k Ω),表明甲醇在Pt/ $B_{0.1}$ SiC上催化氧化反应速率较快,电荷转移阻力较小^[13]。

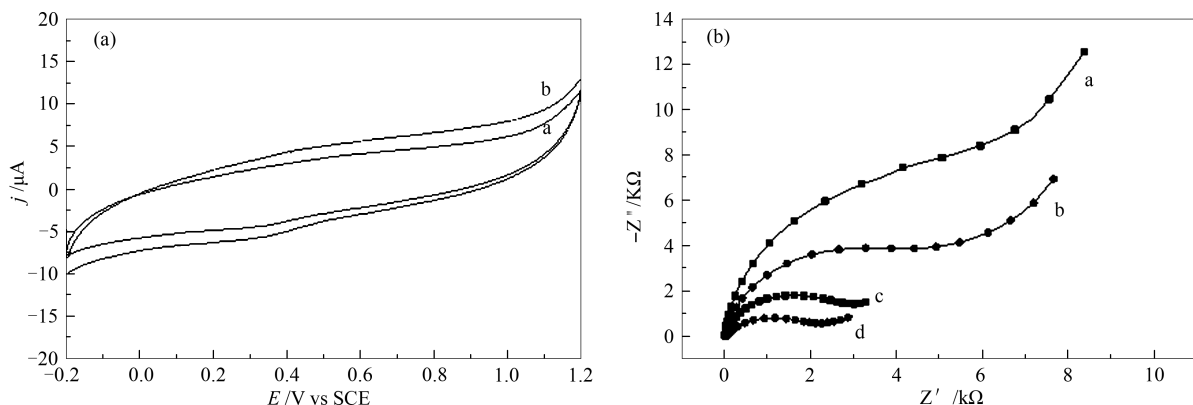


图3 SiC和 $B_{0.1}$ SiC载体在0.5 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L CH_3OH 溶液中的循环伏安图(a)和SiC、 $B_{0.1}$ SiC、Pt/SiC和Pt/ $B_{0.1}$ SiC在0.5 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L CH_3OH 溶液中的交流阻抗图(b)

Figure 3 Cyclic voltammograms in 0.5 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L CH_3OH solution for SiC and $B_{0.1}$ SiC supports (a); EIS over SiC, $B_{0.1}$ SiC, Pt/SiC and Pt/ $B_{0.1}$ SiC in 0.5 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L CH_3OH solution at a constant potential of 0.2 V (b) (a): a: SiC; b: $B_{0.1}$ SiC; (b): a: SiC; b: $B_{0.1}$ SiC; c: Pt/SiC; d: Pt/ $B_{0.1}$ SiC

电化学活性面积(ECSA, Electrochemical Active Surface Area)常用来衡量单位质量催化剂的有效活性位。为了计算Pt/SiC和Pt/ $B_{0.1}$ SiC催化剂的ECSA值,图4为Pt/SiC和Pt/ $B_{0.1}$ SiC催化剂在0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线。由图4可知,Pt/SiC和Pt/ $B_{0.1}$ SiC催化剂都具有典型的氢吸脱附峰及Pt的氧化还原峰。在0和-0.1 V附近的阴极还原峰对应于阴极还原产生吸附氢原子的反应,分别归属于Pt(111)和(110)晶面;在-0.11和0 V附近的阳极氧化峰对应于吸附氢原子的氧化脱附反应,分别归属于Pt(110)和(111)晶面。在高电势0.5 V左右的峰对应于Pt氧化层的还原反应。对于Pt催化剂来说,从氢脱附峰的面积(Q_H)可以估算出催化剂的电化学活性面积, Q_H 由图4中-0.2~0.2 V的正扫峰积分可得。通常,ECSA由下式计算可得^[22]:

