

# 计时电流法研究 Pt/YSZ 电极烧结条件对其性能的影响

王光伟<sup>1,2</sup>, 李和平<sup>1</sup>, 徐丽萍<sup>1</sup>, 张磊<sup>1,2</sup>, 张艳清<sup>1,2</sup>, 窦静<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

(2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 借助计时电流法和扫描电镜, 研究 Pt/YSZ 电极烧结条件对其性能的影响。结果表明, 随着电极在 850 °C 烧结时间的增加, 电极孔隙减少, 孔径增大, 阳极电势阶跃极化后的稳定电流密度值先增大后减小, 烧结时间为 10 h 时所制电极稳定电流密度值最大, 活性最强; 与烧结时间对电极性能的影响相似, 当电极烧结时间为 1 h 时, 烧结温度升高也会使得电极孔隙减少, 孔径增大, 阳极电势阶跃极化后的稳定电流密度值亦先增大后减小, 烧结温度为 1100 °C 时所制电极稳定电流密度值最大, 性能最好。

**关键词:** Pt/YSZ 电极; 烧结时间; 烧结温度; 计时电流; 电流密度

**中图分类号:** TQ174.7

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2010)10-1853-05

对于 Pt/YSZ 电极体系而言, 电极制作方法<sup>[1,2]</sup>、烧结条件、YSZ 的性质<sup>[3]</sup>、热处理<sup>[4]</sup>、电极层厚度<sup>[4]</sup>、微观结构形貌<sup>[5,6]</sup>、电化学极化<sup>[7-9]</sup>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, 烧结条件与电极结构密切相关, 直接影响到电极的工作性能, 是优化器件氧敏特性的关键。本实验借助计时电流方法, 并结合通常采用的 Pt/YSZ 电极烧结温度(800~950 °C)<sup>[10-14]</sup>, 详细研究 Pt/YSZ 电极烧结温度为 850 °C 时, 烧结时间对其性能的影响。此外, 还考察烧结时间为 1 h 时, Pt/YSZ 电极烧结温度对其性能的影响。

## 1 实验

**YSZ 固体电解质制备方法:** 将  $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$  粉末(上海科技大学提供)制成浆料, 用注浆法成形后进行等静压, 并于 1500 °C 烧结 2 h 成瓷, 其相对密度达到 95%, 将制作好的 YSZ 圆柱体切片, 即得直径为 9 mm, 厚度为 2 mm 的 YSZ 圆片。YSZ 圆片表面经打磨后, 分别用稀盐酸、蒸馏水、丙酮进行超声清洗, 然后在其表面涂覆 Pt 电极浆料(昆明贵金属研究所提供), 于 150 °C 烘干后分别采用不同的工艺条件制作 Pt/YSZ 电极, 其具体的烧结条件如表 1 所示。电极引线通过一小滴铂浆与制作好的各电极相连接, 烧结温度为 700 °C。电极样品制作时,

工作电极和对电极分别位于 YSZ 圆片两侧且相互对称, 参考电极位于对电极同侧 2 mm 处, 如图 1 所示。

固定于样品架中的样品电极连同样品架一起被置于与空气连通的管状电阻炉中, 各电极引线通过  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷管引出后分别与 PAR2263 电化学综合测试系统相应电极连接, 测量温度分别为 600 和 650 °C, 由置于样品电极附近的 NiCr-Ni 热电偶给出。

## 2 结果和讨论

### 2.1 Pt/YSZ 电极形貌分析

采用日本 JSM-6460LV 型扫描电镜对各电极进行显微形貌观察(图 2)。各电极单位面积孔隙数量及其最大孔径如表 2 所示。由图 2、表 1 和表 2 可知, 随着 Pt/YSZ 电极烧结时间增加, 电极中 Pt 颗粒明显长大并相互聚集, 使得电极孔隙减少, 孔径增大, Pt/YSZ、Pt/空气两相界面积与 Pt/YSZ/空气三相界表面观长度均减小; Pt/YSZ 电极烧结温度对其微观结构形貌的影响更为显著。

