

申请博士学位论文

YSZ 基氧传感器电极制备及 响应原理研究

研 究 生：夏朝阳（2008 级）

导 师：卢旭晨（研究员）

专 业：化学工程

中国科学院过程工程研究所

二〇一二年三月

Investigation of Electrode Fabrication and Sensing Principles for YSZ Based Oxygen Sensor

Dissertation Submitted to
Institute of Process Engineering
Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Engineering

by
XIA Chao-yang
(Chemical Engineering)

Dissertation Supervisor: Professor LU Xu-chen
March, 2012

独 创 性 声 明

本人声明所呈交的学位论文是在导师指导下进行的研究工作和取得研究成果,除了文中特别加以标注和致谢之处外,论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果,也不包含为获得中国科学院过程工程研究所或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名: 夏朝阳

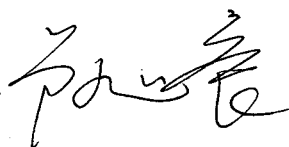
签字日期: 2012 年 6 月 1 日

学位论文版权使用授权说明

本学位论文作者完全了解中国科学院过程工程研究所有关保留、使用学位论文的规定。特授权中国科学院过程工程研究所可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索,并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编,以供查阅和借阅。同意研究所向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的论文在解密后应遵循此规定)

学位论文作者签名: 夏朝阳

导师签名: 

签字日期: 2012 年 6 月 1 日

签字日期: 2012 年 6 月 1 日

摘 要

YSZ 基氧传感器可以监控各种燃烧反应的进程, 因此已经被广泛的应用于环保、材料、化工、能源、宇航等领域。降低 YSZ 基氧传感器的工作温度和缩短传感器的响应时间是目前该领域的主要发展趋势。

本文围绕着降低 YSZ 基氧传感器工作温度和缩短传感器响应时间这两个基本目标, 在对国内外关于 YSZ 基氧传感器研究现状及发展进行综述的基础上, 系统地研究了 YSZ 基氧传感器的响应原理和电极制备过程。

论文主要开展了以下几个方面的工作:

(1) 利用线性极化和交流阻抗等方法研究了电极焙烧温度、电极组成和电极催化剂载量对Pt/YSZ体系中的氧还原反应机理和电极极化性能的影响。结果表明, 优化电极焙烧温度、电极组成和电极催化剂载量对Pt/YSZ体系中的氧还原反应机理影响不大, 但有利于增加Pt/YSZ体系电极中三相反应界面长度, 从而提高电极极化性能。

Pt/YSZ体系中的氧还原反应过程由氧分子的气相扩散、氧分子在Pt电极上的吸附和解离、氧原子在Pt电极表面的扩散、氧原子在三相界面处的还原等步骤组成。当气相扩散的影响可忽略时, 在较高温度下 ($\geq 700^{\circ}\text{C}$), 氧原子在Pt电极表面的扩散为电极反应的速控步骤; 而在较低温度下 ($\leq 600^{\circ}\text{C}$), 氧分子在Pt电极表面的吸附解离为电极反应的速控步骤; 温度为 600°C - 700°C 的区间可以看作是过渡区间, 此时电极反应由“氧原子在Pt电极表面的扩散”和“氧分子在Pt电极表面的吸附解离”联合控制。

(2) 研究了浓差电池型YSZ基氧传感器和极限电流型YSZ基氧传感器在不同条件下的暂态和稳态响应性能。浓差电池型YSZ基氧传感器的工作温度和响应时间与传感器电极的催化活性密切相关; 电极对氧还原反应的催化活性越高, 则传感器的工作温度越低、响应时间越小。极限电流型YSZ基氧传感器的响应时间随传感器工作温度的增加而减小, 与检测气体中的氧浓度大小无关。

(3) 根据极限电流型YSZ基氧传感器的暂态响应特征, 提出了一种暂态响应模型。模型计算得到的结果表明, 当扩散层中Knudsen扩散占主导地位时, 传感器

的暂态输出电流可用下述公式表示:

$$I = \frac{25067rPS\theta}{T^{0.5}L\tau} \times \{X_2 + 2 \times (X_1 - X_2) \times \sum_{n=1}^{\infty} [(-1)^{n-1} e^{-(5.33 \frac{n^2 r^2}{L^2 \tau^2})t}]\}$$

传感器的响应时间与检测气体中的氧浓度、气体总压强以及传感器扩散障的有效截面积无关,但随扩散层中孔径以及传感器工作温度的增加而减小,随扩散障厚度增加而增加。

该模型能较好的解释极限电流型 YSZ 基氧传感器响应时间随工作条件的变化规律,且能推广应用到扩散层中普通分子扩散占主导地位时的情况。

(4) 提出了一种Pt-YSZ复合电极制备方法,该制备方法由复合物粉末制备和复合电极制备两个步骤组成。Pt-YSZ复合物粉末制备以炭黑、氯铂酸、硝酸铅和硝酸钇为基本原料,制得的复合物中仅含有Pt相以及YSZ相,其中Pt颗粒的粒径约为25-35nm,而YSZ颗粒的粒径约为5-10nm。

由Pt-YSZ复合物粉末制得的Pt-YSZ复合电极在不同温度下均表现出优异的极化性能,如在700℃,Pt-YSZ复合电极的极化电阻仅为1.0Ω·cm²。将Pt-YSZ复合电极引入浓差电池型氧传感器,可将传感器的工作温度降低到约380℃,将传感器在400℃时的响应时间缩短到约5s。

(5) 研究了电化学活化对浓差电池型氧传感器响应性能的影响。结果表明,电化学活化可大幅提高浓差电池型氧传感器的响应性能,包括降低传感器的工作温度和缩短传感器的响应时间。电化学活化的核心措施为:在传感器的检测电极端和参比电极端分别通O₂和H₂,使传感器成为“燃料电池,然后在较高温度下,使“燃料电池”放电一段时间。电化学活化对所有以Pt为电极催化剂、以YSZ为电解质材料的浓差电池型氧传感器的响应性能均具有不同程度的激励作用。

根据电化学活化前后传感器阻抗的变化情况,分析了电化学活化的内在机理。电极中含氧物质(OCS)浓度的减少、电解质离子电导率的增加以及电解质元件和电极元件的接触面积变大可能是导致传感器响应性能在活化后大幅提升的主要原因。

关键词: YSZ基氧传感器, 电极, 工作温度, 响应时间

Investigation of electrode fabrication and sensing principles for YSZ based oxygen sensor

Xia Chaoyang (Chemical Engineering)

Directed by Professor Lu Xuchen

Abstract

YSZ based oxygen sensors can monitor the processes of various combustion reactions, therefore have been widely used in environmental protection, chemical industry, materials, energy, aerospace and so on. Reducing working temperature and response time are now the major research trends for YSZ based oxygen sensor.

In this paper, in order to reduce sensor's working temperature and response time, we have systematically investigated the electrode fabrication and sensing principles for YSZ based oxygen sensor on the basis of domestic and abroad related literatures.

The following several research works have been done in this paper:

(1) Influences of sintering temperature, electrode composition and catalyst loading onto electrode performances and reaction mechanism in Pt/YSZ system have been thoroughly investigated with linear polarization and AC impedance method. Optimization of sintering temperature, electrode composition and catalyst loading can enhance electrode performances, but has no influences on oxygen reduction mechanism in Pt/YSZ system.

Oxygen reduction reaction in Pt/YSZ system includes such steps as gas diffusion, adsorption and dissociation of oxygen molecular on Pt electrode, surface diffusion of oxygen atom on Pt electrode, reduction of oxygen atom at the three-phase-boundary and so on. As the influences of gas diffusion can be neglected, in higher temperature region ($\geq 700^{\circ}\text{C}$), surface diffusion of oxygen atom on Pt electrode is the rate controlling step; while in lower temperature region ($\leq 600^{\circ}\text{C}$), the dissociative adsorption of oxygen molecular is the rate controlling step; when the operating

temperature is between 600°C and 700°C, the reaction rate is controlled by both the step of “surface diffusion of oxygen atom on Pt electrode” and the step of “dissociative adsorption of oxygen molecular” .

(2) The stable and transient performances of concentration cell type and limiting current type YSZ based oxygen sensors have been studied. The working temperature and the response time of concentration cell type oxygen sensors are closely related with electrode's catalytic activity. The higher the catalytic activity, the lower the working temperature and the response time. The response time of limiting current oxygen sensor decreases with sensor's working temperature, but is independent on oxygen concentration.

(3) A transient response model has been put forward on the basis of the experimental response characteristics for limiting current oxygen sensor. The calculation results show that when Knudsen diffusion is dominated in diffusion barrier, sensor's output current can be expressed with the following formula:

$$I = \frac{25067rPS\theta}{T^{0.5}L\tau} \times \{X_2 + 2 \times (X_1 - X_2) \times \sum_{n=1}^{\infty} [(-1)^{n-1} e^{-\frac{(5.33n^2rT^{0.5})^2}{L^2\tau^2}t}]\}$$

Sensor's response time is independent on oxygen concentration, gas pressure and the effective cross section area of diffusion barrier, but decreases with working temperature and the pore radius in diffusion barrier, and increases with the thickness of diffusion barrier.

The transient response model can be used to explain the variation principles of response time with working conditions, and also can be extended to explain sensing principles of the sensors with ordinary molecular diffusion.

(4) A new preparation method for Pt-YSZ composite electrode has been put forward. The method includes two steps: preparation of Pt-YSZ composite, and preparation of electrode with Pt-YSZ composite. Nano-structured Pt-YSZ composite was prepared with carbon black, H_2PtCl_6 , $Zr(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$ and $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$. The prepared composite only includes Pt phase and YSZ phase, and particle sizes of Pt and YSZ are 25-35nm and 5-10nm, respectively.

Pt-YSZ composite electrode prepared with this composite exhibits excellent polarization performances at different temperatures, e.g. $1.0\Omega\cdot\text{cm}^2$ at 700°C . The introduction of Pt-YSZ composite electrode into concentration cell type sensor can reduce sensor's working temperature to be about 380°C , and reduce sensor's response time to be about 5s at 400°C .

(5) Influences of electrochemical activation onto performances of YSZ based oxygen sensors have been studied, the results show that sensors' performances can be greatly improved by electrochemical activation, including reducing sensor's working temperature and improving sensor's response rate. During the electrochemical activation, the YSZ based sensor was firstly employed as a "fuel cell" by feeding O_2 and H_2 into sensor's sensing electrode and reference electrode, respectively; then the "fuel cell" was discharged for some time. The electrochemical activation is valid for all YSZ based oxygen sensors which employing Pt as electrode catalyst, and YSZ as electrolyte.

On the basis of experimental results and literature reports, the reasons that have led to "promotion effect" of electrochemical activation have been analyzed. The decrease of oxygen containing species (OCS) at the electrode, the enhancement of the ion conductivities in the electrolyte and the increase of the contact area between electrode component and electrolyte component may be main reasons that have resulted in the "promotion effects" of the electrochemical activation.

Keywords: YSZ based oxygen sensor, electrode, working temperature, response time

目 录

1. 文献综述	1
1.1 YSZ 基氧传感器研究背景及发展历史	1
1.2 YSZ基氧传感器的结构组成及响应原理	4
1.2.1 浓差电池型YSZ基氧传感器	4
1.2.2 极限电流型YSZ基氧传感器	7
1.2.3 双电池宽范围型 YSZ 基氧传感器	9
1.3 YSZ 基氧传感器材料	10
1.3.1 电解质材料	10
1.3.2 电极材料	14
1.3.3 保护层和扩散层材料	15
1.3.3.1 浓差电池型传感器电极保护层	15
1.3.3.2 极限电流型传感器扩散层	16
1.4 YSZ 基氧传感器研究进展	17
1.4.1 低工作温度氧传感器的研究	18
1.4.2 传感器响应特征描述	19
1.4.3 传感器制作工艺和结构改进	21
1.4.4 传感器制作材料的纳米化	22
1.4.5 YSZ 基氧传感器微观反应历程	24
1.5 论文选题依据及主要研究内容	27
1.5.1 选题依据	27
1.5.2 研究内容	28
2. YSZ 基氧传感器电极性能和电极微观反应原理研究	31
2.1 实验	31
2.1.1 电极制备	31
2.1.2 电化学测量	33
2.1.2.1 交流阻抗测试	33
2.1.2.2 极化	35
2.1.2.3 测试设备和测试参数选择	36

2.2 YSZ 基氧传感器电极反应历程及速控步骤.....	37
2.2.1 气相扩散为速控步骤.....	37
2.2.2 电荷转移反应为速控步骤.....	37
2.2.3 表面扩散为速控步骤.....	38
2.2.4 解离吸附为速控步骤.....	40
2.3 实验结果.....	40
2.3.1 焙烧温度对电极性能及氧电化学还原过程的影响.....	40
2.3.1.1 电极形貌及电极交流阻抗图谱.....	40
2.3.1.2 不同温度条件下的电极极化电阻.....	43
2.3.1.3 氧分压对电极极化电阻影响.....	47
2.3.2 YSZ 和造孔剂加入对电极性能以及氧电化学还原过程的影响.....	49
2.3.3 催化剂载量对电极性能的影响.....	54
2.3.3.1 纯 Pt 电极.....	54
2.3.3.2 Pt-YSZ 电极.....	55
2.4 讨论.....	58
2.4.1 电极反应速控步骤推测.....	58
2.4.2 电极制作工艺对电极性能以及传感器响应性能影响.....	60
2.5 本章小结.....	61
3. YSZ 基氧传感器响应性能研究.....	63
3.1 实验.....	63
3.1.1 YSZ 基氧传感器制作.....	63
3.1.1.1 电解质制备.....	64
3.1.1.2 电极制备.....	64
3.1.1.3 极限电流型 YSZ 基氧传感扩散障层制备.....	64
3.1.2 YSZ 基氧传感器性能测试.....	65
3.1.2.1 浓差电池型氧传感器.....	65
3.1.2.2 极限电流型氧传感器.....	66
3.2 浓差电池型 YSZ 基氧传感器响应性能.....	67
3.2.1 输出电动势与能斯特原理的对应关系.....	67

3.2.2 传感器的响应时间	70
3.2.3 还原性气体对传感器响应性能影响	73
3.3 极限电流型 YSZ 基氧传感器响应性能	76
3.3.1 稳态响应特性影响因素	76
3.3.2 电流型氧传感器暂态响应	79
3.4 本章小结	81
4. 极限电流型 YSZ 基氧传感器暂态响应模型	83
4.1 暂态响应模型	83
4.1.1 模型构思与基本设定	83
4.1.1.1 模型构思	83
4.1.1.2 基本设定	84
4.1.2 传感器扩散层中的氧摩尔分数分布	85
4.1.3 暂态输出电流	86
4.1.4 传感器工作参数和扩散层物理参数变化对暂态响应的影响	87
4.2 模型验证及讨论	90
4.3 本章小结	92
5. YSZ 基氧传感器 Pt-YSZ 复合电极制备研究	93
5.1 实验	94
5.1.1 Pt-YSZ 复合物粉体制备	94
5.1.2 Pt-YSZ 复合物粉体制备工艺条件选择	96
5.1.3 Pt-YSZ 复合物性能表征	97
5.1.4 Pt-YSZ 复合电极性能表征	97
5.2 复合物粉体合成过程中的前体热分解和炭黑氧化过程	98
5.3 Pt-YSZ 复合物性能	100
5.4 Pt-YSZ 复合电极性能	102
5.5 Pt-YSZ 复合物中金属元素比例优化	105
5.5.1 复合物中 ZrO_2/Y_2O_3 比例	105
5.5.2 复合物中 Pt/YSZ 比例优化	106
5.6 Pt-YSZ 复合电极在浓差电池型 YSZ 基氧传感器中的应用	107

5.6.1 Pt-YSZ 复合电极对传感器工作温度和响应时间的影响	107
5.6.2 Pt-YSZ 复合电极对传感器使用寿命的影响	109
5.7 本章小结	111
6. YSZ 基氧传感器的电化学活化	113
6.1 电化学活化方式	113
6.2 电化学活化对 YSZ 基氧传感器响应性能影响	114
6.3 电化学活化前后传感器交流阻抗图谱比较	119
6.4 电化学活化参数优化	121
6.5 电化学激活可能原因分析	124
6.6 实验现象解释	127
6.7 本章小结	128
7. 结论与展望	129
7.1 结论	129
7.2 创新点	131
7.3 展望	132
缩略语表和符号表	133
参考文献	135
附 录	147
个人简历及发表文章目录	151
致 谢	153

1 文献综述

1.1 YSZ 基氧传感器研究背景及发展历史

随着世界经济的发展和人民生活水平的提高,环境保护和与食品卫生相关的个人健康问题越来越引起人们的重视。尤其在我国,国民经济虽然经历了30多年的快速发展,但由于环境保护意识的缺乏,生活环境呈持续恶化趋势。在环境保护领域,空气污染问题一直是环保工作者关注的焦点。

导致空气污染的主要原因包括工业废气的无节制排放、塑料产品的不当处理、人口增长、汽车尾气中有害气体的排放等,其中,汽车尾气排放对空气质量的影响由于近50年来汽车工业的迅速发展有愈演愈烈的趋势。据世界汽车制造商协会(OICA)的最新统计,1950年全球汽车保有量为6897万辆,1986年达到5.033亿辆,2001年超过了7.5亿辆,2003年,全球汽车总保有量已达8.5亿辆。50多年增长了10多倍。进入20世纪80年代以来,世界机动车保有量的平均年增长率约为3%。在现今越来越严重的空气污染之中,机动车排放已成为增长最快的空气污染源。在发达国家大多数城市区域,汽车是CO、C_mH_n、NO_x等空气污染物的主要来源。汽车尾气中的CO、C_mH_n、NO_x不但对人体有害,而且还会导致酸雨和地面臭氧浓度的增加,累积一定程度后,极易引发大范围的自然灾害^[1-3]。

有鉴于此,世界上许多国家纷纷制定机动车排放法规来制约这一问题。目前国际上实施的汽车排放标准主要有欧洲标准、美国标准和日本标准3种体系。而且随着空气污染的日益严重,这些排放标准有逐渐严苛的倾向。为了满足这些日益严格的汽车尾气排放法规,从20世纪60年代后期开始,各个国家的科技工作者就开始了汽车排气净化措施的研究。在尝试了多种机内、机外净化措施之后发现:电子燃油喷射闭环控制系统加三效催化转化器的净化效果最佳。该系统的典型结构如图1.1所示^[1]。1976年,德国Bosch公司率先开发出汽车用YSZ(Yttria Stabilized Zirconia, 氧化钇掺杂氧化锆)基氧传感器并安装在Volvo汽车上控制发动机空燃比,与三元催化器结合后成功降低了汽车尾气排放,很好地满足了当时的排放法规^[4]。此后,各种形式和结构的固体电解质氧传感器及其电极不断涌现,成为固体电解质器件的研究热点之一,揭开了氧传感器发展的新篇章。

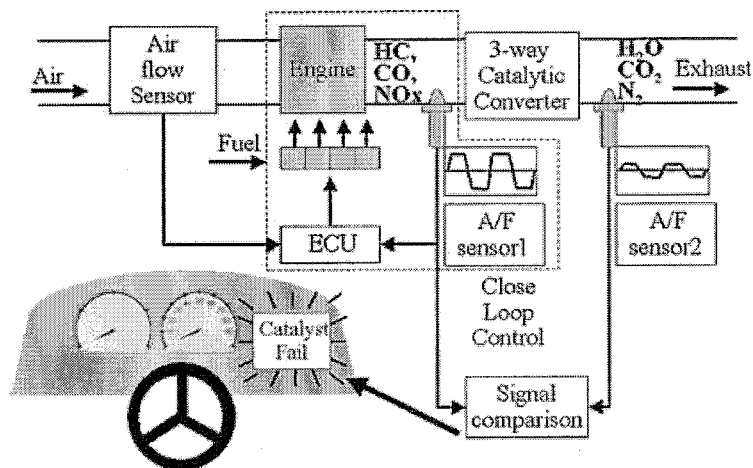


图 1.1 汽车尾气控制系统工作原理^[1]

Figure 1.1 operation principal of the controlling system for automobile exhaust gas

第一代传感器为管式浓差电池型氧传感器^[4,5]。该传感器以氧化锆陶瓷为感应元件, 锆管的内外表面都涂覆一层多孔铂膜作为电极, 锆管内表面与大气相通, 外表面则与汽车尾气相接触。传感器基于Nernst原理工作, 在理论空燃比附近, 传感器的输出电压会发生突变。使用该传感器的电子闭环控制系统可以提高汽车燃油经济性。但是, 此类传感器在使用寿命、陶瓷体成分、传感器起效时间、传感器机械性能等方面都存在局限。20世纪80年代, 随着对汽车尾气排放要求的进一步严格, 对氧传感器的要求也越来越高。在发动机冷启动阶段, 由于氧传感器不能达到起效温度, 在一段时间内(约120s)不得不对空燃比采用开环控制, 从而导致污染气体的排放加剧。因此, 自带加热装置的氧传感器被设计制造出来。传感器的结构和原理与早期的氧传感器基本一致。其基本元件为用氧化锆固体电解质的陶瓷体做成的锆管。锆管内外表面均涂覆一层铂膜, 陶瓷体加热棒插入氧化锆管中。陶瓷体加热棒的引入可使氧传感器在接通约10s后就将传感器加热到其工作温度, 使汽车启动、怠速阶段的排放情况得到改善。同时, 由于传感器自带加热装置, 因此可以安装在离发动机较远处, 这样就可以改善传感器的工作环境, 减缓传感器的老化速度。

20世纪80年代末, 平板式YSZ基汽车氧传感器问世并迅速投入大量生产。该传感器打破了传统氧传感器的制造工艺, 为氧传感器制造业带来了全新的概念^[1, 3, 4, 6-7]。平板式YSZ基汽车氧传感器感应和加热元件的制造流程是, 将热可塑性

树脂混合在陶瓷粉末中制成薄片,在其表面涂覆金属浆料图案,形成精巧电极和加热线路,再将这些薄片重叠成板状体,烧结成一个整体。这种传感器的特点是,加热器的热量直接传导至氧化锆元件上,热效率高。再加上传感器的总容量比较小,因此可大幅度缩短氧传感器的启动时间。另外,加热器和感应元件制成一体,铂金和锆粉用量小,相对成本较低。

板式氧传感器的参比空气舱为结构复杂的异型陶瓷件,成型比较复杂,而且与氧化锆基体的密封比较困难。为进一步缩小氧传感器的尺寸,降低成本,采用富氧层的厚膜型氧传感器日益受到人们重视,这样可以省去参比空气舱,降低厚膜氧传感器的制造成本,同时可以大大降低氧传感器的工作温度,从而简化掉加热元件^[8]。富氧层(又称固体参比物)一般是熔点较低的金属-金属氧化物,如Sn(熔点505 K), Pb(熔点600 K), In(熔点429 K)。当氧传感器开始工作时Pb、Sn、In等被空腔内剩余的氧气氧化,部分转化成PbO、SnO₂和In₂O₃,这样就可以保持空腔内一定的氧气分压,起到类似参比气体的作用。

表 1.1 浓差电池型传感器的结构形式及基本性质^[9]

Table 1.1 the structures and performances of the concentration cell type oxygen sensor

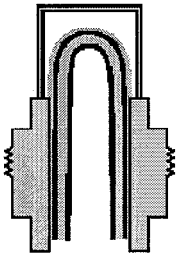
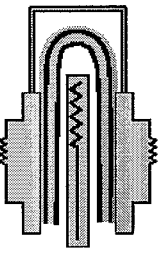
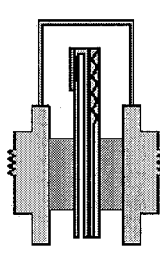
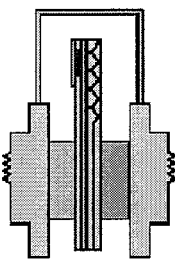
	Tube type (heated by gas)	Tube type (self-heated)	Planar type (air reference)	Planar type (M/ MO reference)
Structure				
Air reference	Yes	Yes	Yes	No
Components	~20	~25	~26	~15
Response rate	Slow	Fast	Very fast	Very fast
Activation rate	Slow, about 3min	Fast, about 30-40 seconds	Very fast, about 10- 15 seconds	Very fast, about 8-12 seconds
Application	Commercial	Commercial	Commercial	Experimental
Invention dates	Middle 1970's	First 1980's	Late 1980's	Late 1980's

表1.1^[9]总结了浓差电池型YSZ基氧传感器演变发展过程及其基本性质对比。浓差电池型氧传感器的结构从最初的套管式到现在的平板式,以及加热形式的变

化,经历了几代产品的转化,其测量原理仍然没有变化。基本发展趋势是结构小巧、响应快速、降低能耗、延长使用寿命、降低成本和自动化批量生产。

浓差电池型氧传感器和氧化物半导体型氧传感器都只能检测理论空燃比值,对贫燃区空燃比响应慢、灵敏度很低,尤其在 $A/F > 20$ 的情况。然而,为了减少污染和节约能源,要求传感器能连续检测出稀薄燃烧区的空燃比,从此便出现了极限电流型氧传感器。极限电流氧传感器主要由阴极(Pt)、阳极(Pt)、电解质(YSZ)以及涂覆在阴极表面的扩散障组成。极限电流型氧传感器能在宽范围内连续检测出稀薄燃烧区的空燃比。近年来,极限电流型氧传感器的研究很活跃^[10-16]。

对于整个浓燃烧和稀薄燃烧范围的空燃比控制,应用双电池型氧传感器(宽域型氧传感器)则具有优势,它同时利用了氧浓差电池原理和电化学氧泵原理。这类传感器由两个电池组成:泵电池和传感电池^[4,9]。

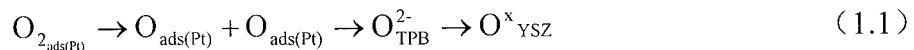
总之,氧传感器对降低汽车尾气有害物的排放和提高燃油经济性起到了很大的作用,随着各国对汽车尾气排放控制及能源问题的日益重视,有关氧传感器研究开发及制造技术也在不断发展。目前汽车用氧传感器仍以浓差电池型传感器为主,随着环境保护及汽车燃料效率问题越来越受关注,贫燃系统有可能成为汽车发动机空燃比控制系统的主流,从而促进极限电流型氧传感器的快速发展。随着国内汽车技术的进步和传感器制造工艺技术的提高,车用氧传感器将会不断完善发展,前景十分广阔。

1.2 YSZ基氧传感器的结构组成及响应原理

YSZ基氧传感器按照外形可分为套管式和平板式,按照测量原理则可分为浓差电池型、极限电流型和双电池宽范围型。

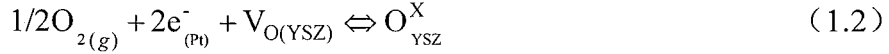
1.2.1 浓差电池型YSZ基氧传感器

浓差电池型传感器的输出信号包含了一系列化学和电子交换过程^[4]。当传感器暴露于测试气体气氛中时,氧分子首先吸附在Pt电极表面,随后解离为单个氧原子,单个氧原子扩散到电极/电解质/反应气体三相界面处,发生电化学反应得到电子形成氧离子。总的电极反应如下^[17,18]:



其中, $O_{2ads(Pt)}$ 表示吸附在Pt电极表面的氧分子, $O_{ads(Pt)}$ 表示吸附在Pt电极表面

的氧分子解离后形成的氧原子, O_{TPB}^{2-} 表示三相反应界面处的氧离子, O_{YSZ}^x 表示YSZ电解质中的氧离子。所有式1.1中的反应步骤可用下列简单形式表示:



其中, $V_{O(YSZ)}$ 表示YSZ电解质中的氧空穴。为使式1.1中的反应能够顺利进行, 电极对氧还原反应须具有良好的催化效果。电极需具备一定的孔隙, 以形成足量的三相界面; 而电解质则需要具备足够高的离子电导率, 以使传感器能够在一定的温度下正常工作。通过电极/电解质界面处的气体活度以及Fermi能定义和化学势定义, 可得到如下公式^[4]:



$$E_F = 1/4(2\mu_{O^{2-}} - \mu_{O_2}) \quad (1.4)$$

其中 μ 为化学势, E_F 为Fermi能。由于YSZ是氧离子的良导体且具有高氧空穴浓度, 且在YSZ电解质中, 氧离子的化学势一直没有变化。因此, 对传感器两极不同的氧分压 P_w 和 P_r , Fermi能级的差可用下述公式表示:

$$\Delta E_F = -1/4(\mu_{O_2(w)} - \mu_{O_2(r)}) = -KT/4e \ln(P_w/P_r) \quad (1.5)$$

传感器两个电极之间测量得到的电势差可用下述公式表示:

$$emf = RT/4F \ln(P_w/P_r) \quad (1.6)$$

其中 emf 为传感器电动势(Electromotive Force), F 为法拉第常数。式1.6即为Nernst公式。如果电解质为纯离子导体, 则传感器的响应电势与温度和传感器两侧的氧分压差有关。而传感器的响应时间则取决于式1.1中各反应步骤的速率常数, 式1.1中的最慢步骤决定着传感器的响应时间。

目前, 三元催化方式(氧传感器、三元催化剂与电子控制供油系统, 即所谓三元系统)在汽车尾气排放控制技术中处于主导地位, 为了使废气中的CO、HC、NO₃几种成分在各种工况下都能得到很高的净化率, 发动机就必须在各种工况下一直把空燃比控制在理论值附近。为此, 利用浓差电池型氧传感器检测排放气体中的氧浓度来调整发动机空燃比, 成为必不可少的手段; 同时, 氧传感器也是使三元系统有效发挥作用的必不可少部件。发动机空燃比反馈控制原理如图1.1所示。在该系统中, 当空燃比较高时, 排放气体中的氧浓度增加, 氧传感器把“稀薄状态”通知微机, 微机发出信号增加喷油量; 当空燃比较低时, 排放气体

中的氧浓度降低,氧传感器把“较低状况”通知微机,然后微机发出信号减少喷油量,又回复到原来状态。反馈控制系统就是这样往复动作,从而把空燃比控制在理论值。

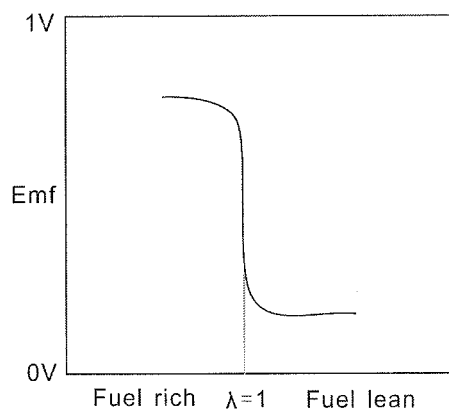


图 1.2 浓差电池型传感器响应特征曲线

Figure 1.2 response characteristics of concentration cell type oxygen sensor

浓差电池型氧传感器的特性曲线如图1.2所示,当空燃比 $\lambda < 1$ 时,氧浓度很低,传感器两侧的氧浓度差大,传感器两个电极间产生约0.9 V的输出电势;当空燃比 $\lambda > 1$ 时,尾气中氧含量增高,传感器两侧的氧浓度差减小,输出电势较低(约0.2 V);当 λ 在1附近时,传感器的输出电势在以上两电势值间产生突变。由于浓差电池型氧传感器在浓燃烧区域和稀薄燃烧区域的电压信号曲线比较平滑,所以,此类氧传感器只对理论空燃比附近的反馈控制具有较高的准确性。

浓差电池型YSZ基氧传感器在使用过程中,一般使用空气作为参比。但是,如果空气没有干燥直接被导入到传感器的参比电极端,会造成传感器响应性能的测量误差。空气中氧的含量为21%,当空气湿度为80%时,氧的含量为20.6%,此时使用浓差电池型氧传感器测量氧浓度会产生约2%的误差^[19]。如果在传感器的设计过程中,选择金属—金属氧化物(如Sn-熔点505 K, Pb-熔点600 K, In-熔点429 K)作为参比电极,则可有效缓解上述问题;同时,金属—金属氧化物参比电极还具有结构简单、成本低等优点。

当传感器使用金属—金属氧化物($M-M_xO_y$)作为参比电极时,传感器可使用下述电池结构表示:



电池的总反应可用下述公式表示:



如果用 ΔG_0 表示上述反应的吉布斯自由能, 则传感器的输出电压可表示为:

$$E = -\Delta G_0 / nF \quad (n=4y) \quad (1.8)$$

1.2.2 极限电流型YSZ基氧传感器

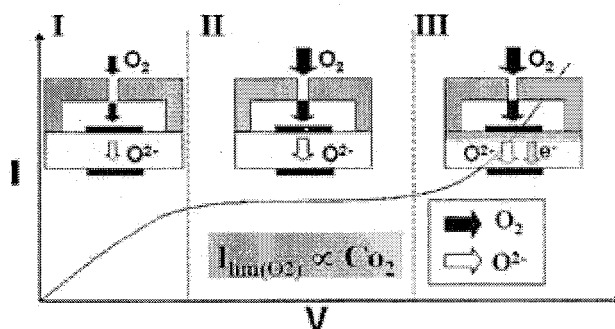


图 1.3 极限电流氧传感器示意图^[1]

Figure 1.3 the schematic diagram of limiting current oxygen sensor

适用于较宽范围空燃比的极限电流型氧传感器已成为汽车尾气传感器的重要发展方向, 也是节约能源和汽车台架不可缺少的元件。极限电流型氧传感器结构见图1.3, 它不需要参比空气通道, 比浓差型氧传感器多一个扩散层, 它的工作原理是基于极限电流原理。当在传感器两端施加一恒定外加电压时, 传感器阴极附近的氧分子(O_2)得到电子形成氧离子(O^{2-})被抽到阳极表面, 再失去电子以氧分子(O_2)形式释放出来, 即相当于一个氧泵, 因此电极电路中有电流通过。增大传感器两侧的外加电压, 流经传感器的电流也随之增大。由于传感器阴极表面的物理扩散障起着阻碍氧分子流向电极表面的作用, 当外加电压超过某一数值时, 氧扩散速度小于泵氧速度, 此时泵氧电流仅取决于氧扩散速度, 氧电流不再增大而达到极限值。

极限电流型氧传感器的物理扩散障主要有三种类型: 小孔扩散型、多孔扩散型和混合电子-离子导电型。

依据扩散障孔隙大小, 传感器扩散障中的气体扩散可以分为普通分子扩散和Knudsen扩散^[20]。当扩散障孔径 d (大约为1000nm)远大于气体分子平均自由程时, 气体和孔壁间的碰撞频率与气体分子间的自由碰撞频率相比可以忽略, 此时普通分子扩散在扩散层中占主导; 普通分子扩散的扩散系数正比于 $T^{1.7}$, 而与气相总

压成反比。当扩散障孔径 d (大约为10nm)远小于气体分子平均自由程时, Knudsen扩散占主导; Knudsen扩散系数正比于 $T^{1/2}$ 。而当扩散障孔径 d 处于10nm~1000nm附近时, 普通分子扩散和Knudsen扩散同时存在, 其扩散系数也由两种扩散所占比例而定。

当扩散障中普通分子扩散占主导时, 扩散障中的氧浓度梯度以及压强梯度成为氧扩散的驱动力, 因此稳态条件下氧通过扩散孔的一维方程可表示为^[21]:

$$J_{O_2} = -D_{O_2} dC_{O_2}/dz + X_{O_2}J_{O_2} \quad (1.9)$$

其中, D_{O_2} 、 C_{O_2} 和 X_{O_2} 分别为普通分子扩散系数、氧的摩尔浓度以及氧的摩尔分数, J_{O_2} 为氧的流量。假定氧气为理想气体, 则氧浓度可用下述公式表示:

$$C_{O_2} = N_{O_2}/V = P_{O_2}/RT = X_{O_2}P/RT \quad (1.10)$$

其中 N_{O_2} 、 V 和 P 分别为氧气摩尔数、体积以及总压。假设扩散层的厚度为 L , 则扩散层顶部和底部的边界条件可表示为:

$$z = 0, \quad C_{O_2} = C_0 \quad (1.11)$$

$$z = L, \quad C_{O_2} = C_1 \quad (1.12)$$

其中 C_1 为传感器阴极表面处的氧浓度, C_0 为气相主体的氧浓度。将式1.10代入式1.9, 并依据边界条件式1.11和式1.12可得到式1.9的解为:

$$J_{O_2} = -D_{O_2}P \ln(1 - X_{O_2})/RTL \quad (1.13)$$

普通分子扩散的极限电流可表示为:

$$I_{lim} = 4FSJ_{O_2} = -4FD_{O_2}SP \ln(1 - X_{O_2})/RTL \quad (1.14)$$

其中 S 为扩散层截面积, L 为扩散层厚度。普通分子扩散的扩散系数可表示为^[22]:

$$D_{O_2} = D_s \left(\frac{T}{273}\right)^\alpha \frac{1}{P} \quad (1.15)$$

其中 D_s 为标准状态下的气体扩散系数, α 为常数, 其数值取决于气体种类和组成。由式1.14和式1.15可知, 当扩散层中的气体扩散为普通分子扩散时, 极限电流氧传感器的极限电流正比于 $T^{\alpha-1}$, 而与总压 P 无关。根据Usui^[22]的报道, 当气体种类为He、Ne、Ar、 N_2 时, $\alpha-1$ 的数值在0.66到0.75之间变化。当气体扩散为普通分子扩散时, $\alpha-1$ 的数值可近似为0.75。

如扩散层中 Knudsen 扩散占主导,则此时扩散和孔隙中的压强梯度没有关系,氧的流量可用下述公式表示^[21]:

$$J_{O_2} = -D_{O_2} dC_{O_2}/dz \quad (1.16)$$

其中 D_{O_2} 为 Knudsen 扩散系数。将式 1.10 代入式 1.16, 并利用边界条件式 1.11 和式 1.12, 可得 Knudsen 扩散的极限电流:

$$I_{lim} = 4FSJ_{O_2} = -4FD_{O_2}SPX_0/RTL \quad (1.17)$$

Knudsen 扩散系数 D_{O_2} 可用下述公式表示^[21]:

$$D_{O_2} = \frac{4}{3}r\sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} = 0.54rT^{0.5} \quad (1.18)$$

其中 r 为扩散层孔径, T 为传感器的工作温度。由式 1.17 和式 1.18 可知, 当扩散层中 Knudsen 扩散占主导时, 传感器的极限电流正比于气相主体中的氧浓度 X_0 , 传感器总压 P 、传感器扩散层面积 S 和扩散层孔径 r , 反比于 $T^{0.5}$ 以及扩散层厚度 L 。

1.2.3 双电池宽范围型YSZ基氧传感器

双电池宽范围型氧传感器同时利用了氧浓差电池原理和电化学氧泵原理, 对整个浓燃烧和稀薄燃烧范围的空燃比控制具有优势。此类传感器由2个电池组成^[1, 7]: 泵电池和传感电池, 它们由20-50 μm 宽的缝隙层隔开, 如图1.4所示。外加上内外泵电极的电压决定氧是泵出或者泵入这一缝隙, 带有传感电极和空气参比电极的传感电池是一个测量缝隙中空燃比值的Nernst浓差电池。通过电子闭环控制电路调节泵电压以在缝隙中得到稳定的空燃比值, 相对应的传感电池的Nernst电势约为450 mV。在稀薄燃烧尾气中, 氧气被泵出缝隙, 在浓燃烧尾气中, 氧气被泵入, 这样就产生了或正或负的极限电流, 其符号取决于尾气的空燃比值。在理论空燃比处, 没有氧气需要泵出或者泵入, 因而极限电流为零。泵电池的极限电流在稀薄燃烧区域直接正比于尾气中氧浓度, 在浓燃烧区域则正比于氧需求, 信号特性涵盖了空燃比从0.7到纯空气的整个控制范围, 其工作特性如图1.5所示。

由图1.5可以看出：正因为双电池型宽范围型氧传感器的输出信号直接正比于尾气中氧浓度，因此能够准确测量空燃比数值，而不像传统的浓差电池型氧传感器那样通过急剧的信号变化来控制发动机工作状态，所以能够更好地保证汽车在整个空燃比范围内的平稳运行^[7]。

双电池宽范围型氧传感器改进了在冷启动、加速等瞬间工况下的排放恶化现象，进一步提高了燃油喷射的精度，也使得其成本降低很多，可适用于各种发动机。

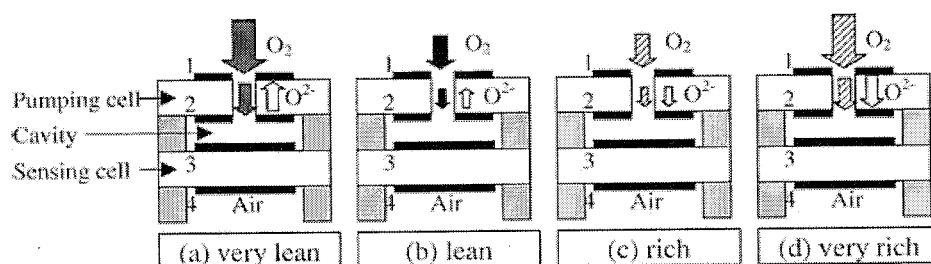


图 1.4 广域空燃比传感器响应原理^[1]

Figure 1.4 the sensing principle of the wide range air-fuel ratio sensor

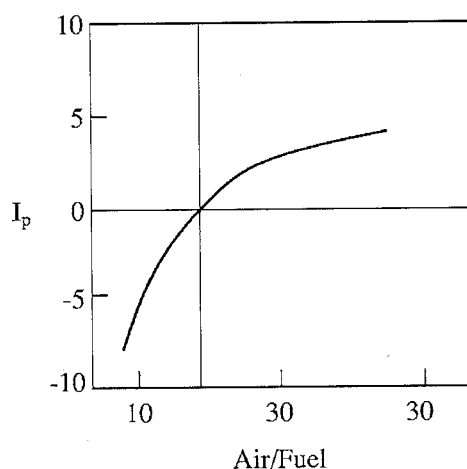


图 1.5 广域空燃比传感器典型响应特征

Figure 1.5 Typical sensing characteristics of wide range air-fuel ratio sensor

1.3 YSZ基氧传感器材料

1.3.1 电解质材料

固体电解质氧传感器近年来迅速发展成为各种电化学传感器之首，在这一传

感器系统中, 固体电解质的主要作用是在两电极之间传导氧离子, 所以电解质材料必须满足如下要求^[9]:

- (1) 稳定性: 在高温、高腐蚀性、高氧化性或还原性等恶劣工作环境中, 电解质材料必须具有化学稳定、晶型稳定和外形尺寸稳定的特点。
- (2) 导电性能: 在高温下的氧化性或还原性气氛中, 电解质材料必须具有足够高的氧离子导电率和低得可以忽略的电子导电率, 且能在长期工作中保持稳定。
- (3) 相容性: 在制备温度和工作温度下, 电解质基体应该与电极等材料相容, 避免第二相形成和由热膨胀系数变化引起的开裂、变形和脱落。
- (4) 气密性: 在工作状态下, 电解质应该致密, 绝对不允许两侧气体渗漏。
- (5) 力学性能好、制造容易以及成本低等。

电解质性能直接决定着传感器的工作温度和性能。由于 ZrO_2 具有优良的稳定性, 不受各种金属熔体腐蚀, 同时还具有高温离子导电性, 并能够很好地满足上述要求, 因此被广泛地用作氧离子固体电解质材料。

ZrO_2 随温度变化有三种晶相: 单斜相(Monoclinic, M)、四方相(Tetragonal, T)和立方相(Cubic, C)^[9,23]。

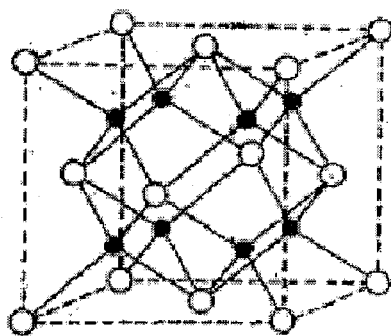


图 1.6 ZrO_2 立方相晶胞结构图^[24]

Figure 1.6 the schematic diagram of cubic ZrO_2

四方相 ZrO_2 稳定于 1100°C 至 2370°C 之间。每个Zr被8个氧离子环绕, 与其中四个氧相距 0.2455nm , 与另外四个氧相距 0.2605nm 。为了与面心萤石型结构对比, 通常将四方相 ZrO_2 表示为面心四方结构。而立方相 ZrO_2 稳定范围是从 2370°C 到它的熔点 2680°C , 它具有面心立方的萤石型结构。每个锆离子被8个等距离的氧离

子所配位, 每个氧被4个锆离子以四面体配位环绕(如图1.6)。

单斜晶相不具备导电性, 四方晶相导电性差, 立方晶相具有高导电性。当单斜晶相转变为四方相时, 伴随有7.0%~9.0%的体积变化, 这一变化是可逆的。故必须添加稳定剂, 使 ZrO_2 稳定于立方晶相(SZ)或呈部分稳定结构(PSZ)。适合 ZrO_2 基掺杂改性氧化物的基本条件为: 氧化物具有 MO_n ($n < 2$)的形式, 并能固溶于 ZrO_2 晶格中, 产生氧空位。掺杂物与 ZrO_2 的二元低共熔点越低, 固溶体越稳定^[23]。

Y_2O_3 是目前广泛采用的掺杂物, 图1.7为 Y_2O_3 - ZrO_2 体系的相图。由该图可以看出, 当 Y_2O_3 的掺杂含量增加到一定数值之后, 开始出现立方相固熔体。而 Y_2O_3 - ZrO_2 体系的离子电导率也随 Y_2O_3 的掺杂含量的增加呈现出先增大后减小的趋势(如图1.8所示); 大约在 Y_2O_3 的掺杂含量为9mol%时, Y_2O_3 - ZrO_2 体系的离子电导率最高。一般把 Y_2O_3 摩尔含量高于8%的YSZ称为全稳定的氧化锆(Full Stabilized Zirconia简称FSZ), 这一范围内的YSZ离子导电率最高, 但是这一全稳定的立方晶型固溶体热膨胀系数比较大, 致使抗热震性能差, 电解质基体容易

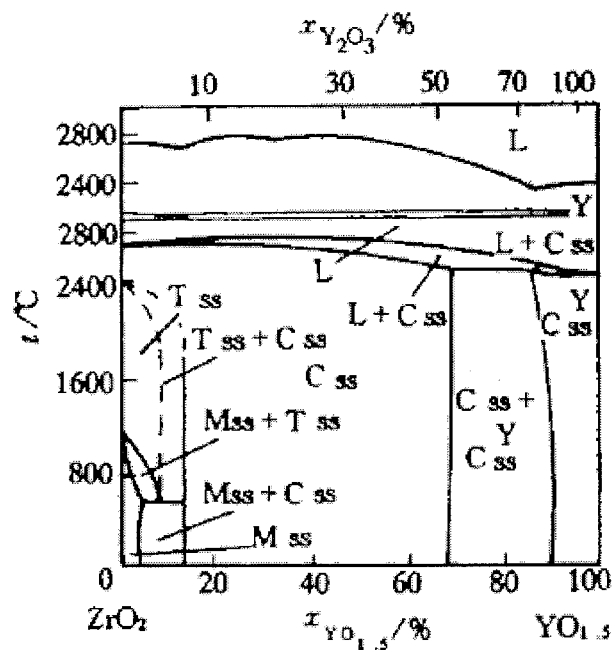


图 1.7 Y_2O_3 - ZrO_2 体系的相图 (Mss-单斜晶固熔体、
Tss-四方晶固熔体、Css-立方晶固熔体) ^[25]

Figure 1.7 phase diagram of Y_2O_3 - ZrO_2 system (Mss-monoclinic phase,
Tss-tetragonal phase, Css-cubic phase)

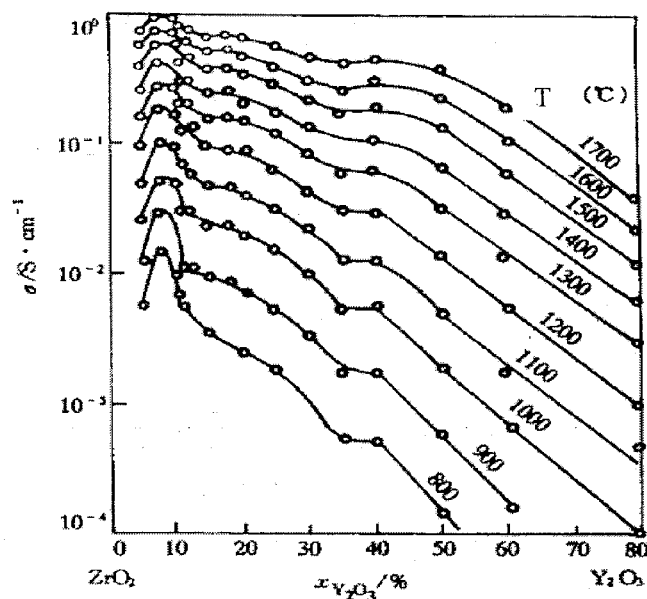


图 1.8 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 体系离子电导率和组成、温度的变化关系^[25]

Figure 1.8 the variations of the ionic conductivities of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system with the composition and temperature

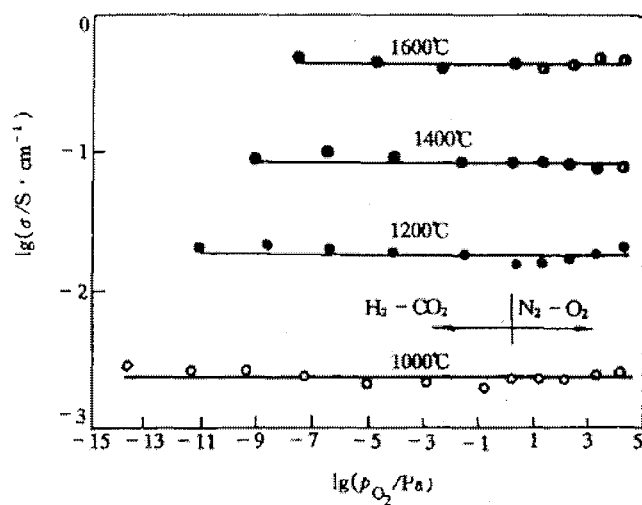


图 1.9 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 体系适合工作的氧分压范围
随温度的变化关系^[25]

Figure 1.9 the variations of the operation pressure with the operation temperature

开裂^[23]。为此, 采取部分稳定化, 使立方固溶体的膨胀与单斜晶转变为四方晶的体积收缩相互补偿, 来解决膨胀问题。根据不同需要可以调整 Y_2O_3 的混和比例, 从而得到具有良好抗热震性、高强度以及高离子导电性的电解质基体^[25]。

对氧离子固体电解质而言,在一定条件下,电解质的离子电导率和电子电导率的比例关系会随温度以及氧分压的变化而变化。当材料的电子电导率高于1%之后,就不再适宜用作电解质。图1.9为 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 体系的离子电导率随氧分压以及温度的变化关系,由该图可以看出,在较宽的氧分压范围内,体系的离子电导率和氧分压无关。

