

O_2 、金属电极/YSZ界面的电化学研究*

李 奇 孙成文 王评初 杨芝洲

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

本文利用交流阻抗和直流极化的电化学方法, 比较了 200~500°C 氧在 Pt、Ag、Au、Ag-Pd 四种化学镀电极上的扩散, 350~600°C 氧在金属电极/YSZ 界面的电化学反应速度以及阴阳电荷传递系数; 计算了 350~600°C 四种电极的界面阻抗; 研究了 400°C 时 O_2 在 Ag-Pd 电极界面的交换电流密度 I_0 与氧分压 P_{O_2} 的定量关系.

关 键 词 金属电极/YSZ 界面, 扩散, 界面电阻

分 类 号 TN 304

1 引言

O_2 在电极/材料界面的动力学过程对固体电解质氧量传感器、燃料电池、电化学反应器、氧泵的研究十分重要. 对于氧化锆氧量传感器而言, 在较低温度 (<500°C) 时, 由于 O_2 在金属电极/氧化锆界面建立热力学平衡的时间较长, 从而影响了较低温度时传感器的响应速度^[1]. 这种情况不仅是限制目前已商品化的氧量仪在较低温度段直接测量的主要因素^[2], 也是研制氧化锆固体电解质传感器测量还原性气体的关键之一^[3]. 这时电极不再是一个简单的导电媒介, 电极及其界面将影响气体在固相的吸附、扩散状况, 同时作为一种异相电催化^[4]影响界面的电化学反应速度. 本文从以上方面比较了四种不同电极材料的特性.

2 实验方法

采用上海可贵固态离子导体公司的 7mol% Y_2O_3 掺杂 ZrO_2 粉, 经 50MPa 干压, 200MPa 等静压成型, 在 1650°C 烧成厚度 5mm 直径 22.5mm 的圆片. 电极浆体由昆明贵金属研究所提供, 在 600~800°C 烧成 Ag、Ag-Pd、Au、Pt 四种电极. 每个电极在 700°C 热平衡 2h, 并加 5min、1kHz、1V 的 A-C 交流电以稳定电极形貌.

采用联机 Solartron1260 完成交流阻抗测试. 测试电压 10mV, 频率范围 $10^6 \sim 10^{-3}$ Hz. 用美国 EG&G 综合电化学测试仪完成三电极系统的稳态直流极化测试, 控制电位范围 ± 450 mV. 工作电极与参比电极之间的氧化锆材料的电位降由仪器补偿. 测试装置如图 1. 用磷酸铝做气密性封接. 测试用标准气体, 由上海测试技术研究所提供, 保持 0.5L/min 的流速.

* 1997-04-30 收到初稿, 1997-06-05 收到修改稿

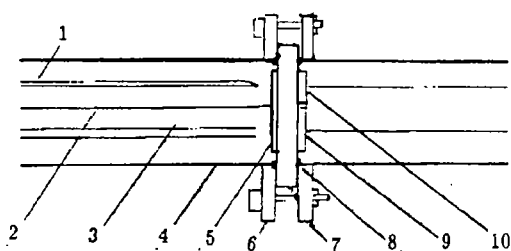


图 1 测试装置

Fig. 1 Experimental Set-up

1. Thermocouple; 2. Electrode lead; 3. Quartz tube;
4. Al_2O_3 tube; 5. Work electrode; 6. Aluminium
phosphate; 7. Metal ring; 8. YSZ pellet; 9. Counter
electrode; 10. Reference electrode

(10mV) 和低温 ($<300^\circ\text{C}$), 在较低频率端 (10^{-2}Hz), 由于较大的输入阻抗, 测试信号非常弱, 容易受到干扰, 往往得不到稳定的数据. 改变测试模块, 同时提高积分时间, 可得到稳定可靠的较低频率的扫描数据.

以 Z' 表示阻抗谱中的电阻部分:

$$Z' = R_{gb} + R_{gi} + \frac{RT}{2n^2 F^2 \sqrt{\pi} C_0 \sqrt{D_0} \sqrt{f}} \quad (2)$$

f 是交流信号的频率, 以 Z' 对 $1/\sqrt{f}$ 作图, 从直线斜率求算 $C_0 \sqrt{D_0}$. 在 $200\sim 500^\circ\text{C}$ 范围内, C_0 、 $\sqrt{D_0}$ 对温度 T 的 Arrhenius 作图示于图 4.

$$C_0 \sqrt{D_0} = A \exp(-E_a/KT) \quad (3)$$

分别求出 Ag-Pd、Ag、Pt、Au 电极的 $C_0 \sqrt{D_0}$ 的活化能 E_a 为 1.75、1.49、0.73、0.51eV.

