

基于分子模拟的 HT-PEMFC 阴极反应 路径及温度影响

孙红¹, 李天一², 李强², 吴玉厚², 张添昱²

(1. 沈阳建筑大学交通工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 沈阳建筑大学机械工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究高温质子交换膜(HT-PEM)燃料电池阴极氧还原反应特性, 分析不同温度对反应系统能量、键长、键角和反应粒子运动速度的变化规律. 方法 建立 HT-PEM 燃料电池阴极催化剂 Pt(1 1 1)表面及氧分子模型, 运用分子动力学原理, 根据密度泛函理论和第一性原理, 模拟 HT-PEM 燃料电池阴极氧分子在催化剂 Pt(1 1 1)表面的吸附和 4 个氢离子依次与氧分子反应等过程. 结果 氧分子的吸附和第 1 个氢离子与氧分子反应的时间最长; 反应生成物水分子的键长为 0.099 nm, H-O-H 键角为 104.5°, 与实际测量值相符. 结论 各步反应中, 键长达到平衡需要的时间比键角达到平衡需要的时间短; 随着温度的提高, 各个反应粒子运动速度加快, 系统能量达到平衡时需要的时间缩短, 导致电化学反应速度提高.

关键词 PEM; 燃料电池; 还原反应; 分子模拟

中图分类号 TM911.4 文献标志码 A

Influence of HT-PEMFC Cathode Reaction Path and Temperature Based on Molecular Simulation

SUN Hong¹, LI Tianyi², LI Qiang², WU Yuhou², ZHANG Tianyu²

(1. School of Transportation Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. School of Mechanical Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: In order to study the oxygen reduction reaction on the cathode of high temperature proton exchange membrane (HT-PEM) fuel cell, the surface of HT-PEM fuel cell cathodic catalyst Pt(1 1 1) and the oxygen molecular model were established. Based on the theory of molecular dynamics, the adsorption of the cathodic oxygen molecules of HT-PEM fuel cell on the Pt(1 1 1) surface and the reaction of four hydrogen ions with oxygen molecules were simulated according to the density functional theory and the first principle. The effects of temperature on the energy, bond length, bond angle and velocity of the reactive particles were analyzed. The results show that the adsorption of oxygen molecules and the reaction time of the first hydrogen ion and oxygen molecules are the longest. The bond length of the reaction product water is 0.099 nm and the bond an-

收稿日期: 2017-02-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51476107); 辽宁省科技厅项目(2015020627, LZ2015062)

作者简介: 孙红(1968—), 男, 教授, 博士, 主要从事新能源方面研究.

gle of H-O-H is 104.5° , which is in accordance with the actual detection value. In the reaction, the time required for the bond length to reach the equilibrium is shorter than the time required for the bond angle to reach equilibrium. As the temperature increases, the velocity of each reaction particle is accelerated and the time required for the system to reach equilibrium is shortened, which leads to an increase in the electrochemical reaction rate.

Key words: PEM; fuel cell; reduction reaction; molecular simulation

高温质子交换膜 (HT-PEM) 燃料电池是一种新兴的质子交换膜 (PEM) 燃料电池技术, HT-PEM 能解决常温 PEM 燃料电池中 CO 中毒问题和水管理问题^[1]. HT-PEM 经过多年的研究, 已经取得了巨大的进步, 但仍存在许多问题, 如对于 HT-PEM 燃料电池阴极的反应路径的研究一直存在争议, 氧气在催化剂层表面的还原反应机理及其对电池性能影响的相关研究也较少. PEM 燃料电池中最重要的反应是发生在阴极上的氧还原反应 (Oxygen Reduction Reaction, ORR), 其反应特性也是电池性能的主要影响因素^[2]. 因此, 探究 HT-PEM 燃料电池阴极氧还原反应特性有助于更好地理解电池的工作原理及其性能的影响因素.

PEM 燃料电池阴极氧气还原反应一般包括试验和模拟方法. 试验的方法主要从电极材料和催化剂的制备入手, 分析材料和催化剂对电极反应特性^[3-5], 但试验方法中观察不到的电池内部反应情况, 难以更加深入了解 PEM 燃料电池中氧气还原反应原理. 近年来, 相关领域的学者运用分子动力学原理, 采用微观模拟的方法对 PEM 燃料电池中氧气还原反应机理和反应路径进行了大量的研究.

在 ORR 反应机理方面, J. A. Keith 等^[6]运用第一性原理, 研究了阴极 Pt 表面上的还原反应机制, 认为反应存在多路径, 且受反应条件影响. D. A. Walsh 等^[7]提出阴极 Pt 表面上的还原反应以四电子反应为主, 二电子反应和四电子反应路径同时存在于反应中. K. A. Stoerzinger 等^[8]认为四电子反应还存在两种反应路径. V. Tripković 等^[9]计算了

Pt(1 1 1) 上 ORR 的反应路径和能垒变化, 认为 ORR 是四电子反应, 二电子反应可以忽略. 而 H. Sun 等^[10-11]认为相比于四电子反应机理, 二电子反应机理更适合应用于 ORR. D. H. Lim 等^[12]认为二电子反应路径与四电子反应路径的主要区别在于第一步反应. P. Zhang 等^[13]通过使用密度泛函理论计算得出, 在低电位下, 二电子反应和四电子反应同时存在, 而在较高的电位下, 四电子反应占主导地位. 在能量变化方面, N. P. Subramanian 等^[14]计算了依赖 Pt 氧化物覆盖的氧还原反应动力学. X. Bao 等^[15]利用第一性原理研究了氧气的吸附过程, 并测量了 ORR 中的电位自由能. T. Ikeshoji 等^[16]通过改变羟基和氧原子的覆盖率计算了 ORR 电位. F. Alessandro 等^[17]研究了溶剂介电常数对 ORR 的影响. 在电子传递方面, T. Shinagawa 等^[18]利用详细的分子动力学模拟来描述 ORR 的 Tafel 斜率. 在催化剂方面, V. Tripković 等^[19]研究了催化剂层 Pt 的粒子形状和大小对 ORR 的影响. P. B. Balbuena 等^[20]研究了在酸性介质中 ORR 反应过程中 Pt 合金催化剂的结构变化和电子特性. K. Jayasayee 等^[21]制备了 PEM 燃料电池阴极的碳载铂和铂合金催化剂, 并研究其在 80°C 下的 ORR 活性和耐久性. L. Sementa 等^[22]通过第一性原理模拟研究了 Pt₃₈ 簇作为催化剂的活性. Y. M. Choi 等^[23]证明了在电催化模拟方面密度泛函理论比传统的波函数方法计算结果更加可靠. A. Muthukrishnan 等^[24]利用动力学方法探究了碳基掺杂铁、氮催化剂的氧还原反应的反应机理. 尽管有少数文献分析了燃料电池阴极的 ORR 反应机理, 但基于 Pt

