

金属电极材料对 YSZ 氧传感器性能的影响

张磊^{1,2}, 李和平², 王光伟^{2,3}

(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地球深部物质与流体作用实验室, 贵州贵阳 550002; 3. 重庆紫光化工股份有限公司技术中心, 重庆 401121)

摘要:借助循环伏安和计时电流方法,研究了金属电极材料对 YSZ 氧传感器性能的影响。结果表明,在 500 °C 和空气条件下,Ag-1%Pd/YSZ 电极由于具有合适的微观结构以及较强的氧扩散能力,使其无论是作为 YSZ 氧传感器的阳极还是阴极,性能均为最好,而 Au/YSZ 电极最差;各金属/YSZ 电极具有相似的阳极极化计时电流曲线,其电流密度值在 10 s 之内即可达到平稳;随着阳极阶跃极化电位增大,使得参加电极还原反应的氧原子数量增加,从而导致 Ag-1%Pd/YSZ 电极电流密度稳定值亦增大。

关键词:电极材料;YSZ;氧传感器;循环伏安;计时电流;电流密度

中图分类号:TP216 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-1841(2012)01-0001-03

Effects of Metal Electrode Materials on Characteristics of YSZ Oxygen Sensor

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

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

2. Laboratory for Study of the Earth's Interior and Geofluids, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

3. Technology Center of Chongqing Unispender Chemical Co., Ltd., Chongqing 401121, China)

Abstract: By means of cyclic voltammetry and chronoamperometry methods, the effects of metal electrode materials on the characteristics of YSZ oxygen sensor were studied. This paper indicates that with a controlled temperature of 500 °C and regular air condition, owing to its proper microstructure and rather strong oxygen diffusibility, the Ag-1%Pd/YSZ electrode has the best performance not only as the anodic electrode but also as the cathodic electrode of the YSZ oxygen sensor, whereas surprisingly the Au/YSZ electrode presented the poorest activity used as the YSZ oxygen sensor electrode. The current density of the metal/YSZ electrode has similar variation tendency after its polarization with different anodic potentials, which can reach the stationary state just in the first ten seconds. As the polarization potential is steadily increased, the oxygen atoms participate in the electrode reduction reactions are also increased, so lead to the increase of the Ag-1%Pd/YSZ electrode current density.

Key words: electrode material; YSZ; oxygen sensor; cyclic voltammetry; chronoamperometry; current density

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。

对于 YSZ 氧传感器的关键组成部分—金属/YSZ 电极体系而言,电极材料、制作方法、固体电解质 YSZ 的性质、热处理、电极层厚度、电极微观结构形貌、电化学极化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。Pt 由于其优良的电催化活性,长期以来一直作为 YSZ 氧传感器的主要电极材料而得到广泛研究和应用,但 Pt/YSZ 电极在中低温(≤ 600 °C)条件下表现出的高阻抗使传感器响应较慢,限制了其应用范围^[1-5]。鉴于电极材料对于中低温 YSZ 氧传感器研制的重要性,文中借助循环伏安和计时电流方法,详细研究了 Pt、

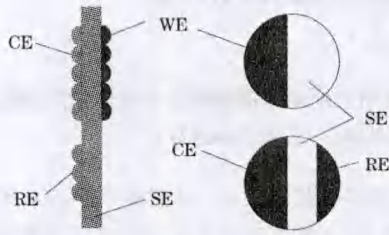
Au、Ag、Ag-Pt、Ag-Pd 电极浆料所制金属/YSZ 电极对氧传感器性能的影响。

1 实验

1.1 电极制备

YSZ 固体电解质为本实验室自制,具体方法为将 $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ 粉末制成浆料,用注浆法成型后进行等静压,并于 1 773 K 烧结 2 h 成瓷,其相对密度达到 95%,将制作好的 YSZ 圆柱体在金刚石切片机上切片,即得直径 9 mm,厚度 2 mm 的 YSZ 圆片。YSZ 圆片表面经金刚石研磨膏(粒径 20 μm)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表面涂覆贵金属电极浆料,150 °C 烘干后进行烧制即得所需电极。工作中,所有三电极样品制作时,先在 YSZ 圆片一侧制作参考电极和对电极,两电极相隔 2 mm,由铂浆于 850 °C 烧制而成。工作电极位于对电极和参考电极的反面,且与对电极相互对称,分别由 Pt、Au、Ag、Ag-Pt、Ag-Pd 电极浆料于 650 °C 烧制而成,如图 1 所示。所有电极引线(直径为 0.1 mm 的铂丝)均

