

Pt/YSZ 电极烧制温度对其性能的影响

王光伟^{1,2)} 李和平¹⁾ 徐丽萍¹⁾ 张磊^{1,2)} 张艳清^{1,2)} 窦静^{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, 贵阳 550002 2) 中国科学院研究生院, 北京 100039

摘要 采用交流阻抗测试技术、循环伏安、计时电流和扫描电镜等实验方法, 研究了 Pt/YSZ 电极烧制温度对其性能的影响。研究表明, 随着烧制温度升高, 电极过程激活能减小, 电极总阻抗和响应时间均先减小后增大。烧制温度小于或等于 1100℃ 时, 氧原子大量吸附于 Pt 电极表面, 与铂原子发生位置重排反应而生成 Pt 氧化物, 电极过程激活能为 177~230 kJ mol⁻¹; 烧制温度大于 1100℃ 时, 电极系统中可能存在的 Pt 氧化物充分分解, 电极过程激活能为 107~172 kJ mol⁻¹。烧制温度为 1000~1100℃ 所制电极总阻抗最小, 电荷转移过程响应最快, 电极活性最高。

关键词 Pt/YSZ 电极; 烧制温度; 阻抗谱; 循环伏安; 计时电流

分类号 TQ174

Effects of Pt/YSZ electrode sintering temperature on its characteristics

WANG Guangwei²⁾, LI He Ping¹⁾, XU Li Ping¹⁾, ZHANG Lei²⁾, ZHANG Yan Qing²⁾, DOU Jing²⁾

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 The effects of Pt/YSZ electrode sintering temperature on its characteristics were studied by AC impedance, cyclic voltammetry, chronoamperometry and SEM observation. The result indicates that as the sintering temperature increases, the activation energy of the electrode process decreases, both the electrode total resistance and response time decrease first and then increase. While the sintering temperature is below or equal 1100℃, a large quantity of oxygen atoms are adsorbed on the Pt electrode surface. Pt oxide will be found due to the site exchange reactions of the adsorbed oxygen atoms and Pt atoms, and the activation energy of the electrode process is from 177 to 230 kJ mol⁻¹; as the sintering temperature is above 1100℃, Pt oxide probably existed in the electrode system decomposes completely and the activation energy of the electrode process is from 107 to 172 kJ mol⁻¹. The electrode sintered at temperatures of 1000 to 1100℃ has the least total resistance, the shortest response time of charge transfer and the highest activity.

KEY WORDS Pt/YSZ electrode; sintering temperature; impedance spectroscopy; cyclic voltammetry; chronoamperometry

由于 O_2/O^{2-} 在电极/电解质界面的电动力学过程对固体电解质氧传感器、燃料电池、电化学反应器和氧泵的研究非常重要, Pt 固体电解质体系, 特别是 Pt/三氧化二铈稳定氧化锆 (YSZ) 体系更是受到各国学者的广泛关注, 成为固体电化领域的研究热点。对于 Pt/YSZ 电极体系而言, 电极制备方法^[1-2]、烧制工艺、固体电解质 YSZ 的性质^[3]、热处理^[4-5]、电极层厚度^[5]、微观结构形貌^[6-7]和电化

极化^[8-10] 等都可能影响电极性能, 从而影响器件的氧敏特性和响应速率。在 Pt/YSZ 电极体系众多的影响因素中, 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。但是, 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, 借助交流阻抗测试技术、循环伏安和计时电流方法, 研究了 Pt/YSZ 电极烧制温度对其性能的影响。

收稿日期: 2009-05-09

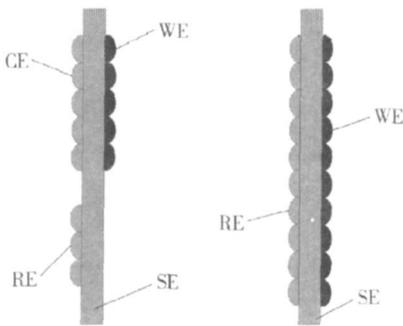
基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目 (No. 2006AA09Z05); 国家自然科学基金面上项目 (No. 40573046); 中国科学院重大科研装备研制项目 (No. YZ200720)

