

Pt/YSZ 电极烧制工艺研究*

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 电极烧制工艺条件对其性能的影响。研究表明, 制作 Pt/YSZ 电极时烧结温度越高, 电极阻抗越大, 氧传感器响应越慢, 但 O₂ 的电极还原反应速率控制步骤 (> 600 °C, 吸附氧原子 O_{atm} 在 Pt 表面向 YSZ 的扩散过程; < 500 °C, 气相 O₂ 分子在 Pt/YSZ 界面附近的解离吸附过程) 未发生变化; 电极烧结的升/降温速率对电极阻抗和氧传感器响应时间有显著影响, 降温速率增大还会使电极反应激活能发生突变 (> 600 °C, 激活能由 169 kJ/mol 突然增至 (217 ± 4) kJ/mol); 当 Pt/YSZ 电极工作温度 < 500 °C 时, 其最优烧制工艺为烧结温度 700 °C, 升/降温速率 0.5~1 °C/min。

关键词: Pt/YSZ 电极; 阻抗谱; 烧结温度; 升/降温速率

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2008)12-1997-05

1 引言

由于 O₂/O²⁻ 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、固体电解质 YSZ 的性质^[5]、热处理^[12]、电极层厚度^[12]、微观结构形貌^[13]、电化学极化^[14~16] 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 电极烧制工艺的系统研究还未见报道, 鉴于 Pt/YSZ 电极烧制工艺的重要性, 本文借助交流阻抗测试技术和扫描电镜方法, 详细研究了 Pt/YSZ 电极烧制工艺(烧结温度, 升/降温速率)对其性能的影响。

2 实验方法

2.1 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 7mm, 大圆面直径 9mm, 厚度 10mm, 成分为 (ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{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。本工作中 YSZ 固体电解质的圆台状外形系目前本实验室制作高压水热氧传感器的要求。

表 1 Pt/YSZ 电极烧制工艺的条件参数

Table 1 Sintering conditions of Pt/YSZ electrodes

样品 编号	烧结温度 (°C)	升温速率 (°C/min)	降温速率 (°C/min)
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
11 [#]	600	3.0	随炉冷却
12 [#]	700	3.0	随炉冷却
13 [#]	800	3.0	随炉冷却

2.2 测量装置

测量前用机械法将一 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 50mV 和 10⁶~10⁻³ Hz; 为了避免电极在高温条件下结构性能发生变化, 本工作测量温度为 400 °C 升至 800 °C 阶段, 温度间隔 50 °C, 每次变化温度后保温 2h 后开始测试。通过上述步骤, 本工作获得了由大、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,

* 基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划) 资助项目(2006A A09Z205); 国家自然科学基金面上资助项目(40573046); 中国科学院重大科研装备研制资助项目(YZ200720)

收到初稿日期: 2008-06-23

收到修改稿日期: 2008-08-28

通讯作者: 李和平

作者简介: 王光伟 (1979-), 男, 云南昭通人, 在读博士, 师承李和平研究员, 从事氧敏传感器的研究。

对阻抗测试前各样品电极进行了微观形貌观察。

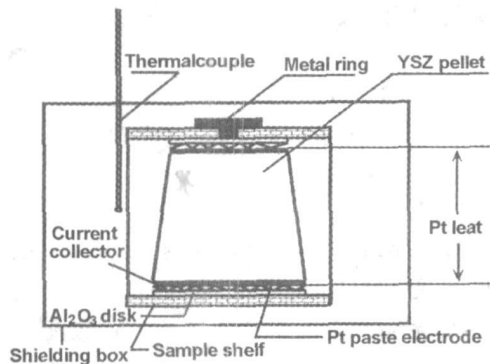


图1 实验装置图

Fig 1 Experimental set-up

2.3 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 O_2 还原反应机制及其速率控制步骤的主要方法^[9, 10, 17]。

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^[18]:

$$\Delta E(s) = \left(\frac{I}{s} \right) Z(s) = \left(\frac{I}{s} \right) \left\{ \frac{R}{(1+s)RC} \right\} = \frac{IR}{(1+s)RC} \quad (1)$$

