

Journal of Electrochemistry

Volume 22

Issue 5 *Special Issue on Energy*

Electrochemical Materials(Editor: Professor
CHEN Jun)

2016-10-28

The Study of Dynamical Electrochemical Impedance Spectroscopy for Oxygen Reduction Reaction on Pt/C Catalyst

Kun-ming SHI

Jian-wei GUO

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China,;
jwguo@mail.tsinghua.edu.cn

Jia WANG

Recommended Citation

Kun-ming SHI, Jian-wei GUO, Jia WANG. The Study of Dynamical Electrochemical Impedance Spectroscopy for Oxygen Reduction Reaction on Pt/C Catalyst[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016 , 22(5): 542-548.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160310

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss5/12>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160310

Artical ID:1006-3471(2016)05-0542-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(5): 542-548

Http://electrochem.xmu.edu.cn

Pt/C 催化剂氧还原反应的交流阻抗动态研究

史坤明^{1,2}, 郭建伟^{2*}, 王 佳¹

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266003; 2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: 本文通过 RDE 和 EIS 联合技术、等效电路模型, 研究了酸性体系中商业 Pt/C 催化剂 ORR 行为. 研究发现 Pt/C 动态界面包括两个彼此独立的过程: 1) Pt 表面原有 PtO 还原至 Pt 过程, 2) ORR 促进新 PtO 形成过程, 为催化材料稳定性及活化性提供了关键依据; 并发现动态界面促进多孔电极重构以及与传输匹配过程. 在高过电位下, ORR 的高反应速率可通过增加催化材料憎水性予以改善. 上述研究结果可对 ORR 的直流电化学研究进行有效补充, 并提供建模基础.

关键词: 燃料电池; Pt/C 催化剂; 氧还原反应; 旋转圆盘电极; 电化学阻抗谱

中图分类号: TM911.4; O646

文献标识码: A

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 具有功率密度高、环境友好等优势, 是电动汽车的最佳动力电源^[1-2]. 纳米 Pt 是该电池中最优的阴、阳极催化剂; 其中阴极氧还原反应 (ORR) 效率较低, 是制约电池性能的关键^[3-4]; 目前, 纳米 Pt 催化剂上的 ORR 是电催化研究的重点之一, 急需前沿突破.

ORR 过程主要受 Pt 表面电催化及 O₂ 传质双重制约. 在电催化方面, ORR 动力学过程缓滞, 电子反应复杂, 一般在低过电位下, ORR 速控步骤为 O₂ 得到 1 个电子生成 O_{2,ad} 反应^[5-7]; 随过电位增加, ORR 进入 2 电子、4 电子反应路径^[8]; 从 O₂ 传输来看, O₂ 在水溶液中溶解度较低, 扩散到电极表面较为困难, 具有较强传质极化^[9-10]. 传质和电催化的连续过程以及中间物的吸/脱附过程, 显著制约了 ORR 过程的研究^[11].

旋转圆盘电极 (RDE) 技术是研究电化学传质的关键手段; 交流阻抗谱 (EIS) 作为原位测试技术, 可以反映电极界面动态变化过程. 早期, Gonzalez 等^[12] 尝试研究了 RDE+EIS 联合技术的可行性, 发现在 Pt 电极上随 ORR 过电位增加, 阻抗弧出现先减小后增大的趋势, 这主要与 ORR 由动力学控制向扩散控制转变相关. 随着电池领域近年来的飞速发展, RDE+EIS 联合技术受到高度关注, 然而其进展鲜有报道, 主要难点在于 ORR 动力学、传输

发生时间常数叠加, 建立等效电路模型已成为关键制约难题^[13].

基于商业 Pt/C 催化剂上的 ORR 过程, 本文探索了 EIS+RDE 技术的联合应用, 通过建立等效电路模型、解析 ORR 过程, 以澄清电极表面结构、动力学及扩散对 ORR 的影响, 并为现有直流技术对 ORR 的研究提供深层认识.

1 实验

1.1 电极制备

采用 Johnson-Matthey 商业铂催化剂 (40% Pt/C, 标记为 JM Pt) 为测量样品. 取 7.0 mg JM Pt 催化剂, 加入 1.9 mL 乙醇与 0.1 mL 5% (by mass, 下同) Nafion 的混合液中超声分散. 取 50 μ L 催化剂墨水滴于直径为 4 mm 的玻碳电极上, 干燥后另滴加 10 μ L 0.1% 的 Nafion 试剂覆盖在电极表面, 干燥备用; 催化剂载量为 1.39 mg·cm⁻².

