

共压共烧法制备 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ 致密扩散障碍层极限电流型氧传感器

张小芳, 刘 涛, 金宏斌, 于景坤, 高 翔, 王 成, 王相南

(东北大学 冶金学院, 沈阳 110819)

摘 要: 采用固相合成法制备了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGMF)混合导体和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM)固体电解质, 利用 XRD、TGA、范德堡直流四探针法和热膨胀仪等对试样进行了分析。以 LSGMF 为致密扩散障碍层, 以 LSGM 为氧泵层, 采用共压共烧法制备了极限电流型氧传感器, 利用 SEM 和 EDS 对 LSGMF/LSGM 陶瓷体横截面的微观形貌和成分进行了分析。结果表明: LSGMF 具有菱方钙钛矿结构($R\text{-}3\text{c}$ 空间群), 它在 650°C 失重速率最快, 其电导率随温度的升高而增大; $300\sim 1000^\circ\text{C}$ 范围, LSGM 与 LSGMF 的热膨胀系数分别为 $12.51\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 和 $12.80\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。 $650\sim 850^\circ\text{C}$ 范围, 氧传感器具有良好的极限电流平台, $\lg I_L$ (极限电流 I_L)与 $1000/T$ 呈线性关系, LSGMF 中氧离子的扩散激活能为 0.4008 eV 。 800°C 、 $0.3\text{mol}\% < x(\text{O}_2) < 21.0\text{mol}\%$ 时, 极限电流 I_L 与氧含量 $x(\text{O}_2)$ 间的关系为: $I_L(\text{mA})=10.285x(\text{O}_2)(\text{mol}\%)$, $R=0.9982$ 。LSGMF 和 LSGM 结合牢固, 未产生裂纹, EDS 分析基本符合各化合物的化学计量比。

关 键 词: 氧传感器; 共压共烧; 致密扩散障碍层; 极限电流

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ Dense Diffusion Barrier Limiting Current Oxygen Sensor Prepared by Co-pressing and Co-sintering Method

ZHANG Xiao-Fang, LIU Tao, JIN Hong-Bin, YU Jing-Kun, GAO Xiang, WANG Cheng, WANG Xiang-Nan

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGMF) mixed conductor and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) solid electrolyte were prepared by solid-state reaction and characterized by XRD, TGA, Van Der Pauw dc four-probe method, and thermal expansion measurement. A limiting current oxygen sensor with LSGMF as a dense diffusion barrier and LSGM as a solid electrolyte was prepared by a co-pressing and co-sintering method. The microstructure and composition of LSGMF/LSGM cross-section were analyzed by SEM and EDS. The results show that crystal structure of LSGMF is rhombohedral perovskite which belongs to $R\text{-}3\text{c}$ space group. Its weight loss rate is the fastest at about 650°C . The electrical conductivity increases with the temperature increasing. The thermal expansion coefficients (TECs) of LSGM and LSGMF are $12.51\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ and $12.80\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ in the range of $300\sim 1000^\circ\text{C}$, respectively. In the range of $650\sim 850^\circ\text{C}$, the sensor exhibits an excellent limiting current plateau. $\lg I_L$ (limiting current) depends linearly on $1000/T$, and the activation energy for oxide-ion diffusion in LSGMF is 0.4008 eV . The limiting current responses depend linearly on the oxygen concentration at 800°C and $0.3\text{mol}\% < x(\text{O}_2) < 21.0\text{mol}\%$, i.e., $I_L(\text{mA}) = 10.285x(\text{O}_2)$

收稿日期: 2016-12-22; 收到修改稿日期: 2017-02-23

基金项目: 国家自然科学基金(51374055; 52174059)

National Natural Science Foundation of China (51374055; 52174059)

作者简介: 张小芳(1983-), 女, 博士研究生. E-mail: xzfzhang2009@163.com

通讯作者: 刘 涛, 副教授. E-mail: liut@smm.neu.edu.cn

(mol%), $R=0.9982$. LSGMF and LSGM combines firmly without crack, and the mole ratio of their elements is basically in agreement with the stoichiometric of LSGMF and LSGM.

