

ZrO₂ 高温固态电极交换电流密度的研究*

鲁雄刚 李福桑 李丽芬 周国治
(北京科技大学物理化学系 北京 100083)

摘 要

利用对称电池 $M, M_xO_y | \text{ZrO}_2(\text{MgO}) | M, M_xO_y$ 在高温下对固态参比电极的极化特征进行了研究. 实验研究表明, 在本实验的条件下, 极化电流与超电势之间为线性关系.

Mo/MoO₂ 参比电极的交换电流密度远大于 Cr/Cr₂O₃、Ni/NiO、Co/CoO 参比电极的交换电流密度. 电极交换电流密度随参比电极中金属含量的增加及温度的升高而增大. 根据实验测试得到了电极反应的活化能.

关键词 氧化锆, 固态参比电极, 交换电流密度

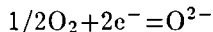
1 前言

本实验室的前期研究工作表明^[1~3], 根据电化学可逆原理以适当的方式定时对固体电解质定氧电池通以适当大小的反向补偿电流, 使氧发生反向迁移, 可以有效地消除电极的极化, 使定氧探头的寿命延长, 从而实现连续定氧.

交换电流密度的大小, 不仅反映了电极反应的可逆程度及电极反应速度, 而且也是判断上述方法中所加补偿电流的大小是否适当的一个标准. 补偿电流过小, 不能有效消除浓差极化. 但如果补偿电流过大, 则会产生反向的浓差极化或电化学极化. 过去对交换电流密度的研究主要针对液态电解质及低温下的固体电极^[4], 因此对高温固态电极交换电流密度的研究有着积极的意义. 通过对它的测定研究, 可以更好地了解固体参比电极体系, 从而为参比电极体系的选择和在上述方法中确定补偿电流的大小提供理论依据.

2 原理

在一定温度下, 对称电池 $M, M_xO_y | \text{ZrO}_2(\text{MgO}) | M, M_xO_y^{[5]}$ 处于平衡时, 外电流为零, 宏观上也不发生物质的变化, 即没有净反应发生. 但是从分子动力学的观点看, 达到动态平衡时, 并不是不再发生反应. 电极上仍然存在以下反应:



即电极上氧原子和氧离子仍不断进行着转换, 只是氧原子和氧离子的消耗和生成速度相等. 在单位时间内, 在单位面积上参加这一电极反应的电量就是交换电流密度.

由电化学的理论可知, 当电极有净电流通过时, 电极的平衡状态将受到破坏, 并会使电极电势偏离平衡值, 这就是电化学极化. 在阳极极化情况下, 极化超电势 η_a 、极化电流密度 I_a 及交换电流密度 i_0 之间的关系为^[6]:

$$I_a = i_0 [\exp(\beta n F \eta_a / RT) - \exp(-\alpha n F \eta_a / RT)] \quad (1 - \alpha)$$

* 1996年8月12日收到初稿, 10月8日收到修改稿
国家自然科学基金资助项目 (59174148)

在阴极极化情况下, 三者的关系则为:

$$I_c = i_o[\exp(-\beta n F \eta_c / RT) - \exp(\alpha n F \eta_c / RT)] \quad (1-b)$$

电化学电池的极化特征可以利用恒定小电流极化的方法来获得. 对应一个小的极化电流, 则会有一个小的极化电势产生. 在此实验条件下, 公式 (1-a)、(1-b) 的关系可简化为:

$$i_a = i_o(\alpha + \beta)nAF\eta_a/RT \quad (2-a)$$

$$i_c = -i_o(\alpha + \beta)nAF\eta_c/RT \quad (2-b)$$

公式中 i_o 为交换电流密度, η_a 、 η_c 分别为阳极、阴极的极化超电势, α 、 β 分别为正、逆向的传递相关系数, $\alpha + \beta$ 的数值在不同的反应机制中, 变化范围为 0.5~2^[7], A 为电极面积, i_a 、 i_c 分别为阳极和阴极的极化电流, F 为法拉第常数, R 为气体常数, T 为绝对温度.

从公式可以看出, 在小电流极化实验中, 极化电势与极化电流呈线性变化, 并且极化电流对极化电势的偏微分 $\partial i / \partial \eta$ 与交换电流密度 i_o 成正比. 即

$$\frac{\partial i}{\partial \eta} = i_o(\alpha + \beta)nAF/RT \quad (3)$$

在一定温度下, 对两个对称电极通以稳定的极化电流, 同时利用高输入阻抗电压表测定两电极间的稳定电势, 减去两对称电极间的电压降 $i\Omega$, 就可以得到极化超电势. 公式表示为:

$$E_{st} = 2\eta + i\Omega \quad (4)$$

E_{st} 为测定的稳定电势; η 为极化超电势.

实验装配电化学电池时, 应尽量减少两对称电极间的电阻, 使两对称电极间的电压降 $i\Omega$ 的影响可以忽略不计.