1.2 电化学测试

电化学测试在三电极体系进行, 工作电极为担载 JM Pt 催化剂的旋转圆盘玻碳电极, 对电极为铂丝电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 电化学工作站为 Princeton 263A-1, 交流阻抗测试采用频率响应分析仪 (EG&G 5210). 电解质溶液为 0.5 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄, 向该溶液中持续通入 N₂ 或 O₂, 形成 N₂ 或 O₂ 饱和环境. 在 N₂ 饱和溶液中, 于 0.95 V ~ -0.25 V

收稿日期: 2016-03-10, 修订日期: 2016-04-10 * 通讯作者, Tel: (86-10)80194009, E-mail: jwguo@mail.tsinghua.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 51273103, No. 50873050, No. 51573084)、国家 973 计划 (No. 2012CB215500) 资助

(vs. SCE) 电位范围内, 预扫活化电极 50 周, 扫速 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; 之后在 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下进行单圈循环伏安曲线(CV)测试, 直到获得稳定曲线; 通入 O_2 重复上述步骤, 并测试旋转圆盘电极在 $100 \sim 3600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下的线性扫描曲线 (LSV), 扫速 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 交流阻抗测试频率范围为 $100 \text{ kHz} \sim 10 \text{ mHz}$, 扰幅 10 mV , 分别测试 0.75 V 、 0.55 V 及 0.35 V (vs. SCE) 极化电位下, 工作电极在 N_2 、 O_2 、 O_2 - $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 O_2 - $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 O_2 - $3600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下的交流阻抗谱; 交流阻抗谱测试过程中, 采用 CV 扫描清洁电极表面, 并采用 ZView 软件进行图谱解析.

2 结果与讨论

图 1 示出 JM Pt 在 N_2 或 O_2 饱和溶液下的 CV 曲线, 具有相同变化规律. 其中在 N_2 环境, 正扫过程的低电位出现 H 脱附峰, 随电位升高, H_2O 分子在 Pt 表面失去电荷形成化学吸附态 O_{chem} , 伴随着 O_{chem} 和表面 Pt 原子易位, 三维 PtO 晶格形成, Pt 氧化峰出现^[4]. 负扫过程中主要呈现 PtO 还原峰, 其不仅包含 PtO 还原至活性 Pt 的电化学过程, 而且还包含 PtO 因 H^+ 化学侵蚀形成 Pt^{2+} 及 Pt^{2+} 回镀至 Pt 的阴极过程, 因而在 Pt 表面极易出现 H_2O 、 SO_4^{2-} 的夹杂^[5].

在 O_2 饱和溶液中, 因正扫过程 O_2 未参与反应, 其仅作为在溶液中具有一定分配系数的气体^[16-17], 导致 H_2SO_4 溶液体系作用的 PtO 阳极峰值降低; 在负扫过程中, 由于 O_2 介质的 ORR 过程与表面 PtO-Pt 还原过程并存, 因此与 N_2 介质条件相比, 还原峰具有较高峰值. 上述研究初步揭示了材料稳定性与活化性关键特征.

为了区分 ORR 不同控制电位区, 采用 RDE 技术在 O_2 介质条件下测试了不同转速下 ORR 曲线; 图 2 表明, 随过电位增加, 曲线逐渐呈现电化学控制区、混合控制区及扩散控制区; 在高过电位区, 转速增加使极限扩散电流增大, 这是因扩散层厚度减小、ORR 反应速率增大所致. 与图 1 一致, 在 0.5 V 左右扫描曲线出现拐点, 该电位对应电极表面 Pt 和 PtO 并存状态; 从 ORR 来看, 其二电子进程可产生自由基, 促使 Pt^{2+} 与 Pt^{4+} 形成^[18], 从而建立新的 PtO-Pt 动态过程, 并不可避免地导致新 PtO 夹杂, 使 Pt 活性位显著减少^[19-20]. 可见, ORR 动力学研究实质包含传质-Pt 表面动态-ORR 三者之间的强相互影响, 虽然直流技术可通过 K-L、Tafel

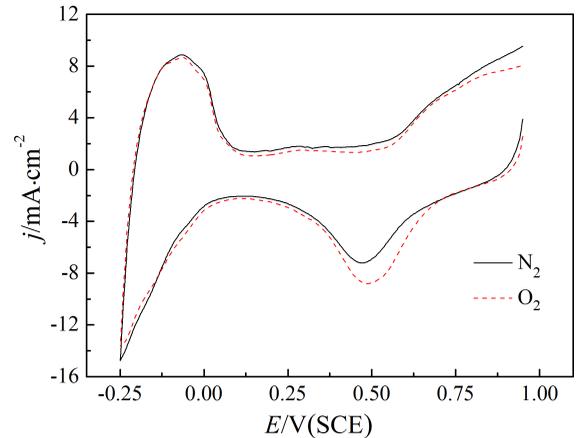


图 1 JM Pt 在 N_2 或 O_2 饱和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线, 扫速 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Fig. 1 CVs on JM Pt catalyst under $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ scan rate in N_2 - or O_2 -saturated $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution.