1.3.2 电极材料

YSZ基氧传感器中,电极是氧还原催化反应发生的场所。氧分子到达电极表面后,首先吸附在电极表面,随后经历一系列的物理化学变化,形成氧离子,进入到电解质中。此过程中,电极材料对氧还原反应的催化能力尤为重要。此外,YSZ基氧传感器的电极材料还需要具备下述性质^[9]:

- (1) 高温稳定性。YSZ基氧传感器一般是在300-900℃的高温条件下工作,因此,电极材料在此温度范围内必须具备良好的热稳定性和化学稳定性。
- (2) 与电解质的热膨胀系数匹配性。YSZ基氧传感器的电极材料必须与YSZ电解质在热膨胀系数方面匹配,否则在传感器使用过程中,电极会很容易脱落,从而导致传感器使用寿命下降。
- (3) 电子导电性能。电极材料必须具备较高的电子导电性能,以将传感器的电信号顺利引出。
- (4) 多孔性。电极须具备一定的孔隙,以使反应气体能够顺利扩散到电极催化剂表面。

贵金属Pt是目前YSZ基氧传感器中使用最为广泛的电极材料,这可能是基于Pt在高温下对氧还原反应具有较高的催化活性、Pt的高温化学稳定性以及Pt易于制备成多孔电极等原因^[26]。也有文献报道指出,贵金属Pd、Ag、Au和一些中温固体氧化物燃料电池常用的阴极材料如LSM均可用作YSZ基氧传感器的电极材料。夏风等^[27]将LSM应用于YSZ基氧传感器的电极制作过程中,并测量制得的传感器在400-800℃温度范围内的极化曲线,发现LSM电极的阴、阳极特性相近,且LSM阴极能够成功的应用于工作温度低于800℃的浓差电池型YSZ基氧传感器中。杨欣等^[28]使用银浆为材料制作YSZ基氧传感器的电极,发现铂、银电极有近乎相同的极化规律,银电极的极化倾向大于铂电极,由此他们建议,在工作温度

不太低、工作电流很小条件下使用的YSZ基氧传感器,可考虑采用银作电极材料。Fouletier^[29]和Winnubst^[30]的研究称,使用Au或Ag取代Pt作为传感器的电极材料,可有效提高传感器的响应速率。Badwal的研究发现^[31],在同样的工作条件下,UO_x电极的弛豫时间要比纯Pt电极小1到2个数量级。

不同的电极材料,对应的氧还原催化反应机理也不同。在所有对氧还原反应具有催化作用的电极/电解质体系中,Pt/YSZ体系的氧还原反应机理研究最为普遍。由于Pt/YSZ体系的复杂性,不同的文献对于其中的氧还原反应机理具有不同理解,有些文献甚至得出完全相反的结论^[32-46]。这主要是由于两个方面的原因造成的:(1)由贵金属和电解质制备的复合电极微观结构非常复杂,三种网络(贵金属网络、电解质网络和气孔网络)相互渗透相互交错连接,要定性的表征发生电化学反应的区域面积非常困难;(2)在实验过程中,随电极结构发生变化,气相传质过程可能会干扰电极反应历程的测定。

Yoon^[47]采用交流阻抗分析方法考察了具有不同电极微观结构的Pt/YSZ体系的阴极极化特性,其研究结果表明,通过交流阻抗方法可成功的剔除由于电极微观结构不同而产生的气相扩散对Pt/YSZ界面上氧还原反应机理研究的影响;当气相扩散的影响被消除后,不同微观结构电极的极化电阻表现出对温度和氧分压相同的依赖关系。Wang^[48]使用包含浓差电池型和极限电流型两种传感器的宽域空燃比传感器,通过获取传感器在电势型模式和电流型模式响应信号的Laplace变换函数比值来考察传感器电极反应历程的速控步骤;采用这种方法,气相传质过程和传感器保护层的影响均可被消除。

1.3.3 保护层和扩散层材料

1.3.3.1 浓差电池型传感器电极保护层

浓差电池型传感器在使用过程中,汽油和机油中含有的铅、硫、磷等杂质会使传感器性能大幅度下降,而灰尘、油、硅等成分则会堵塞传感器电极孔隙。为防止电极失效,研究者开始研制电极保护涂层。电极保护涂层材料主要有3种:无机材料、金属氧化物和碳氮化物、各类合金涂层^[49]。电极保护层须具备下述性能:

- (1) 高温下(300-900℃)稳定,不分解,不塌孔,不与传感器的其它元件如

电极、电解质等发生化学反应。

- (2) 具备一定的孔隙率, 确保能够将汽油和机油中的有害杂质与电极隔绝开来, 同时还能保证气体分子有效进入, 到达传感器电极表面。
- (3) 与传感器的电极和电解质元件具有一定的热膨胀匹配性, 确保在传感器长期工作时, 保护层不会脱落。

路顺等^[50]以镁铝尖晶石为主要原料在1500—1550℃下制作YSZ基氧传感器电极的多孔保护层, 通过优化保护层中造孔剂含量、粘结剂含量和保护层烧结温度, 制备出了性能良好的电极复合保护层。

1.3.3.2 极限电流型传感器扩散层

传统的极限电流型传感器的扩散层主要有两种: 小孔扩散层和多孔扩散层。

小孔扩散层使用氧化铝和一些其它陶瓷材料制成。小孔扩散层的顶部中心有一个小孔, 外界的氧气通过小孔扩散到电极表面。杨欣等^[51]使用氧化铝为材料制备传感器的小孔扩散层, 考察了电极多孔层对YSZ基氧传感器性能的影响。夏凤等^[52]使用氧化铝为材料制备小孔扩散层, 测量了带扩散障的YSZ基气体氧传感器的伏安曲线, 并对该伏安曲线进行解析和数学模拟。J.Liu等^[15]使用四方相氧化锆材料制备小孔扩散层, 并考察制得的传感器对ppm级氧浓度的响应特征。

由于小孔直径很小, 气体扩散速度受到限制, 因而最终可以得到传感器的极限电流。小孔扩散层的主要缺点是加工工艺复杂、价格较高, 且长时间使用时容易造成小孔尺寸的改变甚至堵塞^[53]。多孔扩散层也一般使用氧化铝等陶瓷材料制成。多孔扩散层容易制备, 但孔隙率难以控制, 由于灰尘等颗粒物的污染, 长时间使用时孔隙透气性会发生变化, 从而影响了传感器的响应性能和寿命。

由于小孔和多孔型极限电流型氧传感器存在上述缺点, 因此在实际应用中受到一定限制。为克服这两种扩散层的缺点, 延长传感器的使用寿命, 国外开始研究用固态电子—离子混合导体作为极限电流型氧传感器的扩散障碍层。固体电子—离子混合导体材料具有一定的氧渗透性能, 用它作为化学扩散障碍层可避免多孔物理扩散层存在的问题^[53]。它的氧离子传输是通过晶格缺陷完成的, 使用中不会发生孔隙堵塞的问题, 因此性能稳定, 工作可靠; 由于它有很高的电子电导率, 其中的电势梯度很小, 所以氧离子的迁移并非由电势梯度引起, 而是依靠混

合导体两侧间的氧化学势差实现。氧在固态混合导体中的扩散速度比在气相中慢很多, 这就会减慢氧向传感器阴极的传输速度, 因而混合导体能起到扩散障碍层的作用, 使传感器的电输出性能线性化。

1998年, Fernando等人^[12]采用混合导体材料LSM ($\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$) 作为基本原料, 使用磁控溅射和丝网印刷成膜技术, 在传感器电极表面制备LSM扩散障碍层, 成功地制备出具有致密扩散障碍层的极限电流型氧传感器。但是, 采用磁控溅射技术做出的LSM 致密扩散障碍层比较薄, 影响了高氧浓度气氛下传感器的测试性能, 用丝网印刷法则可以避免这一点。把LSM粉末和一定量的有机溶剂混合均匀制成浆液, 用氧化铝瓷片作为基体, 把YSZ片放于其上, 用丝网印刷机在YSZ片上刷上一层膜, 加热烘干; 然后将厚膜的一面和YSZ片的另一面均匀涂上铂浆, 粘上铂丝, 一定温度下烧结, 即得到传感器试样。用这种方法制成的传感器可以通过改变LSM 膜的厚度来拓宽氧的测量范围, 从而改善传感器的性能^[53]。

也有研究者使用Pt-YSZ复合物制作化学扩散障, 制得的传感器测氧浓度上限可达6%, 且传感器输出的极限电流与检测气体中的氧浓度成线性关系^[54]。李福桑等^[55]采用铂浆粘结和周边密封的方法成功制备了以8% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 为固体电解质、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 混合导体材料为扩散障碍层的极限电流型氧传感器, 该传感器能够在宽范围空燃比内很好的给出极限电流平台。夏晖等^[56]也采用铂浆粘结法, 以8% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 为固体电解质, 以 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 作为扩散障碍层成功制备出了致密扩散障碍层极限电流型氧传感器, 该传感器避免了YSZ和LSM两种材料在烧结时收缩率不匹配的问题, 传感器具有很好的氧敏性能。

1.4 YSZ基氧传感器研究进展

YSZ基氧传感器通过检测尾气中的氧含量来调节汽车发动机中的空燃比, 以达到燃烧完全、排气污染物含量最低、发动机的动力性能和经济性最佳等目的。在世界范围内, 每年都有近亿支YSZ基氧传感器用于汽车中。围绕着减小传感器工作温度、缩短传感器响应时间、降低传感器制作成本以及延长传感器使用寿命等基本目标, 各大公司及研究机构进行了一系列研究, 研究进展可归结如下:

1.4.1 低工作温度氧传感器的研究

YSZ基电解质材料的离子电导率随温度升高而增加,只有当工作温度升高到300℃以上时,YSZ基电解质材料才具有明显的氧离子导电性能。现有的氧传感器一般使用Pt基材料作为电极催化剂,而使用YSZ基材料作为电解质,因此传感器必须在较高的温度下才能正常工作,给传感器的使用和制造带来了许多不便。例如,单纯使用Pt为电极催化剂的传感器工作温度一般须在580℃以上,这就会使传感器的其他辅助元件材料的选择变得苛刻,同时也会增加传感器的工作能耗^[57]。因此,YSZ基氧传感器的低温化势在必行。

YSZ基氧传感器的高工作温度可归因于传感器电极的低催化活性以及传感器电解质在低温下的低离子电导率,目前有关低工作温度氧传感器的研究主要从优化传感器结构和引入新材料体系方面着手^[58,59]。

降低YSZ基氧传感器工作温度的一种思路是改善传感器电解质的离子电导率。有报道称^[60],在相同的温度条件下,氧化物电解质如 CeO_2 和 Bi_2O_3 在氧气气氛中具有比 ZrO_2 掺杂物高得多的离子电导率;这两种氧离子固体电解质材料被引入浓差电池型氧传感器之后,可在低于600K的温度条件下工作。但是, CeO_2 和 Bi_2O_3 基固体电解质材料易于被还原,且在较高的氧分压条件下具有明显的电子电导率,因此,采用这两种电解质材料制作的氧传感器在测氧范围方面受到限制,一般最低只能检测几个百分比的氧气浓度。

比较可行的降低传感器电解质离子电阻的方法是减小电解质元件的厚度。Radhakrishnan^[58]设计制作了微型串接浓差电池型氧传感器,该种传感器包含薄膜YSZ电解质以及Pt电极,参比电极则为Ni-NiO混合物,制得的传感器可在低于300℃的温度条件下工作,但是,这种方法制得的传感器在响应时间方面存在欠缺。

Alberti^[61]使用固态质子导电电解质制作浓差电池型氧传感器,在150-200℃温度范围内氧分压和传感器输出电动势的自然对数具有较好的线性关系,但是传感器参比电极的稳定性需要进一步加强,同时还需要提高传感器响应的选择性以排除其他气体对氧敏响应的干扰。

也有研究指出^[62,63],将支持电解质(通过吸收氧以传输氧离子)如 PbSnF_4 和 LaF_3 引入固体电解质氧传感器中,可以将传感器的工作温度降低到约200℃,但

是低温条件下这种传感器的响应时间非常长。

降低YSZ基氧传感器工作温度的另一种方法是提高传感器电极的催化活性。使用 UO_{1-x} 基材料制作传感器的电极,可以将传感器的工作温度降低到约 300°C ^[38],而由半导体金属氧化物和Pt组成的复合电极则可以将传感器的工作降低到 $300\text{--}350^\circ\text{C}$ ^[57]。Salgado^[64]研究了使用钙钛矿型钛酸钠材料作为传感器检测电极的可行性,结果表明,在氧分压为 10^{-2} 到 10^{-16} atm的范围内,传感器的响应电势和能斯特原理具有良好的匹配性,且传感器具有较快的响应速率。Kleitz^[65]使用 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Bi}_3\text{Ru}_2\text{O}_{11}$ 作为传感器的电极材料,制得的浓差电池型传感器可以在450K的低温条件下工作。

表面处理方法也被证明可以降低浓差电池型传感器的工作温度。例如,使用HF对氧化锆电解质进行前处理^[66]或使用水蒸气对 LaF_3 基电解质进行处理^[67]后,对应的传感器在低温条件下表现出优异的响应性能。但是,这两种方法比较繁琐,且不好控制度,因此很难在工业生产中得到应用。

Inaba^[10]将Pt-YSZ复合电极层引入极限电流氧传感器中,结果表明,传感器电极极化电阻和工作温度显著降低,传感器的寿命得到延长。Gandara^[68]认为,将Pt-YSZ复合物引入浓差电池型氧传感器中,不但可以降低传感器的工作温度,还可以缩短传感器的响应时间。

1.4.2 传感器响应特征描述

YSZ基氧传感器的响应特征可以分为稳态响应和暂态响应两种。对浓差电池型传感器,稳态响应性能通常包括传感器输出电动势与检测气体中氧浓度的对应关系、输出电动势与工作温度的对应关系等等;暂态响应性能则一般指检测气体中氧气浓度发生突变后,传感器输出电动势随时间的变化关系。而极限电流型氧传感器的稳态性能包括外加在传感器上的电压和传感器输出电流之间的关系、传感器极限电流与检测气体中氧分压的对应关系等等;暂态响应则指传感器在极限电流区工作时,检测气体中氧气浓度发生突变后,传感器输出电流对时间的变化关系。

目前,已有许多文献对浓差电池型和极限电流型传感器的稳态响应原理进行了研究^[69-78]。浓差电池型氧传感器的稳态输出电动势随检测气体中氧浓度和传感

器工作温度的变化关系可表示为^[79]:

$$U = t_{ion} \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_w}{P_r} \right) \quad (1.19)$$

其中 t_{ion} 为固体电解质的离子迁移数, R 为气体常数, T 为工作温度, F 为法拉第常数, P_w 为工作电极端的氧分压, P_r 为参比电极端的氧分压。而极限电流型氧传感器的外加电压和输出电流之间的关系可表示为^[13]:

$$V = I_p R_b + RT \ln (X_{O_2(1)} / X_{O_2(2)}) / 4F \quad (1.20)$$

其中, I_p 为传感器的输出电流, R_b 为传感器的内阻, $X_{O_2(1)}$ 和 $X_{O_2(2)}$ 分别为极限电流传感器两个电极端的氧摩尔分数。传感器极限电流和氧浓度之间的关系可用式1.14和式1.17表示。Gandara^[68]根据极限电流型氧传感器电势和气体扩散之间的内在联系, 提出了描述极限电流型氧传感器稳态响应的模型, 该模型可用于解释传感器正常响应的关键特征: 极化电阻对传感器输出电流vs.外加电压曲线斜率的影响; 极限电流随检测气体中氧浓度的变化关系。

另一方面, 目前对于浓差电池型和极限电流型YSZ基氧传感器的暂态响应特征的研究仍然停留在定性阶段。Anderson和Graves^[70]改变检测气体中氧浓度, 并观察此时浓差电池型氧传感器输出电动势随时间的变化, 结果发现, 实际测量得到的传感器响应时间要比单纯由传感器电极弛豫时间要大几个数量级(RC); 这一结果预示着, 此时传感器的响应速率由气相扩散控制。

Fouletier^[29]测量了在检测气体中氧浓度发生突变后, 浓差电池型氧传感器输出电动势随时间的变化关系, 结果表明, 传感器输出电动势随时间有如下的变化关系:

$$\Delta E = \Delta E_0 \{1 - \exp[-(t/\tau)^{1/2}]\} \quad (1.21)$$

其中 ΔE 和 ΔE_0 分别为检测气体中氧气浓度变化前后传感器的输出电动势, τ 为时间常数。虽然式1.21给出了传感器输出电动势随时间的定量表达式, 但是, 这种定量关系式缺乏严格的数学推导过程, 而且仅在气相扩散步骤为传感器电极反应的速控步骤时成立^[79]。

Winnubst^[30]的研究表明, 相比 ZrO_2 基电解质, Bi_2O_3 基电解质更能提高传

传感器的响应速率, 而Au电极则比Pt电极具有更快的响应速率。Maskell^[69]总结了浓差电池型YSZ基氧传感的暂态响应特征, 认为其响应时间主要受以下几方面因素的影响:

(1) 传感器中电极/电解质双层电容的大小。YSZ基氧传感器中电子导电相和离子导电相的界面可以储存电荷, 因此可近似为一个电容器。当检测气体中氧气浓度发生突变时, 电极电势会发生改变, 且电极/电解质界面双层中的电子会发生迁移, 并在电极中形成相应的电流。此时, 整个电极体系可以看作为一个纯电阻和纯电容的串联电路, 传感器检测电极的响应时间和RC电路的时间常数相对应。

(2) 电极/电解质双层中的化学计量变化。在YSZ基氧传感器中, 检测气体直接与电极或电解质接触, 并形成平衡。检测气体中氧气浓度发生突变后, 气相与电解质相或电极相之间建立新的化学平衡所需的时间会对最终的传感器响应时间造成影响。

(3) 电极反应机理。YSZ基氧传感器中的电极反应一般由几个分步骤组成, 不同的反应条件对应不同的电极反应速控步骤, 而速控步骤的反应速率则直接决定着传感器最终的响应时间。

(4) 气相中化学反应动力学。YSZ基氧传感器工作时, 检测气体可能为混合气体, 而混合气体中各气体组分相互之间可能会形成化学平衡。当检测气体中氧浓度发生突变时, 气相中的平衡被打破, 建立新的气相反应平衡所需的时间会对最终传感器的响应时间造成影响。

综合来讲, 目前文献中有关YSZ基氧传感器暂态响应的研究报道仍然较少, 且几乎没有关于极限电流型氧传感器暂态响应的研究报道。造成这一现象的原因主要有两点: (1) 极限电流氧传感器扩散层中的气体流动方式很复杂, 随气体分子平均自由程和扩散层中孔隙大小的比例不同, 有两种扩散方式—普通分子扩散和Knudsen扩散; (2) 目前还没有合适的检测装置能够精准的测量传感器的响应时间, 实际测量得到的传感器响应时间通常还包括气体浓度变化的延迟时间。

1.4.3 传感器制作工艺和结构改进

自从Bosch公司于1974年研制出固体电解质氧传感器产品后, 各大公司及研究机构围绕氧传感器的开发, 分别从结构及工艺等方面展开了许多研究, 近几十

年来主要取得了下述几个方面的改进^[6]:

- (1) 引入加热元件使得氧传感器能够迅速达到工作温度。第一代传统的氧传感器采用套管状结构,它达到最低工作温度的唯一热源是热尾气本身,因而传感器升温激活时间很长。为解决这一问题,同时也为降低温度变化对传感器响应性能的影响,在20世纪80年代早期,陶瓷加热器被引入套管式氧传感器中。陶瓷加热器作为一个分离部件,内置于套管式陶瓷空腔中,能使传感器迅速进入工作状态^[80]。
- (2) 采用部分稳定氧化锆作为传感器基体。早期氧传感器所使用的氧化锆摩尔含量为 $8 \times 10^{-2} \sim 12 \times 10^{-2}$,即全稳定FSZ(full stabilized zirconia),该电解质具有高氧离子导电性,但是在机械强度和抗热震性能方面存在问题。而部分稳定的PSZ(partially stabilized zirconia)虽然降低了氧离子导电性,但在机械性能方面超过FSZ。因此,可以通过精确控制整个制备过程(原材料、粉末、球磨尺寸和烧结温度),以达到氧离子导电性和抗热震性能的最佳结合^[81]。
- (3) Pt—金属陶瓷的共烧技术和用于多孔保护层的多孔焙烧技术被引入电极和保护层的制备过程中,且共烧层可以与等离子喷溅层结合来形成双保护层体系;这些措施极大改善了电极的抗高温老化性能、抗中毒性能和抗高温性能,并使传感器能够在900℃的高温尾气中运行,将其使用寿命从24000km增加到161000km^[82]。
- (4) 直接加热型平板式氧传感器的研制成功使得氧传感器升温激活更快。直接加热型平板式氧传感器将加热元件内嵌于氧化锆基体中,由于加热元件和传感元件集成降低了传感器需要的电功消耗,使得氧传感器的尺寸更小、质量更轻^[3]。

1.4.4 传感器制作材料的纳米化

纳米材料的研究最近几十年来非常热门。纳米材料在传感器中的应用表现出独特的优势:利于传感器小型化、利于节省材料、利于降低能耗等等。目前,固体电解质氧传感器纳米材料的研究主要有以下两个大的方向:纳米电极材料研究和纳米电解质材料研究。

(1) 纳米电极材料

在电化学氧传感器中,电极中的三相界面数是影响传感器最终响应性能的一个关键参数:电极体系中三相界面数多意味着传感器具有较快的响应速率以及可以在较低的温度条件下工作。使用多孔Pt-YSZ复合电极或其它陶瓷复合电极可以有效提高电极三相界面数目。高比表面积以及小粒径的电极材料也有利于电极三相界面数目的增加^[10, 68, 83]。

Kimura和Goto^[84]寻找能在YSZ基氧传感器中替代Pt的电极材料,发现金属Ir具有与Pt相似或更高一些的催化活性;他们采用化学气相沉积法制备Ir-YSZ纳米复合物电极,制备得到的复合物包含晶态Ir以及无定形的YSZ,且Ir金属颗粒的粒径约为3nm。Torres-Huerta^[85]等人研究了IrO₂-YSZ纳米复合物电极的电化学性能,使用等效电路图分析测量得到的交流阻抗图谱后,他们发现,IrO₂-YSZ纳米复合物电极具有比传统Pt电极和Ir-YSZ复合电极更小的极化电阻^[86],这意味着IrO₂-YSZ纳米复合物电极中具有更多的电化学反应活性的三相界面。Wang^[87]通过计算发现,Pt_{0.7}Ni_{0.3}簇的表面能以及Pt-Ni合金涂覆在YSZ上的能量变化要低于纯Pt金属;同时,他还比较了纳米Pt膜和Pt-Ni膜烧结之后的微观结构变化,发现纯Pt电极变化明显,而Pt-Ni薄膜几乎没有变化;因此,他推测Pt-Ni合金电极相比纯Pt电极具有更低的电极极化电阻以及更好的热稳定性能。

同时,纳米电极材料在其它固体电解质气体传感器中也得到了广泛应用,如碳纳米管和Pt催化剂形成的纳米复合物^[88-92],纳米结构的Nb₂O₅电极^[93],多孔CuO-ZnO纳米复合物^[94],纳米尺寸的ITO电极^[95,96],纳米金电极^[97],Au-YSZ电极^[98],CuO掺杂NiO电极^[99],纳米钙钛矿结构的LaFeO₃^[100],LaFeO₃掺杂Pt电极^[101]以及薄膜NiO电极^[102, 103]。

(2) 纳米电解质材料

固体电解质氧传感器的主要局限之一是必须在较高的温度条件下工作。降低传感器工作温度的一个有效方法是减小传感器电解质的离子电阻。为达到此目标,就必须寻找合适的材料来替代传统的YSZ粗颗粒陶瓷。增加YSZ中Y₂O₃的掺杂含量虽然可以有效提高传感器电解质材料的离子电导率,但同时也会对电解质的稳定性造成影响。传统的粗颗粒YSZ材料的主要优点是其具有较高的纯度以及较均

匀的粒度分布, 相比之下, 纳米YSZ材料应用于氧传感器中具有更多的优势。

目前已有许多文献对纳米YSZ电解质的合成进行了报道^[104-106], 所合成的YSZ颗粒均具有较高的分散性。通过比较单晶、多晶以及纳米晶YSZ电解质的电导率和微观结构, 发现晶界电阻是阻碍纳米晶体YSZ和其它陶瓷离子导体中离子传输的主要原因^[107-109]。Kosachi模拟并研究了1-400nm粒径范围内纳米晶YSZ薄膜中的总电子电导率^[110], 证实纳米晶电解质离子电导率的活化能相比微晶电解质离子电导率的活化能有所增加, 同时还发现纳米晶在较低的氧分压条件(低于10₋₂₀atm)下会有电子导电性。

YSZ薄膜的制备方法也会对电解质的导电性能产生影响^[110-113], Garcia-Sanchez^[111]研究纳米结构的固体氧化物燃料电池用YSZ薄膜, 结果表明, 制得的电解质薄膜在923K时的离子电导率为0.33S/cm, 且晶界离子导电的活化能约为0.79eV。

朱庆山和范宝安^[114]研究烧结温度对纳米YSZ颗粒的影响, 发现在经过1300K烧结24小时之后, 平均粒径为9nm的YSZ纳米粉末会完全致密化; 而微米级YSZ粉末完全致密化所需的温度为1650-1750 K。

最近, Dimitrov^[115-116]报道了两种特殊结构的陶瓷复合层。陶瓷复合层包含有Pt-YSZ复合电极, 由两片相互平行的陶瓷电极组成: (1) Pt-YSZ复合物(顶部)/YSZ(底部); (2) YSZ(顶部)/Pt-YSZ复合物(底部)。这两种特殊结构的陶瓷复合层也可用于氧气浓度的检测。

1.4.5 YSZ基氧传感器微观反应原理

YSZ 基氧传感器可看作是结构为 O₂, Pt|YSZ|Pt, O₂ 的氧浓差电池, 传感器的电极反应历程可简化为 O₂ 在 Pt/YSZ 界面上的反应历程。通常, O₂ 在 Pt/YSZ 界面上的反应可用下述总反应式表示^[47]:



其中, $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$ 为氧空穴, $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ 为 YSZ 晶格中的氧离子。YSZ 基氧传感器实际工作时, 反应(1.22)以非常快的速率进行。

Pt/YSZ 界面上的氧还原反应机理的研究一般按照下面四个步骤进行: (1) 探索电极反应所经历的具体反应步骤; (2) 判断电化学反应发生的具体位置; (3)

推断电极反应中的反应粒子种类；(4) 确定电极反应的速控步骤。

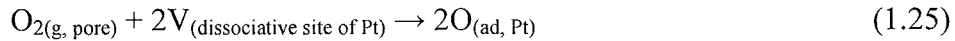
氧在 Pt/YSZ 界面上的反应机理主要受电极制备工艺和电极结构^[117-129]、电解质性能^[117-129]、Pt/YSZ 体系中的含氧粒子 (OCS)^[121,122,127,129]以及电极和电解质中存在的杂质^[117-121,124-128]等因素的影响。在研究气体多孔电极上的氧还原反应过程时, 电极/电解质/反应气三相界面是一个非常重要的参数^[130-150], 目前已经能够确认的是, 氧在 Pt/YSZ 界面上的电化学反应主要在三相界面处进行, Pt/YSZ 体系中三相界面数越多, 则越有利于电化学反应的进行。

参照不同文献中对于 O₂ 在 Pt/YSZ 界面上的电极反应历程的报道, 可初步判断电极反应可能由下述步骤组成^[117-150]:

(1) 氧分子的气相扩散:



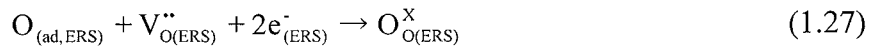
(2) 氧分子在 Pt 电极上的吸附和解离:



(3) 氧原子在 Pt 电极表面的扩散:



(4) 电荷转移反应:



(5) 其它反应:



其中, O_{2(g, bulk)}表示气相主体中的氧分子, O_{2(g, boundary-layer)}表示电极表面附近的氧分子, O_{2(g, pore)}表示多孔 Pt 电极内的氧分子, V_(dissociative site of Pt)表示 Pt 电极表面的吸附空位, O_(ad, Pt)表示解离后吸附在 Pt 电极表面的氧原子, O_(ad, ERS)表示三相界面处的氧原子, V_{O(ERS)}^{••}表示三相界面处的氧空穴, O_{O(ERS)}[×]表示三相界面处的氧离子, O_{O(YSZ)}[×]表示 YSZ 电解质中的氧离子。

反应 1.23 代表气体由体相扩散到电极表面的过程, 这一过程对电极本身的性能影响不大, 它仅仅取决于气体流通管的结构以及气体流速。反应 1.24 描述

的是气体在电极孔隙中的扩散,这一过程与电极微观结构密切相关。如果反应 1.23 和 1.24 为整个总反应的速控步骤,则电极极化电阻与氧分压成正比例关系,而与温度无关。

反应 1.25 代表氧分子在 Pt 电极表面的解离吸附。虽然吸附有可能是解离吸附,也有可能是非解离吸附,但是对于 Pt 电极表面的氧分子吸附,非解离吸附仅仅在温度小于 150K 的时候发生;当温度大于 400K 时,解离吸附占主导地位^[47]。氧分子在 Pt 电极表面解离为氧原子后,会扩散到三相界面处发生电荷转移反应。理论上,吸附在电极表面的氧原子可以由 Pt 电极体相扩散到三相界面处,也可以沿 Pt 电极表面扩散到三相界面处,如式 1.26 所示。但是,由于氧分子在 Pt 中的扩散速率很小,且氧在 Pt 金属中具有非常高的活化能,氧原子通过 Pt 电极体相扩散到三相界面处会非常困难,因此吸附在 Pt 电极表面的氧原子主要是通过表面扩散步骤到达三相界面处^[150]。

反应 1.27 描述氧原子在三相界面处发生电荷传递反应的过程,而反应 1.28、1.29 和 1.30 则分别代表电子由 Pt 电极中转移到三相界面处、氧空穴由电解质中转移到三相界面处以及最终生成的氧离子由三相界面处转移到电解质中的过程。

Mizauski^[32,33]研究了工作温度为 643-1073K、氧分压为 10^{-4} -1atm 时,氧分子在 Pt 电极上还原的反应机理。他认为电荷传递过程不可能成为电极反应的速控步骤;当工作温度低于 773K 时,总电极反应可能的速控步骤为氧分子在 Pt 电极表面的解离吸附;而当温度高于 873K 时,氧原子在 Pt 电极表面的扩散为整个电极反应的速控步骤。

目前,文献中一般是通过电极极化电阻 R_e (或交换电流 I_0 、电极电导率 σ_e 、三者的变换关系为: $\sigma_e = i_0 n F / RT$, $\sigma_e = R_p^{-1}$) 与氧分压 X_{O_2} 之间的对应关系来判断 Pt/YSZ 界面上氧还原反应的速控步骤^[32,33, 35,37,40,41]。在低氧分压区, Wang 和 Nowick^[37] 和 Okamoto^[40] 根据实验结果计算得到的 $\log \sigma_e \sim \log X_{O_2}$ 曲线的斜率约为 1/4;在高氧分压区,根据实验结果计算得到的 $\log \sigma_e \sim \log X_{O_2}$ 曲线的斜率约为 -1/4,这一结果可用电极反应的速控步骤为电荷转移步骤来解释。当在低氧分压区 $\log \sigma_e \sim \log X_{O_2}$ 曲线的斜率为 3/8、而在高氧分压区 $\log \sigma_e \sim \log X_{O_2}$ 曲线的斜率为 -3/8 时,电极反应的速控步骤被认为是氧原子在 Pt/氧化电解质界面处的扩散^[35,40]。许多研究者还报道称^[32,33,41],在低氧分压区, $\log \sigma_e \sim \log X_{O_2}$ 曲线的斜率为 -1/2;而

在高氧分压区, $\log\sigma_e\text{-}\log X_{O_2}$ 曲线的斜率为 1/2; 当 $\log\sigma_e\text{-}\log X_{O_2}$ 曲线的斜率为 $\pm 1/2$ 时, 吸附在 Pt 电极表面的氧原子的表面扩散一般被认为是电极反应的速控步骤。

1.5 论文选题依据及主要研究内容

1.5.1 选题依据

当 YSZ 基氧传感器应用于汽车尾气控制系统中时, 工作温度和响应时间是 YSZ 基氧传感器必须严格控制的参数。

传感器的低温化有利于缩短传感器的升温激活时间、减小传感器的使用能耗、降低传感器的制作成本以及提高传感器的使用寿命。但是, 由于 YSZ 基电解质材料的离子电导率随温度升高而增加, 只有当工作温度升高到 300°C 以上时, YSZ 基电解质材料才具有明显的氧离子导电性能, 因此低温工作条件下, 浓差电池型传感器的响应电动势将不再符合能斯特原理; 同时, 低温条件下, 传感器的响应时间会变大, 这也会对传感器的应用造成影响。

传感器的响应时间一般指检测气体中氧浓度发生变化后, 传感器的电输出信号到达稳态的时间。响应时间短意味着传感器针对检测气体中氧气的浓度变化能够做出迅速的判断, 有利于降低汽车尾气中的污染排放。

降低传感器的工作温度和减小传感器的响应时间是当前 YSZ 基氧传感器研究的两个主要任务。

低温化固体电解质氧传感器的研究主要是从引入新的结构和材料入手, 一种思路是改善传感器电解质的离子电导率以及减小电解质元件的厚度^[58,60,61,62,63], 另外一种思路则是提高传感器电极的催化活性^[38,57,64,65], 此外, 也有文献提出表面处理可以降低浓差电池型传感器的工作温度^[66,67]。但是, 采用这些方法制作的传感器在响应时间和使用寿命等方面存在欠缺, 因此很难用于工业生产中。

另一方面, 目前有关 YSZ 基氧传感器响应时间的研究主要是针对浓差电池型氧传感器, 针对极限电流型氧传感器暂态响应的研究几乎没有。Anderson 和 Graves^[70]、Fouletier^[29]、Maskell^[69]分别研究了不同工作条件下浓差电池型氧传感器的暂态响应特征, 并提出了计算响应时间的经验公式以及影响传感器响应时间的各种因素, 但是, 这些结果均是由实验总结而来, 缺乏严格的推导或论证过程, 因此其适用范围很有限。

从上面的分析可以看出, 尽管目前YSZ基氧传感器的研究已经在制作工艺和结构改进等许多方面取得了重大突破, 传感器制作成本也因此得到了大幅度的降低, 但是, 仍然没有能够降低YSZ基氧传感器工作温度有效的方法, 也没有合适的理论能够合理的分析影响YSZ基氧传感器响应时间的各种因素。

1.5.2 研究内容

针对上面提到的YSZ基氧传感器面临的问题, 论文瞄准降低YSZ基氧传感器的工作温度和缩短传感器的响应时间这两个基本目标, 主要开展了以下几个方面的工作:

(1) YSZ基氧传感器微观响应原理研究。在总结文献中报道的Pt/YSZ体系氧还原反应机理的基础上, 提出YSZ基氧传感器电极反应可能包括的步骤以及电极反应的速控步骤, 同时推导不同速控步骤下, 电极极化电阻的数学表达式; 根据具体的实验结果, 讨论不同条件下电极微观反应历程和速控步骤, 并分析电极焙烧温度、电极组成和电极催化剂载量诸因素对氧还原反应机理和电极极化性能的影响。

(2) 设计制作YSZ基氧传感器的性能测试装置, 通过性能测试装置测量浓差电池型和极限电流型YSZ基氧传感器在不同条件下的稳态和暂态响应性能。根据测试结果, 并结合传感器电极的微观反应原理, 分析电极制作工艺和传感器工作条件对传感器响应性能的影响。

(3) 根据极限电流型YSZ基氧传感器的暂态响应特征, 提出一种暂态响应模型。该模型要能较好的解释极限电流型YSZ基氧传感器的响应时间随工作条件的变化规律, 且对传感器的具体制作具有重要指导作用。

(4) 以炭黑、氯铂酸、硝酸锆和硝酸钇为基本原料, 应用“炭黑包裹法”制备纳米结构的Pt-YSZ复合物粉末。由该复合物粉末制备Pt-YSZ复合电极, 考察Pt-YSZ复合电极的极化性能以及将Pt-YSZ复合电极引入浓差电池型氧传感器后, 传感器的性能增益情况。

(5) 研究电化学活化对浓差电池型氧传感器响应性能的激励作用, 包括对传感器工作温度和响应时间的影响。电化学活化的核心措施为: 在传感器的检测电极端和参比电极分别通以 O_2 和 H_2 , 使传感器成为“燃料电池”, 然后在较高的温

度下,使“燃料电池”放电一段时间。根据文献中相关报道和具体实验结果,分析电化学活化的内在机理。

2 YSZ 基氧传感器电极性能和 电极微观反应原理研究

YSZ 基氧传感器可看作是结构为 $\text{O}_2, \text{Pt}|\text{YSZ}|\text{Pt}, \text{O}_2$ 的氧浓差电池, 其高工作温度可归因于传感器电极的低催化活性以及传感器电解质在低温下的低离子电导率。在不改变传感器电解质的材料和制作方式前提下, 传感器的工作温度取决于电极的催化活性。有研究表明, 当以 Pt 催化剂为电极制作的基本材料时, 电极焙烧温度、电极组成、电极催化剂载量以及电极工作条件会对电极催化活性产生影响^[9]。

另一方面, YSZ 基氧传感器中, O_2 在 Pt/YSZ 界面上的反应可用下述总反应式表示^[47]:



其中, $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ 为氧空穴, $\text{O}_\text{O}^{\times}$ 为 YSZ 晶格中的氧离子。式 2.1 包含有多个反应步骤, YSZ 基氧传感器的响应时间与式 2.1 速控步骤的反应速率密切相关。

本章在实验基础上, 研究了电极焙烧温度、电极组成、电极催化剂载量以及工作条件对 YSZ 基氧传感器电极性能和电极微观反应原理的影响。研究按下述步骤进行: (1) 根据文献中的相关报道, 讨论 Pt/YSZ 界面上的氧还原反应可能包括的步骤和可能出现的速控步骤, 同时推导相应的速控步骤条件下, 电极极化电阻与氧分压之间的关系式; (2) 采用交流阻抗、线性极化等测试方法考察电极焙烧温度、电极组成以及电极催化剂载量对电极性能的影响; (3) 根据实验结果, 并结合相关文献中的研究报道, 讨论不同条件下的电极反应速控步骤; (4) 讨论电极焙烧温度、电极组成和电极催化剂载量等因素对传感器工作温度和响应时间的影响。

2.1 实验

2.1.1 电极制备

为考察不同电极组成以及电极微观结构下的电极微观反应机理, 制作了如表 2.1 所示的 1#-14#电极, 电极具体制备工艺如下:

(1) 1#-4#、7#-9#电极

将 Pt 粉 (100nm, Aldrich 公司)、粘结剂、分散剂和溶剂以一定比例充分混合, 使用研钵研磨均匀, 得到具有一定粘度的电极浆料。随后, 将浆料涂覆于电解质元件表面, 经过 95℃ 烘干, 500℃ 保温 2h 后, 再于较高温度下烧结保温 2h, 随炉冷却后, 即可得到纯 Pt 电极。

(2) 5#电极

将 Pt 粉 (100nm, Aldrich 公司)、炭黑 (MA-100, 三菱)、粘结剂、分散剂和溶剂以一定比例充分混合, 使用研钵研磨均匀, 得到具有一定粘度的电极浆料。随后, 将浆料涂覆于电解质元件表面, 经过 95℃ 烘干, 500℃ 保温 2h 后, 再于 900℃ 温度下烧结保温 2h, 随炉冷却后, 即可得到纯 Pt 电极。

表 2.1 样品电极组成和制作工艺

Table 2.1 fabrication technology and composition of the electrode samples

No.	Electrode composition	Pt loading (mg·cm ⁻²)	Sintering temperature(°C)
1#	Pt catalyst+binder+dispersant	10	700
2#	Pt catalyst+binder+dispersant	10	900
3#	Pt catalyst+binder+dispersant	10	1100
4#	Pt catalyst+binder+dispersant	10	1500
5#	Pt catalyst+binder+dispersant+carbon black	10	900
6#	Pt catalyst+binder+dispersant+YSZ powder	10	1300
7#	Pt catalyst+binder+dispersant	5	900
8#	Pt catalyst+binder+dispersant	7	900
9#	Pt catalyst+binder+dispersant	12	900
10#	Pt catalyst+binder+dispersant+YSZ powder	12	1300
11#	Pt catalyst+binder+dispersant+YSZ powder+carbon black	10	1300
12#	Pt catalyst+binder+dispersant+YSZ powder+carbon black	12	1300
13#	Pt catalyst+binder+dispersant+YSZ powder+carbon black	14	1300
14#	Pt catalyst+binder+dispersant+YSZ powder+carbon black	16	1300

(3) 6#、10#电极

将 Pt 粉 (100nm, Aldrich 公司)、YSZ 粉 (TZ-8YS, Tosch 公司)、粘结剂、分散剂和溶剂以一定比例充分混合, 使用研钵研磨均匀, 得到具有一定粘度的电极浆料。随后, 将浆料涂覆于电解质元件表面, 经过 95℃ 烘干, 500℃ 保温 2h 后, 再于 1300℃ 温度下烧结保温 2h; 随炉冷却后, 即可得到 Pt-YSZ 复合电极。。

由于制备好的 Pt-YSZ 复合电极一般电子导电性较差, 因此电极使用之前,

须在 Pt-YSZ 复合电极表面涂覆一层薄 Pt 电极层。具体过程如下: 将 Pt 粉(100nm, Aldrich 公司)、粘结剂、分散剂和溶剂以一定比例充分混合, 使用研钵研磨均匀, 得到具有一定粘度的电极浆料。随后, 将浆料涂覆于 Pt-YSZ 复合电极表面, 经过 95℃ 烘干, 500℃ 保温 2h 后, 再于 900℃ 温度下烧结保温 2h; 随炉冷却后, 即可得到薄 Pt 电极层。

(4) 11#-14#电极

11#-14##电极的制备过程与 6#、10#电极相似, 区别是在制备 Pt-YSZ 复合电极层时, 在浆料中又加入了造孔剂炭黑 ((MA-100, 三菱)。

2.1.2 电化学测量

2.1.2.1 交流阻抗测试

交流阻抗测试方法是研究固体氧化物燃料电池以及固体电解质氧传感器的一种常用测试方法^[151-178]。交流阻抗测试法的基本原理是: 对电极体系施加一个小振幅的正弦电压, 使电极电位在平衡电极电位处微扰, 在达到稳定状态后, 测量体系的响应电流信号, 并依此计算体系的复阻抗, 然后根据相应的等效电路图, 对阻抗谱数据进行分析 and 拟合, 求出体系的各特征参数(如电极极化电阻, 电极界面电容等等)^[173]。

在分析交流阻抗图谱时, 选择合适的等效电路是非常关键的一步。等效电路图一般由等效电阻(R)、等效电容(C)以及等效电感(L)等元件组成, 其对应的阻抗分别为:

$$Z_R = R \quad (2.2)$$

$$Z_C = -i \frac{1}{\omega C} \quad (2.3)$$

$$Z_L = i\omega L \quad (2.4)$$

其中, Z_R 、 Z_C 、 Z_L 分别为纯电阻、纯电容和纯电感的阻抗, ω 为交流电频率。

电极与电解质之间界面的双电层, 一般等效于一个电容器, 称为双电层电容。但是在大量实验中发现, 固体电极双电层的频率响应特性与纯电容并不一致, 通常会出现偏离或者变形, 这种现象称为电化学电极的弥散效应^[174, 175]。其原因目前还没有完全解释清楚。由此而引入一种新的等效元件, 即常相位角元件 CPE,

用 Q 表示, 其阻抗为^[174, 175]:

$$Z_Q = \frac{1}{Y_0} (i\omega)^{-n} \quad (2.5)$$

其中, Z_Q 为常相位角元件的阻抗。

常相角元件有两个参数: 一个参数是 Y_0 , 其量纲为 $\Omega^{-1} \cdot s^{-n}$ 。另一个参数 n 是一无量纲的指数, n 的取值范围为 $[0, 1]$ 。很明显, 当 $n=0$ 时, 常相角元件还原为电阻元件 R ; 当 $n=1$ 时, 常相角元件表现为电容元件 C 。

当频率扫描范围足够宽时, Pt/YSZ 体系的交流阻抗图谱会呈现出三个半圆弧, 每个圆弧与体系特定的过程相对应。ZrO₂ 晶内和晶界信息对应于阻抗图谱中的高频弧和中频弧; 而电解质/电极界面的电化学过程对应于阻抗谱中的低频弧。针对 Pt/YSZ 体系交流阻抗谱图的特征, 研究者提出了不同的等效电路图对具体的图谱进行解释^[176-179]。Bauerle 最早提出可以用图 2.1 所示的等效电路图解释 Pt/YSZ 体系交流阻抗图谱中出现的三个半圆弧^[176], 图中 R_1C_1 、 R_2C_2 、 R_3C_3 分别对应阻抗谱图中的高频、中频和低频半圆弧。但是, 在实际测量过程中, 固体电解质体系的阻抗谱上的圆弧 (特别是低频弧) 通常出现下沉或者变形, 因此纯电容 C 很难解释其原因而采用常相角元件 CPE 取代之。同时, 很多实验都没有足够高的频率来完整地显示出电解质晶内和晶界电导过程, 在温度较高时 ($>600^\circ\text{C}$), 阻抗图谱上通常只出现一个半圆弧, 因此一般将电解质晶内和晶界电导过程简化处理, 在等效电路图中只用一个简单的电阻 R_s 表示总的电解质电阻^[179]。

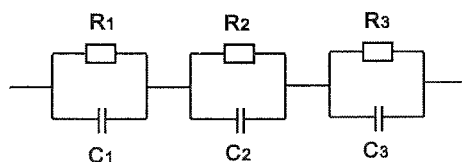


图 2.1 Bauerle 提出的可解释阻抗图谱中三个半圆弧的等效电路图

Figure 2.1 the equivalent circuit presented by Bauerle for interpreting the three semi-arcs in the impedance diagram

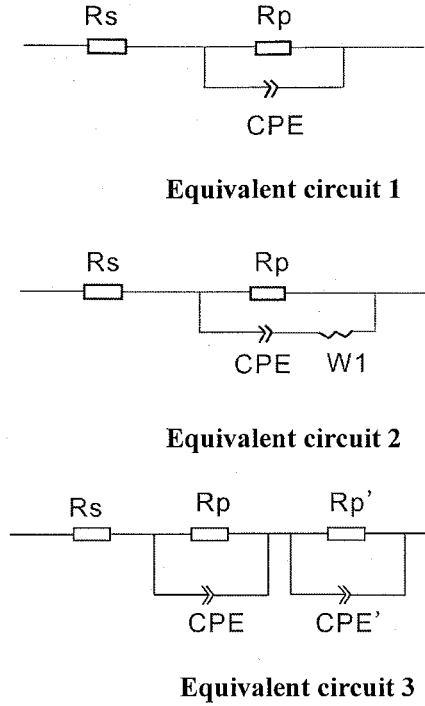


图 2.2 拟合交流阻抗图谱常用的三种等效电路图

Figure 2.2 the three equivalent circuits used for interpreting the impedance diagrams

图 2.2 为本论文所采用的三种等效电路图, 其中 R_s 代表电解质电阻和测量回路中接触电阻对总阻抗的贡献, R_p 代表电极极化电阻, CPE 为常相位元件, W_1 为 Warburg 元件。这三种等效电路图可解释本文实验中出现的绝大多数交流阻抗图谱。使用 Zview 软件对交流阻抗图谱进行拟合, 可得到相应的电极极化电阻数值和电极/电解质界面电容值。

2.1.2.2 极化

极化是研究电极电化学性能的另外一种重要方法, 该方法通过测定一定电位下电极的响应电流以对电极的电化学性能进行分析。通常电流 i 与过电位 η 符合 Butler-Volmer 公式^[173]:

$$i = i_0(\exp(\alpha_a F \eta / RT) - \exp(-\alpha_c F \eta / RT)) \quad (2.6)$$

其中 α_a 和 α_c 分别为阴极反应和阳极反应的电荷传递系数, i_0 为电极体系的交换电流, F 为法拉第常数。该公式在过电位小于 50mV 时(线性极化), 可简化为:

$$i = i_0(\alpha_a + \alpha_c) F \eta / RT \quad \eta < 50mV \quad (2.7)$$

通过线性极化实验可得到电极反应的交换电流 i_0 和总的电荷传递系数,对分析电极反应历程具有重要作用。在交流阻抗实验的频率范围不能覆盖整个电极过程的情况下,线性极化实验是交流阻抗实验的重要补充。

当极化过电位绝对值大于 100mV 时,式 2.6 可简化为:

$$\eta = \begin{cases} RT\ln i/\alpha_a F - RT\ln i_0/\alpha_a F & \eta > 100\text{mV} \\ RT\ln i/\alpha_c F - RT\ln i_0/\alpha_c F & \eta < -100\text{mV} \end{cases} \quad (2.8)$$

强极化实验得到的交换电流密度、电荷传递系数对分析电极反应动力学具有重要作用。

2.1.2.3 测试设备和测试参数选择

在本文实验中,使用图 2.3 所示的测试系统测量样品的电化学性能,测试系统主要由配气系统、控温系统和信号采集系统三个部分组成。测量时,将样品放置于管式高温炉中,在管中通过含不同浓度 O_2 的 N_2/O_2 混合气体,由 CHI614D 电化学分析仪测试一定条件下样品的电化学性能。

交流阻抗测量一般在平衡电极电势条件下进行,测量时设置振幅为 5-10 mV。

线性极化实验的电压变化范围为 0-500mV,扫描速率为 1 mV/s。

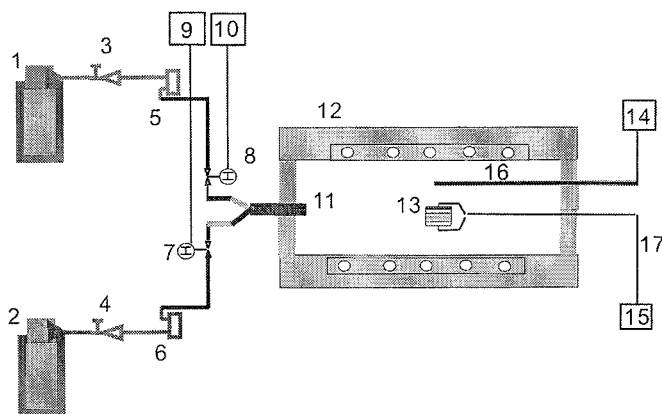


图 2.3 电化学性能测试系统, 1、2-气体源, 3、4-截止阀, 5、6-流量计
7、8-电磁阀, 9、10 电磁阀控制器, 11-气体导管, 12-高温炉、13-测试样
品, 14-温度显示器, 15-电化学分析仪, 16-热电偶, 17-高温导线
Figure 2.3 testing system for electrochemical performances, 1,2- gas cylinders,
3,4-globe valves, 5,6- gas flowmeters, 7,8- solenoid valves, 9,10 -controllers
of the solenoid valves, 11-gas pipe, 12-furnace, 13-sample, 14-temperature
meter, 15-electrochemical analysis meter, 16-thermocouple, 17-metal lead