3 实验

电化学电池组装如图 1 所示. 固体电解质采用一端封闭的 $ZrO_2(MgO)$ 管, 内径为 3mm, 长为 28mm. 为了减小电极引线与固体电解质间的接触电阻, 固体电解质管使用前在其内、外表面涂以多孔铂层, 使壁管上任何两点间的电阻不超过 0.1 Ω . 组装好的电池在 150 $^{\circ}C$ 下干燥 24h.

电化学极化实验装置如图 2 所示. 升温过程中, 电池处于 Ar 气保护之下. 实验温度范围为 700~1200 $^{\circ}C$. 温度控制精度为 $\pm 1^{\circ}C$.

两电极之间通过恒电流仪施加 1~50 μA 的稳定极化电流. 同时利用高输入阻抗电位差计测定两电极间的稳定电势. 当稳定的极化电流 < 50 μA 时, 几分钟之内就可以得到稳定的极化电势.

4 实验结果和讨论

图 3 所示结果为金属与其氧化物配比为 9:1 时, 不同的参比电极在 1373K 下极化电势与极化电流的关系. 从图可以清楚看到, 在小的极化电流下, 极化超电势与所加的极化电流成线性关系. 极化曲线的斜率随电极的不同而不同.

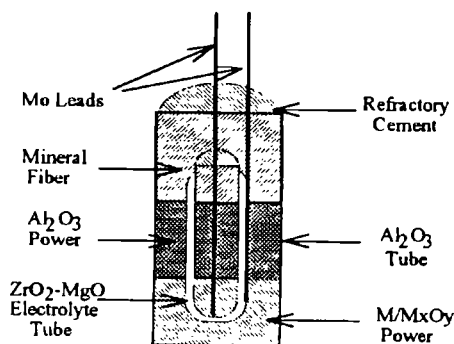


图 1 电化学电池装置图

Fig.1 Electrochemical cell for polarization experiment

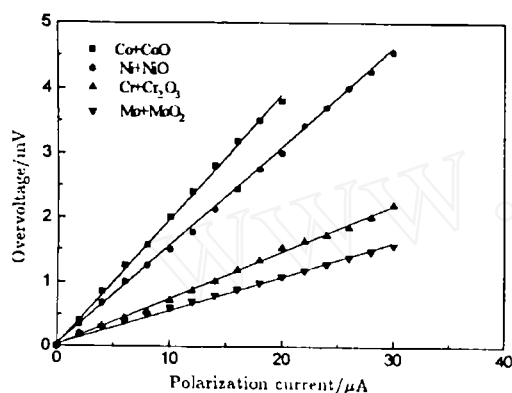


图 3 不同参比电极极化电流与极化电势的关系

Fig.3 The linear variation of overvoltage with applied current for different reference electrodes

在假设 $\alpha + \beta$ 为 1 的条件下, 所计算出的交换电流密度列于表 1。

从表 1 所列交换电流密度的大小可以看出, 在相同的金属配比下, 参比电极的交换电流密度按 Mo/MoO_2 、 $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 Ni/NiO 、 Co/CoO 的排列顺序依次递减, 这表明 Mo/MoO_2 参比电极的可逆性最好, 而 Co/CoO 最容易发生极化。 Mo/MoO_2 体系更适合于在连续定氧中作为参比电极使用。

图 4 所示结果为 Mo/MoO_2 参比电极在 $T=1373\text{K}$ 时, 不同金属配比下的电极极化曲线。阳极极化曲线与阴极极化曲线呈对称状。可以看到, 随着电极中金属含量的增加, 极化曲线的斜率减小, 即交换电流密度增大。

计算出的交换电流密度列于表 2。

因此, 金属比例越高的参比电极的可逆性越好, 越不容易产生极化。

图 5 为温度对不同参比电极的交换电流密度的影响。不同的固态参比电极的交换电流密度均随温度的上升而增大, 说明随温度的升高, 电极的反应速度加快。

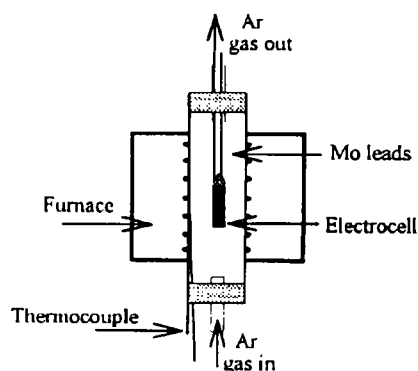


图 2 极化实验装置图

Fig.2 Apparatus for the polarization experiment

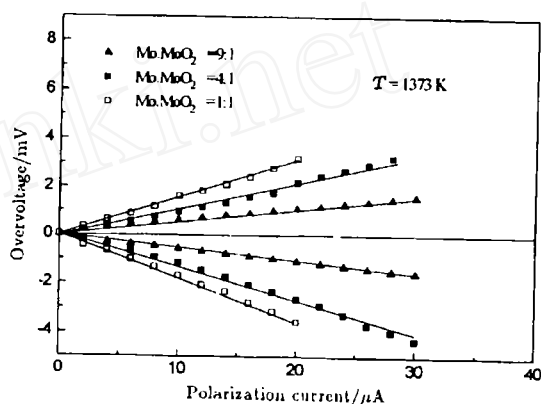
图 4 不同金属配比的 Mo/MoO_2 参比电极极化曲线

Fig.4 The linear variation of overvoltage with applied current

表 1 不同参比电极的交换电流密度

Table 1 Exchange current densities of different reference electrodes

Electrode	Ratio of metal to metal oxide	$i_0/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
Co-CoO	9:1	276
Ni-NiO	9:1	573
Cr-Cr ₂ O ₃	9:1	634
Mo-MoO ₂	9:1	1240