上的 ORR 机理以及其对 PEM 燃料电池的影响的研究仍然很少. 笔者采用第一性原理的分子动力学方法,应用 Materials Studio 软件中内置的 CASTEP 模块,模拟了不同条件下,发生在 HT-PEM 燃料电池阴极催化剂 Pt 上氧气与氢的反应,研究结果对理解 HT-PEM 燃料电池工作原理和推动 HT-PEM 燃料电池的应用具有重要价值.

1 模型的建立与反应过程的模拟

笔者模拟所用的工具是 Materials Studio 软件中的 CASTEP(Cambridge Sequential Total Energy Package)模块. CASTEP 是一个现代的量子力学基本程序,其使用了密度泛函(Density Functional Theory, DFT)^[25]平面波赝势方法,进行第一原理量子力学计算,以探索材料的晶体和表面性质.

1.1 建立基础模型

模拟首先从软件结构库中选取 Pt 原胞,对其进行几何最优化运算(见图 1). 在优化后的原胞基础上切出 Pt(1 1 1)面,构建 4 层 Pt 原子,添加厚度为 2 nm 的真空层,在 b 轴插入 1 个单元构建超晶胞(见图 2). 将底层两层原子约束,并对该模型进行几何结构最优化运算,得到 Pt 优化后的晶胞参数: $OA = 0.570\ 905\ \text{nm}$, $OB = 0.988\ 837\ \text{nm}$, $OC = 2.699\ 21\ \text{nm}$, $\angle AOB = \angle AOC = \angle BOC = 90^\circ$. 建立分子晶胞,并对其进行几何结构最

优化运算,得到经过几何结构最优化后的分子(见图 3),其双键键长为 $0.124\ 08\ \text{nm}$.

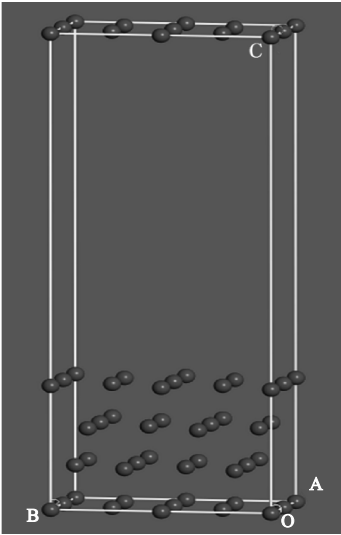


图 2 优化后的超晶胞结构

Fig. 2 Optimized supercell structure

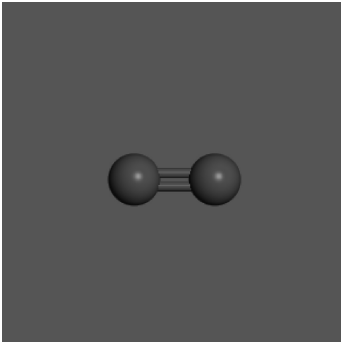


图 3 优化后的 O₂ 分子

Fig. 3 Optimized O₂ molecule

1.2 O₂ 在 Pt(1 1 1) 表面上的吸附

将优化后的 O₂ 分子置于 Pt(1 1 1) 表面的真空层(见图 4),应用第一性原理分子动力学进行模拟,得到 O₂ 在催化剂 Pt 上的吸附模型,并对得到的结构进行几何结构最优化运算,得到系统能量最低的状态,即 O₂ 吸附于 Pt(1 1 1) 表面的稳定结构. 在模拟的过程中发现, O₂ 在 Pt(1 1 1) 表面上的吸附存在 3 种吸附方式(见图 5). ①O₂ 吸附在 1 个 Pt 原子上,氧原子之间以双键连接,其中一个氧原子和 Pt 原子以单键相连,称为吸附模型 1;②O₂ 分子吸附在 3 个 Pt 原子上,2 个氧

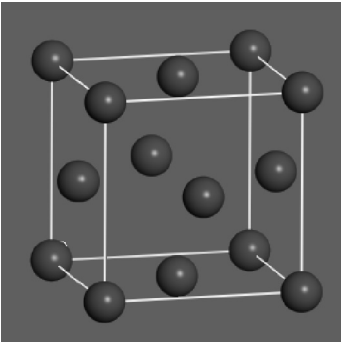


图 1 Pt 原胞

Fig. 1 Pt cell

原子之间以双键连接, 其中一个氧原子同时

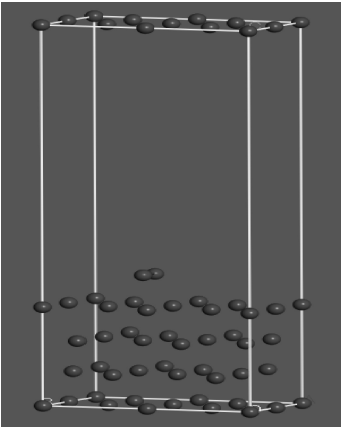
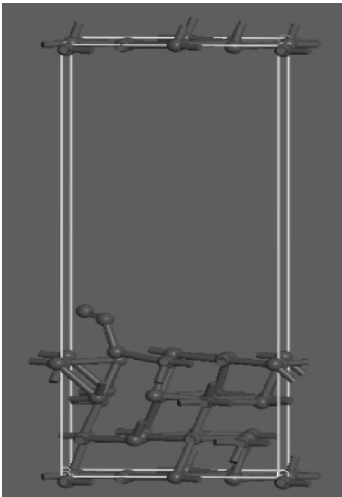


图 4 O₂ 分子吸附前的结构

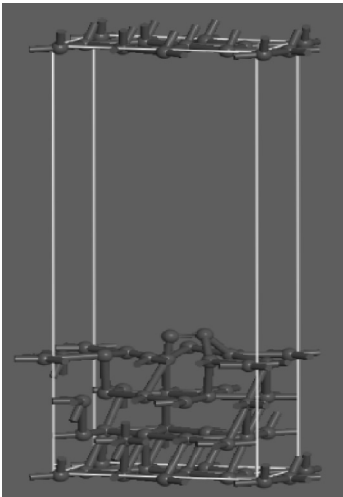
Fig. 4 O₂ molecule before adsorption structure

和 2 个 Pt 原子以单键连接,另一个氧原子和第 3 个 Pt 原子也以单键连接,称为吸附模型 2;③O₂ 的 2 个氧原子分别吸附在 2 个 Pt 原子上,2 个氧原子之间以双键连接,同时分别与 2 个 Pt 原子以单键连接,称为吸附模型 3.