作者简介: 王光伟 (1979-), 男, 博士研究生; 李和平 (1963-), 男, 研究员, 博士后, E-mail: lhping@vip.syg.ac.cn

1 实验

1.1 电极制备

YSZ 固体电解质制备方法为将 $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ 粉末 (上海科技大学提供) 制成浆料, 用注浆法成型后进行等静压, 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、蒸馏水和丙酮进行超声清洗, 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 烘干后分别于 $850\ 1000\ 1100\ 1200\ 1300\ 1400^\circ\text{C}$ 烧制 1 h。电极引线通过一小滴铂浆与制作好的各电极相连, 烧结温度为 700°C 。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, 参考电极位于对电极同侧 2 mm 处, 所制两电极和三电极外观如图 1 所示。



WE—工作电极; CE—对电极; RE—参考电极; SE—固体电解质 (YSZ)

图 1 样品电极
Fig 1 Sample electrodes

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, 由置于样品电极附近的 NiCr-N 热电偶给出测量温度。测量交流阻抗 (两电极法) 时, YSZ 圆片两表面 Pt/YSZ 电极分别作为工作电极和参考电极接入 Solartron 1260 频率响应分析仪, 信号电压和频率范围分别为 20 mV 和 $10^6 \sim 10^{-3}$ Hz。为了避免电极在高温条件下结构性能发生变化, 测试温度为 800°C 降至 600°C 范围, 温度间隔为 50°C , 每次变化温度后保温 2 h 后开始测试。循环伏安和计时电流实验 (三电极法) 均通过 PAR2263 电化学综合测试系统完成; 同时, 采用 JSM-6460LV 型扫描电镜, 对电化学测试前各样品电极进行了微观形貌观察。

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样品进行了微观形貌观察, 如图 2 所示。由图 2 可以看出, 随着 Pt/YSZ 电极烧制温度升高, 电极中 Pt 颗粒明显长大并相互聚集, 使得电极孔隙率减小、孔径增大。由文献 [4] 和 [11] 可知, Pt/YSZ 两相界与 Pt/空气/YSZ 三相界长度均减小。

2.2 交流阻抗实验

图 3 给出了 600°C 和 650°C 时各样品电极在空气中的阻抗谱测量结果, 图中只示出了电极阻抗弧, 其高频端与实轴的交点代表 YSZ 的本体阻抗, 低频端和高频端两个交点所代表的阻抗值之差即为电极总阻抗。由图 3 可以看出, 所有电极阻抗弧均表现

