

Pt/YSZ 电极烧制的升/降温速率对传感器性能的影响

王光伟^{1,2}, 李和平¹, 徐丽萍¹, 张磊^{1,2}, 单双明¹, 汪日平^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所地球深部物质与流体作用实验室, 贵州贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:借助交流阻抗谱测试技术和扫描电镜,研究了 Pt/YSZ 电极烧制的升/降温速率对氧传感器性能的影响。研究表明:升/降温速率对电极阻抗和氧传感器响应时间有显著影响;小于 500 °C 时,升/降温速率对电极反应激活能无明显影响,为 $(150 \pm 10) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;大于 600 °C 时,升温速率对电极反应激活能亦无明显影响,为 $(180 \pm 5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,但增加降温速率,激活能会发生突变。

关键词: Pt/YSZ 电极; 阻抗谱; 氧传感器; 升/降温速率; 响应时间

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-1841(2009)07-0010-04

Effects of Heating/Cooling Rate of the Pt/YSZ Electrodes Sintering on Characteristics of Oxygen Sensors

WANG Guang-wei^{1,2}, LI He-ping¹, XU Li-ping¹, ZHANG Lei^{1,2}, SHAN Shuang-ming¹, WANG Ri-ping^{1,2}

(1. Laboratory for Study of the Earth's Interior and Geofluids, Institute of Geochemistry,

Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: By means of SEM observation and complex AC impedance, the effects of heating/cooling rate of the Pt/YSZ electrodes sintering processes on the characteristics of oxygen sensors were studied. The investigation indicated that the heating/cooling rate affected the interfacial resistances of Pt/YSZ electrodes and the response time of oxygen sensors badly; below 500 °C, the activation energy of electrode reaction remains $(150 \pm 10) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ with different heating/cooling rates; above 600 °C, the heating rate affected the activation energy little, it remained $(180 \pm 5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, on the contrary, a sudden change to the activation energy can be observed when increase the cooling rate.

Key words: Pt/YSZ electrode; impedance spectroscopy; oxygen sensor; heating/cooling rate; response time

0 引言

由于 O_2/O^{2-} 在电极/材料界面的电动力学过程对固体电解质氧传感器、燃料电池、电化学反应器、氧泵的研究非常重要, Pt/固体电解质体系,特别是 Pt/YSZ 体系更是受到各国学者的广泛关注,成为固体电化学领域的研究热点^[1-11]。对于 Pt/YSZ 电极体系而言,电极制作方法^[3,8]、烧制工艺(烧制温度^[12]、烧制时间,升/降温速率等)、固体电解质 YSZ 的性质^[5]、热处理^[13]、电极层厚度^[13]、微观结构形貌^[14]、电化学极化^[15-17]等都可能影响到电极性能的好坏,从而影响器件的氧敏特性和响应速率。在 Pt/YSZ 电极体系众多影响因素中,烧制工艺与电极结构密切相关,直接影响电极的工作性能,是优化器件氧敏特性的关键。但目前关于 Pt/YSZ 电极烧制工艺(特别是升/降温速率)的系统研究报道甚少,鉴于 Pt/YSZ 电极烧制工艺的重要性,文中借助交流阻抗测试技术和扫描电镜方法,详细研究了 Pt/YSZ 电极烧制的升/降温速率对传感器性能的影响。

1 实验方法

1.1 电极烧制

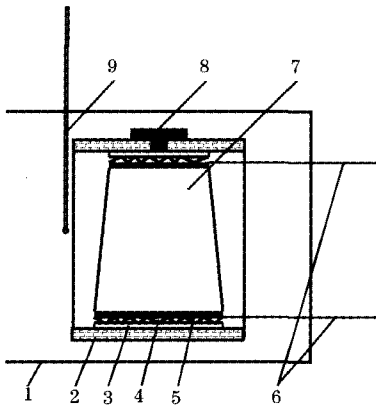
YSZ 固体电解质为本实验室委托上海可贵离子导体公司特制的圆台体,其小圆面直径为 7 mm,大圆面直径为 9 mm,厚度为 10 mm,成分为 $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ 。Pt 电极浆料由昆明贵金属研究所提供。YSZ 圆台片大小圆面经相同粒径金刚石研磨膏打磨后,分别先后用稀盐酸、蒸馏水、丙酮进行超声清洗,然后采用刷涂工艺在其大小圆面涂覆 Pt 电极浆料,于 150 °C 烘干后采用不同的工艺进行烧制,具体工艺条件见表 1。工作中 YSZ 固体电解质的圆台状外形系目前该实验室制作高压水热氧传感器的要求。