通过一小滴银浆与制作好的各电极相连接,烧结温度为 600 °C。



WE—工作电极;CE—对电极;RE—参考电极;SE—固体电解质

图1 样品电极

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 Al_2O_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,测量温度为 500 °C,由置于样品电极附近的 NiCr—NiAl 热电偶给出。同时,采用 JSM—6460LV 型扫描电子显微镜,对循环伏安和计时电流实验前各样品电极进行了微观形貌观察。

2 结果和讨论

2.1 金属/YSZ 电极微观形貌分析

采用 JSM—6460LV 扫描电镜对各金属/YSZ 电极样品进行了显微形貌观察,见图 2。由图 2 可以看出,Pt/YSZ 电极颗粒较小,孔隙率和疏松程度较高,孔径较小;Au、Ag/YSZ 电极颗粒相当,均较 Pt/YSZ 电极大,孔隙率和疏松程度较低;于 Ag 电极浆料中加入一定比例的 Pd 或 Pt 制成合金电极时,其孔隙率均增加,电极颗粒减小。

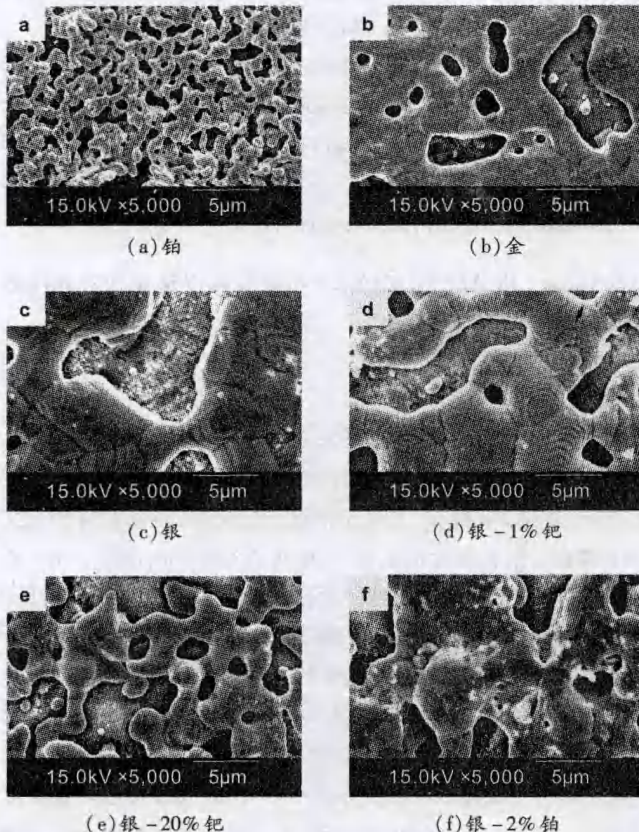


图2 样品电极的扫描电镜照片

2.2 循环伏安实验

控制研究电极的电势为连续三角波信号,记录下的 $i-E$ 曲线,称为循环伏安曲线,这一测量方法称为循环伏安法。该工作对各贵金属/YSZ 样品电极进行了循环伏安实验,电位扫描范围 -400 ~ 400 mV,图 3 即为 500 °C 和空气条件下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。