2.2 YSZ 基氧传感器电极反应历程及速控步骤

YSZ 基氧传感器的电极反应历程可简单归结为 O_2 在 Pt/YSZ 界面上的反应历程。 O_2 在 Pt/YSZ 界面上的反应可用下述总反应式表示^[47]:



其中, $V_O^{\bullet}$ 为氧空穴, O_O^x 为 YSZ 晶格中的氧离子。YSZ 基氧传感器实际工作时, 反应 (2.9) 以非常快的速率进行。但是至今为止, 对于总反应式 (2.9) 的速控步骤, 文献中仍然没有给出一个明确的结论。不同的研究文献对于 O_2 在 Pt/YSZ 界面上的反应历程有不同的表述, 有些文献报道甚至得出完全相反的结论^[32-48]。这主要是由于两个方面的原因: (1) 由贵金属和电解质制备的复合电极微观结构非常复杂, 三种网络 (贵金属网络、电解质网络和气孔网络) 相互渗透相互交错连接, 要定性的表征发生电化学反应的区域面积非常困难; (2) 在实验过程中, 随电极结构发生变化, 气相传质过程可能会干扰电极反应历程的测定。

参照不同文献中对于 O_2 在 Pt/YSZ 界面上的电极反应历程的报道, 可初步判断电极反应可能由下述步骤组成^[117-150]: 氧分子的气相扩散; 氧分子在 Pt 电极上的吸附和解离; 氧原子在 Pt 电极表面的扩散; 氧原子在三相界面处的电荷转移反应。

下面分别讨论 O_2 在 Pt/YSZ 界面上的电极反应速控步骤为上述步骤时, 电极极化电阻 R_p (或电极交换电流密度 i_0 、电极电导率 σ_e) 与氧分压之间的关系。其中, R_p 、 I_0 和 σ_e 三者的变换关系如下: $\sigma_e = i_0 n F / RT$, $\sigma_e = R_p^{-1}$ 。

2.2.1 气相扩散为速控步骤^[47]

氧分子的气相扩散由气体从体相扩散到电极表面和气体在电极内部的扩散两个步骤组成。气体从体相扩散到电极表面这一过程对电极本身的性能影响不大, 它仅仅取决于气体流通管的结构以及气体流速。气体在电极内部的扩散这一过程与电极微观结构密切相关, 如果气相扩散为整个总反应的速控步骤, 则电极极化电阻与氧分压成正比例关系。

2.2.2 电荷转移反应为速控步骤

假设电荷转移反应是按照下述反应式进行:



其中 O_σ 为吸附在 Pt 电极表面的氧原子, V_O 为电解质中的氧空穴, $\text{O}_\text{O}^\times$ 为电解质中的氧离子, σ 为 Pt 电极上的空位。由于 V_O 和 $\text{O}_\text{O}^\times$ 的浓度仅仅取决于电解质的组成, 因此电极反应发生时, 外电流可用下述公式描述^[173]:

$$i = i^+ - i^- = k^+ a_0 \exp(-2\alpha_k F\eta/RT) - k^- a_\sigma \exp(2\alpha_a F\eta/RT) \quad (2.11)$$

其中 i^+ 为反应式 2.10 正向反应的电流, i^- 为反应式 2.10 逆向反应的电流; k^+ 和 k^- 为反应速率常数, a_0 和 a_σ 分别为 Pt 电极表面氧原子的活度以及空位的活度, E 为电极过电位。在平衡条件下, 外电流 $i = 0$, $i^+ = i^- = i_0$ 且通常情况下:

$$\alpha_a = \alpha_k = 0.5, \quad (2.12)$$

因此平衡条件下的电极电势 E_0 和电极交流电流 i_0 可用下述公式表示:

$$E_0 = RT/2F \cdot \ln(k^+ a_0 / k^- a_\sigma) \quad (2.13)$$

$$i_0 = (k^+ k^- a_0 a_\sigma)^{1/2} \quad (2.14)$$

而另一方面, 电荷转移反应为速控步骤, 则代表吸附解离反应 $\text{O}_2 + 2\sigma = 2\text{O}_\sigma$ 达到平衡, 这意味着^[179]:

$$\mu(\text{O}_2) + 2\mu(\sigma) = 2\mu(\text{O}_\sigma) \quad (2.15)$$

其中 μ 为化学势, 且可用下述公式表示:

$$\mu(\text{O}_2) = \mu^0(\text{O}_2) + RT \ln P_{\text{O}_2} \quad (2.16)$$

其中 $\mu^0(\text{O}_2)$ 为标准化学势。由式 2.15 和式 2.16, 可得:

$$a_0 / a_\sigma = C X_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (2.17)$$

其中 C 为常数。将式 2.17 代入式 2.14 可得:

$$i_0 \propto a_\sigma X_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (2.18)$$

$$i_0 \propto a_0 X_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (2.19)$$

如果氧分压足够大, 使得 Pt 电极表面吸附的氧原子浓度达到饱和, 则 a_0 可看作是常数, 此时电极的交流电流密度正比于 $X_{\text{O}_2}^{-1/4}$; 而在氧分压足够小的情况下, a_v 为常数, 此时电极交换电流密度正比于 $X_{\text{O}_2}^{1/4}$ 。

2.2.3 表面扩散为速控步骤^[32, 41]

Pt 电极表面上的氧原子吸附一般可认为是 Langmuir 吸附。如果假定氧原子

在 Pt 电极表面的覆盖率为 θ_σ , 则当 θ_σ 给定之后, Pt 电极表面的氧活度则可用下述公式描述^[41]:

$$\theta_\sigma/(1-\theta_\sigma)=K \cdot X_{O_2}^{1/2} \quad (2.20)$$

其中 X_{O_2} 为气相中氧分压, K 为吸附解离反应的反应常数。

当扩散对电极反应的影响不能忽略时, 反应 2.10 式的外电流可用下述公式进行描述^[41,173]:

$$i = [\exp(-\alpha_k V_*) - \exp(\alpha_a V_*)]/[I_0^{-1} + (I^+)^{-1} \exp(-\alpha_k V_*) + (I^-)^{-1} \exp(\alpha_a V_*)] \quad (2.21)$$

其中 $V_* = 2F\eta/RT$, I^+ 和 I^- 分别为阳极反应和阴极反应的极限电流, I_0 为交换电流。

当电极反应的过电位小于 50mV 时, 式 2.21 式可表示为:

$$i = nV_*/[I_0^{-1} + (I^+)^{-1} + (I^-)^{-1}] \quad (2.22)$$

当 I^+ 、 $I^- \ll I_0$ 时, 电极反应由氧原子在 Pt 电极表面的扩散控制, 此时, 电极极化电阻值可表示为:

$$R_p = \eta/i = RT/(nFI^+) + RT/(nFI^-) \quad (2.23)$$

假定氧原子是通过表面扩散途径达到 Pt/YSZ 界面, 且氧原子的平均扩散长度为 δ 。则极限电流 I^+ 、 I^- 可用下述公式表示:

$$I^+ = D_0 n F C_\sigma / \delta \quad (2.24)$$

$$I^- = D_0 n F [C_0 - C_\sigma] / \delta \quad (2.25)$$

其中 D_0 为氧原子在 Pt 电极表面的扩散系数, C_σ 为 Pt 电极表面的氧原子浓度, C_0 为 $\theta_\sigma=1$ 时 Pt 电极表面的氧原子浓度。

当 $\theta_\sigma \ll 1$ 时, 由 2.20、2.23 和 2.24 式可得^[41]:

$$R_p = RT/(nFI^+) \propto X_{O_2}^{-1/2} \quad (2.26)$$

当 $\theta_\sigma \gg 1$ 时, 由 2.20、2.23 和 2.25 式可得^[41]:

$$R_p = RT/(nFI^-) \propto X_{O_2}^{1/2} \quad (2.27)$$

上述推导结果推导结果表明, 当氧原子在 Pt 电极表面的扩散为速控步骤时, 电极极化电阻与 $X_{O_2}^{1/2}$ 或 $X_{O_2}^{-1/2}$ 成正比。这一结果与 Mizusaki^[32,33] 的推导结果类似。

Mizusaki 假定氧原子的平均扩散长度为 δ , 且在 $\delta > x > 0$ 的范围内, 氧原子的流量为定值, 推导得电极电导率可用下述公式表示^[32]:

$$\sigma_e = (\partial i / \partial \eta)_{\eta=0} = 4F^2 B D_0 c a_O^* X_{O_2}^{\frac{1}{2}} / (a_O^* + X_{O_2}^{\frac{1}{2}})^2 \delta \quad (2.28)$$

其中 B 为单位电极面积中 Pt/YSZ 界面的长度, D_0 为成正比于吸附氧原子移动速率的常数, c 为氧吸附位的表面浓度, a_O^* 为 $\theta=1/2$ 时 Pt 电极表面的氧活度。当气相中氧分压较高时, $a_O^* \ll X_{O_2}^{\frac{1}{2}}$, 此时电极电导率 $\sigma_e \propto X_{O_2}^{\frac{1}{2}}$; 而当气相中氧分压较小时, $a_O^* \gg X_{O_2}^{\frac{1}{2}}$, 此时电极电导率 $\sigma_e \propto X_{O_2}^{\frac{1}{2}}$ 。

2.2.4 解离吸附为速控步骤 [32,33]

氧分子在 Pt 电极表面的吸附解离速率方程式可表示为:

$$v = k P_{O_2} (1 - \theta_\sigma)^2 - k' \theta_\sigma^2 \quad (2.29)$$

其中 v 为单位面积 Pt 电极的反应速率, k 和 k' 为速率常数。Mizusaki 推导出此时电极电导率则可表示为 [32]:

$$\sigma_e = 16F^2 A k a_O^{*2} P_{O_2} \times \{RT[X_{O_2}^{\frac{1}{2}} + a_O^*]^2\}^{-1} \quad (2.30)$$

其中 A 为 Pt 电极的活性面积, a_O^* 为 $\theta=1/2$ 时 Pt 电极表面的氧活度。

当气相中氧分压较高时, $a_O^* \ll X_{O_2}^{\frac{1}{2}}$, 电极电导率 (或电极极化电阻) 与氧分压无关; 而当气相中氧分压较小时, $a_O^* \gg X_{O_2}^{\frac{1}{2}}$, 此时电极电导率 $\sigma_e \propto X_{O_2}$ 。

2.3 实验结果

2.3.1 焙烧温度对电极性能及氧电化学还原过程的影响

2.3.1.1 电极形貌及电极交流阻抗图谱

对一定量的催化剂而言, 电极催化剂的催化能力与其比表面积有关。增加电极催化剂的比表面积是提高电极催化反应效率的有效手段。电极催化活性中心位于电极催化剂/电解质/反应气三相界面处, 因此电极中微孔数量以及孔径大小的变化, 会显著的改变三相界面长度。由三相界面的定义, 可用如下公式近似表示电极三相界面长度 [9]:

$$L=f_1f_2Nd\pi \quad (2.31)$$

式中 d 为贵金属电极表面微孔平均表观直径; N 为贵金属电极单位表面积微孔的数量; f_1 为形貌系数, f_1 在实验烧结温度范围内变化不大; f_2 为界面结合系数, 反映贵金属颗粒与电解质基体的结合状况。随传感器制备工艺和组成不同, 上述参数会发生明显的变化, 因而会对传感器最终的性能产生影响。

图 2.4 为改变电极烧成温度制备得到的 1#-4# 电极的扫描电镜图谱。可以看出, 对 1-4# 传感器, 在较低温度下烧结的电极, 其表面金属颗粒较小, 并且分布着大量的微孔, 而随着电极烧结温度的升高, 电极表面分布着的微孔尺寸不断增大, 数量不断减少, 金属颗粒有逐渐长大致密化的趋势。

图 2.5 示出了 1-4# 传感器在 700℃、开路电势条件下的交流阻抗谱图, 使用图 2.2 所示的等效电路图对所得到的交流阻抗谱图拟合得到的传感器电解质电阻和电极极化电阻数值如表 2.2 所示。可以看出, 对 1-4# 电极, 当电极烧结温度由 700℃ 依次增加到 1100℃ 时, 在不同温度点测量得到的电极极化电阻均表现出下述规律: 随烧结温度增加, 电极极化电阻先减小, 后增大; 在约 900℃ 处电极极化电阻出现最小值。由于平衡电势条件下的电极极化电阻能够准确反应电极对

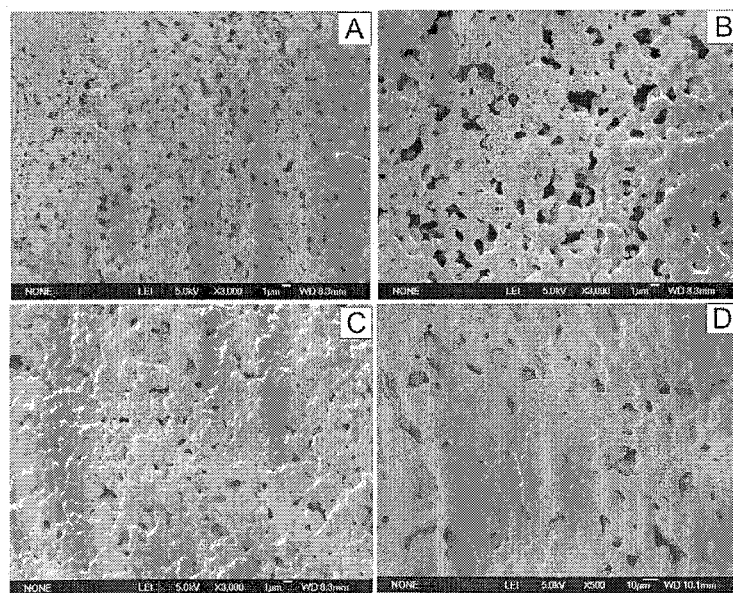


图 2.4 样品电极表面形貌, A-1# 电极, B- 2# 电极, C- 3# 电极, D- 4#电极

Figure 2.4 the surface morphologies of the electrode samples, A-1# electrode, B- 2# electrode, C- 3# electrode, D- 4#electrode

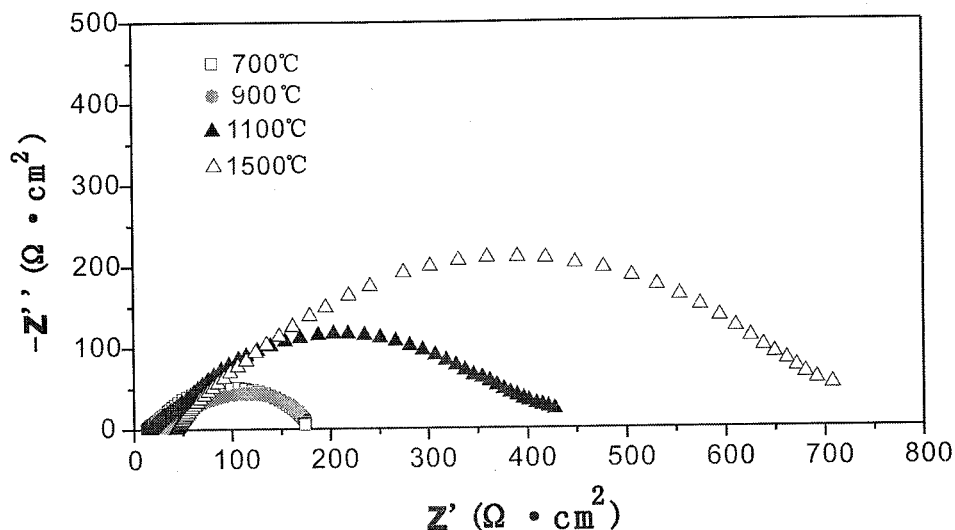


图 2.5 不同烧成温度的 Pt 电极在 700℃ 下的交流阻抗谱图

Figure 2.5 the impedance spectra of Pt electrodes with different sintering temperatures

表 2.2 不同烧成温度的 Pt 电极在 700℃ 下的电极极化电阻

Table 2.2 the electrochemical reaction resistances of Pt electrodes with different sintering temperatures

No.	Polarization resistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
1#	171
2#	158
3#	423
4#	687

氧还原反应的催化活性,因此表 2.2 的实验结果同时还意味着:烧成温度为 900℃ 的电极对氧还原反应的催化活性最高。这一实验结果可以定性解释为:随着电极烧结温度的升高, Pt 电极金属颗粒逐步长大,促使电极表面孔洞直径变大,但同时单位电极表面积的孔洞数量 N 却迅速减少,金属铂电极也逐渐变得致密;因此, 700℃ 烧结样品的单位电极表面积的孔洞数量较多,但是电极表面孔径却较小,使得 Pt/空气/YSZ 三相边界长度 L 较短;同理, 1100℃ 烧结的样品的电极表面孔洞孔径虽然很大,但单位电极表面的孔洞数量较少,也使得 Pt/空气/YSZ 三相边界长度 L 较短;只有在使电极表面孔洞孔径和单位电极表面的孔洞数量适中的 900℃ 烧结的样品,其二者之积最大,而呈现出较长的 Pt/空气/YSZ 三相边界长度 L ,此时电极的催化活性也最高。

2.3.1.2 不同温度条件下的电极极化电阻

图 2.6 为 2#电极在不同温度条件下的交流阻抗图谱。可以看出,在较高温度条件下(700℃),2#电极的 Nyquist 谱图中的圆弧为一个比较完整的半圆弧;随测量温度减低,圆弧半径逐渐增大,而圆弧的弧长也逐渐减小。在阻抗测量的频率变化范围为 10^5 - 10^3 Hz、测量温度为 450℃时, Nyquist 谱图中出现的圆弧弧长仅仅为 1/8 圆周长;显然,利用该圆弧来求取该温度下的电极极化电阻会造成误差。

在交流阻抗实验的频率范围不能覆盖整个电极过程的情况下,线性极化实验是交流阻抗实验的重要补充^[180]。图 2.7 为 2#电极的电流(i)-极化电压(U)曲线。可以看出,在较低的极化电位区间内($U < 100\text{mV}$), i - U 曲线近似为一条过原点的直线。该直线的斜率 $\partial U / \partial i$ 通常被称作为线性极化电阻 (R_l),其数值可用等效电路图 2.2 中所示的极化电阻和电解质电阻来表示: $R_l = R_p + R_s$ 。而当电解质电阻 R_s 远小于电极极化电阻时,有 $R_l = R_p$,即线性极化电阻和开路条件下的电极极化电阻相等。

由图 2.6 可以看出,在较低的测试温度下($\leq 500^\circ\text{C}$),电极极化电阻超过 $20000\Omega\cdot\text{cm}^2$,而电解质电阻不到 $200\Omega\cdot\text{cm}^2$,因此,此时可以用线性极化电阻来表示电极在开路电势条件下的极化电阻。当测试温度较高($> 500^\circ\text{C}$)时,用线性极化电阻扣除电解质电阻也可以得到电极极化电阻,其数值与采用交流阻抗测量方法得到的极化电阻一致。

在本文接下来的实验中,使用线性极化测量方法得到较低测试温度下($\leq 500^\circ\text{C}$)1#-4#电极的极化电阻;而使用交流阻抗方法或线性极化方法得到较高测试温度下($> 500^\circ\text{C}$)的电极极化电阻。

表 2.3 列出了不同温度条件下(500℃-600℃)纯 Pt 电极的电极极化电阻。将表 2.3 中电极极化电阻 R_p 作为温度倒数的函数表示在图 2.9 中。由图 2.9 可以看出, R_p 的对数与温度的倒数呈现线性关系。这一结果表明,电极中发生的电化学反应过程是活化过程,且满足 Arrhenius 关系:

$$R_p = K_p \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right) \quad (2.32)$$

表 2.4 列出了在更宽的温度变化范围内(500℃-750℃),1#-4#电极的极化

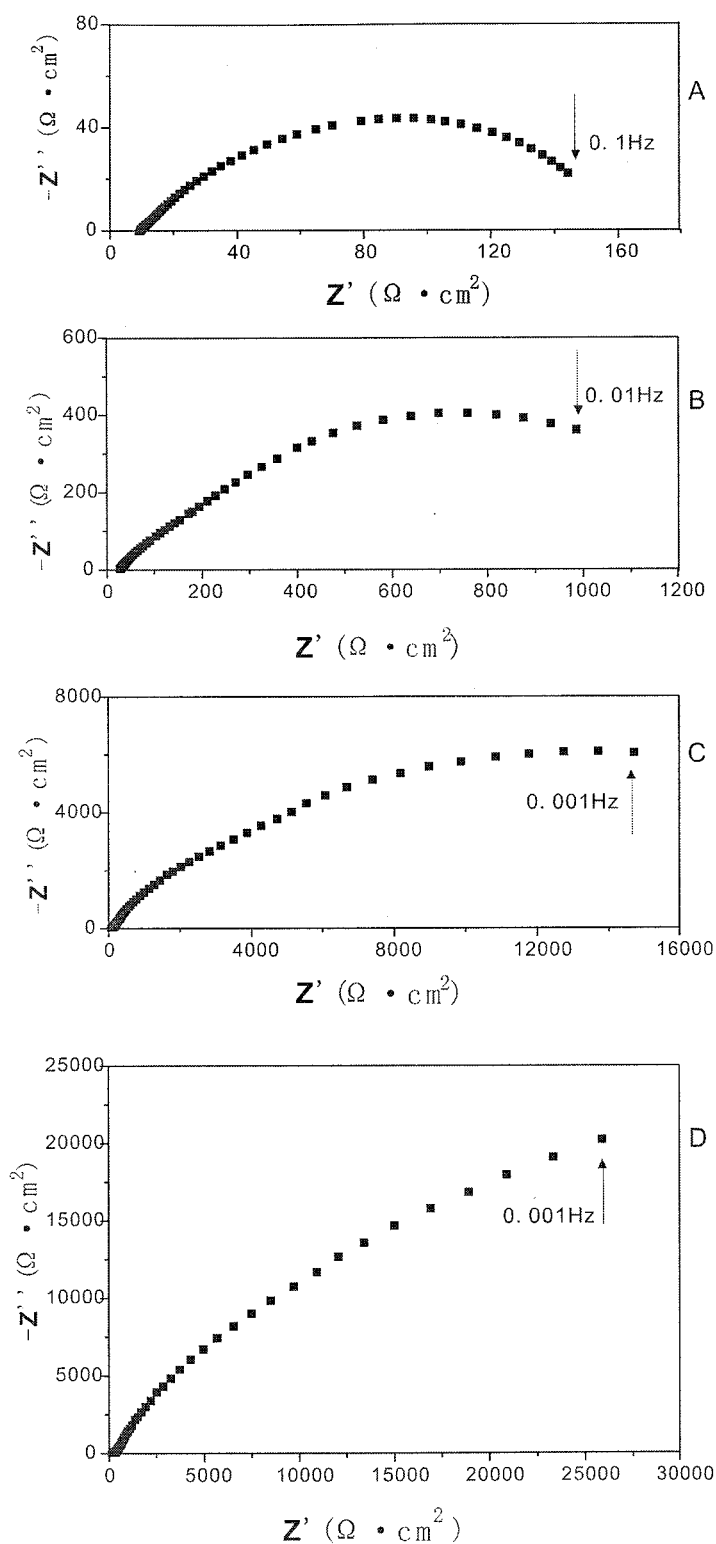


图 2.6 2#电极在不同测试温度下的交流阻抗图谱, A-700°C, B-600°C, C-500°C, D-450°C

Figure 2.6 impedance spectra of 2# electrode at different temperatures, A-700°C, B-600°C, C-500°C, D-450°C

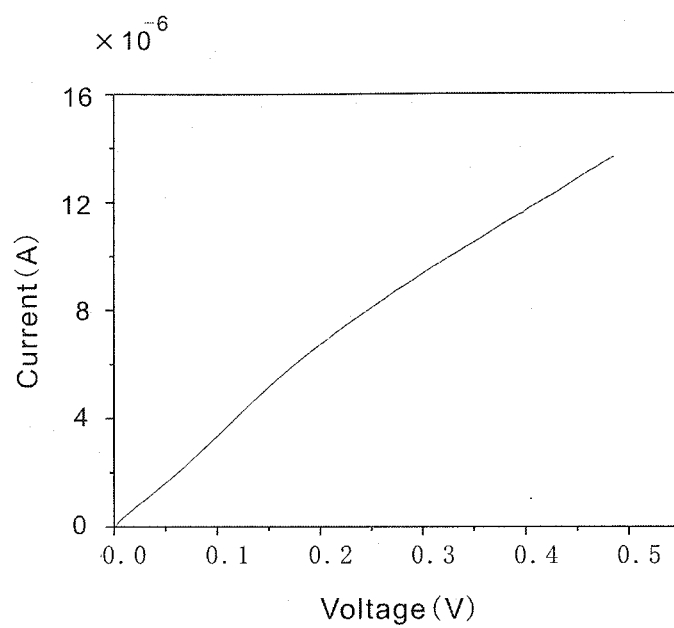


图 2.7 500°C 温度下 2# 电极的 i-U 曲线

Figure 2.7 i-U curve of 2# electrode sample at 500°C

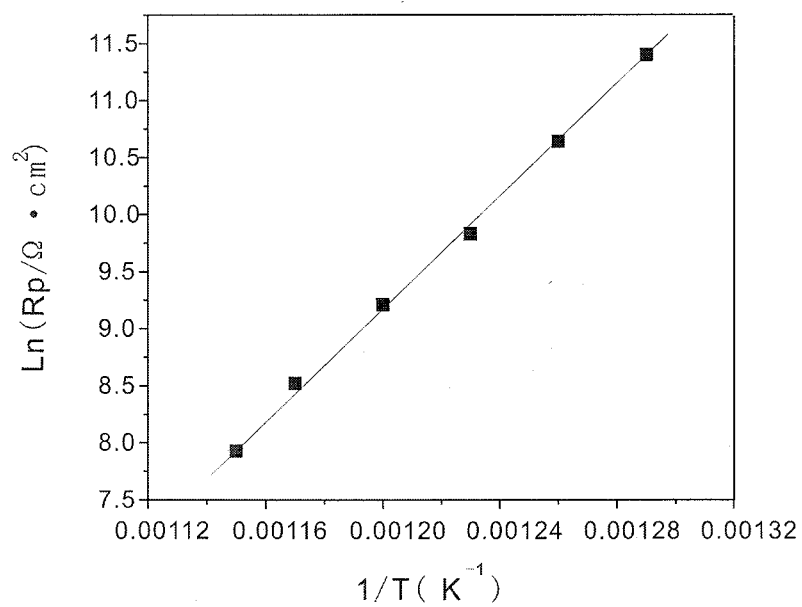


图 2.8 纯 Pt 电极在 500°C-600°C 温度范围内的极化电阻

Figure 2.8 the polarization resistance of pure Pt electrode in the region of 500°C-600°C

表 2.3 纯 Pt 电极在不同温度条件下的极化电阻

Table 2.3 Polarization resistance of pure Pt electrode
at different temperatures

$T(^{\circ}\text{C})$	$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\ln R_p$	$1/(T+273)$
500	89321	11.40	0.00129
520	41772	10.64	0.001261
540	18582	9.83	0.00123
560	10160	9.21	0.0012
580	4983	8.52	0.001172
600	2809	7.93	0.001145

电阻。将表 2.4 中电极极化电阻 R_p 作为温度倒数的函数表示在图 2.9 中。四个电极电化学电阻在整个温度变化范围内表现出相同的变化规律：电极极化电阻都随温度升高而下降；在工作温度小于 600°C 以及高于 700°C 的温度区间内，电极极化电阻与温度的倒数成线性变化关系。根据 2.32 式计算得到的电极反应过程的活化能列于表 2.4 中。

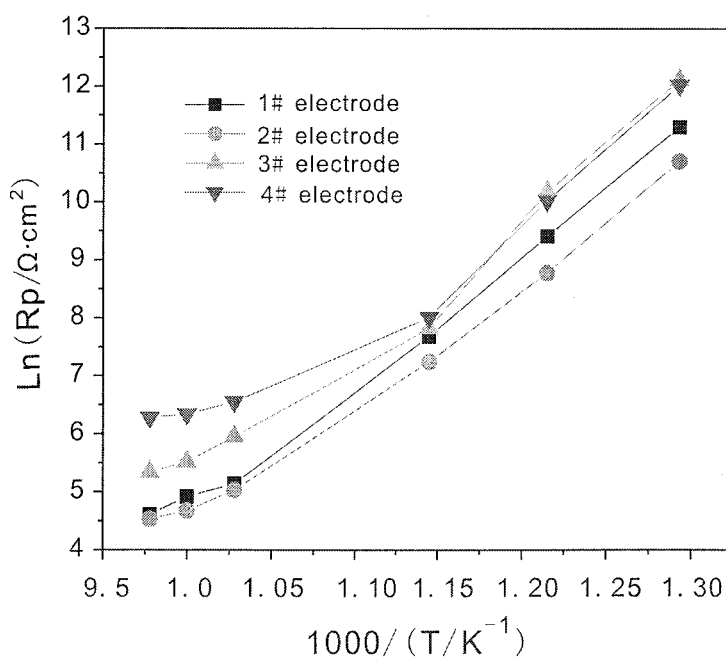


图 2.9 1#-4#电极在不同温度条件下的极化电阻

Figure 2.9 The polarization resistances of 1#-4# electrodes at different temperatures

表 2.4 1#-4#电极在不同温度条件下的电极极化电阻和活化能
Table 2.4 Polarization resistance and activation energy of 1#-4# electrodes
at different temperatures

$T(^{\circ}\text{C})$	$R_p(\Omega \cdot \text{cm}^2)$				$E_a(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			
	1#	2#	3#	4#	1#	2#	3#	4#
500	80821	44801	181679	166042				
550	12209	6502	26370	22697	208	201	245	229
600	2165	1394	2489	3010				
700	170	152	384	699				
725	137	108	250	567	87	81	101	51
750	100.5	92.8	208	533				

2.3.1.3 氧分压对电极极化电阻影响

分别在 750 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ 、650 $^{\circ}\text{C}$ 、600 $^{\circ}\text{C}$ 、550 $^{\circ}\text{C}$ 五个温度点测量了 1#和 2#电极在不同氧分压条件下的极化电阻, 测量时氧分压的变化范围为 10^{-3} atm-1.0 atm (氧分压大于 10^{-2} atm 的气体由图 2.3 所示测量系统中配气装置形成, 氧分压为 10^{-3} atm 的气体直接由气体公司定制)。测量结果如图 2.10 和图 2.11 所示。由图 2.10 图 2.11 可以看出, 在 700 $^{\circ}\text{C}$ 和 750 $^{\circ}\text{C}$ 两个温度点, 具有不同烧结温度的 1#-2#电极的 $\log R_p$ vs. $\log X_{\text{O}_2}$ 关系曲线均表现出几乎相同的变化趋势, 即 $\log R_p$ vs. $\log X_{\text{O}_2}$ 关系曲线几乎都在 $\log X_{\text{O}_2}=-1\sim-2$ 的时候出现最小值, 且在出现最小值之前, 在一定的氧分压范围内, $\log R_p$ vs. $\log X_{\text{O}_2}$ 关系曲线为一条直线, 计算得到的直线斜率同样示于图 2.10 和图 2.11 中。

在较高的温度条件下, $\log R_p$ vs. $\log X_{\text{O}_2}$ 出现最低点, 且电极极化电阻最低点所对应的氧分压 $X_{\text{O}_2}^*$ 则随温度下降而下降; 而当温度下降到 650 $^{\circ}\text{C}$ 以下时, $\log R_p$ 对 $\log X_{\text{O}_2}$ 的依赖性减小。当测量温度为 550 $^{\circ}\text{C}$ 和 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, 随气体中氧分压大小改变, 具有不同烧结温度的 1#-2#电极极化电阻的变化不太明显。例如, 对于 1#电池, 在 550 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下, 当氧分压为 10^{-3} atm 时, 测量得到的电极极化电阻对数值为 4.06; 而当氧分压为 10^{-2} atm 时, 测量得到的电极极化电阻对数值为 4.01。

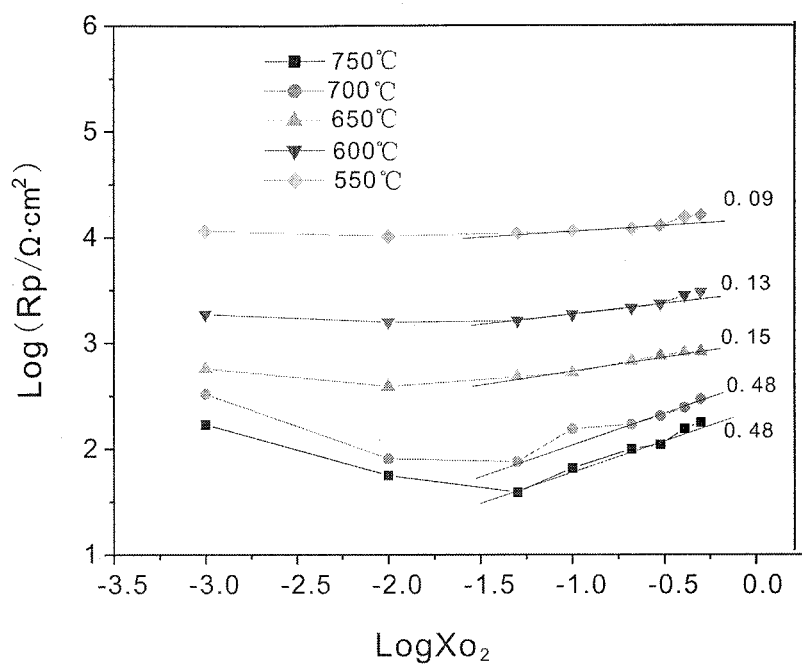


图 2.10 不同氧分压条件下 1#电极的极化电阻

Figure 2.10 the polarization resistances of 1# electrode at different oxygen partial pressures

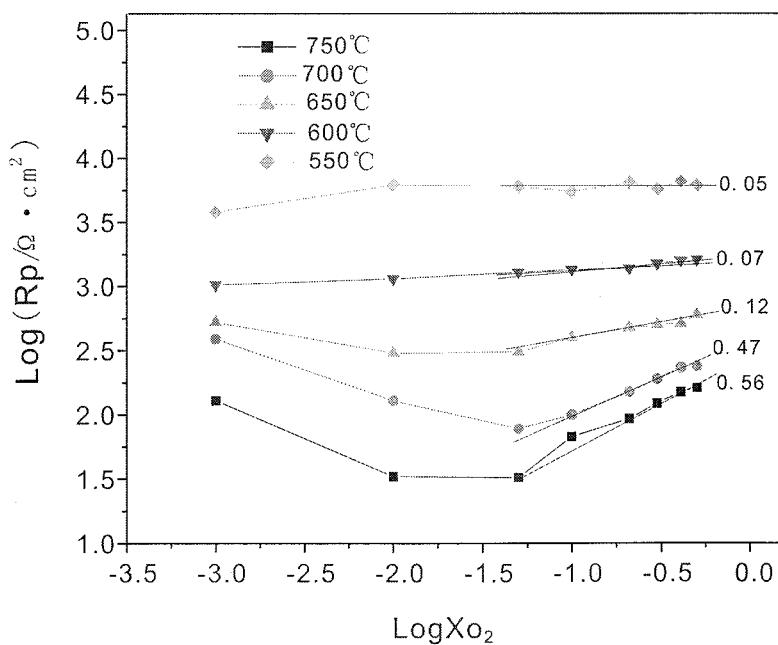


图 2.11 不同氧分压条件下 2#电极的极化电阻

Figure 2.11 the polarization resistances of 2# electrode at different oxygen partial pressures

2.3.2 YSZ 和炭黑造孔剂加入对电极性能和氧电化学还原过程的影响

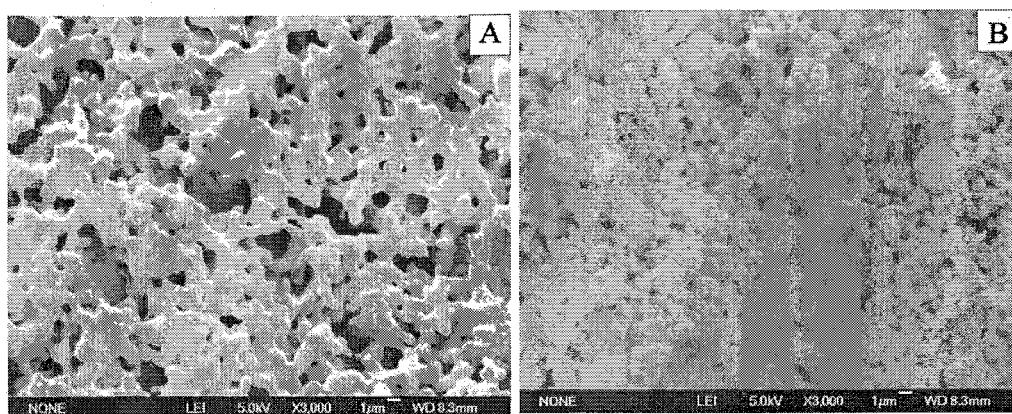


图 2.12 样品电极表面形貌, A-5#电极, B-6#电极

Figure 2.12 surface morphologies of the electrode samples, A-5# electrode, B-6# electrode

图 2.12 示出了 5#和 6#电极的扫描电镜图谱。相比 1-4#电极 (图 2.4), 5#电极表现出明显增多的孔隙, 这可能是由于电极制备过程加入了造孔剂; 6#电极中, 颗粒粒径明显比 1-4#电极中的颗粒粒径小, 这可能是由于在电极制备过程中加入了 YSZ 电解质, 而 YSZ 电解质可以抑制烧结过程中电极催化剂颗粒的团聚。

图 2.13 和图 2.14 分别为 6#和 5#电极在不同测量温度、平衡电极电势下的交流阻抗图谱。根据交流阻抗图谱中的中低频区的圆弧, 可以拟合得到电极在平衡电极电势下的极化电阻。但是, 由图 2.13 可以看出, 在较低的测试温度下, 交流阻抗测量的频率范围显然不能涵盖整个电极过程, 因此, 采用线性极化方法对交流阻抗测量的结果进行补充。两种不同测试方法得到的电极极化电阻列于表 2.5 中。对于 6#电极, 无论是在高温条件下, 还是在低温条件下, 采用交流阻抗测量得到的极化电阻数值与采用线性极化方法得到极化电阻数值相近; 而对于 5#电极, 只在较高温度条件下 ($>500^{\circ}\text{C}$), 采用交流阻抗方法得到的电极极化电阻与采用线性极化方法得到的极化电阻近似相等, 在较低温度条件下 ($<500^{\circ}\text{C}$) 采用交流阻抗方法得到的电极极化电阻与采用线性极化方法得到的极化电阻存在较大偏差, 此时测量以线性极化方法得到的极化电阻为准。

将表 2.5 中 5#和 6#电极的极化电阻 R_p 作为温度倒数的函数表示在图 2.15 中。两个电极的极化电阻在整个温度变化范围内表现出相同的变化规律: 电极极化电阻都随温度升高而下降; 在 500°C - 600°C 以及 700°C - 750°C 温度区间内, 电极极化电阻与温度的倒数成线性变化关系。

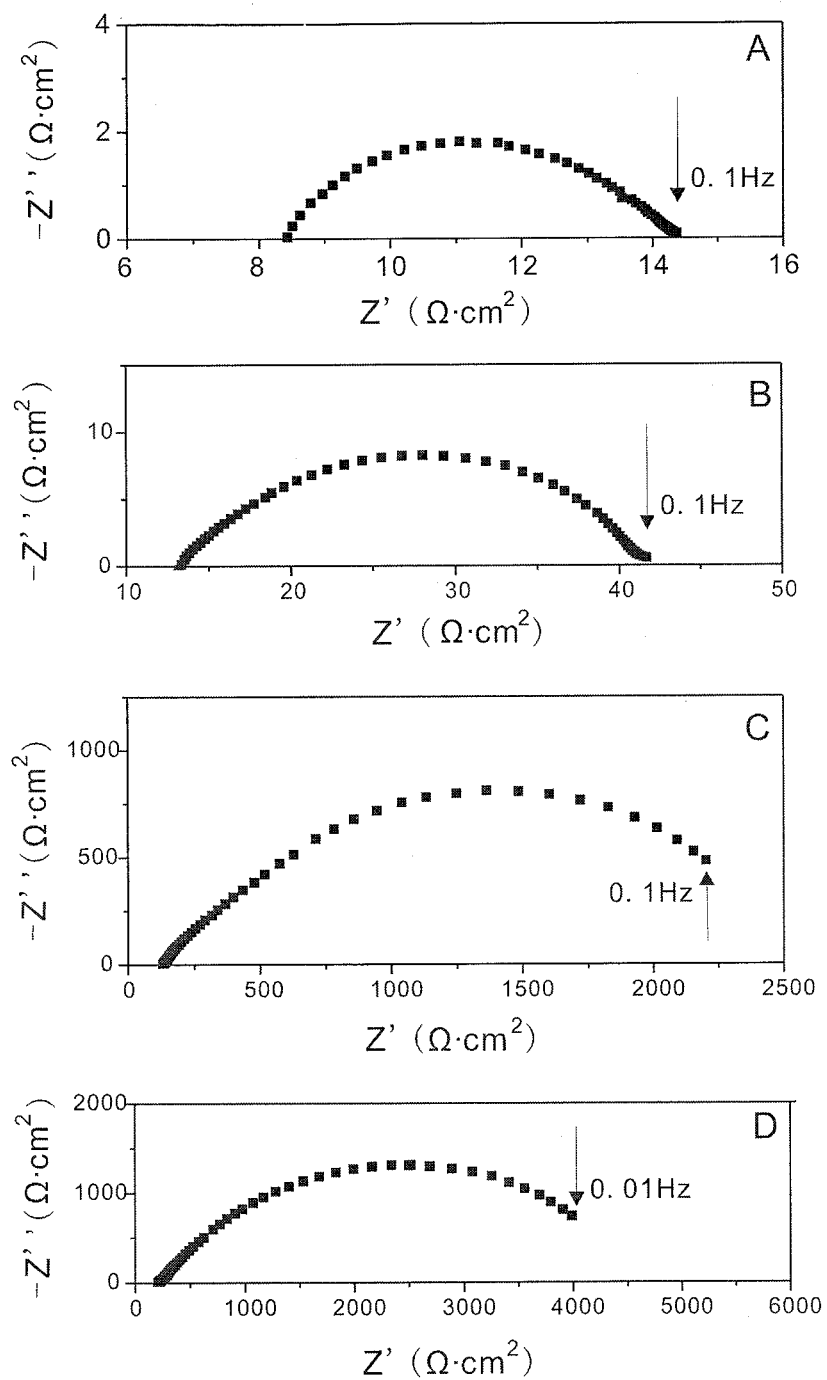


图 2.13 6#电极在不同温度下的交流阻抗图谱, A-700°C, B-600°C, C-500°C, D-450°C

Figure 2.13 impedance spectra of 6# electrode at different temperatures, A-700°C, B-600°C, C-500°C, D-450°C

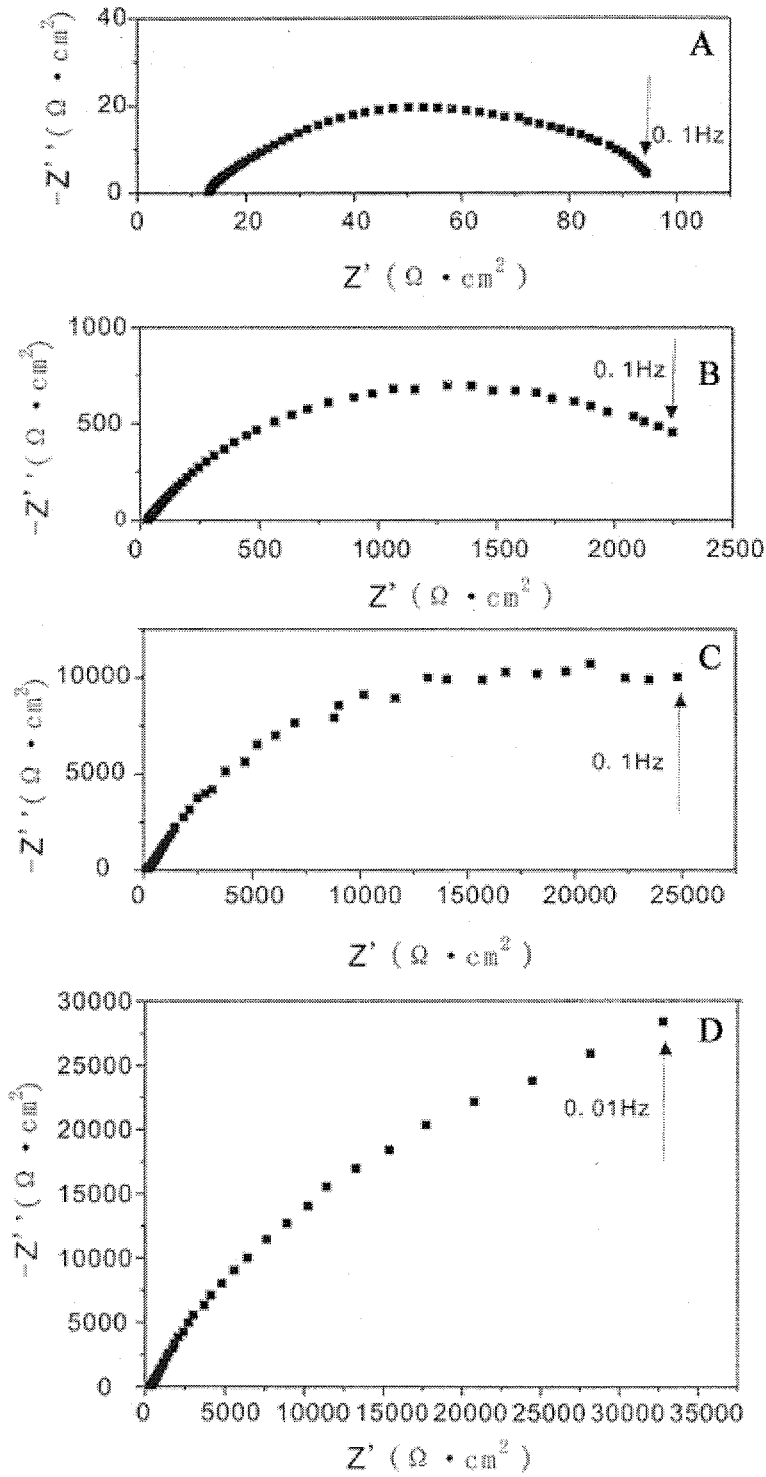


图 2.14 不同温度条件下 5#电极的交流阻抗图谱, A-700℃, B-600℃, C-500℃, D-450℃

Figure 2.14 the impedance spectra of 5# electrode at different temperatures, A-700℃, B-600℃, C-500℃, D-450℃

表 2.5 5#和 6#电极在不同温度条件下的电极极化电阻, EIS-阻抗法测量得到的结果,
LSV-线性极化法测量得到的数据

Table 2.5 the polarization resistances of 5# and 6# electrodes at different temperatures, EIS-measured with impedance measurements, LSV-measured with linear polarization method.