表 2 不同金属配比的 Mo/MoO₂ 参比电极的交换电流密度

Table 2 Exchange current densities of different metal ratio electrodes

Mo:MoO ₂	$i_0/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
9:1	1240
4:1	1025
1:1	655

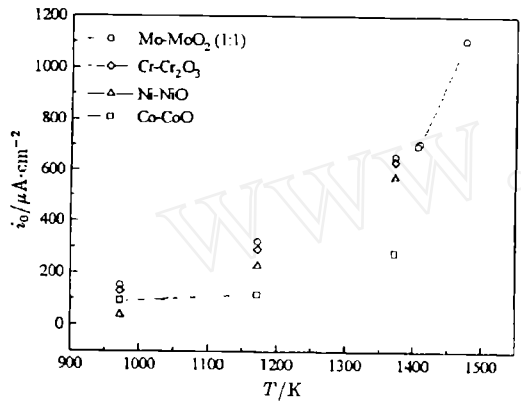


图 5 温度对不同参比电极交换电流密度的影响

Fig.5 The effect of temperature on exchange current densities

通过交换电流密度 i_0 与标准反应速度常数 k 之间的关系^[8], 利用 Arrhenius 公式计算出电极反应的活化能 ΔE .

标准反应速度常数与温度的关系示于图 6.

利用 Arrhenius 公式计算出的电极反应的活化能列于表 3.

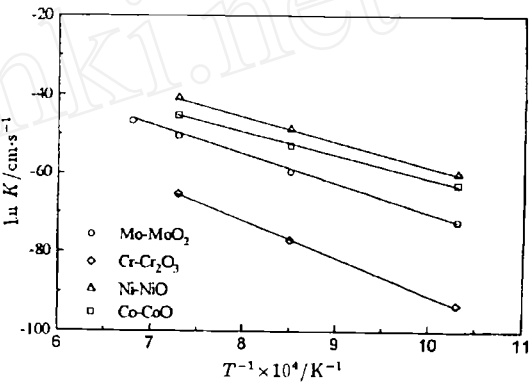


图 6 温度与标准反应速度常数的关系

Fig.6 The relation of temperature with standard rate constant

表 3 不同参比电极的电极反应活化能

Table 3 Activation energy of different electrode reaction

Electrode	Activation energy, $\Delta E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Co-CoO	484.9
Ni-NiO	530.9
Cr-Cr ₂ O ₃	773.3
Mo-MoO ₂ (1:1)	606.1

5 结论

1. ZrO_2 固态参比电极的极化电流与极化电势呈线性关系.
2. 所研究的参比电极中, 参比电极 Mo/MoO_2 具有最好的可逆性, 更适合于连续定氧探头.
3. 参比电极中, 金属比例越高, 电极反应可逆性越好, 越不容易产生极化.
4. 温度越高, 电极的交换电流密度越大.
5. 通过计算得到了不同电极的反应活化能.

参 考 文 献

- 1 Li Fushen. *Solid State Ionic*, 1994, 70/71: 555.
- 2 Li Fushen. *Patent of China*, 1994, No. 91100437.
- 3 Zhu Zhigang. Master Dissertation of University of Science & Technology Beijing 1990.
- 4 Subbarao E C. *Solid Electrolyte and Their Applications*, Plenum Press, New York 1980. 89.
- 5 Subbarao E C. *Solid Electrolyte and Their Applications*, Plenum Press, New York 1980. 165.
- 6 查全性等. 电极过程动力学导论. 北京: 科学出版社, 1987. 150.
- 7 Liu Qingguo, et al. *Solid State Ionic*, 1988, 28/30: 1419.
- 8 周仲伯等. 电极过程动力学基础教程. 武汉: 武汉大学出版社, 1989. 88.

A Study on Exchange Current Density of ZrO_2 Solid Electrode at High Temperature

LU Xionggang LI Fushen LI Lifan CHOU Kouchih

(Department of Physical Chemistry University of Science & Technology Beijing Beijing
100083 China)

Abstract

A kind of symmetrical electrochemical cell of the type $M, M_xO_y | \text{ZrO}_2(\text{MgO}) | M, M_xO_y$ was used to study the polarization characteristic of solid state reference electrodes at high temperature. Experimental results show that the variation of overpotential with polarization current is linear. The exchange current densities for the Mo/MoO_2 , $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, Ni/NiO and Co/CoO electrodes, in the order named, are decreasing. The exchange current densities of all kinds of electrodes are also increasing with the increase of metal ratio in reference electrodes and temperature. The activation energy of the electrode reactions was calculated.

Key words zirconina, solid state reference electrode, exchange current density