

1996-05-28

Oxygen Charge transfer reaction at the Pt/YSZ interface

Yi Jiang

Wenzhao Li

Jingwang Yan

Shizhong Wang

Recommended Citation

Yi Jiang, Wenzhao Li, Jingwang Yan, Shizhong Wang. Oxygen Charge transfer reaction at the Pt/YSZ interface[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1996 , 2(2): Article 8.

DOI: 10.61558/2993-074X.3068

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol2/iss2/8>

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 固体电解质界面氧的 电荷传递过程研究

江 义* 李文钊 阎景旺 王世忠

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要 用极化法研究了不同温度和氧分压下 Pt/YSZ 界面氧的电荷传递过程。研究发现氧电荷传递过程的阴、阳极电荷传递系数为 1, 不随温度和氧分压而变。从实验和反应机理推导得到, Pt/YSZ 界面的交换电流密度和氧分压之间存在, $i_0 = 2FK_r(K_{O_2}P_{O_2})^{1/4} / (1 + K_{O_2}P_{O_2})^{1/2}$ 的关系。通过数学分析还获电化学反应速度常数, 氧在 Pt 表面上吸附平衡常数等重要参数。

关键词 Pt 电极, YSZ 固体电解质, 氧电荷传递过程

高温固体氧化物燃料电池(SOFCs)是继前三代燃料电池之后,发展起来的第四代燃料电池^[1~2]。SOFCs不但具备效率高(不受卡诺循环的限制)和对环境友好(即极低的NO_x、SO₂和噪音排放)等燃料电池的共性之外,而且具有适用燃料范围广(H₂、CO和烃类)、无严重的电池主体材料腐蚀、稳定性好等优点。其中最为突出的是可直接用天然气(CH₄)作燃料,完全不需要预先将甲烷水蒸气重整变为CO和H₂这一复杂而投资大的造气过程,这是前三代燃料电池所不具备的主要特征之一。在SOFCs中,电解质为固体氧化物,如常用的以Y₂O₃稳定的ZrO₂(简称YSZ)。这类固体氧化物的导电机理是通过电解质中O²⁻空位迁移进行电荷传递^[3]。在高温下(> 750℃),YSZ等具备非常高的O²⁻离子导电性能(离子导电系数> 99.0%)。SOFCs的R&D工作近几年非常活跃,以美国Westinghouse、日本SANYO和德国SIEMENS等公司为代表,率先开展了大功率的SOFCs系统的研制。九十年代初,Westinghouse公司已成功研制出功率达25kW的多管式SOFCs系统^[1]。最近,SIEMENS公司宣称他们研制的平板式SOFCs系统功率达到100kW^[4]。在发展大功率的SOFCs系统的同时,基础研究工作也在不断的进行和深入,主要集中在新型阴、阳极材料的研究,电极/电解质界面修饰以及界面上的阴、阳电极过程的研究和新型低温固体氧化物电解质的研究等方面^[1]。

氧的电荷传递过程是SOFCs的阴极过程。虽然实用中Sr掺杂的LaMnO₃(简称LSM)已代替Pt作为SOFCs的阴极^[1],由于Pt/YSZ体系对阐明SOFCs的氧阴极过程机理,在氧传感器中应用以及最近在多相催化研究中应用的重要意义,过去几十年人们用电位极化、交流阻抗、同位素交换等不同的手段,对Pt/YSZ界面氧阴极过程进行较多的研究^[5~8]。本文从电极动力学和气/固多相吸附理论,通过对Pt/YSZ界面上氧阴极过程进行仔细的研究,试图进一步阐明其电极过程机理,为研制SOFCs燃料电池,优化YSZ固体电解质上电极制备工艺提供