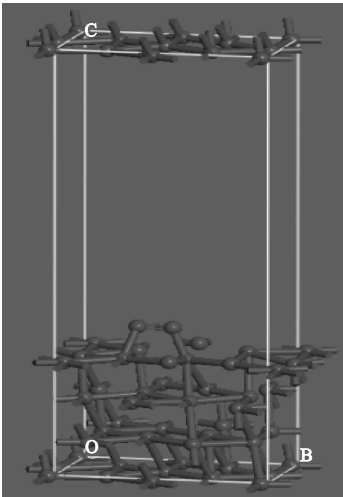
3 种吸附方式系统的总能量变化曲线如图 6 所示. 3 种吸附方式中,吸附模型 3 不仅吸附过程耗时短,而且系统总能量最低,说明这种吸附方式更容易产生. 因此笔者以吸附模型 3 为基础,模拟氢氧反应路径,分析反应过程中系统能量变化、分子键长、键角和氢离子运动速度的变化规律.



(a) 模型1



(b) 模型2



(c) 模型3

图 5 O₂ 在 Pt(1 1 1)表面上吸附后的结构

Fig. 5 The structure of O₂ absorbed on Pt(1 1 1)

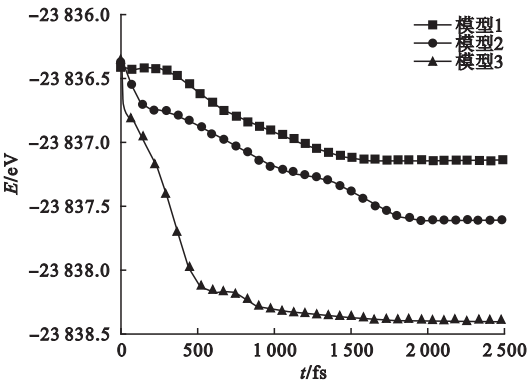
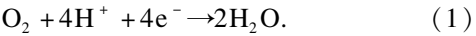


图 6 O₂ 吸附于Pt(1 1 1)表面的能量变化曲线

Fig. 6 Energy curve of O₂ adsorption on Pt(1 1 1) surface

1.3 反应过程的模拟

在酸性条件下,发生在 PEM 燃料电池阴极催化剂 Pt 上的氧气还原反应为



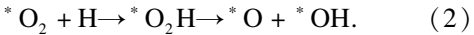
PEM 燃料电池阴极还原反应机理主要有二电子反应和四电子反应两种. 二电子反应机理是每次 2 个氢离子同时进入系统,同时和氧分子反应,4 个氢离子进入系统反应后最终生成 2 个水分子. 四电子反应机理是 4 个氢离子依次进入系统,依次和氧分子反应,生成 2 个水分子. 文献[26]显示,在弱酸性环境下,氧和氢离子反应主要机理是四电

子反应机理,而 PEM 燃料电池阴极也是弱酸性环境. 鉴于此,在模拟的过程中,将 4 个氢离子(H1,H2,H3,H4)逐个与被吸附的氧原子(O1,O2)进行反应,以研究反应的具体路径.

(1)第 1 步反应过程模拟

第 1 步反应过程模拟如图 7 所示. 首先将 H1 置于 O1 和 O2 上方等距的 0.3 nm 处(见图 7(a)),设置反应温度 433 K、反应步长 1 fs 和反应时长 1 000 fs,进行分子动力学模拟. 在模拟过程中,H1 逐渐接近 O1,在达到距 O1 0. 123 109 nm 处时,O1 与 Pt 之间的键断裂,电子依次通过外电路、流场板和扩散

层到达催化剂 Pt 上,填补因化学键断裂而形成的空穴,与此同时 H1 与 O1 形成 O - H 键,并迅速移动至最佳键长位置继续振动,形成生成物^{*}O₂H(见图 7(b))(* 表示吸附在 Pt 上). 随着反应的进行,氧原子之间的键断裂,O1、O2 分别与 Pt 形成单键,生成物^{*}O₂H 最终分解为^{*}OH 和^{*}O(见图 7(c)). 反应后 H1 和 O1 以单键相连,O1 和 Pt 原子单键连接、O2 和 2 个 Pt 原子分别单键连接,反应方程式为



将反应后的生成物几何结构最优化运算结果,作为第 2 步反应的初始条件.

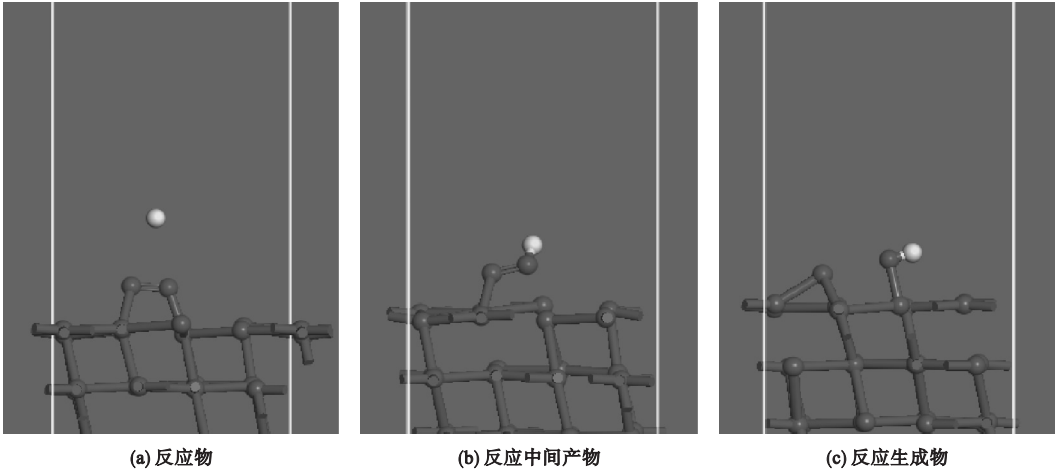
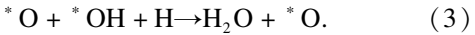