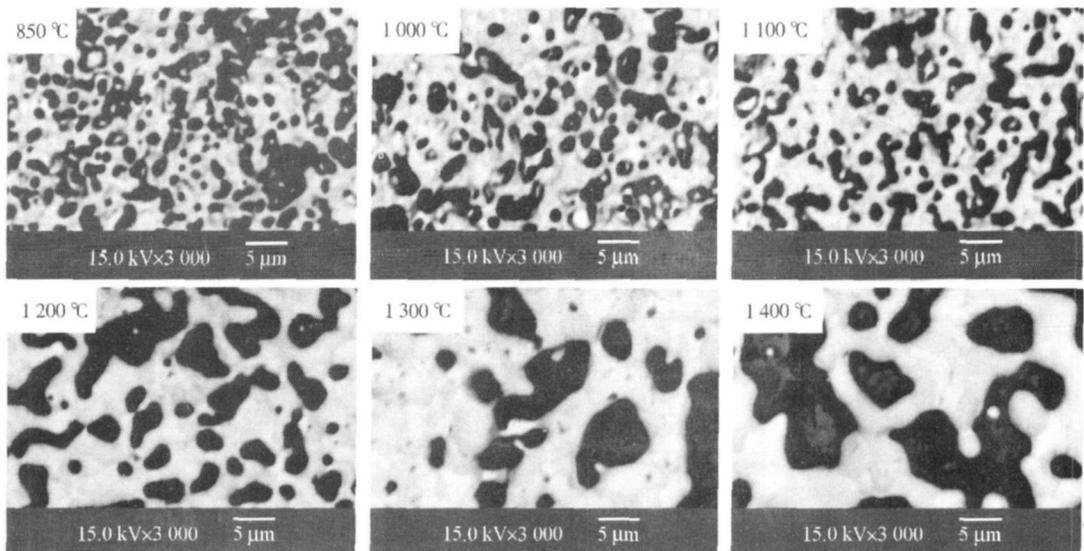


图 2 样品电极的扫描电镜照片

Fig 2 SEM photographs of sample electrodes

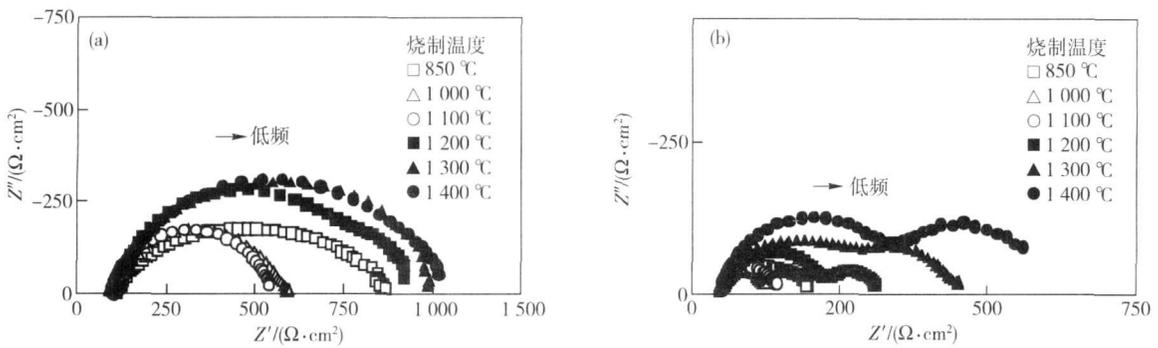


图 3 600°C (a)和 650°C (b)条件下“空气 | Pt/YSZ | Pt | 空气”电池的复阻抗谱

Fig 3 Complex impedance plane plots of air | Pt/YSZ | Pt | air cells at 600°C (a) and 650°C (b), respectively

出不同程度的下沉现象,这是由于电极过程弛豫时间分布不同所致,下沉角度(电极弧与实轴的交点和弧的圆心相连所得直线与实轴的夹角)越大,说明电极过程弛豫时间分布越宽,反之越窄.当测试温度为 600°C时,除 1200°C烧制电极隐约出现两个电极弧外,其余各电极均表现为一个阻抗弧;而当测试温度升至 650°C时,各电极低频端均出现了第 2 个阻抗弧.由文献[5]、[10]和[12-14]可知,高频端电极阻抗弧对应电荷转移过程,而低频端电极阻抗弧是由于电极的多步骤反应所致.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电极总阻抗以及两个电极弧相应的阻抗值.为了便于比较,本工作仅考虑各样品电极总阻抗与其烧制温度的关系,如图 4 所示.

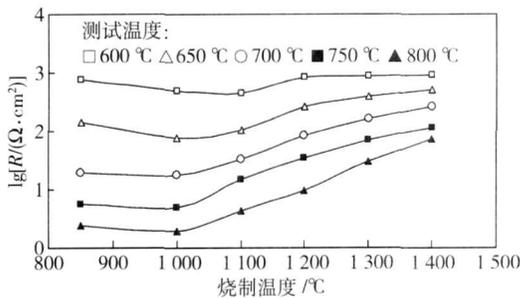


图 4 Pt/YSZ 电极总阻抗与其烧制温度的关系

Fig 4 Relationships between the total resistances of Pt/YSZ electrodes and electrode sintering temperature