予以动力学分析, 但即使结合原位表征技术, 深入其界面行为仍较为困难.

作者进一步通过 EIS+RDE 联合技术探索了 ORR 进程, 图 3 示出 0.75 V 、 0.55 V 及 0.35 V 电位 (分别对应动力学控制区, 混合控制区, 扩散控制区) 在 N_2 、 O_2 、 O_2 - $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 O_2 - $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 及 O_2 - $3600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下的交流阻抗谱图. 在 N_2 环境下, 随过电位增加, EIS 图谱呈线性-半圆弧-线性变化; 半圆弧的出现与图 1、2 中 0.55 V 下 PtO-Pt 的动态变化相关. 近期 N_2 氛条件 EIS 研究认为^[21]:

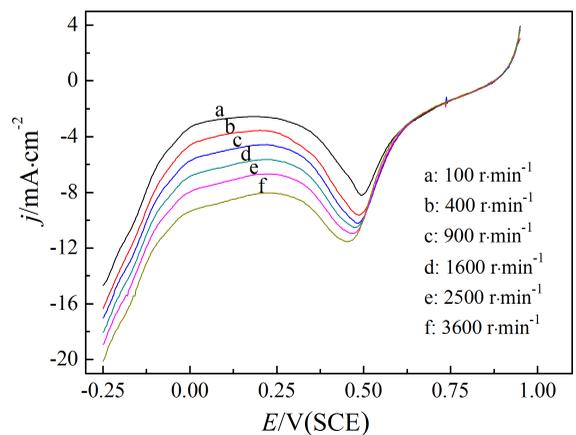


图 2 JM Pt 在 O_2 饱和溶液中不同转速下的线性扫描曲线, 扫速 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Fig. 2 LSVs on JM Pt catalyst under different rotation speeds in O_2 -saturated $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution, $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ scan rate.

低、中过电位下出现倾斜半圆弧, 主要与 Pt 氧化物表面吸、脱附过程相关, 而高过电位下出现的线性纯电容, 主要相关于清洁的 Pt 表面. 但从已有 Pt 表面吸附的报道来看, 低过电位下主要为 O* 吸附, 高电位下多被 H₂O 分子吸附^[22]; 因而作者认为, 低过电位下 O 的化学吸附强烈影响 ORR 活性, 随过电位增加, PtO-Pt 表现出强烈的动态转换, 至高过电位区, 新形成的 PtO 影响仍十分强烈, 因而在低、高过电位区, EIS 均表现出线性纯电容现象.

O₂ 环境下, EIS 在低过电位仍表现为线性, 与电极表面初始 PtO 较多及电流密度较低相关. 在中、高过电位, EIS 呈现弯曲变形的半圆弧, 其变形的主要原因是相应电荷转移及 O₂ 传质过程的时间常数发生叠加^[9,21,23-24], 使 ORR 动力学与 O₂ 传质特征难以区分; 半圆弧随传输加强呈减小趋势, 表明电极界面扩散层厚度降低, 显著促进了 O₂ 向催化层传输, ORR 速率增大, 从而导致混合控制向传质控制的转变. 然而, 单纯依靠 EIS 图谱仍难以深入解析 ORR 进程.

等效电路是研究 EIS 的关键手段, 然而其模型却难以统一. 作者使用图 4 所示的等效电路对 EIS 进行深入解析, 其中图 4A 采用简单电极的等效电路, 适用于 N₂ 环境及 O₂ 环境下的低过电位 EIS, 主要考虑因素为电极表面不涉及较强传输过程; 在 O₂ 环境的高过电位区, 即混合控制区或扩散控制区时, O₂ 扩散影响增加, 使用图 4B 的 Randles-Ershler 模型^[25-28]. 其中, R_s 为溶液欧姆阻抗, R_{ct} 为电荷转移电阻, W_s 为 O₂ 扩散阻抗, CPE 为常相位角元件, 其阻抗解析式为 Z_{CPE} = (jω)⁻ⁿ/Y₀, Y₀ 为正值, 量纲为 Ω⁻¹·cm⁻²·Sⁿ 或 S·cm⁻²·Sⁿ; n 为无量纲指数, 在 n = 1 时为纯电容, n = 0 时为纯电阻, n = 0.5 时为浓差扩散阻抗. 从图 3 来看等效电路拟合良好, 可以初步应用.

