

## 基于 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 敏感电极的阻抗谱型 $\text{NO}_2$ 传感器的研究

郝增川, 王 岭, 戴 磊, 崔广华, 李跃华

(河北理工大学 化工与生物技术学院, 唐山 063009)

**摘 要:** 利用浸渍技术在多孔 YSZ 中制备了钙钛矿型纳米颗粒材料  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM), 并以其为敏感电极, YSZ 为固体电解质组成了阻抗谱型  $\text{NO}_2$  传感器. 使用 XRD 和 SEM 研究了传感器敏感电极的相组成和微观结构. XRD 分析结果表明, 经前驱体溶液浸渍和热处理后, 在 YSZ 多孔层中生成了钙钛矿结构的 LSCM. 扫描电镜分析表明敏感电极颗粒粒径为 50~100nm, 且与 YSZ 多孔层结合紧密. 传感器敏感性能实验结果表明, 在温度范围为 450~600℃,  $\text{NO}_2$  浓度范围为 0~1000 $\mu\text{L/L}$  时, 传感器对  $\text{NO}_2$  有良好的敏感性, 频率为 0.1Hz 时的总阻值与  $\text{NO}_2$  的浓度之间呈良好的线性关系. 在气体流速为 400mL/min 时, 获得的传感器对  $\text{NO}_2$  的真实响应时间约为 40s, 且响应信号稳定. 传感器对  $\text{O}_2$  和  $\text{CO}_2$  具有良好的抗干扰性能.

**关 键 词:** 钙钛矿;  $\text{NO}_2$  传感器; YSZ; 阻抗

中图分类号: TP212

文献标识码: A

## Investigation on Impedancemetric-type $\text{NO}_2$ Sensor Based on $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ Sensing Electrode

HAO Zeng-Chuan, WANG Ling, DAI Lei, CUI Guang-Hua, LI Yue-Hua

(College of Chemical Engineering and Biological Technology, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009, China)

**Abstract:** The perovskite nanoparticle materials  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  were prepared in YSZ porous layer by infiltration technology. An impedancemetric-type  $\text{NO}_2$  sensor was prepared with the nanoparticle materials as sensing electrode and YSZ as solid state electrolyte. The crystalline phase and microstructure of sensing electrode in the  $\text{NO}_2$  sensor were investigated by XRD and SEM. The result of XRD indicated that perovskite LSCM was obtained in porous YSZ after infiltrating precursor solution and heat-treatment. SEM analysis demonstrated that the grain size of LSCM was 50–100 nm, and the LSCM nanoparticles were closely incorporated with YSZ frames in porous layer. The sensing characteristics of the present device were also investigated at 450–600℃. The results suggested that the sensor showed preferential sensitivity to  $\text{NO}_2$  with  $\text{NO}_2$  concentration from 0 to 1000 $\mu\text{L/L}$ . When frequency was fixed at 0.1 Hz, the total impedance of the sensor changed almost linearly with  $\text{NO}_2$  concentration. The real response time of the sensor to  $\text{NO}_2$  gas was around 40s at gas flow rate of 400mL/min. It is also found that the response of sensor is stable at given time and the sensor has good anti-interference to  $\text{O}_2$  and  $\text{CO}_2$ .

**Key words:** perovskite;  $\text{NO}_2$  sensor; YSZ; impedance

氮氧化物的主要成分为  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$ , 它们都是有毒气体, 对于人体和环境有很大的危害. 汽车尾气是气体氮氧化物的主要来源之一<sup>[1]</sup>. 因此利用固体电解质气体传感器监测和控制汽车尾气中  $\text{NO}_x$  的排放量具有十分重要的意义. 在实际应用中, 监测

$\text{NO}_x$  气体浓度的传感器要求能够在高温( $\geq 500^\circ\text{C}$ )和有氧(5%左右)的环境下工作, 并且具备结构简单、敏感性高、稳定性好、响应速度快等特点<sup>[2-3]</sup>. 混合位型传感器就是应用实例之一<sup>[4-7]</sup>, 它对单一的氮氧化物气体具有很好的敏感性, 但是对  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$

收稿日期: 2010-08-08; 收到修改稿日期: 2010-11-19

基金项目: 国家自然科学基金(50772030, 50972038) National Natural Science Foundation of China (50772030, 50972038)

作者简介: 郝增川(1984-), 男, 硕士研究生. E-mail: tshzchuan@126.com

通讯联系人: 王 岭, 教授. E-mail: tswling@126.com

的响应信号正负的差异限制了它的实际应用,需要进一步的改进和提高.通过大量的研究和探索,研究者们发现高温固体电解质阻抗谱型  $\text{NO}_x$  传感器是一种性能良好的传感器,对  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$  具有相似的敏感性能<sup>[8-12]</sup>.例如, Miura 等<sup>[13-15]</sup>报道的阻抗谱型  $\text{NO}_x$  传感器可以监测单一的  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  或  $\text{NO}_2$ ) 的浓度和  $\text{NO}_x$  的总浓度.在国内,这方面的研究还未见报道.

