

· 实验矿物岩石地球化学 ·

YSZ 氧传感器电极性能影响因素研究

王光伟^{1,2}, 李和平¹, 徐丽萍¹, 张磊^{1,2}

1. 中国科学院 地球化学研究所, 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039

随着 Pt/YSZ 电极烧制温度的升高, 传感器响应速率减小, 电极界面电阻呈显著增大趋势, 这是由于烧制温度升高使得 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。根据电极的 Arrhenius 关系所得电极过程激活能与前人结果完全一致, Pt/YSZ 电极在大于 600℃ 和小于 500℃ 的温度段, 电极反应的速率控制步骤分别为吸附氧原子 O_{ad} 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。

Pt/YSZ 电极烧制的升/降温速率小于 1℃/min 时, 其对电极界面电阻影响非常显著; 大于 1℃/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 电极与固体电解质 YSZ 之间结合力较弱以及浆料中有机载体挥发不完全, 影响电极性能。0.5~1℃/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 晶粒大小适中且与 YSZ 紧密结合, 电极阻抗较小。电极的 Arrhenius 关系表明, 当电极的工作温度小于 500℃ 时, 电

极烧制的升/降温速率对电极反应的激活能无明显影响, 为 150±10 kJ/mol, O₂ 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。当电极的工作温度大于 600℃ 时, 升温速率对电极反应的激活能亦无显著影响, 为 180±5 kJ/mol, 电极反应的速率控制步骤为吸附氧原子 O_{ad} 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℃/min 升至 0.5℃/min 时, 电极上 O₂ 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±4 kJ/mol, 表明 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 O₂ 在 PtO_x/YSZ 界面伴随电荷转移的解离过程。

通过各金属/YSZ 电极的 Arrhenius 关系, 可求出 O₂ 在各电极上进行还原反应的激活能。400~600℃ 时, O₂ 在 Ag/YSZ 电极上反应速率最快, 激活能最低, 为 91 kJ/mol, 电极反应速率控制步骤为氧原子的体扩散过程; Pt/YSZ 电极激活能最高, 为 183 kJ/mol, 电极反应速率控制步骤为吸附氧原子 O_{ad} 在电极表面的扩散过程; Au/YSZ 电极激活能为 153 kJ/mol; Ag-Pt、Ag-Pd/YSZ 电极激活能均较 Ag/YSZ 电极高, Ag-Pd/YSZ 电极中 Pd 含量增大时, 电极激活能亦增大。400~450℃ 时, Ag/YSZ 氧传感器响应时间最短; 450~600℃ 时, Ag-1%Pd/YSZ 氧传感器响应最快。