图 7 第 1 步反应过程模拟

Fig. 7 The first step in the reaction process simulation

(2)第 2 步反应过程模拟

第 2 步反应过程模拟如图 8 所示. 将 H2 置于 O1、O2 上方等距 0.3 nm 处(见图 8(a)),对模型进行分子动力学模拟. 在模拟过程中,H2 逐渐趋向于^{*}OH,在距离 O1 0. 125 087 nm 处与其形成 O - H 单键,并在最佳键长位置继续振动. 与此同时 O1 与 Pt 原子的单键断裂,生成 H₂O 分子,电子通过外电路、流场板和扩散层到达 Pt 上填补空穴. 随着反应时间的推移,H₂O 分子逐渐脱离 Pt 层,O2 继续吸附在 Pt 原子上,系统趋于稳定(见图 8(b)). 第 2 步反应方程式为

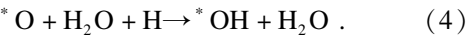


将第 2 步反应的生成物几何结构最优化运算结果,作为第 3 步反应的初始条件.

(3)第 3 步反应过程模拟

第 3 步反应过程模拟如图 9 所示. 将 H3 置于 O2 上方 0.3 nm 处(见图 9(a)),进行分子动力学模拟. 模拟过程中 H3 逐渐靠近 O2,在距离 O2 0. 120 892 nm 处时,O2 与一个 Pt 原子之间的单键断裂,与另一个 Pt 原子依然以单键相连,电子依次通过外电路、流场板和扩散层到达 Pt 上填补空穴,与此同时 H3 与 O2 形成 O - H 单键,并迅速到达最佳键长位置持续振动,形成生成物^{*}OH. 反应后 H3 和 O2 以单键连接,O2 与一个 Pt 原子

以单键相连(见图 9(b)). 第 3 步反应方程式为



对第 3 步反应的生成物进行几何结构最优化运算,将优化后的模型作为第 4 步反应的初始条件.

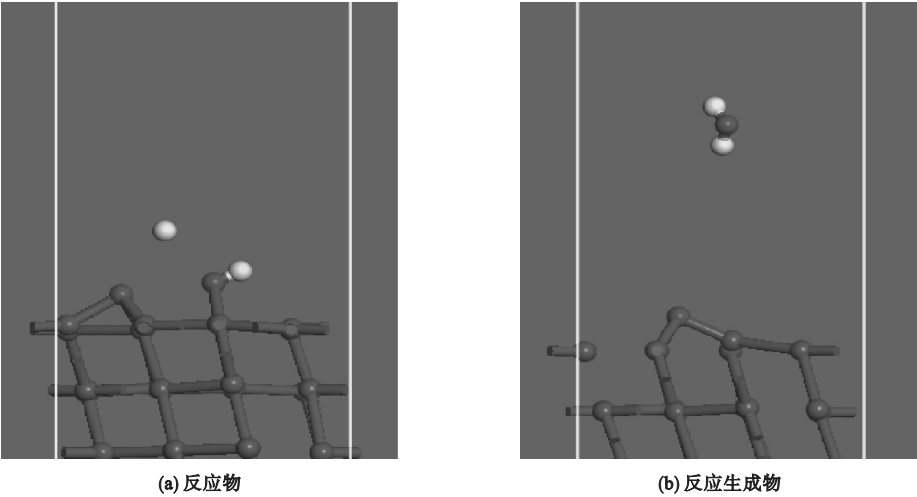


图 8 第 2 步反应过程模拟

Fig. 8 The second step in the reaction process simulation

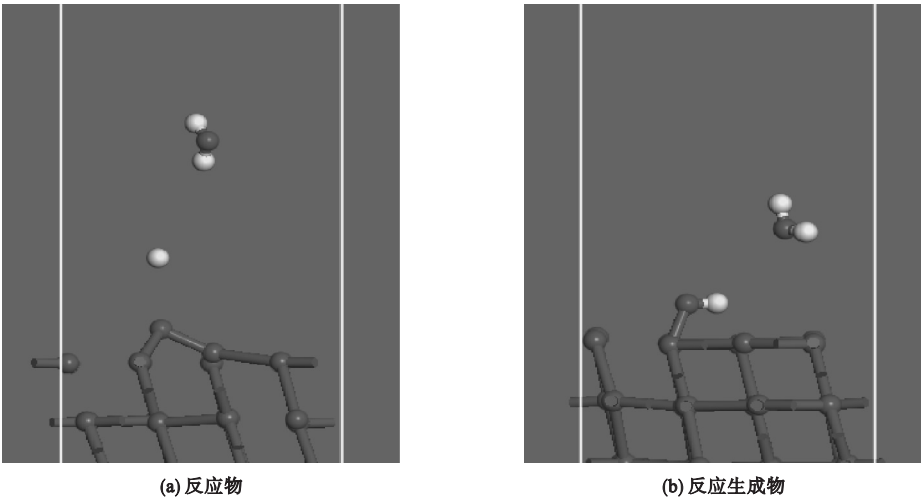
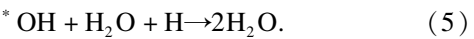


图 9 第 3 步反应过程模拟

Fig. 9 The third step in the reaction process simulation

(4)第 4 步反应过程模拟
第 4 步反应过程模拟如图 10 所示. 最后在第 3 步反应生成物的基础上,H4 置于 O2 上方 0.3 nm 处(见图 10(a)),进行分子动力学模拟. H4 在模拟过程中逐渐靠近第 3 步生成物 *OH ,在距离 O2 0. 123 521 nm 处与 O2 形成 O – H 单键,并迅速移动到最佳键长位

