

WUJI GONGNENG CAILIAO DE
YANJIU JI QI YINGYONG

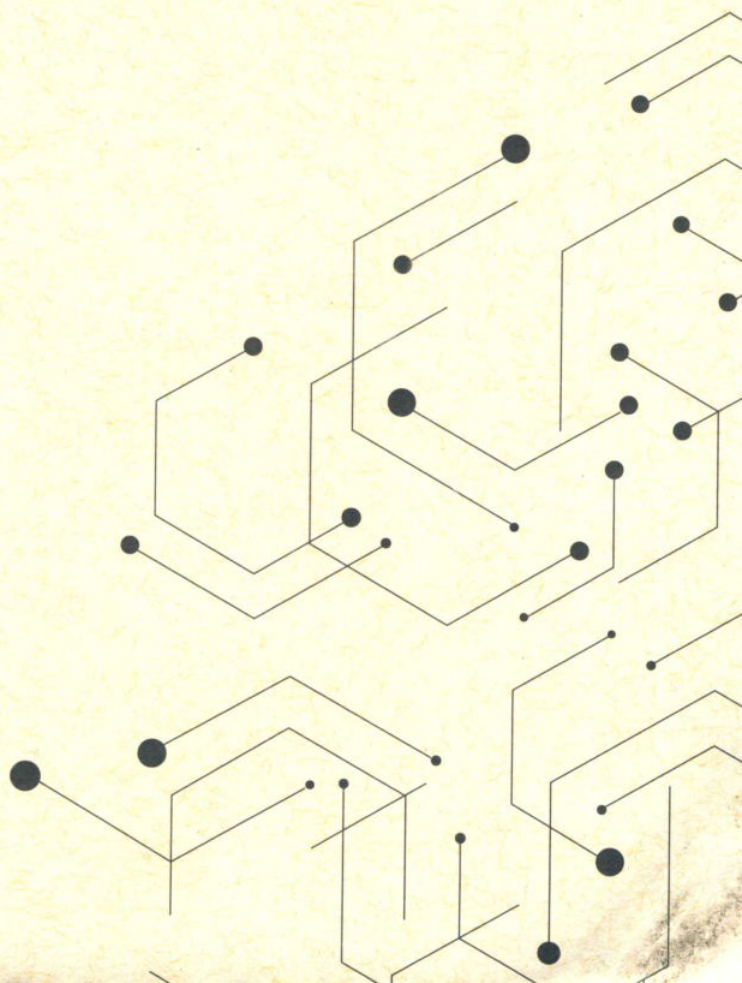
无机功能材料 研究及其应用

的

——陈宗璋教授及其研究生团队
学术论文选集

○ 编著 陈宗璋 李素芳 吴振军 等

湖南大学出版社



WUJI GONGNENG CAILIAO DE
YANJIU JI QI YINGYONG

无机功能材料 研究及其应用

——陈宗璋教授及其研究生团队
学术论文选集

○ 编著 陈宗璋 李素芳 吴振军 等

湖南大学出版社

内 容 简 介

本论文选集的主要内容有：氧化锆氧离子固体电解质材料的研究和应用， $\text{Na} \cdot \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 钠离子固体电解质材料的研究和应用，碳-石墨材料的研究和应用（其中含石墨电极、石墨电刷， C_{60} 和石墨烯以及碳纳米管、碳-碳复合材料、石墨层间化合物、吸波材料、金刚石和金刚石薄膜材料）、复合生物材料、锂离子电池和镍氢电池的电极材料、表面镀层材料、吸附铜离子和铅离子的材料等的介绍。可供从事无机功能材料研究者参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

无机功能材料的研究及其应用：陈宗璋教授及其研究生团队学术论文选集/
陈宗璋, 李素芳, 吴振军等编著. —长沙：湖南大学出版社, 2019. 7

ISBN 978-7-5667-1730-6

I. ①无… II. ①陈… ②李… ③吴… III. ①无机材料-功能材料-文集
IV. ①TB321-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 014823 号

无机功能材料的研究及其应用

——陈宗璋教授及其研究生团队学术论文选集

WUJI GONGNENG CAILIAO DE YANJIU JI QI YINGYONG

——CHEN ZONGZHANG JIAOSHOU JI QI YANJIUSHENG TUANDUI XUESHU LUNWEN XUANJI

编 著：陈宗璋 李素芳 吴振军 等

责任编辑：陈 燕 黄 旺

印 装：湖南众鑫印刷有限公司

开 本：889×1194 16 开 印张：39.75 字数：1 196 千

版 次：2019 年 7 月第 1 版 印次：2019 年 7 月第 1 次印刷

书 号：ISBN 978-7-5667-1730-6

定 价：198.00 元

出版人：雷 鸣

出版发行：湖南大学出版社

社 址：湖南·长沙·岳麓山 邮 编：410082

电 话：0731-88822559(发行部), 88821315(编辑室), 88821006(出版部)