$\text{NO}_x$  传感器主要由固体电解质和敏感电极构成.一般采用 YSZ 作为固体电解质材料,而敏感电极材料的选择是制备传感器的关键.常见的  $\text{NO}_x$  传感器敏感材料为金属氧化物,一般为单一的金属氧化物,例如  $\text{WO}_3$ <sup>[4]</sup>、 $\text{CuO}$ <sup>[5]</sup>、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>[10]</sup>、 $\text{NiO}$ <sup>[16]</sup>、 $\text{In}_2\text{O}_3$ <sup>[17]</sup>、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>[18]</sup>等都是很好的敏感电极材料.但是,单一的金属氧化物敏感电极对氧气有一定的敏感性,抗干扰性能较差.复合金属氧化物敏感电极材料,如尖晶石类  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ <sup>[13]</sup>、 $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ <sup>[14]</sup>、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ <sup>[19]</sup>等都可以在有氧的条件正常工作.另外,钙钛矿型金属氧化物作为  $\text{NO}_x$  传感器的敏感电极具有非常大的潜力<sup>[1]</sup>.然而,目前其制备方法仅限于溅射法<sup>[20]</sup>和溶胶-凝胶法<sup>[21-23]</sup>,这些方法由于热处理温度较高会产生惰性相杂质,从而影响了传感器的敏感性能.因此,需寻求新的制备方法提高传感器的敏感性.浸渍技术作为一种新型的材料合成方法<sup>[24-27]</sup>,制备过程中热处理温度较低,不但避免了电极和电解质间发生反应,而且制得的敏感电极材料颗粒直径可以控制在纳米级.鉴于此本实验利用浸渍技术制备的钙钛矿型复合金属氧化物 LSCM 作为敏感电极材料,以 YSZ 为固体电解质组成了一种新型的阻抗型  $\text{NO}_2$  传感器,并研究了其气敏性能.

## 1 实验

### 1.1 传感器的制备

传感器的制备过程可分三个步骤进行.第一步制备 YSZ 基片,称取 YSZ 粉、 $\text{ZrO}_2$  球、无水乙醇,按质量比 1:2:0.5 混匀后放入聚四氟乙烯球磨罐中,球磨 5h,磨好的浆料自然晾干后,在 10MPa 压力下用压片机压成圆片,并在 300MPa 下用冷等静压力机压成密实的圆片.圆片于 1600℃ 烧结 5h 后,待用.第二步是制备 YSZ 多孔骨架结构,在 YSZ 粉加入 30% 石墨作为造孔剂,然后在无水乙醇中球磨 5h,自然晾干后的粉体按质量比 3:7 的比例与有机载体(94wt% 松油醇+6wt% 乙基纤维素)混合均匀后,得到 YSZ 浆料.利用丝网印刷技术将浆料涂到 YSZ

基片的一面,干燥后于 1400℃ 烧结 3h,得到一层多孔的 YSZ 骨架结构.第三步是利用浸渍技术制备 LSCM 敏感电极,按化学计量比 0.75:0.25:0.5:0.5 分别称取  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,将混合料溶于含有一定量无水乙醇(5wt%,表面润湿剂)的蒸馏水中,配制成 1mol/L 的溶液,并加入一定量的柠檬酸作为络合剂.利用微量进样器将配置好的溶液注入到 YSZ 多孔层骨架中,在 100℃ 干燥箱中烘干.浸渍重复五次后在 800℃ 空气气氛中处理 3h.重复上述过程 3 次后,将 YSZ 两面全部涂上铂浆,且固定好铂丝后,800℃ 焙烧 1h,制得  $\text{NO}_2$  传感器的示意图如图 1 所示.

### 1.2 传感器的相组成和微观形貌表征

利用 Vantage4.0 型 X 射线衍射仪(美国热电集团 NORAN 能谱公司)测定材料的相组成,X 射线源为  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=0.154056\text{nm}$ ),扫描范围为  $5^\circ\sim90^\circ$ .采用 S-4800 型场发射扫描电镜对传感器表面和断面进行微观形貌表征.

