

DOI: 10.19650/j.cnki.cjsi.J2108313

新型固体电解质基氮氧化物传感器的制备与性能研究^{*}

王远西¹, 王 岭², 孟维薇²
(1. 同济大学电子与信息工程学院 上海 201804; 2. 华北理工大学化学工程学院 唐山 063210)

摘 要:氮氧化物(NO_x , $\text{NO}+\text{NO}_2$)是我国首要的气体污染源之一,其对自然环境和人类健康均造成了严重的威胁,因此开发原位检测 NO_x 的高效检测设备势在必行。 NO_x 的排放源主要为工业废气和汽车尾气,其气体温度较高、成分比较复杂,而固体电解质基气体传感器可以实现高温下对 NO_x 的高选择性、高灵敏度检测。本研究以 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ 的复合材料为敏感电极,以 YSZ 为固体电解质构建了阻抗型 NO_x 传感器。采用 XRD、SEM 和 EDX 对传感器进行了表征,并系统研究了传感器在高温下对 NO 的敏感特性。结果表明: $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ 敏感电极材料呈颗粒状,粒径约为 200 nm,并且敏感电极以疏松多孔的状态覆盖在电解质表面,有利于气体的扩散和传质。传感器对 NO_x 具有良好的响应-恢复特性,并且 O_2 浓度对传感器的影响较小。此外,传感器具有较好的重现性、稳定性、选择性。为了进一步将传感器应用于在高温下原位检测 NO_x ,制备了自加热型的新型传感器。该传感器表现出良好的敏感特性,其检测浓度范围为 $10\times10^{-6}\sim1\,500\times10^{-6}$ 。此外,该自加热型传感器具有较好的重现性。本研究将为原位检测高温下的 NO_x 气体提供新思路。

关键词:氮氧化物;复合敏感材料;固体电解质;气体传感器;敏感性能

中图分类号: TH89 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 530.41

Preparation and properties study of a novel NO_x sensor based on solid electrolyte

Wang Yuanxi¹, Wang Ling², Meng Weiwei²
(1. College of Electronics and Information Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China;
2. College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: As a major gas pollution source in our country, the NO_x poses a serious threat to the natural environment and human health. Therefore, it is necessary to develop high-efficiency detection equipment for the in-situ detection of NO_x . The emission sources of NO_x are mainly industrial exhaust gas and automobile exhaust gas. The gas temperature is relatively high and the composition is relatively complicated. The solid electrolyte-based gas sensor can realize high selectivity and high sensitivity detection of NO_x at high temperature. In this study, a $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ composite material is used as the sensing electrode and YSZ is used as the solid electrolyte to prepare the impedance metric NO_x sensor. The sensor is characterized by XRD, SEM and EDX, and the NO_x sensing performance at high temperature is systematically studied. Results show that the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ sensing electrode with about 200 nm particle size has a high specific surface area due to the loose and porous structure, which is conducive to gas diffusion and mass transfer. The sensor shows a good response-recovery characteristic to NO_x , and the O_2 concentration has little influence on the sensor. In addition, the sensor shows good reproducibility, stability, and selectivity. To further apply the sensor for the in-situ detection of NO_x under high temperature, a novel self-heated sensor is proposed. The sensor shows good sensitivity characteristics, and the concentration detection range is $10\times10^{-6}\sim1\,500\times10^{-6}$. In addition, the self-heating sensor shows good reproducibility. This study provides a new idea for the in-situ detection of NO_x gas at high temperature.

Keywords: NO_x ; composite sensitive material; solid electrolyte; gas sensor; sensitive performance

0 引言

近年来,由于国民经济持续发展、城市化进程不断加快,工业生产和汽车运输中使用的化石燃料显著增多,导致了我国的大气污染状况愈加严重。因此国家颁布了《环境空气质量标准》、《中华人民共和国大气污染防治法》、《打赢蓝天保卫战三年行动计划》等一系列法规来保护和改善环境,防治大气污染。根据中国生态环境公报,氮氧化物(NO_x)是我国大气污染的主要污染源之一,能够造成酸雨和光化学烟雾并且破坏臭氧层。更为严重的是,人体长期暴露在高浓度 NO_x 中会引起呼吸道疾病,甚至造成死亡^[1-2]。为了减少 NO_x 排放,有必要对其进行实时原位监测,以便优化燃烧和尾气后处理工艺。