置振动,在形成 O – H 键的同时,O2 与 Pt 原子的单键断裂,生成 H_2O 分子并逐渐脱离 Pt 层(见图 10(b)),电子通过外电路、流场板和扩散层到达 Pt 上填补空穴,自此氢离子与一个氧分子的反应全部完成. 第 4 步反应方程式为



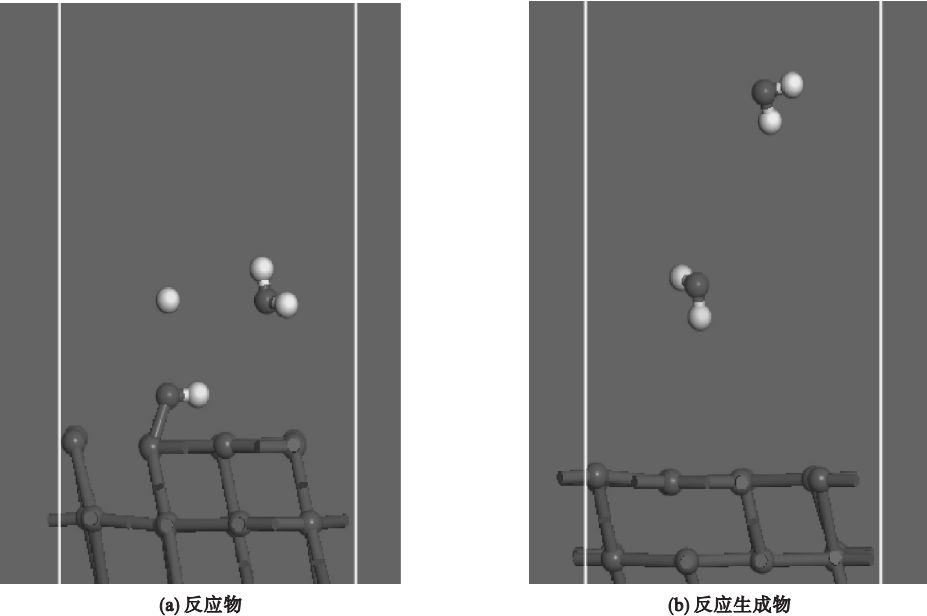


图 10 第 4 步反应过程模拟

Fig. 10 The fourth step in the reaction process simulation

2 温度对阴极反应的影响分析

在模型 3 的模拟反应中,保持压强固定为 0.1 MPa 不变,Pt 表面状态、O₂ 与 Pt 层间距和 H 离子位置等参数均相同的情况下,只改变温度这一参数来研究电池温度对 HT-PEM 燃料电池阴极催化剂 Pt 层表面上反应的影响。

2.1 温度对氧分子吸附的影响

图 11 为电池在不同温度下模型 3 中 O₂ 在催化剂 Pt 层表面吸附过程的系统总能量随时间变化曲线。

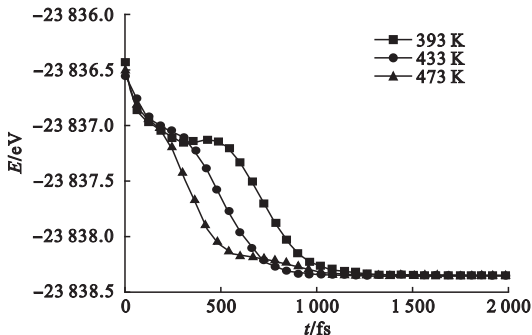


图 11 不同温度下 O₂ 吸附于 Pt(111) 表面的能量变化曲线

Fig. 11 Energy variation of O₂ adsorption on Pt(111) surface at different temperatures

从图中可以看出,随着温度的升高,系统总能量达到稳定状态所需的时间变短,但是吸附过程的初始总能量和系统稳定后的总能量不变,因此温度只影响系统达到稳态的速度,即 O₂ 分子在 Pt 层上的吸附速度。

图 12 所示的是不同温度下氢离子在电池阴极与氧分子发生还原反应时系统总能量变化曲线。可以看出:第 1 步反应中总能量由初始到稳定所用的时间要大于其他 3 步,同时第 1 步反应也出现明显的能垒,其余 3 步能垒不明显,说明第 1 步反应是整个阴极氢氧还原反应中的决策步。随着温度的升高,系统总能量趋于稳定所用的时间越来越短,反应能垒也有所减低(第 1 步反应),说明温度的升高,缩短了发生反应所需的时间,且反应也越来越容易。

对比 O₂ 在 Pt(111) 表面吸附和 4 个氢离子参与反应的能量变化曲线可以发现,O₂ 在 Pt(111) 表面吸附过程中,在过程达到 1 400 fs 左右时,系统能量方趋于稳定,而在氢离子参与反应过程中,最长反应时间为 1 000 fs 左右。由此可见,在 HT-PEM 燃料电池阴极氧还原反应的 5 个过程中,O₂ 在

Pt(1 1 1)表面吸附消耗时间最长,说明氧气吸附对氧气的还原反应有重要影响.