将式(1)进行拉普拉斯反变换即得到时间域中 ΔE 的表达式:

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

上式中 $\tau = RC$ 为过程的弛豫时间, 量纲为 s 。式中 IR 项是 ΔE 响应在时间 t 的数值足够大时的稳态值, $IR e^{-t/\tau}$ 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:

$$t = 2.303RC = \frac{2.303}{2\pi f} \quad (3)$$

上式中 f 为 Pt/YSZ 测量电池阻抗谱中电极阻抗弧的特征频率, 单位为 Hz。

3 结果和讨论

3.1 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。

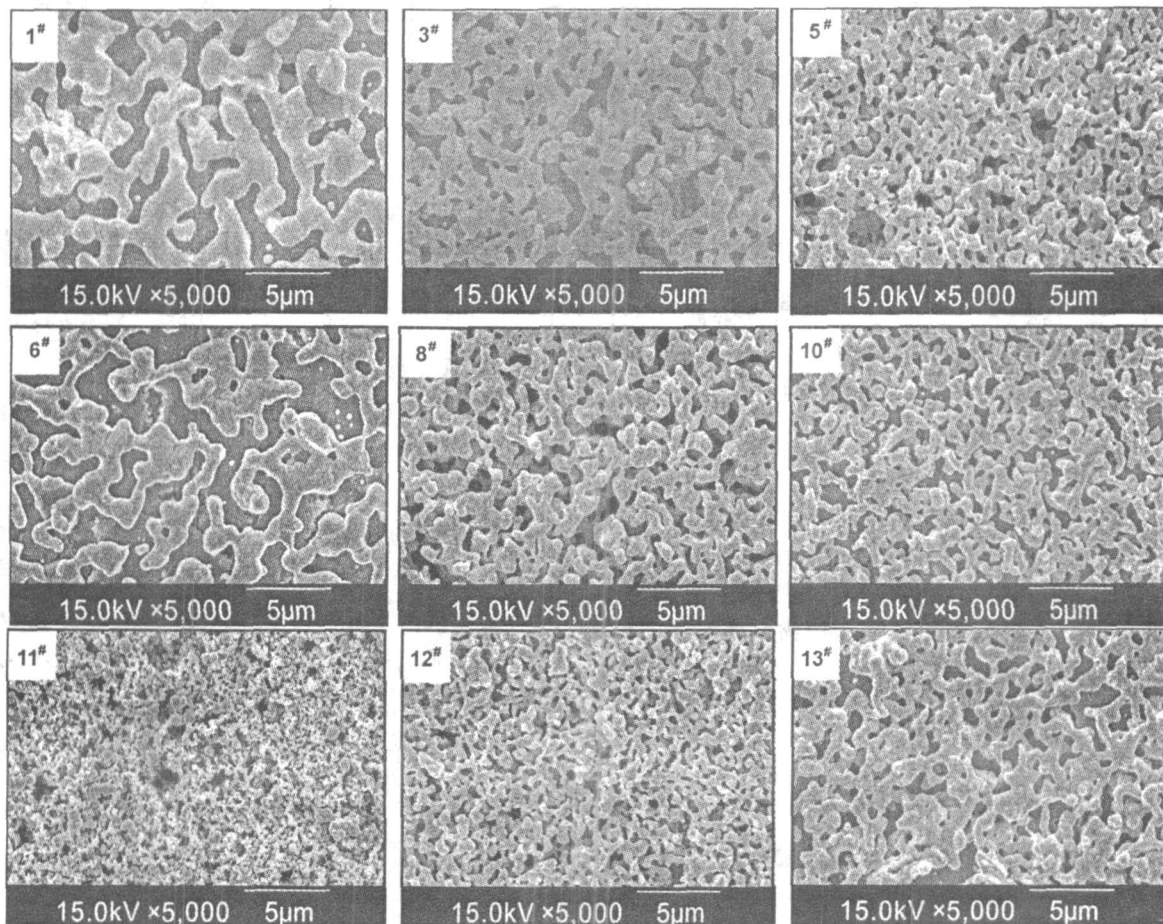


图2 样品电极的扫描电镜照片

Fig 2 SEM photographs of sample electrodes

由图 2 及表 1 可以看出, 降低 Pt/YSZ 电极烧制的升/降温速率和升高 Pt/YSZ 电极烧结温度时, 都会导致电极中 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。