$T(^{\circ}\text{C})$	$R_p(\Omega \cdot \text{cm}^2)$				$E_a(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	
	5#		6#		5#	6#
	EIS	LSV	EIS	LSV		
500	98736	120571	2392	2415		
550	35781	18033	225	234	221	253
600	3658	2565	27.38	27.96		
700	85	88	5.81	5.78		
725	71.3	66	4.09	4.13	87	108
750	62.5	51.9	2.94	2.97		

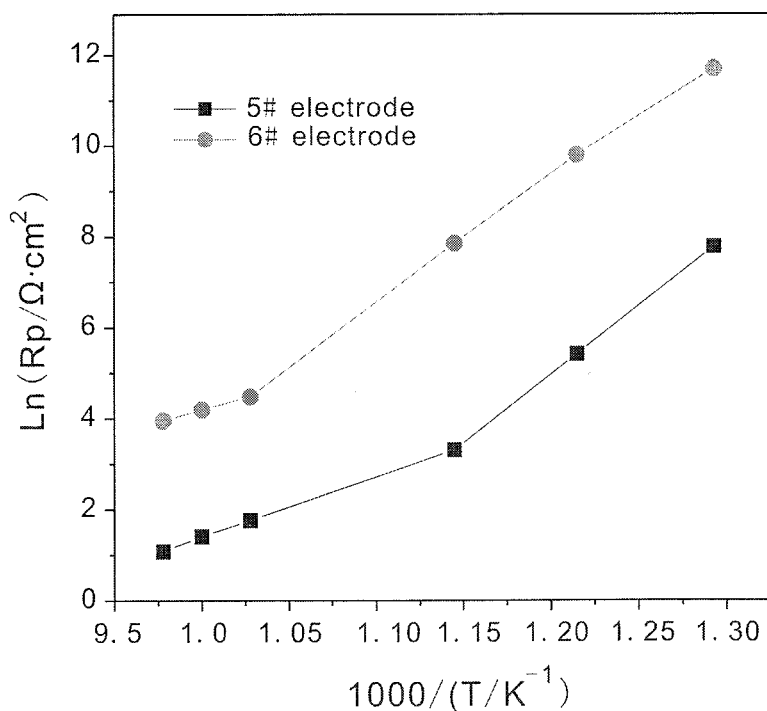


图 2.15 5#和 6#电极在不同温度条件下的极化电阻

Figure 2.15 the polarization resistances of 5# and 6# electrodes at different temperatures

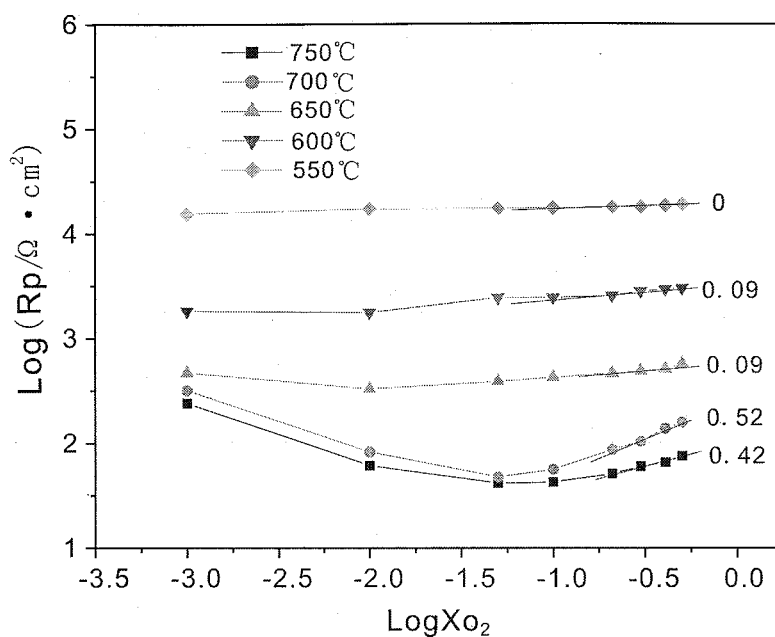


图 2.16 不同氧分压条件下 5#电极的极化电阻

Figure 2.16 the polarization resistances of 5# electrode at different oxygen partial pressures

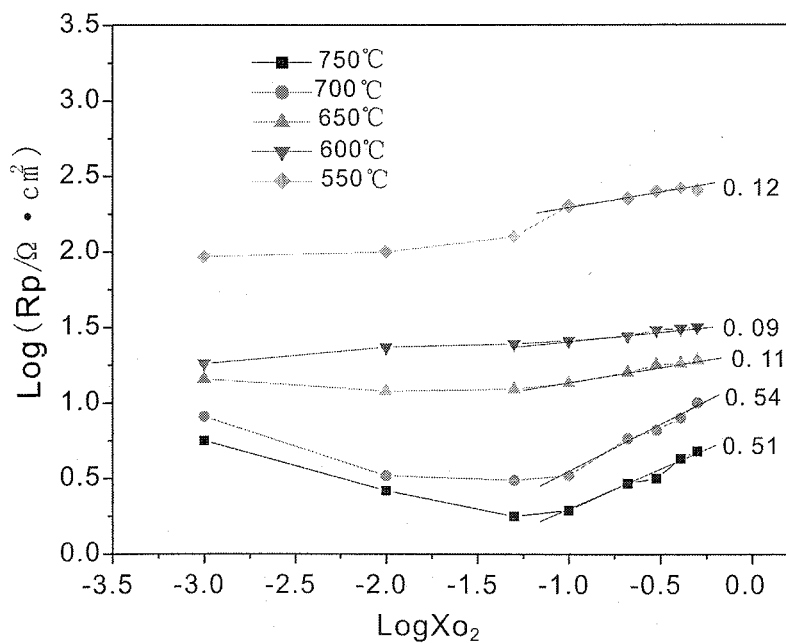


图 2.17 不同氧分压条件下 6#电极的极化电阻

Figure 2.17 the polarization resistances of 6# electrode at different oxygen partial pressures

图 2.16 和图 2.17 分别为 5#和 6#电极的 $\log R_p$ vs. $\log X_{O_2}$ 关系曲线。在 700℃ 和 750℃ 两个温度点, 5#和 6#电极的 $\log R_p$ vs. $\log X_{O_2}$ 曲线都在 $\log X_{O_2}=-1\sim-2$ 的时候出现最小值, 且在出现最小值之前, 在一定的氧分压范围内, $\log R_p$ vs. $\log X_{O_2}$ 曲线为一条直线, 计算得到的直线斜率示于图 2.16 和图 2.17 中。在较高的温度下, $\log R_p$ vs. $\log X_{O_2}$ 曲线出现最低点, 且电极极化电阻最低点所对应的氧分压 $X_{O_2}^*$ 则随温度下降而下降; 而当温度下降到 650℃ 以下时, $\log R_p$ 对 $\log X_{O_2}$ 的依赖性减小。

2.3.3 催化剂载量对电极性能的影响

2.3.3.1 纯 Pt 电极

在 YSZ 基氧传感器电极制备过程中, 一般采用万用表测量 Pt 电极任意两点间的表面电阻, 然后通过电极表面电阻的大小来判断电极的电子电导是否已达到要求。表面电阻的大小与涂覆在传感器电解质元件上的 Pt 催化剂载量密切相关, 增加传感器电极 Pt 催化剂的载量无疑有助于减小表面电阻, 但也会提升电极制作成本, 同时还会使传感器电极层变厚, 从而增加气体传质阻力, 使电极性能受到影响。

表 2.6 纯 Pt 电极表面电阻随催化剂载量的变化情况
Table 2.6 the variation of the surface resistance of pure Pt electrode
with different catalyst loadings

Pt catalyst loading(mg/cm ²)	Surface resistance(Ω)
5	5000
7	600
10	1.0
12	1.0

为考察催化剂载量对纯 Pt 电极表面电阻的影响, 采用万用表测量 2#、7#、8#、9#四个电极任意两点之间的电阻, 同时记录 Pt 催化剂载量和表面电阻之间的关系。为方便比较, 以万用表两个探针之间间距为 5mm 时测量得到表面电阻作为记录依据。测量结果如表 2.6 所示。

当电极催化剂载量从 3mg/cm² 增加到 10mg/cm² 时, 电极表面电阻从 10000Ω 迅速降低到 1Ω 以下; 而当催化剂载量从 10mg/cm² 继续往上提升时, 表面电阻的数值却不再减小。由于万用表探针和 Pt 电极表面之间具有固有的接触电阻,

其数值一般为 $0.6\sim 1\Omega$ ，当测量得到的电极表面电阻小于 1Ω 时，意味着 Pt 电极具有良好的电子导电性能。因此，根据表 2.6 的实验结果，电极催化剂载量增加到 10 mg/cm^2 时，电极的电子电导即已达到要求。

表 2.7. 催化剂载量改变时电极极化电阻和电解质电阻的变化情况
(测量温度为 700°C ，*表示电阻大到仪器无法测量)

Table 2.7 the variations of polarization resistances and electrolyte resistances of the electrodes with different catalyst loadings

Electrode No.	Pt catalyst loading(mg/cm^2)	Electrolyte resistance($\Omega\text{ cm}^2$)	Polarization resistance($\Omega\text{ cm}^2$)
7#	5	*	*
8#	7	800	6000
2#	10	13	152
9#	12	12.5	148

表 2.7 列出了不同催化剂载量的 2#、7#、8#、9# 电极的交流阻抗测量结果。可以看出，随催化剂载量的增加，电极极化电阻和电解质电阻均逐渐变小；但是，当催化剂载量增加到一定数值之后，电极极化电阻和电解质电阻开始保持恒定，继续增加电极催化剂载量无益于电极性能的提高。

综合上述实验结果可以发现，为保证电极具有良好的电子电导率，纯 Pt 电极的催化剂载量必须高于一定数值；但是催化剂载量不是越高越好，催化剂载量过大，不但无益于电极性能的进一步提高，还会增加电极的制作成本。在本文实验中，一般将纯 Pt 电极的催化剂载量控制为 10mg/cm^2 。

2.3.3.2 Pt-YSZ 电极

10# 电极和 6# 电极均为 Pt-YSZ 复合电极，但 10# 电极具有更高的 Pt 催化剂载量。图 2.19 示出了 10# 电极在不同温度条件下的交流阻抗图谱。对比 6# 电极在不同温度条件下的交流阻抗图谱（图 2.13），可以发现，当测试温度大于 600°C 时，10# 电极的交流阻抗图谱在中频和低频区表现为两个半圆。这一实验结果与 Yoon 报道的类似，Yoon^[47] 认为这是由于气相传质阻力对高温条件下电极的阻抗测量结果产生了影响。因此，对 Pt-YSZ 电极，过高的 Pt 催化剂载量会导致电极厚度增加，不利于反应气体在电极中的传输。

电极制备过程中加入造孔剂可以改善反应气体在电极中的传输。12# 电极和

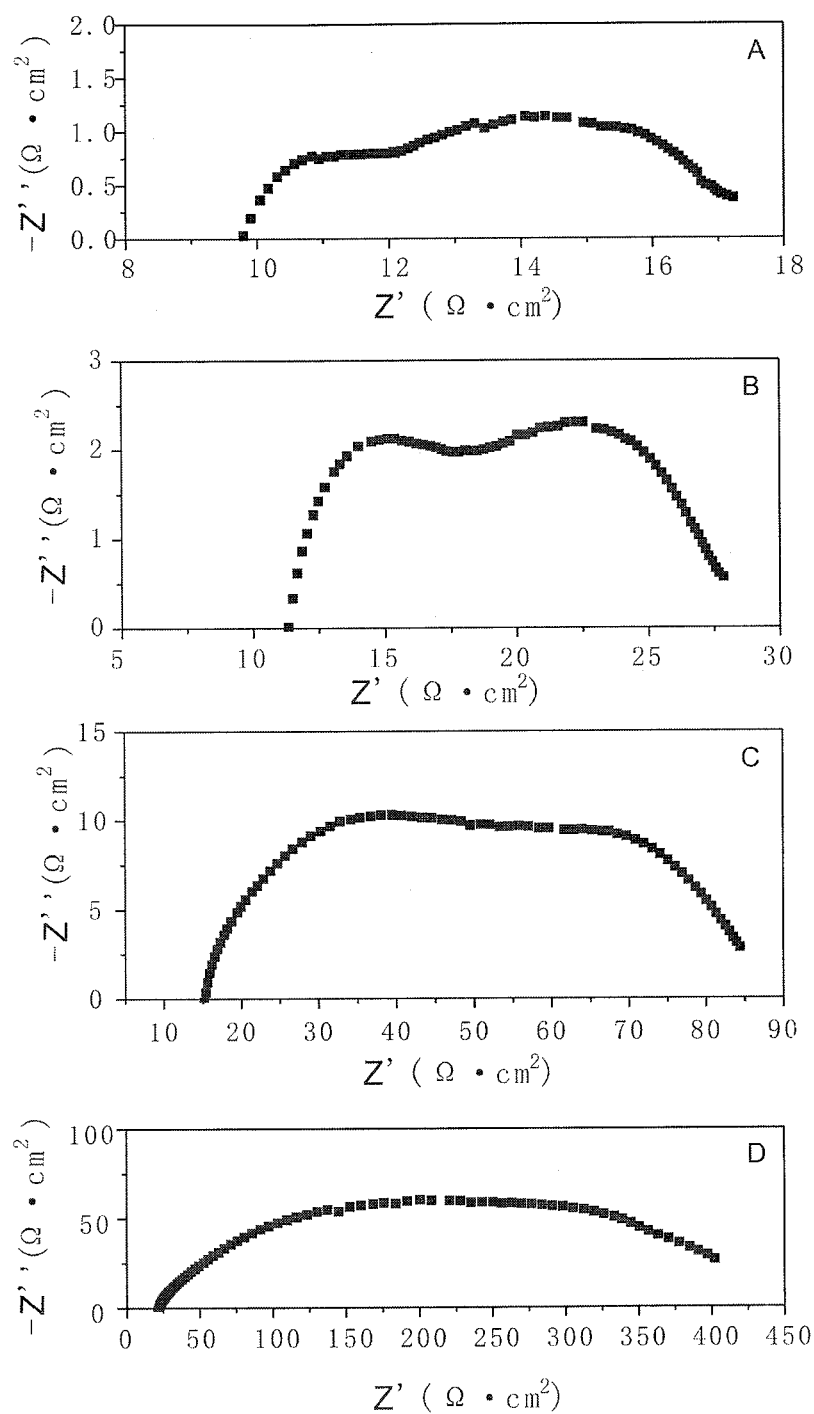


图 2.19 不同温度条件下 10# 电极的交流阻抗图谱, A-750°C, B-700°C, C-650°C, D-600°C

Figure 2.19 the impedance spectra of 10# electrode at different temperatures , A-750°C, B-700°C, C-650°C, D-600°C

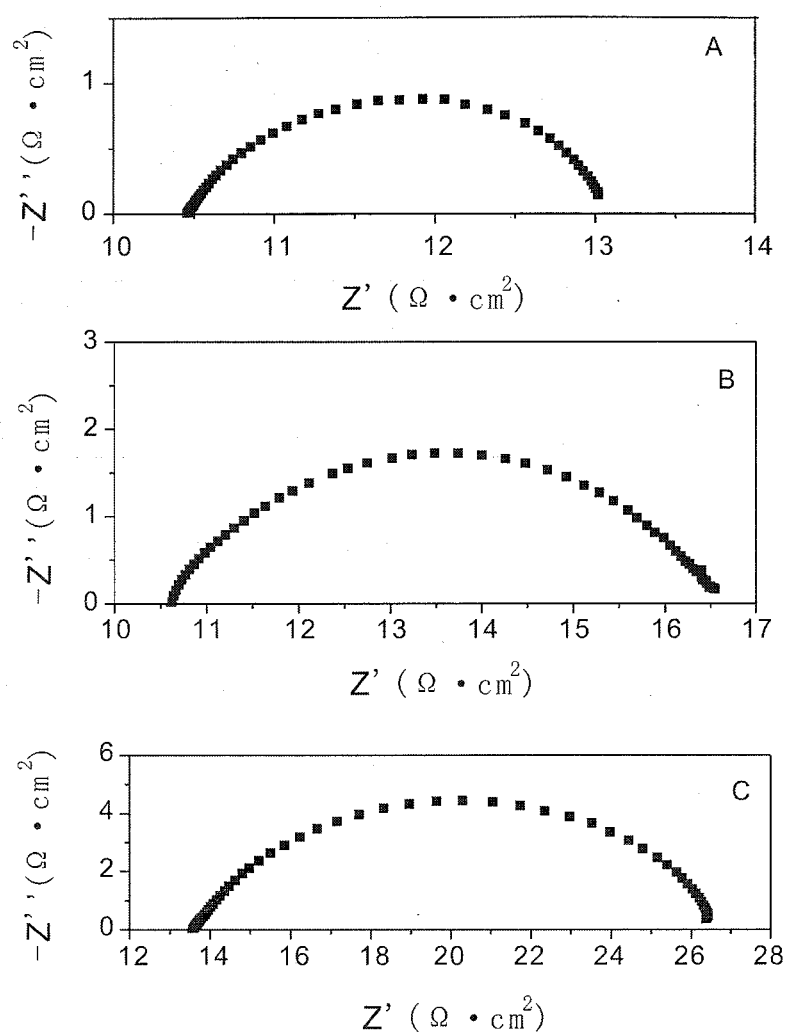


图 2.20 12#电极在不同温度条件下的交流阻抗图谱, A-750℃, B-700℃, C-650℃

Figure 2.20 the impedance spectra of 12# electrode at different temperatures
A-750℃, B-700℃, C-650℃

表 2.8. 催化剂载量改变时 Pt-YSZ 复合电极极化电阻和电解质电阻的变化情况 (测量温度为 700℃)

Table 2.8 the variations of polarization resistances and electrolyte resistances of Pt-YSZ composite electrodes with different catalyst loadings

Electrode No.	Pt catalyst loading(mg/cm ²)	Polarization resistance(Ω cm ²)
10#	10	12.3
11#	12	4.1
12#	14	3.2
13#	16	3.12

10#电极均为 Pt-YSZ 复合电极, 且具有相同的 Pt 催化剂载量, 不同的是 12#电极在电极制备过程中加入了炭黑造孔剂。图 2.20 为 12#电极在不同温度条件下的交流阻抗图谱。在所有的温度测量点, 12#电极的阻抗谱图中都只出现一个描述电化学反应过程的半圆, 这表明: 在电极制备过程中加入造孔剂可以有效降低气相传质阻力对阻抗测量的影响。

但是, 加入了造孔剂的 Pt-YSZ 复合电极的催化剂载量也不是越高越好。查全兴等^[173]推导了“金属-电解质”复合电极的极化电势和极化电流的一般表达式, 认为复合电极内部电极极化电势沿垂直于电极表面方向呈递减趋势; 当电极厚度超过一定数值之后, 电极内部离子电阻对电极性能的影响加剧, 此时电极电化学性能将不再随电极催化剂载量的增加而增加。因此, 对加入了造孔剂的 Pt-YSZ 复合电极, 电极催化剂载量也有一个最佳值。表 2.8 列出了具有不同催化剂载量的 10#、11#、12#和 13#电极在 700℃温度条件下的电极极化电阻。随催化剂载量的增加, 电极极化电阻变小; 当催化剂载量增加到一定数值之后, 电极极化电阻和电解质电阻开始保持恒定, 继续增加电极催化剂的载量无益于 Pt-YSZ 复合电极性能的提高, 比较合适的催化剂载量为 14 mg/cm²。

2.4 讨论

2.4.1 电极反应速控步骤推测

电极反应速控步骤是决定整个电极反应速率的关键步骤。YSZ 基氧传感器电极反应中, 速控步骤的反应速率直接决定着传感器最终的响应速率。

对发生在 Pt/YSZ 体系中的氧还原反应, 电极反应的速控步骤可能为下述四个步骤之一: 气相扩散、氧分子在 Pt 电极表面的吸附解离、氧原子在 Pt 电极表面的扩散以及氧原子在三相界面处的还原。

目前, 文献中一般是通过电极极化电阻 R_p (或交换电流 I_0 、电极电导率 σ_e , 三者的变换关系为: $\sigma_e = i_0 n F / RT$, $\sigma_e = R_p^{-1}$) 与氧分压 X_{O_2} 之间的对应关系来判断 Pt/YSZ 界面上氧还原反应的速控步骤^[32,33, 35,37,40,41]。在低氧分压区, Wang 和 Nowick^[37] 和 Okamoto^[40] 根据实验结果计算得到的 $\log \sigma_e - \log X_{O_2}$ 曲线的斜率约为 1/4; 在高氧分压区, 根据实验结果计算得到的 $\log \sigma_e - \log X_{O_2}$ 曲线的斜率约为 -1/4, 这一结果可用电极反应的速控步骤为电荷转移步骤来解释。许多研究者还

报道称^[32,33,41], 在低氧分压区, $\log \sigma_e \sim \log X_{O_2}$ 曲线的斜率为 $-1/2$; 而在高氧分压区, $\log \sigma_e \sim \log X_{O_2}$ 曲线的斜率为 $1/2$; 当 $\log \sigma_e \sim \log X_{O_2}$ 曲线的斜率为 $\pm 1/2$ 时, 吸附在 Pt 电极表面的氧原子的表面扩散一般被认为是电极反应的速控步骤。Mizauski^[32,33] 研究了工作温度为 643-1073K、氧分压为 10^{-4} -1atm 时, 氧分子在 Pt 电极上还原的反应机理。他认为当工作温度低于 773K 时, 总电极反应可能的速控步骤为氧分子在 Pt 电极表面的解离吸附; 而当温度高于 873K 时, 氧原子在 Pt 电极表面的扩散为整个电极反应的速控步骤。

本文 2.2 节详细讨论了气相扩散、氧分子在 Pt 电极表面的吸附解离、氧原子在 Pt 电极表面的扩散以及氧原子在三相界面处的还原四个步骤分别为氧还原反应的速控步骤时, 电极极化电阻与电极工作条件和电极微观结构的对应关系; 由 2.2 节的推导可知, 通过极化电阻 (R_p) 和氧分压 (X_{O_2}) 之间的指数关系可以准确的确定电极反应的速控步骤: 当氧分压的数值比较高 ($\log X_{O_2} > -1$) 时, 如电极极化电阻正比于氧分压的平方根, 氧原子在 Pt 电极表面的扩散为电极反应的速控步骤; 而如 R_p 与氧分压无关, 则氧分子在 Pt 电极表面的吸附解离为电极反应的速控步骤。

图 2.10、2.11、2.15 和 2.16 分别示出了四种电极的极化电阻随氧分压的变化关系。四个电极虽然在电极焙烧温度以及电极组成上存在差别, 但在较高温度 ($\geq 700^\circ\text{C}$) 下, 其 $\log R_p - \log X_{O_2}$ 关系曲线表现出几乎相同的变化趋势, 即 $\log R_p - \log X_{O_2}$ 曲线几乎都在 $\log X_{O_2} = -1 \sim -2$ 的时候出现最小值。出现最小值之前, 在一定的氧分压范围内 ($\log X_{O_2} > -1$), $\log R_p - \log X_{O_2}$ 曲线为一条直线; 当工作温度较高时 ($\geq 700^\circ\text{C}$), 计算得到的直线的斜率为 0.43-0.57, 大致满足 $R_p \propto X_{O_2}^{1/2}$ 的关系, 对比 2.28 式, 可知此时氧原子在 Pt 电极表面的扩散为电极反应的速控步骤; 而当工作温度较低时 ($\leq 600^\circ\text{C}$), 计算得到的直线的斜率为 0-0.12, 电极极化电阻随氧分压的变化幅度明显减小, 对比 2.30 式, 可判断此时氧分子在 Pt 电极表面的解离吸附可能为电极反应的速控步骤。

电极反应速控步骤的变化也可通过反应活化能的改变表现出来。表 2.4 和表 2.5 列出了根据 $\ln R_p - 1/T$ 曲线的斜率计算得到的不同温度区间的活化能。可以看出, 虽然 1#-6#电极在电极组成以及电极烧成温度上存在差别, 但电极反应的活化能随温度变化表现出相似的变化规律。在高温度区间内 ($\geq 700^\circ\text{C}$), 电极反应

的活化能为 51-108KJ/mol, 而较低温度区间内 ($\leq 600^{\circ}\text{C}$), 电极反应的活化能为 201-253KJ/mol。这些实验结果表明, 电极组成和电极制作工艺对反应活化能的影响似乎不大, 当电极反应的测量温度由小于 600°C 变化到高于 700°C 时, 电极反应的活化能发生了显著的变化, 这预示着电极反应的速控步骤也发生了变化。

综合上述讨论结果可知, 电极制备工艺和电极组成对电极反应速控步骤的影响不大, 电极反应的速控步骤主要取决于电极工作温度, 在较高温度下 ($\geq 700^{\circ}\text{C}$), 氧原子在 Pt 电极表面的扩散为电极反应的速控步骤; 而在较低温度下 ($\leq 600^{\circ}\text{C}$), 氧分子在 Pt 电极表面的吸附解离为电极反应的速控步骤; 温度为 600°C - 700°C 的区间可以看作是过渡区间, 此时电极反应由“氧原子在 Pt 电极表面的扩散”以及“氧分子在 Pt 电极表面的吸附解离”联合控制。

2.4.2 电极制作工艺对电极性能以及传感器响应性能的影响

降低传感器的工作温度和缩短传感器的响应时间是目前 YSZ 基氧传感器的主要研究方向。

在不改变传感器电解质的材料和制作工艺前提下, 传感器的工作温度取决于电极的催化活性。一定条件下, 传感器的电极极化电阻越低, 意味着电极对氧还原反应的催化活性越好, 也即传感器可以在更低的温度下正常工作。电极极化性能的研究实验表明, 优化电极焙烧温度有助于提升电极极化性能; 而在电极制备过程中加入适量造孔剂和 YSZ 电解质则分别有利于增加电极孔隙率和电极中的三相界面数, 会导致电极极化性能大幅度上升; 同时, 纯 Pt 电极和 Pt-YSZ 复合电极有其最佳催化剂载量, 在一定范围内提升电极催化剂的载量会有利于电极极化性能的提高。因此, 在一定程度上优化电极制作工艺会有利于传感器工作温度的降低。

传感器的响应时间则与传感器电极反应速控步骤的速率密切相关。当气相扩散步骤成为电极反应的速控步骤时, 传感器的响应时间与传感器电极表面发生的电化学反应无关, 而只取决于电极表面的扩散障碍层的特性; 当气相扩散步骤对整个传感器电极反应的影响可以忽略不计时, 传感器的响应时间则与传感器电极/电解质双层电容的大小、双层中的化学计量变化等因素有关^[69]。本文 2.2 节的推导表明, 当氧原子在 Pt 电极表面的扩散为电极反应的速控步骤时, 电极反应

速率主要和电极活性面积、单位电极面积中的三相界面长度以及电极工作条件有关；而当氧分子在 Pt 电极表面的吸附解离为电极反应的速控步骤时，电极反应速率取决于电极活性面积、单位电极面积中的三相界面长度以及电极工作条件。这些推导结果表明，不论电极反应的速控步骤如何随温度变化，增加电极三相界面长度和提高工作温度都会有利于电极反应速率的提高。因此，当气相传质对传感器响应性能的影响可以忽略时，缩短传感器响应时间的有效方法是增加传感器电极三相界面长度和提高传感器的工作温度。

2.5 本章小结

利用线性极化和交流阻抗测试方法研究了电极焙烧温度、电极组成和电极微观结构对 Pt/YSZ 体系电极性能和电极反应机理的影响。得到的结论如下：

(1) YSZ 基氧传感器的电极性能与电极焙烧温度、电极组成、电极催化剂载量密切相关。随着电极烧结温度的升高，Pt 电极金属晶粒逐步长大，促使电极表面孔洞直径变大，但同时单位电极表面积的孔洞数量却迅速减少，金属铂电极也逐渐变得致密；900℃烧结的电极样品，孔洞直径和孔洞数量二者之积最大，因而呈现出较长的 Pt/空气/YSZ 三相边界长度 L ，此时电极的催化活性最高。

电极制备过程中加入炭黑造孔剂和 YSZ 电解质有助于电极性能的提高。对纯 Pt 电极，为保证电极具有良好的电子电导率，Pt 催化剂载量必须高于一定数值；但是催化剂载量不是越高越好，催化剂载量过大，不但无益于电极性能的进一步提高，还会增加电极的制作成本；实验中一般将 Pt 催化剂载量控制为 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 。对 Pt-YSZ 复合电极，在催化剂载量达到 $12\text{mg}/\text{cm}^2$ 之后，电极中气体传输阻力变大；此时在电极制备过程中加入造孔剂可以消除气体传输阻力对电极性能的影响，但是，在催化剂载量进一步提升时，复合电极内的离子电阻对电极性能的影响加剧，当催化剂载量增加到 $14\text{mg}/\text{cm}^2$ 之后，电极性能即不再随 Pt 催化剂载量的增加而增加。

(2) 电极制作工艺和电极组成对电极中的氧电化学还原机理影响不大。在较高温度下 ($\geq 700^\circ\text{C}$)，氧原子在 Pt 电极表面的扩散为电极反应的速控步骤；而在较低温度下 ($\leq 600^\circ\text{C}$)，氧分子在 Pt 电极表面的吸附解离为电极反应的速控步骤；温度为 600°C – 700°C 的区间可以看作是过渡区间，此时电极反应由“氧原子

在 Pt 电极表面的扩散”和“氧分子在 Pt 电极表面的吸附解离”联合控制。

(3) 当气相扩散步骤成为电极反应的速控步骤时,传感器的响应时间与传感器电极表面发生的电化学反应无关,而只取决于电极表面的扩散障碍层的特性;当气相传质的影响可以忽略时,缩短传感器响应时间的有效方法是增加传感器电极三相界面长度和提高传感器的工作温度。

3 YSZ 基氧传感器响应性能研究

YSZ 基氧传感器目前被广泛的应用于汽车尾气控制系统中, 用于检测汽车尾气中的氧气浓度, 以调节汽车内燃机进料系统中燃料气体和空气的相对含量。当汽车内燃机中气体燃烧产生的尾气通过一定管道与 YSZ 基氧传感器相接触时, 传感器会给出相应的电响应信号, 电响应信号再通过一个电子回路被反馈给内燃机进料系统: 如果电响应信号给出的提示是燃料气体过量, 则必须增加空气的进样量; 而如果电响应信号给出的提示是空气过量, 则必须减小空气的进样量^[1]。

根据 YSZ 基氧传感器的响应信号特征, 一般可将其分为浓差电池型和极限电流型两种^[1-3]。浓差电池型 YSZ 基氧传感器的响应基于能斯特原理, 这种传感器主要用于检测理论空燃比附近的氧气浓度^[69-78]; 极限电流型 YSZ 基氧传感器通过传感器的极限电流数值大小来判断检测气体中的氧气浓度, 这种传感器可精确测定贫燃区的氧气浓度^[10-16]。

本章在不改变传统制作材料的基础上, 通过优化电极微观结构和改变工作条件等方式对浓差电池型和极限电流型 YSZ 基氧传感器的响应性能进行了测试; 根据文献中的相关报道和论文第 2 章的研究结果, 对传感器响应性能随电极组成、工作温度、工作气氛等参数的变化规律进行了合理解释。

3.1 实验

3.1.1 YSZ 基氧传感器制作

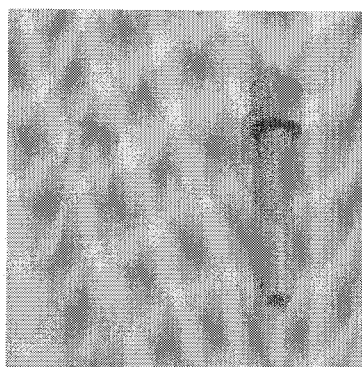


图 3.1 管式 YSZ 基氧传感器电解质和电极元件

Figure 3.1 Practical pictures of electrolyte and electrode components of tube type YSZ based oxygen sensor

浓差电池型 YSZ 基氧传感器主要由检测电极、参比电极、电解质等元件组成,而极限电流型 YSZ 基氧传感器则主要包含检测电极、参比电极、电解质以及涂覆在检测电极表面的扩散障等元件。在本章论文实验中,传感器的检测电极和参比电极具有相同的电极组成,且制备工序都相同。

图 3.1 为实验室自制的管式 YSZ 基氧传感器的电解质、电极实物图。

3.1.1.1 电解质制备

传感器电解质元件的制作使用的材料为 YSZ 粉末(Tosoh, 平均粒径 20nm)。最终得到电解质元件分为两种形状:管状和片状。管状电解质元件管内径约为 10mm, 高度约为 30 mm;片状电解质元件的厚度为 0.2-0.8 mm, 直径为 5-10 mm。

管状电解质元件的制备方法为:称取一定量的 YSZ 粉末(Tosoh, 20nm)放置于设计好的模具中;然后将模具放置于冷等静压成型机中,经过 300MPa 冷等静压 10min 后,脱模,即可得到成型的电解质粗胚。随后将此粗胚放置于高温炉中, 1500℃ 高温烧结 2h, 随炉冷却至常温后, 可得到管状电解质元件。

片状电解质元件的制备方法为:称取一定量的 YSZ 粉末(Tosoh, 20nm)放置于设计好的模具中;模具放置于油压机中或等静压成型机中;经 100MPa 压强压制 10min 后, 取出脱模, 得到成型的粗胚。然后将此粗胚放置于高温炉中, 1500℃ 高温烧结 2h, 随炉冷却至常温后, 即可得到片状电解质元件。

3.1.1.2 电极制备

电极具体制作工艺见 2.1.1。

3.1.1.3 极限电流型 YSZ 基氧传感扩散障制备

极限电流型 YSZ 基氧传感扩散障制作使用的主要材料为尖晶石(50nm, Aldrich)粉末和 YSZ 粉末,具体制作工艺如下:称取一定量的尖晶石粉末和 YSZ 粉末, 将其与高温粘结剂、低温粘结剂、分散剂和溶剂按一定比例充分混合, 形成浆料, 而后将浆料涂覆于电极层表面(检测电极)。经过常温晾干, 1200℃ 烧结 2h 后, 即可得到具有一定孔隙率的扩散障层。

3.1.2 YSZ 基氧传感器性能测试

3.1.2.1 浓差电池型氧传感器

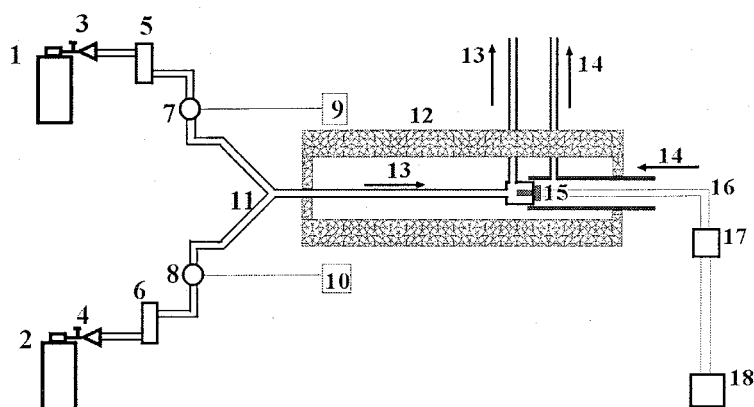


图 3.2 浓差电池型氧传感器性能测试系统, 1、2-气体源, 3、4-截止阀, 5、6-流量计, 7、8-电磁阀, 9、10 电磁阀控制器, 11-三通管, 12-高温炉, 13-检测气体导管, 14-参比气体导管, 15-传感器, 16-金属引线, 17-电化学分析仪, 18-电脑

Figure 3.2 test system for sensing performances of potentiometric oxygen sensor, 1,2- gas cylinders, 3,4-globe valves, 5,6- gas flowmeters, 7,8- solenoid valves, 9,10 -controllers of the solenoid valves, 11-gas pipe, 12-furnace, 13-tested gas, 14-reference gas, 15-oxygen sensor, 16-metal wire, 17-signal detection device, 18-computer.

图 3.2 为本实验室自行研制的传感器性能测试装置结构示意图。该测试装置包括配气系统、温控系统和信号采集系统。

配气系统由气体源、流量计、电磁阀等几部分组成。实际工作时, 目标检测气体和载气分别由气瓶流出, 经过气体导管、电磁阀、质量流量计、三通阀, 然后混合在一起。通过转子流量计可控制两种气体的流速, 最终达到配制不同浓度检测气体的目的。

温控系统由加热炉、温控仪等部分组成, 其主要目的是模拟传感器在实际工作环境中的温度。

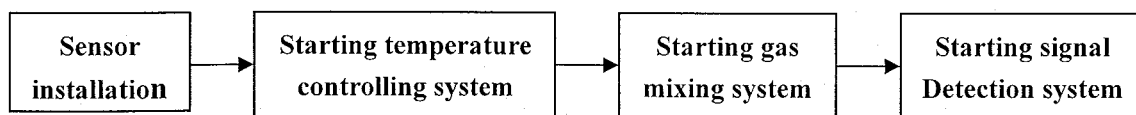


图 3.3 传感器性能测试装置具体操作流程

Figure 3.3 the detailed operation procedure of the test system for sensors' performances

信号采集由电分析仪器和与电分析仪器相连接的电脑实现。信号采集系统可以很方便的对传感器的各种响应信号进行采集。

浓差电池型氧传感器的响应性能曲线主要分为 $EMF \sim t$ (输出电动势~时间) 关系曲线和 $\lambda \sim EMF$ (空燃比~输出电动势) 关系曲线两种。图 3.3 示出了使用测试装置测量传感器响应性能的具体流程。

使用图 3.2 所示的测试装置测试浓差电池型传感器的 $EMF \sim t$ 关系曲线时, 首先将传感器安装于测试系统中, 并启动控温装置, 将传感器温度加热到 600°C 或其它测量温度, 在此状态保持至少 24h, 然后才开始传感器 $EMF \sim t$ 暂态响应曲线的测量。

根据 $EMF \sim t$ 暂态响应曲线, 可得到传感器在一定空燃比条件下的稳态输出电动势。改变空燃比的数值, 多次测量传感器的 $EMF \sim t$ 暂态响应曲线, 并记录响应的传感器稳态输出电动势, 即可作出传感器的 $\lambda \sim EMF$ 关系曲线。

3.1.2.2 极限电流型氧传感器

采用图 3.4 所示的装置测试极限电流型 YSZ 基氧传感器的响应性能, 该测试装置同样包括配气系统、温控系统和信号采集系统三个部分。与浓差电池型氧传感器不同, 极限电流型氧传感器的检测电极和参比电极可以暴露在相同的气体气氛中, 因此相比浓差电池型氧传感器, 极限电流型氧传感器性能测试装置的结构要简单得多。

极限电流型 YSZ 基氧传感器的响应性能曲线主要有 $I \sim U$ (输出电流~外加电压) 曲线, $I_{\text{lim}} \sim X_{\text{O}_2}$ (极限电流~氧分压) 曲线和 $I \sim t$ (输出电流~时间) 暂态曲线等几类。使用图 3.4 所示的装置测试极限电流型氧传感器响应性能的具体操作流程见图 3.3。

测试传感器的 $I \sim U$ (输出电流~外加电压) 曲线时, 首先将传感器安装在测试装置中, 使用高温炉将传感器的温度升高到测试温度, 并启动配气系统将检测气体中的氧分压固定为一定数值; 随后, 通过电化学分析仪对传感器施加从小到大的外加电压, 电化学分析仪会自动记录传感器的输出电流, 最终可得到传感器的 $I \sim U$ (输出电流~外加电压) 曲线。

随外加电压的逐渐增大, 极限电流型氧传感器的输出电流先是线性增加, 当

外加电压增加到一定数值之后,输出电流值达到饱和,不再随外加电压的增加而增加。该饱和电流即传感器的极限电流值,与检测气体中的氧分压数值存在对应关系。

通过配气系统变化检测气体中的氧分压数值,测量此时传感器的 $I \sim U$ (输出电流~外加电压) 曲线,并读出相应的极限电流数值,即可作出传感器的 $I_{\text{lim}} \sim X_{\text{O}_2}$ (极限电流~氧分压) 响应曲线。

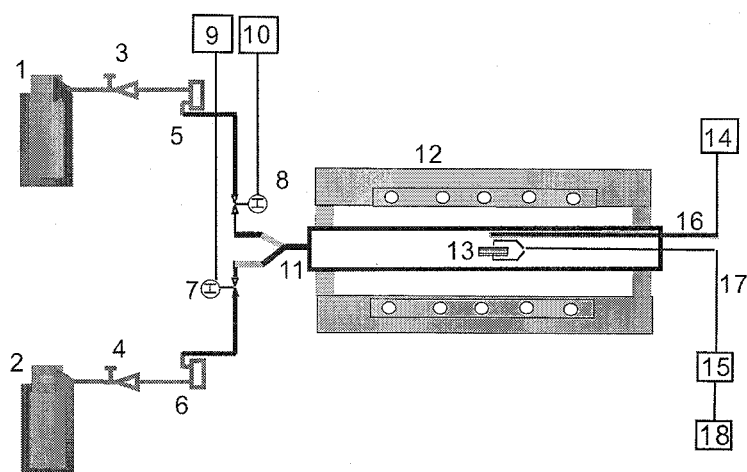


图 3.4 极限电流型传感器性能测试系统, 1、2-气体源, 3、4-截止阀, 5、6-流量计, 7、8-电磁阀, 9、10 电磁阀控制器, 11-气体导管, 12-高温炉、13-测试样品, 14-温度显示器, 15-电化学分析仪, 16-热电偶, 17-高温导线, 18-电脑

Figure 3.4 Test system for electrochemical performances, 1,2- gas cylinders, 3,4-globe valves, 5,6- gas flowmeters, 7,8- solenoid valves, 9,10 -controllers of the solenoid valves, 11-gas pipe, 12-furnace,13-sample, 14-temperature meter, 15-electrochemical analysis meter, 16-thermocouple, 17-metal lead, 18-computer

测量传感器的 $I \sim t$ (输出电流~时间) 暂态曲线时, 首先将传感器安装在测试系统中, 通过高温炉将传感器温度升高到测试温度, 并启动配气系统; 随后, 使用测试系统中的电化学分析仪对传感器施加一恒定的较大外加电压 (如 1.0V), 通过配气系统变化检测气体中的氧分压, 电化学分析仪会自动记录气体氧分压变化后, 传感器输出电流 vs.时间的关系曲线。

3.2 浓差电池型 YSZ 基氧传感器响应性能

3.2.1 输出电动势和能斯特原理的对应关系

浓差电池型 YSZ 基氧传感器的低温化主要面临两个问题, 一是低温下传感

器的输出电动势与能斯特原理不再吻合,二是低温下传感器的响应时间过长。下面首先分析一定测量温度下,传感器输出电动势和能斯特原理的对应关系。

浓差电池型 YSZ 基氧传感器是基于能斯特原理工作的电化学元件,在较高温度下,传感器的实际输出电动势应符合能斯特定律^[79]:

$$EMF = t_{ion} \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_w}{P_r} \right) \quad (3.1)$$

其中 t_{ion} 固体电解质的离子迁移数, R 为气体常数, T 为工作温度, F 为法拉第常数, P_w 为工作电极端的氧分压, P_r 为参比电极端的氧分压。

单纯由式 3.1 看,传感器的输出电动势与传感器两侧的氧分压大小以及传感器电解质的离子迁移系数有关。氧离子固体电解质中,离子迁移系数会随氧分压以及工作温度的大小发生变化;但是,YSZ 基氧传感器的工作温度一般在 400°C - 800°C ,在此温度范围内,当气体中氧分压仅为 10^{-30} atm 时, ZrO_2 掺杂电解质中的离子迁移系数仍然大于 0.99^[19]。对 Y_2O_3 掺杂 ZrO_2 电解质,一般近似认为其离子迁移系数为 1.0。因此,传感器实际使用过程中,如果电解质中杂质含量过大,且杂质具有一定的电子导电性能,会造成传感器输出电动势测量值和理论计算值的偏差。

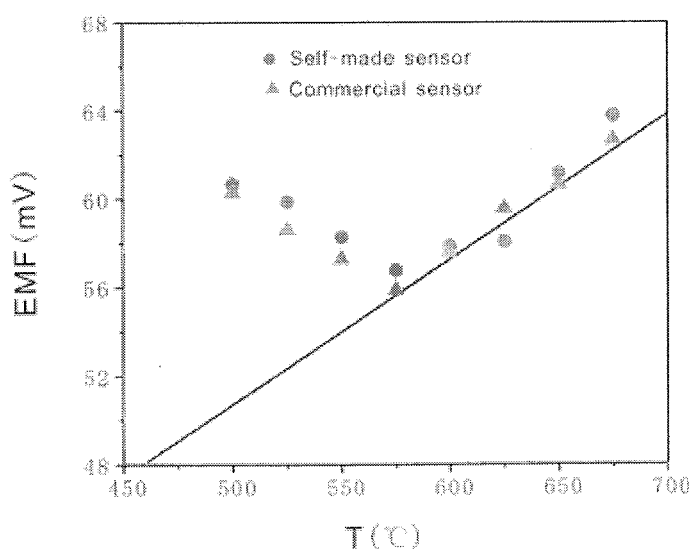


图 3.5 自制氧传感器和商品化氧传感器在不同工作温度下的输出电动势

Figure 3.5 the output emf of self-made and commercial oxygen sensors at different temperatures

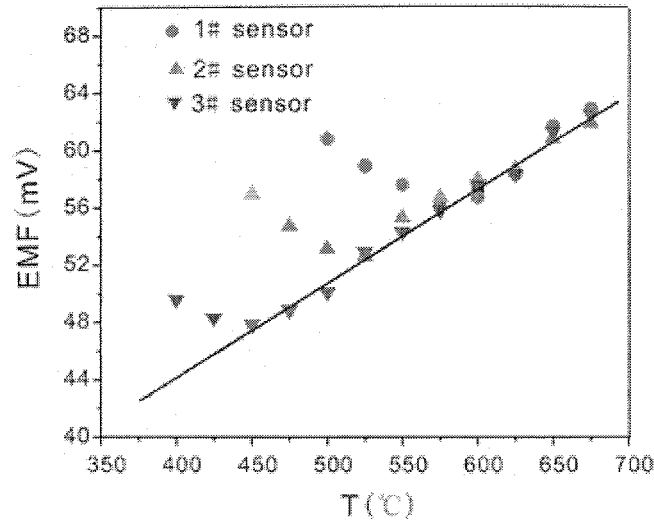


图 3.6 三种传感器在不同温度下的响应电动势

Figure 3.6 the sensing EMF of three sensors at different temperatures

传感器的工作温度会对输出电动势和能斯特原理之间的匹配关系造成影响。图 3.5 示出了以纯 Pt 为电极的自制浓差电池型氧传感器和 Bosch 商品化氧传感器的输出电动势 vs. 温度的关系曲线。图中直线代表由能斯特方程计算得到的理论值, 而闭合标识则代表测量值 (测量时, 检测气体为含 1%O₂ 的混合气体, 参比气体为空气)。对以纯 Pt 为电极的自制浓差电池型 YSZ 基氧传感器和纯 Bosch 商品化氧传感器, 大约在测量温度小于 580℃ 以后, 传感器的输出电动势即不再符合能斯特定律。这表明, 这两种传感器的使用温度必须高于 580℃。

表 3.1 自制浓差电池型 YSZ 基氧传感器电极组成

Table 3.1 electrode compositions of self-made potentiometric YSZ based sensors

No.	Sensing electrode	Electrolyte	Reference electrode
1#	Pt paste	YSZ	Pt paste
2#	Pt paste + graphite	YSZ	Pt paste + graphite
3#	Pt paste + YSZ	YSZ	Pt paste + YSZ

图 3.6 示出了包含 3 种不同电极的浓差电池型 YSZ 基氧传感器的输出电动势 vs. 温度的关系曲线 (测量时, 检测气体为含 1%O₂ 的混合气体, 参比气体为空气)。三种电极的组成见表 3.1。论文第 2 章的研究结果表明, 这三种电极在平衡电势条件下的电极极化电阻之间的关系为 $R_{1\#} > R_{2\#} > R_{3\#}$, 即三种电极对氧还原的催化

活性依次递增。由图 3.6 可以看出, 三种传感器中, 包含纯 Pt 电极的传感器最低工作温度最高, 约为 580°C , 而包含 Pt-YSZ 复合电极的传感器最低工作温度最小, 约为 450°C 。这些实验结果再次说明, 传感器的最低工作温度与传感器电极的催化活性密切相关, 电极对氧还原反应的催化活性越高, 则对应传感器的最低工作温度越低, 将 Pt-YSZ 复合电极引入浓差电池型 YSZ 基氧传感器有利于降低传感器的工作温度。

事实上, 浓差电池型 YSZ 基氧传感器的高使用温度主要可归因于传感器在低温条件下的低氧离子电导率以及传感器电极的低催化活性^[58]。虽然根据 3.1 式, 传感器在一定温度下的输出电动势仅与传感器两侧的氧分压大小有关, 但是 3.1 式阐述的仅仅是传感器电动势的热力学计算公式。由本文第 2 章的研究可知, YSZ 基氧传感器的响应包含一系列步骤, 如气体扩散、气体分子在电极表面的反应和氧离子在电解质中的迁移等等, 当传感器电解质的离子迁移电阻过大时, 传感器达到热力学理论电动势的时间会被无限延长, 最终导致的结果是传感器输出电动势的实际测量值会和理论计算值存在偏差。而当传感器电极的催化活性过低时, 氧还原反应的电子转移数将不再为 4, 而是有可能为小于 4 的某一个数值^[65, 178], 此时传感器输出电动势的实际测量值会高于理论计算值, 这一结论可从图 3.5 和图 3.6 得到验证。

相比纯 Pt 电极, Pt-YSZ 复合电极具有更多的三相反应界面, 对氧还原反应也具有更好的催化活性, 因此, 包含 Pt-YSZ 复合电极的 YSZ 基氧传感器相比包含纯 Pt 电极的 YSZ 基氧传感器具有更低的工作温度。

3.2.2 传感器的响应时间

响应时间是衡量浓差电池型 YSZ 基氧传感器性能优劣与否的重要参数^[29,30,69,70,79]。响应时间短意味着传感器对于检测气体中氧浓度的变化能够作出迅速的判断。一般将传感器输出电动势变化 90% 或者 50% 所经历的时间定义为响应时间^[30], 但是, 根据这一定义得到的传感器响应时间通常包含测试系统中气体浓度变换的延迟时间。因此, 本文采用下述公式对传感器的响应时间进行定义:

$$t_r = t_{0.95} - t_{0.05} \quad (3.2)$$

其中 $t_{0.95}$ 为输出电动势信号达到 95% 饱和值所需的时间, 而 $t_{0.05}$ 为输出电动势信

号达到 5%饱和值所需的时间。采用式 3.2 定义响应时间可以有效的消除气体浓度变化的延迟时间对响应时间比较结果的影响。

图 3.7 示出了 600℃ 下以纯 Pt 为电极的自制浓差电池型氧传感器和纯 Bosch 商品化氧传感器的输出电动势 vs. 时间关系曲线。当检测气体中的氧分压由 1% 变换到 10% 时, 自制氧传感器的响应时间约为 1.1s, Bosch 商品化氧传感器的响应时间约为 0.8s; 而将检测气体中的氧分压由 10% 变换到 1% 时, 不论是商品化氧传感器, 还是自制氧传感器, 其响应时间都发生改变, 商品化氧传感器的响应时间约为 1.0s, 自制氧传感器的响应时间约为 1.9s。这一实验现象可解释为: 当检测气体中氧的浓度由低到高变化时, Pt 电极表面表现为氧的吸附, 而当检测气体中氧的浓度由高到低变化时, Pt 电极表面则表现为氧的脱附; 由于在 Pt 电极表面, 高温条件下氧的吸附要比氧的脱附容易, 因此最终表现出的结果是: 氧浓度由低到高变化时的响应时间要低于氧浓度由高到低变化时的响应时间。

图 3.8 为不同温度下自制浓差电池型氧传感器的暂态响应曲线 (检测气体中氧的浓度变化为从 1% 变化到 10%), 可以看出, 温度升高时, 传感器的输出电动势数值增加, 但响应时间数值减小。

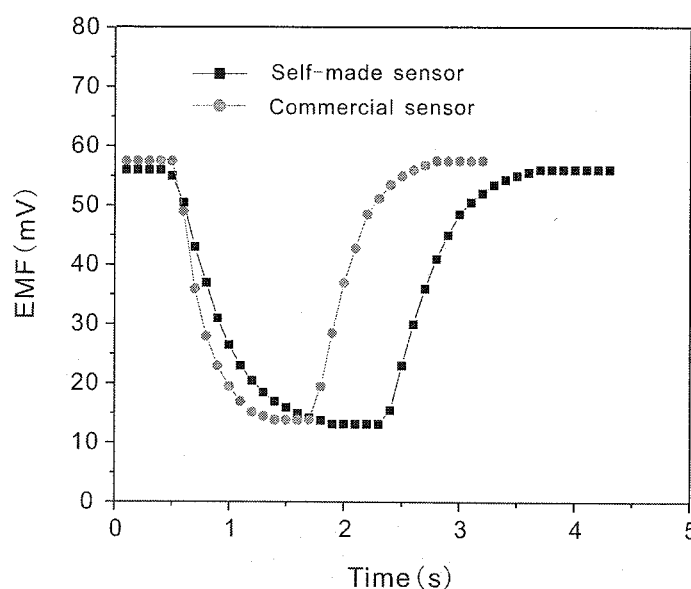


图 3.7 600℃ 下商业化氧传感器和自制氧传感器暂态响应曲线

Figure 3.7 Transient responses of commercial oxygen sensor and self-made oxygen sensor at 600℃