根据电化学阻抗谱理论,对 Pt/YSZ测量电池施加一个高度为 ΔE 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^[15]:

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

式中, $s = i\omega$ 将式(1)进行拉普拉斯反变换,即得到时间域中 ΔE 的表达式:

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

式中, $\tau = RC$ 为过程的弛豫时间, $s^{-1} IR$ 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 的数值越小,达到稳态值的时间越短.由式(2)可推出 Pt/YSZ电极电荷转移过程达到 90% 响应量时所需的时间为

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

式中, f 为 Pt/YSZ测量电池阻抗谱中相应电极过程阻抗弧的特征频率, Hz

将实验所得各电极于不同测试温度点的电荷转移过程所对应的阻抗弧的特征频率代入式(3)可得到该过程在各测试温度点达到 90% 响应量时所需时间与 Pt/YSZ电极烧制温度的关系,如图 5 所示.

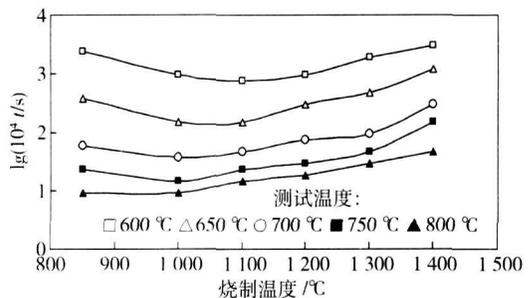


图 5 Pt/YSZ 电极电荷转移过程达到 90% 响应量时所需时间与电极烧制温度的关系

Fig 5 Relationships between the response time of charge transfer and electrode sintering temperature

由图 3 至图 5 可见,随着 Pt/YSZ 电极烧制温度的升高,电极总阻抗和电荷转移过程的响应时间均先减小后增大,当烧制温度为 1000~1100°C 时,电极总阻抗最小,响应最快.这是由于在 Pt/YSZ 电极系统中, P 电极本身含有大量的孔洞,具有极大的表面积,处于热力学不稳定状态,当对其进行高温烧制时,不断长大的 P 晶粒聚集成块以降低其结合能,从而使得电极孔隙率减少、孔径增大,电极反应活性区域(P/空气/YSZ三相界长度)缩小,电极阻抗增大,响应变慢;但与此同时, P 和 YSZ 为了降低

其界面能, 会相互扩散, 形成扩散附着, 从而提高 Pt 和 YSZ 之间的界面结合力及其有效结合面积, 促进 Pt/YSZ 界面上的物质与电荷交换, 提高电极性能^[16]. 当 Pt/YSZ 电极烧制温度较低 (小于 1000℃) 时, 尽管 Pt 颗粒的长大聚集使 Pt/空气 / YSZ 三相界长度萎缩, 但由于 Pt 与 YSZ 界面结合力迅速增强, 使其有效结合面积快速增加, 导致了实验所观察到的电极阻抗和电荷转移过程响应时间随烧制温度升高而减小的现象; 当 Pt/YSZ 电极烧制温度较高 (大于 1100℃) 时, 由于 Pt 与 YSZ 界面结合力增强的速率减缓, 有效结合面积变化较小, 电极受三相界萎缩的影响加大, 使得电极阻抗和电荷转移过程响应时间随烧制温度的升高而增大.

Pt/YSZ 电极总阻抗与温度的关系可表示为^[13-17]:

$$R_{total} = AT \exp(E/RT) \quad (4)$$

式中, R_{total} 为电极总阻抗, A 为常数因子, T 为热力学温度, R 为摩尔气体常量, E 为激活能.

图 6 即为各样品电极总阻抗的 Arrhenius 图. 由图可知, 在实验温度范围内, 各电极的 Arrhenius 关系均表现出很好的线性规律. 对各点进行线性拟合所得到的电极过程激活能结果如表 1 所示. 由表 1 可知, 随着 Pt/YSZ 电极烧制温度的升高, 电极过程激活能由 230 kJ mol⁻¹ 降至 107 kJ mol⁻¹, 表明 O₂ 的电极反应机制及其速率控制步骤在发生变化.