我国 NO_x 的排放大部分均来自于化石燃料(汽油、煤炭等)的燃烧,其中汽车尾气和工业烟气是两大主要排放源^[3-4]。燃料在高温燃烧条件下产生的 NO_x 主要以 NO 的形式存在,最初排放的 NO_x 中 NO 占 90% 以上,排入大气后部分再氧化成 NO_2 ,因此需要对燃烧后废气中的 NO 进行实时监测^[5]。汽车尾气和工业烟气中环境恶劣,一般为 500℃ 以上的高温并且气体成分复杂,甚至具有腐蚀性^[6]。而固体电解质基传感器由于其优异的高温稳定性和选择性,适用于上述恶劣环境中 NO_x 的可靠测量^[7-9]。其中,使用氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)作为固体电解质的传感器应用最为广泛^[10-12]。

传感器的灵敏度、重现性、稳定性和选择性等重要参数主要与敏感电极材料的性能有关。迄今为止,已经开发了许多敏感电极材料用于高温 NO 传感器,如 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-8}$ ^[13]、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ ^[14]、 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3-8}$ ^[15]、 Pt ^[16-17]、 CdMn_2O_4 ^[5]、 CdCr_2O_4 ^[18] 等。近年来,复合敏感材料由于其结构的独特性和成分的灵活性吸引了众多科研工作者的目光。复合敏感材料指的是由两种或两种以上的材料复合而成的一种多元敏感电极,它不仅可以保留各组分自身的性能,还可以通过改变其组成来调控敏感特性,使其能更好地满足对特定气体的检测需求。如 Martin 等^[19]使用 YSZ/ Cr_2O_3 复合电极制备了 YSZ 基阻抗型 NO_x 传感器,获得了优良的传感器性能。其 NO_x 浓度检测范围为 $8\times 10^{-6}\sim 50\times 10^{-6}$,从 2% 到 18.9% 的 O_2 浓度范围内,传感器对 NO_x 的响应值与 NO_x 浓度之间线性相关。到目前为止,三元复合材料用于 NO 传感器的研究还没有报道。

本研究以 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ 三元复合材料为敏感电极制备了阻抗型 NO_x 传感器,用于高温下 NO_x 的监测。系统研究了传感器在高温下对 NO_x 的灵敏性、重现性、稳定性和选择性。并成功地制备了自加热型传感器,可用于汽车尾气或工业烟气中对 NO_x 的实时监测。

1 方法与实验

1.1 固体电解质的制备

非自加热型传感器的固体电解质:向 YSZ 粉末(3 mol% Y_2O_3 , 苏州优纳纳米材料有限公司, 99%, 50 nm)中加入 1.5 wt% 的 PVB(粘结剂),准确称量后放入聚四氟乙烯球磨罐当中。向球磨罐中加入适量的无水乙醇和氧化锆小球,密封严实后置于自动球磨机上。连续球磨 24 h 之后,将料液常温干燥。然后用电子天平称取 0.8 g 干燥后的粉体放入模具当中,用手动压片机在 5 MPa 下将其压成直径为 13 mm 的圆片。最后将片体用冷等静压机于 300 MPa 下进行最终成型。将压制好的片体放入马弗炉当中,于 1 600℃ 下煅烧 6 h 得到致密的 YSZ 固体电解质基片。

1.2 传感器基板的制备

在 YSZ 固体电解质的表面分别用铂浆涂两条细铂线,并将细 Pt 丝通过 Pt 浆的粘结作用固定铂线的末端。然后将涂好铂浆的固体电解质于 800℃ 下煅烧 1 h,便可制成传感器基板。

自加热型传感器的传感器基板为 $51\times 4\times 1$ mm 的条状 YSZ(3 mol% Y_2O_3),表面印刷有两条铂线,背面印刷加热电路,其示意图如图 1(b) 所示。

1.3 敏感电极的制备

将纳米 Co_3O_4 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 99.5%)、纳米 Cr_2O_3 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 98%) 和 YSZ 粉体按照一定的比例称量之后,加入无水乙醇和氧化锆球进行湿法球磨。球磨完成后,自然晾干。将混匀后的粉末与有机载体(94% wt 松油醇+6% wt 乙基纤维素)按照质量比 3:7 混合均匀,采用丝网印刷技术将其涂覆在致密电解质一侧。在 1 000℃ 下煅烧后,致密的电解质基片上形成具有一定厚度的敏感电极层。

传感器示意图如图 1 所示。

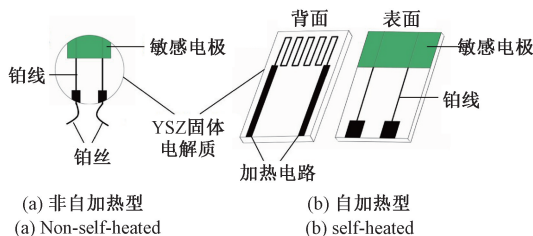


图1 传感器示意图

Fig. 1 Schematic structure of the sensor

1.4 材料的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D/MAX2500PC, Rigaku)测定材料的相组成, X 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),