$$ECSA = Q_H / (0.21 \times [Pt]) \quad (1)$$

式中, Q_H 为氢气在Pt原子表面上脱附所减少

的电量(mC/cm²), [Pt]为研究电极上催化剂中Pt的量(g/cm²),系数0.21为在洁净Pt表面氧化单层 H_2 所需要的电量(mC/cm²)。

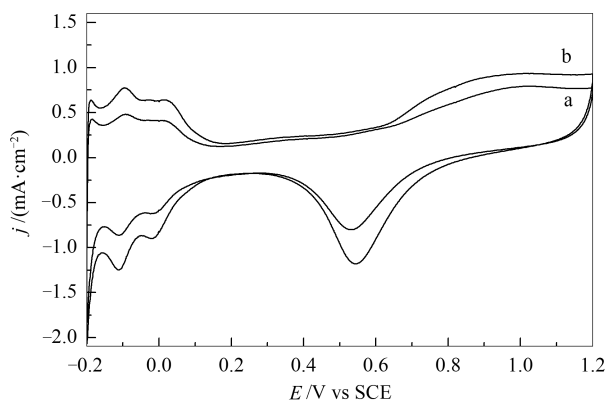


图4 催化剂在0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安图
Figure 4 Cyclic voltammograms of catalysts in 0.5 mol/L H_2SO_4 aqueous solution
scan rate: 50 mV/s
a: Pt/SiC; b: Pt/ $B_{0.1}$ SiC

由图 4 积分可得, Pt/SiC 和 Pt/B_{0.1}SiC 催化剂的 Q_H 值分别为 1.560 2 和 2.638 6 mC/cm², Pt 的负载量分别为 8.45 和 13.21 μg/cm²。带入上式可得, Pt/SiC 和 Pt/B_{0.1}SiC 催化剂的 ECSA 分别为 87.9 和 95.1 m²/g。表明 Pt/B_{0.1}SiC 催化剂中含有较多的活性 Pt 原子, Pt 的利用率更高, 从而拥有更大的电化学活性面积。Pt/B_{0.1}SiC 催化剂具有较高的 ECSA 值, 主要是因为 Pt 粒子粒径更小, Pt 和 B_{0.1}SiC 载体间电荷迁移速率更快。

Pt/SiC 和 Pt/B_{0.1}SiC 催化剂对甲醇的电化学氧化活性在 0.5 mol/L H₂SO₄+ 0.5 mol/L CH₃OH 溶液测试, 结果见图 5, 电流以有效活性面积归一化。

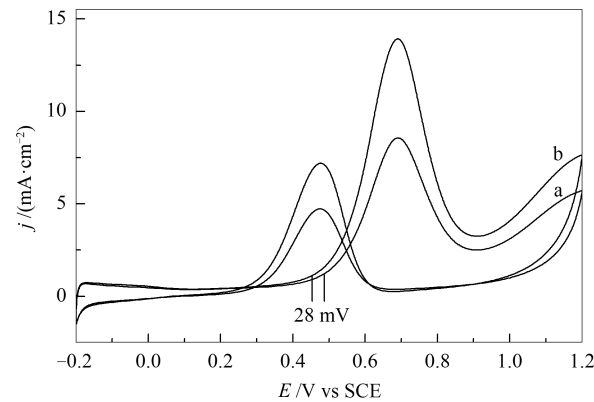


图 5 催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄+ 0.5 mol/L CH₃OH 溶液中的循环伏安图

Figure 5 Cyclic voltammetric curves of catalysts in 0.5 mol/L H₂SO₄+ 0.5 mol/L CH₃OH aqueous solution scan rate: 50 mV/s
a: Pt/SiC; b: Pt/B_{0.1}SiC