传 真：0731-88649312(发行部), 88822264(总编室)

网 址：<http://www.hnupress.com>

版权所有，盗版必究

湖南大学版图书凡有印装差错，请与发行部联系



陈宗璋教授简介

1936年10月21日生于四川省营山县明德乡石狮村。1953年7月从四川省南充男子初级中学毕业,1956年6月从四川省南充高级中学毕业,同年7月考入四川大学化学系学习(五年制),1961年7月从四川大学化学系物理化学专业毕业。1961年7月由国家统一分配至湖南大学化学化工系物理化学教研室任教,曾任助教、讲师、副教授、教授(二级),硕士研究生导师。1992年由国务院批准享受国务院颁发的政府特殊津贴[政府特殊津贴第(92)3280533号;中华人民共和国国务院,1992年10月1日]。1993年6月由国务院学位委员会批准为材料学科博士研究生导师,并由学校批准兼任物理化学学科博士研究生导师。曾任物理化学实验室主任、湖南大学固态离子学研究所所长和湖南大学红华氟化学研究所所长,直至2008年4月退休。

无机功能材料的研究及其应用

——陈宗璋教授及其研究生团队学术论文选集

编 著

陈宗璋	李素芳	吴振军	白晓军	肖耀坤
肖晓瑶	陈剑平	郑日升	征茂平	唐璧玉
周志才	熊友谊	刘海蓉	陈小华	刘其城
刘 红	夏金童	颜永红	陈小文	赖琼琳
唐新村	刘继进	汤宏伟	利 明	雷 叶
刘建玲	邹艳红	钟美娥	周欣艳	邹卫华
陈 霖	鲁盛会	查文珂	方建军	王俊梅

序

我和陈宗璋教授同是湖南大学的教师,在 20 世纪 70 年代,我参加了钠-硫电池的研究和化学传感器的研究工作。因此,我对以他为首的研究团队的研究工作有所了解。他们长期从事无机功能材料和电化学方面的研究,并取得了一系列的成果。

例如,陈宗璋教授在 20 世纪 70 年代初期研究 $\text{Na} \cdot \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体电解质时,在国际上最先将它用作隔膜材料制得了高纯钠和高纯氢氧化钠,并将它们应用于制取示踪碳原子 C^{14} 以及制造钠光灯和铌、钽等金属,将它制成的熔融盐高温钠参考电极,用作电冶铝的参考电极,在提高产品的质量方面取得了好的效果。在当时被评为电化学应用方面,两个值得注意的进展之一(1982 年,《自然科学年鉴》)。

他们在 20 世纪 70 年代初期所研究的氧化锆氧传感器已应用于自动控制锅炉内的燃烧过程和自动控制汽车内燃机里的燃烧过程,节约了燃料和减少了废气对环境的污染。也应用于炼钢过程中测定钢水中的氧含量,提升了钢的质量。

他们长期从事碳材料的研究,在石墨电极、石墨电刷、金刚石、碳-碳复合材料、石墨烯、多波段吸波材料等方面的研究和应用都取得了好的成果,处于先进水平。

他们在生物骨材料和电池材料、镀层材料以及吸附材料等方面的研究,也取得了好的进展。

他们的研究成果,大多获得了科技奖或申请了发明专利。他们将这些研究成果汇编成册,供有关人员参考,对工作将有所裨益。

姚宇坤

2018.12.30

前言

作为本书的编著者,我们中的大多数仍在高等院校和科研单位工作,长期从事无机功能材料的研究,取得了一些进展。本论文集选录了我们发表在中文期刊上的部分论文。

在固体电解质 $\text{Na} \cdot \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料的研究方面,在国际上,我们最先将它用作隔膜,制得了高纯钠和高纯氢氧化钠,并将它们应用于制取示踪碳原子 C^{14} ,改进了钠光灯以及铈、钽冶炼中所需纯钠的工艺,提升了产品的质量。尤其是用 $\text{Na} \cdot \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 制成的高温钠参考电极,用于电冶铝生产过程中质量控制的检测,提高了电冶铝的质量。

我们将研究的氧化锆氧离子固体电解质,制成氧传感器,在我国最先将它应用于自动控制汽车发动机内的燃烧过程和自动控制锅炉内的燃烧过程,节约了燃料并减少了废气对环境的污染;还将这种氧传感器用于监测炼钢过程中钢水中的氧含量,有利于控制和改善钢的质量。