扫描速度为 10°/min,扫描范围 $2\theta = 10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 。用扫描电镜和面扫描能谱(SEM,EDX,JSM-IT100,JEOL)对样品的微观形貌和元素组成进行表征。

1.5 传感器的性能测试

非自加热型传感器的敏感性能测试:将传感器两端的细 Pt 丝通过两根外接的 Pt 丝与电化学工作站相连。然后将传感器放进单侧密封的石英玻璃管内并置于管式炉中,将石英管加热到所需的操作温度。配气方式为动态配气,以 N_2 和 O_2 为背景气, $5\,000 \times 10^{-6}$ 的 NO 标准气(北京华元气体有限公司)为 NO 源。系统总流量为 $100\text{ cm}^3/\text{min}$ 。用质量流量计和数字显示仪联用来准确控制目标气体浓度。

自加热型传感器的敏感性能测试:使用配置有 4 个金属弹簧夹的商用传感器接头来固定传感器。用橡胶塞将传感器接头固定封装在石英管中,使传感器直接暴露在气流中。并使用密封胶来密封 4 根导线周围的间隙,这 4 根导线分别连接传感器测试电极和加热电路。用外接直流电源(深圳市固测电子有限公司,60 V,20 A)对加热电路施加一定的电压,从而控制传感器的工作温度。配气方式与非自加热型传感器的配气方式一致。

用电化学工作站(上海辰华仪器有限公司,CHI660E)测试传感器在不同浓度 NO 下的时间-相角($t-\theta$)响应恢复曲线,测试频率为 0.5 Hz,微扰电压为 50 mV。

2 结 果

2.1 传感器的表征

1) XRD 分析

图 2 为在 $1\,000^{\circ}\text{C}$ 下处理之后的自加热型传感器的 XRD 图谱。如图 2 所示,大部分衍射峰与 $((ZrO_2)_{0.972}(Y_2O_3)_{0.028})_{0.973}$ 的标准卡片(JCPDS 01-070-4426)相对应。小部分衍射峰与 Cr_2O_3 (JCPDS 00-038-1479) 和 Co_3O_4 (JCPDS 01-078-1970) 相对应,这是由于与固体电解质基板(YSZ)相比,敏感电极的含量相对要低的多。除此之外,没有检测到其他杂峰,这表明 $Co_3O_4/Cr_2O_3/YSZ$ 之间的化学兼容性良好。

2) SEM 和 EDX 分析

图 3 为自加热型传感器的表面和断面的 SEM 图片。由图 3(a)可以看出, $Co_3O_4/Cr_2O_3/YSZ$ 复合敏感电极由不规则的颗粒组成,其粒径在 $100 \sim 200\text{ nm}$ 之间。图 3(b)为传感器断面的 SEM 图片,其中,图片下方致密部分为 YSZ 固体电解质,上方疏松多孔的部分为敏感电极,这种多孔结构有利于 NO 的扩散传质。由图可知,敏感电极与 YSZ 紧密结合在一起,并且敏感电极的厚度约为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 。

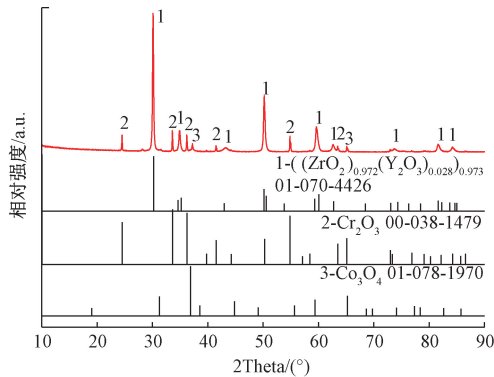


图 2 自加热型传感器的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD diagram of the self-heated sensor

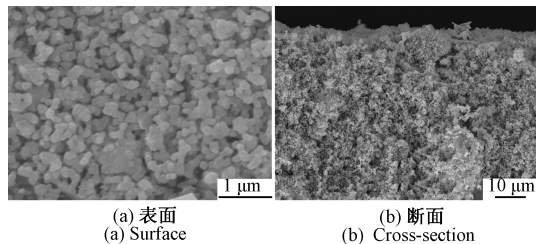


图 3 自加热型传感器的 SEM 图片
Fig. 3 SEM images of the self-heated sensor

图 4 为自加热型传感器的表面 SEM 照片以及其对应的面扫描能谱图。通过 Cr、Co、Zr、Y 和 O 元素的分布情况,可以看出敏感电极的 3 种组成部分 Co_3O_4 、 Cr_2O_3 和 YSZ 分布的比较均匀。