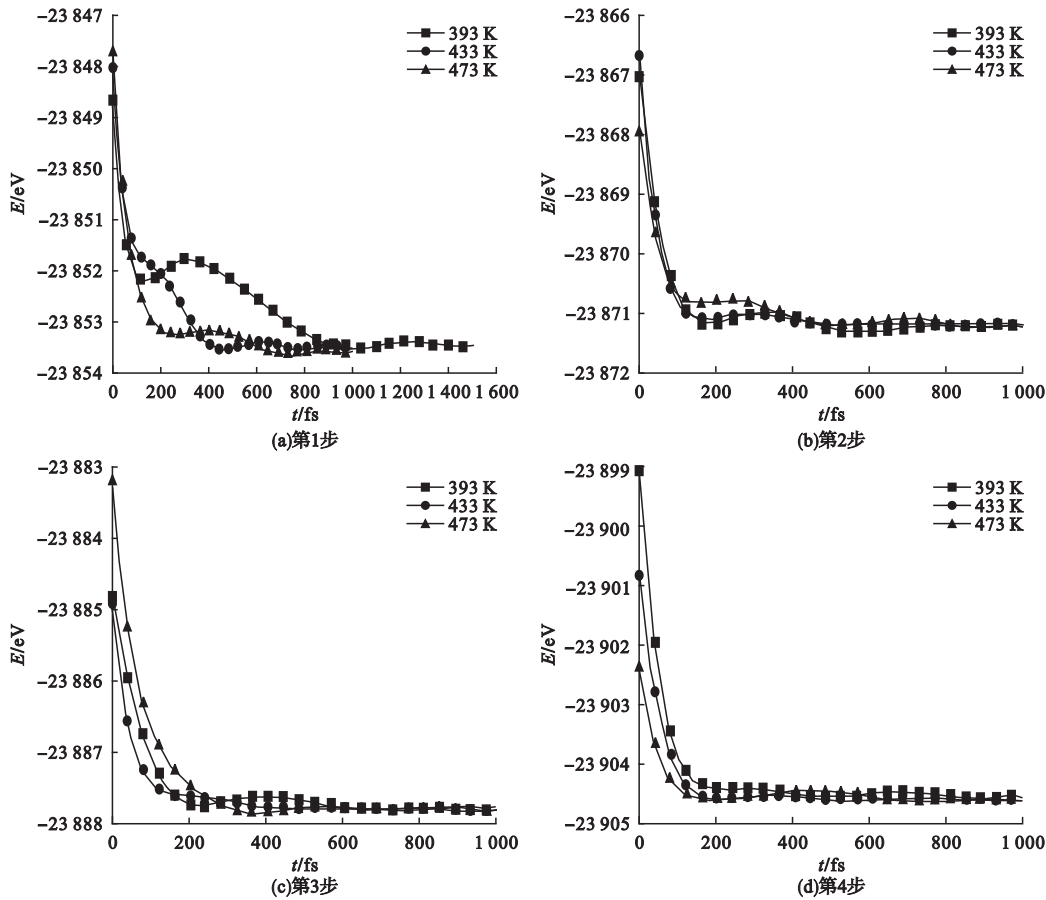
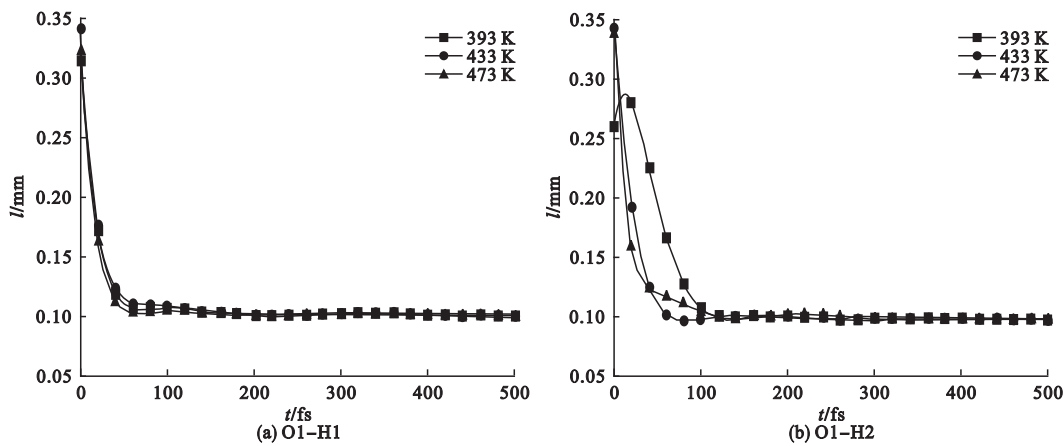


图 12 不同温度下反应过程中能量变化曲线

Fig. 12 Energy curve in reaction process at different temperatures

图 13 所示的是不同温度下氢离子与氧原子反应时 O - H 键键长变化曲线. 从图中可以看出,在反应过程中,3 种温度下氢离子与氧原子以单键连接后均迅速在最佳键长位置附近持

续振动,且可知此最佳键长为0.099 nm,即反应趋于稳定后氢离子与氧原子之间的键长为0.099 nm,这与实际测量值相符.



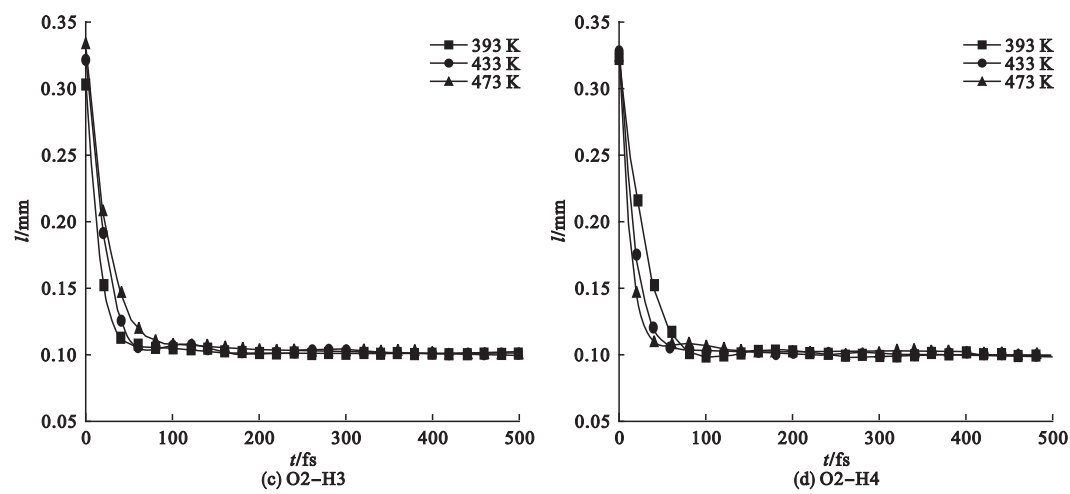


图 13 不同温度下 O-H 键长变化曲线

Fig. 13 The change curve of O-H bond length at different temperatures

图 14 为第 2 步反应和第 4 步反应中,不同温度下反应生成的水分子中 H-O-H 键角的角度变化曲线. 可以看出,在反应过程中,不同温度下 H 与 *OH 结合生成水分子后,水分子内 2 个 O-H 键的键角均在一定范围内持续振动并最终趋于某一数值. 在图中可以看出此值为 104.5° ,即反应趋于稳定后生成物水分子内 2 个 O-H 键之间的夹角

为 104.5° ,这与实际测量值相符.