我们在碳-石墨材料的研究方面也取得了不少的进展:研制成功了高速系统的复合石墨电刷;碳-碳复合材料以及复合石墨电极;研制成功了用于快中子增殖核反应堆的灭钠火材料;研制成功了多波段的复合吸波材料。这些研究成果都已应用于实际,同时对金刚石和金刚石薄膜、石墨烯、 C_{60} 和碳纳米管等方面也展开了深入的研究。

我们在钠-硫电池、锂离子电池、镍氢电池以及电镀、电化学腐蚀以及吸附材料方面也进行了系统的研究和应用。

以上的研究成果,获得了多项发明专利和科技奖。迄今大多数已在实际中应用,但有些学术论文发表的时间早或是内部发表,未收录于现在的文献检索系统。因此,我们将研究团队这些年来的研究成果选编成一本论文集,目的在于给有关研究人员和生产人员提供更方便的参考,而不用查阅分散的文献。文中部分论文发表的时间较早,其中的照片未保留电子文件,本次出版时所用照片是在原发表的期刊中翻拍或扫描的,效果欠佳,若需要深入了解,敬请查阅论文所引用的学术期刊的原始论文。

李素芳

2018年11月14日

目次

固体电解质

(氧离子导体材料)

CO 对氧化锆氧传感器的电性能和结构的影响	2
氧化锆氧传感器在 CO/O ₂ 的非平衡体系中的响应	7
二氧化硫对氧化锆氧传感器微观结构的影响	13
SO ₂ 对氧化锆氧传感器电性能的影响	19
氧传感器热震性能和机械强度的改善研究	25
一氧化碳对氧化锆传感器的影响	31
Al ₂ O ₃ 掺杂对 YSZ 固体电解质烧结及电性能的影响	35
偏析对氧化锆晶界电导的影响及提高晶界电导的几种方法	40
汽车氧传感器铂电极的制备及性能研究	45
车用氧传感器多孔保护层的制备及性能研究	49
Al ₂ O ₃ 掺杂 8YSZ 固体电解质的烧结及性能研究	53
(ZrO ₂) _{0.96} (Y ₂ O ₃) _{0.03} (Al ₂ O ₃) _{0.01} 陶瓷的制备及性能研究	58
电子迁移对钇稳定氧化锆电解质性能的影响	64
片式氧传感器电解质薄膜的制备及其性能研究	69
钇稳定二氧化锆流延成型薄膜的无压烧结研究	76
氧化锆传感器 Pt 电极的保护涂层的制备	83
氧化锆传感器测定高温有氧体系中一氧化碳的含量	86
煅烧方式对草酸盐前驱体制备氧化锆性能的影响	93
聚合络合法制备钙稳定氧化锆	100
纳米氧化钛的制备、表征及应用研究	104
氧化钇掺杂四方氧化锆电性能的研究	109

固体电解质

(钠离子导体材料)

用 $\text{Na} \cdot \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷材料为隔膜提纯金属钠的研究	116
关于钠硫电池极化的研究	123
关于用 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为隔膜电解熔融氯化钠或粗钠制取高纯金属钠和烧碱的初步研究	128
超离子导体及其在化学化工上的应用	133
$\text{Na} \cdot \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 隔膜提纯金属钠的研究	140
电子探针对 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体电解质中钠沉积现象的研究	147
关于 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体电解质中钠沉积现象的研究	151
快离子导体及其在仪器仪表中的应用	160
关于 $\text{Na} \cdot \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在含水熔融 NaOH 中被腐蚀问题的初步研究	168
$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 隔膜法电解熔融氯化钠制取高纯钠和氢氧化钠的研究	172
在熔融 ZnCl_2 中 $\text{Na}/\text{Na} \cdot \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 参考电极的研究	180
$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 隔膜法电解熔融 NaOH 制 Na 的研究	187

复合生物骨材料

电镀条件对不锈钢基 Ni-HAP 复合生物材料中 HAP 含量的影响	194
不锈钢基 Ni-HAP 生物材料的复合电镀研究	198
Al-Ti 基体上纳米网状钙磷陶瓷/多孔 Al_2O_3 生物复合涂层的原位生长	202
不同电解质制备多孔阳极化 Al_2O_3 的形貌与间接诱导形成钙磷涂层能力	208
复合溶胶-凝胶法制备硅基含钛磷灰石蜂窝多孔涂层	215
硅基 $\text{HA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合生物涂层的制备与表征	222
含钙阳极氧化铝的制备及其体外性能	228
两步电化学法制备羟基磷灰石/氧化铝复合生物涂层的研究	234
纳米晶状磷酸钙盐/ Al_2O_3 - Ti 生物复合材料的制备与结构表征	240
电化学方法制备 $\text{HAP}/\text{金属}$ 生物复合材料研究进展	245