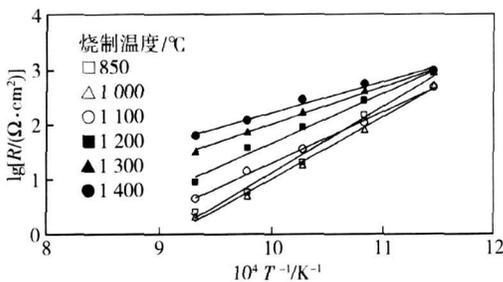


图 6 不同烧制温度所制 Pt/YSZ 电极总阻抗的 Arrhenius 图
Fig 6 Arrhenius plots for total resistances of Pt/YSZ electrodes sintered at different temperatures

表 1 不同烧制温度所制 Pt/YSZ 电极激活能

Table 1 Activation energies of the Pt/YSZ electrodes sintered at different temperatures

烧制温度 / °C	850	1000	1100	1200	1300	1400
E / (kJ mol ⁻¹)	230	216	177	172	130	107

氧在 Pt/YSZ 电极体系中的反应非常复杂, 涉及大量电活性物质及一系列基元反应步骤, 还受到氧和铂相互作用的显著影响^[18-22]. 在本工作中, 当 Pt/YSZ 电极烧制温度小于或等于 1100℃ 时, 由其

激活能可知, P 在作为 O₂ 的法拉第电极过程所需电子库的同时, 其本身也在进行氧化-还原反应, 从而导致电极三相界结构发生变化, 影响电极性能, 其速率控制步骤可能为气相 O₂ 在 P 氧化物 / YSZ 界面伴随电荷转移的解离过程. 当 Pt/YSZ 电极的烧制温度大于 1100℃ 时, 电极中所存在的 P 氧化物充分解离, Pt/空气 / YSZ 三相界长度有所增加, 此外, 电极烧制温度升高还能使 Pt/YSZ 结合力增强, 但与此同时, P 晶粒的快速长大聚集却使三相界迅速减小, 从而使得电极总阻抗增大、电荷转移过程响应变慢, 电极反应速率控制步骤可能为吸附氧原子 O_{ad} 在 P 表面向 YSZ 的扩散过程.

2.3 循环伏安实验

对各 Pt/YSZ 样品电极进行了循环伏安实验, 电位扫描范围为 -400 ~ 400 mV. 图 7 为 600℃ 和空气条件下烧制温度为 1100℃ 时所制 Pt/YSZ 电极循环伏安曲线与电位扫描速率的关系, 各电极在相同扫描速率 (100 mV·s⁻¹) 下的循环伏安曲线如图 8 所示.

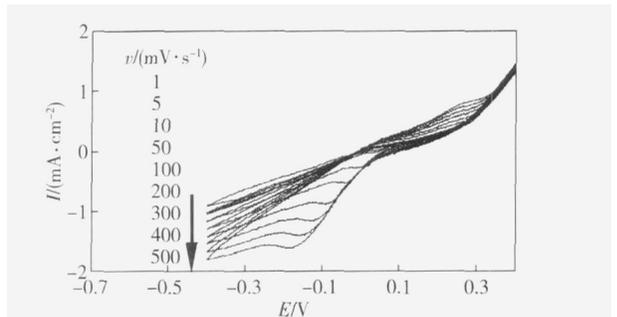


图 7 电位扫描速率对 1100℃ 所制 Pt/YSZ 电极循环伏安曲线的影响

Fig 7 Effect of the potential scan rate on the cyclic voltammogram of the Pt/YSZ electrode sintered at 1100 °C