文献认为^[5], Ag-Pd 电极具有 Pd 对氧良好的吸附性和 Ag 对氧的体扩散能力, 因而 Ag-Pd 电极的 $C_0 \sqrt{D_0}$ 大于 Ag、Pt、Au 三电极. Ag 和 Ag-Pd 电极的扩散活化能接近. 四种电极的形貌见图 5. 利用联机计算机程序分别求出被测 Ag-Pd、Ag、Pt、Au 四种电极的显气孔率为 43.21%、35.60%、22.37%、11.02%. 有理由认为电极形貌是影响电极上气体扩散能力的结构因素.

3.2 电极的直流极化

四种电极典型的极化曲线如图 6.

Butler-Volmer 方程为:

$$I = i_0 \left(\exp \frac{\alpha_c n F \eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha_a n F \eta}{RT} \right) \quad (4)$$

一般认为对于多步骤的电极反应过程 α_a 、 α_c 为阳阴极电荷传递系数. $\exp \frac{n F \eta}{RT} \leq 0.01$ (当 η 取正时, 应 ≥ 100) 时, 在电极上的电化学反应可认为正反应 (或逆反应) 占了主导地位.

3 结果和讨论

3.1 电极的交流阻抗谱

四种电极的交流阻抗谱分别示于图 2. 理想的 $\text{O}_2, M|\text{YSZ}|M, \text{O}_2$ ($M=\text{Au}, \text{Ag}, \text{Pt}, \text{Ag-Pd}$) 电池的阻抗图如图 3(a). 以及相应的等效电路图如图 3(b). 当三相界面上的电极反应速率为电极表面的氧扩散控制时, 在低频端的阻抗图上产生 Warburg 阻抗 Z_w :

$$Z_w = \frac{RT}{\sqrt{zn^2 F^2 C_0 \sqrt{D_0}}} (1-j) \omega^{-1/2} \quad (1)$$

式 (1) 中 C_0 是三相界面处 O_2 的平衡浓度, D_0 是 O_2 的扩散系数. 式 (1) 在阻抗谱为一与坐标横轴呈 45° 角的直线. 在低测试电压