碳及其石墨材料

硫酸石墨层间化合物的溶出伏安行为研究	252
几种石墨层间化合物的溶出伏安行为研究	257
RSO-HCL 体系溶解金刚石合成块中触媒的研究	262
镀镍石墨烯的微波吸收性能	266
对天然鳞片石墨及椰壳活性炭进行液相氧化的初步研究	272
聚苯胺/氧化石墨的合成及其在 DNA 识别上的应用	278
氧化石墨在 H_2 还原过程中的结构与性能变化	284
热解温度对氧化石墨的结构与导电性能的影响	291
制备低硫高倍膨胀石墨的正交法研究	298
制备低硫高倍数膨胀石墨优化工艺条件的研究	304
电解制氟与石墨阳极表面氟化石墨钝化层的研究	309
氟化石墨的制备及表征	313
氟化石墨的制备研究	318
氟化石墨的制备与研究	322
氟化石墨制备新工艺的研究	326
固相法合成氟化石墨	330
合成温度与时间对氟化石墨性能的影响研究	333
气相法合成氟化石墨的研究	337
三种氟化石墨的合成与性能的研究	340
新型功能材料——氟化石墨合成新技术的研究	345
新型固体润滑剂——氟化石墨的制备与性能的研究	349
金刚石晶粒和薄膜的侧向沉积	353
基底几何尺寸对金刚石沉积过程的影响	357
金刚石薄膜的分层生长	360
化学气相沉积金刚石薄膜的表面过程	363
化学气相沉积金刚石薄膜的生长	366
CVD 金刚石薄膜的应力研究	369
金刚石薄膜应用研究的进展和趋势	373
预沉积无序碳对 CVD 金刚石成膜的增强作用	376
C_{60} 的惰性气体原子化合物分子力学研究	379
C_{60} 晶体中有序相变的热力学模型	383
M_3C_{60} ($M=K, Rb$) 中 C_{60} 分子的取向机制研究	387

Na ₂ Cs C ₆₀ 中 C ₆₀ ³⁻ 的取向性研究	390
Ni-Co 合金包覆碳纳米管的研究	395
高压低温下固体 C ₆₀ 中的取向有序态及再取向的弛豫行为	400
碱金属低掺杂 C ₆₀ 中的诱导光吸收	405
内嵌复合物 M@C ₆₀ (M=Li, Na, K, Rb, Cs) 的分子力学研究	409
正丁胺的等离子体聚合及其聚合物性能研究	413
金属银包覆碳纳米管的研究	416
预氧丝原位炭化无黏结剂 C/C 复合材料氧化动力学研究	419
生焦粉性能对无黏结剂炭材料工艺和性能的影响	423
石墨的晶体缺陷对其润滑性的影响	426
掺杂化合物 K ₃ C ₆₀ 晶体的结合能	430
K ₃ C ₆₀ 晶体中的电子屏蔽效应	436
A ₂ BC ₆₀ 和 A ₃ C ₆₀ 晶体中的短程相互作用	442
氢化碳膜厚度对 QCM 传感器性能影响	449
对甲酸蒸气具有质量传感特性的类金刚石薄膜	452
掺胺碳膜及其对甲酸蒸气传感特性	456
含胺氢化碳膜对有机蒸气响应特性研究	460
K ₃ C ₆₀ 晶体中钾离子的平衡位置	464

锂离子电池材料和镍氢电池材料

溶胶凝胶法制备锂离子蓄电池正极材料	470
LiCoO ₂ 的固相配位化学合成	474
LiNi _{0.75} Al _{0.25} O ₂ 的制备与性能	477
LiNi _x Co _{1-x} O ₂ 的制备与性能	481
钠离子电池研究进展	485
低热固相反应法制备锂离子电池正极材料 LiCoO ₂	490
低热固相反应法在多元金属复合氧化物合成中的应用——锂离子电池正极材料 LiCo _{0.8} Ni _{0.2} O ₂ 的合成、结构和电化学性能的研究	495
尖晶石 LiMn ₂ O ₄ 前驱体的低热固相反应法合成机理及其结构与热分解过程研究	501
低热固相反应法在多元金属复合氧化物合成中的应用——锂离子电池正极材料 r-LiMnO ₂ 的合成、结构及电化学性能研究	506
固液空间比对黏结式 Ni(OH) ₂ 电极放电行为的影响	512
镍电极反应及活性材料的研究进展	518