由表 1 拟合参数可见, R_s 随溶液体系、电位、转速变化相差不大, 表明测量体系及预处理条件稳定, 利于考察界面过程. 三电位下 CPE-n 均接近 1, 表明 PtO-Pt 的动态平衡构成准电容状态, 并说明 PtO 还原至 Pt 以及 Pt 氧化为 PtO 的新过程相互独立, 而后者直接相关于 ORR 的二电子过程, 从而利于区分材料稳定性与活化性特征.

进一步分析表 1 发现, 在 N₂ 环境下, 三个电位的电荷转移阻抗 R_{ct} 均表现为较高值; 0.55 V 下相

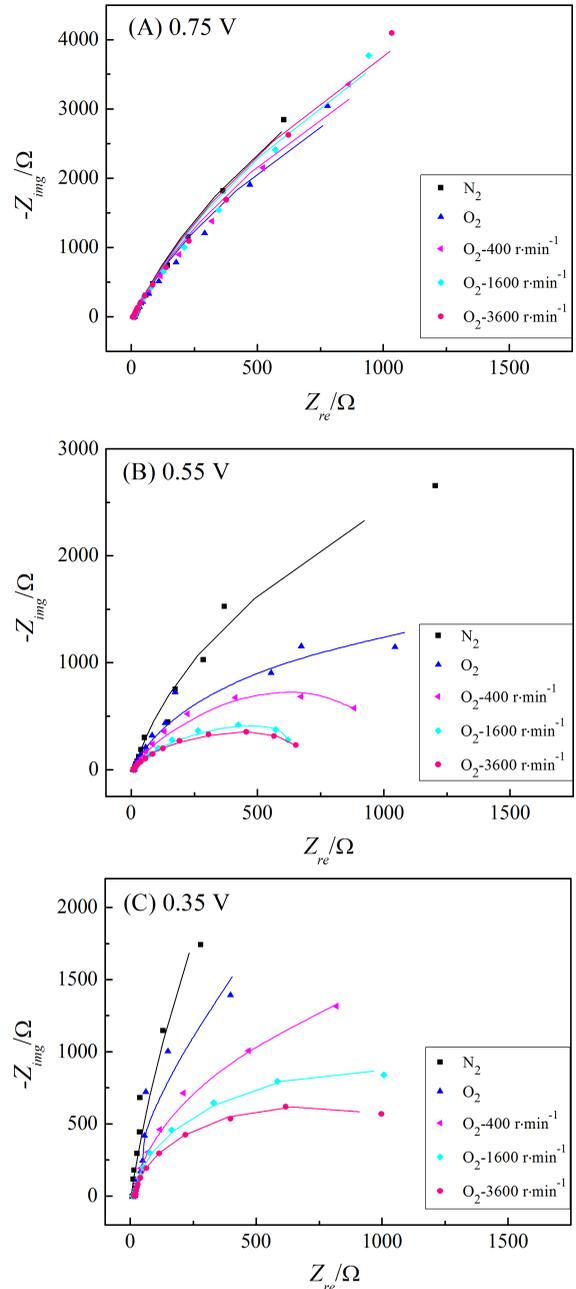


图 3 在 N₂ 或 O₂ 介质下, 不同转速、不同电位的 EIS 结果: (A) 0.75 V, 动力学控制; (B) 0.55 V, 混合控制; (C) 0.35 V, 传质控制. 图中实线为相应的拟合结果

Fig. 3 EIS data on JM Pt catalyst with different potentials and rotation speed in N₂- or O₂-saturated 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution. (A) 0.75 V, kinetic control; (B) 0.55 V, mixed control; (C) 0.35 V, diffusion control

对较小, 可以初步对应表面 PtO 还原至 Pt 过程, 并可进一步说明 0.35 V 下, 杂离子(如 HSO₄⁻)、水、氧化物在表面的动态吸附过程^[21].

对比 N₂ 及静态 O₂ 条件下的 R_{ct} 发现, R_{ct} 在

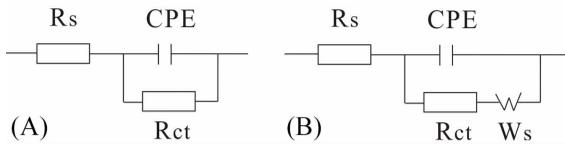


图 4 ORR 等效电路模型(A)适用动力学控制时;(B)适用有扩散影响时.

