

# Pt/YSZ 氧传感器的电极电阻和响应特性\*

孙成文 李奇 陈深 杨芝洲

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

## 摘 要

应用两电极直流极化法测定了氧传感器在 380~800°C 中的 Pt, 空气 /YSZ 电极电阻, 从交流低频阻抗测量外推法测得 YSZ 的体电阻, 可以将 YSZ 的直流极化从电极的过电位中区分出来. Pt, 空气 |(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.93</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.07</sub> | 空气, Pt, 电池的直流极化  $\lg I - \eta$  作图得出, 电极电荷传递系数为 2. YSZ 体电阻、Pt, 空气 /YSZ 电极电阻和电极交换电流对温度的 Arrhenius 图, 在 600°C 和 570°C 附近存在着类似的活化能变化. 测量表明,  $\geq 700^\circ\text{C}$  时, 氧传感器的测量响应时间  $\leq 2.5\text{s}$ .

**关键词** Pt/YSZ 电极电阻, 氧化锆氧传感器, 氧化钇稳定氧化锆, 氧离子固体电解质  
**分类号** TN 304

## 1 引言

以 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定的 ZrO<sub>2</sub> 多晶固体氧离子导体 (YSZ)<sup>[1,2]</sup> 是高温氧传感器的敏感元件材料. 氧传感器的工作温度和测量响应时间是器件的主要工作指标, 决定于固体电解质离子导电性和电极过程. 电极过程电阻与电极材料、形貌、对氧的吸附性、氧在电极界面的扩散、电极界面的电荷传递反应、以及固体电解质的结构等有关. 对此, 近年已有很多研究<sup>[3~8]</sup>, 但对传感器的测量响应和电解质、电极电阻之间的关系尚未见有关报道. Pt 耐高温、对氧吸附性好, Pt、空气 /YSZ 是氧传感器常用的参考电极. 本文研究了 Pt, 空气 /YSZ 电极界面电阻、YSZ 阻抗、温度和测量响应时间的关系.

## 2 实验方法

### 2.1 实验试样

采用 ZO-4A 型氧化锆氧传感器 (上海硅酸盐研究所固态离子导体公司)<sup>[9]</sup>, YSZ 管 [(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.07</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.93</sub>] 尺寸为  $\phi 12.5 \times 50\text{mm}$ , 内外管壁涂 Pt, 电极面积  $4\text{cm}^2$ .

### 2.2 测量方法

用恒电压对电池 Pt, 空气 |YSZ| 空气, Pt 进行直流极化, 经 5~30min 使之达到稳态. 电极的双电层充电电流和对氧的吸、脱附引起的电流都趋近于零, 则电极反应产生的极化过电位  $\eta$  为

$$\eta = IR_e = V - IR_b - E_0 \quad (1)$$

\* 1997-07-17 收到初稿, 1997-09-16 收到修改稿

式中  $V$  为外加电压,  $I$  为稳态电流;  $R_e$  和  $R_b$  分别是电极、YSZ 电阻;  $E_0$  为电池平衡电动势 (对称电极  $E_0=0$ ).

Pt/YSZ 电极界面反应电荷传递过程可以通过电极交换电流  $I_0$  大小进行表征. 按 Butler-Volmer 方程, 电极极化过电位  $\eta$  与极化电流  $I$  之间关系为:

$$I = I_0[\exp(\alpha_a F \eta / KT) - \exp(-\alpha_c F \eta / KT)] \quad (2)$$

$\alpha_a$  和  $\alpha_c$  分别为阳、阴极电荷传递系数;  $F$  和  $K$  分别是法拉第常数、气体常数;  $T$  为绝对温度.