泡沫镍的制备工艺及性能参数	521
废旧镉镍电池的再利用	526

其他(电镀、防腐、吸附)材料

酸性化学镀镍工艺研究	530
变电站接地电极的腐蚀与防护研究	535
接地网的腐蚀分析与防腐技术	539
碳钢在黄土中的腐蚀研究	544
水杨基荧光酮光度法测定钯-钴镀液中钴	547
电沉积条件对 Pd-Co 合金微观相结构和耐蚀性的影响	550
电沉积钯钴合金的工艺研究	557
电沉积钯钴合金形貌及其耐蚀行为研究	562
不同基材上装饰性镀铑的电化学行为及镀层性能	567
一种新型的装饰性镀铑工艺	573
电镀液中铑含量的不同分析方法	578
反应条件对水热法制备纳米 ATO 粉体形貌和电性能的影响	584
制备工艺对纳米级铟锡氧化物(ITO)形貌和电性能的影响	591
纳米氧化铬制备方法及其进展	597
锰氧化物/石英砂(MOCS)对铜和铅离子的动态吸附	602
锰氧化物/石英砂(MOCS)对铜和铅离子的吸附研究	608
电镀法制备镍-天然石墨复合材料及外加磁场的影响	616

本实验采用标准正态分布和同方差假设, 即 $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma^2$, 且 $\mu_1 = \mu_2 = \mu$, 因此, 其统计量服从 t 分布, 即 $T \sim t_{n-2}$ 。因此, 在 $\alpha = 0.05$ 的显著性水平下, 拒绝域为 $|T| > t_{\alpha/2, n-2}$ 。因此, 在 $\alpha = 0.05$ 的显著性水平下, 拒绝域为 $|T| > t_{\alpha/2, n-2}$ 。

(氧离子导体材料)

(氧离子导体材料)

CO 对氧化锆氧传感器的电性能和结构的影响

陈宗璋, 李素芳, 王昌贵, 张仲生

摘 要: 本文用 Lissajous 图形法和 DC 电压降测阻法, 分别测量了氧化锆氧传感器长时间处于 700 °C 的 CO 气体中固体电解质的电导率和电极电导率的变化。实验结果表明 CO 气体使固体电解质的电导率和电极电导率降低, 但其变化在高温下具有可逆性, 固体电解质的导电活化能增大, 电极电导率与温度的关系偏离 Arrhenius 方程。CO 影响后传感器的内壁铂和内壁锆的物相发生了变化。本文研究了 CO 气体影响传感器的机理, 指出 CO 与 ZrO_2 基体及其电极 Pt 发生了反应。

关键词: 氧化锆; 氧敏传感器; 氧浓差电池; 一氧化碳

分类号: Q646.2

Influences of CO Gas on the Electric Property and Construction of Zirconia Oxygen Concentration Sensor

Chen Zongzhang, Li Sufang, Wang Changgui, Zhang Zhongsheng

Abstract: The changes of the solid electrolyte cond and electrode cond of zirconia oxygen sensor were measured respectively by means of the Lissajous Figures method and Fall-off Potential method in CO gas for a long time at 700 °C. It is shown that CO causes the deviation of the cond, but the changes are reversible at high temperature. CO also causes the activation energy increase of the solid electrolyte cond. The deviation of the relationship between the electrode cond and temperature from the Arrhenius equation, and the changes of the constituent constrution of electrode and electrolyte at the inside of the cell. The mechanism of CO influences on the sensor is presented, which claims that CO reacts with ZrO_2 electrolyte and Pt electrode at high temperature.

Key words: zirconia, oxygen sensor, oxygen concentration cell, carbon monoxide

氧化锆氧传感器 P_{O_2} , $\text{Pt} | \text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 | \text{Pt}$, P_{O_2} 作为测氧元件已广泛地应用于工业生产中, 其工作原理遵循 Nernst 方程:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln(P_{\text{O}_2}/P_{\text{O}_2})$$

当 CO 气体存在时, 氧化锆氧传感器的输出电动势不再遵循上述 Nernst 方程^[1], 而与 O_2 和 CO 的当量浓度比有关^[2-4], CO 气体不仅参与了与 O_2 在电极 Pt 上的化学反应, 还参与了和基体 ZrO_2 的反应^[4-5]。

CO 长期存在对氧化锆氧传感器本身的结构、组成和电性能的影响情况还不见报道, 本工作就此问题进行了研究。

1 实 验

本实验采用自温式试管形的氧化锆氧传感器, 固体电解质为 92% 的 ZrO_2 和 8% 的 Y_2O_3 , 电极为

Pt, 氧化锆管的外部与空气相通, 为参比半电池, 内部与待测气 (CO+Ar) 相通, 为测量半电池。

用 Lissajous 图形法测得频率范围在 DC-200 kHz 间的阻抗, 电池的总电阻 (即 DC 值) 由电压降测阻法 (DC 法) 测得。

先测样品在含 10.57% 的 CO 气体的 CO-Ar 混合气影响下的电导率变化情况, 再测样品在 100% 的 CO 气体中电导率的变化情况。

(1) 测量样品在 700 °C 充 CO 气之前的电导率为 σ_0 。

(2) 温度保持 700 °C, 向氧化锆管中充入 CO 气体。

(3) 温度保持 700 °C, 使传感器内部密封 CO 气体一段时间。

(4) 一定时间后, 打开进气管和出气管的活塞, 用空气吹尽 CO 气体后测量 700 °C 时样品的电导率, 记为 σ_1 。

(5) 测量 σ_1 , 又充入相同的 CO 气体, 重复步骤 (2) (3) (4), 记录出 σ_2 、 σ_3 、 σ_4 、 $\cdots$ 、 σ_n 。