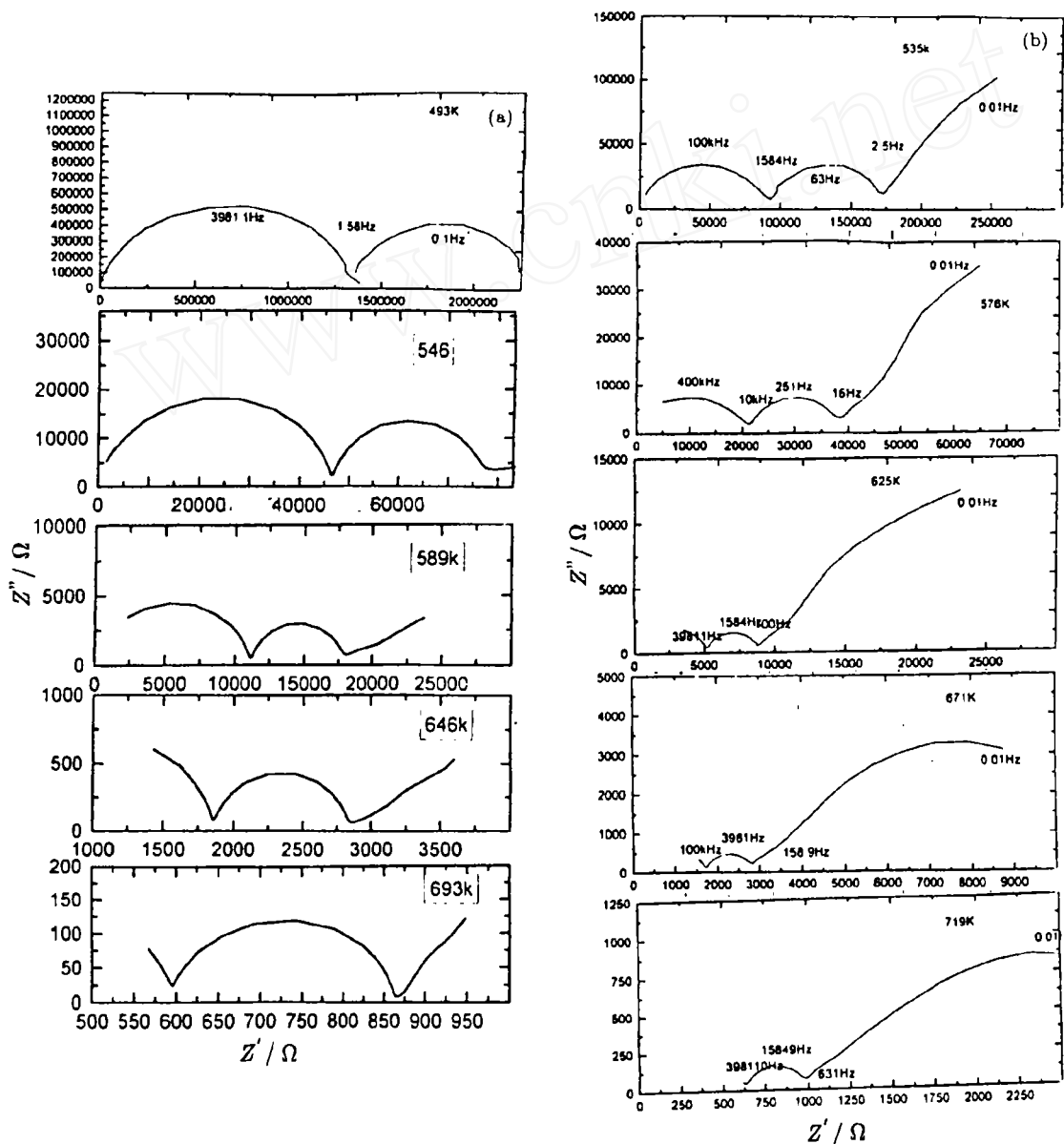
式 (4) 可转化为 Tafel 经验式:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_a n F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha_c n F} \ln i \quad (5)$$

由 η - $\ln i$ 作图, 从直线斜率和截距分别求出电荷传递系数 α_a 、 α_c 和交换电流 i , 数据列于表 1.

四种电极的阴阳电荷传递系数之和均 < 2 . Pt 电极约为 1.6, Au 电极在 1.7 左右, Ag 和 Ag-Pd 电极则较小. 在多步骤的电极反应机理中:

$$\alpha_a = \gamma_a / \gamma + r(1 - \beta) \quad (6)$$



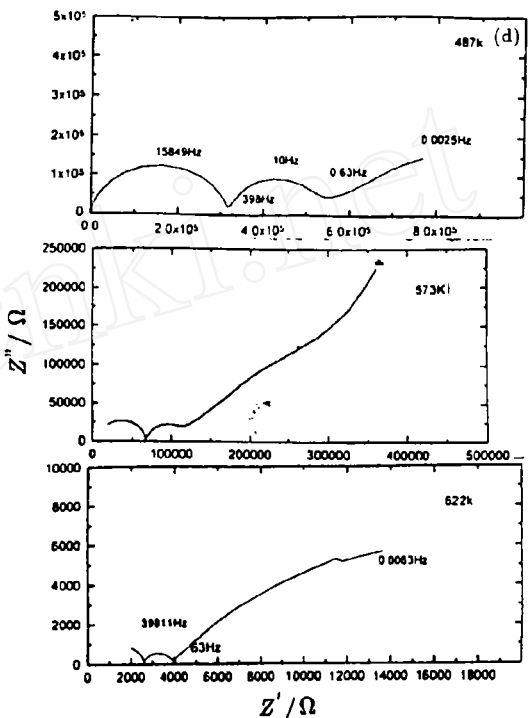
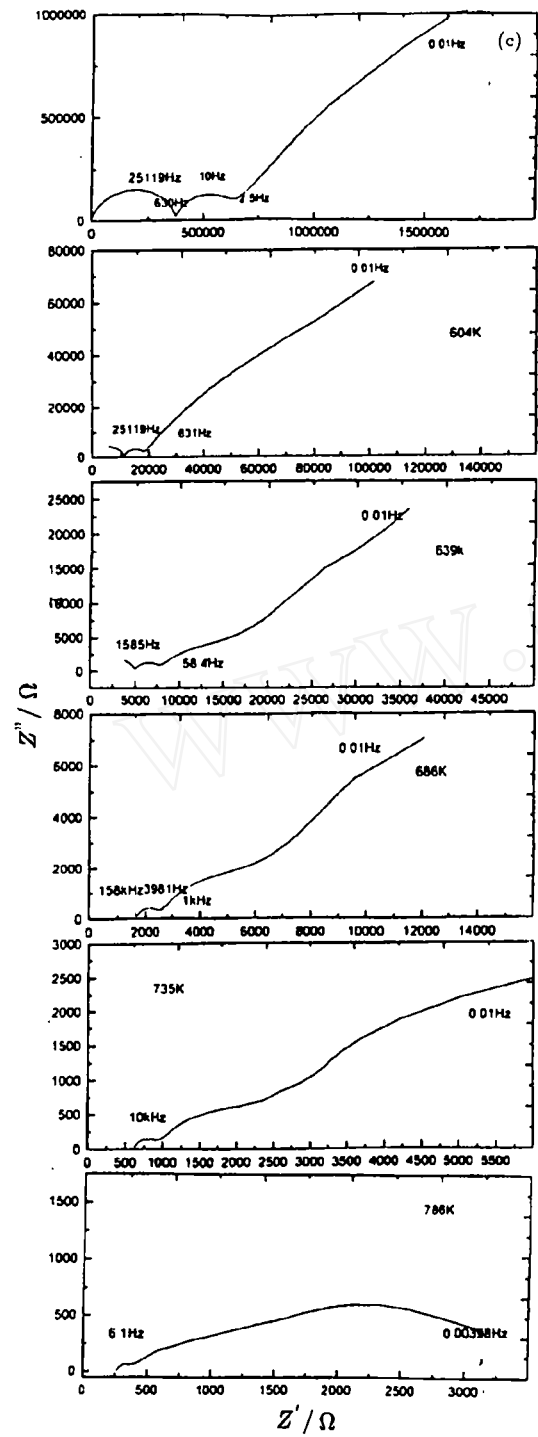


图 2 氧气, 金属 |YSZ| 金属, 氧气电池的交流阻抗图
Fig. 2 Complex A-C impedance plot of YSZ cell
(a) Ag; (b) Pt; (c) Au; (d) Ag-Pd

$$\alpha_c = \gamma_b/\gamma + r\beta \tag{7}$$

$$\alpha_a + \alpha_c = n/\gamma \tag{8}$$

上两式中 n 为转移的电子总数, γ 为被重复的速度控制步骤的次数, β 是对称系数, γ 是控制步骤电子转移的个数. 在电极上的反应为 $O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$. 这个总的反应可分为许多步. 对于 Au 电极, B.A.Hassel 曾提出这样的机理 [6]:

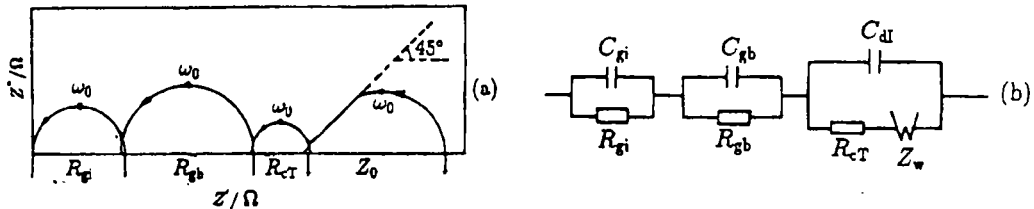


图 3 氧气、金属 |YSZ| 金属, 氧气电池的理想交流阻抗图 (a) 及相应的电路等效图 (b)

Fig. 3 Ideal complex A-C impedance plot (a) and equivalent circuit (b) for O₂ (air), M |YSZ| M, O₂(air)



如果 (9b) 是控制步骤, 那么可以得出 $\alpha_a=1.5$, $\alpha_c=0.5$. 本文测得 Au 电极在 400~600°C 的 $\alpha_a=1.2\sim1.4$, $\alpha_c=0.41\sim0.5$. 在此温度范围内, Au 的电极过程因而被认为是电荷转移控制的动力学.