Fig. 4 The equivalent circuits of ORR. (A) Applied to kinetic control region; (B)Applied to potential region with diffusion control

0.75 V 时差别不大,表明在初期动力学控制区时,部分 Pt 活性位即可支持低电流 ORR 要求;在 0.55V 及 0.35V 时 R_{ct} 急剧降低,由于电极表面原

有 PtO 大量还原为活性位 Pt,显著促进 ORR 进程;同时,ORR 速率的提高促进了新 PtO-Pt 界面构成,使曲线在图 1、2 的 0.5 V 表现出拐点.

基于上述,电极界面状态变化可初步描述如下(如图 5).图中黑线为 PtO 覆盖度随过电位的变化;红线为发生 ORR 表面反应的活性 Pt(ORR-Pt)覆盖度随过电位的变化,PtO 与 ORR-Pt 覆盖度之和为 1. N_2 介质中,随过电位增大 PtO 减少,活性 Pt 增多,但在高过电位下仍存在 PtO 的夹杂现象;然而, O_2 介质中,在较高过电位,ORR 的二电子进程促进新 PtO 形成,使界面反应加剧并减少 Pt 活性位,因而曲线存在最大活化点.随着过电位增加,Pt 与 PtO 的动态转化趋于稳定,表现出电流平

表 1 不同电位下 EIS 等效元件拟合参数.

Tab. 1 Fitting parameters of equivalent elements under different potentials.

(A) 0.75V

	N_2	O_2	$O_2-400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$	$O_2-1600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$	$O_2-3600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$
R_s/Ω	10.2	9.7	9.1	8.1	7.9
R_{ct}/Ω	28558	21761	23861	29742	30637
CPE-n	0.923	0.914	0.917	0.914	0.916
CPE- Y_0	0.0046	0.0043	0.0038	0.0034	0.0031

(B) 0.55V

	N_2	O_2	$O_2-400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$	$O_2-1600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$	$O_2-3600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$
R_s/Ω	10.8	9.5	10.3	10.3	10.3
R_{ct}/Ω	10102	3890	2077	1080	860
CPE-n	0.92	0.89	0.87	0.84	0.85
CPE- Y_0	0.0048	0.0045	0.0054	0.0057	0.0053
W-R/ Ω		747	251	74.7	26.1
W-n		1	0.99	1	1
W- Y_0		30.1	28.5	27.7	28.3

(C) 0.35V

	N_2	O_2	$O_2-400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$	$O_2-1600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$	$O_2-3600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$
R_s/Ω	11.3	12.1	14.4	13.5	13.6
R_{ct}/Ω	25000	84.3	70.5	39.1	29.3
CPE-n	0.94	0.92	0.92	0.92	0.93
CPE- Y_0	0.0080	0.0079	0.0070	0.0066	0.0066
W-R/ Ω		10839	3650	1895	1333
W-n		0.89	0.79	0.72	0.68
W- Y_0		9.04	2.85	2.76	1.65

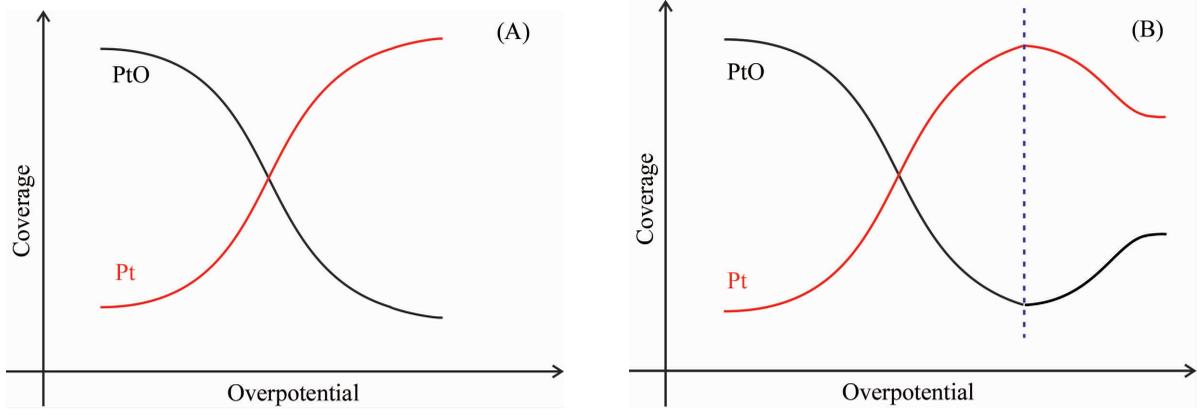


图 5 电极表面 PtO 与 Pt 覆盖度随过电位变化;(A)N₂ 介质,(B)O₂ 介质.

Fig. 5 The coverage curves of PtO and Pt on electrode surface under different overpotentials in (A) N₂ medium, (B) O₂ medium.