当  $F \eta / KT \gg 1$ , 式 (2) 可表示为 Tafel 公式:

$$\eta = (KT/\alpha F) \ln I/I_0 \quad (3)$$

若用三电极测量, 可分别获得  $\alpha_a$  和  $\alpha_c$ ; 应用两电极测量,  $\alpha = \alpha_a + \alpha_c$

接近平衡电极电位时 ( $\eta \leq 10 \text{ mV}$ ),  $\eta$  和  $I$  有线性关系:

$$I = I_0(\alpha_a + \alpha_c) F \eta / KT \quad (4)$$

$\eta$  对  $I$  作图, 其斜率为  $R_e$ , 已知  $\alpha$  值时, 则可计算出  $I_0$ .

### 2.3 测量装置

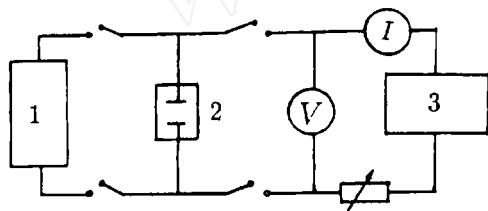
测量线路示于图 1.

ZL1 型低阻抗测量仪 (上海沪光仪器厂) 测量  $R_b$ . 直流极化测试应用稳流、稳压电源, 智能数字电压表 (英国 Thurlby 1905a), 微安表 ( $0 \sim 10 \mu\text{A}$ , 0.5 级) ( $0 \sim 1000 \mu\text{A}$ , 0.2 级), 毫安表 (0.5 级).

图 1 测量电路

Fig. 1 Schematic diagram of the measurement system

1. AC impedance meter, 2. Oxygen sensor, 3. DC power supply



## 3 结果与讨论

### 3.1 YSZ 的体电阻 $R_b$

测量了  $386 \sim 800^\circ\text{C}$  间 (11 个温度) 的 YSZ 体电阻  $R_b$ . 在每一温度, 以 100、400、1k、4k、10k、Hz5 个交流频率, 测得 YSZ 阻抗  $Z_b$  与  $1/\sqrt{f}$  作图, 有良好线性关系. 外推至  $f \rightarrow \infty$  时, 可以获得  $R_b$  (YSZ 的晶粒和晶界电阻)<sup>[10]</sup>, 结果示于图 2.

在一定温度范围,  $\lg R_b$  和  $1/T$  有线性关系 (图 3).

$$\lg R_b = -0.8923 + 1943/T \quad (875 \sim 1073\text{K}) \quad (5)$$

$$R_b = 0.1281 \exp(3.720 \times 10^4 / KT) \quad (875 \sim 1073\text{K}) \quad (6)$$

$$\lg R_b = -4.149 + 4794/T \quad (659 \sim 875\text{K}) \quad (7)$$

$$R_b = 7.096 \times 10^{-5} \exp(9.179 \times 10^4 / KT) \quad (659 \sim 875\text{K}) \quad (8)$$

约在  $600^{\circ}\text{C}$ , 线性关系有转折, 高、低温范围的活化能  $E_a$  分别为  $0.39\text{eV}$  和  $0.95\text{eV}$ . 低温段的  $E_a$  与文献 [10] 的  $1.01\text{eV}$  接近, 高温值较低.

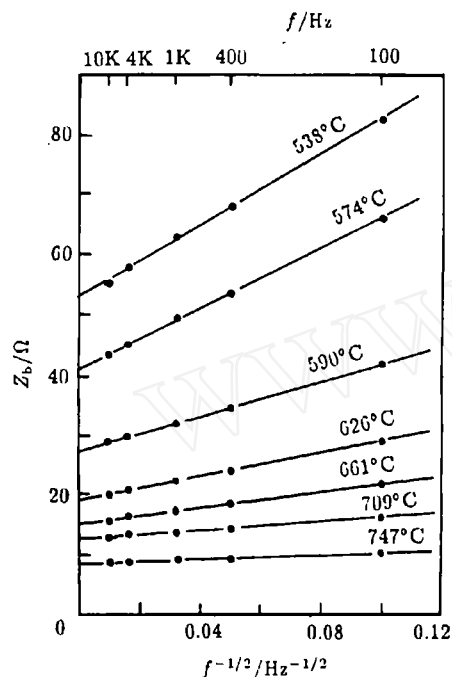


图 2 YSZ 体电阻测定:  $Z_b$  对  $1/\sqrt{f}$  作图  
Fig. 2 Determination of the bulk resistance  $R_b$  for YSZ: plot of  $Z_b$  vs  $1/\sqrt{f}$