### 1.3 传感器的气敏性能测试

$\text{NO}_2$  传感器的气敏性能测试装置主要由配气系统、加热系统和测试系统三部分组成.配气系统利用质量流量控制仪(北京七星华创电子股份有限公司)调节平衡气( $\text{N}_2$ )、标准气( $5450\mu\text{L/L NO}_2/\text{N}_2$ )和  $\text{O}_2$  的流量,得到不同  $\text{NO}_2$  浓度的混合气体,总流量一般控制在 200mL/min.加热系统采用带有控温仪的管式炉,加热管为石英管,其直径为 25mm,长度为 1000mm.测试系统主要采用德国 IM6e 型电化学工作站,对传感器进行气敏性能测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 2 为传感器多孔层表面浸渍前后的 XRD 图谱,由图中可以看出,浸渍前(图 2a),传感器的多孔骨架结构由 YSZ 纯相组成.经过浸渍和 800℃ 热处

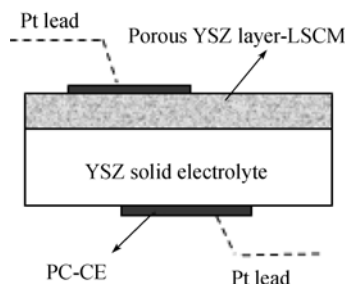


图 1 传感器结构示意图

Fig. 1 Sketch map of  $\text{NO}_2$  sensor

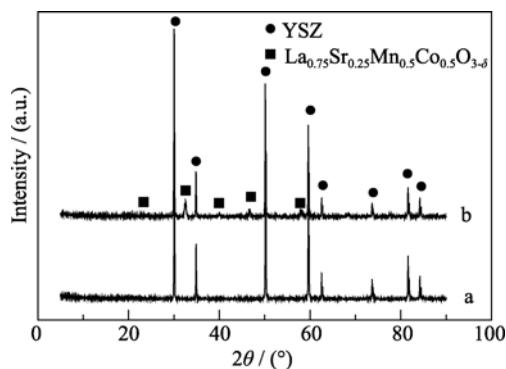


图2 传感器多孔层表面的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the porous layer for the sensor  
a: Before infiltration, b: After infiltration

理后, 如图 2b 的 XRD 图谱所示, 传感器的多孔层变为两相结构, 一相为 YSZ 基体骨架, 是主要物质; 另一相为钙钛矿型的 LSCM, 这是由于注入到多孔骨架结构中的硝酸盐在经  $800^\circ\text{C}$  处理后发生分解后, 相互间发生反应生成了钙钛矿型结构的 LSCM。

## 2.2 微观形貌表征

图 3 为以钙钛矿型复合金属氧化物 LSCM 为敏感电极的  $\text{NO}_2$  传感器浸渍前后的 SEM 照片。由图可以看出, 浸渍前(图 3(a)), YSZ 多孔层表面孔隙较均匀, 孔径一般在  $2\sim 5\mu\text{m}$  左右。经过浸渍和热处理后, 在 YSZ 骨架结构的孔隙中填充了大量的 LSCM 颗粒(图 3(b))。由图 3(c)传感器断面的 SEM 照片可以看出, LSCM 颗粒很好地进入到了 YSZ 多孔骨架的内部孔隙中, 这些颗粒分布较均匀, 且与 YSZ 基体结合紧密。另外, 由图 3(b)局部放大(图 3(d))可以看出, 这些 LSCM 颗粒粒度均匀, 粒径平均为  $50\sim 100\text{nm}$  左右, 这说明浸渍技术制备的敏感电极材料粒度在纳米级。

## 2.3 传感器的敏感性能

实验在氧浓度为  $5\text{vol}\%$ , 频率范围为  $0.1\text{Hz}\sim 1\text{MHz}$  时, 分别测定了不同温度( $450\sim 700^\circ\text{C}$ )和不同  $\text{NO}_2$  浓度( $0\sim 1000\mu\text{L/L}$ )条件下传感器的交流阻抗谱, 图 4(a)、(b)分别为  $500$  和  $600^\circ\text{C}$  时的交流阻抗谱图, 从图中可以看出, 阻抗谱图在整个频率范围内由两

个半圆构成,  $600^\circ\text{C}$  时的半圆要比  $500^\circ\text{C}$  时的完整。在高频区, 同一温度下所有的交流阻抗谱图几乎重合在一起, 同频率下的阻抗值近似为一常数, 而与  $\text{NO}_2$  浓度的变化无关。而在低频区( $<1\text{Hz}$ ), 在一定的温度下, 交流阻抗谱图随着  $\text{NO}_2$  浓度的变化而改变, 且具有一定的区分度, 同一频率下的阻抗  $Z'$  和容抗  $Z''$  的绝对值随着  $\text{NO}_2$  浓度的增加而减小。文献报道的阻抗谱型传感器  $500^\circ\text{C}$  的阻抗值一般都达到了几万欧<sup>[9, 28]</sup>, 而本研究中的  $\text{NO}_2$  传感器的阻抗值最大只有  $6000\Omega$  左右, 这是由于敏感电极的颗粒粒径为纳米级, 比表面积增大, 使其表面活性大大提高, 因此阻抗值会有大幅度的降低。