1.2 测量装置

测量前用机械法将 Pt 丝网分别轻压于两烧制好的 Pt/YSZ 电极 Pt 涂层表面并经由 Pt 丝与 Pt 丝网相连将两电极引出,固定于样品架中的样品连同样品架一起被放入屏蔽盒后,被置于与空气连通的管状电阻炉中,如图 1 所示。测量时,YSZ 大、小圆面 Pt/YSZ 电极接入 Solartron 1260 频率响应分析仪,信号电压和频率范围分别为 50 mV 和 $10^6 \sim 10^{-3} \text{ Hz}$;为了避免电极在高温条件下结构性能发生变化,工作测量温度为 400 °C 升至 800 °C 阶段,温度间隔 50 °C,每次变化温度后保温 2 h 后开始测试。通过上述步骤,工作获得了由大、小圆面电极所构成的 YSZ 电池的交流阻抗谱。同时,采用 JSM-6460LV 型扫描电子显微镜,工作对阻抗测试前各样品电极进行了微观形貌观察。

表 1 Pt/YSZ 电极烧制工艺的条件参数

样品编号	烧制温度 /℃	升温速率 / (℃ · min ⁻¹)	降温速率 / (℃ · min ⁻¹)
1#	800	0.1	随炉冷却
2#	800	0.5	随炉冷却
3#	800	1.0	随炉冷却
4#	800	5.0	随炉冷却
5#	800	10.0	随炉冷却
6#	800	3.0	0.1
7#	800	3.0	0.5
8#	800	3.0	1.0
9#	800	3.0	5.0
10#	800	3.0	10.0



1—屏蔽盒;2—样品架;3—Al₂O₃ 片;4—电流收集网;
5—Pt 浆电极;6—Pt 引线;7—YSZ;8—螺母;9—热电极

图 1 实验装置图

1.3 测试方法

在不同频率小幅度交流电作用下,“空气,Pt | YSZ | Pt,空气”电池表现出一定的阻抗。将该电池阻抗的实部 Z'(电阻)和虚部 Z"(容抗)分别作于复数平面上即可获得该电池的阻抗谱。用 ZView 阻抗谱分析软件对测得的阻抗谱进行拟合,则可得到 Pt/YSZ 电极的界面电阻。显然,该电阻与测量温度有关,因此,借助其 Arrhenius 图,可进一步方便地求出其激活能。这些是解析 Pt/YSZ 电极上 O₂ 还原反应机制及其速率控制步骤的主要方法^[9-10,18]。

对 Pt/YSZ 测量电池施加一个高度为 I 的恒电流阶跃的电压响应(用 ΔE 表示),在拉普拉斯平面上 ΔE 的响应方程式为^[19]