本实验采用德意志联邦共和国 SIEMENS D-5000 型 X 射线分析仪以及日本 JSM-35C 型扫描电子显微镜测试受 CO 气体影响后的传感器的氧化锆管内外壁、内外 Pt 电极的组成及形貌。

2 结果

图 1 为传感器在 700 °C 时, 未受 CO 气体影响前 ($t=0$) 对称电池: 空气, Pt | ZrO₂ · Y₂O₃ | Pt, 空气的交流阻抗谱。第一个半圆为固体电解质的阻抗谱, 与实轴的截距 (34.3 Ω) 为固体电解质的电阻; 第二个半圆为电极的交流阻抗谱, 与实轴的截距 (101.4-34.3=67.1 Ω) 为电极的电阻, 电阻的倒数为电导, 将每一时间内受 CO 影响后所测得的电导分别与 $t=0$ 时所测得的电导比较, 可得电导率的变化趋势, 见图 2 和图 3。为了便于比较, 将其他作者在同样的实验条件下所测得的空白实验结果也描入图中。图 2 为 CO 对固体电解质电导率的影响, 从图中可知, CO 的存在使固体电解质的电导率下降, 在充入 CO 气体 72 小时内下降较大, 然后达到平衡状态, 100% 的 CO 气体使电导率下降得比 10.57% 的 CO 的多, 但二者相差不大。可以设想, 有一个反应发生, 且随 CO 浓度的增大, 反应正向进行。图 3 为 CO 对电极电导率的影响, 电极电导率也呈下降趋势, 然后趋于平衡, 空白实验的结果也与之类似。

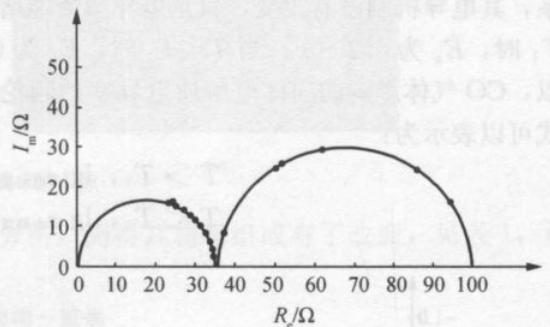


图 1 700 °C, $t=0$ 时, 样品电池的交流阻抗谱

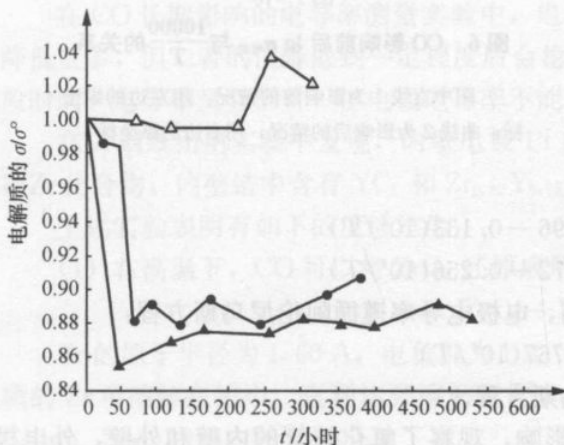


图 2 CO 对固体电解质电导率的影响

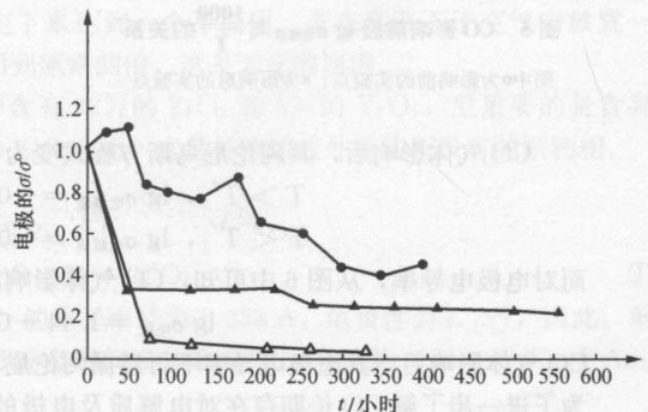


图 3 CO 对电极电导率的影响

图中△为空白实验; • 为 10.57% 的 CO; ▲ 为 100% 的 CO

上述实验后,将传感器降至室温,放置 15 日再次升温至 700 ℃,在上述同样的条件下测传感器的阻抗,测得室温放置后固体电解质的电导和电极的电导分别与室温放置前的电导相近。