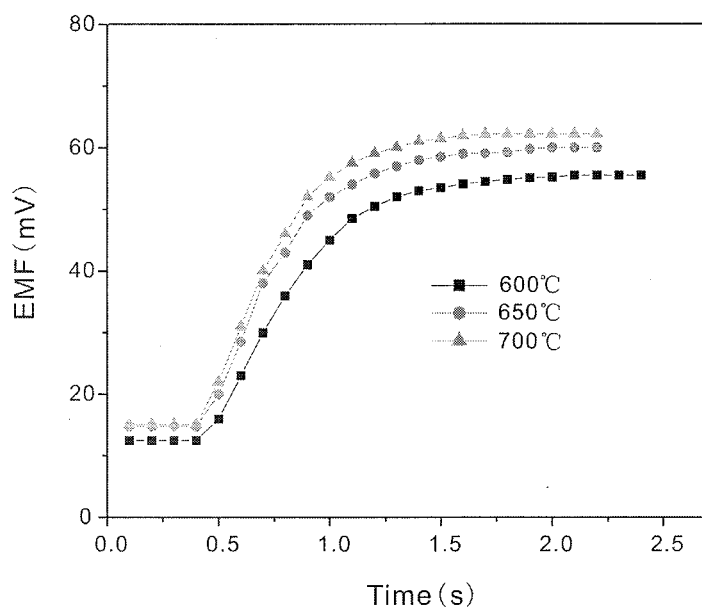


图 3.8 自制氧传感器在不同温度条件下的暂态响应
Figure 3.8 transient responses of self-made oxygen sensor at different temperatures

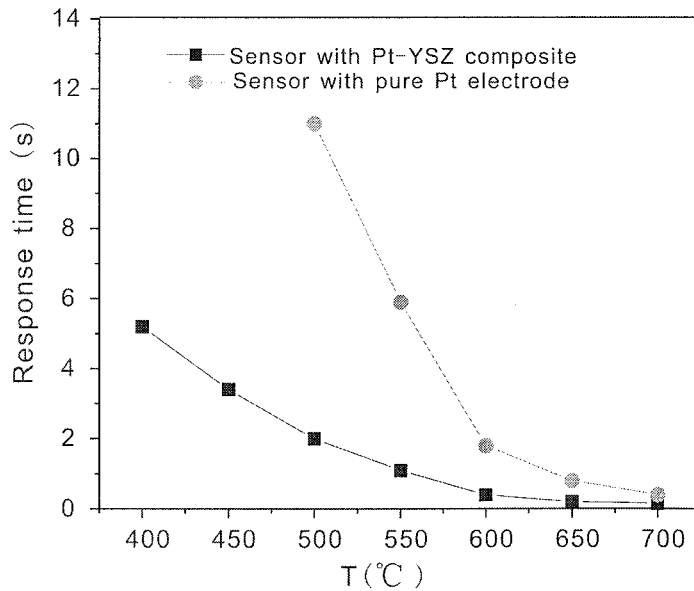


图 3.9 传感器在不同温度条件下的响应时间
Figure 3.9 the response time values of the oxygen sensor at different temperatures

图 3.9 比较了包含 2 种不同电极的氧传感器响应时间 vs. 温度的关系曲线(检测气体中氧的浓度变化为从 1% 变化到 10%)。可以看出, 在传感器中引入高催化活性的电极有利于降低传感器的响应时间。以 Pt-YSZ 复合电极为检测电极的氧传感器在不同温度点的响应时间均远低于以纯 Pt 电极为检测电极的氧传感器的响应时间。在 400℃ 的低温条件下, 以 Pt-YSZ 复合电极为检测电极的浓差电池型 YSZ 基氧传感器的响应时间仅为 5s。

综合上述实验结果可以发现, YSZ 基氧传感器的响应时间变化符合下述规律: (1) 温度越高, 传感器的响应时间越低; (2) 电极的催化活性越高, 传感器的响应时间越低, 以 Pt-YSZ 复合电极为检测电极的传感器的响应时间要低于同温度下以纯 Pt 电极为检测电极的传感器的响应时间。这些实验规律可用本文第 2 章的研究结论进行解释:

YSZ 基氧传感器电极反应速控步骤的反应速率决定着传感器的最终响应时间。在 400℃-700℃ 的工作温度范围内, YSZ 基氧传感器电极反应的速控步骤为氧分子在 Pt 电极表面的解离吸附或氧原子在 Pt 电极表面的扩散; 这两个步骤的反应速率都与电极中的三相界面数密切相关; 当电极中三相界面数增多时, 电极催化活性增强, 传感器的响应时间会降低。在传感器中引入 Pt-YSZ 复合电极后, 传感器电极三相反应界面数大幅度增加, 因此电极反应速率加快, 传感器响应时间变小。

由于对“氧分子在 Pt 电极表面的解离吸附”和“氧原子在 Pt 电极表面的扩散”这两个反应步骤, 升高温度有利于提高反应速率, 因此, 工作温度越高, 传感器的响应时间越小。

3.2.3 还原性气体对传感器响应性能的影响

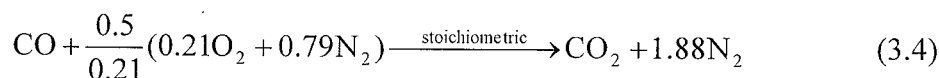
浓差电池型氧传感器在汽车尾气控制系统中使用, 一般是在理论空燃比点附近工作。通过测量传感器的 EMF ~ λ 曲线 (λ 为空燃比, EMF 为传感器输出电动势), 可判断传感器是否“失灵”^[4]。商业化浓差电池型氧传感器给出的技术指标为: “贫燃状态”下, 传感器的输出电动势 $\geq 800\text{mV}$; “富燃状态”下, 传感器的输出电动势 $\leq 200\text{mV}$ 。其中, “贫燃状态”指汽车内燃机反应气体中氧化性气体浓度相对较高的情况, 而“富燃状态”则指汽车内燃机反应气体中还原性气

体浓度相对较高的情况。

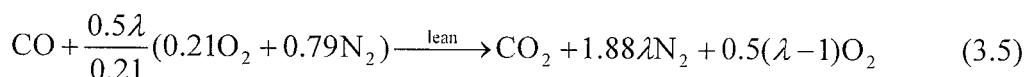
本文测量了自制传感器的空燃比 vs. 输出电动势关系曲线。测量过程中, 在传感器的检测电极端通空气和 CO 的混合气体, 而在参比电极端通空气。该条件下, $N_2+CO+CO_2$ 可近似为实际条件下的“富燃”气体, 而 $N_2+O_2+CO_2$ 则可近似为实际条件下的“贫燃”气体。实验中的空燃比 λ 可用下述公式进行定义^[1]:

$$\lambda = \frac{(V_{air}/V_{CO})_{(actual)}}{(V_{air}/V_{CO})_{(stoichiometric)}} \quad (3.3)$$

其中, V_{air} 为空气体积, V_{CO} 为 CO 气体体积。当 CO 与空气按照化学定量关系发生反应 ($\lambda=1$) 时, 有:



当 $\lambda > 1$ 时, 为氧气过量的稀薄燃烧状态, 化学平衡对氧分压的影响比较小, 可以忽略不计, 氧分压由过量氧气决定:

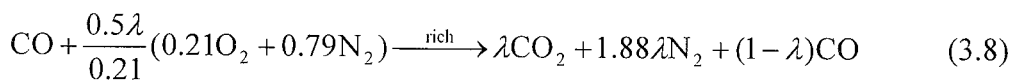


$$P_{O_2} = \frac{0.5(\lambda - 1)}{1 + 1.88\lambda + 0.5(\lambda - 1)} P^\theta \quad (3.6)$$

代入能斯特方程有:

$$EMF = \frac{RT}{4F} \ln \frac{0.21 + \lambda}{\lambda - 1} \quad (3.7)$$

而当 $\lambda < 1$ 时, 为过量的富燃燃烧状态, 此状态下的反应可写为:



此时氧分压由尾气中的 CO、 CO_2 和 O_2 在金属 Pt 催化下进行的化学平衡反应 $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$ 控制, 对于平衡常数 K^θ 有:

$$K^\theta = \frac{(P_{CO}/P^\theta)^2 (P_{O_2}/P^\theta)}{(P_{CO_2}/P^\theta)^2} = \frac{(1 - \lambda)^2 (P_{O_2}/P^\theta)}{\lambda^2} \quad (3.9)$$

因此得到:

$$P_{O_2} = \frac{\lambda^2 K^\theta}{(1 - \lambda)^2} P^\theta \quad (3.10)$$

代入能斯特方程有:

$$EMF = \frac{RT}{4F} \ln \frac{0.21(1-\lambda)^2}{\lambda^2 K^{\theta}} \quad (3.11)$$

其中, 600℃条件下反应 $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$ 的平衡常数可用标准条件下的吉布斯自由能数值以及吉布斯-亥姆霍兹方程计算得到。

图 3.10 为 600℃温度下变换 λ 数值测量得到的自制氧传感器的输出电动势 vs. 空燃比关系曲线。

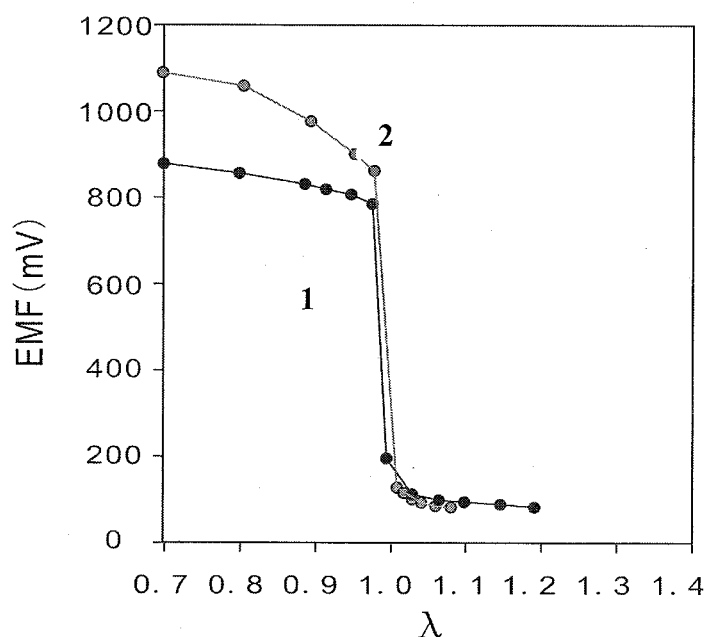


图 3.10 600℃温度下输出电动势和空燃比关系曲线, 1-实际值, 2-理论值

Figure 3.10 the relationship between the output emf and the air-fuel ratio at 600℃,
1-experimental value, 2-calculation value

当 $\lambda < 1$ 时, 传感器输出电动势值高于 800mV, 输出电动势随 λ 增加而平缓下降; 在 $\lambda = 1$ 附近, 输出电动势发生突变, 从 800mV 快速下降到 300mV 以下; $\lambda > 1$ 后, 输出电动势的变化又变得十分平缓, 输出电动势低于 200mV。这一结果表明, 自制浓差电池型氧传感器在“贫燃”和“富燃”工作区的电动势响应满足商品化氧传感器的技术指标要求。

在“贫燃”工作区 ($\lambda > 1$), 传感器输出电动势的实际测量值和理论计算值相近; 但在“富燃”工作区 ($\lambda < 1$), 传感器输出电动势的理论计算值比实际值要大。这是因为在“富燃”状态下, 氧气事实上没有完全燃烧, 因此实际的氧分

压要比由式 3.10 计算得到的要大, 实际测量得到的输出电动势降也比理论计算值低。

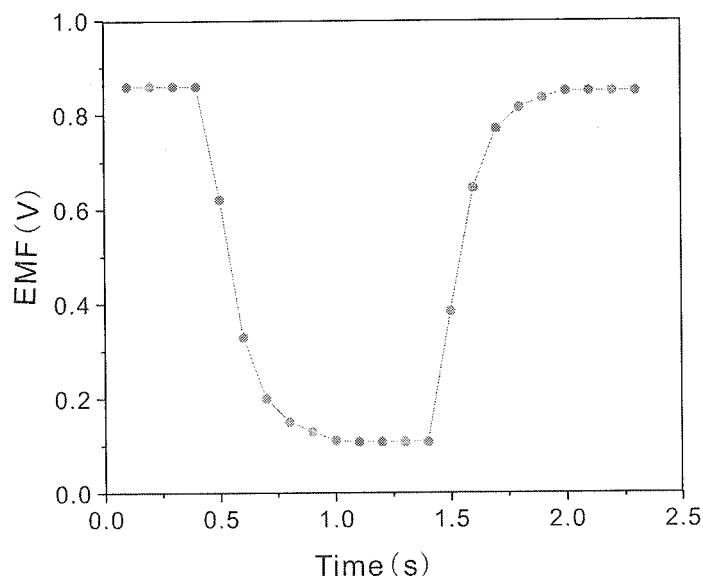


图 3.11 传感器暂态响应曲线

Figure 3.11 Transient responses of the sensor

图 3.11 为 600℃下将检测气体由贫燃区 ($\lambda=1.1$) 变换到富燃区 ($\lambda=0.9$) 和由富燃区 ($\lambda=0.9$) 变换到贫燃区 ($\lambda=1.1$) 的输出电动势 vs. 时间暂态曲线。由图 3.10 可以看出, 在同一温度下, $t_{\text{lean-rich}} < t_{\text{rich-lean}}$, 即从贫燃到富燃转化的响应时间要小于从富燃到贫燃转化的响应时间。这一现象可解释为: 由于 CO 比氧气更容易吸附在多孔铂电极表面, 当从稀薄燃烧状态转化为浓燃烧状态时, CO 很容易取代氧气在多孔铂电极上的吸附位置, 因而响应时间较短; 反之, 当从浓燃烧状态转化为稀薄燃烧状态时, 氧气分子不容易取代 CO 在多孔铂电极上的吸附位置, 因而需要更长的响应时间。

3.3 极限电流型 YSZ 基氧传感器响应性能

3.3.1 稳态响应特性影响因素

极限电流型 YSZ 基氧传感器依据传感器极限电流和氧浓度具有对应关系来测量检测气体中的氧浓度。在确保能够出现极限电流的情况下, 传感器的外加电压越小, 传感器的工作温度就越低^[10]。

极限电流型传感器的外加电压和输出电流之间满足下述关系^[13]:

$$V_{\text{appl}} = I_p R_{\text{elec}} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{X_{\text{O}_2}(\text{SE})}{X_{\text{O}_2}(\text{RE})} \quad (3.12)$$

其中 R_{elec} 为传感器内阻, 包含传感器电极极化电阻以及电解质电阻; $X_{\text{O}_2}(\text{SE})$ 为检测气体中氧的摩尔分数, $X_{\text{O}_2}(\text{RE})$ 为参比气体中氧的摩尔分数。由式 3.12 可看出, 当检测气体中氧分压一定时, 传感器的内阻越小, 达到极限电流所需施加的外加电压数值也越小。当工作温度升高时, 传感器的电极极化电阻以及电解质电阻都会下降, 即传感器的内阻会下降, 因此温度升高时, 达到极限电流所需施加的最小外加电压数值会变小。

图 3.12 示出了极限电流型 YSZ 基氧传感器在 5% 氧气浓度、不同工作温度下的输出电流~外加电压关系曲线。可以看出, 700℃ 温度下, 传感器开始出现极限电流的最小外加电压为 0.4V。温度降低时, 传感器开始出现极限电流的最小外加电压数值变大。这一现象可解释为: 温度降低时, 传感器的电解质电阻和电极极化电阻变大; 因此欲得到相同的输出电流, 必须给传感器施加更大的外加电压。这一规律也预示着: 降低传感器外加电压的有效方法是降低传感器的电解质电阻或电极极化电阻。

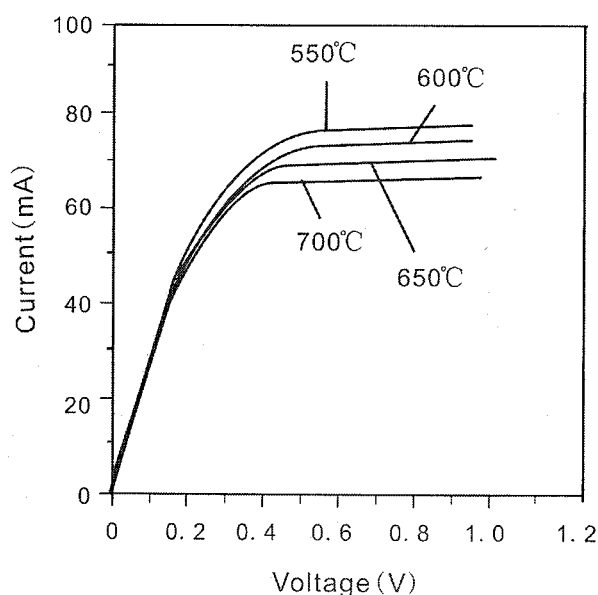


图 3.12 极限电流型传感器电流~外加电压曲线

Figure 3.12 I-V characteristics of limiting current oxygen sensor

图 3.13 为不同氧浓度下, 极限电流型氧传感器的电流 vs. 电压关系曲线。传感器的极限电流随检测气体中的氧浓度增大而增大, 相应的极限电流 vs. 氧浓度

关系曲线如图 3.14 所示。可以看出, 传感器极限电流和检测气体中氧浓度成正比比例关系, 表明此时传感器扩散层中气体传输由 Knudsen 扩散控制。

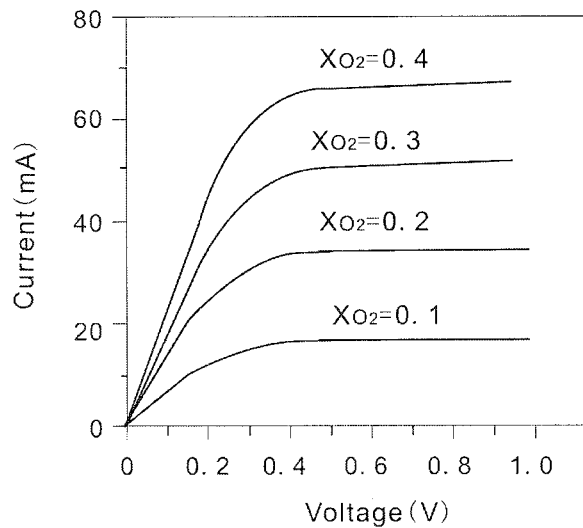


图 3.13 不同氧浓度条件下极限电流型传感器的电流~外加电压曲线

Figure 3.13 I~V characteristics of limiting current oxygen sensor for different oxygen content

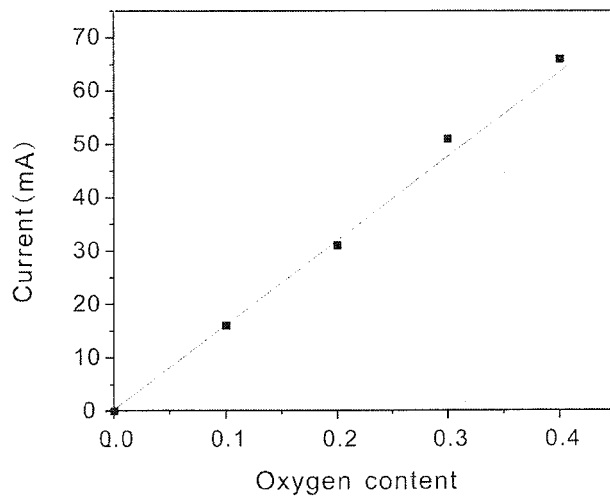


图 3.14 氧浓度与传感器极限电流的对应关系

Figure 3.14 the relationship between oxygen content and sensor's limiting current

3.3.2 极限电流型氧传感器暂态响应

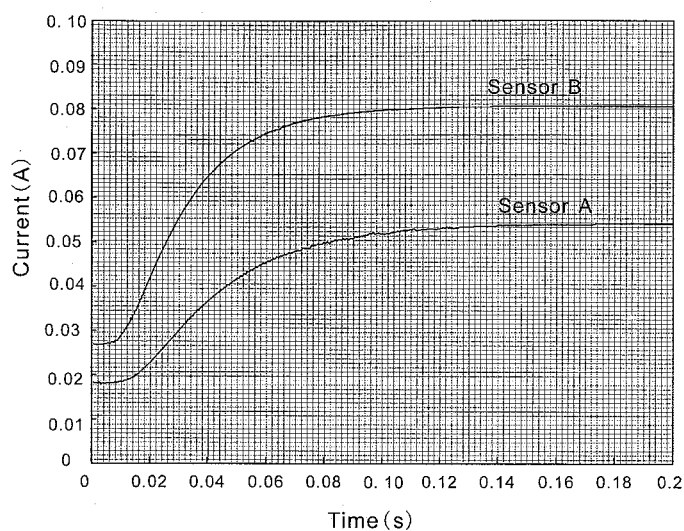
3.15 传感器 A 和 B 在 600°C、1atm 条件下的暂态响应 (10%O₂-40%O₂)

Figure 3.15 Transient responses of sensor A and B at 600°C、1at
(10%O₂-40%O₂)

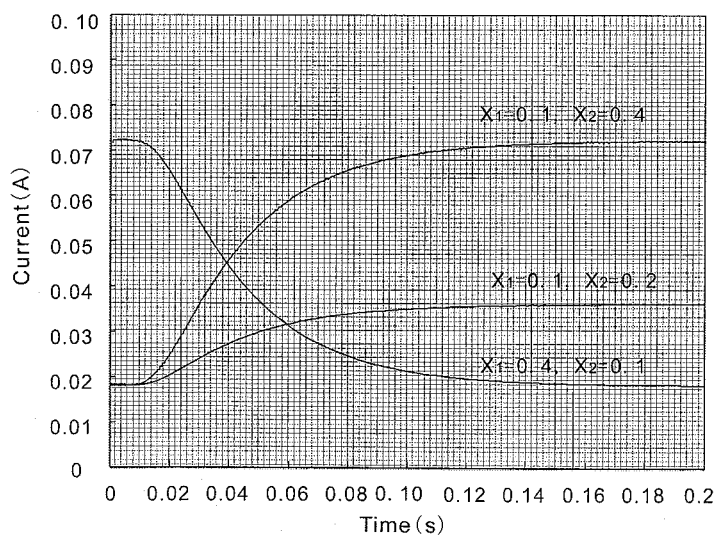


图 3.16 传感器 A 在 600°C、1atm 条件下的暂态响应

Figure 3.16 Transient responses of sensor A at 600°C、1atm

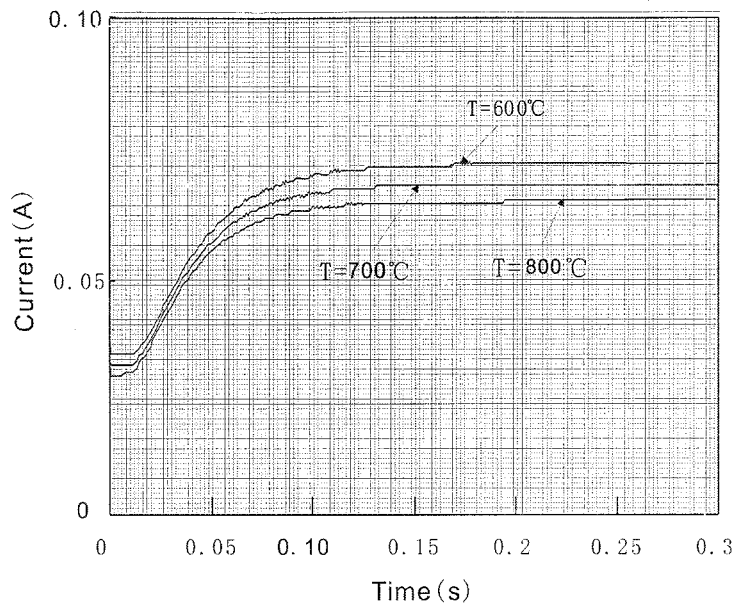


图 3.17 传感器 A 在不同温度条件下的暂态响应 (10%O₂-40%O₂)

Figure 3.17 Transient responses of sensor A under different temperatures (10%O₂-40%O₂)

图 3.15 为两个极限电流型氧传感器在 600℃、1atm 条件下的暂态响应性能。暂态响应性能的测量依下述步骤进行：(1) 测量传感器的 I~V 特征曲线，根据 I~V 特征曲线分析传感器开始出现极限电流的最小电压；(2) 对传感器施加一个较大的恒定电压（本实验中对两个传感器施加的电压为 1.0V），以保证传感器在极限电流区工作；(3) 变化检测气体中的氧气浓度，检测传感器的输出电流。

由图 3.15 可看出，对于在极限电流区工作的极限电流型氧传感器，当检测气体中氧气浓度发生突变时，传感器的输出电流也会随之变化；经历一定时间后，传感器的输出电流会再次达到稳定。

图 3.16 以及图 3.17 分别为极限电流型氧传感器在不同的氧气浓度突变下和不同温度条件下的暂态响应曲线。由 I~t 暂态响应曲线可以读出传感器在某一氧气浓度条件下的极限电流值以及响应时间值。采用下式对传感器的响应时间进行定义：

$$t_r = t_{0.96} - t_{0.04} \quad (3.13)$$

其中 $t_{0.96}$ 为暂态电流达到 96%饱和电流所经历的时间， $t_{0.04}$ 为暂态电流达到 4%饱和电流所经历的时间。根据式 3.13 对氧传感器响应时间的定义，读取了传感

器在不同条件下响应时间值, 结果如表 3.2 所示。由表 3.2 可看出, 当检测气体中氧气浓度突变分别为 0.1 - 0.4、0.4 - 0.1、0.1 - 0.2 时, 极限电流氧传感器的响应时间值几乎没有变化, 即传感器的响应时间与检测气体中的氧气浓度突变没有关系。而当传感器的工作温度分别为 600℃、700℃和 800℃时, 测量得到的传感器响应时间的数值分别为 95ms、90ms 和 86ms, 即传感器的响应时间随工作温度的增加呈减小趋势。

表 3.2 极限电流型传感器在不同条件下的响应时间实验值

Table 3.2 The response time values of the limiting current oxygen sensor under different conditions

Operation conditions			Response time(ms)
Pressure(atm)	Temperature(℃)	oxygen content changes	
1	600	0.1 - 0.4	95
1	600	0.4 - 0.1	96
1	600	0.1 - 0.2	95
1	600	0.2 - 0.4	95
1	700	0.2 - 0.4	90
1	800	0.2 - 0.4	86

3.4 本章小结

研究了浓差电池型和极限电流型 YSZ 基氧传感器的响应性能随电极组成、传感器工作条件等参数的变化情况, 结果表明:

(1) 电极对氧还原反应的催化活性越高, 则对应浓差电池型传感器的最低工作温度越低; 将 Pt-YSZ 复合电极引入浓差电池型 YSZ 基氧传感器有利于降低传感器的工作温度。

(2) 温度越高, 浓差电池型氧传感器的响应时间越低; 传感器电极的催化活性越高, 浓差电池型氧传感器的响应时间也越低, 以 Pt-YSZ 复合电极为检测电极的传感器的响应时间要低于同温度下以纯 Pt 电极为检测电极的传感器的响应时间。

(3) 极限电流型 YSZ 基氧传感器的稳态响应电流与检测气体中的氧浓度成正比; 其暂态响应时间则随传感器的工作温度的增加而减小, 与检测气体中的氧浓度无

关。

4 极限电流型 YSZ 基氧传感器暂态响应模型

响应时间是衡量 YSZ 基氧传感器响应性能的重要参数, 响应时间短意味着传感器对于检测气体中氧气的浓度变化能做出迅速的判断。目前文献中有关极限电流型 YSZ 基氧传感器的研究主要是针对传感器的稳态响应, 针对传感器暂态响应的研究几乎没有, 这可归结于以下两点原因: (1) 极限电流型 YSZ 基氧传感器响应时间的测量值通常包含检测气体浓度变换所经历的延迟时间, 要准确测量传感器的响应时间, 首先须消除气体浓度变化的延迟时间对响应时间测量的干扰; (2) 极限电流型氧传感器扩散层中的气体流动方式很复杂, 随气体分子平均自由程和扩散层中孔隙大小的比例不同, 扩散层中可能会存在两种扩散方式—普通分子扩散和 Knudsen 扩散^[20]。

本论文第 3 章的实验结果表明, 极限电流型 YSZ 基氧传感器的暂态响应时间随传感器工作温度的增加而减小, 与检测气体中的氧浓度无关。为对这一实验结果进行理论分析, 本章提出了一种暂态响应模型, 该模型能较好的解释极限电流型氧传感器响应时间的变化规律, 对极限电流型氧传感器的制作具有很好的指导作用。

4.1 暂态响应模型

4.1.1 模型构思与基本设定

4.1.1.1 模型构思

极限电流型氧传感器的结构如图 4.1 所示, 它包括 YSZ 电解质、阳极、阴极以及涂覆在阴极表面的扩散层。当施加在极限电流型氧传感器上的电压增加到一定数值后, 极限电流就会出现。极限电流出现的最小电压值通常随氧含量的增加而增加, 随工作温度的升高而降低^[10-13]。实际应用中, 通常对极限电流型传感器施加一较高的外加电压, 以保证传感器在极限电流区工作。

由论文第 2 章的研究可知, 极限电流型 YSZ 基氧传感器在极限电流区工作时, 电极/电解质界面的电化学反应特性对传感器响应性能的影响可以忽略, 传感器的响应性能仅取决于扩散层的物理特征。

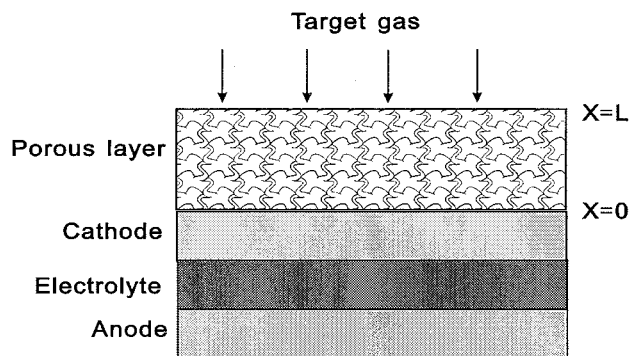


图 4.1 极限电流氧传感器的结构图

Figure 4.1 Schematic diagram of limiting current oxygen sensor

本文第 3 章的研究表明, 当极限电流出现时, 变化检测气体中的氧浓度后, 传感器会输出暂态响应电流。传感器的暂态响应仅仅取决于扩散层的性质, 因此暂态输出电流则可以通过下述公式进行计算^[173]:

$$I = 4FD_{O_2}S \times \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{4FD_{O_2}PS}{RT} \left(\frac{\partial X(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4.1)$$

其中 D_{O_2} 为氧扩散系数, F 为法拉第常数, S 为扩散层截面积, P 为扩散层中气体的总压强, T 为热力学温度, $X(x,t)$ 为 t 时刻扩散层中距离电极表面 x 处的氧摩尔分数。

由式 4.1 可看出, 要得到传感器暂态输出电流的分布公式, 首先须推导出传感器扩散层中氧的浓度分布公式。传感器扩散层中的氧浓度分布公式可以通过扩散层中的气体扩散方程得到。气体在扩散层中的扩散通常可分为普通分子扩散和 Knudsen 扩散两种类型, 由于 Knudsen 扩散可以用相对简单的偏微分方程来描述, 因此在下面的推导中首先假定传感器扩散层中 Knudsen 扩散占主导地位, 得到相应的暂态电流公式后, 再推广到扩散层中普通分子扩散占主导时的情况。

4.1.1.2 基本设定

(1) 传感器的扩散层为多孔性, 且扩散层中孔隙分布均匀, 孔隙的孔径大小均一。

- (2) 扩散层中 Knudsen 扩散占主导地位。
- (3) 极限电流型氧传感器具有如图 4.1 所示的结构。

4.1.2 传感器扩散层中的氧摩尔分数分布

计算使用的扩散模型如图 4.1 所示。假定扩散层为多孔, 且孔隙均匀分布, 则扩散层中氧气的 Knudsen 扩散可使用下述公式进行描述^[20]:

$$\frac{\partial X(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 X(x,t)}{\partial x^2} \quad (4.2)$$

其中 D 为氧扩散系数, $X(x,t)$ 为 t 时刻扩散层中距离电极表面 x 处的氧摩尔分数。

根据图 4.1, 可以直接得到一个边界条件:

$$x = L, \quad X(x,t) = X_2 \quad (4.3)$$

其中 X_2 为氧浓度“阶跃”变化后气体体相中的氧摩尔分数, L 为扩散层厚度。极限电流型氧传感器正常工作时, 在阴极表面会出现完全浓度极化, 因此式 4.2 的另一个边界条件可表示为:

$$x = 0, \quad X(x,t) = 0 \quad (4.4)$$

在氧浓度“阶跃”变化前, 扩散层中的氧摩尔分数分布为稳态分布, 此时扩散层中氧摩尔分数的分布可用下述方程计算得到:

$$\frac{\partial X(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 X(x,t)}{\partial x^2} = 0 \quad (4.5)$$

$$x = 0, \quad X(x,t) = 0 \quad (4.6)$$

$$x = L, \quad X(x,t) = X_1 \quad (4.7)$$

解式 4.5、式 4.6 和式 4.7, 可得偏微分方程 4.2 的初始条件:

$$t=0, \quad X(x,0) = X_1 x / L \quad (4.8)$$

其中, X_1 为氧浓度“阶跃”变化前气体体相中的氧摩尔分数。

根据式 4.2、式 4.3、式 4.4 和式 4.8, 可得下述扩散层中氧摩尔分数的暂态分布公式 (计算过程见附录 A):

$$X(x,t) = \frac{X_2}{L}x + 2(X_1 - X_2) \times \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(-1)^{n-1}}{n\pi} \times \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \times e^{-\left(\frac{n^2\pi^2 D}{L^2}\right)t} \right] \quad (4.9)$$

其中 n 为无穷级数中单个项的数值。

4.1.3 暂态输出电流

将式 4.9 代入式 4.1, 可得极限电流型氧传感器中的暂态响应电流:

$$I = 4FDS \times \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{4FDPS}{RT} \times \left(\frac{\partial X(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0}$$

$$= \frac{4FDPS}{RTL} \times \left\{ X_2 + 2(X_1 - X_2) \times \sum_{n=1}^{\infty} [(-1)^{n-1} e^{-\left(\frac{n^2\pi^2 D}{L^2}\right)t}] \right\} \quad (4.10)$$

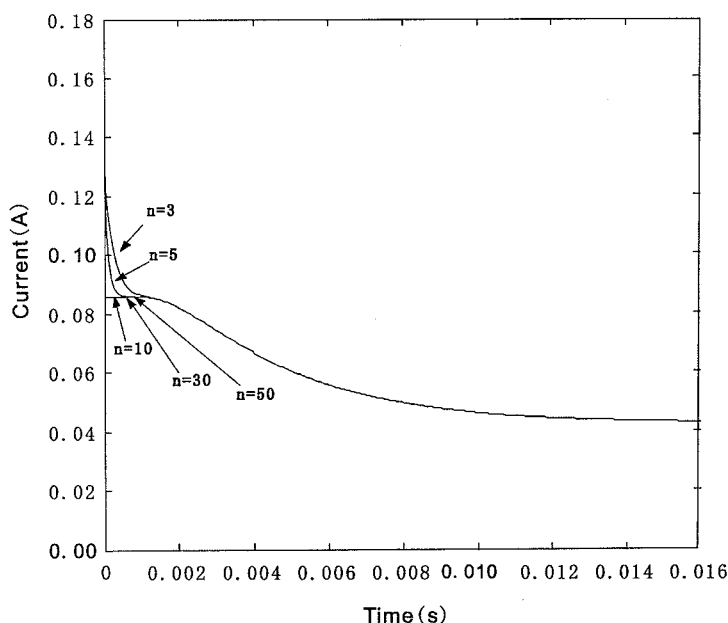


图 4.2 限制级数中 n 的数值而得到的 $I-t$ 曲线

Figure 4.2 $I-t$ curves by limiting the number of the terms in the series, simulated under the conditions: $D=8.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, $L=5 \times 10^{-5} \text{ m}$, $X_1=0.1$, $X_2=0.05$, $S=10^{-4} \text{ m}^2$, $P=101325 \text{ Pa}$, $T=873 \text{ K}$

式 4.10 中右边第二项为一个无穷递减级数, 高次项的对级数的贡献可以忽略。图 4.2 示出了当限定级数中 n 数值 (分别为 3, 5, 10, 30 和 50) 且将具体参值 ($D=8.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, $L=5 \times 10^{-5} \text{ m}$, $X_1=0.1$, $X_2=0.05$, $S=10^{-4} \text{ m}^2$, $P=101325 \text{ Pa}$, $T=873 \text{ K}$) 代入式 4.10 中时, 传感器暂态输出电流随时间的变化趋势。可以看出, 从 $n=10$

开始, $I-t$ 曲线的形状就开始固定, 而且这种变化趋势随 D, L, X_1, X_2, S, P, T 数值的改变不会有明显的变化。

4.1.4 传感器工作参数和扩散层物理参数变化对暂态响应的影响

当 Knudsen 扩散在扩散层中占主导地位时, 扩散系数可用下述公式进行描述 [20,21]:

$$D_k = \frac{4}{3} r \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} = 0.54rT^{0.5} \quad (4.11)$$

其中 r 为扩散层孔径, M 为扩散气体的摩尔质量, R 为气体常数。由于气体仅仅只在孔隙中扩散, 且多孔介质中的气体扩散长度要比介质的物理长度大, 因此对多孔扩散层, 将式 4.12 和式 4.13 引入以定义有效扩散长度和有效扩散面积。

$$S_{(eff)} = S \times \theta \quad (4.12)$$

$$L_{(eff)} = L \times \tau \quad (4.13)$$

其中 θ 为多孔扩散层的孔隙率, τ 为多孔扩散层中的曲折系数。

将式 4.11、式 4.12 和式 4.13 代入式 4.10 中, 可得下述公式:

$$I = \frac{25067rPS\theta}{T^{0.5}L\tau} \times \{X_2 + 2 \times (X_1 - X_2) \times \sum_{n=1}^{\infty} [(-1)^{n-1} e^{-\left(5.33 \frac{r^2 T^{0.5}}{L^2 \tau^2}\right)t}]\} \quad (4.14)$$

由式 4.14 可以看出, 传感器的暂态电流主要与下述参数有关: 传感器的工作条件 (T, P, X_1, X_2)、传感器扩散层的物理参数 (L, S, θ, τ, r)。

根据式 4.14, 可得到极限电流型氧传感器暂态响应的饱和电流为:

$$I_{saturated} = \frac{25067rPS\theta}{T^{0.5}L\tau} X_2 \quad (4.15)$$

这一数值与由稳态模型 [16,22] 推导得到的结果一致。

图 4.3、图 4.4 和图 4.6 为使用 Matlab6.5 软件模拟式 4.14 得到的极限电流型氧传感器的暂态响应曲线。模拟得到的传感器暂态响应曲线和实际测量得到的传感器暂态响应曲线具有相类似的形状, 且模拟得到的传感器响应时间与实际测量的传感器响应时间具有相同的变化规律, 即暂态响应时间都随传感器的工作温度的增加而减小, 而与传感器检测气体压强以及检测气体中的氧浓度关系不大。

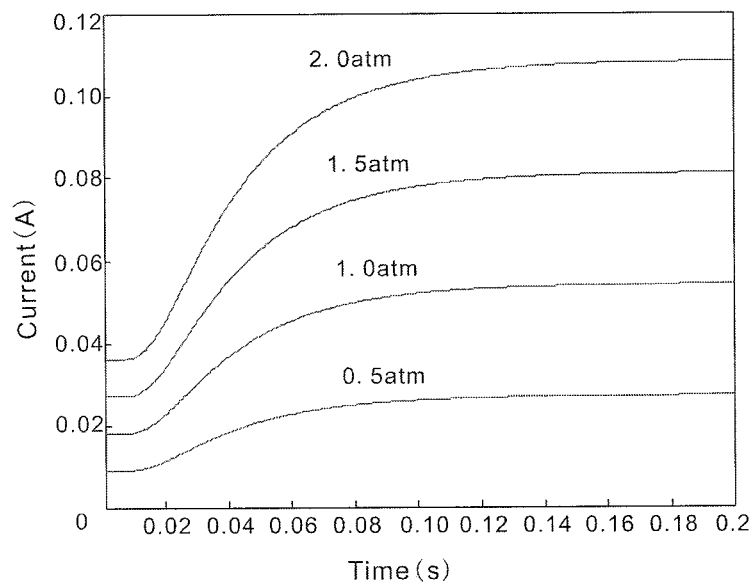


图 4.3 模拟得到的不同压强条件下传感器的暂态响应

Figure 4.3 the simulated transient responses of the sensor at different pressures

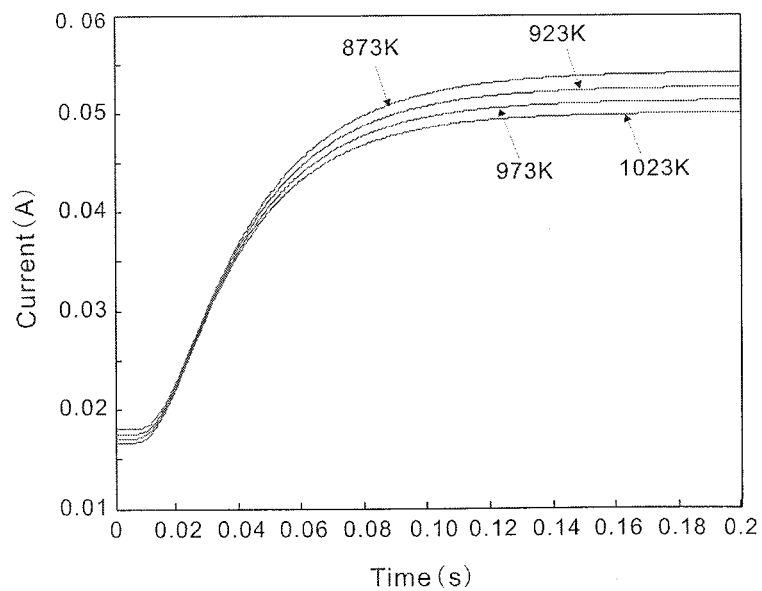


图 4.4 模拟得到的不同温度条件下传感器的暂态响应

Figure 4.4 the simulated transient responses of the sensor at different temperatures

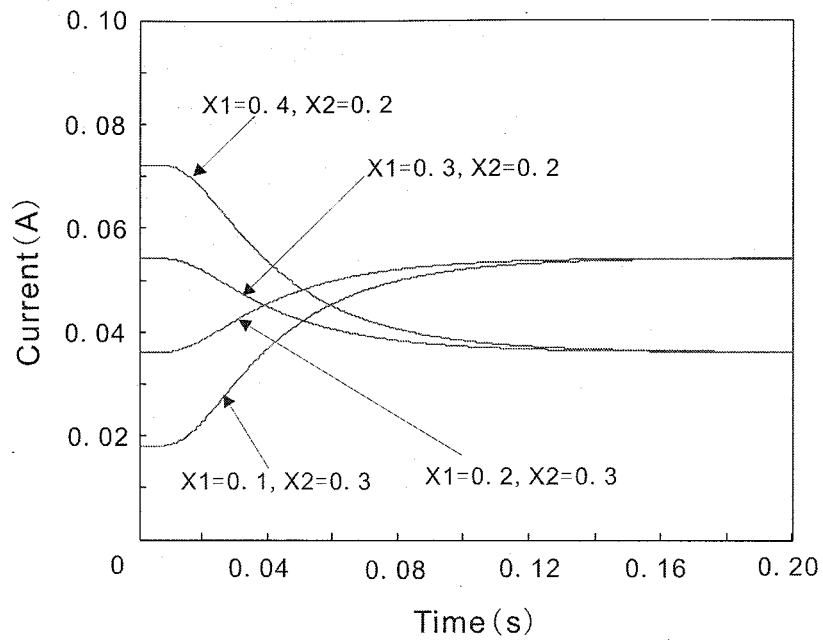


图 4.5 模拟得到不同氧分压条件下传感器的暂态响应

Figure 4.5 the simulated transient responses of the sensor with different

表 4.1 响应时间计算值

Figure 4.1 Calculation results of the response time values

Parameters			Calculated response time(ms)
Pore radius (r , nm)	Temperature (T, K)	Effective diffusion barrier length ($L \times \tau$, μm)	
10	1073	40×3	29
8	1073	40×3	36
5	1073	40×3	57
3	1073	40×3	94
3	973	40×3	98
3	873	40×3	103
3	773	40×3	110
3	773	30×3	62
3	773	20×3	28

上述传感器响应时间的变化规律也可由式 4.14 直接计算得到。由于在传感器暂态响应时间的测量过程中,检测气体浓度变化的延迟时间会对响应时间的最终测量结果造成影响,因此采用下式对传感器的响应时间进行定义:

$$t_r = t_{0.96} - t_{0.04} \quad (4.16)$$

其中 $t_{0.96}$ 为暂态电流达到 96%饱和电流所经历的时间, $t_{0.04}$ 为暂态电流达到 4%饱和电流所经历的时间。由式 4.14 可推导出 $t_{0.96}$ 和 $t_{0.04}$ 的数学表达式为:

$$0.02 = \sum_{n=1}^{\infty} [(-1)^{n-1} e^{-5.33(\frac{n^2 r T^{0.5}}{L^2 \tau^2}) t_{0.96}}] \quad (4.17)$$

$$0.48 = \sum_{n=1}^{\infty} [(-1)^{n-1} e^{-5.33(\frac{n^2 r T^{0.5}}{L^2 \tau^2}) t_{0.04}}] \quad (4.18)$$

根据式 4.16、式 4.17 和式 4.18, 可对传感器响应时间的影响因素做如下分析: 极限电流型氧传感器的响应时间取决于传感器工作温度(T)、传感器扩散层孔径大小(r)、扩散层厚度(L)、扩散层中曲折系数(τ), 而与检测气体中氧摩尔分数(X_1 、 X_2)、传感器工作总压(P)、传感器扩散层截面积(S) 以及传感器扩散层中孔隙率(θ)无关。

为进一步考察传感器工作温度(T)、传感器扩散层孔径大小(r)、扩散层厚度(L)、扩散层中曲折系数(τ) 对传感器响应时间的影响, 对参数 T 、 r 、 L 、 τ 取不同的实际数值代入式 4.16、式 4.17 和式 4.18 中, 计算传感器的响应时间, 结果如表 4.1 所示(计算方法见附录 B)。由计算结果可知: 极限电流型氧传感器的响应时间随工作温度(T) 以及传感器扩散层孔径大小(r)的增大而减小, 随扩散层有效扩散长度($L \times \tau$)增大而增大。

4.2 模型验证及讨论

在 4.1.4 节的模型推理中, 式 4.16 被用来定义传感器的响应时间。由于当检测气体中的氧气浓度变换时, 极限电流型氧传感器的输出电流为一恒定值(对传感器施加较大的恒定电压, 保证传感器在极限电流区工作), 因此, 使用式 4.16 定义传感器的响应时间可有效消除气体浓度变换经历的延迟时间对传感器响应时间测量的影响。此外, 在 4.1.1.2 节的模型适用性条件假设中, 假设极限电流

型传感器扩散层中的气体扩散为 Knudsen 扩散, 并使用式 4.2 对 Knudsen 扩散进行描述, 因此可大大简化模型推导过程的数学计算。

根据 4.1.4 节的理论计算结果, 并对照本文第 3 章的实验结果, 可知本文提出的极限电流型氧传感器暂态响应模型的合理性在于两个方面: 一、由暂态模型推导得到的传感器饱和电流与文献报道中根据稳态模型推导得到的饱和电流表达式一致; 二、实际测量得到的传感器响应时间的变化规律和理论计算得出的传感器响应时间的变化规律吻合。

模型计算得到的结果表明, 极限电流型氧传感器的响应时间与检测气体中的氧浓度、气体总压强以及传感器扩散障的有效截面积无关, 但随扩散层中孔径以及传感器工作温度的增加而减小, 随传感器扩散障厚度增加而增加。这些模拟结果表明, 实际制作和使用极限电流型氧传感器时, 降低传感器的响应时间可通过升高传感器的工作温度和减小传感器厚度的方式来实现。

由于本文所述的暂态模型是基于假定传感器扩散层中 Knudsen 扩散占主导, 因此对于扩散层中普通分子扩散占主导的情况, 模型计算得到的许多结论都不适用。当扩散层中普通分子扩散占主导时, 必须考虑气体对流的影响。由于极限电流型氧传感器扩散层中的气体扩散属多孔介质中的气体扩散范畴, 当气体中氧分压小于 0.1 时, 对流对扩散层中的气体传输影响可忽略不计^[20,21]。此时, 式 4.10 同样可以用来描述扩散层中的普通分子扩散状态, 传感器的暂态电流和响应时间可由如下公式计算得到:

$$I = \frac{4FDPS\theta}{RTL\tau} \times \{X_2 + 2(X_1 - X_2) \times \sum_{n=1}^{\infty} [(-1)^{n-1} e^{-\frac{n^2\pi^2 D}{L^2\tau^2} t}]\} \quad (4.19)$$

$$0.02 = \sum_{n=1}^{\infty} [(-1)^{n-1} e^{-\frac{n^2\pi^2 D}{L^2\tau^2} t_{0.96}}] \quad (4.20)$$

$$0.48 = \sum_{n=1}^{\infty} [(-1)^{n-1} e^{-\frac{n^2\pi^2 D}{L^2\tau^2} t_{0.04}}] \quad (4.21)$$

其中 D 为普通分子扩散系数。由文献中的相关报道可知, 普通分子扩散的扩散系数可用如下公式表示^[22]:

$$D = D_s \left(\frac{T}{273}\right)^{\alpha} \frac{1}{P} \quad (4.22)$$

其中 D_s 为 273K、1atm 条件下的气体扩散系数, 而 α 为一常数, 其数值取决于气体混合物的种类和组成。

由式 4.16、式 4.20、式 4.21 和式 4.22 可以得知, 当扩散层中普通分子扩散占主导且气体中含氧浓度较低时, 传感器的响应时间与氧分压的实际数值、扩散层的截面积、扩散层孔径以及扩散层的孔隙率无关, 而与传感器的工作温度、传感器工作的总压强、气体种类和组成以及扩散层有效扩散长度有关。

4.3 本章小结

根据极限电流型 YSZ 基氧传感器的暂态响应特征, 提出了一种暂态响应模型。模型计算得到的结果表明, 当扩散层中 Knudsen 扩散占主导地位时, 极限电流型 YSZ 基氧传感器的暂态响应时间与检测气体中的氧浓度、气体总压强以及传感器扩散障的有效截面积无关, 但随扩散层中孔径以及传感器工作温度的增加而减小, 随传感器扩散障厚度增加而增加; 同时, 由该模型推导得到的传感器饱和电流与文献报道中根据稳态模型推导得到的饱和电流表达式一致。