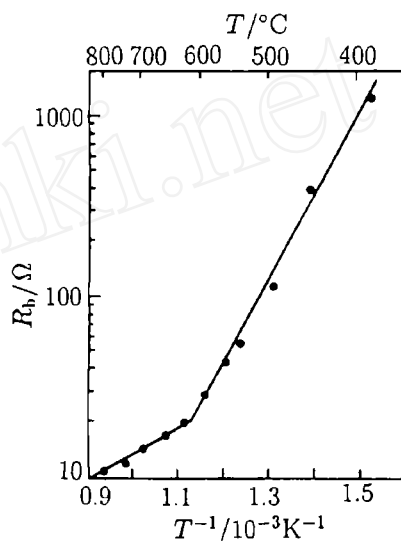
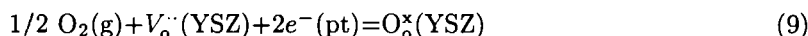


图 3 多晶  $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{ZrO}_2)_{0.93}$  的  $\lg R_b$  随  $1/T$  变化  
Fig. 3 Variation of  $\lg R_b$  with  $1/T$  for polycrystal  $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{ZrO}_2)_{0.93}$

从式 (5)、(7) 得出  $E_a$  转变温度为  $602^{\circ}\text{C}$ , 与文献 [2,11] 报道的  $600^{\circ}\text{C}$  附近电导及其活化能的变化点相合. 在邻近  $560^{\circ}\text{C}$ , 也观察到  $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.099}(\text{ZrO}_2)_{0.901}$  导电机理变化 [1].  $E_a$  和 YSZ 晶格中导电点缺陷结构有关,  $<600^{\circ}\text{C}$ , 络合物存在的点缺陷  $[\text{Y}_{\text{Zr}}'\text{V}_\text{o}']$  为主, 高温则以孤立 (自由) 的氧空位  $[\text{V}_\text{o}']$  导电占优势 [1,11]. 氧空位从低温有序 (缔合态) 向高温无序 (解离态) 转化, 释放了结合能, 促使  $E_a$  降低. 点缺陷结构变化可能和  $F_{\text{ss}}$  (萤石型固溶体) +  $T_{\text{ss}}$  (四方相固溶体)  $\rightleftharpoons F_{\text{ss}} + M_{\text{ss}}$  (单斜相固溶体) 的相变有关, 因固相相变平衡极其缓慢, 报道的相变温度也有差异 ( $597^{\circ}\text{C}$  [2] 和  $\sim 495^{\circ}\text{C}$  [12]).

### 3.2 Pt, 空气 /YSZ 电极反应的电荷传递系数

电极在  $100\sim 300\text{mV}$  极化电压下,  $\eta$  与  $I$  符合 Tafel 方程 (图 4), 从  $450\sim 800^{\circ}\text{C}$  的 8 个温度测量点得出  $\alpha_a + \alpha_c = 2.05 \pm 0.11$  (两电极测量), 与文献报道 [3,8] 一致 ( $\alpha_a = \alpha_c = 1$ ). 直流极化下, 电极极限电流  $\gg I_0$  时, 可认为电极极化电流为电极电荷传递过程控制. Pt,  $\text{O}_2$ /YSZ 电极的总反应过程为:



$\text{V}_\text{o}'$  和  $\text{O}_\text{o}^\times$  分别为晶格中的氧空位和氧离子, 电极反应 ( $\text{O}_2$ ) 总电子转移数  $n=4$ .