另一种理由认为在测试条件下, 电极反应正逆方向的速度控制步骤并不一致, 因而 $\alpha_a+\alpha_c$ 并不等于一个整数. 对于 Ag-Pd、Ag 电极文献报道不多, 对于氧在这两种电极上的反应机理仍需进一步研究. 另外这两种电极, 特别是 Ag 电极, 在阳极极化时, 由于电极的氧化或浓差极限电流的出现影响了阳极电荷传递系数的测定, 在 >500°C 时, 这种情况更加严重.

以 $\ln i_0$ 对 $-1/T$ 作图, 求出 Ag、Ag-Pd、Pt、Au 电极 i_0 的活化能 E_a 分别为 1.85、1.70、1.31、1.12eV.

三相界线 (three phase line) 一直被认为是电化学反应的中心. 三相线长度被认为是衡量电极形貌的重要参数, 它与许多工艺和测试条件有关. 四种电极样品在烧成时保持 150°C/h 的升温速率, 经过测试前在 700°C 加上 1kHz、5min 的交流电处理, 从 SEM 照片 (图 5) 由计算机处理获得的 Ag、Ag-Pd、Pt、Au 电极的三相线长度 (m/m²) 分别为: 7.22×10^6 、 2.73×10^6 、 3.07×10^5 、 1.96×10^5 . 交换电流密度 i_0 应符合 Arrhenius 经验式:

$$i_0 = A \exp(-E_a/KT) \quad (10)$$

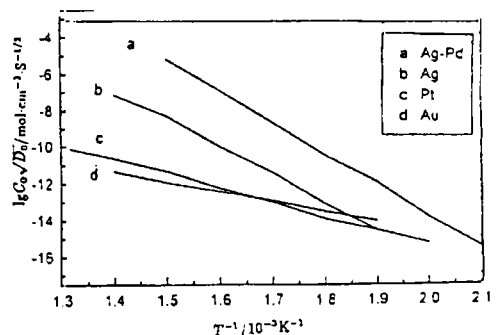


图 4 氧在电极上扩散 $C_0\sqrt{D_0}$ 对温度的 Arrhenius 图

Fig. 4 Arrhenius plot of $C_0\sqrt{D_0}$ vs temperature for oxygen diffusion in the electrode process