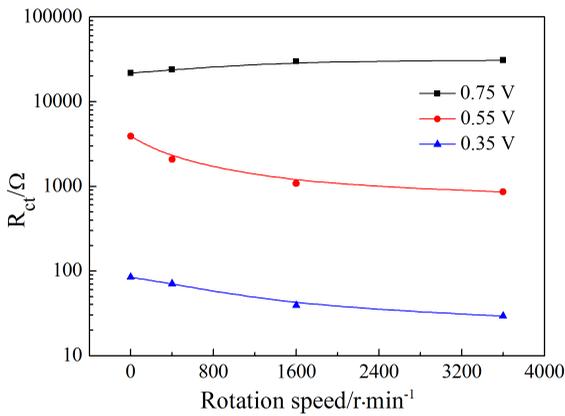


图 6 O₂ 饱和环境中 0.75 V、0.55 V 和 0.35 V 电位下 R_{ct} 随转速的变化

Fig. 6 Variation of R_{ct} with rotation speed at 0.75 V, 0.55 V and 0.35 V in O₂-saturated 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution

台, 部分 Pt 维持着 ORR 的高电流运行. 上述分析有助于对界面一反应的深层认识.

图 6 为 O₂ 饱和条件下, 不同电位、不同转速所对应的 R_{ct}. 由图可见, 相同转速下的 R_{ct}-0.75V > R_{ct}-0.55V > R_{ct}-0.35V, 表明过电位升高, ORR 界面动力学加快; 从转速影响来看, 0.75 V 下 R_{ct} 受氧传输影响不大, 且保持在较高水平 (20000-30000Ω), 与 ORR 动力学控制相关; 在 0.55 V 时, R_{ct} 随转速增加逐渐降低, 表现为混合控制; 至 0.35 V 时, 随转速增加, R_{ct} 值较低且无明显差距, 此时界面反应阻力较小, ORR 完全受传输控制. 上述现象证明过电位与传输对 ORR 界面动力学过程有影响, 利于深层拓展.

值得注意的是, 常相位角元件中, 其幅值

(CPE-Y₀)随过电位增加呈增大趋势, 表明电极/电解质界面扩大^[9], 可能与新 PtO 形成、重构过程中, 促进多孔电极再形成相关. CPE-n 在 0.55 V ~ 0.35 V 时均接近 1, 处于理想电容状态, 进一步说明在定电位下, PtO-Pt 及 Pt-PtO 过程相互独立.

在 0.55 V 和 0.35 V 下 EIS 出现 Warburg 阻抗, 其一般由电容和电阻并联构成. 从表 1 数据 W-n 来看, 0.55 V 处于理想电容状态, 0.35 V 倾向于浓差极化状态, 与此区间 PtO-Pt 及 Pt-PtO 过程独立一致, 图 7 进一步示出 0.55 V 及 0.35 V 电位下, 转速增加使扩散层厚度降低, 导致 W-R 下降. 同时, 在相同转速下 0.35 V 的 W-R 值表现较高, 表明高过电位下传质成为 ORR 绝对制约因素. 上述现象说明: 界面上的独立过程、扩散层变化可构成稳定 ORR 进程, 利于未来建立模型推导.

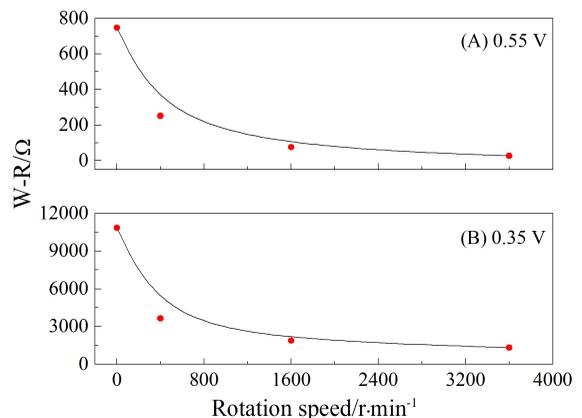


图 7 0.55 V 及 0.35 V 电位下 W-R 随转速的变化

Fig. 7 Variation of W-R with rotation speed in O₂-saturated 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution at 0.55 V and 0.35 V