从多电子传递过程分析, 反应可分多个步骤, 其中有一反应速率决定步骤 (RDS), 则阳、

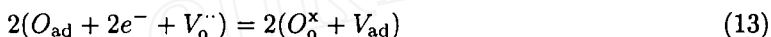
阴极的电荷传递系数分别为<sup>[3,8]</sup>:

$$\alpha_a = (\gamma_a/\nu) + (\gamma - \gamma\beta) \quad (10)$$

$$\alpha_c = (\gamma_c/\nu) + \gamma\beta \quad (11)$$

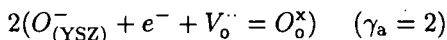
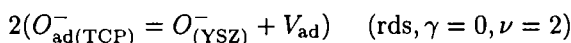
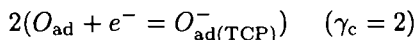
$$\alpha_a + \alpha_c = \gamma + (\gamma_a + \gamma_c)/\nu = n/\nu \quad (12)$$

式中,  $\gamma$  是 RDS 中的电荷传递数,  $\gamma_a$ 、 $\gamma_c$  分别为 RDS 前、后的电荷传递数;  $\nu$  是完成总电极反应 ( $n$ ), RDS 需重复进行次数;  $\beta$  是对称系数 (一般取 1/2). 气体  $O_2$  在多孔电极 Pt(或 YSZ 表面) 吸附位置  $V_{ad}$  上解离为吸附氧原子  $O_{ad}$ , 完成 4 个电子的传递反应:

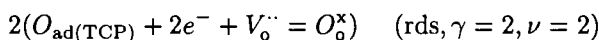


若  $\alpha_a = \alpha_c = 1$ , 如符合式 (10, 11), 电极反应电荷传递过程有两种可能性:

(1)  $O_{ad}$  在通电极化下获得电子扩散至三相 ( $O_2$ 、Pt、YSZ) 界面, 在三相接触点 (TCP) 的  $O_{ad}^-$  进入 YSZ 中的反应为 RDS.



(2) RDS 前、后无电子传递, 电子在 RDS 中转移:



因氧在 YSZ 表面吸附几率低, 该机理产生的可能性较小.

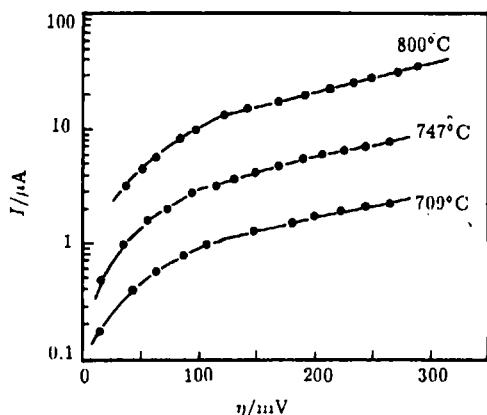


图 4 电极过电位  $\eta$  对  $\lg I$  的作图

Fig. 4 A plot of electrode overpotential vs  $\lg I$

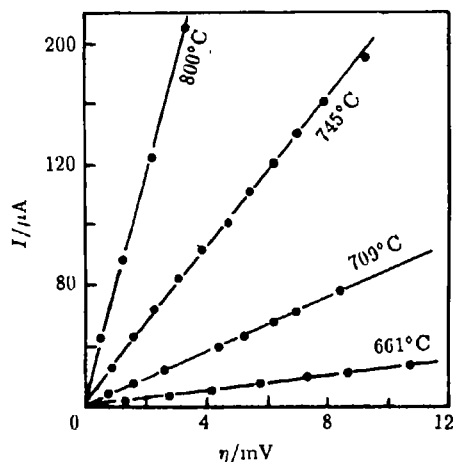


图 5 Pt, 空气 /YSZ 电极在不同温度下的  $\eta-I$  特性

Fig. 5 Current-voltage characteristics for Pt, Air/YSZ electrode

### 3.3 氧传感器的 $R_e$ 和 $I_0$ 的测定

在电极的直流弱极化电压 ( $\leq 10\text{mV}$ ) 下的  $I-\eta$  线性关系图 (图 5), 以线性回归得出  $R_e$ . 用  $\alpha_a + \alpha_c = 2$  代入式 (4), 计算出  $I_0$ .