阻抗谱型气体传感器一般以固定频率下的总电阻  $|Z|_{\text{total}} = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$  作为敏感信号<sup>[15]</sup>。在本研究中, 将所有的测试频率固定在  $0.1\text{Hz}$ 。计算不同温度下传感器的总阻值, 并与  $\text{NO}_2$  浓度作图, 并分别对得到的曲线做线性回归, 其结果如图 5 所示。可以看到, 传感器的总阻值随着  $\text{NO}_2$  浓度的增大而减小, 且与  $\text{NO}_2$  浓度之间具有良好的线性关系。 $450$ 、 $500$ 、 $550$  和  $600^\circ\text{C}$  时斜率的绝对值分别为  $0.72$ 、 $1.65$ 、 $0.68$  和  $0.25$ , 相关系数分别为  $0.96$ 、 $0.97$ 、 $0.98$  和  $0.97$ , 这表明了传感器在  $500^\circ\text{C}$  时具有最高的灵敏度。文献报道的  $\text{NO}_2$  传感器的适用温度范围一般为  $500\sim 900^\circ\text{C}$ <sup>[1-2]</sup>。而在本实验中, 当温度较高时( $700^\circ\text{C}$ ), 由于温度的升高,  $\text{NO}_2$  发生化学分解, 此时电化学分解反应受到了抑制, 传感器对  $\text{NO}_2$  几乎没有敏感性能。因此, 实验涉及传感器的适宜操作温度范围为  $500\sim 600^\circ\text{C}$ 。

基于阻抗谱型传感器的敏感机理<sup>[9, 29]</sup>, 在高频区, 阻抗谱图中的阻抗主要代表的是电解质的晶粒阻抗, 其不受  $\text{NO}_2$  浓度的影响, 只与测试温度有关。而在低频区, 不同  $\text{NO}_2$  浓度下总阻值的变化主要是因为  $\text{NO}_2$  分子吸附在敏感电极上时, 发生了如下的电化学反应:

阴极(敏感电极)反应:

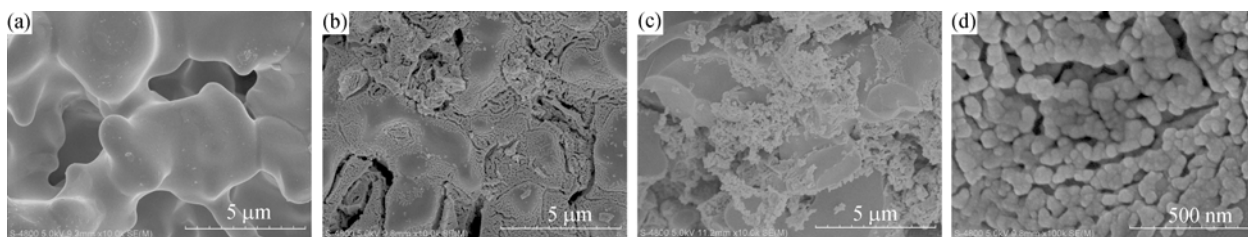
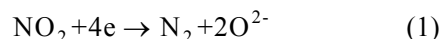
图3  $\text{NO}_2$  传感器的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of  $\text{NO}_2$  sensor

(a) Surface before infiltration; (b) Surface after infiltration; (c) Cross-section after infiltration; (d) Partially enlarged image of Fig. 3(b)