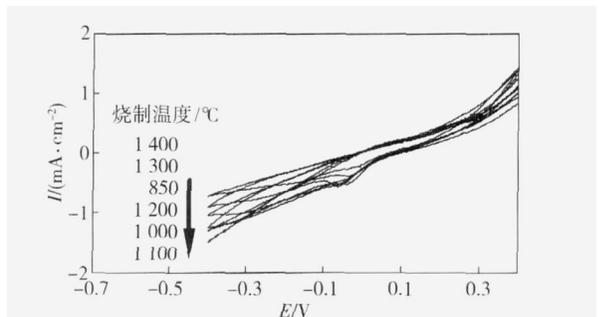


图 8 不同烧制温度所制 Pt/YSZ 电极在测试温度 600℃、扫描速率 100 mV·s⁻¹ 时的循环伏安曲线

Fig 8 Cyclic voltammograms of the Pt/YSZ electrodes sintered at different temperatures under the condition of the same potential scan rate of 100 mV·s⁻¹ and the experimental temperature of 600 °C

由图 7 可见, 电位扫描速率对 Pt/YSZ 电极循环伏安曲线有显著影响, 扫描速率小于 50 mV·s⁻¹ 时,

基本看不到阴极峰, 逐渐增大扫描速率时, 阴极峰变大并负移, 但阳极过程无明显变化, 也没有观察到 Jaccoud 等^[6,8] 所报道的两个阴极峰的现象. 在 Pt/YSZ 电极体系中, 阳极峰是由于阳极过程 ($\text{O}^{2-} - 2\text{e} \rightarrow \text{O}_{\text{an}}$) 的产物 O_{an} 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_{an} 还原 ($\text{O}_{\text{an}} + 2\text{e} \rightarrow \text{O}^{2-}$) 的结果, 图 7 中所观察到的阴极峰峰高随扫描速率加快而增大的现象, 是由阳极扫描过程中产生并吸附在 P 表面的 O_{an} 量的增加引起的; 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物种的热力学性能越稳定, 还原电位越负; 只出现一个阴极峰, 说明 P 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_{an} 还来不及与 P 结合, 所以导致电极表面只有一种氧物种 O_{an} .

由图 8 可知, 扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 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, 说明虽然烧制温度较低 (小于 1100°C) 时所制的 Pt/YSZ 电极可能存在 P 氧化物, 但阴极过程还是以 O_{an} 的还原反应为主. 在电极制备过程中, 当烧制温度为 1400°C 时, 电极阴极活性 (电位为 -0.4 V 时) 最低, 1100°C 时最高, 约为 1400°C 时烧制电极的 2 倍, 其他电极则介于两者之间, 这是由于烧制温度改变了电极微观形貌结构而导致电极性能发生变化.

2.4 计时电流实验

由 Pt/YSZ 电极交流阻抗实验可知, P 氧化物的存在会阻碍三相界的电荷转移过程, 进而影响电极性能. 为了研究烧制温度对 Pt/YSZ 电极表面及体相化学状态的影响, 本工作对各样品电极在 600°C 和空气条件下进行了计时电流实验, 实验前于 -0.6 V 阴极极化 1000 s , 使电极体系中可能存在的 P 氧化物全部还原, 各电极具有相同的初始状态. 图 9 给出了烧制温度为 1000°C 时所制 Pt/YSZ 电极在不同阳极阶跃电位下的计时电流曲线, 各样品电极在阶跃电位为 0.5 V 时的计时电流曲线则如图 10 所示.

由图 9 可见, 烧制温度为 1000°C 时所制 Pt/YSZ 电极的起始 ($t=0$) 电流密度随阳极阶跃电位的增大而增大, 并且在短时间内 (< 10) 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. 由文献 [23] 可知, Pt/YSZ 电极系统的阳极法拉第过程模型可以表示为:

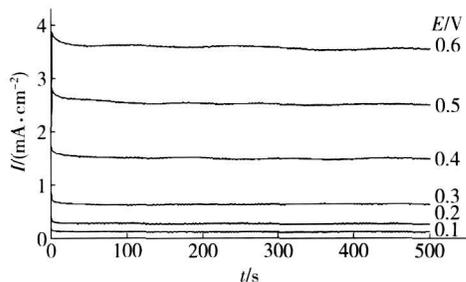
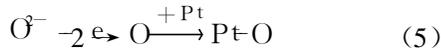


图 9 烧制温度为 1000°C 时所制 Pt/YSZ 电极在不同阳极阶跃电位下的计时电流曲线

Fig 9 Chronoamperometric recordings of the Pt/YSZ electrode sintered at 1000°C at various anodic step potentials

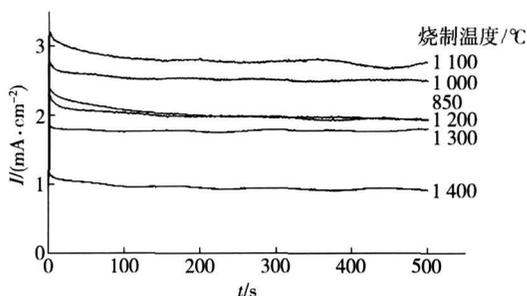


图 10 不同烧制温度所制 Pt/YSZ 电极的计时电流曲线

Fig 10 Chronoamperometric recordings of Pt/YSZ electrodes sintered at different temperatures

当对 Pt/YSZ 电极体系进行阳极极化时, 其极化电流密度为反应 (5) 和反应 (6) 的电流密度之和. 由反应 (5) 可知, YSZ 中的 O^{2-} 与 P 接触后, 释放出两个电子生成氧原子而大量吸附于 Pt/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 O_{an} 和 P 原子可以发生位置交换而进入 P 层内部, 但由其产生的吸附空位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 Pt/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 (6) 的方式进行, 即将反应位移至 Pt/空气/YSZ 三相界, YSZ 中的 O^{2-} 在 P 上释放出两个电子, 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, 使电流密度保持平稳. 由图 10 可以看出, Pt/YSZ 电极烧制过程中, 烧制温度对电极阳极活性有显著影响, 烧制温度为 1400°C 时所制电极活性最低, 1100°C 时所制电极活性最高, 约为 1400°C 所制电极的 3 倍, 其余电极介于两者之间.

3 结论

(1) Pt/YSZ 电极烧制温度对其性能有显著影响, 当烧制时间相同 (1 h) 时, 随着烧制温度的升高, 电极总阻抗和电荷转移过程的响应时间均先减小后增大, 烧制温度为 1000 ~ 1100 °C 时所制电极总阻抗最小, 电荷转移过程响应最快, 电极活性最高。

(2) Pt/YSZ 电极过程激活能随其烧制温度的升高而降低, 当电极烧制温度小于或等于 1100 °C 时, 氧原子大量吸附于铂电极表面, 当其覆盖度到达一定程度后, 氧原子与铂原子发生位置重排反应, 而生成 P 氧化物, 进入铂层内部, 电极过程激活能为 177 ~ 230 kJ mol⁻¹, 其速率控制步骤可能为气相 O₂ 在 P 氧化物 / YSZ 界面伴随电荷转移的解离过程; 当烧制温度大于 1100 °C 时, 电极系统中可能存在的 P 氧化物充分解离, O₂ 的电极反应激活能为 107 ~ 172 kJ mol⁻¹, 其速率控制步骤可能为吸附氧原子 O_{ads} 在 P 表面向 YSZ 的扩散过程。