$$\Delta E(s) = (I/s)Z(s) = (I/s) \{ R / [(1+s)RC] \}$$

$$= IR / [(1+s)sRC] \quad (1)$$

将式(1)进行拉普拉斯反变换即得到时间域中 ΔE 的表达式

$$\Delta E(t) = IR(1 - e^{-t/RC}) = IR(1 - e^{-t/\tau}) \quad (2)$$

式中:τ 为过程的驰豫时间,τ = RC,s;IR 项是 ΔE 响应在时间 t 的数值足够大时的稳态值,IRe^{-t/τ}项则为暂态值。

RC 的数值愈小,达到稳态值的时间愈短。由式(2)可推出

基于 Pt/YSZ 电极的氧传感器达到 90% 响应量时所需的时间为

$$t = 2.303RC = 2.303 / (2\pi f) \quad (3)$$

式中 f 为 Pt/YSZ 测量电池阻抗谱中电极阻抗弧的特征频率,Hz。

2 结果和讨论

2.1 Pt/YSZ 电极形貌分析

采用日本 JSM-6460LV 扫描电镜对由不同烧制工艺制成的电极样品进行了显微形貌观察,见图 2。

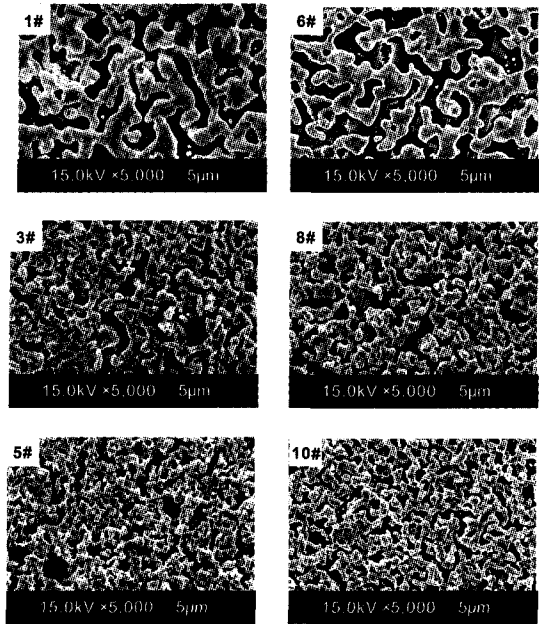


图 2 样品电极的扫描电镜照片

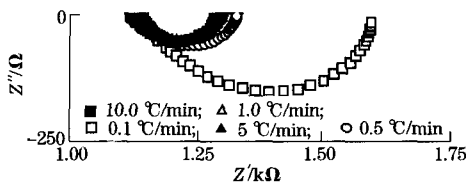
由图 2 及表 1 可以看出,降低 Pt/YSZ 电极烧制的升/降温速率时,会导致电极中 Pt 颗粒明显长大,电极孔隙率减小,孔径增大,疏松程度降低,Pt/YSZ 两相界与 Pt/空气/YSZ 三相界长度均减小。

2.2 Pt/YSZ 电极烧制的升/降温速率对电极界面电阻的影响

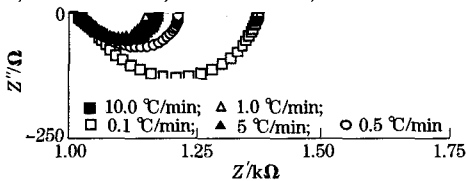
图 3 给出了不同升/降温速率所制 Pt/YSZ 电极构成的“空气,Pt | YSZ | Pt,空气”电池在 600 °C 时的阻抗谱测量结果。由于实验旨在研究 Pt/YSZ 电极性能与其烧制的升/降温速率的关系,所以图中只示出了低频(电极)阻抗弧,其左端与实轴的交点代表 YSZ 电解质的本体阻抗,根据 ZView 阻抗谱分析软件对测得的阻抗谱进行拟合,则可方便求得各电极界面电阻。图 3 中,0.1 °C · min⁻¹ 表分、pt1YSZ 电极烧制的升温速率。

由图 3 可见,Pt/YSZ 电极烧制的升/降温速率小于 1 °C · min⁻¹ 时,其对电极界面电阻影响非常显著;大于 1 °C · min⁻¹ 时,则影响较小,且变化趋势不确定。这也可以从不同升/降温速率制成的 Pt/YSZ 电极的扫描电镜照片得到解释,升/降温速率很低时,电极到达程序温度的时间长,Pt 晶粒充分长大,孔洞数减少,孔径增大,电极出现大面积非连续区域,电极反应活性区(Pt/空气/YSZ 三相界)缩小,电极阻抗增大;升/降温速率很高时,电极到达程序温度的时间短,Pt 晶粒较小,孔洞数增多,但孔径变小,Pt/空气/YSZ 三相界长度变小,使电极阻抗增大,此外,升/降温速率过快还可能使 Pt 电极浆料中有机载体挥发

不完全,影响电极性能。0.5~1 °C·min⁻¹为Pt/YSZ电极烧制较为适宜的升/降温速率,既能使Pt电极浆料所含有机载体充分烧尽排除,又能保证Pt晶粒大小适中,电极阻抗较小。



(a) Pt/YSZ电极烧制的升温速率分别为0.1 °C·min⁻¹, 0.5 °C·min⁻¹, 1.0 °C·min⁻¹, 5.0 °C·min⁻¹, 10.0 °C·min⁻¹