该模型能够较好的解释极限电流型 YSZ 基氧传感器响应时间的变化规律, 并且能够推广应用到扩散层中普通分子扩散占主导地位时的情况。

5 YSZ 基氧传感器 Pt-YSZ 复合电极制备研究

YSZ 基氧传感器可看作是结构为 $\text{O}_2|\text{Pt}|\text{YSZ}|\text{Pt}|\text{O}_2$ 的氧浓差电池。传统的 YSZ 基氧传感器电极制备只采用纯 Pt 为制作原料；这种方法制得的电极存在极化性能不高和使用寿命较低等缺点。在 Pt 纯电极制备过程中加入一定量的固体电解质粉末 (YSZ)，形成 Pt-YSZ 复合电极，不但可使电化学反应的活性区域扩展到整个电极三维区域，还可有效阻止贵金属电极在具体使用过程中出现的“颗粒长大”现象，改进电极与电解质的结合状态^[18,46,130]。

Inaba^[10]使用包含 Pt 催化剂和 YSZ 电解质的复合层作为极限电流型氧传感器的电极，结果表明，引入 Pt-YSZ 复合电极后，传感器电极极化电阻显著下降，传感器的使用寿命也明显上升；Yamamoto^[18]将 Pt-YSZ 复合物引入浓差电池型氧传感器中后，传感器使用寿命得到改善；Carlos^[68]指出，将 Pt-YSZ 复合物引入浓差电池型氧传感器不但可缩短传感器的响应时间，还可降低传感器的使用温度。

优质的贵金属-YSZ 复合电极应具备：(1) 超细贵金属颗粒和超细 YSZ 颗粒充分接触，且均匀分散，以保证形成大量电化学反应活性的三相微细区域；(2) 电极中 YSZ (Y_2O_3 掺杂 ZrO_2) 具有高离子电导率，YSZ 晶体结构应为立方晶型或四方晶型。目前，主要有四种关于贵金属-YSZ 复合电极的制备方法，即机械混合法、溶液浸渍法、气相沉积法和溶胶凝胶法。表 3.1 概括了文献中报道的不同方法制备得到的 Pt-YSZ 复合物的性能。机械混合法^[182]是将金属催化剂和 YSZ 电解质直接以一定比例混合，而后涂覆在电解质上，烘干烧结，从而制得复合电极；这种方法的缺点是：电极极化性能强烈依赖于催化剂原料和 YSZ 电解质原料的性能，当原料性能不佳时，制得的复合电极的性能相应也较差。溶液浸渍法^[137]是将 YSZ 粉体在贵金属的硝酸盐或氯酸盐溶液中反复浸渍、烘干，之后在 600°C 以上高温下保持一定时间，使贵金属的硝酸盐或氯酸盐充分分解，从而得到贵金属-YSZ 复合电极；这种方法的不足之处是很难控制电极的催化剂载量。气相沉积法^[183,184]是将电极催化剂通过特定的设备喷涂在固体电解质上，采用这种方法可以制得分布均匀且性能优异的复合电极，但由于这种方法需要比较昂贵的电极喷涂设备，因此其应用受到了一定限制。溶胶凝胶法^[54,83]的主要缺

点是方法比较繁琐。

在本章研究工作中,为获得高性能的 Pt-YSZ 复合电极,首次将“炭黑包裹法”引入 Pt-YSZ 复合电极的制备中。制备时直接使用 H_2PtCl_6 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 固体粉末作为原料,最终制得的 Pt-YSZ 复合物粉末中 Pt 颗粒和 YSZ 颗粒的粒径分别为 25-35nm 和 5-10nm。使用该复合物粉末制得的复合电极表现出优异的极化性能;将该复合电极引入浓差电池型 YSZ 基氧传感器,传感器的响应性能得到大幅度提高。

5.1 实验

5.1.1 Pt-YSZ 复合物粉体制备

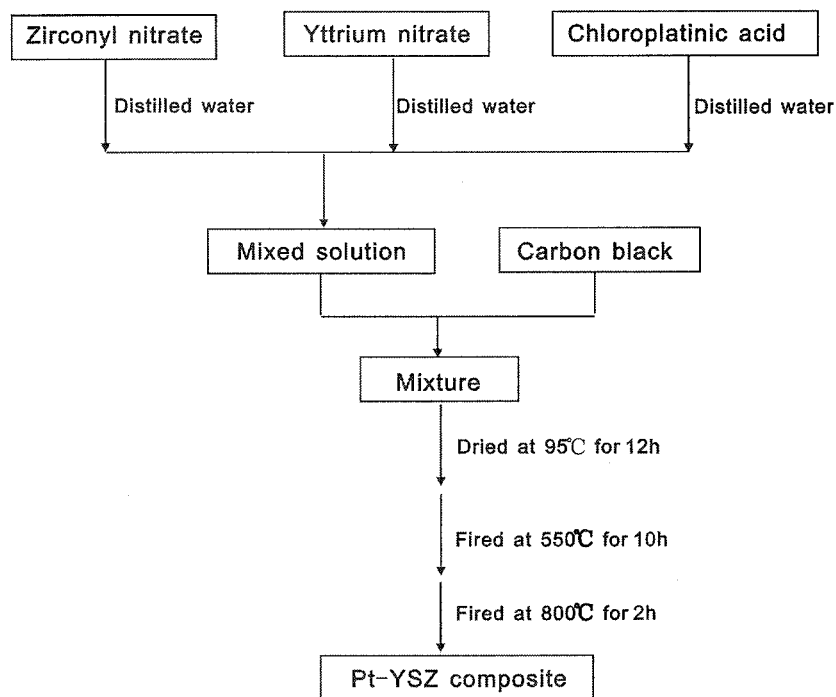


图 5.1 纳米 Pt-YSZ 复合物制备流程

Figure 5.1 Preparation scheme of nano-structured Pt-YSZ composite

表 5.1 文献报道的 Pt-YSZ 复合物制备方法

Figure 5.1 Preparation methods of Pt-YSZ composite in references

Composite	Preparation method	Precursors	Average diameter(nm)	Determination method	Reference
Pt-YSZ	Carbon-incorporated	H_2PtCl_6 , $Y(NO_3)_3$, $ZrO(NO_3)_2$	Pt 25-35nm, YSZ 5-10nm	TEM	this work
Pt-YSZ	Spray pyrolysis deposition	$Y(NO_3)_3$, $ZrCl_4$, Pt salt	Pt ~40nm YSZ 17-24nm	XRD	[183]
Pt-YSZ	Sol-gel method	Zirconium tetra-n -butoxide, $Y(NO_3)_3$, Pt salt	Pt <50nm YSZ < 50nm	FE-SEM	[83]
Pt-YSZ	Sol-gel method	$PtCl_4$, $Y(NO_3)_3$, $ZrOCl_2$	Pt ~100nm YSZ ~100nm	SEM	[54]
Pt-YSZ	Mechanical mixing	Pt powder(~400nm), YSZ powder (~100nm)	Pt >400nm YSZ >100nm	XRD	[182]
Pt-YSZ	Thermal decomposition	H_2PtCl_6 , YSZ powder of Pt salt	Pt ~50nm YSZ unreported	TEM	[137]
Ir-YSZ	Gas phase deposition	$Ir(dpm)_3$, $Zr(dpm)_4$, $Y(dpm)_3$	Ir 3nm YSZ unreported	TEM	[184]

图 5.1 给出了 Pt-YSZ 粉体的具体制作流程图。粉体制备采用“炭黑包裹法”，具体过程如下：

称取一定量的 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2PtCl_6 固体粉末溶解于蒸馏水中配制成溶液。按摩尔比 $\text{Zr}:\text{Y}=84:16$ 配制硝酸锆和硝酸钇的混合溶液，而后在制备得到的混合溶液中加入 H_2PtCl_6 水溶液，使溶液中 H_2PtCl_6 和金属盐的物质质量之比达到 2:1。

向配制好的混合溶液中加入一定量的炭黑(三菱 Ma-100)，炭黑与 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 H_2PtCl_6 三种物质总质量的质量比为 4:1。得到的混合物用研钵研磨均匀后，放入 95°C 烘箱中彻底烘干；之后再用研钵充分研磨，得到的粉体置于高温炉中，升温至 550°C ，维持此状态 10h，然后将炉体温度升高到 800°C ，在此温度下保持 2h。随炉冷却至常温后，即可得到 Pt/YSZ 复合物粉体。

5.1.2 Pt-YSZ 复合物粉体制备工艺条件选择

(1) 炭黑含量

炭黑的加入量直接影响最终合成的 Pt-YSZ 复合物粉末性能：炭黑加入量偏少，炭黑不能将 H_2PtCl_6 以及 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 完全“包裹”，会使合成的复合物粒径偏大，且分布不均匀；炭黑加入量偏多，多出的炭黑会在高温灼烧过程中大量结团。制备 Pt-YSZ 复合物粉末时，炭黑与 H_2PtCl_6 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 三种物质总质量的质量比应该控制在 1:1 到 6:1 之间。

(2) 水含量

如图 5.1，“炭黑包裹法”制备 Pt-YSZ 复合物粉末的第一步是配制 H_2PtCl_6 以及 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液，第二步是将混合水溶液与一定量的炭黑混合得到混合物。形成的固-液混合物中，水含量会对后续操作过程以及最终制备得到的复合物粉末性能造成影响：水含量偏少，混合物中的炭黑不能被充分“润湿”，一部分炭黑不能和前体溶液接触，最终会导致合成的 Pt-YSZ 复合物粉末粒径偏大；水含量过多，会延长烘干步骤的时间，不利于制备工序的简化。本实验中，形成的固-液混合物中蒸馏水和固体物质的体积比一般控制在 1:1 到 3:1 之间。

(3) 烧成温度

如图 5.1, 使用炭黑包裹法制备 Pt-YSZ 复合物粉末的过程时, 样品经历了两个煅烧过程。

第一步煅烧的主要目的是使样品中的氯铂酸、硝酸锆和硝酸钇完全分解, 形成金属单质或金属氧化物。因此, 第一步煅烧所选择的温度必须高于氯铂酸、硝酸锆和硝酸钇这三种物质能够完全分解的最小温度。同时, 为保证在第一步煅烧后, 所形成的金属单质或金属氧化物能够被炭黑完全包裹, 第一步煅烧选择的温度必须小于炭黑气化温度。

第二步煅烧的主要目的是使样品中的炭黑完全气化, 从而得到 Pt-YSZ 复合物粉体。因此, 第二步煅烧所选择的温度必须高于炭黑的气化温度。

本实验中, 第一步和第二步煅烧选择的煅烧温度分别为 550℃ 和 800℃。

5.1.3 Pt-YSZ 复合物性能表征

采用 Netzsch STA 449 DTG-DSC 综合热分析仪分析样品在加热过程中的物理化学变化过程。具体操作时, 称取一定量的样品放入氧化铝坩埚中, 在空气氛围下, 以 10℃/min 的升温速率将温度由常温升高到 900℃, 热分析仪会自动测量热重曲线和差热曲线。

采用荷兰 X' Pert Pro MPD X 射线衍射仪 (X Pert Pro MPD Alpha-1 System, CuK α 1) 分析使用“炭黑包裹法”制备得到的粉末样品的物相组成。仪器参数为: 陶瓷 X 射线管, 最大功率: 2.2KW, 最高管压: 60KV, 最大管流: 55mA, 测角精度: 0.001°, 测角仪半径: 240mm。

采用日本 JSM-6700 型冷场发射扫描电镜观察样品的表面形貌。采用日本电子六硼化镧透射电子显微镜 (JEM-2100(UHR)) 分析样品的透射形貌。

采用 LabRAM HR800 型拉曼光谱仪分析样品的相组成。光源为 532nm 激光, 记录范围为 100 cm⁻¹~900 cm⁻¹。

5.1.4 Pt-YSZ 复合电极性能表征

(1) 复合电极制备

使用异丙醇为溶剂, 将制备好的 Pt/YSZ 复合物粉体以一定比例与粘结剂、

分散剂混合,并在常温下搅拌均匀,形成具有一定粘度的浆料。然后将浆料分多次涂覆在电解质元件上(涂覆时,恒定电解质元件的温度为 100°C)。涂有浆料并初步烘干的电解质元件放入管式炉中,将炉体温度升至 500°C ,在此温度下保持 2h,而后将温度升至 900°C 并维持 2h。待炉体温度降至常温,即可取出附有复合电极的电解质元件,进行电性能测试。电性能测试之前,为消除 Pt-YSZ 复合电极低电子导电性能对电性能测量的影响,使用纯 Pt 催化剂为原料在 Pt-YSZ 复合电极表面制备一层薄的导电层。

(2) 电极电化学性能测试

使用图 2.3 所示的测试装置测量 Pt-YSZ 复合电极的极化性能。测试步骤如下:将涂覆有 Pt-YSZ 复合电极的电解质元件放入管式炉中,保持炉体中气氛为空气,并将炉体升高到一定数值;在平衡电极电势条件下,测量样品的交流阻抗性能。所使用的交流阻抗测试仪器为上海辰华 CHI614D 电化学分析仪型,测量时频率变化范围为 $10^6\text{HZ} - 10^2\text{HZ}$,振幅为 10mV。

5.2 复合物粉体合成过程中的前体热分解和炭黑氧化过程

如图 5.1 所示, Pt-YSZ 复合物粉体的合成包含两步非常重要的煅烧步骤: (1) 550°C 煅烧 10h; (2) 800°C 煅烧 2h。为分析煅烧过程中的热分解历程,测试了 H_2PtCl_6 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 混合物、炭黑、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{Zr}(\text{NO}_3)_4 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{炭黑}$ 混合物的热重和差热分析图,测试结果如图 5.2、图 5.3 所示。

由图 5.2B 和图 5.3B 可以看出,当温度由 200°C 上升到 900°C 时, H_2PtCl_6 会依次经历三个分解反应过程,在温度高于 500°C 时, H_2PtCl_6 最终分解为金属 Pt。

$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 混合物的热重和差热分析结果(图 5.2C 图 5.3C)表明: $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 混合物的最大失重出现在 $200\text{-}400^{\circ}\text{C}$ 的温度区间, $200\text{-}400^{\circ}\text{C}$ 的两个吸热峰分别对应 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 热分解形成 ZrO_2 和 Y_2O_3 的过程,而 450°C 左右出现的放热峰则对应 ZrO_2 与 Y_2O_3 结合转变为立方型 YSZ 的过程 [185]。

炭黑的热重和差热分析图(图 5.2A 图 5.3A)表明:当温度高于 550°C 时,炭黑开始氧化;而当温度到达 700°C 时,炭黑的氧化过程接近完成。

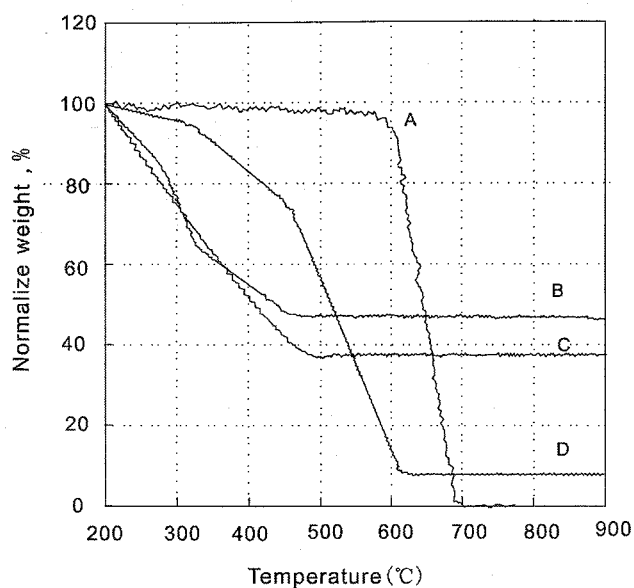


图 5.2 热重曲线, (A) 炭黑, (B) 氯铂酸, (C) 硝酸锆和硝酸钇混合物, (D) 炭黑、氯铂酸、硝酸锆和硝酸钇混合物

Figure 5.2 TGA data for (A) carbon black, (B) chloroplatinic acid, (C) the mixture of zirconyl nitrate and yttrium nitrate, (D) the mixture of chloroplatinic acid, zirconyl nitrate, yttrium nitrate and carbon black.

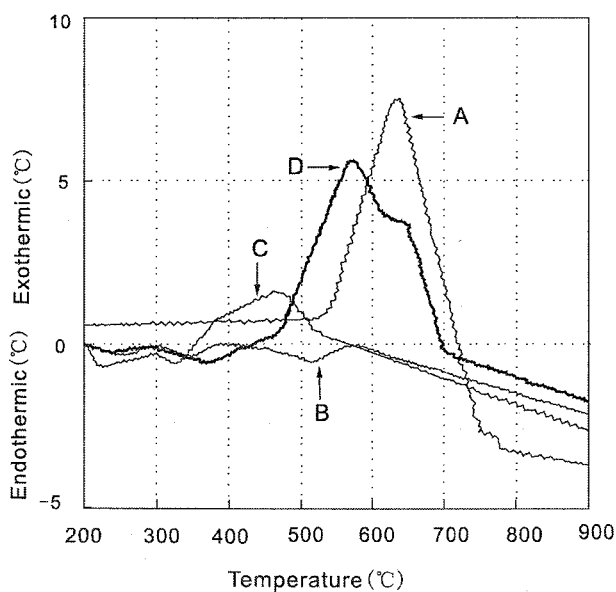


图 5.3 差热分析曲线。(A) 炭黑, (B) 氯铂酸, (C) 硝酸锆和硝酸钇混合物, (D) 炭黑、氯铂酸、硝酸锆和硝酸钇混合物

Figure 5.3 DTA data for (A) carbon black, (B) chloroplatinic acid, (C) the mixture of zirconyl nitrate and yttrium nitrate, (D) the mixture of chloroplatinic acid, zirconyl nitrate, yttrium nitrate and carbon black.

图 5.2D 和图 5.3D 分别是 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{Zr}(\text{NO}_3)_4 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{炭黑}$ 混合物的热重和差热分析图。在 100°C - 550°C 的温度范围内, 催化剂前体会分解为金属 Pt 催化剂, 而硝酸锆和硝酸钇则会分解为金属氧化物并形成晶相 YSZ。差热图中 550°C - 700°C 温度区间内出现的显著放热峰对应炭黑的氧化过程。当温度高于 700°C 时, 炭黑的氧化过程完成。本实验中, 为加快炭黑的氧化速率, 选择 800°C 作为第二步煅烧过程的温度。

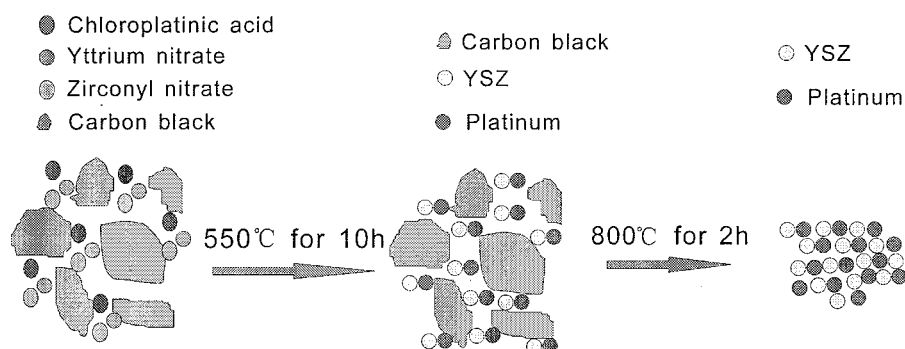


图 5.4 热分解过程示意图

Figure 5.4 The schematic diagram of the decomposition process

由上述热重和差热分析结果可推断, 干燥后的混合物 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{Zr}(\text{NO}_3)_4 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{炭黑}$) 经历两个煅烧步骤-- 550°C 恒温 10h、 800°C 恒温 2h 时, 会发生下述化学转化 (图 5.4 给出了煅烧过程中, 炭黑以及各种前体的可能化学转换示意图):

- (1) 当在 550°C 恒温 10h 时, 混合物中的氯铂酸、硝酸锆和硝酸钇会分别分解为 Pt, ZrO_2 和 Y_2O_3 , 且 ZrO_2 和 Y_2O_3 会结合形成晶相 YSZ。经此煅烧步骤后, 混合物中残留物为炭黑、Pt 颗粒和 YSZ 颗粒。
- (2) 继续在 800°C 煅烧 2h 后, 混合物中残余的炭黑会被氧化, 最终坩埚中的残留物只有 Pt-YSZ 复合物粉末。

5.3 Pt-YSZ 复合物性能

粉体的组成和相结构可用粉末 X 射线衍射来表征。图 5.5 是制得的 Pt-YSZ

复合物粉末的典型 XRD 图谱。可以看出, 产物的峰位置与 Pt 和 8YSZ 标准谱图的峰位置非常一致, 同时没有其它任何杂峰出现, 这表明产物由两种相组成: Pt 相和 YSZ 相。

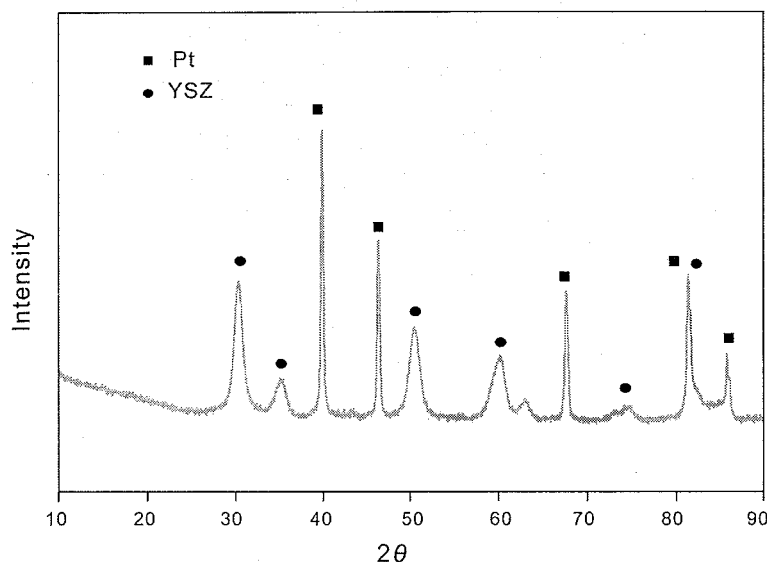


图 5.5 Pt-YSZ 复合物的 XRD 图谱

Figure 5.5 XRD pattern for the prepared Pt-YSZ composite

根据 XRD 衍射图谱中衍射峰的半峰宽和峰位置大小, 可利用 Scherrer 公式计算出粉体的晶粒尺寸, 而粉体的颗粒尺寸则可通过透射电镜直接观察。

Scherrer 方程是以粉末衍射的 Bragg 方程为基础, 对其进行微分的结果。其原理是当晶粒尺寸小于一定数量级时, 同一簇晶面指数的不同晶面间漫散射会导致衍射峰发生变化, 这时晶粒的尺寸可以用下述公式进行计算^[186.]:

$$L = (K \lambda_{k\alpha 1}) / (\beta' \cos \theta) \quad (5.1)$$

其中 L 为晶粒尺寸, K 为谢乐常数, 是对峰形进行校正的结果。 $\lambda_{k\alpha 1}$ 为 X 射线的波长。当 β' 用衍射峰的半峰宽表示时, $K=1$; 当 β' 用衍射峰的积分宽度表示时, $K=1$ 。所谓积分宽度指衍射峰的积分面积除以衍射峰高所得的值。

由于仪器方面的一系列误差来源, 会导致衍射峰位置的移动和峰形不对称, 同时也会导致衍射峰的宽化, 因此在使用式 5.1 计算晶粒尺寸时, 需要对由仪器产生的宽化进行校正。由式 5.1 计算出制得的 Pt-YSZ 复合物粉体中, Pt 晶粒的粒径约为 8-15nm, YSZ 晶粒的粒径约为 0.8-3nm。

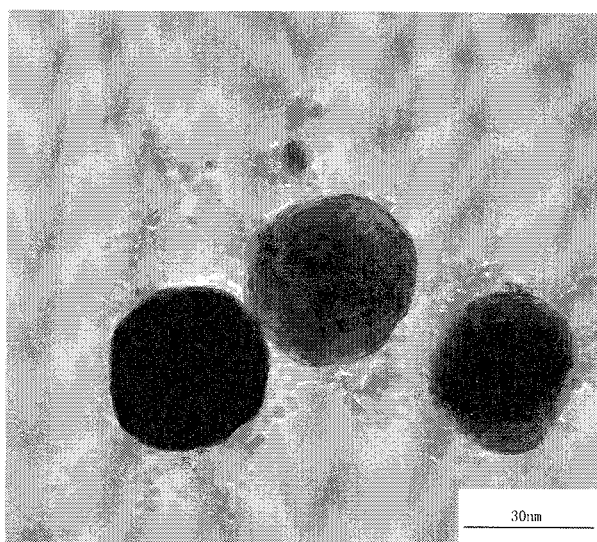


图 5.6 Pt-YSZ 复合物的 TEM 图谱

Figure 5.6 TEM images of the prepared Pt-YSZ composite

图 5.6 是制得的 Pt-YSZ 复合物粉末的典型透射电镜图谱。图中可以清晰的确认单个 Pt 纳米颗粒和 YSZ 纳米颗粒的存在。由该图可以看出，制得的 Pt-YSZ 复合物中，Pt 颗粒的粒径约为 25-35nm，而 YSZ 颗粒的粒径约为 5-10 nm。

表 5.1 比较了“炭黑包裹法”和文献中报道的其他方法（气相沉积法、机械混合法、溶胶凝胶法、溶液浸渍法）制备得到的 Pt-YSZ 复合物的 Pt 颗粒（或晶粒）和 YSZ 颗粒（或晶粒）粒径。可以看出，“炭黑包裹法”制得的 Pt-YSZ 复合物中的 Pt 颗粒和 YSZ 颗粒粒径优于大部分文献报道。同时，“炭黑包裹法”制得的 Pt-YSZ 复合物中的 Pt 颗粒和 YSZ 颗粒粒径小于某些商品化的纯 Pt 催化剂和 YSZ 电解质，如 Aldrich 生产的 Pt 催化剂的颗粒粒径约为 100nm，Tosoh 生产的 TZ-8YS 型号的 YSZ 粉末粒径约为 50nm。

综合上述测试结果和图 5.4 所示的“炭黑包裹法”制备 Pt-YSZ 复合物的特点，可以推断：Pt-YSZ 复合物粉末的合成过程中，当氯铂酸、硝酸锆和硝酸钇通过热分解等化学变化形成 Pt 催化剂和 YSZ 电解质时，高分散高比表面积的黑炭会有效的阻止 Pt 颗粒和 YSZ 颗粒的团聚，因此最终得到纳米尺寸的 Pt-YSZ 复合物粉末。

5.4 Pt-YSZ 复合电极性能

图 5.7 示出了“炭黑包裹法”制得的 Pt-YSZ 复合物电极在 700℃ 下的交流阻抗

图谱,同时还示出了纯 Pt 电极和“机械混合法”制得的 Pt-YSZ 复合电极在 700℃ 下的交流阻抗图谱。可以看出, 700℃ 测量温度下,“炭黑包裹法”制得的 Pt-YSZ 复合物电极具有比纯 Pt 电极和“机械混合法”制得的 Pt-YSZ 复合电极小得多的极化电阻。

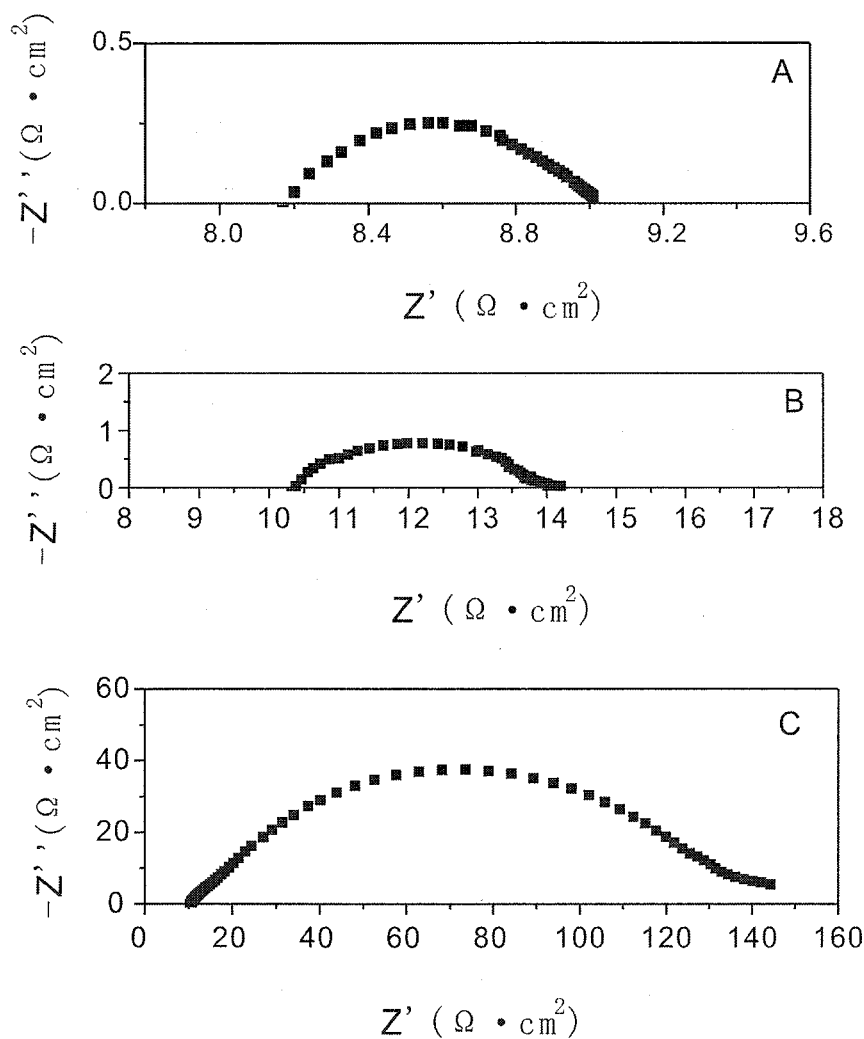


图 5.7 电极交流阻抗图谱, A-“炭黑包裹法”制备的 Pt-YSZ 复合电极, B-机械混合法制备的 Pt-YSZ 复合电极, C-纯 Pt 电极

Figure 5.7 The impedance spectra of electrodes, A-Pt-YSZ composite prepared with “carbon incorporated” method, B- Pt-YSZ composite electrode prepared with mechanical mixing method , C- pure Pt electrode.

图 5.8 比较了不同温度条件下 3 类电极的极化电阻。在不同测量温度下,“炭黑包裹法”制得的 Pt-YSZ 复合电极极化性能均优于纯 Pt 电极和“机械混合法”制得的 Pt-YSZ 复合电极。综合图 5.7 和图 5.8 的测量结果可以看出,“炭黑包裹法”

制得的 Pt-YSZ 复合电极极化电阻约比“机械混合法”制得的 Pt-YSZ 复合电极极化电阻小 5-10 倍, 比纯 Pt 电极的极化电阻小 100-1000 倍。700℃ 温度下, “炭黑包裹法”制得的 Pt-YSZ 复合电极极化电阻约为 $1.0\Omega\cdot\text{cm}^2$, 这一数值小于一些中温固体氧化物燃料电池 (IT-SOFC) 常用阴极的极化电阻^[187,188], 如 LSM 电极 700℃ 温度下的极化电阻为 $7.82\Omega\cdot\text{cm}^2$, LSM-YSZ 电极 700℃ 温度下的极化电阻为 $2.49\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

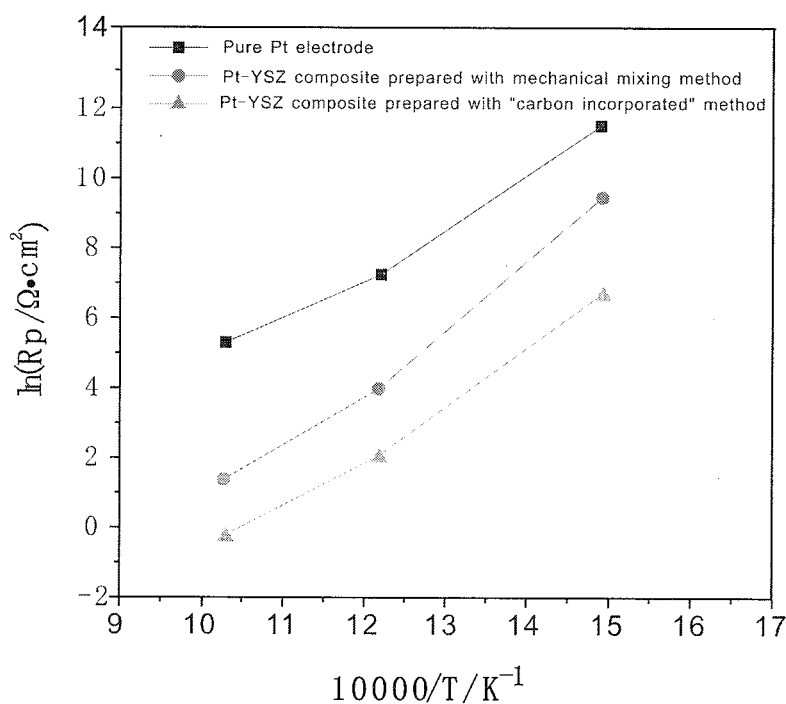


图 5.8 使用不同方法制备的纯 Pt 或 Pt-YSZ 复合电极极化电阻

Figure 5.8 Polarization resistances of pure Pt electrode or Pt-YSZ electrodes prepared with different methods

“炭黑包裹法”制得的 Pt-YSZ 复合电极的优异极化性能可归结于下面两个原因: (1) 纳米尺度的 Pt 颗粒和 YSZ 颗粒使最终制备得到的 Pt-YSZ 复合电极具有极高的比表面积, 因而有利于提高电极反应速率; (2) “炭黑包裹法”直接使用 H_2PtCl_6 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 制备电极, 这三种材料溶于水后可形成单相溶液, 因此可以保证最终制得的 Pt-YSZ 复合物中 Pt 催化剂和 YSZ 电解质的充分接触, 有利于提高电极中 Pt/YSZ 界面的数量, 从而最终促进 Pt-YSZ 复合电极极化性能的提高。

5.5 Pt-YSZ 复合物中金属元素比例优化

5.5.1 复合物中 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 比例

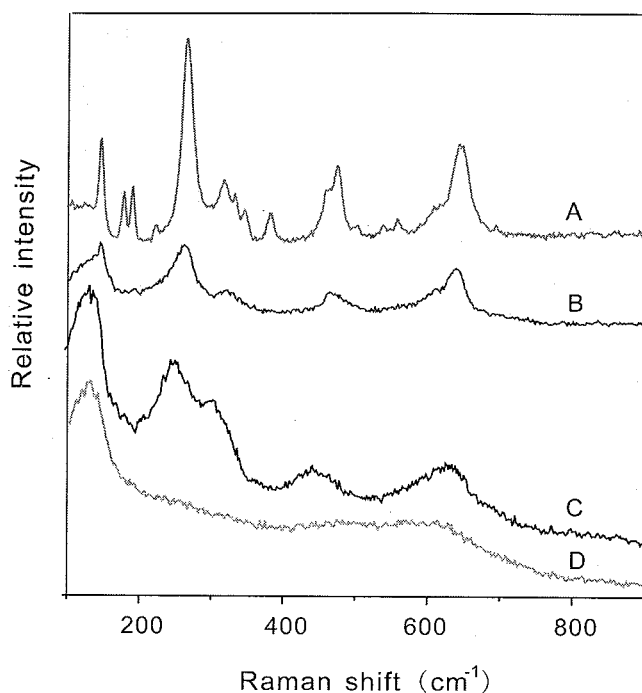


图 5.10 不同 Y_2O_3 掺杂含量的 YSZ 样品的拉曼谱图

Figure 5.10 Raman spectra of the YSZ samples with different Y_2O_3 content, (A) 2% mol Y_2O_3 , (B) 4% mol Y_2O_3 , (C) 6% mol Y_2O_3 , (D) 8% mol Y_2O_3

XRD 图谱中, 立方以及四方相 ZrO_2 的衍射峰往往会重叠在一起, 很难分辨^[189], 拉曼光谱是识别 ZrO_2 晶相结构的另一种常用手段, 它能够灵敏的区别出四方相和立方相两种结构, 四方相 ZrO_2 晶体的六个 Raman 活性振动模式 ($A_{1g}+2B_{1g}+3E_g$) 为^[190] B_{1g} : 147 cm^{-1} , E_g : 269 cm^{-1} , B_{1g} : 315 cm^{-1} , E_g : 459 cm^{-1} , A_{1g} : 600 cm^{-1} 和 E_g : 643 cm^{-1} ; 而立方相 ZrO_2 晶体理论上仅具有一个 Raman 活性振动模式, 其实际的拉曼光谱常表现为一个从 530 到 670 cm^{-1} 的宽谱峰; 单斜相 ZrO_2 晶体具有 18 个 Raman 活性振动模式 ($9A_g+9B_g$), 在文献^[190]中一般仅能观察到如下的振动谱峰: A_g : 176 、 187 、 300 、 475 、 558 、 635 和 760 cm^{-1} , B_g : 220 、 333 、 344 、 380 、 510 、 536 和 613 cm^{-1} 。

为优化 Pt-YSZ 复合物中 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 的比例, 使用炭黑包裹法制备了一系列不同 Y_2O_3 含量的 YSZ 粉末。不同 Y_2O_3 含量的 YSZ 粉末拉曼测试结果如图 5.10 所示。可以看出, 样品的相组成随 Y_2O_3 含量的增加会发生明显的变化。单斜相

和四方相 ZrO_2 共存于 2%mol Y_2O_3 含量的 YSZ 粉末样品中, 而 4%mol Y_2O_3 含量的 YSZ 粉末样品中只有四方相 ZrO_2 的存在; 当 Y_2O_3 含量提高到 6%mol 时, 样品中四方相和立方相共存; Y_2O_3 含量进一步提高到 8%mol 时, YSZ 粉末样品中只有立方相的存在。由于立方相 YSZ 的离子电导率高于四方相和单斜相的 YSZ, 因此, 在本实验中, 为确保最终制备得到的 Pt-YSZ 复合物具有较高的离子电导率, 一般控制 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 的摩尔比为 8/92。

5.5.2 复合物中 Pt/YSZ 比例优化

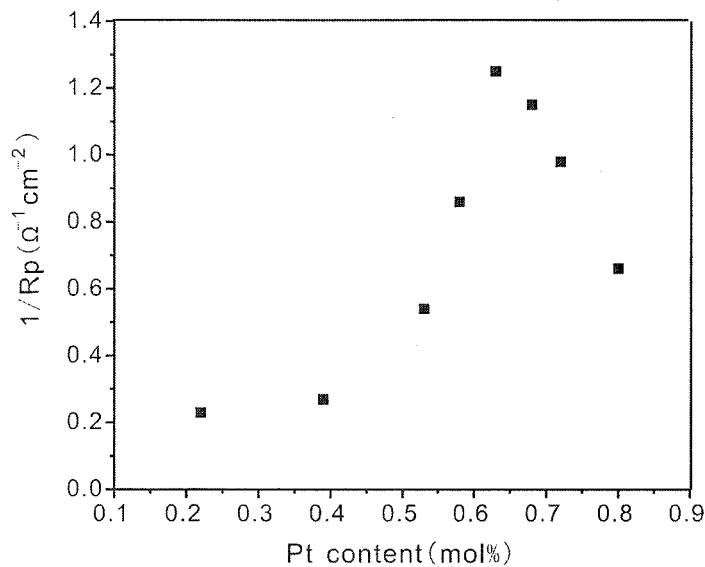


图 5.11 复合电极极化电阻随 Pt 含量的变化

Figure 5.11 The variation of the polarization resistance of composite electrode with Pt content

在所制备的 Pt-YSZ 复合物中, 为保证 YSZ 相的高离子电导率, 一般控制 YSZ 相中 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 的摩尔比为 8/92 (见 5.6.1 节中结论)。另一方面, Pt-YSZ 复合物中 Pt/YSZ 的摩尔比也影响着复合物的最终性能。当复合物中 Pt 含量超过一定数值时, 复合物中的部分电解质 YSZ 会被 Pt 完全包裹, 被包裹的这部分 YSZ 电解质与主体 YSZ 完全隔绝, 不能发挥离子导电的作用, 从而使电极中三相界面数减小, 极化性能降低; 而当复合物中 YSZ 含量超过一定数值时, 复合物中的部分 Pt 会被 YSZ 电解质完全包裹, 被包裹的这部分 Pt 催化剂与主体 Pt 催化剂完全隔绝, 不能发挥相应的催化作用, 也会使电极极化性能降低。因此,

Pt-YSZ 复合物中, Pt 和 YSZ 之间的摩尔比例存在着一个最佳范围。

为优化 Pt-YSZ 复合物中 Pt/YSZ 的摩尔比例, 在 700℃ 温度下测量一系列具有不同 Pt/YSZ 摩尔比的 Pt-YSZ 复合电极的极化电阻, 结果如图 5.11 所示。可以看出, 随 Pt-YSZ 复合电极中 Pt 含量的增加, 电极极化电阻先是减小, 后是变大。电极极化电阻最小处对应的 Pt 含量为 63mol%。

5.6 Pt-YSZ 复合电极在浓差电池型 YSZ 基氧传感器中的应用

5.6.1 Pt-YSZ 复合电极对传感器工作温度和响应时间的影响

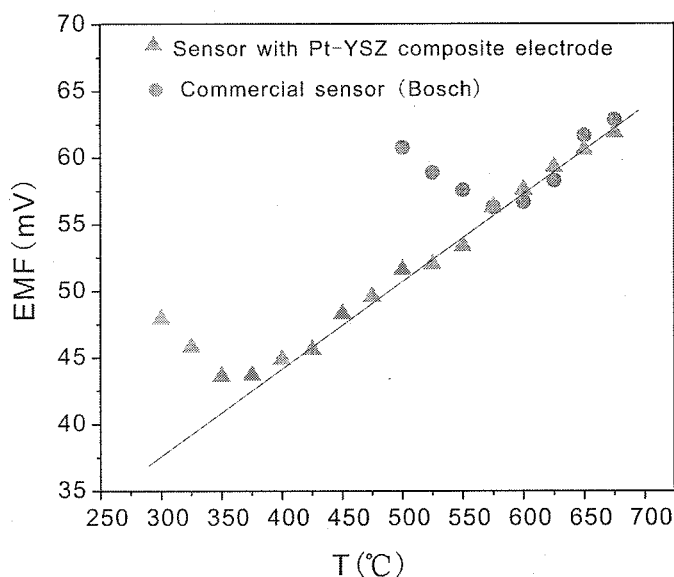


图 5.12 1% O₂ 浓度条件下传感器输出电动势对温度的关系曲线

Figure 5.12 *E.m.f.* versus temperature plots for oxygen sensors in air versus 1% O₂ in N₂.

传统浓差电池型 YSZ 基传感器的高使用温度主要可归因于低温下传感器电解质的低氧离子电导率以及传感器电极的低催化活性^[58]。相比传统的纯 Pt 电极, Pt-YSZ 复合电极具有更多的三相界面, 因此将 Pt-YSZ 复合电极引入浓差电池型 YSZ 基传感器, 会有利于降低传感器的工作温度, 本文第 3 章的研究结果证实了这一结论。如图 5.8 所示, 在相同的温度条件下, 采用“炭黑包裹法”制备得到的 Pt-YSZ 复合电极极化电阻要比纯 Pt 电极小 100-1000 倍。因此可以预期, 将使用“炭黑包裹法”制得的 Pt-YSZ 复合电极引入浓差电池型 YSZ 基传感器, 会有

利于传感器工作温度的降低。

图 5.12 示出了引入“炭黑包裹法”制得的 Pt-YSZ 复合电极后, 浓差电池型氧传感器在不同温度下的输出电动势; 为方便比较, 图 5.12 还示出了商品化 Bosch 传感器在不同温度下的输出电动势 (测量时传感器检测电极端的氧浓度固定为 1%, 参比端为空气; 图中直线代表由能斯特方程计算得到的理论值, 闭合标识代表测量值)。可以看出, 大约在测量温度小于 570°C 后, 商品化 Bosch 传感器的输出电势即不再符合能斯特定律; 而以 Pt-YSZ 复合电极为检测电极的浓差电池型氧传感器输出电动势在高于 380°C 的温度范围内均满足能斯特定律。这一结果表明, 将“炭黑包裹法”制得的 Pt-YSZ 复合电极引入浓差电池型氧传感器后, 可将传感器的工作温度降低到约 380°C 。

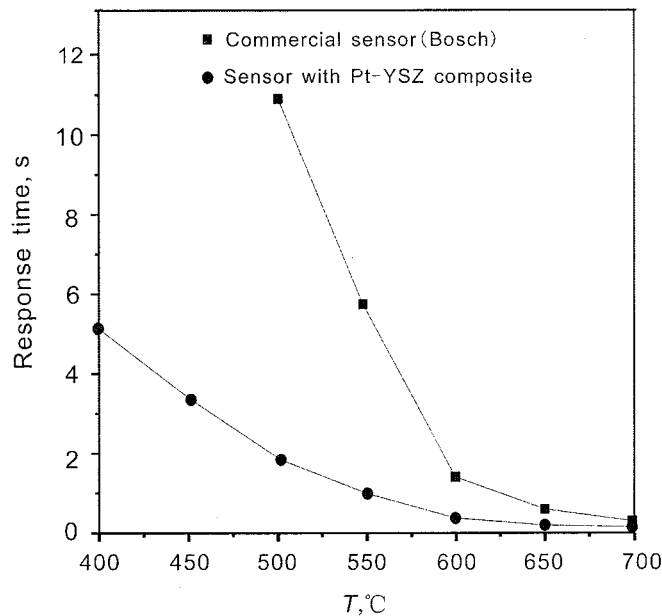


图 5.13 传感器响应时间随温度的变化 (气体浓度变化: $1\% \text{O}_2$ - $21\% \text{O}_2$)

Figure 5.13 Response time versus temperature plots for oxygen sensors
(gas composition change : $1\% \text{O}_2$ to $21\% \text{O}_2$)

为考察引入 Pt-YSZ 复合电极对浓差电池型氧传感器响应时间的影响, 在 $400\text{--}700^{\circ}\text{C}$ 温度范围内测量了传感器的响应时间, 测量结果如图 5.13 所示。图中同时还给出了商品化 Bosch 传感器在不同温度点的响应时间。测量过程中, 为消除气体组成变化延迟时间对响应时间对比的影响, 采用式 5.2 对传感器的响应时间进行定义:

$$t_r = t_{0.95} - t_{0.05} \quad (5.2)$$

其中, $t_{0.95}$ 和 $t_{0.05}$ 分别为传感器响应电压达到 95%和 5%饱和电压所需的时间。

在 400-700℃温度范围内, 引入 Pt-YSZ 复合电极的浓差电池型氧传感器的响应时间明显小于商品化 Bosch 传感器的响应时间。例如, 包含 Pt-YSZ 复合电极的浓差电池型氧传感器在 400℃时的响应时间大约为 5s, 而商品化 Bosch 传感器达到同样的响应速率需将工作温度上升到约 560℃。

综合图 5.12 和图 5.13 的测量结果可知, 将 Pt-YSZ 复合电极引入浓差电池型 YSZ 基传感器, 不但可大幅降低传感器的工作温度, 还可显著提高传感器的响应时间。

5.6.2 Pt-YSZ 复合电极对传感器使用寿命的影响

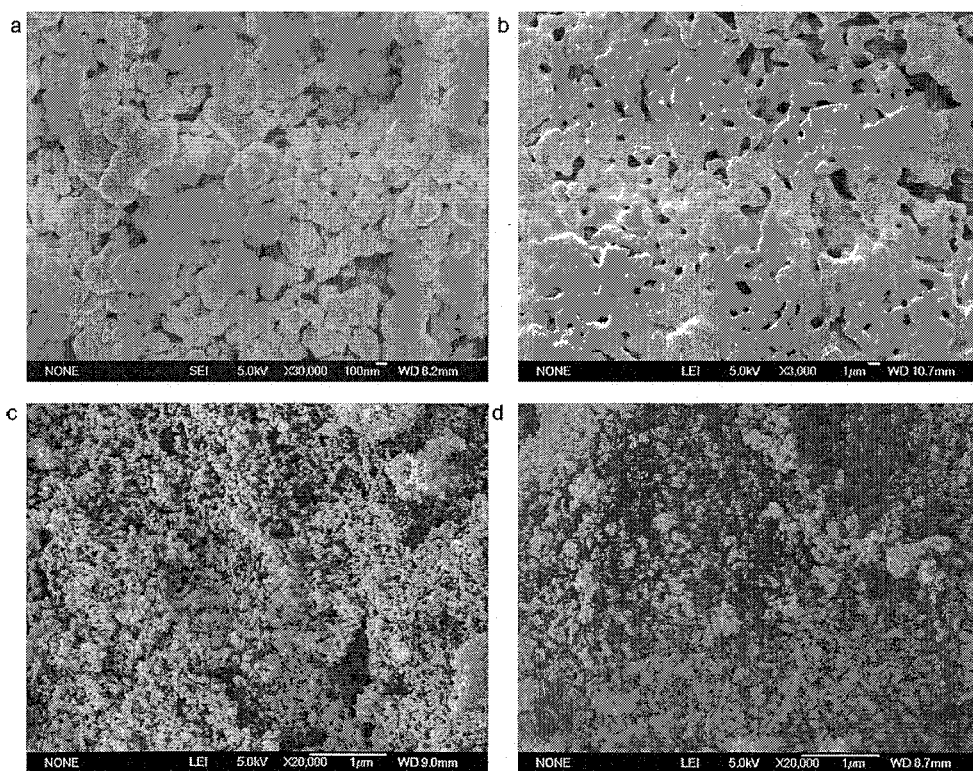


图 5.13 900℃烧结 500h 后, 电极表面形貌变化 a-烧结前纯 Pt 电极, b-烧结后纯 Pt 电极, c-烧结前 Pt-YSZ 复合电极, d-烧结后 Pt-YSZ 复合电极

Figure 5.13 SEM images of the surfaces of the electrodes, (a) pure Pt electrode, before the annealing, (b) pure Pt electrode after the annealing, (c) Pt-YSZ composite before the annealing, (d) Pt-YSZ composite after the annealing

一般来讲,影响 YSZ 基传感器使用寿命的因素主要有两点:(1)传感器使用过程中电极中 Pt 颗粒的烧结和团聚;(2)由于电极层和电解质层热膨胀系数不匹配所导致的传感器电极层和电解质的剥离。