维持 700 ℃,将上述传感器再在空气中放置,测得固体电解质的电导和电极的电导逐渐增大,至 24 小时后达到了平衡。总的阻抗测量结果见图 4。

氧化锆氧浓差电池的电导率与温度的关系符合阿伦尼乌斯方程^[5]:

其中 σ 为电导率, E_a 为电导激活能, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度 (K)。图 5 和图 6 为 CO 影响前后所测得的样品的电导率与温度的关系。从图 5 中可知,固体电解质的电导率受 CO 的影响后,仍旧符合阿伦尼乌斯关系,其电导机制没有改变,只是电导激活能增大,当 $T > T_1$ 时, E_a 为 $0.200 k$; 当 $T < T_1$ 时, E_a 为 $0.584 k$ 。所以,CO 气体影响前固体电解质电导率的阿伦尼乌斯方程式可以表示为:

$$T > T_1, \lg \sigma_{\text{电解质}} = -0.97 - 0.087(10^4/T)$$

$$T < T_1, \lg \sigma_{\text{电解质}} = -0.60 - 0.254(10^4/T)$$

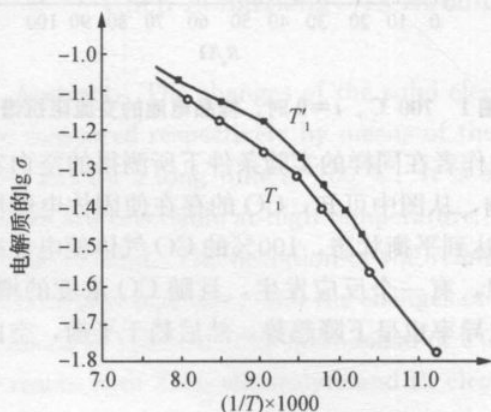


图 5 CO 影响前后 $\lg \sigma_{\text{电解质}}$ 与 $\frac{1000}{T}$ 的关系

图中●为影响前的实验点;■为影响后的实验点

CO 气体影响后,其阿伦尼乌斯方程式变为:

$$T > T'_1, \lg \sigma_{\text{电解质}} = -0.96 - 0.133(10^4/T)$$

$$T < T'_1, \lg \sigma_{\text{电解质}} = -0.72 - 0.256(10^4/T)$$

而对电极电导率,从图 6 中可知,CO 气体影响前,电极电导率遵循阿伦尼乌斯方程:

$$\lg \sigma_{\text{电极}} = 1.44 - 0.767(10^4/T)$$

CO 气体影响后,其电极电导率不再遵循阿伦尼乌斯方程。

为了进一步了解 CO 长期存在对电解质及电极的影响,观察了氧化锆管的内壁和外壁,外电极和内电极的微观形貌。图 7 为镀铂层的形貌,内电极比外电极分布均匀,似有蚀溶的迹象。图 8 为氧化锆管内外壁的形貌,内壁比外壁的气孔减少,晶粒与晶粒之间相连紧密,内壁有蚀溶的迹象。

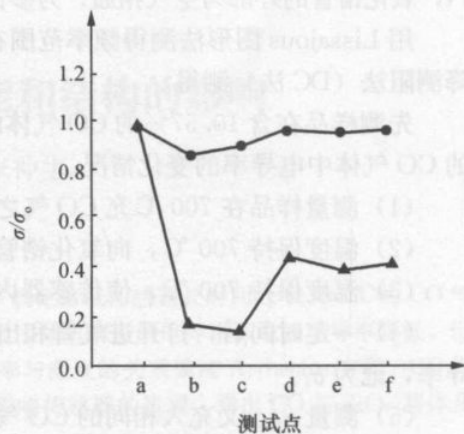


图 4 总的电导率变化情况

图中●为 (σ/σ_0) 电解质;▲为 (σ/σ_0) 电极, $T=700\text{ }^\circ\text{C}$

a. $t=0$ 即 CO 未影响前; b. $t=950$ 小时 CO 长期

影响后; c. 室温放置后; d. 高温放置 24 小时后;