由图 5 可知, Pt/SiC 和 Pt/B_{0.1}SiC 催化剂上甲醇氧化峰电位相近, 在 0.68 V 左右, 但 Pt/B_{0.1}SiC 催化剂中的氧化起峰电位相对于 Pt/SiC 催化剂负移了 28 mV 左右。这说明甲醇在 Pt/B_{0.1}SiC 催化剂上的氧化是一个快速的动力学过程, 可显著降低电化学反应的过电位。同时, 甲醇在 Pt/B_{0.1}SiC 催化剂上氧化电流密度为 13.91 mA/cm², 高于 Pt/SiC 催化剂上的电流密度 (8.52 mA/cm²)。以上结论说明 Pt/B_{0.1}SiC 催化剂具有更高的甲醇氧化活性, 这是由于 Pt/B_{0.1}SiC 催化剂 ECSA 值更高, Pt 的利用率更高; 同时, Pt/B_{0.1}SiC 催化剂上电荷转移电阻更小, 甲醇催化氧化速率更快, 甲醇在 Pt/B_{0.1}SiC 催化剂上的氧化更容易发生^[14,23]。在甲醇氧化反应中, 反向扫描峰为正向甲醇氧化过程产生的 CO 等碳中间体的氧化峰^[24]。反向氧化峰的峰电流相对正向氧化峰的峰电流越大, 表明在正扫过程中被 CO 吸

附覆盖的 Pt 的活性位置就越多, 催化剂中毒现象越严重。因此, 可以通过正扫的峰电流密度 I_f 与反扫峰电流密度 I_b 的比值 I_f/I_b 来评价催化剂抗中毒特性^[25]。 I_f/I_b 比值越大, 说明第一次氧化越完全, 生成的最终产物 CO₂ 越多, 堆积在催化剂表面的 CO 等中间产物越少; 比值越小, 说明在正扫过程中, 催化剂表面吸附了较多的甲醇氧化的中间产物 CO 等, 即催化剂抗中毒性能较差。Pt/B_{0.1}SiC 催化剂的 I_f/I_b 值为 1.73, 高于 Pt/SiC (1.69)、商业 Pt/C_{VulcanXC-72} (0.87)^[25] 及 E-TEK catalyst (0.70)^[26], 说明 Pt/B_{0.1}SiC 催化剂氧化甲醇的活性更高, 抗中毒性能更好。

图 6 为 0.6 V 电位下 Pt/SiC 和 Pt/B_{0.1}SiC 催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄+ 0.5 mol/L CH₃OH 溶液中的计时电流曲线。

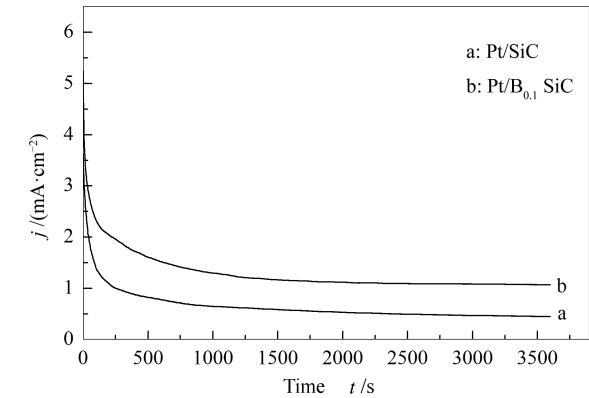


图 6 催化剂在 0.6 V 电位下 0.5 mol/L H₂SO₄+ 0.5 mol/L CH₃OH 溶液中的计时电流曲线

Figure 6 Chronoamperometric curves of catalysts in 0.5 mol/L H₂SO₄+ 0.5 mol/L CH₃OH aqueous solution at a constant potential of 0.6 V

由图 6 可知, 由于反应中间产物 CO_{ads} 不断产生并积累在催化剂的表面, Pt/SiC 和 Pt/B_{0.1}SiC 催化甲醇氧化电流在初始阶段都有迅速的下降, 但是一定时间后氧化电流密度趋于稳定状态。3 600 s 反应结束时, Pt/B_{0.1}SiC 催化剂的电流为初始值的 24.1%, 高于 Pt/SiC (12.6%); 同时, 在测试时间内的任意相同时刻, Pt/B_{0.1}SiC 催化剂均表现出较 Pt/SiC 催化剂高的甲醇氧化电流, 表明 Pt/B_{0.1}SiC 比 Pt/SiC 催化剂具有更强的催化活性和稳定性。其原因是 B 的引入使 B_{0.1}SiC 不仅保留了 SiC 本身优异的化学稳定性且具有更优异的导电性, 同时 B_{0.1}SiC 具有大的比表面积, 可以很好地保持催化剂结构的稳定性, 防止活性组分粒子的迁移长大, 加速甲醇在 Pt 活性组分上的催化氧化速率。