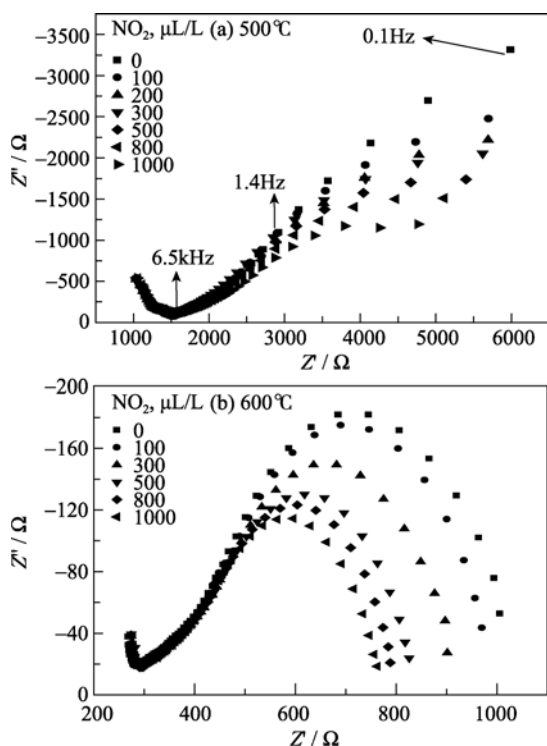


图4 O<sub>2</sub>含量为5vol%时,不同温度和不同NO<sub>2</sub>浓度下传感器的交流阻抗谱图

Fig. 4 Complex impedance plots of the sensor in 5vol% O<sub>2</sub> with different concentration NO<sub>2</sub> at different temperatures

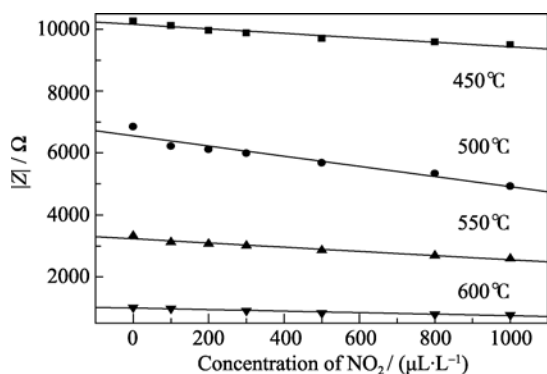
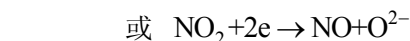
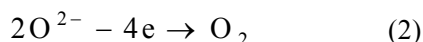


图5 氧浓度为5vol%,频率为0.1Hz时,不同温度下传感器总阻值与NO<sub>2</sub>浓度关系

Fig. 5 Relationship between the total impedance value and NO<sub>2</sub> concentration for the sensor in 5vol% O<sub>2</sub> at the frequency of 0.1Hz and different temperatures



阳极反应:



而上述反应的强度随着NO<sub>2</sub>浓度的变化而改变. 对于本研究的NO<sub>2</sub>传感器来说,利用浸渍法制备的LSCM纳米颗粒敏感电极对NO<sub>2</sub>气体有较强的催化和吸附作用,当NO<sub>2</sub>的浓度增加时,吸附在敏感电

极上的NO<sub>2</sub>分子数量增加,电极、电解质和NO<sub>2</sub>气体三相界面上反应单元数量也随之增加,从而使电化学反应强度增大,因此,传感器的总阻值会减小.

对于高温固体电解质气体传感器来说,响应速度的快慢决定了传感器的实际应用效果.图6为500°C、频率固定在0.1Hz,总气体流速为200mL/min时,在含有5vol% O<sub>2</sub>的气氛中不同NO<sub>2</sub>浓度下传感器的总阻值随时间的变化曲线.由图中可以看出,传感器对NO<sub>2</sub>的响应良好,90%的信号响应和恢复时间为110s和160s.然而,这个响应时间包括传感器的真实响应时间和测试过程中气体在石英管中置换的时间.置换时间与总气体流速有关,总流速越大,置换时间越短.为了得到传感器的真实响应时间,测定了总气体流速对传感器响应时间的影响,其结果如图7所示.传感器的响应时间随着气体总流速的增加逐渐减小,当总气体流速为400mL/min时,传感器的响应时间为40s,而当气体流速继续增大时,响应时间几乎保持不变.因此,传感器的真实响应时间约为40s.

稳定性是传感器的重要指标之一,图8为

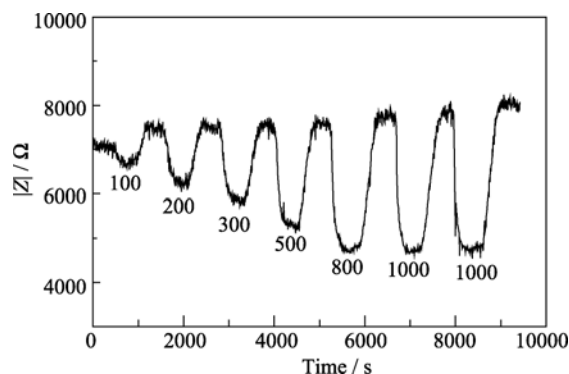


图6 NO<sub>2</sub>传感器信号响应恢复曲线

Fig. 6 Response and recovery transients of NO<sub>2</sub> sensor (500°C, 0.1Hz, 5vol%O<sub>2</sub>, total gas flow rate of 200mL/min)

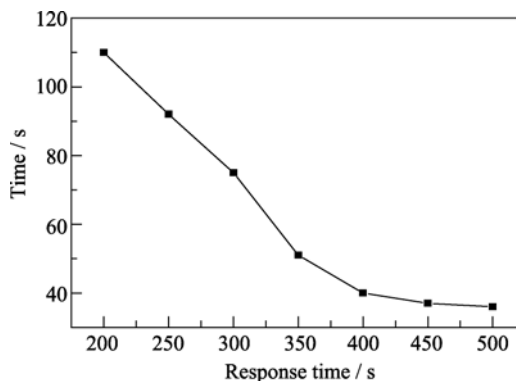


图7 不同的气体流速下NO<sub>2</sub>传感器的响应时间

Fig. 7 Response time of NO<sub>2</sub> Sensor in different gas flow rate (500°C, 0.1Hz, 5vol%O<sub>2</sub>, 200 μL/L NO<sub>2</sub>)

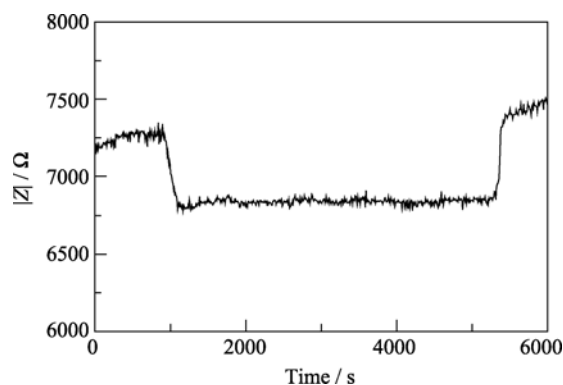


图8 500℃时, 在含有 5vol%  $\text{O}_2$ +200  $\mu\text{L/L}$   $\text{NO}_2$  气氛中传感器信号与时间的变化曲线

Fig. 8 Relationship between sensor signal and time when sensor operating at 500℃ in the gas containing 5vol%  $\text{O}_2$ +200  $\mu\text{L/L}$   $\text{NO}_2$

500℃, 频率固定在 0.1Hz 时, 在含有 5 vol%  $\text{O}_2$  和 200  $\mu\text{L/L}$   $\text{NO}_2$  的气氛中传感器总阻值随时间的变化曲线. 可以看出, 在 4000s 的测试时间内传感器的总阻值几乎保持恒定, 这表明了传感器在测试过程中具有良好的稳定性.

在实际的环境中,  $\text{NO}_2$  的存在伴随着一些共存气体, 如  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$  等, 传感器对这些气体的交叉敏感性直接影响了传感器的选择性, 因此在实验中应排除这些共存气体的干扰. 图 9 为氧浓度的变化对传感器总阻值的影响, 可以看出, 500℃时, 氧浓度从 0 变到 20vol%, 总阻值的变化只有 36Ω. 而  $\text{NO}_2$  的浓度由 0 变到 1000  $\mu\text{L/L}$  时, 传感器的总阻值变化最小为 630Ω, 这表明了氧气对传感器的影响甚微, 可以忽略不计. 实验中还测定了传感器总阻值随  $\text{CO}_2$  浓度的变化曲线(图 10), 结果表明, 传感器对  $\text{CO}_2$  没有敏感性, 即  $\text{CO}_2$  的存在也不会对传感器的性能产生影响. 因此, 传感器具有良好的抗干扰性能.

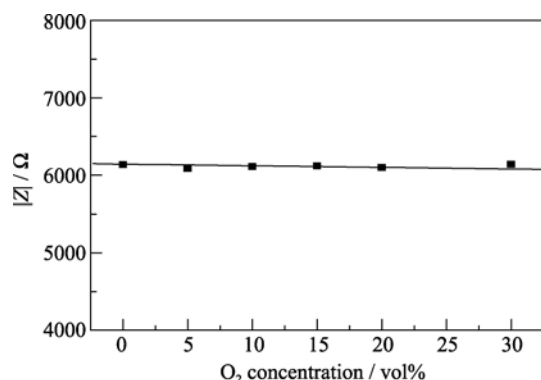


图9 500℃, 在含有 200  $\mu\text{L/L}$   $\text{NO}_2$  气氛中  $\text{O}_2$  浓度与传感器总阻值的关系

Fig. 9 The relationship between total impedance value and  $\text{O}_2$  concentration for the sensor in the gas containing 200  $\mu\text{L/L}$   $\text{NO}_2$  at 500℃

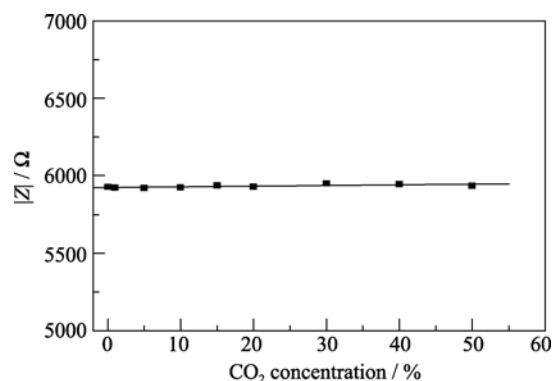


图10 500℃时, 在含有 300  $\mu\text{L/L}$   $\text{NO}_2$  气氛中  $\text{CO}_2$  浓度与传感器总阻值的关系

Fig. 10 Relationship between total impedance value and  $\text{CO}_2$  concentration for the sensor in the gas containing 300  $\mu\text{L/L}$   $\text{NO}_2$  at 500℃

### 3 结论

1) 研究了一种新型的阻抗谱型  $\text{NO}_2$  传感器, 它由 YSZ 固体电解质和钙钛矿型复合金属氧化物纳米颗粒敏感电极组成. 纳米颗粒敏感电极材料利用浸渍技术制得, 其粒径约为 50~100nm, 且与 YSZ 基体紧密结合.

2) 在 500~600℃温度范围,  $\text{NO}_2$  浓度范围为 0~1000  $\mu\text{L/L}$  时, 在一定的氧浓度(5vol%)下, 高频区, 传感器的总阻值为恒定值, 而在低频区, 温度一定时, 传感器的总阻值随着  $\text{NO}_2$  浓度的增大而减小, 且与  $\text{NO}_2$  浓度之间呈良好的线性关系, 500℃时具有最高的灵敏度, 达  $1.65\Omega/(\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1})$ .

3) 传感器对  $\text{NO}_2$  响应良好, 气体总流速为 200mL/min 时, 90%的信号响应和恢复时间为 110s 和 160s. 传感器的响应时间随着气体总流速的增大先减小后趋于稳定, 当气体的总流速等于或高于 400mL/min 时, 传感器真实的响应时间约为 40s.

4) 传感器对不同浓度的共存气体  $\text{O}_2$  和  $\text{CO}_2$  没有交叉敏感性, 对上述气体表现出良好的抗干扰性能.

### 参考文献:

- [1] Jeffrey W F. Materials for high temperature electrochemical  $\text{NO}_x$  gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 2007, **121**(2): 652–663.
- [2] Serge Z, Norio M. Development of zirconia-based potentiometric  $\text{NO}_x$  sensors for automotive and energy industries in the early 21st century: what are the prospects for sensors. *Sensors and Actuators B*, 2007, **121**(2): 639–651.
- [3] Jiun C Y, Prabir K D. High temperature potentiometric  $\text{NO}_2$  sensor with asymmetric sensing and reference Pt electrodes. *Sensors and Actuators B*, 2010, **143**(2): 459–463.