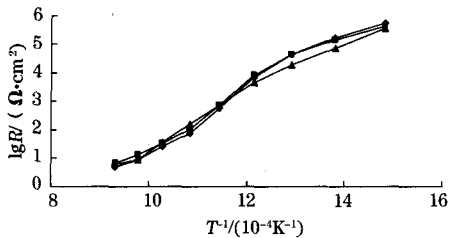


(b) Pt/YSZ电极烧制的降温速率分别为0.1 °C·min⁻¹, 0.5 °C·min⁻¹, 1.0 °C·min⁻¹, 5.0 °C·min⁻¹, 10.0 °C·min⁻¹

图3 “空气,Pt|YSZ|Pt,空气”电池在60 °C时的复阻抗谱

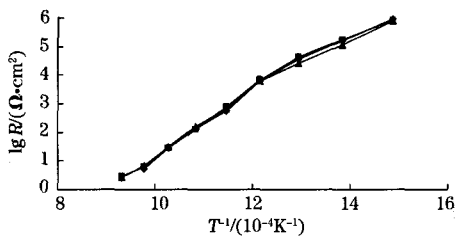
2.3 Pt/YSZ电极烧制的升/降温速率对电极反应激活能的影响

为验证Pt/YSZ电极烧制的升/降温速率是否改变电极反应机制及其速率控制步骤,此工作绘制了由不同升/降温速率制成的Pt/YSZ电极其界面电阻随温度变化的Arrhenius关系图,如图4、图5。从图4、图5可看出,各电极的Arrhenius关系表现出非常相似的规律:小于500 °C和大于600 °C时,各点具有很好的线性关系,而在500 °C和600 °C之间,各点处于明显的过渡阶段。通过对图4、图5中所示的各Arrhenius曲线进行分段线性拟合,还得到了各电极反应的激活能与烧制电极的升/降温速率间的关系,如图6。



▲—1 °C·min⁻¹; ◆—0.5 °C·min⁻¹; ■—5 °C·min⁻¹

图4 不同升温速率所制Pt/YSZ电极其界面电阻



▲—1 °C·min⁻¹; ◆—0.5 °C·min⁻¹; ■—5 °C·min⁻¹

图5 不同降温速率所制Pt/YSZ电极其界面电阻

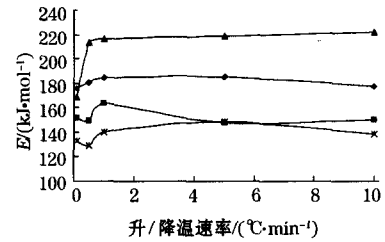
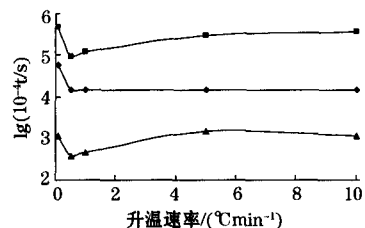


图6 烧制Pt/YSZ电极的升/降温速率与电极反应激活能的关系

图6中,升温,◆>600 °C,■<500 °C;降温,▲>600 °C,*<500 °C由图6可见,当电极的工作温度小于500 °C时,电极烧制时的升/降温速率对电极反应的激活能无明显影响,为150±10 kJ·mol⁻¹,与文献资料[10,20-21]报道值吻合,表明气相O₂在Pt/YSZ界面附近的解离吸附过程控制着整个电极反应的速率。当电极的工作温度大于600 °C时,升温速率对电极反应的激活能亦无显著影响,为(180±5) kJ·mol⁻¹,与文献资料[10,18]报道值一致,表明电极反应的速率控制步骤为吸附氧原子O_{ads}在Pt表面向YSZ的扩散过程;降温速率则对电极反应激活能的影响不同,当降温速率由0.1 °C·min⁻¹升至0.5 °C·min⁻¹时,电极上O₂还原反应的激活能由169 kJ·mol⁻¹迅速增至214 kJ·mol⁻¹,继续提高降温速率,激活能却无明显改变,为(217±4) kJ·mol⁻¹。Sung Pil Yoon等^[22]在研究Pt/YSZ电极系统时获得了大于600 °C的温度段电极上O₂还原反应的激活能为200~240 kJ·mol⁻¹,认为Pt/YSZ电极中Pt发生氧化,其产物PtO_x阻碍了Pt电极中电子向电化学反应位点的扩散,电极反应的速率控制步骤为气相O₂在PtO_x/YSZ界面伴随电荷转移的解离过程。另外,文献资料[2,9,23]也报道了Pt/YSZ电极上O₂还原反应的激活能为200~250 kJ·mol⁻¹。因此,工作所得结果与前人结果一致,但降温速率升高引起电极反应激活能突然增大的原因还有待于进一步研究。