一些依据

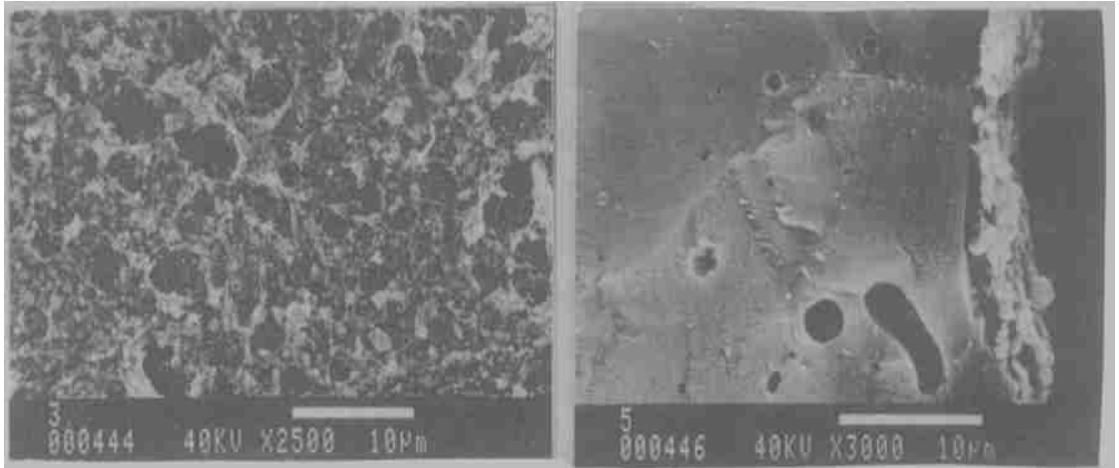
1 实 验

Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ) 在 1600 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 (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 cm^2 。参考电极和辅助电极采用相同的电极材料, 分别烧结在 YSZ 管的外部, 如图 1 所示。工作电极暴露于反应气氛(不同氧分压的 $O_2 + He$ 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。以下所标电极电位均相对于 $0.21 P^{O_2}$, Pt/YSZ 参比电极。

Pt 电极采用自制的 Pt 黑经高温化学烧结制备而成。首先用特殊的还原方法从 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 试剂制备极细的活性 Pt 黑 ($< 0.1\ \mu\text{m}$)。然后在 Pt 黑中加入一定比例的粘接剂和溶剂调成 Pt 黑浆。在清洗干净的 YSZ 电解质表面均匀地涂上薄薄的一层 Pt 黑浆。待自然干燥后, 在马福炉中缓慢升温 ($< 10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$) 至 400, 焙烧 2 h, 再继续升温至 820 焙烧 1 h。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 $< 2\ \Omega$ 。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状, 金属颗粒小于 $1\ \mu\text{m}$ 。Pt 电极膜剖面厚度

图 1 YSZ 固体电解质电池示意图

Fig 1 Schematic of the YSZ cell



a

b

图 2 YSZ 固体电解质上的 Pt 电极的微观形貌(a), 断面形貌(b)

Fig 2 SEM micrographs of Pt electrode on YSZ(a) cross-section(b)

约为 $1\ \mu\text{m}$ 。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)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 丝引出到恒电位仪

电化学测量系统由恒电位仪(HOKUTO B-10B), 信号发生器(HOKUTO HB-104)和 486 计算机联机组成 测量实验在不同氧分压的 $O_2 + He$ 混合气中进行, 混合气体流速为 50 ml/min. 混合气由纯 He 和 O_2 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 极化过电位中的 IR 降成份用记忆示波器(Hamag)连同波型发生器(HP3312)确定并从极化过电位中扣除

2 结 果

2.1 Pt/YSZ 界面的强极化行为

在 Pt/YSZ 界面, 氧的电荷传递反应为气相中的氧分子被电化学还原和嵌入 YSZ 晶格及其逆过程, 其总包反应如下:



或用固体离子学中经常用的表达方式:



这里 O_o 和 V° 分别代表晶格氧离子和氧空穴 图 3 是 Pt/YSZ 界面在 1 atm 氧分压, 不同温度下的强极化曲线 从图 3 中可以观察到在 600~800 区间, 强极化曲线形状复杂 在阴、阳极区极化电流随极化电位出现不规则的变化 在强极化区基本观察不到典型的 Tafel 区域, 难以外推出可靠的阴、阳极电荷传递系数 α_c 、 α_a 和交换电流密度 i_0 这种复杂的极化电流-电位关系偏离了理想的 Butler-Volmer 公式所描述的极化电流-电位关系 这是由于氧在 Pt 表面有很强的吸附能力^[9, 10], 在强阳极极化下, 阳极过程产生的氧原子, 强烈吸附在电极表面不能迅速脱离电极表面, 导致 Pt 电极表面状态发生变化, 理想的 Butler-Volmer 关系中假定平衡电位不变的前提不能成立, 极化电流-电位关系也不再符合 Butler-Volmer 关系 这种现象和溶液电解质中经常观察到的由于电极表面产物沉积, 钝化膜形成等引起的极化电流-电位畸变的现象类似^[11, 12]. 同样在强阴极极化条件下, 除电极表面状态变化, 浓差极化(传质过程)的影响, 也导致极化曲线偏离正常的 Butler-Volmer 关系 在低氧分压下, 浓差极化影响尤为严重 因此从强极化实验往往很难得到可靠的 Pt/YSZ 界面的电极过程信息

2.2 弱极化规律

和强极化实验不同, 弱极化实验一般在极化过电位, $|\eta| > 100$ mV, 区间内进行 由于实验

图 3 Pt/YSZ 界面的极化曲线

Fig 3 Steady-state current-overpotential plots of the Pt/YSZ interface obtained potentiostatically at 1 atm O_2 and various temperatures

中极化电位偏离平衡电位不太远, 对电极的干扰比强极化弱得多, 基本不会引起电流-电位偏离 Butler-Volmer 关系。同时由于弱极化的极化电位范围比线性极化范围宽得多, 可充分反映极化曲线的变化规律, 并包含了丰富的电化学信息, 通过数学模拟即能同时获得阴、阳极电荷传递系数和交换电流密度^[11]。

用 PeakFit 软件(德国 Jandel)对弱极化区数据进行拟合, 获得 Pt/YSZ 界面在不同条件下的阴、阳极电荷传递系数和交换电流密度。图 4 是分别在 750 和 800 , 1 atm 氧分压下的数学拟合结果。曲线拟合得非常好, 相关系数(R)非常接近 1。拟合得到的阴、阳极电荷传递系数近似为 1, 交换电流密度分别为 0.28 和 0.65 mA/cm²。阴、阳极电荷传递系数和用循环伏安法以及强极化法得到的结果一致^[5, 13]。为了进一步验证 α_c 、 α_a 值的可靠性, 我们对不同条件下拟合得到的 α_c 、 α_a 值(表 1)进行统计分析, 我们采用数理统计中常用

图 4 750 和 800 下 Pt/YSZ 界面的弱极化数据和拟合结果

Fig 4 Data from weak polarization regions of Pt/YSZ at 1 atm O₂, 750 and 800 together with the corresponding fitting curves

表 1 不同温度、氧分压下模拟的阴、阳极电荷传递系数(阳极上表、阴极下表)

Fig 1 Cathodic and anodic charge transfer coefficients obtained by fitting data in the weak polarization regions at various temperatures and P_{O₂}