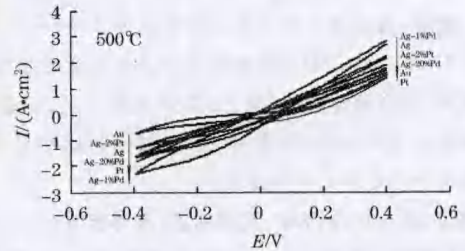


图3 各金属/YSZ 样品电极在扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的循环伏安曲线

由图 3 可以看出,当电势扫描速率为 100 mV/s 时,在电势扫描范围内,各电极均未出现明显的阴极峰或阳极峰,这可能是由于扫描速率选择不当所致,但从该图上可以明显观察到,Ag—1%Pd/YSZ 电极阳极(0.4 V)和阴极(-0.4 V)活性均最好,而 Au/YSZ 电极最差。根据文献资料[1—4],Ag 具有对氧的吸附和体扩散双重特性,即使在电极孔隙率很低的情况下,氧也能通过电极传递到界面反应区或由界面反应区离开电极体系,保证电极反应快速有效进行,从而降低其界面电阻,使电极电流密度增加,性能增强;Pt 由于对氧的溶解度极小,电极反应主要发生于 Pt/YSZ/空气三相界面,氧的输送主要通过电极孔隙扩散完成,虽然 Ag/YSZ 电极较 Pt/YSZ 电极易于极化^[5],但由于 Pt 电极扩散阻抗较大,致使其界面电阻增大;Au 对氧的吸附性较差^[4],特别是对于传感器阴极反应所需氧原子吸附更少^[6-7],使 Au/YSZ 电极界面阻抗增大,电极电流密度减小;Ag—Pt、Ag—Pd/YSZ 合金电极由于 Ag 含量高,氧在电极中的渗透性增强,另外,电极孔隙率增加也有助于氧扩散至反应区或离开反应区,使其界面阻抗降低,电极性能增强。

2.3 计时电流实验

计时电流法是电化学基本分析方法之一,习惯上也叫做恒电势法,是指控制电极电势按照一定的具有电势突跃的波形规律变化,同时测量电流随时间的变化。计时电流法不仅是溶液电化学体系最重要的分析方法之一,还广泛应用于固体电化学体系的研究,特别是金属/YSZ 电极体系,可以用来分析电极过程机理,计算电极的有关参数或电极等效电路中各元件的数值等^[8-11]。

在 YSZ 氧传感器电极制备过程中,由于电极材料不同,使得电极两相界面(金属/YSZ、YSZ/空气、金属/空气)和三相界面(金属/YSZ/空气)的结构和性质也不相同,而这些界面恰好是该电极系统进行电化学反应的主要位置。为了研究电极材料对 YSZ 氧传感器电极表面及体相化学状态的影响,该工作对各金属/YSZ 样品电极在空气条件下进行了计时电流实验,测试温度为 500 °C。在计时电流实验时,阳极电势阶跃前于 -0.6 V 阴极极化 1 000 s,使电极体系中可能存在的金属氧化物全部还原,各电极具有相同的初始状态,图 4 即给出了各金

属/YSZ样品电极在阶跃电位为0.5 V的计时电流曲线。

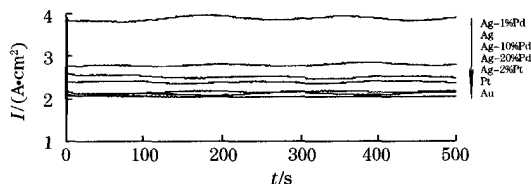
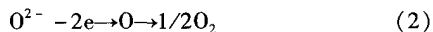


图4 500 °C时各金属/YSZ电极于阶跃电位为0.5 V时的计时电流曲线

由图4可以看出,各金属/YSZ电极具有相似的阳极极化计时电流曲线,其电流密度值在10 s之内即可达到平稳,表明固体电解质YSZ中的晶格氧离子在电极表面的各两相或三相界面上所进行的还原反应很快即可达到平衡;与采用循环伏安法研究电极性能所得结果一致,在500 °C时,Ag-1%Pd/YSZ电极阳极极化后的平衡电流密度值最大,而Au/YSZ电极最小,表明在该实验条件下,Ag-1%Pd/YSZ电极性能最好,Au/YSZ电极性能最差,其余电极介于两者之间。

根据电化学理论可知,金属/YSZ电极系统的阳极法拉第过程模型可以表示为:



当对各金属/YSZ电极体系进行阳极极化时,其极化电流密度为反应(1)和反应(2)的电流密度之和。由反应(1)可知,YSZ中的 O^{2-} 与贵金属电极接触后,释放出2个电子生成氧原子而大量吸附于金属/YSZ界面,随着覆盖度的增加,吸附过程变得困难,当覆盖度到达一定程度后,虽然吸附氧原子可以通过体扩散或位置交换而进入贵金属电极层内部,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;由于金属/YSZ界面上氧原子吸附空位的有限性,使得阳极过程不得不采取反应(2)的方式进行,即将反应位移至金属/空气/YSZ三相界,YSZ中的 O^{2-} 释放出两个电子后,生成的氧原子迅速转化为 O_2 而离开三相界,从而使反应能够无休止地进行下去,电流密度保持平稳。

图5给出的是500 °C时Ag-Pd(1%)/YSZ电极分别于不同阳极阶跃电位时的计时电流曲线。由图5可知,随着阶跃极化电位的增大,Ag-1%Pd/YSZ电极的电流密度值亦增大,这是由于阶跃电位增大使得参加电极反应的氧原子数量增加所致。

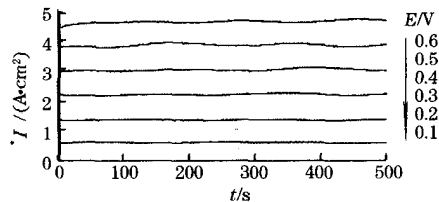


图5 500 °C时Ag-1%Pd/YSZ电极于不同阳极阶跃电位时的计时电流曲线

3 结论

(1)实验条件下,Ag-1%Pd/YSZ电极由于具有合适的微观结构以及较强的氧扩散能力,使其无论是作为YSZ氧传感器的阳极还是阴极,性能均为最好,而Au/YSZ电极最差。

(2)实验条件下,各金属/YSZ电极具有相似的阳极极化计时电流曲线,其电流密度值在10 s之内即可达到平稳,表明固体电解质YSZ中的晶格氧离子在电极表面的各两相或三相界面上所进行的还原反应很快即可达到平衡。

(3)Ag-1%Pd/YSZ电极在500 °C进行阳极阶跃极化时,随着极化电位的增大,参加电极还原反应的氧原子数量增加,从而导致电极电流密度稳定值增大。

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] WANG D Y, NOWICK A S. Diffusion controlled polarization of Pt, Ag and Au electrodes with doped ceria electrolyte. *J. Electrochem Soc*, 1981, 128(1): 55-63.
- [3] 李奇,孙成文,王评初,等. O_2 、金属电极/YSZ界面的电化学研究. *无机材料学报*, 1998, 13(3): 381-388.
- [4] 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): 123-130.
- [5] 杨欣,汪波,夏凤. 氧化锆氧传感器中的银电极研究. *传感技术学报*, 2004(1): 36-38.
- [6] TSIPLAKIDES D, NEOPHYTIDES S, VAYENAS C G. Thermal desorption study of oxygen adsorption on Pt, Ag & Au films deposited on YSZ. *Ionics*, 1997, 3: 201-208.
- [7] TSIPLAKIDES D, NEOPHYTIDES S, VAYENAS C G. Investigation of the state of the electrochemically generated adsorbed O species on Au films interfaced with Y_2O_3 -doped-ZrO₂. *Ionics*, 2001, 7: 203-209.
- [8] BAY L, JACOBSEN T. Dynamics of the YSZ-Pt interface. *Solid State Ionics*, 1997, 93(3-4): 201-206.
- [9] 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.
- [10] 王世忠,江义,李文钊,等. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ /YSZ电极氧电还原反应动力学. *物理化学学报*, 1997(13): 717-724.
- [11] ROBERTSON N L, MICHAELS J N. Oxygen exchange on platinum electrodes in zirconia cells: location of electrochemical reaction sites. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137: 129-135.

作者简介:张磊(1980-),工程师,博士,主要从事氧敏传感器及实验地球化学研究。E-mail: zhanglei@vip.gyig.ac.cn

欢迎订阅 邮发代号:8-69 月刊 6元/期

《仪表技术与传感器》杂志

刊载内容:

传感器技术 仪器与仪表 计算机应用
元器件与应用 研究与开发

订阅:沈阳市大东区北海街242号(110043) Tel:024-88718630

网址:www.17sensor.com E-mail:info@17sensor.com