3 结 论

采用碳热还原法合成了硼掺杂 SiC 载体 ($B_{0.1}SiC$), 进一步电化学沉积 Pt 纳米粒子制备了 Pt/ $B_{0.1}SiC$ 催化剂。B 掺杂进入 SiC 的晶格, 使 SiC

载流子浓度增大, 电荷传输能力增强; Pt/ $B_{0.1}SiC$ 催化剂上 Pt 纳米粒子分布更均匀, 粒径更小。因此, 与 Pt/SiC 催化剂相比, Pt/ $B_{0.1}SiC$ 具有较大的电化学生活性面积、较高的甲醇氧化催化活性和稳定性。

参考文献

- [1] WASMUS S, KUVER A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: A selective review[J]. J Electroanal Chem, 1999, **461**(1/2): 14-31.
- [2] LIU H S, SONG C J, ZHANG L, ZHANG J J, WANG H J, WILKINSON D P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell [J]. J Power Sources, 2006, **155**(2): 95-110.
- [3] CHEN A C, HOLT-HINDLE P. Platinum-based nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications[J]. Chem Rev, 2010, **110**(6): 3767-3804.
- [4] ROEN L M, PAIK C H, JARVIC T D. Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2004, **7**(1): A19-A22.
- [5] KANGASNIEMI K H, CONDIT D A, JARVI T D. Characterization of vulcan electrochemically oxidized under simulated PEM fuel cell conditions[J]. J Electrochem Soc, 2004, **151**(4): E125-E132.
- [6] WANG Y J, WILKINSON D P, ZHANG J J. Noncarbon support materials for polymer electrolyte membrane fuel cell electrocatalysts[J]. Chem Rev, 2011, **111**(12): 7625-7651.
- [7] QIU Z, HUANG H, DU J, FENG T, ZHANG W K, GAN Y P, TAO X Y. NbC nanowire-supported Pt nanoparticles as a high performance catalyst for methanol electrooxidation[J]. J Phys Chem C, 2013, **117**(27): 13770-13775.
- [8] QIU Z, HUANG H, DU J, TAO X Y, XIA Y, FENG T, GAN Y P, ZHANG W K. Biotemplated synthesis of bark-structured TiC nanowires as Pt catalyst support with enhance delectrocatalytic activity and durability for methanoloxidation[J]. J Mater Chem A, 2014, **2**(21): 8003-8008.
- [9] FANG L, HUANG X P, VIDAL-IGLESIAS F J, LIU Y P, WANG X L. Preparation, characterization and catalytic performance of a novel Pt/SiC[J]. Electrochem Commun, 2011, **13**(12): 1309-1312.
- [10] LV H F, MU S C, CHENG N C, PAN M. Nano-silicon carbide supported catalysts for PEM fuel cells with high electrochemical stability and improved performance by addition of carbon[J]. Appl Catal B: Environ, 2010, **100**(1/2): 190-196.
- [11] TONG X L, DONG L L, JIN G Q, WANG Y Y, GUO X Y. Electrocatalytic performance of Pd nanoparticles supported on SiC nanowires for methanol oxidation in alkaline media[J]. Fuel Cells, 2011, **11**(6): 907-910.
- [12] DHIMAN R, JOHNSON E, SKOU E M, MORGEN P, ANDERSEN S M. SiC nanocrystals as Pt catalyst supports for fuel cell applications [J]. J Mater Chem A, 2013, **1**(19): 6030-6036.
- [13] LIU Z W, SHI Q Q, PENG F, WANG H J, YU H, LI J C, WEI X Y. Enhanced methanol oxidation activity of Pt catalyst supported on the phosphorus-doped multiwalled carbon nanotubes in alkaline medium[J]. Catal Commun, 2012, **22**: 34-38.