参 考 文 献

- [1] Drevet C, Hénault M, Fulažier J. Oxygen electrode reaction on stabilized zirconia under high oxygen pressure (up to 100 bar). *Solid State Ionics* 2000, 136/137(2): 807
- [2] Sridhar S, Stancovski V, Pal U B. Effect of oxygen containing species on the impedance of the Pt/YSZ interface. *Solid State Ionics* 1997, 100(1/2): 17
- [3] Wang T, Novak R F, Soltes R E. A study of factors that influence zirconia/platinum interfacial impedance using equivalent circuit analysis. *Sens Actuators B* 2001, 77(1/2): 132
- [4] Jian J W, Yang B C, Zhang Y K. Aging characteristic of Pt/YSZ electrode structure. *J Inorg Mater* 2004, 19(1): 93
(简家文, 杨邦朝, 张益康. Pt/YSZ 电极结构老化特性研究. *无机材料学报*, 2004, 19(1): 93)
- [5] 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
- [6] Jaccoud A, Föti G, Wüthrich R, et al. Effect of microstructure on the electrochemical behavior of Pt/YSZ electrodes. *Top Catal* 2007, 44(3): 409
- [7] Yoon S P, Nam S W, Han J, et al. Effect of electrode microstructure on gas phase diffusion in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 2004, 166(1/2): 1
- [8] Jaccoud A, Föti G, Connellis C. Electrochemical investigation of platinum electrode in solid electrolyte cell. *Electrochim Acta* 2006, 51(7): 1264
- [9] Sridhar S, Stancovski V, Pal U B. Transient and Permanent effects of direct current on oxygen transfer across YSZ electrode interface. *J Electrochem Soc* 1997, 144(7): 2479
- [10] 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
- [11] Badwal S P S, De Bruin H J, Franklin A D. Impedance spectroscopy of the Pt/Yttria doped ceria interface. *Solid State Ionics* 1983, 9/10: 973
- [12] Verkerk M J, Burggraaf A. Oxygen transfer on substituted ZrO₂, Bi₂O₃, and CeO₂ electrolytes with platinum electrodes. *J Electrochem Soc* 1983, 130(1): 78
- [13] Ole J V, Tuls N, Per K. The electrode system O₂/Pt/ZrO₂: 8Y₂O₃ investigated by impedance spectroscopy. *Solid State Ionics* 1991, 47(1/2): 161
- [14] Badwal S P S, Drennan J. Interfaces in zirconia based electrochemical systems and their influence on electrical properties. *Mater Sci Monogr* 1995, 81: 71
- [15] Cao C N, Zhang J Q. Introduction of Electrochemical Impedance Spectroscopy. Beijing: Science Press, 2002
(曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京: 科学出版社, 2002)
- [16] Guo X, Sun Y Q, Cui K. The electrode substrate and their interface of the ZrO₂ oxygen sensor. *J Sens Transducer Technol* 1992(5): 7
(郭新, 孙尧卿, 崔崑. ZrO₂ 氧传感器的电极、基体及其界面. *传感器技术*, 1992(5): 7)
- [17] Mizusaki J, Amano K, Yamauchi S, et al. Electrodes reaction at Pt/O₂(g)/stabilized zirconia interfaces. Part 1: Theoretical consideration of reaction model. *Solid State Ionics* 1987, 22(4): 313
- [18] Mizusaki J, Amano K, Yamauchi S, et al. Electrodes reaction at Pt/O₂(g)/stabilized zirconia interfaces. Part 2: Electrochemical measurements and analysis. *Solid State Ionics* 1987, 22(4): 323
- [19] Gland J L. Molecular and atomic adsorption of oxygen on the Pt(111) and Pt(5) - 12(111) × (111) surfaces. *Surf Sci* 1980, 93(2/3): 487
- [20] Gland J L, Sexton B A, Fisher G B. Oxygen interactions with the Pt(111) surface. *Surf Sci* 1980, 95(2/3): 587
- [21] Somorjai G A. Chemistry in Two Dimensions Surfaces. London: Cornell University Press, 1981
- [22] Kuzin B L, Komarov M A. Adsorption of O₂ at Pt and kinetics of the oxygen reaction at a porous Pt electrode in contact with a solid oxide electrolyte. *Solid State Ionics* 1990, 39(3/4): 163
- [23] Jaccoud A, Faikette C, Föti G, et al. Charge storage in the O₂(g), Pt/YSZ system. *Electrochim Acta* 2007, 52(28): 7927