### 2.2 计时电流试验

本研究对各样品电极在空气条件下进行了计时电流试验。阳极电势阶跃前于 -0.6 V 阴极极化 1000 s, 使电极系统中可能存在的 Pt 氧化物充分分解离, 各电极具有相同的初始状态。

收稿日期: 2009-10-15

基金项目: 国家“863”计划项目(2006AA09Z205); 国家基金委面上项目(40573046); 中国科学院重大科研装备研制项目(YZ200720)

作者简介: 王光伟, 男, 1979 年生, 博士生, 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, E-mail: wangguangwei@vip.gyig.ac.cn; 通讯作者: 李和平, 研究员, 电话: 0851-5891467, E-mail: liheping@vip.gyig.ac.cn

表 1 Pt/YSZ 电极烧结条件

**Table 1 Sintering conditions of the Pt/YSZ electrodes**

Sample number	Sintering temperatures/°C	Sintering time/h
1#	850	1
2#	850	5
3#	850	10
4#	850	15
5#	850	20
6#	1000	1
7#	1100	1
8#	1200	1
9#	1300	1
10#	1400	1

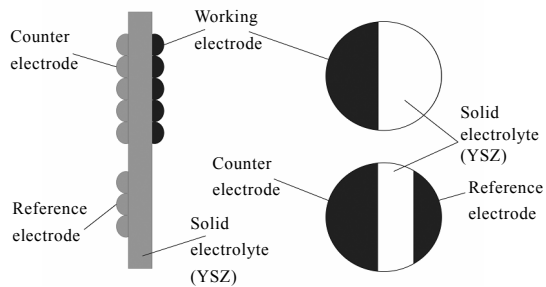


图 1 样品电极

Fig.1 Electrode samples

2.2.1 Pt/YSZ 电极烧结时间

图 3 给出了 600 °C 时, 1#、2#、3#、4#、5# 电极在 0.6 V 时的计时电流曲线。由图 3 可知, 各电极起始( $t=0$  s) 电流均不相同, 烧结时间为 10 h 所制电极电流密度

最高, 20 h 所制电极电流密度最低, 其余电极介于两者之间; 随着极化时间的增加, 电流密度迅速减小至趋于稳定, 但各电极稳定电流密度值不尽相同。图 4 即为 600 和 650 °C 时, Pt/YSZ 电极在 0.6 V 阶跃极化后其稳定电流密度值与电极烧结时间的关系。由图 4

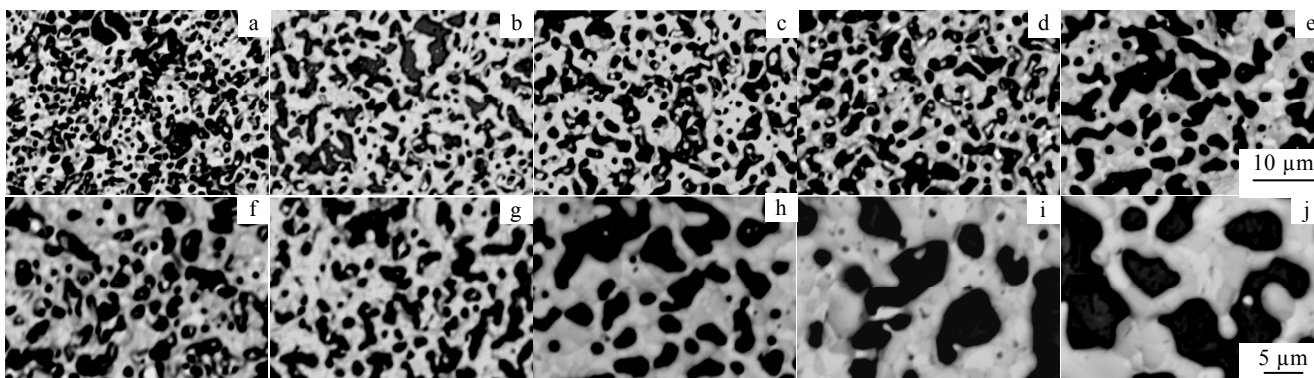


图 2 样品电极的扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of the sample electrodes: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, (d) 4#, (e) 5#, (f) 6#, (g) 7#, (h) 8#, (i) 9#, and (j) 10#