- [14] LIU Z W, SHI Q Q, PENG F, WANG H J, ZHANG R F, YU H. Pt supported on phosphorus-doped carbon nanotube as an anode catalyst for direct methanol fuel cells[J]. Electrochem Commun, 2012, **16**(1): 73-76.
- [15] KRIENER M, MURANAKA T, KATO J, REN Z A, AKIMITSU J, MAENO Y. Superconductivity in heavily boron-doped silicon carbide [J]. Sci Technol Adv Mater, 2008, **9**(4): 044205.
- [16] 董莉莉, 王英勇, 童希立, 靳国强, 郭向云. 硼掺杂 SiC 的制备、表征及其可见光分解水产氢性能[J]. 物理化学学报, 2014, **30**(1): 135-140. (DONG Li-li, WANG Ying-yong, TONG Xi-li, JIN Guo-qiang, GUO Xiang-yun. Synthesis and characterization of boron-doped SiC for visible light driven hydrogen production[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, **30**(1): 135-140.)
- [17] DONG L L, TONG X L, WANG Y Y, GUO X N, JIN G Q, GUO X Y. Promoting performance and CO tolerance of Pt nanocatalyst for direct methanol fuel cells by supporting on high-surface-area silicon carbide[J]. J Solid State Electrochem, 2014, **18**(4): 929-934.
- [18] OSWALD S, WIRTH H. Core-level shifts at B- and Al-doped 6H-SiC studied by XPS[J]. Surf Interface Anal, 1999, **27**(3): 136-141.
- [19] SEO W S, KOUMOTO K, ARAI S. Effects of boron, carbon, and iron content on the stacking fault formation during synthesis of beta-SiC particles in the system SiO_2 -C-H₂[J]. J Am Ceram Soc, 1998, **81**(5): 1255-1261.
- [20] AGATHOPOULOS S. Influence of synthesis process on the dielectric properties of B-doped SiC powders[J]. Ceram Int, 2012, **38**(4): 3309-3315.
- [21] XIN Y C, LIU J G, JIE X, LIU W M, LIU F Q, YIN Y, GU J, ZOU Z G. Preparation and electrochemical characterization of nitrogen doped graphene by microwave as supporting materials for fuel cell catalysts[J]. Electrochim Acta, 2012, **60**: 354-358.
- [22] RALPH T R, HARDS G A, KEATING J E, CAMPBELL S A, WILKINSON D P, DAVIS M, STPIERRE J, JOHNSON M C. Low cost electrodes for proton exchange membrane fuel cells-Performance in single cells and Ballard stacks[J]. J Electrochem Soc, 1997, **144**(11): 3845-3857.
- [23] PARK S J, PARK J M. Preparation and characteristic of platinum catalyst deposited on boron-doped carbon nanotubes[J]. Curr Appl Phys, 2012, **12**(5): 1248-1251.
- [24] JEHNG J M, LIU W J, PAN T C, DAI Y M. Preparation of Pt nanoparticles on different carbonaceous structure and their applications to methanol electro-oxidation[J]. Appl Surf Sci, 2013, **268**: 425-431.
- [25] MU Y Y, LIANG H P, HU J S, JIANG L, WAN L J. Controllable Pt nanoparticle deposition on carbon nanotubes as an anode catalyst for direct methanol fuel cells[J]. J Phys Chem B, 2005, **109**(47): 22212-22216.
- [26] GUO S J, DONG S J, WANG E K. Three-dimensional Pt-on-Pd bimetallic nanodendrites supported on graphene nanosheet: facile synthesis and used as an advanced nanoelectrocatalyst for methanol oxidation[J]. Acs Nano, 2010, **4**(1): 547-555.