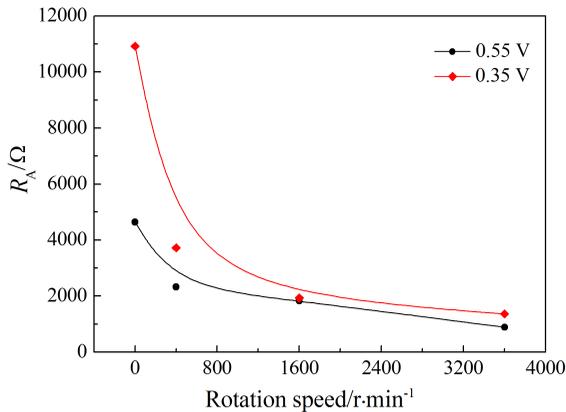


图 8 0.55 V 及 0.35 V 电位下 R_A 电阻随转速的变化
Fig. 8 Variation of R_A with rotation speed at 0.55 V and 0.35 V in O_2 -saturated $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution

鉴于传输-界面的重要性,图 8 引入总体电阻 R_A (即 $R_{ct}+W-R$)以评估表面传输和表面反应对 ORR 的整体影响.图中可见,随转速增大 R_A 急剧降低;低转速下 $R_{A-0.35V} > R_{A-0.55V}$,而高转速下 $R_{A-0.35V}$ 和 $R_{A-0.55V}$ 出现趋同现象;上述现象不仅表明转速增加使扩散层厚度降低、ORR 过程加速现象,而且说明在高过电位下,ORR 的高反应速率显著受扩散控制.因而在电极、电池研究中,改善液相传输已成为与改善材料表面并行的重要举措,增加电极表面憎水性将成为一个关键性的课题.

3 结论

基于商业 Pt/C 催化剂,本文研究了酸性体系静态、动态条件下的 ORR 过程.通过直流电化学研究,揭示出该过程实质上包含传质-Pt 表面动态变化-ORR 三者的强相互影响.通过探索 RDE 和 EIS 联合技术应用,发现过电位强烈影响 PtO-Pt 动态界面转换过程;进而通过等效电路模型建立、解析、对比,发现动态界面过程主要包括两部分:1) Pt 表面原有 PtO 还原至 Pt 过程;2)ORR 的二电子进程促进新 PtO 形成过程.参数分析表明上述两个过程相互独立,利于确定催化材料的稳定性与活化性关键特征,并发现该动态界面过程促进多孔电极的重构以及与传输的匹配过程.通过电荷转移过程和传输过程的整体评估,发现在高过电位下,ORR 的高反应速率显著受扩散控制,因而在未来电极、电池研究中,改善液相传输已成为与改善材料性能并行的重要方向,增加催化材料表面憎水性将成为关键改进方法.上述联合研究不仅可作为直流电化学结果的有效补充,而且为前沿 ORR 的研究提供了建模基础.

参考文献 (References):

- [1] Yi B L (衣宝廉). Fuel cells - efficient and environmentally friendly way of generating (燃料电池—高效、环境友好的发电方式)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000. 1-5.
- [2] Mao Z Q (毛宗强). Fuel cells (燃料电池)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 1-32.
- [3] Chai G S, Yoon S B, Yu J S, et al. Ordered porous carbons with tunable pore sizes as catalyst supports in direct methanol fuel cell[J]. Journal of Physical Chemistry B. 2004, 108(22): 7074-7079.
- [4] Taleb M, Nerut J, Tooming T, et al. Oxygen electroreduction on platinum nanoparticles deposited onto D-glucose derived carbon[J]. Journal of the Electrochemical Society. 2015, 162(7): F651-F660.
- [5] Markovic N M, Schmidt T J, Stamenkovic V, et al. Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: A selective review[J]. Fuel Cells. 2001, 1(2): 105-116.
- [6] Britto P J, Santhanam K S V, Rubio A, et al. Improved charge transfer at carbon nanotube electrodes[J]. Advanced Materials. 1999, 11(2): 154-157.
- [7] 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 International Edition. 2010, 49(49): 9521-9525.
- [8] Inasaki T, Kobayashi S. Particle size effects of gold on the kinetics of the oxygen reduction at chemically prepared Au/C catalysts[J]. Electrochimica Acta. 2009, 54(21): 4893-4897.
- [9] Ji M B, Wei Z D, Chen S G, et al. Electrochemical impedance spectroscopy evidence of dimethyl-silicon-oil enhancing O_2 transport in a porous electrode[J]. Electrochimica Acta. 2011, 56(13): 4797-4802.
- [10] Vázquez-Huerta G, Ramos-Sánchez G, Rodríguez-Castellanos A, et al. Electrochemical analysis of the kinetics and mechanism of the oxygen reduction reaction on Au nanoparticles[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2010, 645(1): 35-40.
- [11] Cruz-Manzo S, Chen R, Greenwood P. An impedance model for analysis of EIS of polymer electrolyte fuel cells under hydrogen peroxide formation in the cathode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2015, 745: 28-36.
- [12] Perez J, Gonzalez E R, Ticianelli E A. Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes[J]. Electrochimica Acta. 1998, 44(8-9): 1329-1339.
- [13] Singh R K, Devivarapasad R, Kar T, et al. Electrochemical impedance spectroscopy of oxygen reduction reaction (ORR) in a rotating disk electrode configuration: Effect of ionomer content and carbon-support[J]. Journal of the Electrochemical Society. 2015, 162(6): F489-F498.
- [14] Jerkiewicz G, Vatankhah G, Lessard J, et al. Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H_2SO_4 Re-