一定温度范围,  $\lg R_e$  和  $\lg I_0$  对  $1/T$  有线性关系 (图 6):

$$\lg R_e = -3.655 + 6226/T \quad (660 \sim 842\text{K}) \quad (14)$$

$$R_e = 2.212 \times 10^{-4} \exp(11.92 \times 10^4 / KT) \quad (660 \sim 842\text{K}) \quad (15)$$

$$\lg R_e = -8.550 + 10349/T \quad (842 \sim 1073\text{K}) \quad (16)$$

$$R_e = 2.817 \times 10^{-9} \exp(19.81 \times 10^4 / KT) \quad (842 \sim 1073\text{K}) \quad (17)$$

$$\lg I_0 = 5.588 - 6543/T \quad (\text{mA}) \quad (660 \sim 842\text{K}) \quad (18)$$

$$I_0 = 3.870 \times 10^5 \exp(-1.253 \times 10^5 / KT) \quad (\text{mA}) \quad (660 \sim 842\text{K}) \quad (19)$$

$$\lg I_0 = 10.594 - 10758/T \quad (\text{mA}) \quad (842 \sim 1073\text{K}) \quad (20)$$

$$I_0 = 3.926 \times 10^{10} \exp(-2.060 \times 10^5 / KT) \quad (\text{mA}) \quad (842 \sim 1073\text{K}) \quad (21)$$

$\lg R_e$ 、 $\lg I_0$  对  $1/T$  的线性关系约在  $570^\circ\text{C}$  有转折.  $R_e$  和  $I_0$  在  $\leq 570^\circ\text{C}$  时的活化能  $E_a$  分别为  $1.24\text{eV}$  和  $1.30\text{eV}$ ,  $\geq 570^\circ\text{C}$  分别为  $2.05\text{eV}$  和  $2.13\text{eV}$ . 其变化与文献 [3, 13] 报道  $500 \sim 600^\circ\text{C}$  一致. 一种解释是高、低温阶段存在不同电极反应的速率控制动力学 [13]. 高温时  $O_{ad}$  在电荷传递过程中主要通过 Pt 上表面扩散进行补充; 低于  $\sim 500^\circ\text{C}$ ,  $O_{ad}$  表面扩散速率变慢, 反应氧原子主要直接从邻近 Pt/YSZ 界面处的氧分子在 Pt 表面上经解离吸附后提供.

YSZ 高温电极电导活化能较大 [13]; 但对掺杂  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的  $\text{CeO}_2$  氧离子导体, 与本实验结果相反,  $I_0$  的高温活化能较低温时小 [3]. 因此  $R_e$ 、 $I_0$  的活化能变化可能也与 YSZ 晶格缺陷型式改变, 亦即与氧空位的有序-无序转变有关.

### 3.4 氧传感器的测量响应时间

以空气作参考电极氧传感器构成的氧浓差电池:



电动势  $E$  符合 Nernst 公式

$$E = \frac{KT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}(\text{air})}{P_{\text{O}_2}}$$

通以  $4.96\% \text{ O}_2(\text{N}_2 + \text{O}_2 \text{ 混合标准气})$ , 测量响应时间 (达到  $90\%$  理论电动势) 随温度升高迅速加快 (图 7),  $600^\circ\text{C}$  为数十秒;  $700^\circ\text{C}$  以上  $< 2.5\text{s}$ . 一定温度范围, 响应时间  $\lg \tau$  和氧传感器电阻  $\lg(R_b + R_e)$  有线性关系 (图 8), 计算值为:

$$\lg \tau = -2.775 + 1.326 \lg(R_b + R_e) \quad (406\Omega - 8.24\text{k}\Omega) \quad (23)$$