e. 高温放置 72 小时后; f. 高温放置 96 小时后

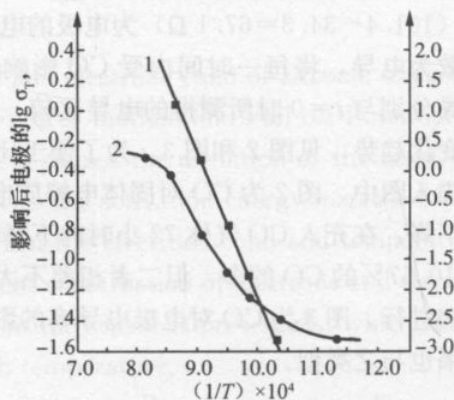


图 6 CO 影响前后 $\lg \sigma_{\text{电极}}$ 与 $\frac{10000}{T}$ 的关系

图中直线 1 为影响前的情况,用左边的纵坐标;曲线 2 为影响后的情况,用右边的纵坐标

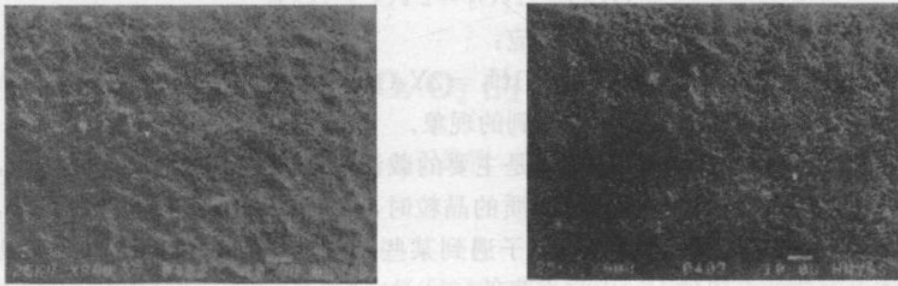


图 7 电极 Pt 的 SEM 像

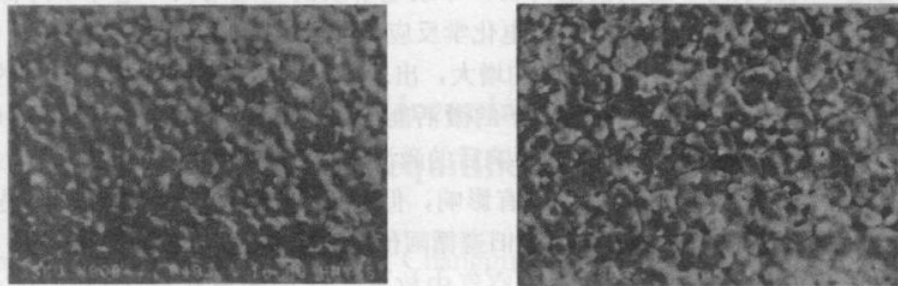


图 8 锆管内外壁的 SEM 像

对氧化锆管的内外壁和内外电极进行 X 射线衍射分析, 测得其物相组成有了改变, 见表 1, 可见 CO 的存在影响了传感器的内部组成。

表 1 各样品所含物相一览表

编号	样品	物相 1	物相 2	物相 3
Pt-1	内壁铂	Pt	92%ZrO ₂ , 8%Y ₂ O ₃	PtZr
Pt-2	外壁铂	Pt	ZrO ₂	
Pt-3	外壁锆	Y ₂ O ₃	Zr ₃ Y ₄ O ₁₂	92%ZrO ₂ , 8%Y ₂ O ₃
Pt-4	内壁锆	YC ₂	Zr _{0.82} Y _{0.18} O _{1.91}	92%ZrO ₂ , 8%Y ₂ O ₃

3 讨 论

在 CO 长期影响的电导率测量实验中, 电极电导率和电解质电导率会降低, 而且电极电导率会降低更多, 但二者的值降低到一定程度后会稳定下来达到一个平衡值。若在高温下于空气中放置一段时间, 电导率又会回升, 但电极电导率不能回到原来的值, 这是老化的原因。

在 X 射线衍射实验中发现, 内壁电极 Pt 中含有 92% 的 ZrO₂ 和 8% 的 Y₂O₃, 更重要的是含有 PtZr 化合物, 内壁锆中含有 YC₂ 和 Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91} 化合物, 这是外壁铂或外壁锆所没有的新物相。

上述实验表明有如下的反应发生:

(1) 在高温下, CO 可以将 ZrO₂ 还原成单质 Zr:



Zr 的原子半径为 1.60 Å, 电负性为 1.4; Pt 的原子半径为 1.388 Å, 电负性为 2.2^[6], 因此, 单质的 Zr 可溶解在铂中, 直到达到溶解极限, 形成金属间溶体和金属间互化物 (Rhee S K, J Am. Ceram. Soc. 1975, 58: 540)。

当氧化锆氧传感器在高温下空气中加热时, PtZr 向纯 Pt 和 ZrO₂ 转化:



(2) CO 也与 Y₂O₃ 在高温下发生氧化还原反应, 其反应式为: