

1996-02-28

Kinetic behavior of the Pt/YSZ solid electrolyte interface exposed to O₂+He mixture

Yi Jiang

Wenzhao Li

Lixin Cao

Jingwang Yan

Recommended Citation

Yi Jiang, Wenzhao Li, Lixin Cao, Jingwang Yan. Kinetic behavior of the Pt/YSZ solid electrolyte interface exposed to O₂+He mixture[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1996 , 2(1): 32-40.

DOI: 10.61558/2993-074X.1326

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol2/iss1/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

Pt/YSZ 固体电解质界面的 电化学动力学研究^①

江 义* 李文钊 曹立新 阎景旺

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 116023)

摘要 用循环伏安、线性扫描等电化学方法研究了Pt/YSZ 固体电解质界面的电化学行为, 发现氧在Pt 上的电化学吸附过程是 Temkin 吸附过程, 吸附量随时间对数增加, 吸附氧的阴极还原是不可逆的过程. 通过研究获得吸附氧阴极还原过程的电荷传递系数、Temkin 系数等重要参数.

关键词 Pt 电极, YSZ 固体电解质, 电化学动力学

固体电解质是固态的离子导电材料, 在高温固体电解质燃料电池(SOFCs, 第四代燃料电池)以及多相催化应用中的研究一直非常活跃^[1~3]. 特别是近五六年来, 随着NEMCA(催化活性非法拉第电化学修饰)现象的发现^[4], 人们对以固体电解质电池作为催化反应器并通过电化学手段来加速催化反应速度开展了广泛的研究^[4,5]. 最近, 人们利用氧离子固体电解质可高选择性分离氧气以及在固体电解质电池中可有效地控制催化剂表面氧浓度、分布、甚至氧化物等特点, 开展在ZrO₂ 固体电解质电池反应器中甲烷氧化偶联^[6], 甲烷选择氧化制合成气^[7]等研究, 直接而高选择性地把天然气中主要成分甲烷转化为重要的化工产品.

无论对溶液电解质或是固体电解质体系, Pt 是最重要的电极材料, 被广泛地用于许多电化学过程. 人们对Pt/固体电解质体系的研究近几十年来陆续有所报导^[8,9], 但发表文章的数量相对较少, 而且在电极反应机理方面的研究有待于进一步的深入探索.

1 实 验

Y₂O₃ 稳定的ZrO₂ (简称YSZ) 在1 600 °C以下具有纯氧离子导电性能(离子导电系数> 99.9%). 实验采用的固体电解质是一端封口的YSZ 管(ZIRCOA InC). 管的内径为18 mm, 壁厚1 mm, 长度为150 mm. 被研究的Pt 催化剂烧结在YSZ 管子的底部, 作为研究电极, 电极表观面积为1.5 cm². 参考电极和辅助电极采用相同的电极材料, 分别烧结在YSZ 管的外底部, 如图1所示. 工作电极暴露于反应气氛(不同氧分压的O₂+He 混合气), 而参比电极和辅助电极暴露于空气. 因此, 恒定温度下, 参比电极电位保持不变. 以下所有电极电位相对0.218 kPa O₂, Pt/YSZ 参比电极电位而言.

Pt 电极采用化学烧结制备而成. 方法是先用去离子水、丙酮清洗干净YSZ 管, 烘干. 然后将Pt 电极浆(Engelhard A-1121)在YSZ 电解质均匀地涂上一薄层. 待自然干燥后, 在马福炉中

① 本文1995-05-12收到, 1995-09-12日收到修改稿

缓慢升温(<10 °C/min)至400 °C, 焙烧2 h, 再继续升温至820 °C焙烧1小时。焙烧后得到的金属Pt电极膜和YSZ基底结合力强, 膜的最大电阻<2 Ω。Pt电极的典型微观结构如图2电镜照片所示, Pt金属呈纵横交错的网络状, 金属颗粒大小在2~5 μm。Pt电极膜剖面厚度小于10 μm。参比电极和辅助电极用相同的方法制备, 但在稍低的温度(750 °C)焙烧, 目的是得到更疏松的不容易极化的电极结构。工作、参比和辅助电极分别由Pt引出到恒电位仪。

电化学测量系统由恒电位仪(HOKUTO B-101B), 信号发生器(HOKUTO HB-104)和486计算机联机组成。电化学测量实验, 包括循环伏安、线性扫描等, 在不同氧分压的O₂+He混合气中进行, 混合气体流速为50 ml/min。混合气由纯He和O₂气调节配置而成。混合气的氧分压通过在线的氧化锆氧传感器测定。

2 结果和讨论

图3中曲线1是比较典型的Pt/YSZ界面循环伏安图, 其基本特点是电位正向扫描时, 在达到析氧电位之前, 出现一个较平坦的峰(类似肩峰)。在随后的负方向扫描过程中, 观察到一个较尖锐基本对称的阴极还原峰。整个循环伏安图与Pt电极在溶液电解质体系的循环伏安图中氧区非常相似^[10]。对Pt/溶液电解质体系, 在阳极区, 经常观察到三个扁平的阳极峰。Conway等人认为是由于氧在三种不同配位晶格位置上电沉积的连续过程造成的^[10], 而对Pt/YSZ体系, 一般只观察到一个比较平坦的峰, 阳极峰的出现是由于阳极过程:



的产物原子氧在Pt上具有较强的吸附能力, 原子氧在复合脱附之前吸附在Pt电极表面, 随着吸附量(覆盖度)增大, 电极表面裸露的活性区域减小, 从而阳极电流减少, 出现电流峰。显而易见, 和溶液电化学体系一样, 阴极峰则是阳极过程中产生并吸附在电极表面的氧的还原过程:



产生的。图3中曲线1阴极峰偏离阳极峰位置, 即呈滞后(hysteresis)现象, 说明阴极过程的不可

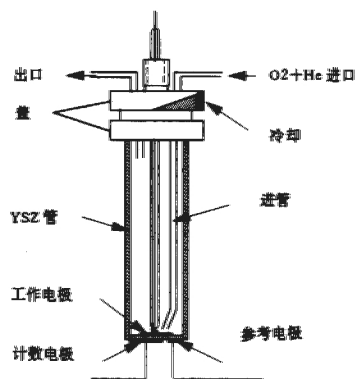


图1 YSZ固体电解质电池示意图
Fig.1 Schematic of the YSZ cell

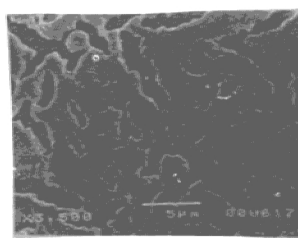


图2 Pt/YSZ电极的微观结构照片
Fig.2 SEM photograph of Pt/YSZ calcined at 820 °C in air for 1 h

逆性,在下面的讨论中,进一步发现滞后现象与扫描速度等有密切的关系. 恒定其它条件不变,随实验温度的升高,循环伏安图中阴极还原峰变窄,同时朝正电位方向移动,滞后现象减弱. 当温度达到 600 °C 时,阴极峰在可逆电位附近($E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2,W}}{P_{O_2,R}}$)消失. 在 0.005 ~ 101.3 kPa 氧分压范围内,界面的循环伏安曲线形状基本相同. 在低的氧分压和较低温度条件下,循环伏安实验可观察两个重叠的阴极峰,如图 3 中曲线 2 所示. 第二个峰的出现,表明在 Pt 电极表面上形成二种热力学性能差异的氧化物. 为了进一步研究 Pt/YSZ 界面的电化学反应,我们采取改变扫描速度,扫描电位上限,恒定电位和时间等实验操作因素,观察 Pt/YSZ 界面的电化学反应的变化,表面氧化物形成、演变和还原的过程.

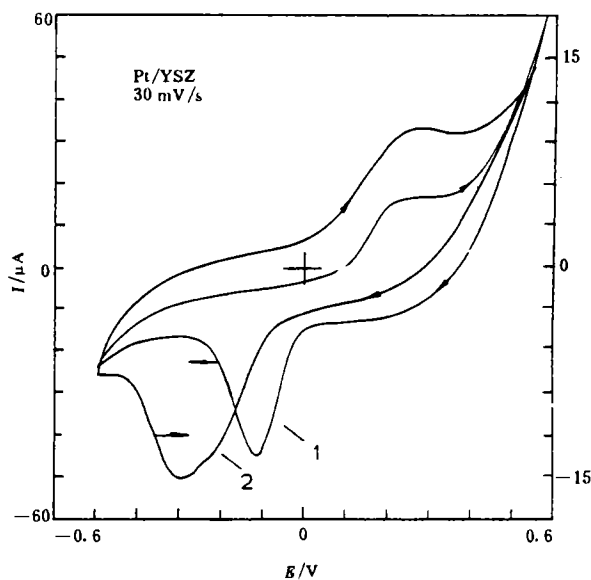


图3 Pt/YSZ 界面的循环伏安曲线
1. 450 °C, 21.8 kPa; 2. 380 °C, 1 kPa
Fig. 3 Voltammograms of the Pt/YSZ interface

扫描速度的影响 图 4 示出 500 °C, $P_{O_2} = 0.006$ kPa, 条件下电位扫描速度对循环伏安曲线的影响. 图中阴极还原峰值电流随电位扫描速度的加快而增大, 而且峰向负电位方向移动. 阴极峰值电位随扫描速度负移, 进一步证实阴极过程是不可逆的. 根据电化学理论, 在可逆条件下仅峰高发生变化, 而峰电位不随扫描速度变化. 在吸附物种参与反应的情况下, 完全不可逆的电化学过程, 其循环伏安图中峰高和扫描速度成线性关系, 峰电位和扫描速度的对数成正比^[12]. 将图 4 中峰高和峰电位分别对扫描速度作图, 我们发现峰高并不满足不可逆过程的线性关系. 峰电位虽然和 $\ln v$ 基本成线性关系(图 6 空心符合), 但从斜率得到的阴极电荷传递系数过大, 完全超出一个二电子阴极过程所允许的值. 对一个多电子, 多步骤的电极反应, 阴、阳极电荷传递系数 α_c, α_a 由以下二式得到^[13]:

$$\alpha_c = \frac{r_c}{\nu} + \beta\gamma \tag{3}$$

$$\alpha_a = \frac{r_a}{\nu} + \gamma(1 - \beta) \tag{4}$$

式中 r_a, r_c 分别是控制步骤(rds)前和后所转移的电子数目. r 是控制步骤中电子转移数目. r_a, r_c 和 r 之和等于总电子数 n . ν 是控制步骤自身重复次数; β 为对称系数, 一般情况取 0.5. 对二电子反应, 根据式(3) α_c 值不可能超过 2. 然而从图 6 中直线斜率计算得到的 α_c 值达 5.0. 在实验中我们发现循环伏安曲线除受电位扫描速度的影响, 而且受氧在 Pt 电极表面吸附量(覆盖度)的影响. 为了保证阳极过程中在 Pt 电极表面形成的氧吸附量一致, 排除氧吸附量不同的影响, 我们采用这样的实验步骤, 在阳极扫描时以相同的扫描速度(50 mV/s)从自然电位(OCP)开始

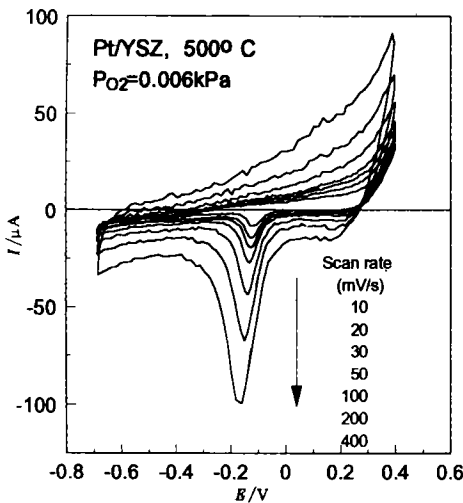


图4 电位扫描速度的影响
Fig. 4 Effect of potential scan rate on the voltammogram of the Pt/YSZ interface

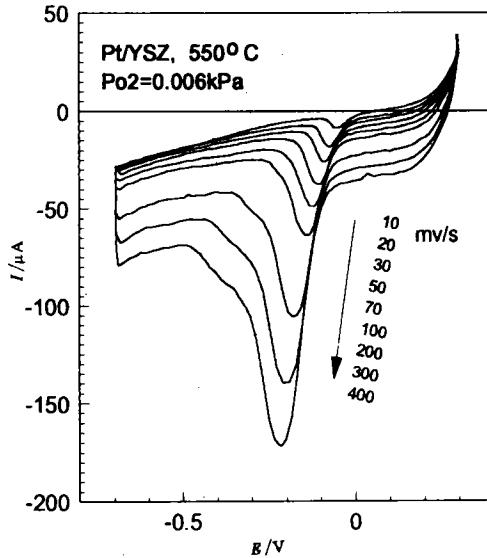


图5 Pt/YSZ 在不同扫描速度的线性扫描曲线
Fig. 5 Linear sweep curves obtained after anodic potential scan from OCP to 300 mV at 50 mV/s and holding at 300 mV for 20 s

扫描至一恒定电位, E_h , 恒定 20 s, 然后以不同的扫描速度负方向扫描. 其中 550 °C, $P_{O_2} = 0.006$ kPa 条件下的阴极扫描曲线如图 5 所示. 随扫描速度的增大, 阴极峰增大并负移. 峰电位和扫描速度符合对数变化关系(图 6), 用 Least squares 方法拟合得到直线斜率为 -140 mV/dec. 根据不可逆表面电化学反应过程, 峰电位可由下式表示:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln v + \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left(\frac{RTK^0}{\alpha_c F} \right) \quad (5)$$

式中 $E_p \sim \ln v$ 直线关系的斜率为 $-\frac{RT}{\alpha_c F}$. 从实测的 -140 mV/dec 值, 计算出电荷传递系数 α_c 近似等 1, 与文献中用其它方法, 如塔菲尔极化法等得到的结果一致^[8]. 在其它温度和氧分压条件下, E_p 和 $\ln v$ 具有同样的线性关系, 其斜率近似等于 $-\frac{2.303RT}{F}$, 也即 $\alpha_c = 1$, 如图 6 所示. 由阴极电荷传递系数, 我们推断出阴极过程(2)的可能机理:

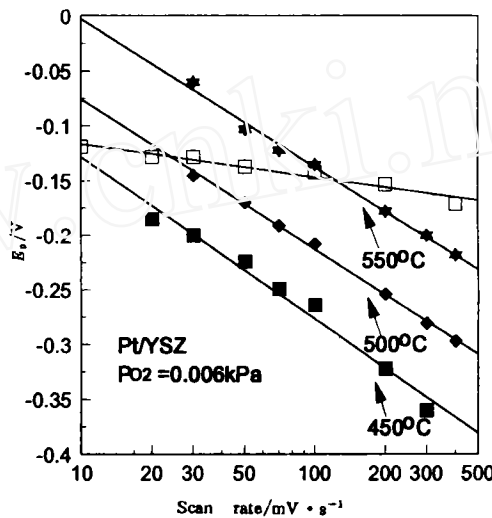


图6 阴极峰电位和扫描速度的关系
Fig. 6 Dependence of cathodic peak potential on scan rate. Open symbols from voltammograms in Fig. 4; closed ones from linear sweep curves at various temperatures



其中吸附氧负离子向晶格氧负离子转变的过程为控制步骤(rds). 保证相同氧覆盖度后, 峰电流和扫描速度也基本满足不可逆表面电化学过程的线性关系, 即

$$I_p = \frac{n\alpha F^2 N_{O,MAX} v}{2.718RT} \quad (9)$$

从图7中 $I_p \sim v$ 的直线关系, 可以得到另一个重要的界面参数, 即氧的饱和吸附量, $N_{O,MAX} \approx 4.0 \times 10^{-10}$ mole 氧原子. $N_{O,MAX}$ 指在一定温度下氧在电解质-金属-气体三相界面区(three phase boundary, tpb)最大吸附量, 此物理量和tpb大小直接成正比关系, 在相同的电极材料下, 和电极制备有关, 与交换电流成比例关系, 也可以说是反映交换电流大小的另一指标.

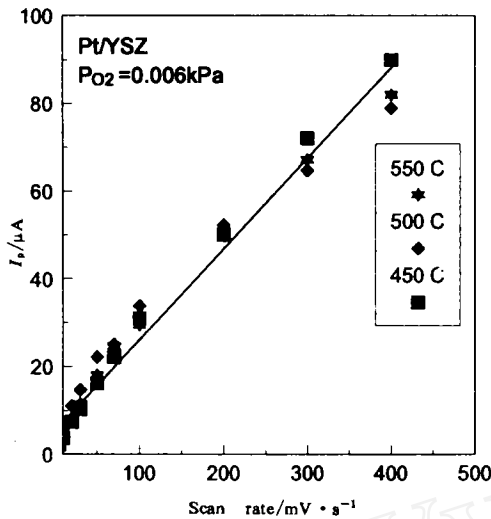


图7 阴极峰电流和扫描速度的关系
Fig. 7 Linearity between peak currents and scan rates at various temperatures

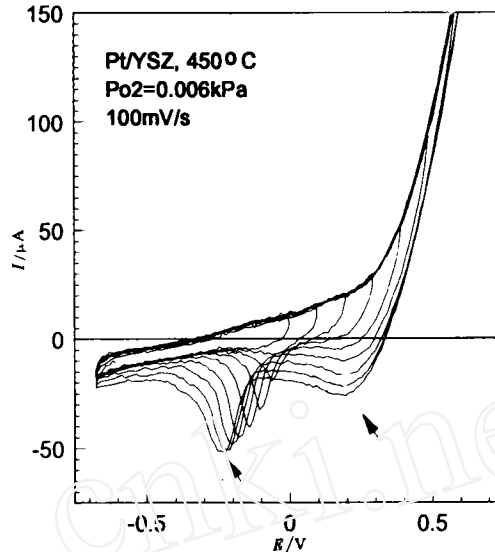


图8 回扫电位的影响
Fig. 8 Voltammograms at various reversal potentials

回扫电位(E_r)的影响 图8揭示回扫电位 E_r 对循环伏安曲线的影响. 当电位扫描到电位低于0.1 V返回, 在随后负方向扫描过程中观察不到阴极还原峰. 当回扫电位达到0.2 V时, 阴极峰开始出现. 随着回扫电位增大, 阴极还原峰逐渐增大, 并明显地朝负电位方向偏移. 阴极峰面积实际是反映表面吸附氧还原所需的电荷量. 容易理解峰面积增大是因为回扫电位增大, 阳极扫描过程中产生并吸附在Pt表面的氧吸附量增加. 峰电位的负移从电化学角度解释可理解为, 当氧物种热力学性能越稳定, 还原电位越负. 因此阳极扫描到电位越正, 不但电极上氧吸附量增大, 而且吸附氧的热力学性能变得稳定. 如果我们将峰电位(E_p)和积分峰面积得到的氧吸附量(N_o)作图, 发现 E_p 和 N_o 存在很好的线性关系(图11中空心符号). 而且 $E_p \sim N_o$ 的线性关系与反应气氛, 以及与获得吸附氧的途径无关(见后面讨论). 当阳极扫描到高 E_r 电位时, 观察到另一还原峰. 这个峰出现在电位刚反向扫描时刻, 且此峰值电位不随扫描速度的影响, 具有

可逆峰的特点. 我们认为这是在高 E 电位下, 阳极电流很大, Pt 表面很快被氧单层吸附饱和之后形成的另一种吸附较弱的氧的还原峰.

恒定时间的影响 为了进一步研究吸附氧的形成、变化及随后被阴极还原的过程, 我们采用恒定在不同的工作电极电位, 考察恒定时间变化的影响. 图9 是电极电位恒定在 0.3 V 不同时间后, 从恒定电位开始扫描至 -0.6 V 的阴极扫描曲线的变化规律. 从图9 中可清楚看到, 随着电位恒定时间的增大, 阴极还原峰变高变宽, 同时向负电位方向移动. 当恒定时间达到 100 s 时, 出现第二个阴极峰(互相重叠). 随恒定时间继续增长, 第一个峰的高度和位置基本不发生变化, 但第二个峰继续增长和负移, 这时两个峰共存更清晰可见. 在不同的恒定电位值下, 阴极扫描曲线随恒定时间的变化规律相同. 恒定电位越高, 阴极峰增长越快, 第二个峰出现时间越早. 但恒定电位太低 (< 0.1 V) 不管恒定时间多长, 观察不到

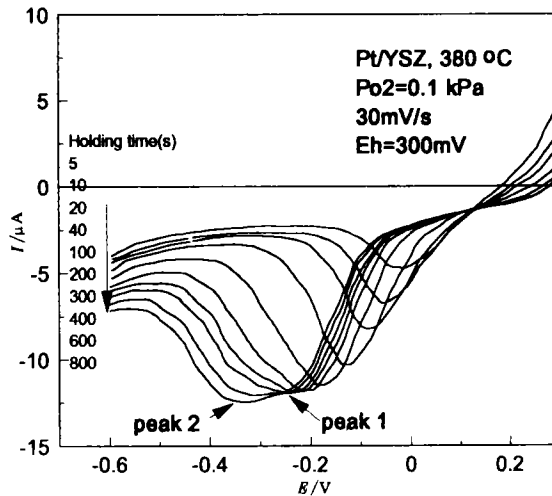


图9 恒定时间对线性扫描曲线的影响

Fig. 9 Effect of holding time at 300 mV on linear potential sweep curves

第二个峰的出现. 不同恒定电位值下, 峰电位和氧吸附量随时间变化规律如图10 所示. 图10 中峰电位在初始阶段随时间对数减小, 最后达到恒定值. 氧吸附量开始随时间对数增长, 然后逐渐接近饱和. 在恒定电位过程中, 若极化电位偏离平衡电位足够大, 逆反应可以忽略, 此时阳极电流表达为

$$i = \frac{d\theta}{dt} = k^0 (1 - \theta) e^{\alpha_a E F / RT} e^{-g\theta} \quad (10)$$

式中 θ 是氧覆盖度, 指数项 $e^{-g\theta}$ 是考虑到吸附物存在相互作用的 Temkin 吸附的修正值. 系数 g 是 Temkin 系数, 或称横向作用系数. 在低的覆盖度 $\theta \ll 1$ 情况下: $1 - \theta \approx 1$, 因此式(10)可简化为

$$i = \frac{d\theta}{dt} = k^0 e^{\alpha_a E F / RT} e^{-g\theta} \quad (11)$$

对式(11)积分得

$$\theta = \frac{1}{g} \ln t + \frac{\alpha_a E F}{g R T} + \text{常数} \quad (12)$$

$$\text{或 } N_{O_2} = \frac{N_{O_2, MAX}}{g} \ln t + \frac{\alpha_a E F \cdot N_{O_2, MAX}}{g R T} + \text{常数} \quad (13)$$

由式(12)可见, 覆盖率和时间对数成正比关系, 很好地解释了实验观察到的氧吸附量随时间对数变化的规律. 式中 $\theta \sim \ln t$ 直线的斜率正好是 Temkin 系数的倒数, 从实验得到的斜率可计算出 Temkin 系数 g . 图10 中不同恒定电位下, 直线斜率基本相同, 等于 0.7×10^{-10} mole 氧原子/dln. 因此 $g = N_{O_2, MAX} / (0.7 \times 10^{-10}) = 5.7$. 图11 给出线性扫描曲线中阴极峰电位和氧吸附量的关系. 从图中可以看到, 不同恒定电位下以及不同实验中得到的数据几乎落在同一条直线上, 再一

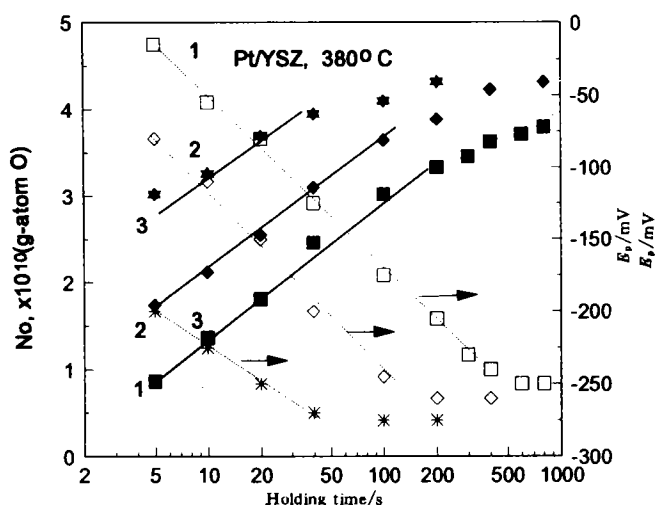


图10 峰电位和氧吸附量随恒定时间变化规律
 恒定电位分别为 1:300 mV, 2:400 mV, 3:600 mV $P_{O_2} = 0.1 \text{ kPa}$; 扫描速度 30 mV/s
 Fig. 10 Dependence of peak potential and oxygen uptake(N_o)

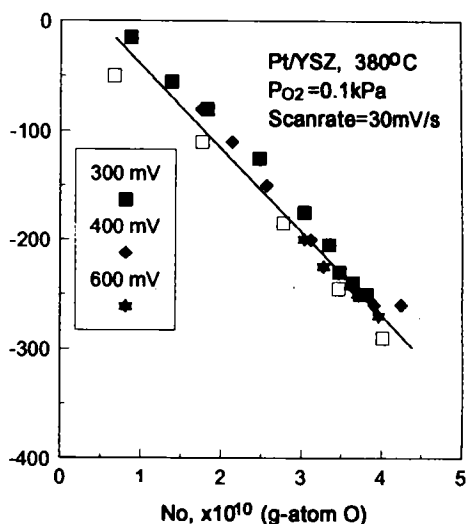


图11 峰电位和氧吸附量的关系
 Fig. 11 Relation between the cathodic peak potential and oxygen uptake on Pt. open symbols form Fig. 8.

次证明峰电位和氧吸附量的线性关联,而且这种关联只取决于反应温度但不受反应气氛(氧分压)以及如何获得吸附氧过程的影响.由于篇幅有限,不在此讨论湿度的影响.这种线性关系在Pt/溶液电解质体系同样也普遍存在,似乎是Pt金属的一个共性. Conway等^[10]和Vassiliev^[11]观察到Pt电极在溶液电解质中阴极峰电位随氧覆盖度变化的类似现象. Yates等人^[14]用表面技术研究气相氧在Pt上化学吸附,也观察到吸附氧TPD脱附温度随氧覆盖度增大而升高的现象. Conway等^[10]认为与吸附氧和表面Pt原子之间的重排有关,而且重排程度取决于覆盖度.这种解释只能定性说明观察到的现象.在气相化学吸附情况下,这种现象可以用吸附物种间及和表面金属原子之间的横向作用(Lateral Interaction)来解释.当吸附物之间存在相吸的横向作用时,吸附物将随覆盖度的增大反而变得更加稳定难以脱附或还原.当横向作用强到一定程度,重排的结果将形成一种热力学更稳定的Pt-O结构,类似于Subsurface氧或Pt氧化物,因此在阴极扫描中出现第二个还原峰.

4 结 论

Pt/YSZ 固体电解质界面的循环伏安曲线中出现的阳极、阴极峰分别代表氧在Pt上的电化学习吸附和还原过程. 阴极还原过程是不可逆的,其控制步骤为 $O_{ad} \rightarrow O_{lattice}$, 阴极过程的电荷传递系数为1. 氧在Pt上的电化学习吸附过程满足Temkin吸附模型,吸附量随时间对数增长. 电化学习吸附形成二种氧物种,一种是原子态吸附氧,另一种可能是经过重排的氧或Pt氧化物.