P _{O₂}	T ()						
	400	450	500	520	600	750	800
1	1.04	1.87	0.91	0.76	1.06	-	-
.218	0.97	1.10	1.06	1.23	0.24	-	-
.01	1.08	1.06	0.84	1.09	0.95	-	-
.001	0.89	1.08	1.06	1.27	0.84	1.12	
1	0.99	0.87	1.00	0.52	-	-	
.218	1.04	0.64	1.10	0.94	-	-	
.01	0.71	0.64	0.94	0.91	-	-	
.001							

t-Test 作为试验方法 t-Test 的 t 值由下式计算^[14]:

$$t = \frac{\bar{\alpha}_a - \alpha_a}{S / \sqrt{N}} \tag{3}$$

$\bar{\alpha}_a$, S 和 N 分别为 α_a 平均值、标准偏差和被检验的阳极电荷传递系数的个数。由式(3)计算得到 $|t| = 0.533$, 远小于 95% 置信度(95% Confidence level)的临界 t 值, $t_{0.05/2} = 2.08$ ^[14]。因此 $\alpha_a = 1$ 在 95% 置信度是可靠的。同样对阴极电荷传递系数进行分析, $|t| = 1.765$, 小于临界值, $t_{0.05/2} = 2.13$, 因此 $\alpha_c = 1$ 在 95% 置信度也是可信的。 $\alpha_a, \alpha_c = 1$ 具有明确的物理意义, 将在下面讨论 α_a, α_c 的确定给以下用线性极化法计算 Pt/YSZ 界面在不同条件下的交换电流密度带来极大的便利。

2.3 线性极化

线性极化通常在 $|\eta| < 10 \text{ mV}$ 内进行, 由于极化电位偏离平衡电位极小, 因此系统基本不会受到干扰, 在线性极化区, Butler-Volmer 公式:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{a_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-a_c F}{RT} \eta\right) \right] \tag{4}$$

近似简化为:

$$\frac{\eta}{i} = R_e = \frac{RT}{i_0 F (a_a + a_c)} \tag{5}$$

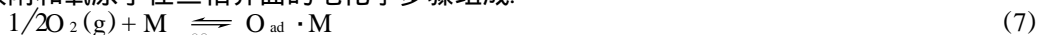
式中 R_e 为线性极化电阻, 由对应的直线斜率获得。在 α_a, α_c 确定的情况下根据式(5)可快速地测出电极界面的交换电流密度。图 5 示出 Pt/YSZ 界面交换电流密度随氧分压的变化规律。通过曲线拟合, 发现在 $10^{-5} \sim 1 \text{ atm}$ 氧分压范围内, i_0 随氧分压的变化规律很好地符合下式:

$$i_0 = \frac{a P_{O_2}^{1/4}}{1 + b P_{O_2}^{1/2}}$$

式中, 常数 a, b 与温度有关。式(6)表示在恒定温度下, 对确定的 Pt/YSZ 界面, 其交换电流密度受氧分压的影响。在 650~ 800 °C 温度范围内, 上式均可成立, 即如图 6 所示。

3 讨 论

为了有助于理解金属/固体电解质界面的电极过程, 先简单说明金属/固体电解质界面结构以及和溶液电解质界面的区别。对溶液电解质, 一般认为电极的整个表面是电化学活性区域(如图 7), 电荷传递反应可在整个电极表面进行。然而对金属电极/固体电解质体系, 金属电极表面分为两部分: 一部分表面暴露于气相, 化学吸附和催化反应过程在此表面上进行。另一部分表面直接和固体电解质接触。一般情况下, 这两表面的交界处, 即气体-电极-固体电解质三相界面(three phase boundaries)及邻近有效区域是真正的电化学活性区(见图 7)^[15], 电化学过程在此区域进行(当电极为电子和离子混合导体时, 电化学过程可在整个电极表面进行)。三相界面的大小直接反映电化学活性区的大小, 与电极材料、制备工艺、焙烧条件有关。在相同的电极材料下, 三相界面越大, 交换电流密度越大。氧的电荷传递过程(2)实际由氧在 Pt 上化学解离吸附和氧原子在三相界面的电化学步骤组成:



M 代表 Pt 表面原子。由阴、阳极电荷传递系数 $\alpha_c = \alpha_a = 1$, 可以推断出氧电荷传递过程(8)的基

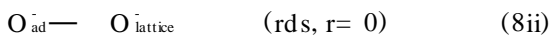
图 5 交换电流密度和气相氧分压的关系

Fig5 Dependence of the exchange current of Pt/YSZ interface on P_{O_2} at 650

图 6 不同温度下交换电流密度和氧分压的关系

Fig 6 Effect of P_{O_2} on the exchange current density of Pt/YSZ at various temperatures