- [4] Jiun C Y, Prabir K D. Solution-based synthesis of efficient  $\text{WO}_3$  sensing electrodes for high temperature potentiometric  $\text{NO}_x$  sensors. *Sensors and Actuators B*, 2009, **136**(2): 523–529.
- [5] Jinsu P, Byoung Y Y, Chong O P, *et al.* Sensing behavior and mechanism of mixed potential  $\text{NO}_x$  sensors using  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiO}(\text{+YSZ})$  and  $\text{CuO}$  oxide electrodes. *Sensors Actuators B*, 2009, **135**: 516–523.
- [6] Praveen K S, Eric L B, Rangachary M, *et al.* Application of commercial automotive sensor manufacturing methods for  $\text{NO}_x/\text{NH}_3$  mixed potential sensors for on-board emissions control. *Sensors and Actuators B*, 2010, **144**(1): 112–119.
- [7] Eric L B, Rangachary M, Roger L, *et al.* Impedancemetric gas sensor based on Pt and  $\text{WO}_3$  co-loaded  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  as total  $\text{NO}_x$  sensing materials. *Sensors and Actuators B*, 2008, **130**(2): 707–712.
- [8] Elham K H, Cyrus Z, Ehsan M, *et al.*  $\text{WO}_3$ -based  $\text{NO}_2$  sensors fabricated through low frequency AC electrophoretic deposition. *Sensors and Actuators B*, 2010, **146**(1): 165–170.
- [9] Mathias S, Erik G, Saruhan B. Planar, impedance-metric  $\text{NO}_x$ -sensor with spinel-type SE for high temperature applications. *Sensors and Actuators B*, 2007, **127**(1): 224–230.
- [10] Peter M, Leta Y W, Robert S G. Impedencemetric  $\text{NO}_x$  sensing using YSZ electrolyte and  $\text{YSZ}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  composite electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**(3): J97–J104.
- [11] Leta Y W, Peter L M, Robert S G. Effect of the electrode composition and microstructure on impedencemetric nitric oxide sensors based on YSZ electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155**(1): J32–J40.
- [12] Briggs W, Enrico T, Eric W. Investigation of  $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{YSZ}/\text{Pt}$  potentiometric  $\text{NO}_x$  sensors with electrochemical impedance spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155**(1): J11–J16.
- [13] Norio M, Mitsunobu N, Sergr Z. Development of  $\text{NO}_x$  sensing devices based on YSZ and oxide electrode aiming for monitoring car exhausts. *Ceram. Int.*, 2004, **30**(7): 1135–1139.
- [14] Norio M, Mitsunobu N. Impedance-based total- $\text{NO}_x$  sensor using stabilized zirconia and  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  sensing electrode operating at high temperature. *Electrochem. Commun.* 2002, **4**(4): 284–287.
- [15] Norio M, Mitsunobu N, Sergr Z. Impedancemetric gas sensor based on zirconia solid electrolyte and oxide sensing electrode for detecting total  $\text{NO}_x$  at high temperature. *Sensors and Actuators B*, 2003, **93**(1): 221–228.
- [16] Vladimir V P, Taro U, Perumal E, *et al.*  $\text{NO}_2$  sensing performances of planar sensor using stabilized zirconia and thin- $\text{NiO}$  sensing electrode. *Sensors and Actuators B*, 2008, **130**(1): 231–239.
- [17] Majdeddin A, Chun Y W, Claus C R, *et al.*  $\text{NO}_x$  sensing properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$  thin films grown by MOCVD. *Sensors and Actuators B*, 2008, **129**(1): 467–472.
- [18] Laure C, Elisabetta D B, Maria L G, *et al.* Non-nernstian planar sensors based on YSZ with a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  electrode. *Sensors and Actuators B*, 2008, **129**(2): 591–598.
- [19] Sergr Z, Mitsunobu N, Norio M, *et al.* Potentiometric  $\text{NO}_x$  sensor based on stabilized zirconia and  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  sensing electrode operating at high temperatures. *Electrochem. Commun.*, 2001, **3**(2): 97–101.
- [20] Taro U, Takayuki N, Haijime O, *et al.* Zirconia-based amperometric sensor using La–Sr-based perovskite-type oxide sensing electrode for detection of  $\text{NO}_2$ . *Electrochem. Commun.*, 2009, **11**(8): 1654–1656.
- [21] 赵海燕, 王岭, 陈嘉庚, 等 (ZHAO Hai-Yan, *et al.*).  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  粉末的溶胶–凝胶法制备及其  $\text{NO}_2$  气敏性能研究. 稀有金属材料与工程 (Rare Metal Materials and Engineering), 2007, **36**(2): 202–205.
- [22] 吴印林, 王岭, 赵海燕, 等 (WU Yin-Lin, *et al.*). 溶胶–凝胶法制备  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  及其气敏性能研究. 稀有金属材料与工程 (Rare Metal Materials and Engineering), 2007, **36**(2): 145–148.
- [23] 吴印林, 王岭, 李福桑, 等.  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  的制备及其  $\text{NO}_2$  气敏性能研究. 中国稀土学报, 2007, **25**(5): 562–565.
- [24] Ying Y H, John M V, Raymond J G. Fabrication of the Sr-doped  $\text{LaFeO}_3$  composite cathode. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**(4): A646–A651.
- [25] Tad J A, Jared G R. anode-supported solid oxide fuel cells with  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{3-\delta}\text{-Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{2-\delta}$  composite cathodes fabricated by infiltration method. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**(3): A515–A520.
- [26] Huang Y Y, John M V, Raymond J G. Characterization of LSM-YSZ composites prepared by impregnation method. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**(7): A1347–A1353.
- [27] Huang Y Y, John M V, Raymond J G. An examination of LSM-LSCo mixture for use in SOFC cathodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**(6): A951–A955.
- [28] Kenichi S, Kohichi K, Hiroyuki N, *et al.* Impedencemetric gas sensor based on Pt and  $\text{WO}_3$  co-loaded  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  as total  $\text{NO}_x$  sensing materials. *Sensors and Actuators B*, 2008, **130**(2): 707–712.
- [29] Mathias S, Saruhan B. Equivalent circuit analysis on  $\text{NO}_x$  impedance-metric gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 2009, **137**(1): 154–163.