致谢:作者诚挚地感谢王宽诚教育基金会的资助.

Kinetic behavior of the Pt/YSZ solid electrolyte interface exposed to O₂ + He mixture

Jiang Yi* Li Wenzhao Cao Lixin Yan Jingwang

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract Electrochemical behavior of the Pt/YSZ solid electrolyte interface has been investigated by cyclic voltammetry and linear potential sweep technique. It was found that the electrochemical adsorption of oxygen on the Pt surface follows the Temkin adsorption model. The amount of oxygen species increases logarithmically with time. Two oxygen species are electrochemically formed on the Pt surface. One is atomically adsorbed, the other probably subsurface oxygen or Pt oxide. The electrochemical reduction of adsorbed oxygen is kinetically irreversible. The cathodic peak potential is affected both by the potential scan rate and the amount of oxygen adsorbed on the surface. Kinetic parameters, such as, cathodic charge transfer coefficient, Temkin parameter have been extracted.

Key words Pt electrodes, YSZ solid electrolyte, Electrochemical kinetics

References

- 1 Wagner C. Adsorbed atomic species as intermediates in heterogeneous catalysis. *Adv. Catalysis*, 1970, 21:323
- 2 Vayenas C G, Saltsburg H M. Chemistry at catalytic surfaces—the SO₂ oxidation on noble metals. *J. Catalysis*, 1979, 57:296
- 3 Singhal S C. Proceedings of the 2nd International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells. Athens, Greece, 1990; 25 ~34, EEC, Luxembourg (1991)
- 4 Vayenas C G, Bebelis S, Yentekakis I V, Lintz H G. Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity. *Catal. Today*, 1992, 11(3):303
- 5 Vayenas C G, Bebelis S, Ladas S. Dependence of catalytic rates on catalyst work function. *Nature*, 1990, 343:625
- 6 Jiang Y, Yentekakis I V, Vayenas C G. Methane to ethylene with 85% yield in a gas recycle electrocatalytic reactor-separator. *Science*, 1994, 264:1 563
- 7 Mori K. Methane reforming. *JP Patent*, 1987, 62-128901
- 8 Wang D Y, Nowick A S. Cathodic and anodic polarization phenomena at platinum electrodes with doped CeO₂ as electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* 1979, 126:1 155; 1 166; 1981, 128:55
- 9 Jiang Y, Yentekakis I V, Vayenas C G. A new technique—potential programmed reduction. *J. Catalysis*, 1994, 148:240
- 10 Angerstein-Kozłowska H, Conway B E, Sharp W B A. The real condition of electrochemically oxidized Pt

surfaces. *J. Electroanal. Chem.* 1973, 43:9

11 Vassiliev Y B, Bagotzky V S, Gromyk V A. Kinetics and mechanism of the formation and reduction of oxide layer on platinum. *J. Electroanal. Chem.* 1984, 178:247

12 Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: J. Wiley, 1980:519

13 John O' M Bockris, Shahed U M Khan. *Surface Electrochemistry- A Molecular Level Approach*. New York: Plenum Press, 1993

14 Winkler A, Guo X, Siddiqui H R, Hagans P L, Yates J T Jr. , Kinetics and energetics of oxygen adsorption on Pt (111) and Pt(112). *Surf. Sci*, 1988, 201:419

《电 化 学》1996 年 第 2 卷 第 2 期 部 分 内 容 预 告

综 述

柳厚田,周伟舫等:硫酸溶液中铝阴极膜研究的几个问题(二)

研 究 快 讯

李国铮等:n 型多孔硅的电发光性能及其XPS 和LIMA 表征

研 究 论 文

谢兆雄,毛秉伟等:铜在HOPG 上电沉积过程的现场ECSTM 研究

胡蓉晖,杨汉西等:贮氢合金电极的活化方法和作用机理研究

李 红,江琳才等:某些C₂-醇、醛和羧酸在Pt/Sb₂电极上电催化氧化行为的比较研究

技 术 论 文

魏子栋,郭鹤桐:磷化过程的Taguchi 设计

韩克平,方景礼:卤素离子加速和稳定化学沉积镍的研究