对比 O-H 键键长和 H-O-H 键角的变化曲线可以看出,氢离子与氧原子结合后,迅速达到最佳键长位置持续振动,而 H-O-H 键角则在反应进行到 800 fs 左右时达到稳定振动状态,即 O-H 键键长达到平衡需要的时间比 H-O-H 键角达到平衡需要的时间短.

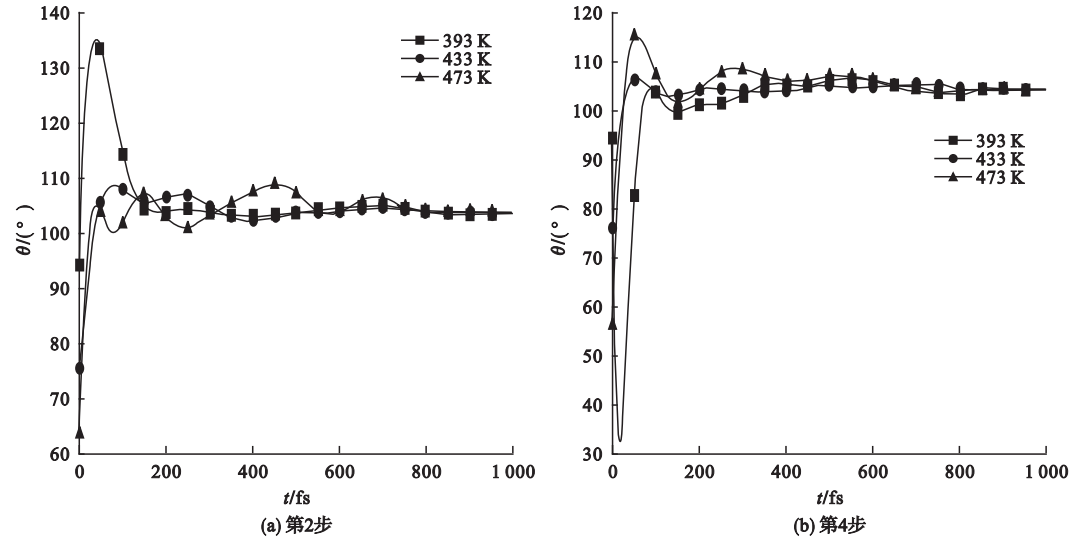


图 14 不同温度下反应生成物的键角变化曲线

Fig. 14 Bond angle curve of reaction product at different temperatures

2.2 温度对反应速度的影响

图 15 为不同温度氢离子速度变化曲线.

可以看出,在反应进行到 50 ~ 70 fs 时,氢离子速度达到最大,说明此时的反应最为剧烈.

随着温度的升高,不仅氢离子的最大速度显著提高,而且氢离子到达稳定振动状态的时间

也显著减少,因此缩短了系统达到稳态的时间,即缩短了反应时间,提高了反应速度。

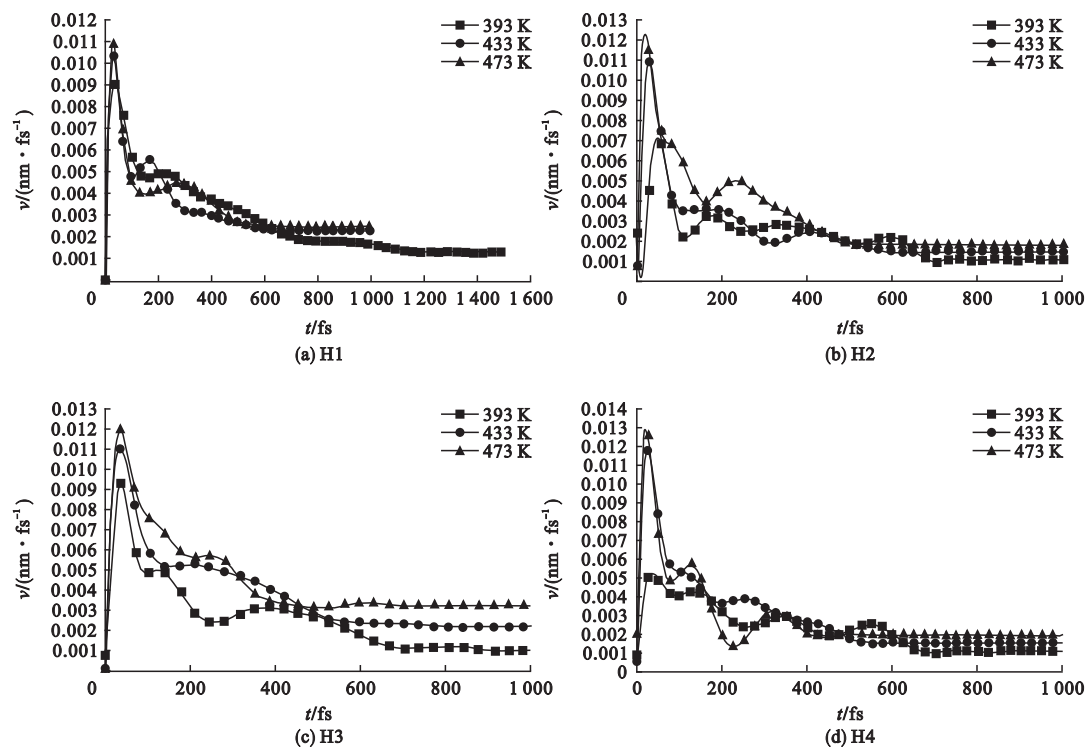


图 15 不同温度下氢离子速度变化曲线

Fig. 15 Hydrogen ion velocity at different temperatures

3 结 论

(1) 根据四电子反应原理,氧气在 HT-PEM 燃料电池阴极还原反应包括 O_2 在 Pt(1 1 1) 表面和 4 个氢离子依次参与反应 5 个过程,其中 O_2 在 Pt(1 1 1) 表面消耗时间最长,说明氧气吸附对氧气的还原反应有重要影响。