- examination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements[J]. *Electrochimica Acta*. 2004, 49: 1451-1459.
- [15] Zhao M, Shi W Y, Wu B B, et al. Analysis of carbon-supported platinum through potential cycling and potential-static holding[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014, 39(25): 13725-13737.
- [16] Gomez-Marin 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): 1091-100.
- [17] Gomez-Marin A M, Rizo R, Feliu J M. Some reflections on the understanding of the oxygen reduction reaction at Pt(111)[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2013, 4: 956-967.
- [18] Zhao D, Yi B L, Zhang H M, et al. The effect of platinum in a Nafion membrane on the durability of the membrane under fuel cell conditions[J]. *Journal of Power Sources*. 2010, 195(15): 4606-4612.
- [19] Nie Y, Li L, Wei Z D. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Society Reviews*. 2015, 44: 2168-2201.
- [20] Tanaka H, Nagahara Y, Sugawara S, et al. The influence of Pt oxide film on the activity for the oxygen reduction reaction on Pt single crystal electrodes[J]. *Electrocatalysis-U.S.* 2014, 5 (4): 354-360.
- [21] Shinozaki K, Zack J W, Pylypenko S, et al. Oxygen reduction reaction measurements on platinum electrocatalysts utilizing rotating disk electrode technique[J]. *Journal of the Electrochemical Society*. 2015, 162(12): F1384-F1396.
- [22] Bondarenko A S, Stephens I E, Hansen H A, et al. The Pt (111)/electrolyte interface under oxygen reduction reaction conditions: an electrochemical impedance spectroscopy study[J]. *Langmuir*. 2011, 27(5): 2058-2066.
- [23] Genies L, Bultel Y, Faure R, et al. Impedance study of the oxygen reduction reaction on platinum nanoparticles in alkaline media [J]. *Electrochimica Acta*. 2003,48(25-26): 3879-3890.
- [24] Bultel Y, Wiezell K, Jaouen F, et al. Investigation of mass transport in gas diffusion layer at the air cathode of a PEMFC[J]. *Electrochimica Acta*. 2005, 51(3): 474-488.
- [25] Xia Y Z, Nguyen T T, Fontana S, et al. Development of half-cells with sulfonated Pt/Vulcan catalyst for PEM fuel cells[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014, 724: 62-70.
- [26] Antolini E, Giorgi L, Pozio A, et al. Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC[J]. *Journal of Power Sources*. 1999, 77(2): 136-142.
- [27] Xie Z, Holdcroft S. Polarization-dependent mass transport parameters for orr in perfluorosulfonic acid ionomer membranes: An EIS study using microelectrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004, 568: 247-260.
- [28] Liu H, Li J, Xu X, et al. Highly graphitic carbon black-supported platinum nanoparticle catalyst and its enhanced electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction in acidic medium[J]. *Electrochimica Acta*. 2013, 93: 25-31.

The Study of Dynamical Electrochemical Impedance Spectroscopy for Oxygen Reduction Reaction on Pt/C Catalyst

SHI Kun-ming^{1,2}, GUO Jian-wei^{2*}, WANG Jia¹

(1. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, Shandong, China*; 2. *Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: With joint techniques of rotating disc electrode(RDE) and electrochemical impedance spectroscopy(EIS), and further establishment on equivalent circuit model, this paper studied oxygen reduction reaction(ORR) on commercial Pt/C catalyst in acid medium. Our results found that the dynamical interface on Pt/C consists of two independent processes: 1) the PtO reduction from Pt surface, 2) the new PtO formation from ORR, thus providing key clues for catalyst stability and activity. This also implied that the dynamical interface facilitates reconstruction for porous electrode, and matches with mass transfer. One important issue is discovered that at high overpotential, the high reaction rate for ORR can be further improved if providing hydrophobicity on catalyst surface. All these efforts on ORR progress not only compensate for DC electrochemistry study, but also provide basis for future model establishment.

Key words: fuel cells; Pt/C catalyst; oxygen reduction reaction; rotating disk electrode; electrochemical impedance spectroscopy