表 2 样品电极的孔隙数及其最大孔径

**Table 2 Pore number and the maximum pore size of the electrode samples**

Sample number	Pore number/mm <sup>2</sup>	Maximum pore size/μm
1#	37	6.3
2#	28	7.5
3#	24	8.8
4#	17	10.0
5#	10	11.0
6#	12	8.1
7#	1	10.0
8#	5	18.0
9#	3	20.0
10#	2	23.0

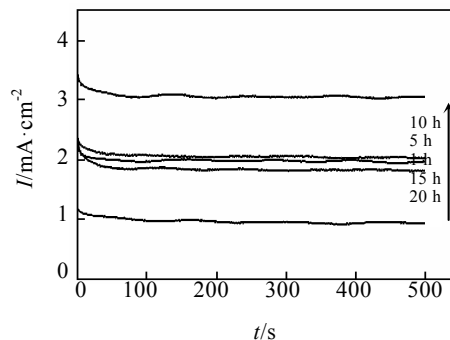


图 3 Pt/YSZ 电极在 0.6 V 时的计时电流曲线

Fig.3 Chronoamperometric recordings of Pt/YSZ electrodes at 0.6 V

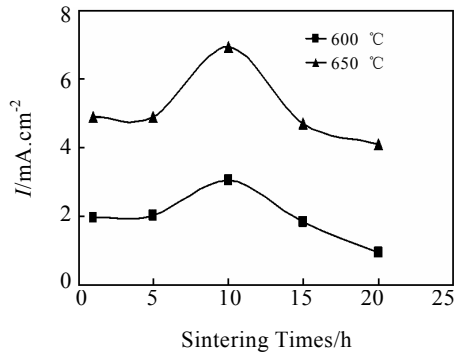
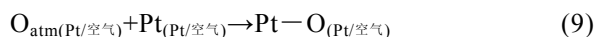
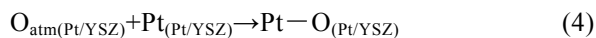
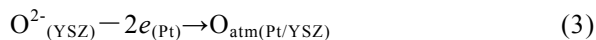


图 4 Pt/YSZ 电极阳极电势阶跃极化(0.6 V)后的稳定电流密度值与电极烧结时间的关系

Fig.4 Relationships between the steady current densities of Pt/YSZ electrodes for the anodic step polarization at 0.6 V and the sintering time of the electrodes

可知, 各电极进行阳极电势阶跃极化后, 其稳定电流密度值随测试温度的升高而增加, 这是由于测试温度升高, 使得  $O^{2-}$  在 YSZ 中的传输性能及 Pt 的催化活性增强所致; 当电极烧结温度为 850 °C, 随着烧结时间的增加, 电流密度值先增大后减小, 当烧结时间为 10 h 时, 电流密度最大, 电极活性最高, 约为 20 h 所制电极的 3 倍。

根据电化学理论, 对 Pt/YSZ 电极进行阳极阶跃极化时, YSZ 中的  $O^{2-}_{(YSZ)}$  将于 YSZ/空气、Pt/YSZ 和 Pt/YSZ /空气(TPB)界面氧化析出, 假设 3 个界面上析出的氧原子均不发生相互作用, 则其具体反应模型可以表示为:



当 Pt/YSZ 电极烧结时间较短(小于 10 h)时, 虽然 Pt 颗粒长大聚集使得 Pt/YSZ/空气三相界表面长度减小, Pt/空气两相界面面积萎缩, 但由于 Pt 与 YSZ 界面结合力迅速增强, 使 Pt/YSZ/空气三相界有效长度和 Pt/YSZ 两相界有效结合面积快速增加<sup>[15]</sup>, 并且 YSZ/空气界面区域的扩大也有助于反应(1)和(2)的进行, 从

而导致了实验所观察到的电极阳极电势阶跃极化后的稳定电流密度值随烧结时间增加而增大的现象; 当 Pt/YSZ 电极烧结时间较长(大于 10 h)时, 虽然 YSZ/空气两相界面面积扩大有利于反应(1)和(2)的进行, 但由于固体电解质 YSZ 的电子导电性极弱, 使得 YSZ/空气界面反应对电极总反应影响较小, 此外, 由于 Pt 与 YSZ 界面结合力增强的速率减缓, 其有效结合面积变化较小, Pt/YSZ/空气三相界有效长度以及 Pt/空气两相界面面积也随烧结时间的增加而快速减小, 从而使得稳定电流密度值随烧结时间增加而减小。

图 5 给出了烧结温度为 850 °C, 烧结时间为 10 h 所制 Pt/YSZ 电极在不同阳极阶跃电位下的计时电流曲线。由图 5 可知, 随着阳极阶跃电位的升高, Pt/YSZ 电极起始电流密度( $t=0$ )及其稳定电流密度均增大, 这是由阳极阶跃电位升高使得  $O^{2-}_{(YSZ)}$  运移速率加快所致。各计时电流曲线具有大致相同的变化规律, 即在阶跃极化开始后短时间内电流密度由起始最大值迅速减小至趋于平稳, 继续增加极化时间, 电流密度无明显变化, 没有观察到 Jaccoud 等<sup>[5,16]</sup>报道的当阳极阶跃极化电位大于 0.45 V 时, 计时电流曲线从起始电流密度值开始下降后又出现峰值电流密度、且其稳定电流密度值具有缓慢增大趋势的现象。说明烧结温度为 850 °C, 烧结时间为 10 h 所制 Pt/YSZ 电极性能稳定可靠, 在阶跃实验过程中, 其界面结构未发生明显改变, 故其电流密度值无异常变化。

### 2.2.2 Pt/YSZ 电极烧结温度

图 6 给出了 600 °C 时, 6#、7#、8#、9#、10# 电极在阶跃极化电位为 0.5 V 时的计时电流曲线。由图 6 可知, 各电极计时电流曲线具有与图 3 相似的变化规律, 即当极化开始后, 电流密度突然增大到一个最大值, 然后随着极化时间的延长, 电流密度迅速下降, 并在短时间内趋于平稳。但与图 3 不同的是, 图 6 中各计时电流曲线在  $t > 100$  s 时均出现缓慢下降的趋势, 烧结温度为 1100 °C 所制电极在 400~500 s 甚至出现异常变化, 这可能是由各样品电极烧结时间过短而使得电极界面结构不稳定所致。由 Pt/YSZ 电极体系的阳极阶跃极化反应模型可知, 极化开始后, YSZ 中的  $O^{2-}_{(YSZ)}$  迅速在 YSZ/空气、Pt/YSZ 和 Pt/YSZ/空气界面氧化析出, 使得电流密度突然增大到最大值; 随着极化时间的延长, 氧原子在 Pt/YSZ 和 Pt/YSZ/空气界面的吸附变得困难, 在 Pt/空气界面的扩散也受到影响, 虽然吸附氧原子  $O_{atm}$  和 Pt 原子可以发生位置交换而进入 Pt 层内部, 但由其产生的吸附空位远远不能满足电荷交换反应的需要, 从而阻碍了反应的进行, 使得电流密度快速减小; 在 YSZ/空气、Pt/空气和 Pt/YSZ/空

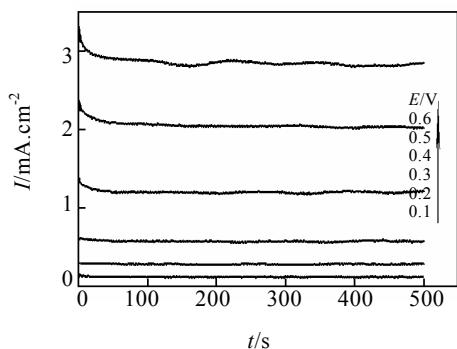


图 5 烧结温度为 850 °C，时间为 10 h 所制 Pt/YSZ 电极在不同阳极阶跃电位下的计时电流曲线

Fig.5 Chronoamperometric recordings at various anodic step potentials of the Pt/YSZ electrode sintered at 850 °C for 10 h

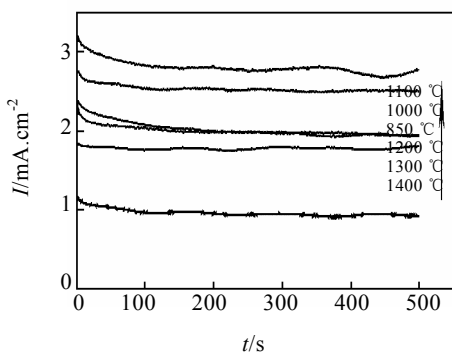


图 6 Pt/YSZ 电极在 0.5 V 时的计时电流曲线

Fig.6 Chronoamperometric recordings of Pt/YSZ electrodes at 0.5 V

气界面， $O_{atm}$  可以发生脱附反应而离开界面，受界面吸附困难的影响较小，所以电流密度能够保持平稳。

图 7 给出了 Pt/YSZ 电极电势阶跃极化(0.5 V)后的稳定电流密度值和电极烧结温度的关系。由图 7 可见，随着电极烧结温度的升高，阳极电势阶跃极化后的稳定电流密度值先增大后减小，1400 °C 所制电极最小，1100 °C 所制电极最大，其余电极介于两者之间。这是由于当 Pt/YSZ 电极烧结温度小于 1100 °C 时，虽然烧结温度升高会使电极中 Pt 晶粒长大并相互聚集，从而导致 Pt/空气界面萎缩，阻碍了反应(8)、(9)、(10)、(11)的进行；但与此同时，由于电极烧结温度升高，Pt/YSZ 界面结合力迅速增强，Pt/YSZ/空气三相界有效长度和 Pt/YSZ 界面有效结合面积快速增大，并且 YSZ/空气两相界面面积扩大也有利于反应(1)和(2)的进行，从而导致了实验所观察到的随着电极烧结温度升高电流密度增大的现象。当电极烧结温度大于 1100 °C 时，由于

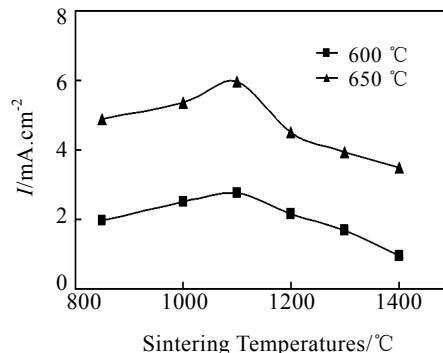


图 7 Pt/YSZ 电极阳极电势阶跃极化(0.5 V)后的稳定电流密度值与电极烧结温度的关系

Fig.7 Relationships between the steady current densities and the sintering temperatures of the electrodes for the Pt/YSZ electrodes after the anodic step polarization at 0.5 V

Pt/YSZ 界面结合力增强的速率减缓，其有效结合面积变化不大，且由于电极系统中 Pt 晶粒迅速长大聚集，使得 Pt/空气、Pt/YSZ 两相界面面积和 Pt/YSZ/空气三相界有效长度快速减小，导致电流密度随电极烧结温度升高而减小。

### 3 结 论

1) Pt/YSZ 电极烧结温度为 850 °C 时，随着烧结时间的增加，电极孔隙减少，孔径增大，阳极电势阶跃极化后的稳定电流密度值先增大后减小，烧结时间为 10 h 所制电极极化电流密度最大，活性最强。

2) 当电极烧结时间为 1 h 时，随着烧结温度的升高，电极孔隙减少，孔径增大，阳极电势阶跃极化后的稳定电流密度值亦先增大后减小，烧结温度为 1100 °C 所制电极极化电流密度最大，性能最好。

#### 参考文献 References

[1] Drevet C, Hénault M, Fulatier J. *Solid State Ionics* [J], 2000, 136-137(2): 807  
 [2] Sridhar S, Stancovski V, Pal U B. *Solid State Ionics* [J], 1997, 100(1-2): 17  
 [3] Wang T, Novak R F, Soltis R E. *Sensors and Actuators B* [J], 2001, 77(1-2): 132  
 [4] Badwal S P S, Ciacchi F T. *Solid State Ionics* [J], 1986, 18/19: 1054  
 [5] Jaccoud A, Fóti G, Wüthrich R *et al. Topics in Catalysis* [J], 2007, 44(3): 409  
 [6] Yoon S P, Nam S W, Han J *et al. Solid State Ionics* [J], 2004,

- 166(1-2): 1
- [7] Jaccoud A, Fóti G, Comninellis C. *Electrochimica Acta* [J], 2006, 51(7): 1264
- [8] Sridhar S, Stancovski V, Pal U B. *J Electrochem Soc* [J], 1997, 144(7): 2479
- [9] Schwandt C, Weppner W. *Solid State Ionics* [J], 1998, 112(3-4): 229
- [10] Ole J V, Truls N, Per K. *Solid State Ionics* [J], 1991, 47(1-2): 161
- [11] Mizusaki J, Amano K, Yamauchi S *et al.* *Solid State Ionics* [J], 1987, 22(4): 313, 323
- [12] Stancovski V, Sridhar S, Pal U B. *Journal of Electroceramics* [J], 1999, 3(3): 279
- [13] Gür T M, Raistrick I D, Huggins R A. *J Electrochem Soc*[J], 1980, 127(12): 2620
- [14] Robertson N L, Michaels J N. *J Electrochem Soc*[J], 1990, 137(1): 129
- [15] Guo Xin(郭新), Sun Yaoqing(孙尧卿), Cui Kun(崔崑). *Journal of Sensor and Transducer Technology*(传感器技术) [J], 1992(5): 7
- [16] Jaccoud A, Falgairrette C, Fóti G *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2007, 52(28): 7927

## Effects of Sintering Conditions on the Properties of the Pt/YSZ Electrodes Studied by a Chronoamperometry Method

Wang Guangwei<sup>1,2</sup>, Li Heping<sup>1</sup>, Xu Liping<sup>1</sup>, Zhang Lei<sup>1,2</sup>, Zhang Yanqing<sup>1,2</sup>, Dou Jing<sup>1,2</sup>

(1. 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 the chronoamperometry method and SEM observation, the effects of sintering conditions on the properties of the Pt/YSZ electrodes were studied. The results indicate that with the sintering time increasing at 850 °C, the pore number of the electrode decreases, and the pore size increases; the steady current density of the electrodes after the anodic step potential polarization increases at first and then decreases. The electrode sintered for 10 h has the highest steady current density and the best activity. The effects of the sintering temperature on the electrode properties are similar to that of the sintering time. When the sintering time is kept at 1 h, increasing of the sintering temperature can cause the decrease of the pore number, increase of the pore size and first increase with following decrease of the steady current density of the electrodes after the anodic step potential polarization. The electrode sintered at 1100 °C possesses the largest steady current density and optimal properties.

**Key words:** Pt/YSZ electrode; sintering time; sintering temperature; chronoamperometry; current density

Corresponding author: Wang Guangwei, Candidate for Ph. D., Laboratory for Study of the Earth's Interior and Geofluids, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, P. R. China, E-mail: wangguangwei@vip.gyig.ac.cn; Li Heping, Researcher, Tel: 0086-851-5891467, E-mail: liheping@vip.gyig.ac.cn