元反应^[11, 13]:



以上基元步骤表明吸附氧首先得到一个电子形成吸附 O_{ad}^- 。在进一步还原成 O^{2-} 之前, O_{ad}^- 先嵌进表面晶格位置转变为晶格 $O_{lattice}^-$, 而此过程, 即吸附氧负离子转变为晶格氧负离子的过程为控制步骤 (rds)。其它步骤包括传质过程 (气相反应传质速度较在溶液中快得多) 以及化学吸附过程处于准平衡状态。根据 Langmuir-Hinshelwood 吸附机理, 化学吸附过程 (式 (7)) 平衡时表面氧覆盖率 θ 和气相氧分压有如下关系:

$$\left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right)^2 = K_{O_2} P_{O_2} \quad (9)$$

K_{O_2} 为氧在 Pt 表面的吸附平衡常数, 由式 (9) 得到

$$\theta = \frac{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}{1 + (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}} \quad (10)$$

而根据式 (8) 电化学过程, 正向反应电流密度为

$$i_f = 2Fk_f^0 \theta \exp(-\alpha F E_{WR} / RT) \quad (11)$$

反向电流密度为

$$i_b = 2Fk_b^0 (1 - \theta) \exp(\alpha F E_{WR} / RT) \quad (12)$$

图 7 电极-固体电解质-气体三相界面示意图

Fig 7 Schematic representation of the location electrocatalytically active sites at metal/solid electrolyte interface

当电极处于开路电位状态, $E_{WR} = E_{WR}^0$, $i_f^0 = i_b^0 = i_0$ 由式(11)和式(12)以及从实验得到的电荷传递系数 $\alpha_a = \alpha_c = 1$ 得到

$$i_0 = (i_f^0 \cdot i_b^0)^{1/2} = 2FK_r(\theta)(1-\theta)^{1/2} \quad (13)$$

其中, $K_r = (k_f^0 \cdot k_b^0)^{1/2}$, 为正反向电化学反应速度常数的几何平均值 用式(10)取代式(13)中 θ 得到

$$i_0 = \frac{2FK_r(K_{O_2}P_{O_2})^{1/4}}{1 + (K_{O_2}P_{O_2})^{1/2}} \quad (14)$$

以上从反应机理推导得到的交换电流密度 i_0 与 P_{O_2} 的关系和实验得到的结果完全吻合(图 5, 6). 通过数学拟合实验数据, 得到式(14)平均电化学反应速度常数 K_r 和氧在 Pt 电极上的吸附常数 K_{O_2} 等重要参数(表 2). 由吸附常数 K_{O_2} , 可计算任意氧分压下的表面氧覆盖率 用表中电化学反应速度常数 K_r 和温度倒数作 Arrhenius 图得到电化学反应活化能, $E_r = 44 \text{ kcal/mol}$

表 2 不同温度的平均电化学反应速度常数 K_r 和氧在 Pt 电极上的吸附常数 K_{O_2}

Tab 2 Average electrochemical rate constants and adsorption constants of O_2 on Pt at various temperatures

T^0 (C)	800	750	700	650
K_r (s^{-1})	1 527	569	141	34
K_{O_2} (atm^{-1})	0 64	0 33	0 25	0 35