Key words: oxygen sensor; co-pressing and co-sintering; dense diffusion barrier layer; limiting current

钢铁冶金企业的炉窑很多,消耗大量能源。为了使加热炉优化燃烧,减少不必要的能源消耗,需要严格控制热工制度中的空燃比。利用电化学氧传感器实时在线检测炉气中的氧含量是一种直接有效的方法。

电化学氧传感器包括浓差电池型和极限电流型。与浓差电池型氧传感器相比,极限电流型氧传感器具有信号稳定、响应快和灵敏度高等优点,它由两部分组成:作为氧泵层的固体电解质和用于限制氧扩散速率的扩散障碍层。根据结构的不同,极限电流型氧传感器可分为有孔型、多孔型和致密扩散障碍型。致密扩散障碍型氧传感器避免了孔隙型氧传感器孔隙易变形和堵塞等缺点^[1],具有使用寿命长,响应快等优点^[2-3],它的制备方法很多。Garzon 等^[3]分别以 $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ (LSM) 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ (LSC) 为致密扩散障碍层,采用磁控溅射和丝网印刷成膜技术制备了氧传感器。由于磁控溅射制备的致密扩散障碍层很薄,影响了高氧浓度下传感器的测试性能。采用丝网印刷技术虽然增加了致密扩散障碍层的厚度,但是孔隙多,造成传感器的测试性能下降。刘涛等^[4-5]分别以 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Fe}$ 和 Co) 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 为致密扩散障层,以 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$ (LSGM) 为固体电解质; Han 等^[6]以 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 为致密扩散障层, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 为固体电解质,采用瓷片复合法制备了氧传感器,获得较好的测氧特性,但是该法的制备过程繁琐、制备周期长。而共压共烧结法的制备简单,制备周期短,扩散层致密,厚度可控,受到越来越多的关注,但烧结过程中易产生裂纹,降低了测氧范围,例如夏晖等^[7]以 LSM 为致密扩散障碍层,以 YSZ 为固体电解质,采用共压共烧结法制备了氧传感器,但由于 LSM 与 YSZ 的热膨胀系数和烧结收缩率不匹配,在共烧过程中烧结体出现裂纹,其测氧范围仅为 0~4.8%。Peng 等^[2]以 Pt/YSZ 混合物为致密扩散障碍层,YSZ 为固体电解质,采用共压共烧结法制备了氧传感器,其测氧范围仅为 0~6%。

为了避免共压共烧结过程中烧结体出现裂纹,提高测氧范围,有必要研究开发具有良好化学相容性和热膨胀系数相近的固体电解质和致密扩散障碍

层材料。Ishihara 等^[8]和 Goodenough 等^[9]几乎同时发现, Sr 和 Mg 共掺杂的 LaGaO_3 (LSGM) 固体电解质材料在中低温(600~800℃)和很宽的氧分压范围内(10^{-16} ~0.1 MPa)具有较高的纯氧离子导电性。在 LSGM 的 B 位掺杂适量过渡金属元素替代 Ga 形成的 LSGMN($\text{N}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Cr 、 Fe 等)具有离子-电子混合导电性以及较为稳定的化学性能和机械性能,并与 LSGM 具有良好的化学相容性和相近的热膨胀系数^[10-11]。因此,以 LSGM 为固体电解质, LSGMN 为致密扩散障碍层,采用共压共烧结法有望制备出性能更加优良的极限电流型氧传感器。本工作采用固相合成法制备 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) 固体电解质和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGMF) 混合导体,对 LSGMF 的相组成、热失重、热膨胀、电导率、LSGM/LSGMF 截面的微观形貌和元素分布进行分析,并以 LSGM 为固体电解质, LSGMF 为致密扩散障碍层,采用共压共烧结法制备致密扩散障碍层极限电流型氧传感器,研究温度和氧含量对氧传感器性能的影响规律。

1 实验方法

1.1 材料的制备及性能研究

以 La_2O_3 (99.99%)、 SrCO_3 (99%)、 Ga_2O_3 (99.99%)、 MgO (99.9%)和 Fe_2O_3 (99.99%)为原料,采用固相合成法制备 LSGM 固体电解质和 LSGMF 混合导体。 La_2O_3 和 MgO 在使用前先在 1000℃煅烧 10 h。按照 LSGM 化学计量比称量原料,充分研磨后在 20 MPa 下压制成片,1000℃保温 20 h;破碎并研磨 2 h,成型后在 1200℃保温 20 h;再次破碎后研磨 2 h,在 1450℃煅烧 20 h^[12]。按 LSGMF 化学计量比称量原料,充分混磨后压制成片,依次在 1000℃保温 10 h 和 1450℃保温 20 h。上述合成与烧结过程均在空气气氛下进行。

利用 x'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪对试样进行常温相分析, X 射线源为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.154056$ nm),管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描速率和范围分别为 2°/min 和 20°~85°。利用耐驰 STA4479 型热重分析仪对 LSGMF 试样进行热重分析,温度范围为 25~1000℃,升温速率为 10℃/min,空气气氛,气体流量为 30 mL/min。采用范德堡直流四探针法测

量 LSGMF 的电导率, 实验装置为安捷伦 34970A 数据采集器, 温度范围为 370~850℃, 空气气氛。利用塞塔拉姆 SETSYS evolution-1700 热膨胀仪对试样的热膨胀行为进行测试, 温度范围为 25~1000℃, 升温速度为 10℃/min, 氧气气氛。

1.2 氧传感器的制备及性能研究

将 0.5 g LSGMF 粉末放入 $\phi 10$ mm 的磨具中, 1 MPa 下初压, 再将 0.55 g LSGMF 粉末均匀铺在 LSGM 片上, 10 MPa 下共压成型后在 1450℃ 烧结 10 h。将 LSGM/LSGMF 双层陶瓷体表面打磨平整, 丝网印刷 Pt 电极, 并引出 Pt 线, 800℃ 保温 1 h, 电极面积为 72.04 mm²。为了防止漏氧, 利用玻璃釉涂敷在 LSGM/LSGMF 的四周。

通过毛细管流量计调节 Ar 气(99.99%)和 O₂ 气(99.99%)的流量, 使 O₂ 含量为 0.3mol%~21.0mol%, 气体总流量控制在 100 mL/min, 实验温度为 650~850℃。利用 LK98B II 型微机电化学分析系统测试氧传感器 *I-V* 曲线。利用 ZEISS Ultra Plus 场发射扫描电子显微镜对 LSGM/LSGMF 陶瓷体断面的微观形貌和成分进行了分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 LSGMF 和 LSGM 的 XRD 谱图, LSGM 具有立方相钙钛结构(Pm-3m 空间群); 与标准卡片 00-089-1269 对照, LSGMF 为菱方钙钛矿结构(R-3c 空间群), 与文献报道一致^[13]。

2.2 热分析

图 2 为 LSGMF 的 TG 和 DTG 曲线, 从图中可以看出, LSGMF 热失重过程可分为低温区域(100~424.4℃)、中温区域(424.4~851.1℃)和高温区域(851.1~1000℃)。在低温区域, 质量的损失主要是

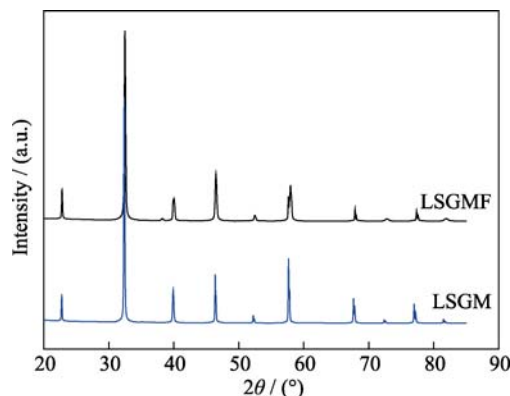
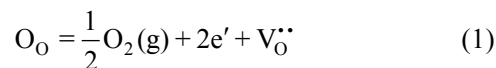


图 1 LSGMF 和 LSGM 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of LSGMF and LSGM

由于试样中 H₂O 和 CO₂ 的脱附所致; 在中温和高温区域, 试样的重量损失是由晶格氧的逸出引起的, 由图 2 可知, 在 650℃ 时热失重速率最快。式(1)表示晶格位置上的氧与氧空位、电子和气相中的氧气之间的平衡关系, 氧空位的形成与温度和可变价阳离子(或过渡金属元素)的还原有关^[14-15]。温度升高时, 平衡向右移动, 晶格位置上的氧转变为氧气进入气相, 氧空位浓度增加, 试样的质量减小。为了保持电中性, Fe³⁺ 被还原成 Fe²⁺, 如式(2)所示。氧空位浓度增加, 氧离子电导率增加。



2.3 电导率分析

图 3 为 LSGMF 总电导率的 Arrhenius 曲线。LSGMF 具有很高的电导率, 当温度高于 650℃ 时, 电导率均大于 246 S/cm。随着温度的升高, LSGMF 电导率单调增加, 当温度为 650℃ 时, 电导率的 Arrhenius 曲线出现折点(与图 2 一致), 可能是晶格

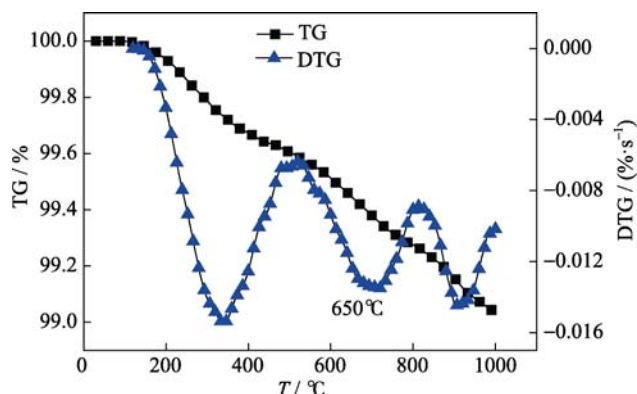


图 2 LSGMF 的 TG 和 DTG 曲线
Fig. 2 TG and DTG curves of LSGMF

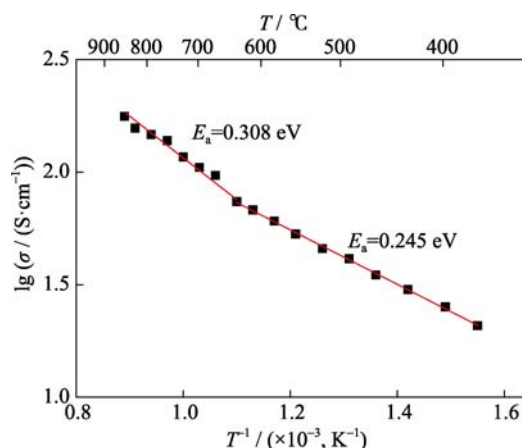


图 3 LSGMF 总电导率的 Arrhenius 曲线
Fig. 3 Arrhenius plot of total conductivity of LSGMF

氧的失去和 p 型电子电荷载流子浓度增加共同作用所致^[16], 如式(1)和式(2)所示。

电导率的 Arrhenius 公式为:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

式中, σ_0 为指前因子, E_a 为表观活化能。在 370~650℃ 和 650~850℃ 范围, 电导活化能分别为 0.245 eV 和 0.308 eV, 低温下是小极化子导电机制的电子空穴导电为主导, 高温下由电子空穴导电和氧离子导电共同作用, 因此表观电导活化能更高^[16-17]。作为致密扩散障碍层材料, 混合导体必须具有尽可能高的电子电导, 以确保氧离子扩散的驱动力为氧浓度梯度, 而非电场力。

2.4 热膨胀分析

图 4 为 300~1000℃ 下 LSGM 与 LSGMF 的热膨胀曲线, 其热膨胀系数分别为 $12.51 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 和 $12.80 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 说明二者具有较好的热膨胀性能。当温度在 300~650℃ 范围时, 热膨胀曲线线性增加; 当温度继续升高时, 直线斜率增大。这是由于 650℃ 时氧损失量和氧空位浓度急剧增加(如图 2 所示), 随着氧空位浓度的增加, 晶格内阴阳离子间的静电引力减弱, 而且每形成一个氧空位将导致两个 Fe^{3+} (55 pm) 被还原成 Fe^{2+} (61 pm), Fe^{3+} 与氧的引力大于 Fe^{2+} 与氧的引力。因此, 当温度高于 650℃ 时, LSGMF 的热膨胀系数增大。

2.5 传感器性能

2.5.1 温度对氧传感性能的影响

图 5 为不同温度下氧传感器的 I - V 曲线, 由图可知, I - V 曲线包括了三个部分: 1) 较低电压区域为欧姆区, 其输出电流与外加电压呈线性关系; 2) 中等电压区域为极限电流平台区, 此时泵氧能力大于扩散障碍层的透氧能力, 电流由扩散障碍层的最大透氧能力决定; 3) 高电压区域为氧化物的还原反应区,

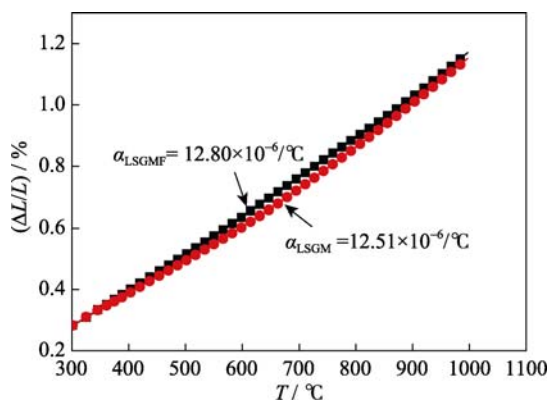


图 4 LSGM 与 LSGMF 的热膨胀曲线

Fig. 4 Thermal expansion curves of LSGM and LSGMF

输出电流随着外加电压的增加而增加。由 $\Delta G = -nFE$ 和热力学数据可知, 各元素分解电压的大小顺序为 $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{La} > \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Sr} > \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg} > \text{Ga}^{3+} \rightarrow \text{Ga} > \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe} > \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, 因此高电压下电流随电压的增加而继续增大的主要原因是 Fe 离子的还原所致^[5,18-19]。

随着温度的升高, 由于致密扩散障碍层和氧泵层的氧离子电导率均增加, 因此极限电流和欧姆区直线斜率均增加。按照固体理论, 在固体离子扩散方式下, 扩散系数 D 和温度 T 有如下关系^[20]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (4)$$

式中, D_0 是频率因子, 为常数; ε 是扩散激活能; k_B 是玻耳兹曼常数。将式(4)代入 $I_L = aD$ ^[21] 中, 式中 a 为常量。

$$I_L = aD_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (5)$$

式(5)可转换为:

$$\lg I_L = \lg aD_0 - \frac{\varepsilon}{2.303 k_B T} \quad (6)$$

对 $\lg I_L$ 与 $1000/T$ 作图, 结果如图 5 插图所示。 $\lg I_L$ 与 $1000/T$ 呈线性关系, R 为 0.9915, 由直线斜率计算得到氧离子在 LSGMF 混合导体中扩散的激活能为 0.4008 eV。

2.5.2 氧含量对氧传感性能的影响

图 6 为不同氧含量下氧传感器的 I - V 曲线。由图可知, 随着氧含量的增加, 极限电流增大, 出现极限电流平台所需的泵氧电压升高。在固体离子扩散方式下, 透氧通量可表示为 $J_{\text{O}_2} = \frac{RT}{16F^2 L}$

$$\left(\frac{\sigma_e \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i}\right) \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}^I}{P_{\text{O}_2}^{II}}\right) \quad [22], \text{ 式中 } J_{\text{O}_2} \text{ 为透氧通量, } \sigma_e \text{ 和 } \sigma_i$$

分别为材料的电子电导率和离子电导率, $P_{\text{O}_2}^I$ 和

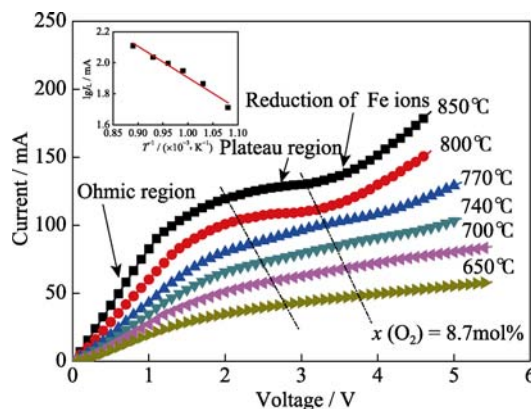
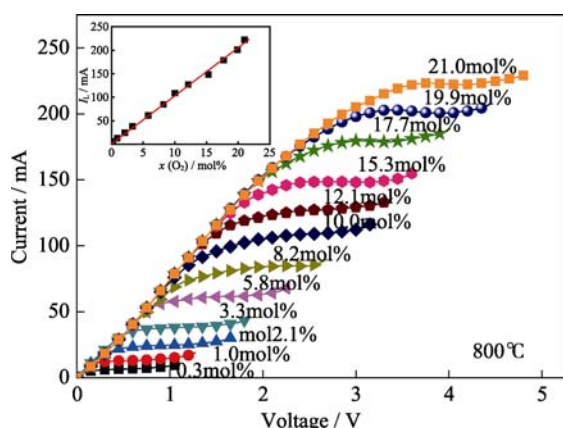


图 5 不同温度下氧传感器的 I - V 曲线

Fig. 5 I - V curves of oxygen sensor at different temperatures

图 6 不同氧含量下氧传感器的 I - V 曲线Fig. 6 I - V curves of oxygen sensor with different oxygen contents

$P_{\text{O}_2}^{\text{II}}$ 分别为扩散障碍层高氧侧和低氧侧的氧分压。其中 F 、 R 和 L 为常量, 在一定温度下, σ_e 和 σ_i 不变, 随着氧分压的增加, 氧通量 J_{O_2} 增大, 而氧传感器的稳态电流与氧通量的关系为 $I = 4AFJ_{\text{O}_2}$, 则极限电流增大。

氧传感器的极限电流 I_L 与氧含量 $x(\text{O}_2)$ 间的关系为:

$$I_L (\text{mA}) = 10.285x(\text{O}_2)(\text{mol}\%) (0.3\text{mol}\% < x(\text{O}_2) < 21.0\text{mol}\%, R = 0.9982) \quad (5)$$

极限电流与氧浓度具有较好的线性相关度(如图 6), 这与 Liu 等^[4-6]实验结果一致。

2.5.3 SEM 分析

图 7 为 LSGMF/LSGM 截面的 SEM 照片和 EDS

分析结果。图 8 为 LSGMF/LSGM 截面的 SEM-EDS 面扫分析结果。由图 7(a)可知, LSGMF 和 LSGM 结合牢固, 未产生裂纹。对图 7(a)中 A 和 B 区域进行 EDS 分析(如图 7(b)~(c)所示), LSGMF 中 La、Sr、Ga、Fe、Mg 的摩尔比为 0.80 : 0.18 : 0.08 : 0.79 : 0.02, LSGM 中 La、Sr、Ga、Mg 的摩尔比为 0.80 : 0.17 : 0.77 : 0.17, 基本符合各化合物的化学计量比。图 8(c)~(e)进一步证明截面分为两个区域, Fe 元素均匀分布在截面下层, 而 Ga、Mg 元素均匀分布在截面上层。

3 结论

1) LSGMF 具有菱方钙钛矿结构, 它在低温区的失重主要是由于 H_2O 和 CO_2 的脱附所致, 在中、高温区试样的质量损失是由晶格氧的逸出所致; LSGMF 的电导率随着温度的升高而增加, 在 370~650°C 和 650~850°C 范围, 电导活化能分别为 0.245 和 0.308 eV。300~1000°C 范围, LSGM 与 LSGMF 的热膨胀系数分别为 $12.51 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 和 $12.80 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

2) 650~850°C 范围, 共压共烧法制备的氧传感器具有良好的极限电流平台, $\lg I_L$ 与 $1000/T$ 呈线性关系, LSGMF 中氧离子的扩散激活能为 0.4008 eV。800°C、 $0.3\text{mol}\% < x(\text{O}_2) < 21.0\text{mol}\%$ 时, 极限电流 I_L 与氧含量 $x(\text{O}_2)$ 间的关系为: $I_L (\text{mA}) = 10.285x(\text{O}_2)(\text{mol}\%)$ 。LSGMF 和 LSGM 结合牢固, 未产生裂纹, 各元素之比基本符合化合物的化学计量比。

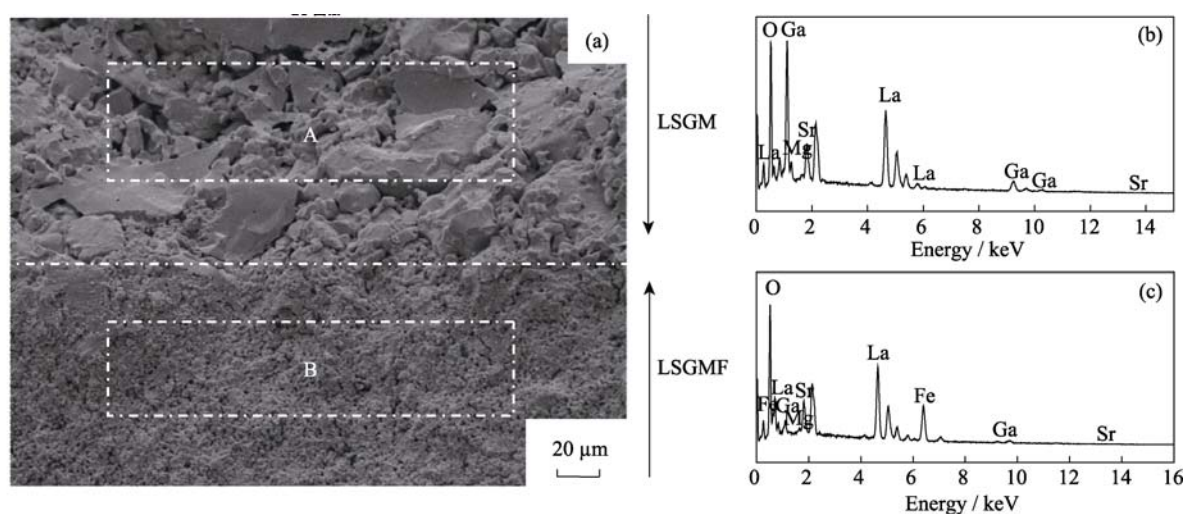


图 7 LSGMF/LSGM 截面的 SEM 照片(a)和区域 A/B 的 EDS 分析结果(b)和(c)

Fig. 7 SEM image(a) and EDS analysis of Area A/B for LSGMF/LSGM interface

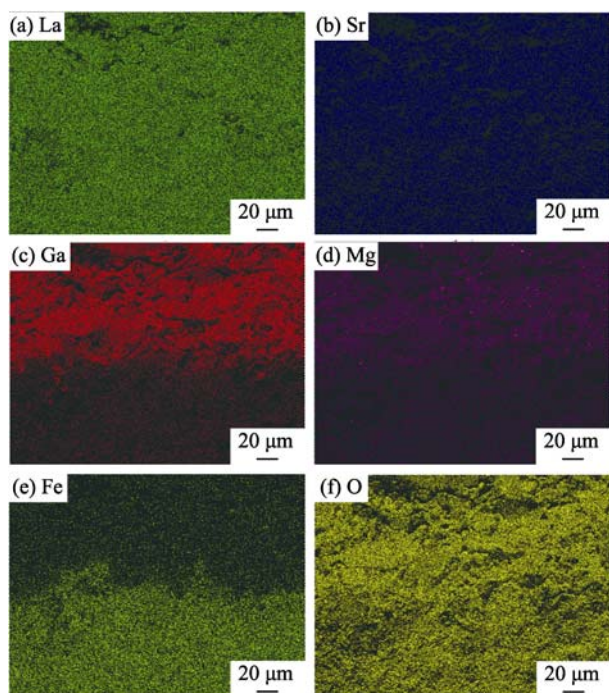


图 8 LSGMF/LSGM 截面的 SEM-EDS 面扫描分析结果
Fig. 8 SEM-EDS plane scan analysis of LSGMF/LSGM interface

参考文献:

- [1] LEE J H, KWON C S, KIM H, *et al.* Limiting current and wide range air/fuel ratio sensors using the same YSZ- Al_2O_3 layers as electrolyte and diffusion barrier. *Sens. Actuator B-Chem.*, 1996, **36(1/2/3)**: 278–284.
- [2] PENG Z Y, LIU M L, BALKO E. A new type of amperometric oxygen sensor based on a mixed-conducting composite membrane. *Sens. Actuator B-Chem.*, 2001, **72(1)**: 35–40.
- [3] GARZON F, RAISTRICK I, BROSHA E, *et al.* Dense diffusion barrier limiting current oxygen sensors. *Sens. Actuator B-Chem.*, 1998, **50(2)**: 125–130.
- [4] LIU T, GAO X, HE B G, *et al.* A limiting current oxygen sensor based on LSGM as a solid electrolyte and LSGMN (N=Fe, Co) as a dense diffusion barrier. *J. Mater. Eng. Perform.*, 2016, **25(7)**: 2943–2950.
- [5] ZHANG X F, LIU T, YU J K, *et al.* A limiting current oxygen sensor with $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ dense diffusion barrier. *J. Solid State Electrochem.*, 2017, **21(5)**: 1323–1328.
- [6] HAN X J, ZHOU F, BAO J X, *et al.* A high performance limiting current oxygen sensor with $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolyte and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ diffusion barrier. *Electrochim. Acta*, 2013(**108**): 763–768.
- [7] XIA H, LI F S, WU W J, *et al.* Limiting current oxygen sensors with LSM as dense diffusion barrier. *J. Inorg. Mater.*, 2004, **19(2)**: 411–416.
- [8] ISHIHARA T, MATSUDA H, TAKITA Y. Doped LaGaO_3 perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116(9)**: 3801–3803.
- [9] FENG M, GOODENOUGH J B. A superior oxide-ion electrolyte. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1994, **31**: 663–672.
- [10] TROFIMENKO N, ULLMAN H. Transition metal doped lanthanum gallates. *Solid State Ion.*, 1999, **118(3/4)**: 215–227.
- [11] CHEN F L, LIU M L. Study of transition metal oxide doped LaGaO_3 as electrode materials for LSGM-based solid oxide fuel cells. *J. Solid State Electrochem.*, 1998, **3(1)**: 7–14.
- [12] VAN DER PAUL W L J. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Repts.*, 1958, **13(1)**: 1–9.
- [13] YI J Y, CHOI G M. Phase characterization and electrical conductivity of $\text{LaSr}(\text{GaMg})_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ system. *Solid State Ion.*, 2002, **148(3/4)**: 557–565.
- [14] STEVENSON J W, HASINSKA K, CANFIELD N L, *et al.* Influence of cobalt and iron additions on the electrical and thermal properties of $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_{3-\delta}$. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147(9)**: 3213–3218.
- [15] STEVENSON J W, ARMSTRONG T R, CARNEIM R D, *et al.* Electrochemical properties of mixed conducting perovskites $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (M=Sr, Ba, Ca). *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143(9)**: 2722–2729.
- [16] YAREMCHENKO A A, SHAULA A L, LOGVINOVICH D I, *et al.* Oxygen-ionic conductivity of perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{M}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ (M = Fe, Co, Ni). *Mater. Chem. Phys.*, 2003, **82(3)**: 684–690.
- [17] XUE J F, SHEN Y, ZHOU Q J, *et al.* Combustion synthesis and properties of highly phase-pure perovskite electrolyte Co-doped $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ for IT-SOFCs. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2009, **35(1)**: 294–300.
- [18] KOBAYASHI K, NAGAO M, HIBINO T. A rechargeable tin-air PEM battery using SnSO_4 as an anode-active material. *Chem. Lett.*, 2016, **45(2)**: 161–163.
- [19] NAGAO M, KOBAYASHI K, YAMAMOTO Y, *et al.* Rechargeable metal-air proton-exchange membrane batteries for renewable energy storage. *ChemElectroChem*, 2016, **3(2)**: 247–255.
- [20] 方俊鑫, 陆 栋. 固体物理学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980: 164–170.
- [21] GAO X, LIU T, YU J K, *et al.* Limiting current oxygen sensor based on $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as both dense diffusion barrier and solid electrolyte. *Ceram. Int.*, 2017, **43(8)**: 6329–6332.
- [22] 李 澄. 有支撑高通量致密钕镍系透氧膜的制备与表征. 南京: 南京工业大学博士学位论文, 2005.