3.2 Pt/YSZ 电极烧结温度对其性能的影响

图 3 给出了烧结温度分别为 600、700、800 °C 时“空气, Pt|YSZ|Pt, 空气”电池的阻抗谱测量结果。由

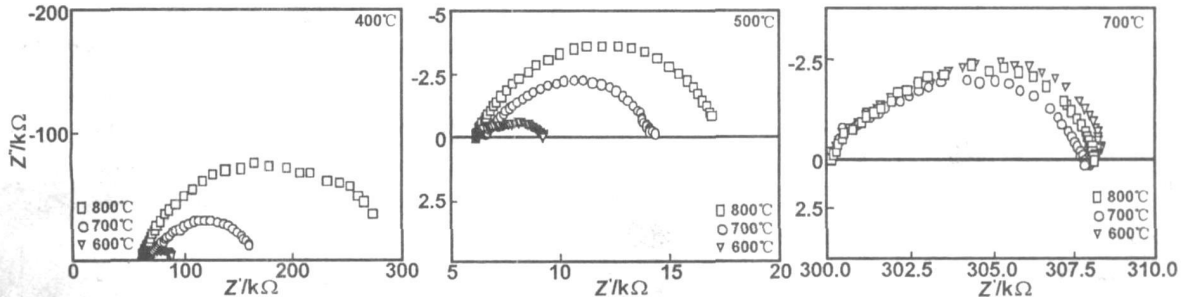


图 3 不同温度下“空气, Pt|YSZ|Pt, 空气”电池的复阻抗谱

Fig 3 Complex impedance plane plots of YSZ cells at different temperatures

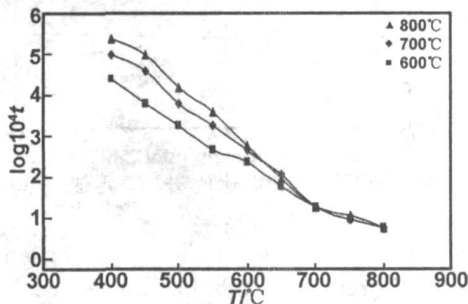


图 4 基于 Pt/YSZ 电极的氧传感器在各测试温度点达到 90% 响应量时所需时间

Fig 4 90% response times of the oxygen sensors based on Pt/YSZ electrodes at different temperatures

由图 3 和 4 可见, 随着电极烧结温度的升高, Pt/YSZ 电极响应速率减小, 界面电阻呈显著增大趋势, 但随着测试温度的升高, 烧结温度对界面电阻和响应速率的影响逐渐减小。当温度达到 700 °C 时, 3 种电极的界面电阻和响应速率趋于相等。这是由于烧结温度升高使得 Pt 电极中 Pt 晶粒长大, O₂ 电极反应活性区域 (Pt/空气/YSZ 三相界长度) 萎缩所致。3 种电极的扫描电镜照片可为此提供充分的证据: 600 °C 烧制电极非常疏松, 孔隙率高, Pt/空气/YSZ 三相界长度最大, 当烧结温度升高时, Pt 晶粒长大, 电极疏松程度降低, 800 °C 时, Pt 晶粒明显长大, 电极出现大面积非连续区域, 致使三相界长度减小, 电极阻抗增大, 响应变慢。考虑到 Pt/YSZ 电极烧结温度过低可能会使 Pt 与固体电解质 YSZ 结合力减弱, 此外, 还可使 Pt 电极浆料中有机组分挥发不完全, 影响电极的工作性能, 故本工作认为当 Pt/YSZ 电极使用温度 < 500 °C 时, 其烧结温度为 700 °C 较为适宜。

将不同烧结温度下制成的 3 种 Pt/YSZ 电极的界面电阻对温度的倒数作图, 得其 Arrhenius 关系, 结果

于本实验旨在研究 Pt/YSZ 电极性能与其烧制工艺的关系, 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, 两交点所代表阻抗值之差即为 Pt/YSZ 电极的界面电阻。根据实验所得各测试温度点电极阻抗弧的特征频率和(3)式, 可计算得到氧传感器在各测试温度点达到 90% 响应量时所需时间与 Pt/YSZ 电极烧结温度的关系, 如图 4 所示。

如图 5 所示。

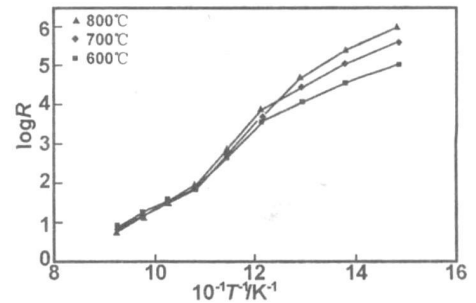


图 5 不同烧结温度制成的 Pt/YSZ 电极其界面电阻的 Arrhenius 作图

Fig 5 Arrhenius plots for interfacial resistances of Pt/YSZ electrodes sintered

从图 5 可看出, 3 电极的 Arrhenius 关系表现出非常相似的规律: < 500 和 > 600 °C 时, 各点具有很好的线性关系, 而在 500 和 600 °C 之间, 各点处于明显的过渡阶段。根据对各曲线的分段线性拟合所得到的电极过程激活能结果如表 2 所示。由表 2 可看出, 3 电极各自对应的激活能在相同温度段无明显变化, > 600 °C 时为 (170 ± 8) kJ/mol, < 500 °C 时为 (154 ± 5) kJ/mol, 与 Mizusaki 等^[10]报道结果 (172 ± 10) 和 (155 ± 17) kJ/mol 完全一致。表明本工作所用装置和方法是可行的, Pt/YSZ 电极在装配成测量电池“空气, Pt|YSZ|Pt, 空气”的过程中表面结构有可能发生的细微改变对实验结果的影响可以忽略不计。Mizusaki 等^[10]进一步对 Pt/YSZ 电极反应的动力学进行研究后指出, 在 > 600 和 < 500 °C 的温度段, Pt/YSZ 电极反应的速率控制步骤分别为吸附氧原子 O_{atm} 在 Pt 表面向 YSZ 的扩散过程和气相 O₂ 在 Pt/YSZ 界面附近的解离吸附过程。因此, 本工作认为, 3 种经不同温度烧制而成的 Pt/YSZ 电极在 > 600 和 < 500 °C 的温度段, 电极反应的速率控制步骤亦分别为吸附氧原子 O_{atm} 在 Pt

表面向 YSZ 的扩散过程和气相 O_2 在 Pt/YSZ 界面附近的解离吸附过程。

表 2 不同烧结温度制成的 Pt/YSZ 电极其反应的激活能

Table 2 Activation energies for electrochemical reactions on Pt/YSZ electrodes sintered at different temperatures

烧结温度 ($^{\circ}C$)	E (kJ/mol)	
	< 500 $^{\circ}C$	> 600 $^{\circ}C$
600	149 \pm 3	178 \pm 3
700	150 \pm 3	177 \pm 3
800	158 \pm 4	163 \pm 4

3.3 Pt/YSZ 电极烧制的升/降温速率对其性能的影响

3.3.1 升/降温速率对电极界面电阻及电极反应激活能的影响

图 6、7 给出了“空气, Pt|YSZ|Pt, 空气”电池中 Pt/YSZ 电极界面电阻与其烧制的升/降温速率的关系。

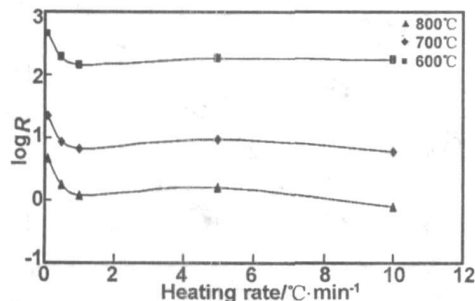


图 6 Pt/YSZ 电极的界面电阻与烧制电极的升温速率的关系

Fig 6 Relationships between interfacial resistances of Pt/YSZ electrodes and the different heating rates for preparing the electrodes

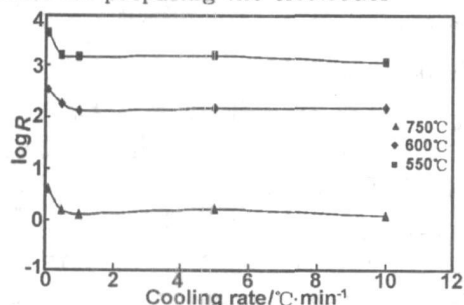


图 7 Pt/YSZ 电极的界面电阻与烧制电极的降温速率的关系

Fig 7 Relationships between the interfacial resistances of Pt/YSZ electrodes and the different cooling rates for preparing the electrodes

由图 6 和 7 可见, Pt/YSZ 电极烧制的升/降温速率 < 1 $^{\circ}C/min$ 时, 其对电极界面电阻影响非常显著; > 1 $^{\circ}C/min$ 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 $^{\circ}C/min$ 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。

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, 本工作通过不同升/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, 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 8。

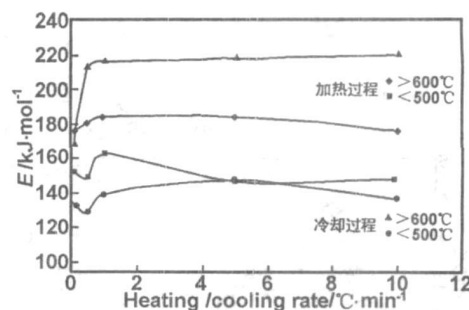


图 8 烧制 Pt/YSZ 电极时的升/降温速率与电极反应激活能的关系

Fig 8 Relationships between the activation energy of electrode reaction and the heating/cooling rate for preparing the Pt/YSZ electrodes

由图 8 可见, 当电极的工作温度 < 500 $^{\circ}C$ 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 \pm 10) kJ/mol, 与文献资料^[10, 19, 20]报道值吻合, 表明气相 O_2 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 > 600 $^{\circ}C$ 时, 升温速率对电极反应的激活能亦无显著影响, 为 (180 \pm 5) kJ/mol, 与文献资料^[10, 17]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_{atm} 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 $^{\circ}C/min$ 升至 0.5 $^{\circ}C/min$ 时, 电极上 O_2 还原反应的激活能由 169 kJ/mol 迅速增至 214 kJ/mol, 继续提高降温速率, 激活能却无明显改变, 为 (217 \pm 4) kJ/mol。Sung Pil Yoon 等^[21]在研究 Pt/YSZ 电极系统时获得了 > 600 $^{\circ}C$ 的温度段电极上 O_2 还原反应的激活能为 200~240 kJ/mol, 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的扩散, 电极反应的速率控制步骤为气相 O_2 在 PtO_x/YSZ 界面伴随电荷转移的解离过程。另外, 文献资料^[12, 9, 22]也报道了 Pt/YSZ 电极上 O_2 还原反应的激活能为 200~250 kJ/mol。因此, 本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。

3.3.2 烧制 Pt/YSZ 电极的升/降温速率对氧传感器绝对响应时间的影响

由(3)式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 9、10 所示。图 9、10 表明, 升/降温速率 $< 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, 其对传感器响应时间的影响非常显著; $> 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 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。结合图 6、7 的分析结果, 烧制 YSZ 氧量传感器的 Pt/YSZ 电极的最优升/降温速率应为 $0.5\sim 1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

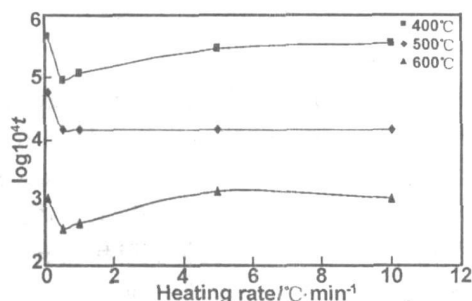


图 9 基于 Pt/YSZ 电极的氧传感器其 90% 响应时间与电极烧制的升温速率的关系

Fig 9 Relationships between the 90% response times of oxygen sensors based on Pt/YSZ electrodes and the different heating rates for preparing the electrodes

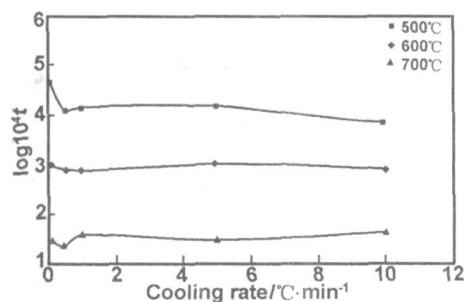


图 10 基于 Pt/YSZ 电极的氧传感器其 90% 响应时间与电极烧制的降温速率的关系

Fig 10 Relationships between the 90% response times of oxygen sensors based on Pt/YSZ electrodes and the different cooling rates for preparing the electrodes

4 结论

(1) Pt/YSZ 电极烧制温度越高, 电极的界面电阻越大, 氧传感器响应越慢, 但电极反应的激活能基本不变, 表明电极反应机理及其速率控制步骤 ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 吸附氧原子 O_{atm} 在 Pt 表面向 YSZ 的扩散过程; $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 气相 O_2 分子在 Pt/YSZ 界面附近的解离吸附过程) 未发生变化。

(2) Pt/YSZ 电极工作温度 $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 ± 10) kJ/mol, 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 $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 ± 5) kJ/mol, 其速率控制步骤为吸附氧原子 O_{atm} 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 ± 4) kJ/mol 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 电极工作温度 $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 具有最优烧制工艺, 为烧制温度 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升/降温速率 $0.5\sim 1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

参考文献:

- [1] Moghdam F K, Stevenson D A. [J]. J Electrochem Soc, 1986, 133: 1329-1332.
- [2] Verkerk M J, Burggraaf A. [J]. J Electrochem Soc, 1983, 130: 78-84.
- [3] Drevet C, Hault M, Fulatier J. [J]. Solid State Ionics, 2000, 136-137: 807-812.
- [4] Robertson N L, Michaels J N. [J]. J Electrochem Soc, 1991, 138: 1494-1499.
- [5] Wang T, Novak R F, Soltis R E. [J]. Sensors and Actuators B, 2001, 77: 132-138.
- [6] Jacobsen T, Bay L. [J]. Electrochimica Acta, 2002, 47: 2177-2181.
- [7] Bay L, Jacobsen T. [J]. Solid State Ionics, 1997, 93: 201-206.
- [8] Seetharaman S, Victor S, Uday B P. [J]. Solid State Ionics, 1997, 100: 17-22.
- [9] Ole J V, Truls N, Per K. [J]. Solid State Ionics, 1991, 47: 161-167.
- [10] Mizusaki J, Amano K, Yamauchi S, et al. [J]. Solid State Ionics, 1987, 22: 313-322, 323-330.
- [11] 孙成文, 王梅东, 杨芝洲. [J]. 无机材料学报, 1996, 11: 123-132.
- [12] Badwal S P S, Ciacchi F T. [J]. Solid State Ionics, 1986, 18/19: 1054-1060.
- [13] Jaccoud A, F ti G, W thrich R, et al. [J]. Topics in Catalysis, 2007, 44: 409-417.
- [14] Jaccoud A, F ti G, Comminellis C. [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 1264-1273.
- [15] Seetharaman S, Victor S, Uday B P. [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144: 2479-2485.
- [16] Schwandt C, Weppner W. [J]. Solid State Ionics, 1998, 112: 229-236.
- [17] Badwal S P S. [J]. J Electroanal Chem, 1984, 161: 75-91.
- [18] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [19] Barbucci A, Bozzo R, Cerisola G, et al. [J]. Electrochimica Acta, 2002, 47: 2183-2188.
- [20] Lewis R, Gomer R. [J]. Surface Science, 1968, 12: 157-176.
- [21] Yoon S P, Nam S W, Kim S G, et al. [J]. Journal of Power Sources, 2003, 115: 27-34.
- [22] G r T M, Raistrick I D, Huggins R A. [J]. Solid State Ionics, 1980, 1: 251-271.

(下转第 2004 页)

4 结 论

以 $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为还原剂, KMnO_4 为氧化剂制备了超级电容器用中孔纳米 MnO_2 :

(1) 实验研制的 MnO_2 为无定型结构, 呈类球状, 比表面积为 $182.6\text{m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 6.2nm ;

(2) 在 1mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中, 在 $-0.4 \sim 0.5\text{V}$ (vs SCE) 的电位范围内, MnO_2 电极具有典型的赝电容特性和良好的功率特性;

(3) 在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下, MnO_2 的比容达到 $397\text{F}/\text{g}$, 而且具有高循环效率。

参考文献:

- [1] Masaharu N, Taku K, Ryota I. [J]. *Electrochemistry communication*, 20007, 9: 1154-1158.
- [2] Ngargarajan N, Cheong M, Zhitomirsky N. [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 103: 47-53.

- [3] Wei J, Nagarajan N, Zhitomirsky I. [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 186: 356-361.
- [4] Lin C K, Chuang K H, Lin C Y. [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 202: 1272-1276.
- [5] Alireza Z, Fatemeh A, Mehdi G. [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 2806-2814.
- [6] Li U, Li W J, Chen X Y. [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 297: 387-389.
- [7] Subramanian V, Zhu H W, Wei B Q. [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159: 361-364.
- [8] Hee Y L, Goodenough J B. [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, 144: 220-223.
- [9] Ravinder N R, Ramana G R. [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 132: 315-320.
- [10] 王 珏, 刘素琴, 黄可龙. [J]. *功能材料与器件学报*, 2007, 13(4): 351-356.
- [11] Pang S C, Anderson M A, Chapman T W. [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147: 444-450.

Investigation of anion reducing agents prepared mesoporous MnO_2 for supercapacitors

DENG Meigen

(School of Electronics, Jiangxi University of Finance & Economics, Nanchang 330013, China)

Abstract: Mesoporous MnO_2 for supercapacitors was prepared by using $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ as the reducing agents and KMnO_4 as the oxidant. The samples were analyzed by scanning electron microscope (SEM), N_2 adsorption-desorption and X-ray diffraction (XRD). Cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge were used to characterize the electrochemical performance. The results showed that the as prepared nanomaterial was amorphous MnO_2 with a diameter of 20-40nm. The specific surface area and mean pore diameter was $182.6\text{m}^2/\text{g}$ and 6.2nm , respectively. In an electrolyte of 1mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, the MnO_2 had typical capacitive characterization and high power in the potential region of $-0.4 \sim 0.5\text{V}$ (vs SCE). At a current density of $10\text{mA}/\text{cm}^2$, a specific capacitance of $397\text{F}/\text{g}$ was achieved. The Mesoporous MnO_2 exhibited high cycling efficiency.

Key words: anion reducing agents; mesoporous MnO_2 ; supercapacitor; specific capacitance

(上接第 2001 页)

Study of the Pt/YSZ electrode sintering technics

WANG Guangwei^{1,2}, LI Heiping¹, XU Liping¹, ZHANG Lei^{1,2},
SHAN Shuangming¹, WANG Riping^{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 the Pt/YSZ electrode sintering technics on its characteristics were studied. The investigation indicates that the resistance of the electrode increases and the response time of the oxygen sensor decreases as the sintering temperature is lowered, but the rate determining step (RDS) of the O_2/O^{2-} electrode reaction remains unchanged (above 600°C , the diffusion of adsorbed oxygen atoms on the Pt surface towards the YSZ; below 500°C , the dissociative adsorption of oxygen molecules on the Pt surface near the Pt/YSZ boundary); heating/cooling rate affects the interfacial resistance of the Pt/YSZ electrode and the response time of the oxygen sensor badly, the increase of cooling rate can even give a sudden change to the activation energy of the electrode reaction (above 600°C , the activation energy increases from $169\text{kJ}/\text{mol}$ to $(217 \pm 4)\text{kJ}/\text{mol}$ suddenly); Pt/YSZ electrode has its best sintering technics when it operates below 500°C , the best sintering temperature and heating/cooling rate are 700°C and $0.5-1^\circ\text{C}/\text{min}$ respectively.

Key words: Pt/YSZ electrode; impedance spectroscopy; sintering temperature; heating/cooling rate