式(14)存在二种极端情况 当氧分压很低时, $1 \gg K_{O_2}P_{O_2}$, 则式近似为

$$i_0 = 2FK_r(K_{O_2}P_{O_2})^{1/4} \quad (15)$$

此时, i_0 和 $P_{O_2}^{1/4}$ 成正比关系 当氧分压很高时, $1 \ll K_{O_2}P_{O_2}$, 则有

$$i_0 = 2FK_r(K_{O_2}P_{O_2})^{-1/4} \quad (16)$$

i_0 和 $P_{O_2}^{-1/4}$ 成正比关系, 即 i_0 将随氧分压进一步增大反而减少. 因此, 对 Pt 电极而言, 过高氧分压反而对氧电荷传递过程不利 根据式(13), i_0 最大值发生在, $\theta = 0.5$, 即

$$P_{O_2,MAX} = 1/K_{O_2} \quad (17)$$

用表 2 中 K_{O_2} 值估算 $P_{O_2,MAX}$ 发生在几个大气压范围内

Oxygen Charge transfer reaction at the Pt/YSZ interface

Jiang Yi LiWenzhao Yan Jingwang Wang Shizhong

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

Abstract Oxygen Charge transfer reaction has been investigated by various degrees of potential polarization at the Pt/YSZ interface. Anodic and cathodic charge transfer

coefficients were found to be unity over the wide range of oxygen partial pressures and temperatures. While the exchange current density of the interface was found dependent on the partial pressure of oxygen in accordance with the relation: $i_0 = 2FK_r(K_{O_2}P_{O_2})^{1/4}(1 + K_{O_2}P_{O_2})^{1/2}$. Several important parameters, such as electrochemical rate constant, equilibrium constant of oxygen adsorption on Pt surface had also been extracted.

Key words Pt electrode, YSZ solid electrolyte, Oxygen charge transfer reaction.

References

- 1 Hashimoto N. Global SOFC activities and evaluation programmes. *J. Power Sources*, 1993, 49: 103
- 2 Cross F. 2nd International Symposium on solid oxide fuel cells. Athens, Greece, Luxembourg, 1991
- 3 Subbarao E C. *Solid electrolytes and their applications*. New York: Plenum Press, 1980
- 4 Drenckhahn W. 46th annual meeting of international electrochemical society. Xiamen, China, 1995
- 5 Wang D Y, Nowick A S. Cathodic and anodic polarization phenomena at platinum electrodes with doped CeO_2 . *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126: 1155
- 6 Verkerk M J, Hamming M W J, and Burggraaf A J. Oxygen transfer on substituted ZrO_2, Bi_2O_3 , and CeO_2 electrolytes with platinum electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1983: 130, 1: 70
- 7 Tsao-fang Chao, Walsh K J and Fedkiw P. Cyclic voltammetric study of the electrochemical formation of platinum oxide in a platinum/yttria-stabilized zirconia cell. *Solid State Ionics*, 1991, 47: 277
- 8 Boukamp B A, Van Hassel B A, Vinke I C, De Vries K J and Burggraaf A J. The oxygen transfer process on solid oxide/noble metal electrodes, studied with impedance spectroscopy, dc polarization and isotope exchange. *Electrochimica Acta*, 1993: 38, 14: 1817
- 9 Campbell C T, Ertl G, Kuipers H and Segner J. A molecular beam study of the adsorption and desorption of oxygen from a Pt(111) surface. *Surface Science*, 1981, 107: 220
- 10 Winkler A, Guo X, Siddiqui H R, Hagans P L and Yates J T. Kinetics and energetics of oxygen adsorption on Pt(111) and Pt(112)-A comparison of flat and stepped surfaces. *Surface Science*, 1988, 201: 419
- 11 Bockris J O M, Khan S U M. *Surface electrochemistry-A molecular level approach*, New York: Plenum Press, 1993
- 12 Bard A L, Faulkner L R. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. New York: J. Wiley, 1980
- 13 江义, 李文钊, 曹立新, 阎景旺. Pt/YSZ 固体电解质界面的电化学动力学研究. 电化学, 印刷中(1996)
- 14 Hecht H G. *Mathematics in Chemistry*. New Jersey: Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1990: 225
- 15 Vayenas C G, Bebelis S, Yentekakis I V, Lintz H-G. Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity. *Catalysis Today*, 1992: 11, 3: 303