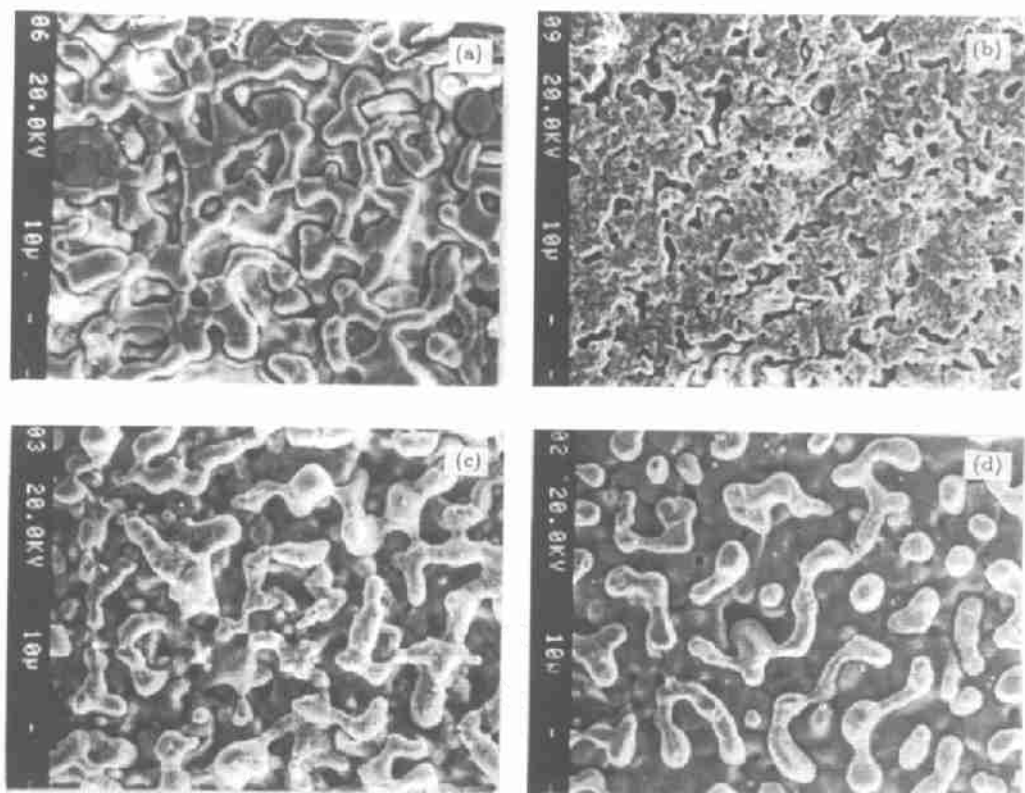


图 5 四种电极的 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrograph of four pasted electrode after measurement

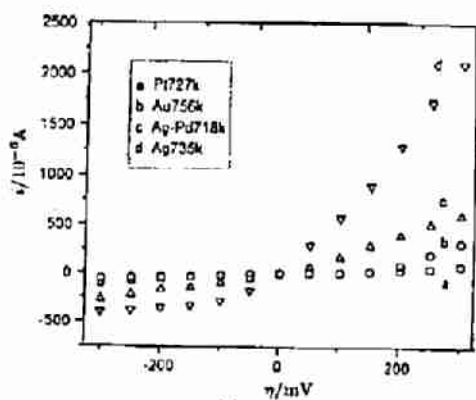


图 6 四种电极典型的极化曲线

Fig. 6 Typical steady state D-C polarization curves for four electrodes

3.3 金属 / YSZ 的界面电阻

Au、Pt、Ag-Pd、Ag 四种电极在部分温度的界面电阻 R_{el} 列于表 2. $R_{el} = dV/dI - R_b^{[8]}$. R_b 是 YSZ 材料的电阻, 由交流阻抗谱给出. 于工作电极与辅助电极之间在 $\sim 20\text{mV}$ 极化电位的线性部分求出 dV/di 值. 在所测得的数据内, Ag 和 Ag-Pd 电极有较小的界面电阻值.

3.4 Ag-Pd 电极的 $\lg i_0$ 与 $\lg P_{O_2}$ 关系

从前面的数据分析, 氧在 Ag-Pd 电极上有较好的扩散能力和较大的交换电流活化能, 电极与氧化锆的界面电阻也较小, 在较低的温度段, Ag-Pd 电极与 Pt 电极使用寿命较短的弱点不再显著. 图 7 表示了 Ag-Pd 电极的交换电流密度与氧分压的实

表 1 四种电极在不同温度下的电荷传递系数和交换电流

Table 1 Charge transfer coefficients and exchange current of electrodes at different temperatures

$T/^{\circ}\text{C}$		412	454	527	578	637
Pt	α_a	0.54	0.60	0.64	1.14	0.80
	α_c	0.54	0.70	1.02	0.74	0.72
$i_0 \times 10^{-5}/\text{A}$		0.22	0.575	2.24	1.62	5.50
$T/^{\circ}\text{C}$		391	445	497	567	
Ag-Pd	α_a	0.53	0.46	0.43		
	α_c	0.32	0.23	0.18	0.20	
$i_0 \times 10^{-5}/\text{A}$		1.26	9.24	54.9	2.45	
$T/^{\circ}\text{C}$		384	462	500	544	600
Ag	α_a	0.31	0.47			
	α_c	0.052	0.18	0.18	0.14	0.69
$i_0 \times 10^{-5}/\text{A}$		4.47	17.0	46.8	263	955
$T/^{\circ}\text{C}$		431	483	530	595	
Au	α_a	1.22	1.20	1.28	1.39	
	α_c	0.50	0.48	0.45	0.41	
$i_0 \times 10^{-5}/\text{A}$		0.252	0.707	2.26	13.8	

表 2 四种电极在不同温度下的界面电阻

Table 2 Electrode interface resistance of four electrodes at different temperatures

$T/^{\circ}\text{C}$		412	454	527	578	637
Pt	R_{el}/Ω	16000	7000	1720	206	51.5
$T/^{\circ}\text{C}$		384	462	500	554	600
Ag	R_{el}/Ω	2250	400	85	42	12
$T/^{\circ}\text{C}$		431	483	530	595	
Au	R_{el}/Ω	38000	11500	1500	220	
$T/^{\circ}\text{C}$		391	445	497	567	
Ag-Pd	R_{el}/Ω	3300	600	103	20	

验关系: $i_0 \sim P_{\text{O}_2}^{2/3}$. 但对于较小的 α_a 和 α_c 值, 由于缺乏表面分析的数据, 不能提出相应的电极反应机理.

4 结论

1. 比较了 250~550 $^{\circ}\text{C}$ 时 Ag、Ag-Pd、Pt、Au 四种化学镀电极上氧的扩散能力,

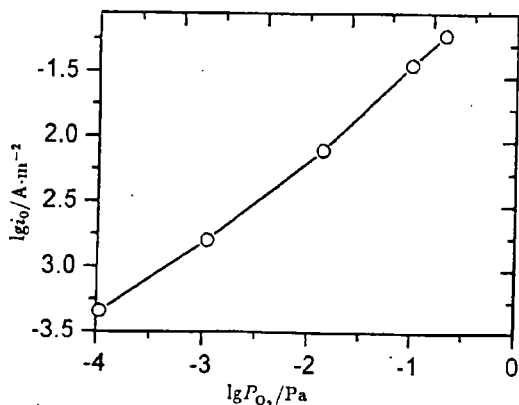


图 7 Ag-Pd 电极在 400°C 的 $\lg P_{O_2}$ - $\lg i_0$ 的关系
Fig. 7 $\lg P_{O_2}$ as a function of $\lg i_0$ of Ag-Pd pasted electrode at 400°C

电极与氧化锆界面的电化学反应速度, 界面电阻. 认为 Ag 电极有较大的电化学反应速度和较小的界面电阻, 而 O_2 在 Ag-Pd 电极上有较大的扩散能力. 在上述温度范围内, Ag、Ag-Pd 电极的响应性能均优于 Pt、Au 电极.

2. 400~600°C 下测得的 Pt、Au 电极的电荷传递系数与文献 [7] 接近. 认为在 400~600°C 时, 空气中, Au 电极为电荷转移控制动力学. Ag、Ag-Pd 电极的阴阳电荷传递系数均较 Pt、Au 电极小.

3. 实验表明 Ag-Pd 电极在 $T=400^\circ\text{C}$ 时, 存在交换电流密度 i_0 与 $P_{O_2}^{0.67 \pm 0.1}$ 有关.

致谢 作者感谢上海硅酸盐研究所温廷珏研究员在实验中给予的支持.

参 考 文 献

- 1 Alock C B. *Solid State Ionics*, 1992, 53-56: 3-17
- 2 张仲生. 等离子固体电解质浓差电池与测氧技术, 北京: 原子能出版社, 1983
- 3 Okamoto H. *Solid State Ionics*, 1980, 1: 319-326
- 4 Anderson J E. *J. Electrochem. Soc.*, 128: 294-299
- 5 孙成文 (SUN Cheng-Wen). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, 11 (1): 123-130
- 6 Van Hassel B A. *Solid State Ionics*, 1991, 48: 139-154, 155-171
- 7 Da Yu Wang. *Solid State Ionics*, 1990, 40/41: 849-856
- 8 Verkerk M J. *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1): 70-84

Electrochemical Investigation of Oxygen, Metal/ ZrO_2 Interface

LI Qi SUN Cheng-Wen WANG Ping-Chu YANG Zhi-Zhou

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

Abstract

A-C Impedance spectroscopy and steady-state D-C polarisation have been investigated to compare oxygen diffusion on Pt, Au, Ag, Ag-Pd four pasted electrodes and electrochemical reaction rate from 200°C to 600°C. Electrode interface impedance has been calculated in the temperature range of 350~600°C. Experiments confirm the relationship of the exchange current density I_0 as a function of oxygen partial pressure $P_{O_2}^{0.67 \pm 0.1}$.

Key words O_2 , metal/YSZ interface, oxygen diffusion, electrochemical reaction rate, electrode interface resistance