(2) 在 4 个氢离子依次与 O_2 反应中,第 1 步反应所用的时间最长,需要的活化能最大,是整个反应的决策步;反应产物水的 O-H 键长为 0.099 nm, H-O-H 键角为 104.5° ,这与实际测量值相符。

(3) 各步反应中,键长达到平衡需要的时间比键角达到平衡需要的时间短;随着温度的提高,各个反应粒子运动速度加快,系统能量达到平衡时需要的时间缩短,导致电化学反应速度提高。

参考文献

- [1] AUTHAYANUN S, IM-ORB K, ARPORN-WICHANOP A. A review of the development of high temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. Chinese journal of catalysis, 2015, 36(4): 473-483.
- [2] GÓMEZMARÍN A M, FELIU J M. New insights into the oxygen reduction reaction mechanism on Pt(111): a detailed electrochemical study [J]. Chemsuschem, 2013, 6(6): 1091-1100.
- [3] SHARMA S, POLLET B G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts: a review[J]. Journal of power sources, 2012, 208(2): 96-119.
- [4] FIALA R, VACLAVU M, REDNYK A, et al. Pt-CeO_x thin film catalysts for PEMFC[J]. Catalysis today, 2015, 240: 236-241.
- [5] LIANG H, SU H, POLLET B G, et al. Development of membrane electrode assembly for high temperature proton exchange membrane fuel cell by catalyst coating membrane method [J]. Journal of power sources, 2015, 288:

- 121–127.
- [6] KEITH J A, JACOB T. Theoretical studies of potential-dependent and competing mechanisms of the electrocatalytic oxygen reduction reaction on Pt(111) [J]. *Angewandte chemie*, 2010, 49 (49): 9521.
- [7] WALSH D A, EJIGU A, SMITH J, et al. Kinetics and mechanism of oxygen reduction in a protic ionic liquid [J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2013, 15 (20): 7548–7554.
- [8] STOERZINGER K A, RISCH M, HAN B, et al. Recent insights into manganese oxides in catalyzing oxygen reduction kinetics [J]. *Acs catalysis*, 2015, 5 (10): 446–9.
- [9] TRIPKOVIĆ V, SKÚLASON E, SIAHROSTAMI S, et al. The oxygen reduction reaction mechanism on Pt(111) from density functional theory calculations [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55 (27): 7975–7981.
- [10] SUN H, CAI X Y, WANG X. Analysis of the electrochemical reaction path at the cathode of a PEM fuel cell [J]. *Journal of engineering thermophysics*, 2013, 34 (1): 95–98.
- [11] CAI X Y, WANG X, SUN H. The mechanism of O₂ Reduction Reaction in proton exchange membrane fuel cells [J]. *Appl. math. inf. sci.* 2012, 7–1S: 1–7.
- [12] LIM D H, WILCOX J. Mechanisms of the oxygen reduction reaction on defective graphene-supported Pt nanoparticles from first-principles [J]. *Journal of physical chemistry c*, 2012, 116 (5): 3653–3660.
- [13] ZHANG P, LIAN J S, JIANG Q. Potential dependent and structural selectivity of the oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon nanotubes: a density functional theory study [J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2012, 14 (33): 11715–23.
- [14] SUBRAMANIAN N P, GRESZLER T A, ZHANG J, et al. Pt-oxide coverage-dependent oxygen reduction reaction (ORR) kinetics [J]. *Journal of the electrochemical society*, 2012, 159 (5): B531.
- [15] BAO X, NIE X, DEAK D V, et al. A first-principles study of the role of quaternary-n doping on the oxygen reduction reaction activity and selectivity of graphene edge sites [J]. *Topics in catalysis*, 2013, 56 (18): 1623–1633.
- [16] IKESHOJI T, OTANI M. Toward full simulation of the electrochemical oxygen reduction reaction on Pt using first-principles and kinetic calculations [J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2017, 19: 38–40.
- [17] ALESSANDRO F, GODDARD W A, YAO S, et al. Dramatic increase in the oxygen reduction reaction for platinum cathodes from tuning the solvent dielectric constant [J]. *Angewandte chemie*, 2014, 53 (26): 6669.
- [18] SHINAGAWA T, GARCIA-ESPARZA A T, TAKANABE K. Insight on tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion [J]. *Scientific reports*, 2015, 5: 13801.
- [19] TRIPKOVIĆ V, CERRI I, BLIGAARD T, et al. The influence of particle shape and size on the activity of platinum nanoparticles for oxygen reduction reaction: A density functional theory study [J]. *Catalysis letters*, 2014, 144 (3): 380–388.
- [20] BALBUENA P B, CALLEJAS-TOVAR R, HIRUNSIT P, et al. Evolution of Pt and Pt-Alloy catalytic surfaces under oxygen reduction reaction in acid medium [J]. *Topics in catalysis*, 2012, 55 (5): 322–335.
- [21] JAYASAYEE K, VEEN J A R V, MANIVASAGAM T G, et al. Oxygen reduction reaction (ORR) activity and durability of carbon supported PtM (Co, Ni, Cu) alloys: Influence of particle size and non-noble metals [J]. *Applied catalysis B environmental*, 2012, 111/112 (2): 515–526.
- [22] SEMENTA L, ANDREUSSI O, GODDARD W A, et al. Catalytic activity of Pt38 in the oxygen reduction reaction from first-principles simulations [J]. *Catalysis science & technology*, 2016, 2016 (18).
- [23] CHOI Y M. Electrocatalysis-basic concepts, theoretical treatments in electrocatalysis via DFT-based simulations [M]. New York, : Springer, 2014.
- [24] MUTHUKRISHNAN A, NABAE Y, OKAJIMA T, et al. Kinetic approach to investigate the mechanistic pathways of oxygen reduction reaction on Fe-Containing N-Doped carbon catalysts [J]. *Acs catalysis*, 2015, 5 (9): 5194.
- [25] JIANG Y, CAN-HUI X U, LAN G Q. First-principles thermodynamics of metal-oxide surfaces and interfaces: A case study review [J]. *Transactions of nonferrous metals society of China (english edition)*, 2013, 23 (1): 180–192.
- [26] LI M F, LIAO L W, YUAN D F, et al. pH effect on oxygen reduction reaction at Pt(111) electrode [J]. *Electrochimica acta*, 2013, 110 (6): 780–789.