2.4 Pt/YSZ电极烧制的升/降温速率对氧传感器响应时间的影响

由式(3)及实验所获得的特征频率f可方便地计算出升/降温速率对基于Pt/YSZ电极的氧传感器达到90%响应量所需时间的影响,结果如图7、图8所示。图7、图8表明,升/降温速率小于0.5 °C·min⁻¹时,其对传感器响应时间的影响非常显著;大于0.5 °C·min⁻¹时,则影响较小,且传感器响应时间的变化趋势不确定,可能是由于升/降温速率过快,使得Pt电极浆料中有机载体挥发不完全,导致电极性能不稳定。



■—400 °C; ◆—500 °C; ▲—600 °C

图7 基于Pt/YSZ电极的氧传感器其90%响应时间与电极烧制的升温速率的关系

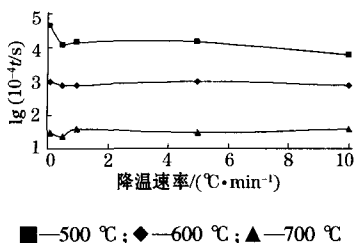


图8 基于Pt/YSZ电极的氧传感器其90%响应时间与电极烧制的降温速率的关系

3 结论

(1) Pt/YSZ 电极烧制的升/降温速率对电极阻抗和氧传感器响应时间有显著影响;

(2) Pt/YSZ 电极工作温度小于 500 °C 时,烧制电极的升/降温速率对电极反应的激活能无明显影响,为 $(150 \pm 10) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,其速率控制步骤为气相 O_2 在 Pt/YSZ 界面附近的解离吸附过程;电极工作温度大于 600 °C 时,烧制电极的升温速率对电极反应的激活能无明显影响,为 $(180 \pm 5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,其速率控制步骤为吸附氧原子 O_{ads} 在 Pt 表面向 YSZ 的扩散过程;但随着烧制电极的降温速率加大,电极反应的激活能突然增至 $(217 \pm 4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 并保持不变。

(3) 综合考虑 Pt/YSZ 电极的结合强度和使用寿命等因素,认为 Pt/YSZ 电极烧制时,最佳升/降温速率应为 $0.5 \sim 1 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

参考文献:

- [1] MOGHODAM F K, STEVENSON D A. Oxygen diffusion and solubility studies in Ag and Pt using AC impedance spectroscopy. *J Electrochem Soc*, 1986, 133 (7): 1329 - 1332.
- [2] VERKERK M J, BURGGRAAF A. Oxygen transfer on substituted ZrO_2 , Bi_2O_3 , and CeO_2 electrolytes with platinum electrodes. *J Electrochem Soc*, 1983, 130 (1): 78 - 84.
- [3] DRREVET C, HÉNAULT M, FULATIER J. Oxygen electrode reaction on stabilized zirconia under high oxygen pressure (up to 100 bar). *Solid State Ionics*, 2000, 136 - 137 (2): 807 - 812.
- [4] ROBERTSON N L, MICHAELS J N. Double layer capacitance of porous platinum electrodes in zirconia electrochemical cells. *J Electrochem Soc*, 1991, 138 (5): 1494 - 1499.
- [5] WANG T, NOVAK R F, SOLTIS R E. A study of factors that influence zirconia/platinum interfacial impedance using equivalent circuit analysis. *Sensors and Actuators B*, 2001, 77 (1 - 2): 132 - 138.
- [6] JACOBSEN T, BAY L. Thermal memory effects at the Pt/YSZ interface. *Electrochimica Acta*, 2002, 47 (13 - 14): 2177 - 2181.
- [7] BAY L, JACOBSEN T. Dynamics of the YSZ-Pt interface. *Solid State Ionics*, 1997, 93 (3 - 4): 201 - 206.
- [8] SEETHARAMAN S, VICTOR S, UDAY B P. Effect of oxygen-containing species on the impedance of the Pt/YSZ interface. *Solid State Ionics*, 1997, 100 (1 - 2): 17 - 22.
- [9] OLE J V, TRULS N, PER K. The electrode system $\text{O}_2/\text{Pt}/\text{ZrO}_2: 8\text{Y}_2\text{O}_3$ investigated by impedance spectroscopy. *Solid State Ionics*, 1991, 47 (1 - 2): 161 - 167.
- [10] MIZUSAKI J, AMANO K, YAMAUCHI S, *et al.* Electrode reaction

