

YSZ 表面粗糙度对氧传感器性能的影响*

张磊^{1,2}, 李和平², 王光伟², 许权辉¹

(1. 安徽省地质测绘技术院, 安徽合肥 230022;

2. 中国科学院地球化学研究所, 贵州贵阳 550002)

摘要: 借助表面粗糙度测试技术和循环伏安方法, 研究了用 Pt 浆法制备 Pt/YSZ 电极过程中, YSZ 表面粗糙度对其性能的影响。研究表明: Pt/YSZ 电极制作时, 所用金刚石磨片粒径大小对 YSZ 表面粗糙度间距参数无明显影响, 但 YSZ 表面粗糙度高度参数则随着金刚石磨片粒径的增大而增大; 当所用金刚石磨片粒径为 44 μm 时, 电极阴极活性(电位为 -0.4 V 时)最低, 10 μm 时最高, 约为 44 μm 所制电极的 2 倍, 其他电极则介于两者之间。

关键词: Pt/YSZ 电极; 氧化钇稳定氧化锆; 氧传感器; 表面粗糙度; 循环伏安

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-9787(2011)08-0050-03

Effects of YSZ surface roughness on characteristics of oxygen sensor*

ZHANG Lei^{1,2}, LI He-ping², WANG Guang-wei², XU Quan-hui¹

(1. Institute of Geological Surveying and Mapping of Anhui Province, Hefei 230022, China;

2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: By means of surface roughness test and cyclic voltammetry method, the effects of the YSZ surface roughness on the characteristics of the oxygen sensor during the Pt/YSZ electrode preparing process with Pt paste are studied. The study indicates that in the Pt/YSZ electrode preparing process, the diameter of the diamond polishing disc used has no obvious effects on the interval parameters of the YSZ surface roughness, but on the contrary, the vertical parameters of the YSZ surface roughness are increased with the diameter increased. The Pt/YSZ electrode has the worst cathodic activity (the potential is -0.4 V) when a 44 μm diamond polishing disc is used. The electrode obtains the best cathodic activity with a 10 μm diamond disc, through which its cathodic activity (the potential is -0.4 V) is approximately twice as active as that of the electrode prepared with a 44 μm diamond polishing disc.

Key words: Pt/YSZ electrode; YSZ; oxygen sensor; surface roughness; cyclic voltammetry

0 引言

YSZ 固体电解质是研究和应用最为广泛的高温氧离子导体, 由其构成的电化学电池大量用于氧量传感器、氧泵、燃料电池、电化学反应器等领域。虽然混合导体和金属均可用作 YSZ 固体电解质电池的电极材料, 但由于 Pt 具有优良的电催化活性, 所以, 长期以来一直是进行 YSZ 电池研究的首选电极材料^[1-4]。目前, Pt/YSZ 电极制作方法主要有真空喷镀法和 Pt 浆法^[5,6], 由于 Pt 浆法制作成本较低, 且所制电极膜附着性能较好, 所以, 在科研和生产中得到广泛应用。在用 Pt 浆法制作 Pt/YSZ 电极过程中, 固体电解质 YSZ 的表面结构、电子浆料的化学组成、电极烧制工艺

(烧制温度、烧制时间、升/降温速率)、电极层厚度^[7]、电极微观结构形貌^[8,9]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。鉴于 Pt 浆法制作 Pt/YSZ 电极过程中 YSZ 表面结构的重要性, 本文借助表面粗糙度测试技术和循环伏安方法, 详细研究了固体电解质 YSZ 表面粗糙度对氧传感器性能的影响。

1 实验方法

1.1 电极制备

YSZ 固体电解质圆柱体购自上海可贵离子导体公司, 将其切片, 即得直径为 9 mm, 厚度为 2 mm 的 YSZ 圆片。YSZ 圆片表面分别经粒径为 5, 10, 19, 38 μm 和 44 μm 的金

刚石磨片打磨后,先后用稀盐酸、蒸馏水、丙酮超声清洗,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 ℃ 烘干后分别于 850 ℃ 烧制 1 h。电极引线通过一小滴 Pt 浆与制作好的各电极相连接,烧结温度为 700 ℃。本研究所用三电极样品制作时,工作电极和对电极分别位于 YSZ 圆片两侧且相互对称,参比电极位于对电极同侧 2 mm 处,其外观如图 1 所示。

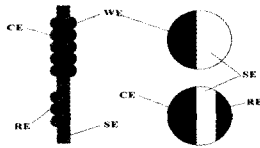


图 1 样品电极

Fig 1 Sample electrodes

图中,WE:工作电极;CE:对电极;RE:参比电极;SE:固体电解质。

1.2 测试方法

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 Al₂O₃ 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 500,600 ℃,由置于样品电极附近的 NiCr-NiAl 热电偶给出。然后进行表面粗糙度检测。

2 结果与讨论

2.1 YSZ 表面粗糙度实验

采用德国 Hommel 公司的 T4 000 表面粗糙度检测仪对经不同粒径金刚石磨片打磨过的 YSZ 表面进行检测,结果如图 2。由图 2 可以看出:随着金刚石磨片粒径减小,YSZ 表面轮廓高度减小,粗糙度变得更为灵敏,跳点明显增多,表 1 给出了各 YSZ 样品表面粗糙度参数测定值。

表 1 不同粒径金刚石磨片打磨过的 YSZ 表面粗糙度

Tab 1 Surface roughness of YSZ after polished with diamond chips which have different diameters

粒径 (μm)	R_a (μm)	R_z (μm)	R_t (μm)	R_s (μm)	R_{sm} (μm)
5	0.09	0.65	1.62	22.25	77.16
10	0.15	0.87	1.66	17.85	44.81
19	0.22	1.14	2.20	24.89	62.50
38	0.29	1.60	5.48	30.69	110.37
44	0.49	2.09	3.60	28.81	84.58

表 1 中, R_a , R_z , R_t 是 YSZ 表面粗糙度的高度参数,其中, R_a 称为轮廓算术平均偏差,表示在一个取样长度内,纵坐标值的算术平均值; R_z 称为微观不平整十点高度,表示在取样长度内 5 个最大的轮廓峰高的平均值与 5 个最大的轮廓谷深的平均值之和; R_t 称为轮廓最大高度,表示在取样长度内,轮廓峰顶线与轮廓峰底线之间的距离。 R_s 和 R_{sm} 为其间距参数,其中, R_s 称为轮廓单峰平均间距,表示在取样

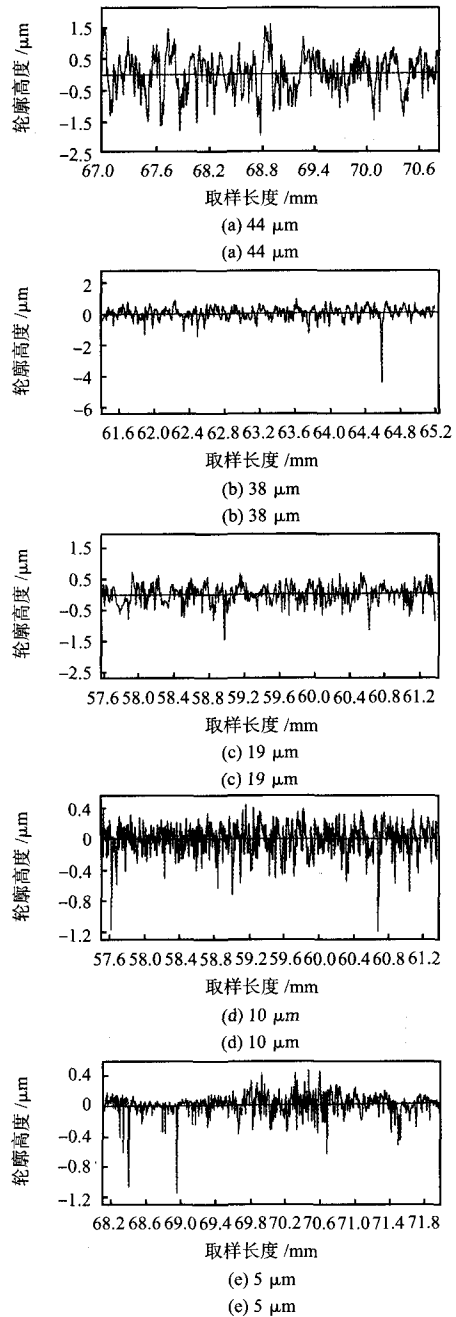


图 2 不同粒径金刚石磨片打磨过的 YSZ 表面粗糙度

Fig 2 Surface roughness of YSZ after polished with diamond chip which have different diameters

长度内,轮廓单峰间距的平均值; R_{sm} 称为轮廓微观不平间距,表示含有一个轮廓峰和相邻轮廓谷的一段中线长度。由表 1 可以看出:不同粒径的金刚石磨片打磨过的 YSZ 表面粗糙度间距参数无明显规律,表明在 YSZ 表面,相邻轮廓峰与轮廓谷、轮廓峰与轮廓峰、轮廓谷与轮廓谷之间的距离受金刚石磨片粒径大小影响较小。这是由于实验所用金刚石磨片粒径所表示的是不大于该粒径,而不是仅仅只包含该粒径的金刚石颗粒,故使得各样品表面粗糙度间距参数大致相当;在 YSZ 表面粗糙度的高度参数中,除了粒径为

38 μm 时的轮廓最大高度外,均随着金刚石磨片粒径的增大而增大,表明粒径大的磨片会使得 YSZ 表面轮廓谷深度和轮廓峰高度增加,而粒径为 38 μm 时出现的异常可能是由于打磨过程中出现划痕所致。

2.2 循环伏安实验^[10-15]

对各 Pt/YSZ 样品电极进行了循环伏安实验,电位扫描范围 $-400 \sim 400 \text{ mV}$, 图 3 即为各电极在相同扫描速率 ($100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 下的循环伏安曲线,500 $^{\circ}\text{C}$ 时金刚石磨片粒径为 10 μm 所制 Pt/YSZ 电极循环伏安曲线与电位扫描速率的关系如图 4 所示。

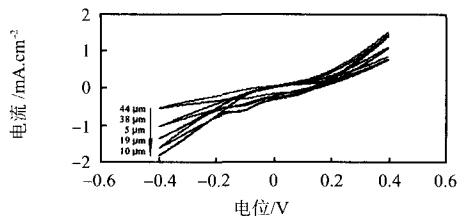


图 3 不同粒径金刚石磨片所制 Pt/YSZ 电极在扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的循环伏安曲线

Fig 3 Voltammograms of the Pt/YSZ electrodes prepared with different diameter diamond polishing disc under the same

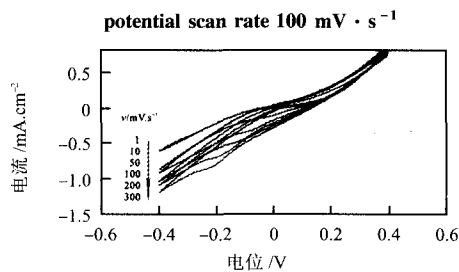


图 4 电位扫描速率对金刚石磨片粒径为 10 μm 所制 Pt/YSZ 电极循环伏安曲线的影响

Fig 4 Effect of potential scan rate on the voltammogram of the Pt/YSZ electrode prepared with 10 μm diamond polishing disc

由图 3 可知,扫速为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,各 Pt/YSZ 电极循环伏安曲线均在大致相同的电势位置出现明显的阴极峰,说明阴极过程为 O_{atm} 的还原反应。在电极制备过程中,当所用金刚石磨片粒径为 44 μm 时,电极阴极活性(电位为 -0.4 V 时)最低,10 μm 时最高,约为 44 μm 所制电极的 2 倍,其他电极则介于两者之间,这是由于金刚石磨片粒径改变了 YSZ 的表面粗糙度而导致电极性能发生变化的结果。由图 4 可见,电位扫描速率对 Pt/YSZ 电极循环伏安曲线有显著影响,扫速小于 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,基本看不到阴极峰,逐渐增大扫速,阴极峰变大并负移,但阳极过程无明显变化。表明阴极反应不可逆,Pt 电极表面只有一种氧化物 O_{atm} 。在 Pt/YSZ 电极体系中,阳极峰是由于阳极过程 ($\text{O}^{2-} - 2e \rightarrow \text{O}_{\text{atm}}$) 的产物 O_{atm} 在 Pt 上吸附量(覆盖度)增大而使电极表面活性区域减小所致;阴极峰则是阳极过程所

产生并吸附在电极表面的 O_{atm} 还原 ($\text{O}_{\text{atm}} + 2e \rightarrow \text{O}^{2-}$) 的结果,图 4 中所观察到的阴极峰随扫速加快而增大的现象是由阳极扫描过程中产生并吸附在 Pt 表面的 O_{atm} 量增加引起的;峰电位负移表明阴极反应不可逆,也可理解为阳极过程所产生的氧化物热力学性能越稳定,还原电位越负;只出现一个阴极峰,说明 Pt 电极表面可能存在的 Pt 氧化物已经全部解离,而阳极过程所形成的 O_{atm} 还来不及与 Pt 结合,所以,导致电极表面只有一种氧化物 O_{atm} 。

由于金刚石磨片粒径大小对 YSZ 表面轮廓间距影响较小,使 YSZ 表面积随其表面轮廓高度增加而增大,如果 Pt 电子浆料中的 Pt 颗粒粒径足够小,且与 YSZ 表面充分接触,将会使其表观接触面积增大,从而导致 Pt/YSZ/空气三相界长度增加,电极阻抗降低。虽然本实验所用 Pt 电子浆料中 Pt 颗粒粒径不大于 15 μm ,但由于 YSZ 表面轮廓谷宽度随轮廓谷深度增加而减小,且 Pt 电子浆料粘度较大,故使得 Pt 颗粒不能充分到达轮廓谷底,与此同时,YSZ 表面粗糙度增加会使 Pt 电子浆料中的 Pt 颗粒与 YSZ 的接触面积减小,结合力减弱,导致 Pt/YSZ 两相界面面积降低,Pt/YSZ/空气三相界长度萎缩,电极阻抗增大,性能降低。

实验中,当所用金刚石磨片粒径较大(大于 10 μm)时,YSZ 表面粗糙度迅速增加,虽然其表面积有所扩大,但由于 Pt 颗粒与 YSZ 的接触面积减小使得两者之间结合力减弱,导致 Pt 颗粒与 YSZ 的实际接触面积降低,所以,出现实验所观察到的随着 YSZ 表面轮廓高度增加电极性能降低的现象;当所用金刚石磨片粒径较小(小于 10 μm)时,虽然 Pt 颗粒与 YSZ 的接触面积增大会使其结合力增强,但由于 YSZ 表面积降低幅度过大,使得 Pt/YSZ/空气三相界长度减小,从而导致电极界面阻抗增大,活性降低;当所用金刚石磨片粒径为 10 μm 时,YSZ 表面积较大,且 Pt 颗粒与 YSZ 表面之间的结合力较强,故所得电极阻抗最小,性能最好。

3 结论

1) 在 Pt/YSZ 电极制备过程中,所用金刚石磨片粒径大小对 YSZ 表面粗糙度间距参数无明显影响,即在 YSZ 表面,相邻轮廓峰与轮廓谷、轮廓峰与轮廓峰、轮廓谷与轮廓谷之间的距离受金刚石磨片粒径大小影响较小,但 YSZ 表面粗糙度高度参数则随着金刚石磨片粒径的增大而增大;

2) 在 Pt/YSZ 电极制备过程中,随着所用金刚石磨片粒径的减小,电极活性先减小后增大,当金刚石磨片粒径为 10 μm 时,电极性能最好。

参考文献:

- [1] Wang T, Novak R F, Soltis R E. A study of factors that influence zirconia/platinum interfacial impedance using equivalent circuit analysis[J]. Sensors and Actuators B, 2001, 77(1-2): 132-138.

2.4 湿度影响

该传感器的基本工作原理是敏感膜吸附甲烷气体使传感器谐振频率降低,因此,该传感器受环境湿度的影响较大。为了消除湿度的影响,在敏感膜表面覆盖一层膨体聚四氟乙烯(ePTFE)微孔薄膜,该薄膜具有防水、透气、抗腐蚀、耐老化、耐高温等特点^[6],在恒温恒湿箱中测试,结果表明:有防水透气膜的传感器受湿度的影响较小,如图5中曲线2所示,而没有防水透气膜的传感器受湿度的影响很大,如图5中直线1所示。

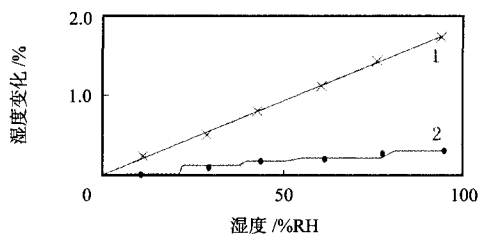


图5 环境湿度影响对比测试结果

Fig 5 Comparison test results of influence of environmental humidity

3 结论

1)该传感器选用 PANI/PdO 复合薄膜,使得传感器在室温下能够进行甲烷体积分数的检测,克服了传统材料高温检测的缺点。

2)实验证明:该敏感材料对甲烷的灵敏度较高,选择性较好。

3)在甲烷体积分数为 0%~2% 范围内,传感器的响应曲线接近线性。

4)为了消除环境中湿度的影响,在敏感薄膜的表面覆盖了一层膨体聚四氟乙烯(ePTFE)微孔薄膜,消除了湿度的干扰,在实际应用中可以确保其检测精度。

参考文献:

- [1] 郑娟娟. 聚苯胺复合导电膜的制备、表征及性能研究[D]. 重庆:重庆大学,2002.
- [2] 陈璇. 聚苯胺复合薄膜气体传感器的制备及特性研究[D]. 成都:电子科技大学,2008.
- [3] 何燕芳. 金表面多层自组装膜修饰电极的制备及其在分子识别中的应用[D]. 厦门:华侨大学,2007.
- [4] 严晓磊,谢光忠,杜晓松,等. 聚苯胺-氧化铜复合薄膜 QCM 气体传感器[J]. 传感技术学报,2008,21(12):1963-1967.
- [5] 陈令新,关亚风,杨丙成,等. 压电晶体传感器的研究进展[J]. 化学进展,2002,14(1):68-76.
- [6] 李影. 一种新型的甲烷薄膜压电传感器[J/OL]. 中国科技论文在线. [2010-10-18]. <http://www.paper.edu.cn/index.php/default/releasepaper/content/>

作者简介:

李影(1987-),女,江苏徐州人,硕士研究生,主要研究方向为检测技术与自动化装置。

(上接第52页)

- [2] Jaccoud A, F6ti G, Comminellis C. Electrochemical investigation of platinum electrode in solid electrolyte cell[J]. *Electrochimica Acta*,2006,51(7):1264-1273.
- [3] Sridhar S, Stancovski V, Pal U B. Transient and permanent effects of direct current on oxygen transfer across YSZ-electrode interface[J]. *J Electrochem Soc*,1997,144(7):2479-2485.
- [4] Schwandt C, Weppner W. Variation of the oxygen exchange rate of zirconia-based electrodes by electrochemical pretreatment[J]. *Solid State Ionics*,1998,112(3-4):229-236.
- [5] Drevet C, H6nault M, Fulatier J. Oxygen electrode reaction on stabilized zirconia under high oxygen pressure(up to 100 bar)[J]. *Solid State Ionics*,2000,136-137(2):807-812.
- [6] Sridhar S, Stancovski V, Pal U B. Effect of oxygen-containing species on the impedance of the Pt/YSZ interface[J]. *Solid State Ionics*,1997,100(1-2):17-22.
- [7] Badwal S P S, Ciacchi F T. Microstructure of Pt electrodes and its influence on the oxygen transfer kinetics[J]. *Solid State Ionics*,1986,18/19:1054-1060.
- [8] Jaccoud A, F6ti G, W6thrich R, et al. Effect of microstructure on the electrochemical behavior of Pt/YSZ electrodes[J]. *Topics in Catalysis*,2007,44(3):409-417.
- [9] Yoon S P, Nam S W, Han J, et al. Effect of electrode microstructure on gas-phase diffusion in solid oxide fuel cells[J]. *Solid*

State Ionics,2004,166(1-2):1-11.

- [10] Breiter M W, Leeb K, Fafilek G. Voltammetric studies of electrochemical processes at the interface Pt/YSZ between 300 °C and 600 °C[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*,1997,434(1-2):129-137.
- [11] Breiter M W, Leeb K, Fafilek G. Voltammetric studies of the Au/YSZ interface at temperatures between 300 °C and 600 °C[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*,1997,436(1-2):155-159.
- [12] Jacobsen T, Zachau-Christiansen B, Bay L, et al. Hysteresis in the solid oxide fuel cell cathode reaction[J]. *Electrochimica Acta*,2001,46(7):1019-1024.
- [13] Kenjo T, Yamakoshi Y, Wada K. An estimation of the electrode-electrolyte contact area by linear sweep voltammetry in Pt/ZrO₂ oxygen electrodes[J]. *J Electrochem Soc*,1993,140(8):2151-2157.
- [14] Jiang Y, Kaloyannis A, Vayenas C G. High temperature cyclic voltammetry of Pt catalyst-electrodes in solid electrolyte cells[J]. *Electrochimica Acta*,1993,38(17):2533-2539.
- [15] 江义,李文钊,曹立新,等. Pt/YSZ 固体电解质界面的电动力学研究[J]. *电化学*,1996,2(1):32-40.

作者简介:

张磊(1980-),男,安徽合肥人,博士,工程师,主要从事氧传感器研究。