对使用纯金属 Pt 作为催化剂的 YSZ 基传感器, Pt 颗粒需要高度分散以确保有足够多的三相界面,从而保证电极的高催化活性。但是,传感器正常工作一段时间后, Pt 电极很难再维持原本的高分散多孔结构。当暴露在中温($\sim 600^{\circ}\text{C}$)或较高的温度 ($>800^{\circ}\text{C}$)下时,细小的 Pt 颗粒易烧结或晶化。这就导致了电极中三相界面的减小以及电极极化电阻和电极弛豫时间的增加,最终会对传感器的响应性能造成影响^[31]。而有研究指出^[18],当在电极中加入 YSZ 电解质形成 Pt-YSZ 复合电极之后,附着于 Pt 颗粒表面或边缘处的 YSZ 颗粒能够抑制 Pt 颗粒的烧结或晶化。

图 5.13 给出了纯 Pt 电极和“炭黑包裹法”制备的 Pt-YSZ 复合电极在经历 900°C 、500h 高温烧结前后的表面形貌 SEM 图。纯 Pt 电极在烧结前由细小的球状颗粒组成, Pt 颗粒粒径约为 300nm; 经历长时间高温灼烧后,由于发生了严重的烧结,纯 Pt 电极呈网状结构。而 Pt-YSZ 复合电极在烧结前后均由细小的球状颗粒组成,烧结前后的颗粒粒径几乎没有变化。

为进一步比较包含 Pt-YSZ 复合电极和包含纯 Pt 电极的 YSZ 基氧传感器的使用寿命,对两个传感器进行了“热胀冷缩加速”实验,“热胀冷缩加速”实验的步骤如下:

- (1) 将传感器在 1min 内由室温加热到 700°C ;
- (2) 将传感器在 1min 内由 700°C 冷却到室温;
- (3) 不断循环重复步骤(1)和步骤(2),一定时间之后,测量传感器在 700°C 、

空气气氛条件下的交流阻抗谱图,并读出相应的传感器电极极化电阻数值。

图 5.14 对比了在经历 10000 次热胀冷缩循环过程后,包含 Pt-YSZ 复合电极和包含纯 Pt 电极的 YSZ 基氧传感器的电极极化电阻。可以看出,经历 10000 次热胀冷缩循环过程后,包含纯 Pt 电极的 YSZ 基氧传感器的电极极化电阻发生了明显变化,而包含 Pt-YSZ 复合电极的 YSZ 基氧传感器的电极极化电阻变化很小,表明 Pt-YSZ 复合电极可以有效减缓传感器使用过程中“热胀冷缩”导致的寿命下降现象。

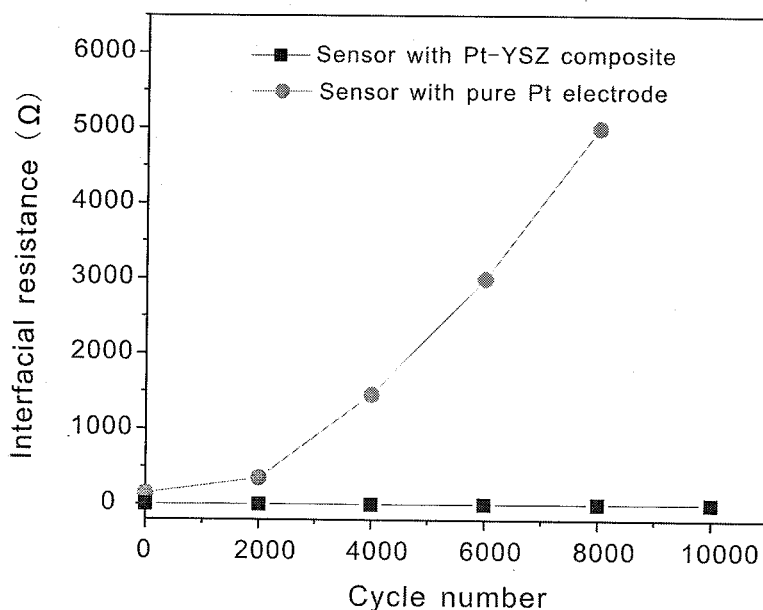


图 5.14 热胀冷缩加速实验过程中传感器电极极化电阻的变化

Figure 5.14 the variation of the polarization resistances of the sensors during the durability testing

综合图 5.13 和图 5.14 的实验结果可以看出, Pt-YSZ 复合电极可有效防止 Pt 电极颗粒在高温使用过程中的团聚和烧结现象, 并可降低“热胀冷缩”对传感器使用寿命的影响, 因此, 将 Pt-YSZ 复合电极应用在 YSZ 氧基传感器中, 可提高传感器的使用寿命。

5.7 本章小结

以炭黑、氯铂酸、硝酸锆和硝酸钇为基本原料直接制备 Pt-YSZ 复合电极, 结果表明:

(1) 制得的 Pt-YSZ 复合物粉末由均匀分散的 Pt 相和 YSZ 相组成。复合物粉末中 Pt 颗粒的粒径约为 25-35nm, 而 YSZ 颗粒的粒径约为 5-10 nm。

(2) 使用得到的 Pt-YSZ 复合物粉末制备复合电极, 制得的电极在不同工作温度下均表现出极优异的极化性能。如在 700℃, 电极极化电阻约为 $1.0\Omega\cdot\text{cm}^2$, 这一数值比固体氧化物燃料电池 (SOFC) 中一些常用的阴极材料要小——700℃时 LSM 的极化电阻为 $7.82\Omega\cdot\text{cm}^2$, 而 LSM-YSZ 复合电极的极化电阻为

$2.49\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

(3) 将得到的 Pt-YSZ 复合电极引入浓差电池型氧传感器,不但可以降低传感器的使用温度,缩短传感器的响应时间,还可以提高传感器的使用寿命。

6 YSZ 基氧传感器的电化学活化

YSZ 基氧传感器主要由气体电极和氧离子固体电解质组成, 其结构可以表示为: $\text{O}_2, \text{Pt}|\text{YSZ}|\text{Pt}, \text{O}_2$ 。有报道称^[191-200], 对发生在氧离子固体电解质表面的气体电极反应, 电化学活化可有效提升其反应性能。Nazarpour^[191] 发现, 对 Al_2O_3 掺杂 YSZ 电解质施加一个 3V 的外加电压, 并维持此状态约 20min 后, YSZ 电解质的热力学稳定性和离子电导率都有显著提高; Nazarpour 在另一篇报道中指出^[192], 经过外加电压处理后, YSZ 电解质的微观结构和导电性发生明显变化。PaiVerneker 也观察到^[193], 在对 YSZ 电解质施加一个较大的外加电压并保持一段时间后, 电解质的离子电导率会发生变化。而固体氧化物燃料电池阴极材料的研究也表明^[195-200], 电池阴极在被施加一个较大的极化电流或电压后, 其极化性能会大幅上升。

电化学活化处理也经常用于锂离子电池、质子交换膜燃料电池、铅酸电池等电化学元件中, 以提高新鲜制备的电化学元件的工作性能。电化学活化的主要目的是清除电池中电极表面的有机杂质、激发电极的催化活性以及打通电解质内的离子通道。

YSZ 基氧传感器由气体电极和氧离子固体电解质组成, 是典型的电化学元件, 目前还没有电化学活化对 YSZ 基氧传感器响应性能影响方面的报道。本实验室最近一段时间的研究表明, 合理的电化学活化措施可大幅度提升浓差电池型 YSZ 基氧传感器的响应性能, 实验室采取的电化学活化具体方法是: (1) 将传感器升高到一定温度, 在传感器的检测电极端和参比电极电极端分别通一定流量的 O_2 和 H_2 , 使传感器成为“燃料电池”; (2) 使“燃料电池”在高温、低电压条件下放电约 2h; (3) 放电完毕后, 再在传感器的两侧通以一定流量的空气, 且将传感器的温度降低到正常的测试温度, 保持此状态约 12h; (4) 开始正常的传感器性能测试流程。最终结果显示, 经历电化学活化后, YSZ 基氧传感器的响应性能得到大幅度提升。

6.1 电化学活化方式

电化学活化主要针对新鲜制备的传感器样品或从未经历电化学处理的传感

器样品。制作传感器样品时, 分别使用 Pt 金属粉末和 YSZ 粉末为电极和电解质元件的制备材料, 传感器样品的具体制备方法见 2.1 节和 3.1 节。

电化学活化的具体操作流程如图 6.1 所示, 主要分为 3 步骤进行: (1) 将传感器样品安装于图 3.2 所示的性能测试系统中, 通过测试系统中的高温炉将传感器温度提升至 700°C , 然后保温约 24h; (2) 将传感器温度升到 800°C 或 900°C , 在传感器的检测电极端和参比电极端分别通一定流量的 O_2 和 H_2 , 使传感器成为“燃料电池”, “燃料电池”的开路电压约为 1.0V; 随后, 在较低的放电电压条件下 (比较典型的放电条件是 0.1V) 使“燃料电池”放电约 2h; (3) 将传感器温度降低到 700°C , 并更换传感器两侧的气氛为空气; 传感器在此状态下保持至少 12h, 然后开始正常的性能测试实验。

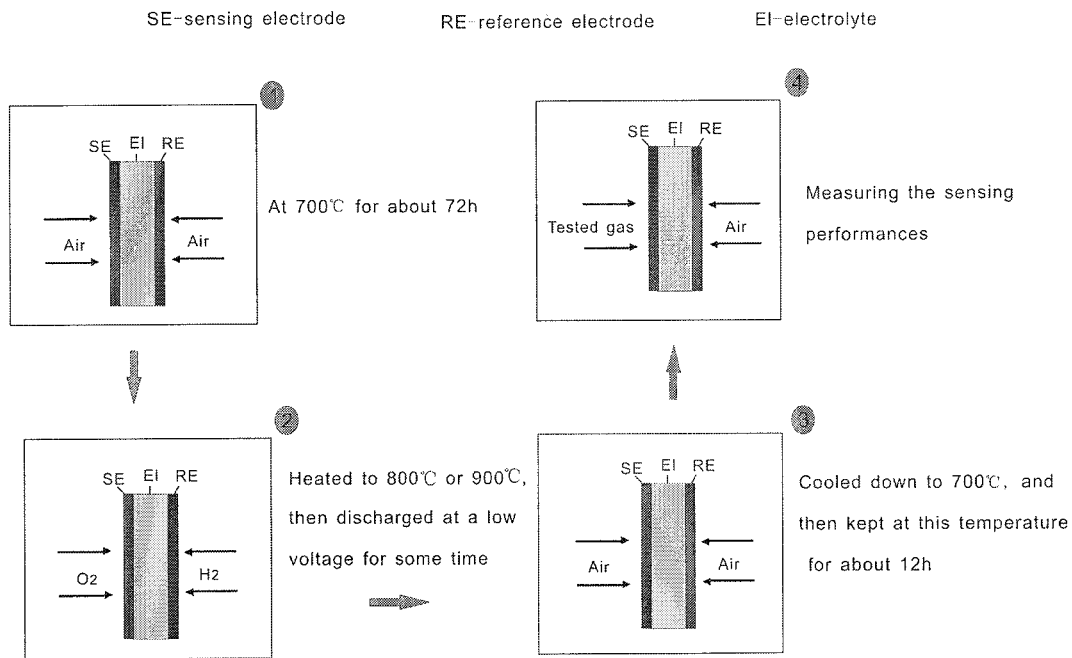


图 6.1 电化学活化具体操作流程

Figure 6.1 the detailed operation procedure of the electrochemical activation

6.2 电化学活化对 YSZ 基氧传感器响应性能影响

为考察电化学活化对浓差电池型 YSZ 基氧传感器输出电动势的影响, 对新鲜制备的 YSZ 基氧传感器进行了电化学活化处理, 电化学活化以图 6.1 所描述的方式进行。电化学活化后约 12h, 在传感器检测电极端通 $\text{CO}+\text{O}_2+\text{N}_2$ 的混

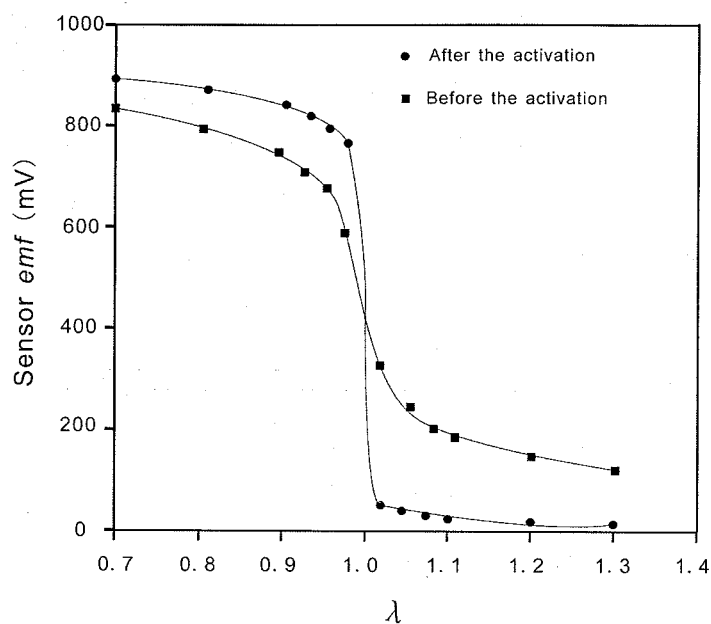


图 6.2 电化学活化前后对浓差电池型传感器响应性能对比，测量温度为 500 °C。
Figure 6.2 *E.m.f.* responses of the oxygen potentiometric sensor at 500 °C before and after the electrochemical activation.

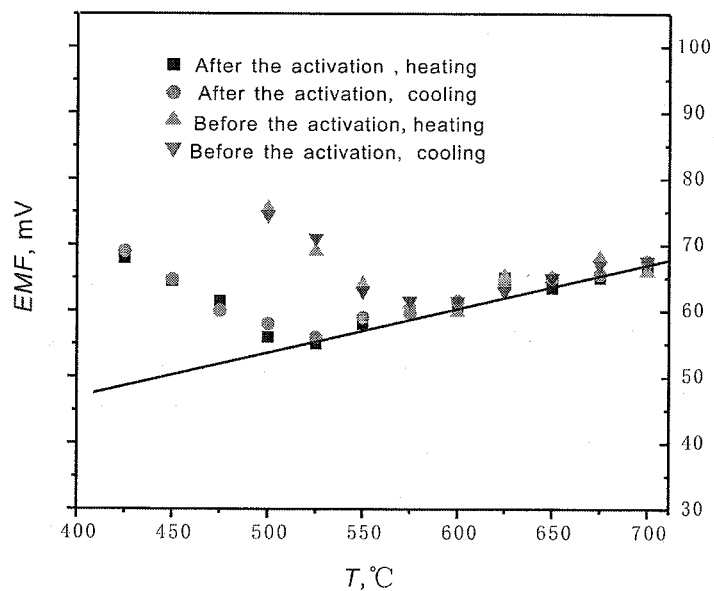


图 6.3 电化学活化前后，传感器输出电动势对温度的关系曲线
Figure 6.3 *E.m.f.* versus temperature plots for oxygen potentiometric sensor before and after the electrochemical activation.

合物,在参比电极端通空气,测量不同空燃比条件下传感器的输出电动势,并与活化前的测量结果进行比较。测量时温度保持为 500℃,测量结果如图 6.2 所示。

图 6.2 中 λ 被定义为:

$$\lambda = \frac{(V_{\text{air}}/V_{\text{CO}})_{(\text{actual})}}{(V_{\text{air}}/V_{\text{CO}})_{(\text{stoichiometric})}} \quad (6.1)$$

其中, V_{air} 为空气体积, V_{CO} 为 CO 气体体积。

由图 6.2 的测量结果可知,电化学活化前,无论是在“贫燃”区,还是在“富燃”区,传感器的输出电动势都与理论计算值相差甚大;而在电化学活化后,传感器的响应性能得到显著改善:传感器在“贫燃区”的电动势响应与理论计算值相符合,在“富燃区”的输出电动势和理论计算值差值减小。

为考察电化学活化对浓差电池型氧传感工作温度的影响,在不同温度下测量了浓差电池型氧传感活化前后的响应电动势。测量的温度范围为 300℃到 700℃,温度间隔为 25℃;每个温度点测量两次(以降温方式对一个温度点的响应电动势进行测量后,再以升温方式对该温度点的响应电动势进行测量),最终测量结果如图 6.3 所示(图中直线代表由能斯特方程计算得到的理论值,闭合标识代表测量值)。由该图可以看出,无论是在活化前还是在活化后,较高温度条件下测量得到的输出电动势数值都和理论计算值基本吻合;但是,相比活化前,活化后的传感器最低工作温度明显减小:活化前,传感器的最低工作温度约为 590℃;而活化后,传感器的最低工作温度降低到约 510℃。这一结果表明:电化学活化可以有效降低浓差电池型 YSZ 基氧传感的最小工作温度。

图 6.4 示出了电化学活化对浓差电池 YSZ 基氧传感响应时间的影响。可以看出,无论是在活化前,还是在活化后,传感器工作温度下降时,传感器的响应时间也会随之变大;但是,活化后的传感器响应时间明显比活化前的传感器响应时间小,如在活化前,传感器在 550℃时的响应时间约为 15s,而在活化后,传感器响应时间降低到约 5s。这一结果表明:电化学活化可有效降低传感器的响应时间。

表 6.1 总结了电化学活化对采用不同材料、不同组成和不同烧结温度制得的浓差电池型 YSZ 基氧传感响应性能的增益效应。经历电化学活化后,所有的 YSZ 基氧传感的响应性能均表现出一定程度的增益:响应时间减小 2-7 倍,工作温度减小约 70℃~90℃。这就证明,对于所有以 Pt 为电极催化剂,YSZ 为电解质的

YSZ 基氧传感，电化学活化都对其响应性能具有不同程度的增益效应。

由表 6.1 列出的数据还可以看出，对引入了 Pt-YSZ 复合电极的传感器，经历电化学活化后，传感器工作温度最低可降到 410℃ 左右，传感器的响应时间也仅为 1.6s (1%O₂ 变化到 21%O₂)。因此，在传感器的制备过程引入 Pt-YSZ 复合电极，并对传感器施加电化学活化，可极大提高传感器的响应性能。

由于在电化学活化过程中，没有额外的化学试剂引入，也没有对传感器施加一个较高的外加强制电压，传感器的活化过程中“燃料电池”的放电行为是自发进行的 (吉布斯自由能 $\Delta G < 0$)，不会在传感器中引入杂质离子，也不会对传感器的结构造成强制性的破坏。因此，本方法具有很强的实用性。

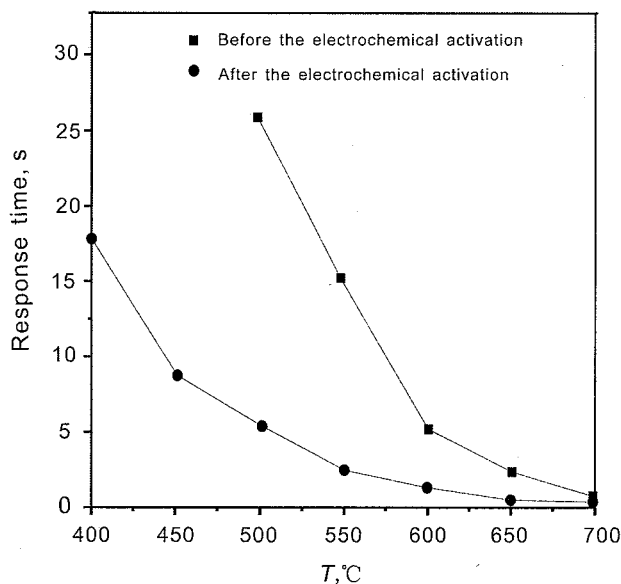


图 6.4 电化学活化前后，传感器响应时间随温度的变化，测量时在传感器检测电极端通 N₂+O₂ 的混合物，在参比电极端通空气，O₂ 的浓度变化为：1% O₂ 到 21% O₂

Figure 6.4 Response time versus temperature plots for oxygen potentiometric sensor before and after the electrochemical activation, measured with air at the reference electrode and N₂-O₂ mixture (1% O₂ to 21% O₂) at the sensing electrode.

表 6.1 电化学活化对采用不同电极材料和制备工艺制得的传感器响应性能的“激励效应”，具体活化过程如下：将传感器以燃料电池的方式工作，并在 0.1V、900℃ 条件下放电约 2h；之后将传感器温度降低到约 700℃，在此状态下保持 12h 之后，再开始测量传感器响应性能；测量传感器的响应性能时，在传感器的检测电极端通 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 的混合气体，而在参比电极端通空气；测量传感器响应时间时，检测气体中氧浓度的变化为 1% O_2 变化到 21% O_2 。

Table 6.1 Promotion effects of electrochemical activation for all sensors prepared under different conditions or with different materials and methods. The detailed activation process is that: employing the sensor as a fuel cell, and then discharging the fuel cell at 0.1 V, 900 °C for about 2 h. The measurements of sensors' performances were carried out with air at the reference electrode and $\text{N}_2\text{-O}_2$ mixture at the sensing electrode. The response time values were obtained by changing the oxygen content from 1% to 21%.

No.	Sample		Response time (s) at 550 °C		Minimum operation temperature (°C)		
	Sensing electrode	electrolyte	reference electrode	Original	after activation	original	after activation
1#	Pt paste, sintered at 900 °C	YSZ, TZ-8YS	Pt paste, sintered at 900 °C	15.8	3.1	590	510
2#	Pt paste, sintered at 1100 °C	YSZ, TZ-8YS	Pt paste, sintered at 1100 °C	26.8	7.7	610	530
3#	Pt paste, sintered at 1500 °C	YSZ, TZ-8YS	Pt paste, sintered at 1500 °C	24.4	9.6	610	540
4#	Decomposition of H ₂ PtCl ₆	YSZ, TZ-8YS	Pt paste, sintered at 900 °C	13.6	2.5	580	490
5#	Pt paste + graphite	YSZ, TZ-8YS	Pt paste	9.8	3.5	550	460
6#	Pt paste + YSZ	YSZ, TZ-8YS	Pt paste	7.3	1.6	490	410
7#	Pt paste	YSZ, TZ-8YS	Pt paste+ graphite	14.7	6.7	590	510
8#	Pt paste	YSZ, TZ-8YS	Pt paste+ YSZ	15.2	5.3	590	510

6.3 电化学活化前后传感器交流阻抗图谱比较

浓差电池型 YSZ 基氧传感器的工作温度主要与传感器电解质的氧离子电导率和电极的催化活性有关^[58], 其响应速率则取决于 Pt/YSZ 界面双层电容、检测电极的微观结构和电极材料、电解质电导率以及电极反应可逆性等因素^[69]。交流阻抗谱图可以真实的反映出传感器电解质的离子电导率、电极反应速率、Pt/YSZ 界面双层电容以及传感器材料的性质, 因此, 通过测量活化前后传感器的交流阻抗图谱, 并进行对比, 可有效了解电化学活化过程中传感器发生的微观变化, 有助于电化学活化内在机理的揭示。

在 700℃ 温度下, 对表 6.1 中 1#、4#、5#和 7#四个具有不同电极组成的传感器在电化学活化前后的交流阻抗谱进行了测量, 活化的具体步骤为: 将传感器以燃料电池的方式工作, 并在 900℃、0.1V 条件下放电约 2h。交流阻抗测量的最终结果如图 6.5 所示, 使用图 2.2 所示的等效电路图对交流阻抗谱图进行拟合, 得到的传感器电极极化电阻和电解质电阻数值归纳在表 6.2 中。可以看出, 在经历电化学活化之后, 四个具有不同电极组成的传感器的电极极化电阻和电解质电阻均有显著的下降: 传感器的电极极化电阻降低约 2~4 倍, 而电解质电阻则降低约 3~6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。交流阻抗测量的结果还表明, 电化学活化似乎对电极材料为 Pt-YSZ 复合物的传感器影响更大: 对 6#传感器, 传感器电极极化电阻在活化前为 10.2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 活化后则降低为大约 2.7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$; 而传感器的电解质电阻则从活化前的 16.8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 下降到活化后的 10.8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 下降了约 6.0 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

表 6.2 传感器在电化学活化前后的阻抗值, 测量在 700℃ 下进行,
测量时检测电极端气氛为空气

Table 6.2 The impedances of the sensors measured before and after the electrochemical treatment, measured at 700 °C with air at the sensing electrode.

No.	$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$		$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	
	Original	After activation	Original	After activation
1#	16.3	13.6	153	56.5
4#	18.2	15.8	45	18.6
5#	15.4	13.1	56	27.5
6#	16.8	10.8	10.2	2.7

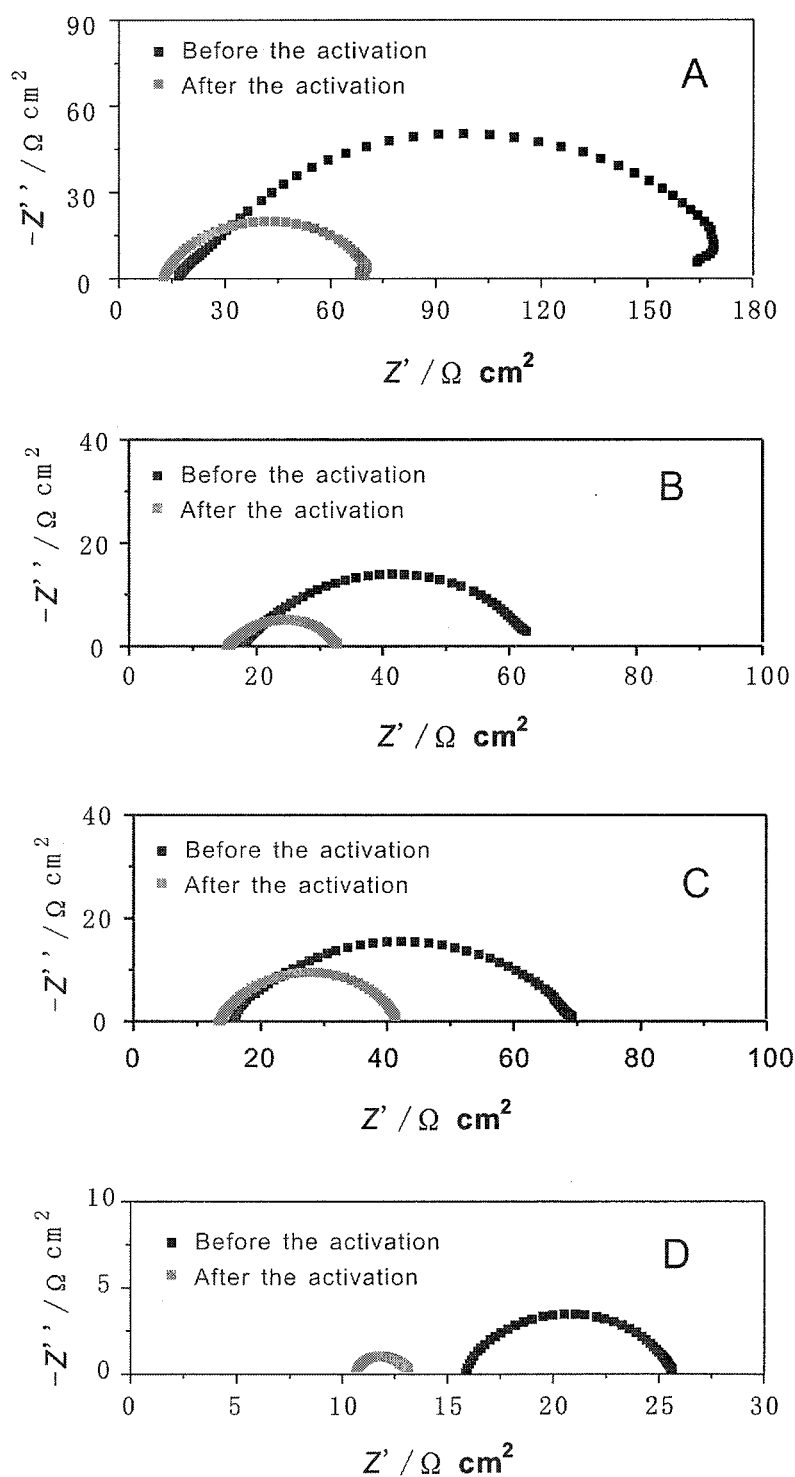


图 6.5 传感器在电化学活化前后的交流阻抗谱图对比, A-1# 传感器, B-4# 传感器, C-5# 传感器, D-6# 传感器

Figure 6.5 the comparison of impedance spectra of the sensors before and after the electrochemical activation, A-1# sensor, B-4# sensor, C-5# sensor, D-6# sensor

6.4 电化学活化参数优化

当使传感器以燃料电池的方式工作时,对传感器施加一个小的直流偏置电压会显著改变传感器的电极极化电阻;撤销此偏置电压后,传感器的响应性能会缓慢衰减,直到回复到初始值,此时再次测量传感器的电极极化电阻,发现其数值相比活化前没有任何变化。可是,如果将直流偏置电压的数值加大,超过某一数值,在关闭直流偏置电压后,传感器的响应性能虽然也会缓慢衰减,但最终的稳定性能仍然优于初始性能;传感器的电极极化电阻也表现出相似的变化规律,即在电化学活化后,电极极化电阻会向初始值靠近,但最终的稳定值仍然小于初始值。

为对上述实验结果进行进一步考察和细化研究,制作了6个具有相同电极组成的传感器。将6个传感器的温度升高到 800°C ,并在传感器的参比电极端通 H_2 ,检测气体端通 O_2 ,然后使传感器以燃料电池的方式放电工作,不同样品的放电电压依编号增加而顺序减小(如表6.3所示);放电处理后,将传感器的温度降低到 700°C ,且将传感器两个电极附近的气氛更换为空气气氛,保持此状态约12h,再测量传感器的电极极化电阻和电解质电阻。表6.3列出了经历上述电化学处理前后,传感器的电解质电阻和电极极化电阻。可以看出,当放电电压偏大时($0.8\text{V}\sim 0.3\text{V}$),电化学处理后的传感器电解质电阻和电极极化电阻几乎和初始值一模一样;而当放电电压降低到 0.2V 及以下时,电化学处理开始对电解质电阻和电极极化电阻产生影响,如对6#传感器,在经过 0.1V 的放电电压活化处理后,传感器的电极极化电阻和电解质电阻分别降低了约 $2.4\ \Omega\ \text{cm}^2$ 和 $22\ \Omega\ \text{cm}^2$ 。这些实验结果表明,活化过程中的放电电压会对活化效果产生影响。

表6.4示出了活化温度和活化过程中的放电电压对传感器活化效果的影响情况。当活化温度为 800°C 、放电电压为 0.3V 时,电化学活化对传感器的工作温度以及响应速率几乎没有影响。而保持活化温度为 800°C ,将放电电压降低为 0.1V ,电化学活化对传感器的响应性能有明显的增益效应。当活化温度从 800°C 上升到 900°C 时,电化学活化的“起效电压”也同样会增加,活化温度为 900°C 时, 0.3V 的活化电压就对传感器的响应性能具有明显的增益作用。但是,过高的活化温度会对传感器的响应性能起反作用,如当活化温度为 1100°C 时,活化后传感器的响应性能不但不会增加,反而会降低。这可能是由于较高温度下,传感器中Pt催化剂容易团聚和烧结,从而导致电极三相界面数较少以及电极极化

表 6.3 放电电压对传感器阻抗的影响。

Table 6.3 Influences of the discharge voltage onto the changes of the interfacial resistances.

No.	Discharge voltage (V)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)		R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	
		Before activation	After activation	Before activation	After activation
1#	0.8	19.8	19.8	65	65
2#	0.6	16.5	16.5	58	58
3#	0.4	17.6	17.8	71	71
4#	0.3	15.7	15.7	49	49
5#	0.2	14.8	13.9	51	43
6#	0.1	16.5	14.1	61	39

注：活化的具体操作过程为：使传感器以燃料电池的方式工作，并让传感器在约 800 °C、不同的放电电压下放电约 2h。燃料电池的开路电压约为 1.0V。传感器电极极化电阻测量是在电化学活化之后约 12 h 进行的，测量时保持检测电极的气氛均为空气，且温度保持为 700 °C。

Notation: The detailed process is that: employing the sensor as a fuel cell, and then applying a bias voltage onto the fuel cell for about 2 h at 800 °C. The open-circuit voltage of the fuel cell is about 1.0 V. The interfacial resistances were measured at 700 °C with air at the sensing electrodes, 12 h after the electrochemical treatment.

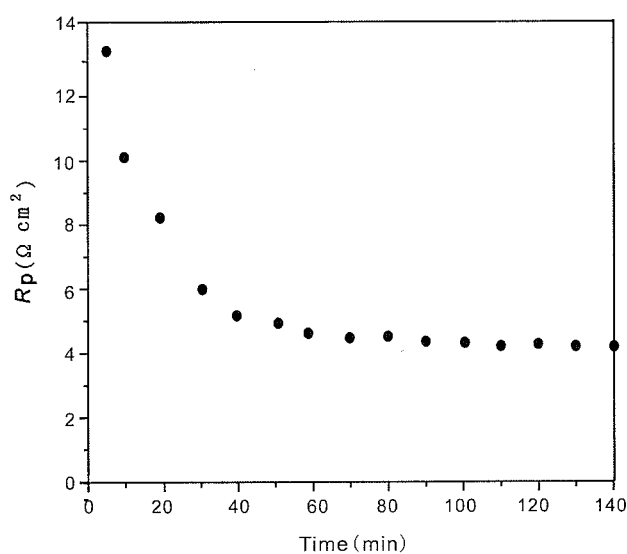


图 6.6 活化时间对活化后传感器电极极化电阻的影响，测量时保持传感器检测电极端的气氛为空气；活化条件为 900 °C，0.1V；活化后 12h 开始测量传感器的极化电阻。

Figure 6.6 The effect of the activation time onto sensor's interfacial resistance after the electrochemical activation, measured at 700 °C with air at the sensing electrode. The detailed activation process is that: employing the sensor as a fuel cell, and then discharging the fuel cell at 0.1 V, 900 °C. The interfacial resistance measurements were carried out 12 h after the electrochemical activation.

表 6.4 活化温度以及活化电压对电化活化的影响,

Table 6.4 Influences of discharge voltages and temperatures onto electrochemical activation,.

No.	Parameters		Effect on sensor's performances	
	Discharge voltage (V)	Temperature (°C)	Operation temperature	Response time
1#	0.1	800	↓	↓
2#	0.3	800	—	—
3#	0.5	800	—	—
4#	0.1	900	↓	↓
5#	0.3	900	↓	↓
6#	0.5	900	—	—
7#	0.1	1100	↑	↑
8#	0.3	1100	↑	↑
9#	0.5	1100	↑	↑

注: '↓'代表下降, '↑'代表增加, '—'代表不变。

Notation: '↓'means 'decreasing', '↑'means 'increasing', '—'means 'no change'

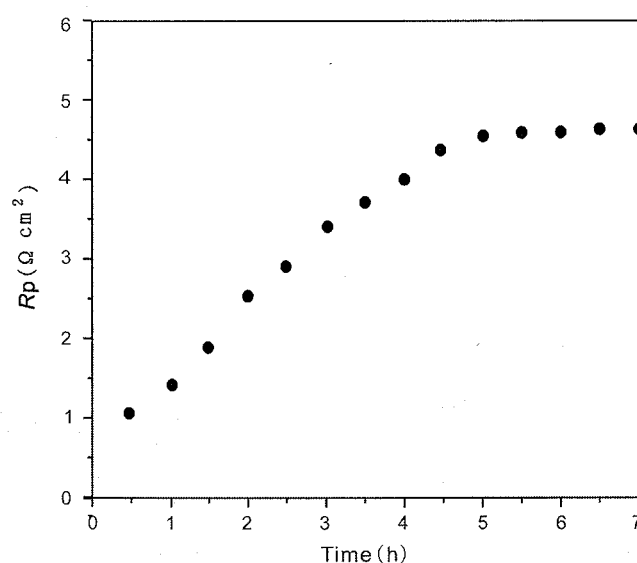


图 6.7 电活化之后传感器电极极化电阻的变化情况, 测量时保持传感器温度为 700 °C, 且传感器检测电极端的气氛为空气。

Figure 6.7 Relaxation behavior of the polarization resistance after the electrochemical activation, measured at 700 °C with air at the sensing electrode.

电阻增加。因此,比较合适的活化温度和活化放电电压是: $\leq 0.3\text{ V}$, 900°C , 或 $\leq 0.1\text{ V}$, 800°C 。

电化学活化持续的时间长短也会对活化的最终效果产生影响。图 6.6 示出了活化时间从 5 min 变化到 140 min 时,电化学活化对传感器电极极化电阻的影响。当活化时间逐渐增加时,传感器的电极极化电阻首先随活化时间的增加而减小;活化时间增加到一定数值后,极化电阻将维持在一个稳定值,不再随活化时间的增加而改变。由于电极极化电阻与传感器的工作温度和响应速率密切相关,因此,从图 6.6 的实验结果可以得出结论:活化时间定在 2h 可以使电化学活化达到很好的活化效果。

实验过程中还发现,活化后的传感器在高温 (700°C) 下放置时,性能会逐渐衰退,但是不会回复到活化前的状态,而是比活化前要高。这种衰减过程可通过活化后传感器电极极化电阻的变化清晰反映出来。如图 6.7 所示,电化学活化后约 0.5h 测得的传感器电极极化电阻仅为 $1\ \Omega\ \text{cm}^2$, 随放置时间的增加,传感器电极极化电阻数值也不断变大;在电化学活化后约 5h,传感器电极极化电阻开始保持稳定;但是,该电极极化电阻的稳定值仍然比活化前的电极极化电阻小。

根据图 6.7 以及表 6.4 的实验结果,可以推断,传感器在进行电化学活化后,其内部发生了两种变化:一种为可逆的,这种变化导致了活化后传感器的性能衰减行为;而另外一种则为不可逆的,这种变化导致了活化后传感器响应性能的永久性提高。

6.5 电化学激活可能原因分析

目前已有的文献没有关于固体电解质氧传感器电化学活化的报道,但对发生在氧离子固体电解质表面的气体电极反应,经常有报道称^[191-200],电化学活化处理可有效提升体系中电极和电解质的性能。文献中提出了几种不同的理论对电化学活化的内在原理进行解释,如电解质氧空穴的形成和电极形貌的改变^[199,200]、电极表面 OCS (oxygen containing species, 含氧物质) 浓度减少^[134,198]、电解质离子电导率的上升^[192-194]、电极和电解质的接触会变牢^[138,200]等等。

综合文献中的相关报道以及本文的实验结果,可认为电化学活化对 YSZ 基氧传感器响应性能的激励作用主要归结于以下三个方面的原因:

(1) 电极中含氧物质 (oxygen containing species, OCS) 浓度的衰减

虽然由于 $O_{2(g)}$, Pt/YSZ 体系的复杂性, 目前对该体系的具体反应机理还没有形成统一的认识, 但是 $O_{2(g)}$, Pt/YSZ 体系中含氧物质 (OCS) 的存在已经被许多文献证实过^[117-121, 124-128, 134, 198]。 $O_{2(g)}$, Pt/YSZ 体系中的含氧物质 (OCS) 同样会存在于体系中的三相界面处。由于三相界面是电极电化学反应发生的必须场所, 因此含氧物质 (OCS) 的存在会减少电极电化学反应活性位点的数目, 从而导致电极极化电阻的增加以及电极/电解质界面电容的减少。

根据 Sridhar 的报道^[134, 198], 在含氧气氛中, 气相中的氧会与 $O_{2(g)}$, Pt/YSZ 体系中的电极形成平衡而生成不同种类的含氧物质 (OCS):



具体来讲, 形成的含氧物质 (OCS) 主要可分为两类: 一种 Pt 和 O 之间的作用力较弱, 可以用 $O \dots (Pt)_n$ 形象的表示; 而另外一种 Pt 和 O 之间存在很强的化学键力, 可以用化学式 $O-(Pt)_n$ 表示。当体系中通过还原电流时, 所有的含氧物质 (OCS) 均可按照下式进行反应:



由反应 6.3 可以推论, 还原电流可以减小三相界面处的含氧物质 (OCS) 浓度, 从而使体系的电极极化电阻减小。

在本文实验中, 电化学活化采用的方式是首先在传感器的两个电极端分别通 H_2 和 O_2 , 使传感器成为一个“燃料电池”, 而后使“燃料电池”在较低的电压处放电工作一段时间, “燃料电池”放电时, 还原电流会通过检测电极, 根据 Sridhar 的理论, 此时传感器检测电极中三相反应界面处的含氧物质 (OCS) 浓度会降低, 从而最终使电极三相反应界面数增加, 电极性能提升。因此, 经历电化学活化处理后, 传感器的工作温度会降低, 响应时间会变小。

如图 6.7 所示, 电化学活化后, 传感器的性能不会一直保持稳定, 而是随时间推移慢慢衰减, 最后达到一个稳定值。这一衰减行为可以归因为电化学活化后, 在 $O_{2(g)}$, Pt/YSZ 体系中又形成了 $O \dots (Pt)_n$ 类的含氧物质。但是, 在经历足够长的时间后, 传感器的性能不会回复到活化前的状态, 而是优于活化前; 导致这种不可逆变化的原因之一是: 电化学活化后, $O_{2(g)}$, Pt/YSZ 体系中很难再形成 $O-(Pt)_n$ 类的含氧物质。

(2) 电解质离子电导率增加

由表 6.2 的实验数据可看出, 电化学活化后, R_s 的数值减小, R_s 在本实验中代表电解质元件对传感器阻抗的贡献。通常情况下, 电解质元件对传感器阻抗的贡献与两个方面的因素密切相关: (1) 传感器电解质的离子电导率; (2) 传感器中电极元件和电解质元件的接触面积。

在目前已有的文献中, 经常可见到与表 6.2 所示的实验结果相类似的报道。Nazarpour^[191] 发现, 对 Al_2O_3 掺杂 YSZ 电解质施加一个 3V 的外加电压, 并维持此状态约 20min 后, YSZ 电解质的热力学稳定性和离子电导率都有显著提高; Nazarpour 在另一篇报道中指出^[192], 经过外加电压处理后, YSZ 电解质的微观结构和导电性发生明显变化。Nazarpour 认为, 在对 Pt/YSZ 体系进行电化学处理时, 电解质中的空穴数会增加, 氧离子扩散速率也会增大, 因而最终导致体系中电解质离子电导率的上升。

PaiVerneker 也观察到^[193], 在对 YSZ 电解质施加一个较大的外加电压并保持一段时间后, 电解质的离子电导率会发生变化。PaiVerneker^[194] 对得到的实验数据进行了建模分析, 之后发现, 在经过外加电压处理后, YSZ 电解质的禁带宽度由 4.23eV 上升到 4.96eV; 电化学处理过程中, YSZ 电解质的空穴数会增加, 而增加的空穴会与晶格中的 Y^{3+} 结合, 形成所谓的“F 中心”, 而“F 中心”位于 YSZ 的价带中。因此, 电化学处理虽然会使电解质的禁带宽度增加, 但也会在价带中形成新的能级, 从而使电解质的电导率上升。

(3) Pt 电极和 YSZ 电解质的接触面积增加

有报道指出^[138,200], 在对 Pt/YSZ 体系进行电化学处理后, Pt 电极和 YSZ 电解质的接触会变好, 因此导致体系的电解质电阻变小。例如, Bay^[138] 认为, 平衡条件下, Pt 金属和 YSZ 电解质两者间并非完全的平面接触, 而是以“颗粒堆积”的方式接触在一起。当体系通以一定的阴极电流时, Pt 金属和 YSZ 电解质接触界面处的场强分布也是不均匀的, 在阴极电流通过一段时间后, Pt 金属和 YSZ 电解质接触界面处的场强分布有逐渐变均匀的趋势, 最终表现出的宏观效果是 Pt 金属和 YSZ 电解质之间的接触变好。

图 6.8 示出了电化学活化前后, 传感器电极/电解质截面的形貌。可以看出,

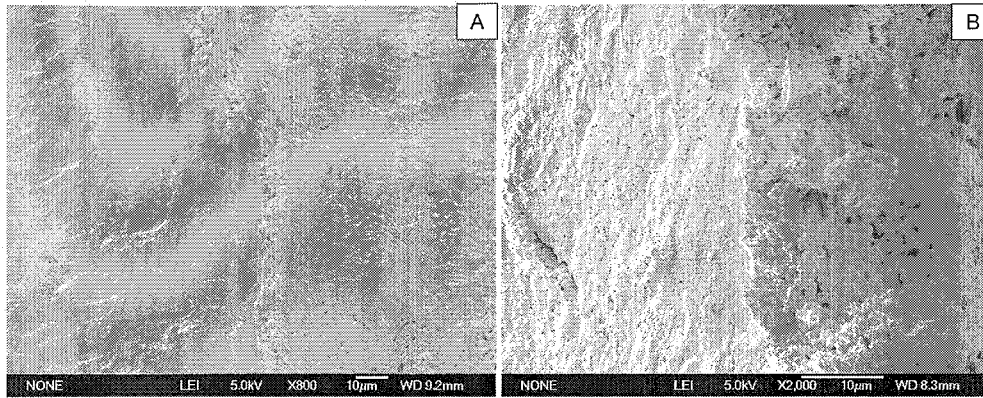


图 6.8 电化学活化前后传感器电极/电解质截面的 SEM 图, A-活化前, B-活化后

Figure 6.8 the SEM pictures of the cross section of sensor's Pt/YSZ interface before and after the electrochemical activation, A-before the activation, B-after the activation

在对传感器进行电化学活化后,传感器中的电极催化剂颗粒和电解质元件结合得更加紧密,这一实验结果也表明,电化学活化有助于增加传感器中 Pt 电极和 YSZ 电解质的接触面积。

6.6 实验现象解释

(1) 电化学活化后电极极化电阻和电解质电阻均减小

电化学活化的核心措施是使传感器成为燃料电池,并放电一段时间。燃料电池放电时,还原电流会通过检测电极,根据 Sridhar 的理论,此时传感器检测电极中三相反应界面处的含氧物质(OCS)浓度会降低,从而最终使电极三相反应界面数增加,电极极化电阻变小。同时,燃料电池放电过程中,电解质中的价带和禁带能级会发生变化,电解质中空穴数也会增加,氧离子扩散速率会增大,导致的结果是电解质电阻减小。放电过程中,Pt 金属和 YSZ 电解质接触界面处的场强分布有逐渐变均匀的趋势,最终表现出的宏观效果是 Pt 金属和 YSZ 电解质之间的接触变好,这也会使体系的电解质电阻和电极极化电阻变小。

(3) 电化学活化后一段时间传感器性能的缓慢衰减

电化学活化后,传感器的性能不会一直保持稳定,而是随时间推移慢慢衰减,最后达到一个稳定值;但是,最终的稳定性能仍然会优于活化前传感器的性能。

根据图 6.7 以及表 6.4 的实验结果,可以推断,传感器在进行电化学活化后,其内部发生了两种变化:一种为可逆的,这种变化导致了活化后传感器的性能衰减行为;而另外一种则为不可逆的,这种变化导致了活化后传感器响应性能的永久性提高。

传感器性能的可逆变化可归因为电化学活化后,在 $O_{2(g)},Pt/YSZ$ 体系中又形成了 $O...(Pt)_n$ 类的含氧物质,此类物质部分覆盖电极三相界面,使传感器响应性能下降。

传感器性能不可逆变化的原因之一是:电化学活化后, $O_{2(g)},Pt/YSZ$ 体系中很难再形成 $O-(Pt)_n$ 类的含氧物质。此外,电化学活化后,传感器电解质的离子电导率会增加,电极和电解质之间的接触面积会变大,这两个过程是不可逆过程。因此最终表现出的结果是:电化学活化后,传感器的响应性能虽然会衰减,但最终的稳定性能仍然优于活化前传感器的性能。

6.7 本章小结

(1) 电化学活化可大幅提高传感器的响应性能。电化学活化的核心措施是:在传感器的两端通 H_2 和 O_2 ,使传感器成为燃料电池,然后使该燃料电池在较低电压处放电一段时间。

(2) 电化学活化适用于所有以 Pt 为催化剂、YSZ 为电解质的 YSZ 基氧传感器,其具体效果取决于活化参数的选择。活化后,传感器内部发生了两种变化:一种为可逆的,这种变化导致了活化后传感器的性能衰减行为;另外一种为不可逆的,这种变化导致了传感器响应性能的永久性提高。

(3) “电极内含氧粒子 (OCS) 浓度的降低”、“电解质离子电导率的上升”和“传感器中电极和电解质接触面积的增加”可能是导致传感器响应性能在电化学活化后大幅提升的主要原因。

7 结论与展望

7.1 结论

本文围绕着降低 YSZ 基氧传感器工作温度和缩短传感器响应时间这两个基本目标,在对国内外 YSZ 基氧传感器研究现状及发展进行综述的基础上,系统地研究了 YSZ 基氧传感器的响应原理和电极制备技术。论文主要结论如下:

(1) YSZ 基氧传感器的电极性能与电极焙烧温度、电极组成和电极催化剂载量密切相关。随着电极烧结温度升高, Pt 电极金属颗粒逐步长大,促使电极表面孔洞直径变大,同时单位电极表面积的孔洞数量却迅速减少, Pt 电极也逐渐变得致密; 900℃烧结的 Pt 电极孔洞直径和孔洞数量二者之积最大,因而呈现出较长的 Pt/空气/YSZ 三相边界长度 L , 此时电极的催化活性最高。

电极制备过程中加入炭黑造孔剂和 YSZ 电解质有助于电极性能的提高。对纯 Pt 电极,为保证电极具有良好的电子电导率, Pt 催化剂载量必须高于一定数值;但催化剂载量不是越高越好,催化剂载量过大,不但无益于电极性能的进一步提高,还会增加电极制作成本;实验中一般将纯 Pt 电极的催化剂载量控制为 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 。对 Pt-YSZ 复合电极,催化剂载量达到 $12\text{mg}/\text{cm}^2$ 后,电极中气体传输阻力变大;此时在电极制备过程中加入造孔剂可以消除气体传输阻力影响,但当催化剂载量进一步提升时,电极内的离子电阻对电极性能的影响加剧,在催化剂载量增加到 $14\text{mg}/\text{cm}^2$ 后,电极性能即不再随催化剂载量的增加而增加。

另一方面, Pt/YSZ 体系中的氧还原反应机理与电极焙烧温度、电极组成和电极催化剂载量的关系不大。氧在 Pt/YSZ 体系中的电极反应过程由氧分子的气相扩散;氧分子在 Pt 电极上的吸附和解离;氧原子在 Pt 电极表面的扩散;电荷转移反应等步骤组成。当气相扩散的影响可以忽略时,在较高温度下 ($\geq 700^\circ\text{C}$),氧原子在 Pt 电极表面的扩散为电极反应的速控步骤;而在较低温度下 ($\leq 600^\circ\text{C}$),氧分子在 Pt 电极表面的吸附解离为电极反应的速控步骤;温度为 600°C – 700°C 的区间可以看作是过渡区间,此时电极反应由“氧原子在 Pt 电极表面的扩散”以及“氧分子在 Pt 电极表面的吸附解离”联合控制。