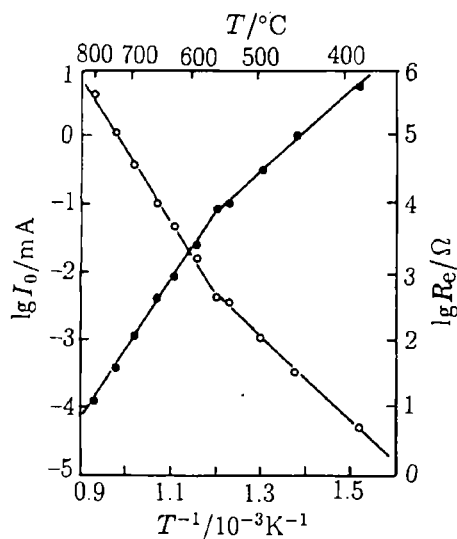


图 6 Pt, 空气 /YSZ 电极的  $R_e$ 、 $I_0$  对温度的关系

Fig. 6  $R_e$  and  $I_0$  as a function of temperature for a Pt, Air/YSZ electrode

## 参 考 文 献

- 1 Filal M, *et al.* *Solid State Ionics*, 1995, **80**: 27-35
- 2 Suzuki Y. *Solid State Ionics*, 1995, **81**: 211-216; 1997, **95**: 227-230
- 3 Wang d Y, Nowick A S. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, **126**: 1155-1165
- 4 Gur T M, Raistrick I D, Huggins R A. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, **127**: 2620-2628
- 5 Winnubust A J A, Scharenborg A H A, Burggraaf A J. *Solid State Ionics*, 1984, **14**: 319-327
- 6 Bouymp B A, *et al.* *Electrochimica Acta*, 1993, **38**: 1817-1825
- 7 Verkerk M J, Hammink M W J, Burggraaf A J. *J. Eletrochem. Soc.*, 1983, **130**: 70-78
- 8 江 义等. 电化学, 1996, **2**: 156-163
- 9 孙成文等. 传感器技术学报, 1995, **8**: 16-21
- 10 孙成文, 王梅东, 杨芝洲 (SUN Cheng-Wen, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11** (1): 123-132
- 11 Badwal S P S. *J. Mater. Sci.*, 1984, **19**: 1767-1776
- 12 Pascual C, Duran P. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1883, **66**: 23-27
- 13 Mizusaki J, *et al.* *Solid State Ionics*, 1987, **22**: 323-330

## Electrode Resistance of Pt/YSZ Oxygen Sensor and Response Behaviour

SUN Cheng-Wen LI Qi CHEN Shen YANG Zhi-Zhou

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

### Abstract

The Pt, air/YSZ electrode resistance was determined for oxygen sensor with dc polarization of two electrode in the temperature range of 380~800°C. The  $(\text{ZrO}_2)_{0.93}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}$  bulk resistances were obtained from the extrapolation method by ac low frequency impedance measurement, and the electrolyte dc polarization resistance can be separated from electrode overpotentials. Results show the  $\eta - I$  curves obey the Butler-Volmer equation, with charge transfer coefficients of two for the Pt, air |YSZ| air, Pt cell. The temperature dependence of the YSZ bulk resistance and the Pt, air/YSZ electrode resistance is similar and a change in the activation energy of resistance occurs near 600°C and 570°C respectively. The exchange current  $I_0$  of electrode as a function of temperature was also measured. At temperature above 700°C, response time of the oxygen sensor is less than 2.5s.

**Key words** Pt/YSZ electrode resistance,  $\text{ZrO}_2$  oxygen sensor, yttria stabilized zirconia, oxide solid electrolyte