at Pt, $\text{O}_2(\text{g})/\text{stabilized zirconia interfaces}$. Part 1: Theoretical consideration of reaction model. Part 2: Electrochemical measurements and analysis. *Solid State Ionics*, 1987, 22 (4): 313 - 322, 323 - 330.

- [11] 孙成文,王梅东,杨芝洲. 金属/YSZ 多晶陶瓷电极交流阻抗特性. *无机材料学报*, 1996, 11 (1): 123 - 132.
- [12] 简家文,杨邦朝,张益灿. Pt/YSZ 电极结构形貌对传感器性能的影响. *电子测量与仪器学报*, 2004, 18 (4): 10 - 14.
- [13] BADWAL S P S, CIACCHI F T. Microstructure of Pt electrodes and its influence on the oxygen transfer kinetics. *Solid State Ionics*, 1986, 18/19: 1054 - 1060.
- [14] JACCOUD A, FÓTI G, WÜTHRICH R, *et al.* Effect of microstructure on the electrochemical behavior of Pt/YSZ electrodes. *Topics in Catalysis*, 2007, 44 (3): 409 - 417.
- [15] JACCOUD A, FÓTI G, COMNINELLIS C. Electrochemical investigation of platinum electrode in solid electrolyte cell. *Electrochimica Acta*, 2006, 51 (7): 1264 - 1273.
- [16] SEETHARAMAN S, VICTOR S, UDAY B P. Transient and permanent effects of direct current on oxygen transfer across YSZ-electrode interfaces. *J Electrochem Soc*, 1997, 144 (7): 2479 - 2485.
- [17] SCHWANDT C, WEPPNER W. Variation of the oxygen exchange rate of zirconia-based electrodes by electrochemical pretreatment. *Solid State Ionics*, 1998, 112 (3 - 4): 229 - 236.
- [18] BADWAL S P S. Kinetics of the oxygen transfer reaction at the $(\text{U}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_2 \pm x)/\text{YSZ}$ interface by impedance spectroscopy. *J Electroanal Chem*, 1984, 161 (1): 75 - 91.
- [19] 曹楚南,张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京:科学出版社,2002.
- [20] BARBUCCI A, BOZZO R, Cerisola G, *et al.* Characterisation of composite SOFC cathodes using electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 2002, 47 (13 - 14): 2183 - 2188.
- [21] LEWIS R, GOMER R. Adsorption of oxygen on platinum. *Surface Science*, 1968, 12 (2): 157 - 176.
- [22] YOON S P, NAM S W, KIM S G, *et al.* Characteristics of cathodic polarization at Pt/YSZ interface without the effect of electrode microstructure. *Journal of Power sources*, 2003, 115 (1): 27 - 34.
- [23] GÜR T M, RAISTRICK I D, HUGGINS R A. AC admittance measurements on stabilized zirconia with porous platinum electrodes. *Solid State Ionics*, 1980, 1 (3 - 4): 251 - 271.

作者简介:王光伟(1979—),在读博士,主要从事氧敏传感器的研究。

E-mail: wang-guangwei@hotmail.com

本刊仪器与仪表栏目介绍

该栏目侧重选用新技术应用与传统产业改造相结合、能显示强大应用潜力的稿件,如集散控制技术、虚拟仪器、现代控制技术、智能仪器仪表的设计思想、制造与应用技术等。

本刊计算机应用栏目介绍

该栏目侧重重大、小型机、工作站、测控系统等的开发和应用;先进的计算机软硬件的开发、应用和体会;计算机并行处理技术等应用前沿技术的内容。

本刊元器与应用栏目介绍

该栏目主要报道各种新型元器件的结构、原理、性能以及在各种仪器仪表中应用的最新成果,包括新型驱动元器件的驱动与控制技术等。