当气相扩散步骤成为电极反应的速控步骤时,传感器的响应时间与传感器电极表面发生的电化学反应无关,而只取决于电极表面扩散障碍层的特性;当气相

传质的影响可以忽略时,缩短传感器响应时间的有效方法是增加传感器电极三相界面长度和提高传感器的工作温度。

(2) 测量了浓差电池型YSZ基氧传感器和极限电流型YSZ基氧传感器在不同条件下的暂态以及稳态响应性能,根据测量结果,并结合传感器电极的微观反应原理,分析了电极制作工艺和传感器工作条件对传感器响应性能的影响。

浓差电池型YSZ基氧传感器的工作温度和响应时间与传感器电极的催化活性密切相关;电极对氧还原反应的催化活性越高,则传感器的工作温度越低、响应时间越小。极限电流型YSZ基氧传感器的响应时间随传感器工作温度的增加而减小,与检测气体中的氧浓度大小无关。

(3) 根据极限电流型YSZ基氧传感器的暂态响应特征,提出了一种暂态响应模型。模型计算得到的结果表明,当扩散层中Knudsen扩散占主导地位时,传感器的暂态输出电流可用下述公式表示:

$$I = \frac{25067rPS\theta}{T^{0.5}L\tau} \times \{X_2 + 2 \times (X_1 - X_2) \times \sum_{n=1}^{\infty} [(-1)^{n-1} e^{-\frac{(5.33 \frac{n^2 r T^{0.5}}{L^2 \tau^2})^2} n}]\}$$

传感器的响应时间与检测气体中的氧浓度、气体总压强以及传感器扩散障的有效截面积无关,但随扩散层中孔径以及传感器工作温度的增加而减小,随扩散障厚度增加而增加。由该模型得到的传感器饱和电流与文献中报道的根据稳态模型得到的饱和电流表达式一致。

该模型能较好的解释极限电流型 YSZ 基氧传感器响应时间随工作条件的变化规律,且能推广应用到扩散层中普通分子扩散占主导地位时的情况。模型的模拟结果意味着,实际制作和使用极限电流型 YSZ 基氧传感器时,降低传感器的响应时间可通过提高传感器的工作温度和减小传感器扩散层的厚度等方式来实现。

(4) 提出了一种Pt-YSZ复合电极制备方法,该制备方法由复合物粉末制备和复合电极制备两个步骤组成。Pt-YSZ复合物粉末制备以炭黑、氯铂酸、硝酸钴和硝酸钇为基本原料,制得的复合物中仅含有Pt相以及YSZ相,其中Pt颗粒的粒径约为25-35nm,而YSZ颗粒的粒径约为5-10nm。

由Pt-YSZ复合物粉末制得的Pt-YSZ复合电极在不同温度下均表现出优异的极化性能,如在700℃,Pt-YSZ复合电极的极化电阻仅为 $1.0\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。将Pt-YSZ复

合电极引入浓差电池型氧传感器, 可将传感器的工作温度降低到约 380°C , 将传感器在 400°C 时的响应时间缩短到约 5s 。

(5) 电化学活化处理可大幅提高浓差电池型氧传感器的各项响应性能, 包括降低传感器的工作温度和缩短提高传感器的响应时间。电化学活化的核心措施为: 在传感器的检测电极端和参比电极端分别通 O_2 和 H_2 , 使传感器成为“燃料电池”, 然后在较高的温度条件下, 使“燃料电池”放电一段时间。电化学活化对所有以Pt为电极催化剂、以YSZ为电解质材料的浓差电池型氧传感器的响应性能均具有不同程度的激励作用。

活化后, 传感器内部发生了两种变化: 一种为可逆的, 这种变化导致了活化后传感器的性能衰减行为; 另一种则为不可逆的, 这种变化导致了传感器响应性能的永久性提高。电极中含氧物质(OCS)浓度的减少、电解质离子电导率的增加以及电解质元件和电极元件的接触面积变大可能是导致传感器响应性能在活化后大幅提升的主要原因。

7.2 创新点

(1) 提出了一种新的极限电流型YSZ基氧传感器的暂态响应模型, 该模型能较好的解释扩散层中Knudsen扩散占主导地位时传感器响应时间随工作条件的变化规律, 且能推广应用到扩散层中普通分子扩散占主导地位时的情况, 因而对深刻理解YSZ基氧传感器的暂态响应原理和制作高性能的YSZ基氧传感器具有重要指导作用。

(2) 首次提出电化学活化可大幅提高YSZ基氧传感器的响应性能, 包括降低传感器的工作温度和缩短传感器的响应时间。电化学活化对所有以Pt为电极催化剂、以YSZ为电解质材料的浓差电池型氧传感器的响应性能均具有不同程度的激励作用。

(3) 首次使用“炭黑包裹法”制备Pt-YSZ复合物, 制得的复合物粉末中仅含有Pt相以及YSZ相, 其中Pt颗粒的粒径约为 $25\text{-}35\text{nm}$, 而YSZ颗粒的粒径约为 $5\text{-}10\text{nm}$ 。将由Pt-YSZ复合物制得的电极引入浓差电池型氧传感器, 可将传感器的最低工作温度降低到约 380°C , 将传感器在 400°C 时的响应时间降低到约 5s 。

(4) 利用线性极化和交流阻抗两种电化学方法对比研究了电极组成和电极制备

工艺对电极极化性能和电极中氧还原反应机理的影响。由于线性极化和交流阻抗两种电化学方法可以互相补充、互相印证,得到的结论对 YSZ 基氧传感器暂态响应机理的研究以及传感器的制作具有重要的指导作用。

7.3 展望

本文以降低 YSZ 基氧传感器的工作温度和响应时间为基本目标,系统地研究了 YSZ 基氧传感器的响应原理和电极制备过程。建议今后工作从以下几方面开展:

(1) 虽然论文第 4 章建立的暂态响应模型可以较好的解释极限电流型氧传感器的暂态响应原理,但对于浓差电池型氧传感器,目前仍然不能通过数学建模的方式来分析影响传感器暂态响应的各种因素。因此建议在下一阶段的研究工作中,对浓差电池 YSZ 基氧传感器的暂态响应原理进行细化研究。

(2) 本文研制的 Pt-YSZ 复合物应用到浓差电池 YSZ 基氧传感器中后,可以将传感器的使用降低到约传感器的最低工作温度降低到约 380°C ,将传感器在 400°C 时的响应时间降低到约 5s。但是,由于 YSZ 基电解质材料的离子电导率随温度升高而增加,只有当工作温度升高到 300°C 以上时,YSZ 基电解质材料才具有明显的氧离子导电性能,因此建议下一步开展 YSZ 基氧传感器新型电极材料和电解质材料的研究,通过寻找对氧电化学还原反应催化活性高且自身稳定性好的电极/电解质体系,进一步降低传感器的工作温度。

(3) 继续优化 YSZ 基氧传感器的制作工艺,使制作出的传感器朝微型化、智能化、集成化、系统化、多功能化等方向发展。

(4) 继续进行 YSZ 基氧传感器电极微观反应机理的研究,考察电极中含氧粒子(OCS)的种类和数量对电极反应的影响,并关注不同种类含氧粒子(OCS)的形成和消失条件。

缩略语表和符号表

YSZ	Yttria Stabilized Zirconia, 氧化钇掺杂氧化锆
OCS	Oxygen Containing Species, 含氧物质
EMF	Electromotive Force, 电动势
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy, 交流阻抗谱
LSV	Linear Sweep Voltammetry, 线性电位扫描

D	扩散系数	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
X	氧分压	----
J	气体流通量	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-2}$
R	气体常数	$8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
r	扩散层中孔径大小	m
θ	扩散层孔隙率	----
τ	扩散层曲折系数	----
L	扩散层厚度	m
S	扩散层面积	m^2
P	压强	Pa
T	温度	K
t	时间	s
E	电极电势	V
V	电压	V
I	电流	A
η	电极过电位	V
Z	阻抗	Ω
ω	角频率	Hz
R_s	电解质电阻	Ω
R_p	电极极化电阻	Ω
C	电容	F

μ	化学势	V
i	电流密度	$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$
F	法拉第常数	$96485\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$
n	电荷转移数	----
α	电荷传递数	----
k	反应速率常数	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
K	平衡常数	----
σ	电导率	$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
a	活度	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$

参考文献

- [1] Lee J H. Review on zirconia air-fuel ratio sensors for automotive applications. *Journal of Materials Science*, 2003, 38: 4247-4257.
- [2] 孙焕军, 于春鹏. ZrO_2 基固体电解质氧传感器在汽车上的应用. *黑龙江工程学院学报*, 2004, 18:49-52.
- [3] 任继文, 张鸿海, 刘胜, 王景道. 平板式 ZrO_2 汽车氧传感器的结构、原理及研究进展. *仪表技术与传感器*, 2007, 4: 8-14.
- [4] Ramamoorthy R, Dutta P K, Akbar S A. Oxygen sensors: materials, methods, designs and applications. *Journal of Materials Science*, 2003, 38: 4271-4282.
- [5] 邹恒琪, 蒋治成, 谢光远, 冯江涛, 陈存华. 汽车氧传感器的发展及研究. *汽车电器*, 2008, 2: 1-4.
- [6] 罗治安, 肖建中, 夏风, 梁建超, 刘石明. 平板式二氧化锆氧传感器的研究进展. *传感器技术*, 2004, 23: 4-8.
- [7] 任继文. 平板式 ZrO_2 汽车氧传感器发展综述. *华东交通大学学报*, 2007, 24: 125-130.
- [8] 路顺, 林健, 陈江翠. 氧化锆氧传感器的研究进展. *仪表技术与传感器*, 2007, 3: 1-6.
- [9] 罗志安. 氧化锆氧传感器电极性能研究. 武汉: 华中科技大学博士学位论文. 2006.
- [10] Inaba T, Saji K. Low temperature operation of thin-film limiting-current type oxygen sensor using graded-composition layer electrodes. *Sensors and Actuators B*, 2008, 129: 874-880.
- [11] Suzuki T, Kondo M, Ogino K, Ishiguro Y, Takahashi H. Effect of electrode interface structure on the characteristics of a thin-film limiting current type oxygen sensor. *Sensors and Actuators B*, 2005, 108: 326-330.
- [12] Garzon F, Raistrick I, Brosha E, Houlton R, Chung B W. Dense diffusion barrier limiting current oxygen sensors. *Sensors and Actuators B*, 1998, 50: 125-130.
- [13] Lee J H, Kim H, Kim K B. Oxygen sensing characteristics of limiting current-type sensors with micro-structural and structural variations in diffusion barrier. *Materials Letters*, 1996, 26: 27-33.
- [14] Yagi H, Ichikawa K. High-temperature humidity sensor using a limiting current type plane multi-oxygen sensor for direct firing system. *Sensors and Actuators B*, 1995, 24-25: 701-704.
- [15] Liu J, Weppner W. Limiting current oxygen sensors for percentage to ppm range. *Ionics*, 1997, 3: 457-463.
- [16] Gandara C L, Ramos F M, Cirera A, Cornet A. A model of the behavior of the limiting current oxygen sensors. *Sensors and Actuators B*, 2009, 140: 432-438.
- [17] Mitterdorfer A, Gauckler L J. Identification of the reaction mechanism of the Pt, $\text{O}_{2(g)}$ /yttria-stabilized zirconia system: part I: General framework, modelling, and structural investigation. *Solid State Ionics*, 1999, 117:187-202.
- [18] Robertson N L, Michaelis J N. Oxygen exchange on platinum electrodes in zirconia cells: location of electrochemical reaction sites. *Journal of Electrochemical Society*, 1990, 137:

129-135.

- [19] Maskell W C, Steele B C. Solid state potentiometric oxygen gas sensors. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1986, 16: 475-489.
- [20] Ho C K, Webb S W. Gas transport in porous media. Springer, Dordrecht, 2006.
- [21] Sherwood T K, Pigford R L, Wilke C R. Mass transfer. Kinsport, New York, 1975.
- [22] Usui T, Asada A, Nakazawa M, Osanai H, Gas polarographic oxygen sensor using an oxygen/zirconia electrolyte. *Journal of Electrochemical Society*, 1989, 136: 534-541.
- [23] 江涛, 魏群, 杨金平, 江丽君, 李艳. 汽车氧传感器 ZrO_2 基电解质材料的研究进展. *电子元件与材料*, 2006, 9: 1-4.
- [24] 周玉. 陶瓷材料学. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1995.
- [25] 王常珍. 固体电解质和化学传感器. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [26] Jaccoud A, Falgairette C, Foti G, Comninellis C. Charge storage in the $\text{O}_{2(g)}$, Pt/YSZ system. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 7927-7935.
- [27] 夏风, 钱晓良, 杨欣, 刘光葵, 孙尧卿. 氧化物电极在氧化锆氧传感器上的应用. *传感器技术*, 2001, 20: 12-15.
- [28] 杨欣, 汪波, 夏风. 氧化锆氧传感器中的银电极研究. *传感器技术学报*. 2004, 1: 36-38.
- [29] Fouletier J, Fabry P and Kleitz M. Measurement and regulation of oxygen content in selected gases using solid electrolyte cells. I. Discontinuous use of gauge. *Journal of Applied electrochemistry*, 1974, 4: 305-315.
- [30] Winnubst A J A, Scharenborg A H A and Burggraaf A J. Response behavior of oxygen sensing solid electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1985, 15: 139-144.
- [31] Badwal S P S, Ciacchi F T. Performances of zirconia membrane oxygen sensor at low temperatures with nonstoichiometric oxide electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1986, 16: 28-40.
- [32] Mizusaki J, Amano K, Yamauchi S, Fueki K. Electrode reaction at Pt, $\text{O}_{2(g)}$ /stabilized zirconia interfaces, Part I: theoretical consideration of reaction model. *Solid State Ionics*, 1987, 22: 313-322.
- [33] Mizusaki J, Amano K, Yamauchi S, Fueki K. Electrode reaction at Pt, $\text{O}_{2(g)}$ / stabilized zirconia interfaces, Part II: electrochemical measurements and analysis. *Solid State Ionics*, 1987, 22: 323-330.
- [34] Braushtein D, Tannhauser D S, Riess I. Diffusion limited charge transport at platinum electrodes on doped CeO_2 . *Journal of Electrochemical Society*, 1981, 128: 82-89.
- [35] Wang D Y, Nowich A S. Diffusion controlled polarization of Pt, Ag, and Au electrodes with doped ceria electrolyte. *Journal of Electrochemical Society*, 1981, 128: 55-63.
- [36] Moghadam F K, Stevenson D A. Oxygen diffusion and solubility studies in Ag and Pt using AC impedance spectroscopy. *Journal of Electrochemical Society*, 1986, 133: 1329-1332.
- [37] Wang D Y, Nowick A S. Cathodic and Anodic polarization phenomena at platinum electrodes with doped CeO_2 as electrolyte. *Journal of Electrochemical Society*, 1979, 126: 1155-1165.

- [38] Badwal S P S, Bruin H J. Electrode kinetics at the palladium/ceramic oxide electrolyte interface. *Journal of Electrochemical Society*, 1982, 129: 1921-1929.
- [39] Etsell T H, Flengas S N. Overpotential behavior of stabilized zirconia solid state electrolyte fuel cells. *Journal of Electrochemical Society*, 1971, 118: 1890-1900.
- [40] Okamoto H, Kawamura G, Kudo T. Study of oxygen adsorption on platinum through observation of exchange current in a solid electrolyte concentration cell. *Electrochimica Acta*, 1983, 28: 379-382.
- [41] Verkerk M J, Hammink M W J, Burggraaf A J. Oxygen transfer on substituted ZrO_2 , Bi_2O_3 , and CeO_2 electrolyte with platinum electrodes. *Journal of Electrochemical Society*, 1983, 136: 70-77.
- [42] Gur T M, Raistrick I D, Huggins R A. Steady state DC polarization characteristics of the O_2 , Pt/stabilized zirconia interface. *Journal of Electrochemical Society*, 1980, 127: 2620-2628.
- [43] Bay L, Jacobsen T. Dynamics of the YSZ-Pt interface. *Solid State Ionics*, 1997, 93: 201-206.
- [44] Mutoro E, Luerben B, Gunther S, Janek J. The electrode model system $\text{Pt}(\text{O}_2)/\text{YSZ}$: influence of impurities and electrode morphology on cyclic voltammograms. *Solid State Ionics*, 2009, 180: 1019-1033.
- [45] Jaccoud A, Foti G, Wuthrich R, Jotterand H, Comninellis C. Effect of microstructure on the electrochemical behavior of Pt/YSZ electrodes. *Topics in Catalysis*, 2007, 44: 409-417.
- [46] Nielsen J, Jacobsen T. Three phase boundary dynamics at Pt/YSZ microelectrodes. *Solid State Ionics*, 2007, 178: 1001-1009.
- [47] Yoon S P, Nam S W, Kim S G, Hong S A, Hyun S H. Characteristics of cathodic polarization at Pt/YSZ interface without the effect of electrode microstructure. *Journal of Power sources*, 2003, 115: 27-34.
- [48] Wang D Y, Detwiler E. Electrode dynamic study of exhaust gas oxygen sensors. *Sensors and Actuators B*, 2004, 99: 571-578.
- [49] 周欣燕, 向蓝翔, 张振涛, 李云, 陈宗璋, 赵璐, 沙顺萍, 鲁盛会. 车用氧传感器多孔保护层的制备及性能研究. *材料开发与应用*, 2009, 6: 27-30.
- [50] 路顺, 林健, 张舜. ZrO_2 氧传感器多孔保护层研究. *玻璃与搪瓷*, 2006, 34: 7-10.
- [51] 杨欣, 汪波, 夏风. 电极多孔涂层对 ZrO_2 氧传感器性能影响. *传感器技术*, 2004, 23: 21-23.
- [52] 夏风, 肖建中, 罗志安, 冯江涛. ZrO_2 氧传感器电极保护层的模拟. *传感器技术学报*, 2004, 2: 303-305.
- [53] 赵艳琴, 王岭, 朱靖, 王建民. 汽车用氧传感器研究与进展. *技术综述*, 2006, 5: 6-10.
- [54] Peng Z Y, Liu M, Balko E. A new type of amperometric oxygen sensor based on a mixed-conducting composite membrane. *Sensors and Actuators B* 2001, 72: 35-40.
- [55] 李富桑, 杨媚, 吴卫江, 李丽芬. 用 LSCo 作扩散障碍层的极限电流型氧传感器. *北京科技大学学报*, 2004, 26: 495-497.
- [56] 夏晖, 李富桑, 吴卫江, 杨媚, 李丽芬. 具有 LSM 致密扩散障碍层的片式极限电流型氧

- 传感器. 无机材料学报, 2004, 19: 411-416.
- [57] Badwal S P S, Ciacchi F T, Haylock J W. Nernstian behavior of zirconia oxygen sensors incorporating composite electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1988, 18: 232-239.
- [58] Radhakrishnan R, Virkar A V, Singhal S C, Dunham G C, Marina O A. Design, fabrication and characterization of a miniaturized series-connected potentiometric oxygen sensor. *Sensors and Actuators B*, 2005, 105: 312-321.
- [59] Obayashi H, Okamoto H. Low-temperature performance of fluoride-ion-treated ZrO_2 oxygen sensor. *Solid State Ionics*, 1981, 3-4: 631-634.
- [60] Takahashi T, Esaka T, Iwahara H. Conduction in Bi_2O_3 -based oxide ionconductor under low oxygen pressure. II. Determination of the partial electronic conductivity. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1977, 7: 303-309.
- [61] Alberti G, Carbone A, Palombari R. Oxygen potentiometric sensors based on thermally stable solid state proton conductors: a preliminary investigation in the temperature range 15-200°C. *Sensors and Actuators B*, 2002, 86:150-154.
- [62] Siebert E, Fouletier J, Vilminot S. Characteristics of an oxygen gauge at temperature lower than 200°C. *Solid State Ionics*, 1983, 9-10:1291-1294.
- [63] Yamazoe N, Hisamoto J, Miura N. Potentiometric solid state oxygen sensor using lanthanum fluoride operative at room temperature. *Sensors and Actuators B*, 1987, 12: 415-423.
- [64] Salgado J R, Fabry P. Feasibility of potentiometric oxygen gas senso based on perovskite and sodium titanate measuring electrode. *Sensors and Actuators B*, 2002, 82: 34-39.
- [65] Kleitz M, Iharada T, Abraham F, Mairesse G, Fouletier J. Electrode material for zirconia working at temperatures lower than 500K *Sensors and Actuators B*, 1993, 13-14: 27-30.
- [66] Obayashi H, Okamoto H. Low temperature performance of fluoride ion treated ZrO_2 oxygen sensor. *Solid State Ionics*, 1981, 3-4: 631-634.
- [67] Miura N, Hisamoto J, Yamazoe N, Kuwata S, Salardenne J. Solid state oxygen sensor using sputtered LaF_3 film. *Sensors and Actuators B*, 1989, 16: 301-310.
- [68] Gandara C L, Ramos F M, Cirera A. YSZ-based oxygen sensors and the use of nanomaterials: a review from classical models to current trends. *Journal of Sensors*, 2009, 1:1-15.
- [69] McKee D W. Interaction of hydrogen and carbon monoxide on platinum group metals. *Journal of Catalysis*, 1967, 8:240-249.
- [70] Anderson J E and Graves Y B. Steady-state characteristics of oxygen concentration cell sensors subjected ton on equilibrium gas mixtures. *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, 128: 294-300.
- [71] Saji K, Kondo H, Takeuchi T, and Igarashi I. Voltage step characteristics of oxygen concentration cell sensors for non equilibrium gas mixtures. *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, 135:1686-1691.
- [72] Brailsford A D and Logothetis E M. A steady-state diffusion model for solid-state gas sensors. *Sensors and Actuators*, 1985, 7: 39-67.

- [73] Brailsford A D, Yussouff M, and Logothetis E. M. Theory of gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 1993, 13:135–138.
- [74] Brailsford A D, Yussouff M, Logothetis E. M, and Shane M. Steady-state model of a zirconia oxygen sensor in a simple gas mixture. *Sensors and Actuators B*, 1995, 24-25:362–365.
- [75] Brailsford A D, Yussouff M, and Logothetis E M. Theory of gas sensors: response of an electrochemical sensor to multi-component gas mixtures. *Sensors and Actuators B*, 1996, 34: 407–411.
- [76] Brailsford A D, Yussouff M, and Logothetis E M. Steady state model of electrochemical gas sensors with multiple reactions. *Sensors and Actuators B*, 1996, 35-36:392–397.
- [77] Brailsford A D, Yussouff M, and Logothetis E M. A first principles model of the zirconia oxygen sensor. *Sensors and Actuators B*, 1997, 44: 321–326.
- [78] Woestman J T, Brailsford A D, Shane M, and logothetis E M. A model of the transient response of mass transfer limited gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 1997, 45: 27–33.
- [79] Maskell W C. Inorganic solid state chemically sensitive devices: electrochemical oxygen gas sensors. *Journal of Physics E: Science Instrument*, 1987, 20: 1156-1168.
- [80] 申长江. 氧传感器的发展过程. *汽车技术*, 2002, 9: 22-24.
- [81] Maskell W C, Steele H B C. Solid state petentiometric oxygen sensors. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1986, 16: 475-485.
- [82] Gopel W, Reinhardt G, Rosch M. Trends in the development of solid state amperometric and potentiometric high temperature sensor. *Solid State Ionics*, 2000, 137: 519-531.
- [83] Shiga H, Okubo T, Sadakata M. Preparation of nanostructured platinum/Yttria stabilized zirconia cermet by the sol-gel method. *India Engineering Chemistry Research*, 1996, 35: 4479-4486.
- [84] Kimura T, Goto T. Ir-YSZ nano-composite electrodes for oxygen sensors. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 198: 36-39.
- [85] Huerta A M T, Garcia J R V, Crespo M A D. Preparation and characterization of Ir-YSZ nanocomposite electrodes by MOCVD. *Solid State Ionics*, 2007, 178: 1608-1616.
- [86] Barbucci A, Bozzo R, Cerisola G, Costamagna P. Characterization of SOFC composite cathodes using electrochemical impedance spectroscopy: Analysis of Pt/YSZ and LSM/YSZ electrodes. *Electrochimica Acta*, 2002, 47: 2183-2188.
- [87] Wang X, Huang H, Holme T, Tian X, Prinz F B. Thermal stabilities of nanoporous metallic electrodes at elevated temperatures. *Journal of Power Sources*, 2008, 175: 75-81.
- [88] Gong K, Yan Y, Zhang M, Su L, Xiong S, Mao L. Electrochemistry and electroanalytical applications of carbon nano-tubes: a review. *Analytical Sciences*, 2005, 21: 1383-1393.
- [89] Wang J, Chen G, Wang M, Chatrathi M P. Carbon nanotube/copper composite electrodes for capillary electrophoresis microchip detection of carbohydrates. *Analyst*, 2004, 129: 512-515.
- [90] Hrapovic S, Liu Y, Male K B, Luong J H T. Electrochemical biosensing platforms using platinum nanoparticles and carbon nanotubes. *Analytical Chemistry*, 2004, 76: 1083-1088.

- [91] Britto P J, Santhanam K S V, Rubio A, Alonso J A, and Ajayan P M. "Improved charge transfer carbon nano-tube electrodes," *Advanced Materials*, 1999, 11:154-157.
- [92] Collins P G, Bradley K, Ishigami M, Zettl A. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Science*, 2000, 287: 1801-1804.
- [93] Cvelbar U, Mozetic M. Behavior of oxygen atoms near the surface of nano-structured Nb_2O_5 . *Journal of Applied Physics D*, 2007, 40: 2300-2303.
- [94] Wu N, Zhao M, Zheng J G, et al. Porous CuO-ZnO nanocomposite for sensing electrode of high temperature CO solid state electrochemical sensor. *Nano-technology*, 2005, 16: 2878-2881.
- [95] Li X and Kale G M. Novel nanosized ITO electrode for mixed potential gas sensors. *Electrochemistry Solid State Letters*. 2005, 8: 27-30.
- [96] Li X and Kale G M. Influence of thickness of ITO sensing electrode film on sensing performance of planar mixed potential CO sensor. *Sensors and Actuators B*, 2006, 120:150-155.
- [97] Plashnitsa V V, Elumalai P, and Miura N, Sensitive and selective zirconia-based NO_2 sensor using gold nano-particle coatings as sensing electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155: 301-306.
- [98] Thiemann S, Hartung R, Wulff H, et al. Modified Au/YSZ electrodes- preparation, characterization and electrode behavior at higher temperatures. *Solid State Ionics*, 1996, 86-88: 873-876.
- [99] Plashnitsa V V, Ueda T, and Miura N. Improvement of NO_2 a sensing performances by an additional second component to the nano-structured NiO sensing electrode of a YSZ-based mixed-potential-type sensor. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2007, 3: 127-133.
- [100] Bartolomeo E Di, Kaabbuathong N, Epifanio A D, et al. Nano-structured perovskite oxide electrodes for planar electrochemical sensors using tape casted YSZ layers. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24: 1187-1190.
- [101] Yoon J W, Grilli M L, Bartolomeo E D, et al. The NO_2 response of solid electrolyte sensors made using nano-sized LaFeO_3 electrodes. *Sensors and Actuators B*, 2001, 76: 483-488.
- [102] Plashnitsa V V, Ueda T, Elumalai P, and Miura N. NO_2 sensing performances of planar sensor using stabilized zirconia and thin-NiO sensing electrode. *Sensors and Actuators B*, 2008, 130: 231-239.
- [103] Plashnitsa V V, Ueda T, Elumalai P, and Miura N. Zirconia- based planar NO_2 sensor using ultra thin NiO or laminated NiO-Au sensing electrode. *Ionics*, 2008, 14: 15-25.
- [104] Zhang S C, Messing G L, Borden M. Synthesis of solid, Spherical zirconia particles by spray pyrolysis. *Journal of the American Ceramics Society*, 1990, 73: 61-67.
- [105] Xie Y Q. Preparation of ultrafine zirconia particles. *Journal of the American Ceramics Society*, 1999, 82: 768-770.

- [106] Jossen R, Muller R, Pratsinis S E, Watson M, Akhtar M K. Morphology and composition of spray-flame-made yttria-stabilized zirconia nanoparticles. *Nanotechnology*, 2005, 16: 609-617.
- [107] Chiang Y M, Lavik E B, Kosachi I, Tuller H L, Ying J Y. Defect and transport properties of nanocrystalline CeO_{2-x} . *Applied Physics Letters*, 1996, 69: 185-187.
- [108] Kosacki I, Anderson H U. The transport properties of nanocrystalline $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$ thin films. *Applied Physics Letters*, 1996, 69: 4171-4173.
- [109] Chiang Y M, Lavik E B, Kosachi I, Tuller H L, Ying J Y. Nonstoichiometry and electrical conductivity of nanocrystalline CeO_{2-x} . *Journal of Electroceramics*, 1997, 1: 7-14.
- [110] Kosacki I, Suzuki T, Petrovsky V, Anderson H U. Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films. *Solid State Ionics*, 2000, 136-137: 1225-1233.
- [111] Kosacki I, Rouleau C M, Becher P F, Bentley J, Lowndes D H. Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 1319-1326.
- [112] Uvarov A F. Estimation of composites conductivity using a general mixing rule. *Solid State Ionics*, 2000, 136-137: 1267-1272.
- [113] Sanchez M F G, Pena J, Ortiz A, et al. Nanostructured YSZ thin films for solid oxide fuel cells deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Solid State Ionics*, 2008, 179: 243-249.
- [114] Zhu Q S, Fan B. Low temperature sintering of 8YSZ electrolyte film for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 889-894.
- [115] Dimitrov D T, Dushkin C D. Oxygen detection using yttria stabilized zirconia thin films doped with platinum. *Central European Journal of Chemistry*, 2005, 3: 605-621.
- [116] Dimitrov D T, Dushkin C D, Petrova N L, Todorovska R V, Todorovsky D S, Anastasova S Y, Oliver D H. Oxygen detection using junctions based on thin films of yttria-stabilized zirconia doped with platinum nanoparticles and pure yttria-stabilized zirconia. *Sensors and Actuators A*, 2007, 137: 86-95.
- [117] Chao T, Walsh K J, Fedkiw P S. Cyclic voltammetric study of the electrochemical formation of platinum oxide in a Pt/yttria-stabilized cell. *Solid State Ionics*, 1991, 47: 277-285.
- [118] Yi J, Kaloyannis A, Vayenas C G. High temperature cyclic voltammetry of Pt catalyst-electrodes in solid electrolyte cells. *Electrochimica Acta*, 1993, 38: 2533-2538.
- [119] Shoemaker E L, Vogt M C, Dudek F J. Cyclic voltammetry applied to an oxygen-ion-conducting solid electrolyte as an active electro-catalytic gas sensor. *Solid State Ionics*. 1996, 92: 285-291.
- [120] Fafilek G, Leeb K, Breiter M W. Automated device for electrochemical measurements and application to the system Pt/solid electrolyte. *Solid State Ionics*, 1996, 86-88: 1415-1419.
- [121] Christiansen B Z, Jacobsen T, Bay L, Skaarup S. Surface intermediates on metal electrodes at high temperature. *Solid State Ionics*, 1998, 113-115: 271-277.
- [122] Imbihl R, Janek J. Spatially resolved measurements of electrochemically induced spillover

- on porous and microstructured Pt/YSZ catalysis. *Solid State Ionics*, 2000, 136-137: 699-704.
- [123] Vayenas C G, Brosda S, Pliangos C. The double-layer approach to promotion, electrocatalysis, electrochemical promotion, and metal-support interactions. *Journal of Catalysis*, 2003, 216: 487-504.
- [124] Chen X J, Chan S H, Khor K A. Cyclic voltammetry of (La,Sr)MnO₃ electrode on YSZ substrate. *Solid State Ionics*, 2003, 164: 17-25.
- [125] Bultel L, Roux C, Siebert E, Vernoux P, Gaillard F. Electrochemical characterization of the Pt/YSZ interface exposed to a reactive gas phase. *Solid State Ionics*, 2004, 166: 183-189.
- [126] Zhang W F, Zhang P S, Guth U. Electrochemical studies on cells M/YSZ /Pt(M=Pt, Pt-Ga₂O₃) in NO, O₂, N₂ gas mixtures. *Solid State Ionics*, 2004, 169: 121-128.
- [127] Sum O S N, Djurado E, Pagnier T, Rosman N, Roux C, Siebert E. Raman investigation of the O₂/Pt/YSZ electrode under polarization. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 2599-2607.
- [128] Zhang P S, Zhang W, Gerlach F, Ahlborn K, Guth U. Electrochemical investigation on multi-metallic electrodes for amperometric NO gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 2005, 108: 797-802.
- [129] Jaccoud A, Foti G, Comninellis C. Electrochemical investigation of Pt electrode in solid electrolyte cell. *Electrochimica Acta*, 2006, 51: 1264-1268.
- [130] Fukunaga H, Ihara M, Sakaki K, and Yamada K. The relationship between over-potential and the three phase boundary length. *Solid State Ionics*, 1996, 86-88: 1179-1185.
- [131] Juhl M, Primdahl S, Manon C, and Mogensen M. Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes. *Journal of Power Sources*, 1996, 61: 173-181.
- [132] Yoon S P, Nam S W, Han J, Lim T H, Hong S A, and Hyun S H. Effect of electrode microstructure on gas-phase diffusion in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2004, 166: 1-11.
- [133] Aaberg R J, Tunold R, and Odegard R. On the electrochemistry of metal-YSZ single contacts. *Solid State Ionics*, 2000, 136-137: 707-712.
- [134] Sridhar S, Stancovski V, and Pal U B. Effect of oxygen- containing species on the impedance of the Pt/ YSZ interface. *Solid State Ionics*, 1997, 100: 17-22.
- [135] Hertz J L and Tuller H L. Measurement and finite element modeling of triple phase boundary-related current constriction in YSZ," *Solid State Ionics*, 2007, 178: 915-923.
- [136] Hayre R O, Barnett D, and Prinz F B. The triple phase boundary : a mathematical model and experimental investigations for fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152: 439-444.
- [137] Bultel L, Vernoux P, Gaillard F, Roux C, and Siebert E. Electrochemical and catalytic properties of porous Pt-YSZ composites. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 793- 801.
- [138] Jacobsen T, Christiansen B Z, Bay L, and Juhl M. Hysteresis in the solid oxide fuel cell cathode reaction. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 1019-1024.

- [139] Jacobsen T and Bay L, Thermal memory effects at the Pt-YSZ interface. *Electrochimica Acta*, 2002, 47:2177–2181.
- [140] Shoemaker E L, Vogt M C, Dudek F J, and Turner T. Gas microsenors using cyclic voltammetry with a cermet electrochemical cell,” *Sensors and Actuators B*, 1997, 42:1–9.
- [141] Miura N, Raisen T, Lu G, and Yamazoe N. Highly selective CO sensor using stabilized zirconia and a couple of oxide electrodes. *Sensors and Actuators B*, 1998, 47:84–91.
- [142] Miura N, Lu G, and Yamazoe N. Progress in mixed-potential type devices based on solid electrolyte for sensing redox gases,” *Solid State Ionics*, 2000, 136-137:533–542.
- [143] Miura N, Lu G, and Yamazoe N. High-temperature potentiometric/amperometric NO_x sensors combining stabilized zirconia with mixed-metal oxide electrode. *Sensors and Actuators B*, 1998, 52:169–178.
- [144] Miura N, Zhuiykov S, Ono T, Hasei M, and Yamazoe N. Mixed potential type sensor using stabilized zirconia and ZnFe₂O₄ sensing electrode for NO_x detection at high temperature. *Sensors and Actuators B*, 2002, 81: 222–229.
- [145] N.F.Szabo and P. K. Dutta, “Strategies for total NO_x measurement with minimal CO interference utilizing a micro-porous zeolitic catalytic filter,” *Sensors and Actuators B*, 2003, 88: 168–177.
- [146] Zhuiykov S. Mathematical modeling of YSZ-based potentiometric gas sensors with oxide sensing electrodes-part I: model of interactions of measuring gas with sensor. *Sensors and Actuators B*, 2006, 119: 456–465.
- [147] Zhuiykov S. Mathematical modeling of YSZ-based potentiometric gas sensors with oxide sensing electrodes-part II: complete and numerical models for analysis of sensor characteristics. *Sensors and Actuators B*, 2007, 120: 645–656.
- [148] Nafe H. How to check the validity of Nernst’s law in a potentiometric solid electrolyte galvanic cell. *Solid State Ionics*, 1998, 113–115:205–217.
- [149] Mutoro E, Gunther S, Luerben B, Valov I, and Janek J. Electrode activation and degradation: morphology changes of platinum electrodes on YSZ during electrochemical polarization. *Solid State Ionics*, 2008, 179:1835–1848.
- [150] Ramamoorthy R, Akbar S A, and Dutta P K. Dependence of potentiometric oxygen sensing characteristics on the nature of electrodes. *Sensors and Actuators B*, 2006, 113:162–168.
- [151] Wang T, Novak R F, and Soltis R E. A study of factors that influence zirconia/platinum interfacial impedance using equivalent circuit analysis. *Sensors and Actuators B*, 2001, 77: 132–138.
- [152] Reinhardt G, Mayer R, and Rosch M. Sensing small molecules with amperometric sensors. *Solid State Ionics*, 2002, 150:79-92.
- [153] Woo L Y, Martin L P, Glass R S, and Gorte R J. Impedance characterization of a model Au/Yttria stabilized zirconia/au electrochemical cell in varying oxygen and NO_x concentrations. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154: J129-J135.

- [154] Costamagna P, Panizza M, Cerisola G, and Barbucci A. Effect of composition on the performance of cermet electrodes. Experimental and theoretical approach. *Electrochimica Acta*, 2002, 47:1079-1089.
- [155] Zhang W F, Zhang P S, and Guth U. Electrochemical studies on cells M/YSZ/Pt (M = Pt, Pt-Ga₂O₃) in NO, O₂, N₂ gas mixtures. *Solid State Ionics*, 2004, 169: 121-128.
- [156] Eder D and Kramer R. Impedance spectroscopy of reduced monoclinic zirconia. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8:4476-4483.
- [157] Ried P, Lorenz C, Bronstrup A, et al. Processing of YSZ screen printing pastes and the characterization of the electrolyte layers for anode supported SOFC. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28:1801-1808.
- [158] Irvine J T S, Sinclair D C, and West A R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. *Advanced Materials*, 2004, 2: 132-138.
- [159] Kharton V V and Marques F M B. Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements: I. The e.m.f. method. *Solid State Ionics*, 2001, 140:381-394.
- [160] Kharton V V, Marques F M B, Tsipis E V, et al. Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements: III. Transference numbers vs. grain-boundary resistivity. *Solid State Ionics*, 2004, 168: 137-151.
- [161] Jensen S H, Hauch A, Hendriksen P V, Mogensen M, Bonanos N, and Jacobsen T. A method to separate process contributions in impedance spectra by variation of test conditions. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154: B1325-B1330.
- [162] Meng H and Shen P K. Novel Pt-free catalyst for oxygen electro-reduction. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8:588-594.
- [163] Frade J R, Kharton V V, Shaula A L, and Marques F M B. Interfacial effects in potentiometric oxygen sensors: the role of transport properties and thickness of solid electrolyte ceramics. *Sensor Letters*, 2008, 6: 370-380.
- [164] Hsieh G, Mason T O, and Pederson L R. Experimental limitations in impedance spectroscopy—part I: simulation of reference electrode artifacts in three-point measurements. *Solid State Ionics*, 1996, 91:191-201.
- [165] Hsieh G, Mason T O, and Pederson L R. Experimental limitations in impedance spectroscopy—part II: electrode artifacts in three-point measurements on Pt/YSZ. *Solid State Ionics*, 1996, 91:203-212.
- [166] Radhakrishnan R, Virkar A V, Singhal S C, Dunham G C, and Marina O A. Design, fabrication and characterization of a miniaturized series connected potentiometric oxygen sensor. *Sensors and Actuators B*, 2005, 105:312-321.
- [167] Zhou M and Ahmad A. Synthesis, processing and characterization of calcia-stabilized zirconia solid electrolytes for oxygen sensing applications. *Materials Research Bulletin*, 2006, 41:690-696.

- [168] Caproni E, Carvalho F M S, and Muccillo R. Development of zirconia-magnesia/zirconia-yttria composite solid electrolytes. *Solid State Ionics*, 2008, 179:1652–1654.
- [169] Balakrishnan N, Takeuch T, Nomura K, Kageyama H, and Takeda Y. Aging effect of 8 mol% YSZ ceramics with different microstructures. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151:1286–1291.
- [170] Ghatee M, Shariat M H, and Irvine J T S. Investigation of electrical and mechanical properties of 3YSZ/8YSZ composite electrolytes. *Solid State Ionics*, 2009, 180:57–62.
- [171] Mogensen M, Lybye D, Bonanos N, Hendriksen P V, and Poulsen F W. Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides. *Solid State Ionics*, 2004, 174: 279–286.
- [172] Guo X and Waser R. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: acceptor-doped zirconia and ceria. *Progress in Materials Science*, 2006, 51:151–210.
- [173] 查全兴等. 电极过程动力学. 科学出版社, 1983 年版.
- [174] Bernard A B. Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances. *Solid state ionics*, 2004, 169: 65-73.
- [175] Svein S. Calculations of impedance of composite anodes for solid oxide fuel cells. *Electrochemical Acta*, 1997, 42: 2637-2648.
- [176] Bauerle J E. Study of AC impedance of Pt/YSZ. *Journal of Physical Chemistry Solids*, 1969, 30: 2657-2665.
- [177] Neil L, James N M. Double layer capacitance of porous Pt electrode in zirconia electrochemical cells. *Journal of the electrochemical society*, 1991, 138: 1494-1498.
- [178] Zhang W F, Zhang P S, Guth U. Electrochemical studies on cells M/YSZ/Pt (M=Pt, Pt-Ga₂O₃) in NO, O₂, N₂ gas mixtures. *Solid State Ionics*, 2004, 169: 121-128.
- [179] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学(上册). 高等教育出版社, 第四版. 1990.
- [180] 王世忠. 固体氧化物燃料电池电极制备及电极反应的研究. 北京: 中国科学院研究生院博士论文. 1998.
- [181] Yamamoto O, Chujo Y, Aoki K, Furuichi T. Platinum-stabilized zirconia composite solid oxide oxygen gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 1993, 13-14: 31-33.
- [182] Peng Z, Liu M. Preparation of dense platinum-yttria stabilized zirconia and yttria stabilized zirconia films on porous La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ (LSM) substrates. *Journal of American Ceramic Society*, 2001, 84:283-288.
- [183] Todorovska R, Petrova N, Todorovsky D. Spray pyrolysis deposition of YSZ and YSZ-Pt composite film. *Applied Surface Science*, 2005, 252: 1266-1275.
- [184] Kimura T, Goto T. Ir-YSZ nano-composite electrodes for oxygen sensors. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 198: 36-39.
- [185] Jiang S, Stangle G C, Amarakoon V R W, Schulze W A. Synthesis of yttria-stabilized zirconia nanoparticles by decomposition of metal nitrates coated on carbon powder. *Journal of Materials Research*, 1996, 11: 2318 – 2325.

- [186] 吴刚. 材料结构表征及应用. 化学工业出版社. 2001.
- [187] Murray E P, Barnett S A. (La, Sr)MnO₃-(Ce, Gd)O_{2-x} composite cathode for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2001, 143: 265-269.
- [188] Zhao H, Huo L, Gao S. Electrochemical properties of LSM-CBO composite cathode. *Journal of Power Sources*, 2004, 125: 149-154.
- [189] 李美俊. 氧化锆和掺杂氧化锆物相及其变化的紫外拉曼光谱研究. 大连: 中国科学院研究生院博士论文. 2002.
- [190] Shi L, Tin K C, Wong N B. Thermal stability of zirconia membrane. *Journal of Materials Science*, 1999, 34: 3367-3374.
- [191] Nazarpour S, Lopez C, Ramos F, Cirera A. Structural and electrical properties of Y-doped zirconia induced by electrical polarization. *Solid State Ionics*, 2011, 84:19-22.
- [192] Nazarpour S, Lopez C, Ramos F, Cirera A. An enhancement in thermal stability of alumina doped YSZ by applying an electric field. *Materials Science Engineering, A*, 2011, 528: 5400-5408.
- [193] Paivemeker V R, Petelin A N, Crowne F J, Nagle D C. Color-center- induced band-gap shift in yttria-stabilized zirconia. *Physical Review B*, 1989, 40: 8555- 8557.
- [194] Subbarao E C, Maiti H S. Solid electrolytes with oxygen ion conduction. *Solid State Ionics*, 1984, 11:317-338.
- [195] Baumann F S, Fleig J, Konuma M, Starke U, Habermeier H U, Maier J. Strong performance improvement of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} SOFC cathode by electro- chemical activation. *Journal of Electrochemical Society*, 2005, 152: A2074- A2079.
- [196] Jiang S P, Love J G. Origin of the initial polarization behavior of Sr-doped LaMO₃ for O₂ reduction in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2001, 138: 183- 190.
- [197] Jiang S P, Love J G. Observation of structural change induced by cathodic polarization on (La,Sr)MnO₃ electrodes of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2003, 158:45-53.
- [198] Sridhar S, Stancovski V, Pal U B. Transient and permanent effects of direct current on oxygen transfer across YSZ-electrode interface. *Journal of Electrochemical Society*, 1997, 144: 2479-2485.
- [199] Ricoult M B, Adib K, Clair T S, Luerksen B, Gregoratti L, Barinov A. In-situ study of operating SOFC LSM/YSZ cathodes under polarization by photoelectron microscopy. *Solid State Ionics*, 2008, 179:891-895.
- [200] Ladas S, Kennou S, Bebelis S, Vayenas C G. Origin of non-faradic electro- chemical modification of catalytic activity. *J Physical Chemistry*, 1993, 97: 8845-8848.

附录 A

偏微分方程 4.2 式的求解过程:

由于偏微分方程 4.2 式的边界条件为非齐次, 因此首先将求解问题转化为齐次边界问题。令

$$X(x, t) = A(x, t) + B(x, t) \quad (\text{f1})$$

选取适当的且简单的 $B(x, t)$ 以使 $A(x, t)$ 满足齐次边界条件, 即

$$A(0, t) = A(L, t) = 0 \quad (\text{f2})$$

由式 f1 和式 f2 可以推出

$$B(0, t) = 0, \quad B(L, t) = X_2 \quad (\text{f3})$$

于是可令

$$B(x, t) = xX_2/L \quad (\text{f4})$$

则

$$X(x, t) = A(x, t) + xX_2/L \quad (\text{f5})$$

将结果代入原偏微分方程得:

$$\frac{\partial A(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 A(x, t)}{\partial x^2} \quad (\text{f6})$$

$$A(0, t) = A(L, t) = 0 \quad (\text{f7})$$

$$A(x, 0) = x(X_1 - X_2)/L \quad (\text{f8})$$

再使用分离变量法解偏微分方程 f6, 令

$$A(x, t) = M(x)N(t) \quad (\text{f9})$$

代入式 f6 得:

$$M(x)N'(t) = DM''(x)N(t) \quad (\text{f10})$$

$$\frac{N'(t)}{DN(t)} = \frac{M''(x)}{M(x)}$$

令

$$\frac{N'(t)}{DN(t)} = \frac{M''(x)}{M(x)} = \lambda \quad (\text{f11})$$

则可得到下述两个常微分方程:

$$N'(t) - \lambda DN(t) = 0 \quad (\text{f12})$$

$$M''(x) - \lambda M(x) = 0 \quad (\text{f13})$$

常微分方程 f13 的边界条件为 $M(0)=M(L)=0$, 因此式 f13 的解可表示为

$$M_n(x) = K_n \sin \frac{n\pi}{L} x \quad (n=1, 2, \dots) \quad (\text{f14})$$

$$\lambda_n = -\frac{n^2\pi^2}{L^2} \quad (n=1, 2, \dots) \quad (\text{f15})$$

将式 f15 代入式 f12, 求得其解为:

$$N_n(t) = L_n \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 D}{L^2} t\right) \quad (n=1, 2, \dots) \quad (\text{f16})$$

将式 f14 与式 f16 相乘, 得到满足泛定方程和边界条件的一组特解:

$$A_n(x, t) = C_n \sin \frac{n\pi}{L} x \cdot \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 D}{L^2} t\right) \quad (\text{f17})$$

根据线性迭加原理, 得定解问题级数形式解:

$$A(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} [C_n \sin \frac{n\pi}{L} x \cdot \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 D}{L^2} t\right)] \quad (\text{f18})$$

利用初值条件来确定常数 C_n :

$$A(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} [C_n \sin \frac{n\pi}{L} x \cdot] = x(X_1 - X_2)/L \quad (\text{f19})$$

多项式 $x(X_1 - X_2)/L$ 在区间 $[0, L]$ 可展开成正弦级数, 而 C_n 可由 Fourier 级数系数公式求得, 即

$$\int_0^L \left[\frac{(X_1 - X_2)}{L} x \cdot \sin \frac{n\pi}{L} x \right] dx = C_n \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi}{L} x dx \quad (\text{f20})$$

由式 f20 得:

$$C_n = \frac{2(X_1 - X_2)(-1)^{n-1}}{n\pi} \quad (n=1, 2, \dots) \quad (\text{f21})$$

根据式 f21、式 f18、式 f5, 可得偏微分方程 4.2 的最终解为:

$$X(x, t) = \frac{X_2}{L} x + 2(X_1 - X_2) \times \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(-1)^{n-1}}{n\pi} \times \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \times e^{-\left(\frac{n^2\pi^2 D}{L^2}\right)t} \right]$$

附录 B

传感器响应时间计算方法:

(1) 根据式 4.17 和式 4.18 的具体形式, 可以构建一个包含 r , T , L , τ 等参数的多项式函数 $K(t)$:

$$K = \sum_{n=1}^{\infty} [(-1)^{n-1} e^{-5.33(\frac{n^2 r T^{0.5}}{L^2 \tau^2})t}]$$

将 r , T , L , τ 等参数以具体数值代入上式, 并使用绘图软件 Matlab 6.5 绘制 $K(t) \sim t$ 曲线。

(2) 将 $K=0.48$ 和 $K=0.02$ 分别代入 $K(t) \sim t$ 曲线中, 则可得到相应的 $t_{0.04}$ 和 $t_{0.96}$ 的数值。

(3) 将得到的 $t_{0.04}$ 和 $t_{0.96}$ 的数值代入式 4.16, 就可得到不同条件下极限电流型氧传感器的响应时间的数值。