2.2 非自加热型传感器的性能测试

1) 敏感性能

将非自加热型传感器置于管式炉中于 500°C 下进行敏感性能测试,背景气分别为 4%、10% 和 14% 的 O_2 , NO 浓度范围为 $50 \times 10^{-6} \sim 1\,500 \times 10^{-6}$,测试结果如图 5(a)所示。传感器在背景气中表现出稳定的基线 θ 值。当向背景气中加入 NO 后,传感器的 θ 值变化至相对稳定的状态,并且响应值随着 NO 浓度的升高而增大;当停止向背景气中注入 NO 后,传感器的 θ 值又迅速返回至基线 θ 值。图 5(b)为传感器的响应值与 NO 浓度之间的关系。由图可以看出,传感器的响应值和 NO 浓度之间的线性拟合明显分为 $50 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$ 和 $500 \times 10^{-6} \sim 1\,500 \times 10^{-6}$ 两段。其中,传感器在低浓度 NO 区间具有更高的灵敏度,是因为 NO 浓度逐渐达到饱和,这与文献中的结果保持一致^[20]。并且虽然随着 O_2 浓度的降低,基线值也逐渐降低,如图 5(a)所示,但是传感器在不同 O_2 浓度中的灵敏度变化不大,如图 5(b)所示,因此可以认为 O_2 浓度对传感器的影响较小。

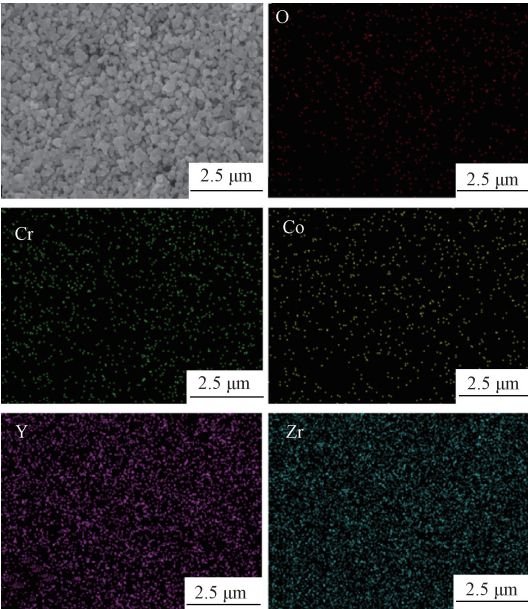


图 4 自加热型传感器表面的 SEM 图以及对应的面扫描能谱
Fig. 4 SEM images and corresponding EDX mapping of the self-heated sensor

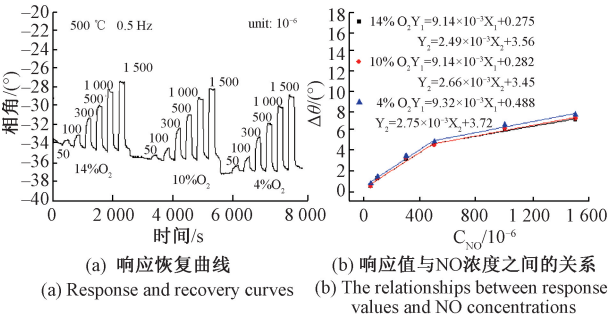


图 5 非自加热型传感器的敏感性能
Fig. 5 Sensing performance of the non-self-heated sensor

2) 重现性

为了验证传感器的重现性,平行制备了 6 组传感器进行敏感性能测试,测试结果如图 6 所示。这 6 组传感器均能够快速地对 $50\times10^{-6}\sim1\,500\times10^{-6}$ 的 NO 做出良好的响应,并且表现出相同的响应规律。虽然每个传感器的响应值和基线值略有不同,在实际应用时,可以通过提前校准来保证每个传感器都能准确地检测 NO 浓度。总的来说,传感器具有较好的重现性。

3) 稳定性

稳定性是气体传感器的关键性能之一,采用两种方式测试了传感器的高温稳定性和响应信号的长期稳定性。图 7(a) 为传感器在 500℃ 的高温中连续测试了 36 和 72 h 后的响应曲线与初始响应曲线的对比。如图 7(a) 所示,3 组曲线的重合度较高,浓度检测限和响应值均没

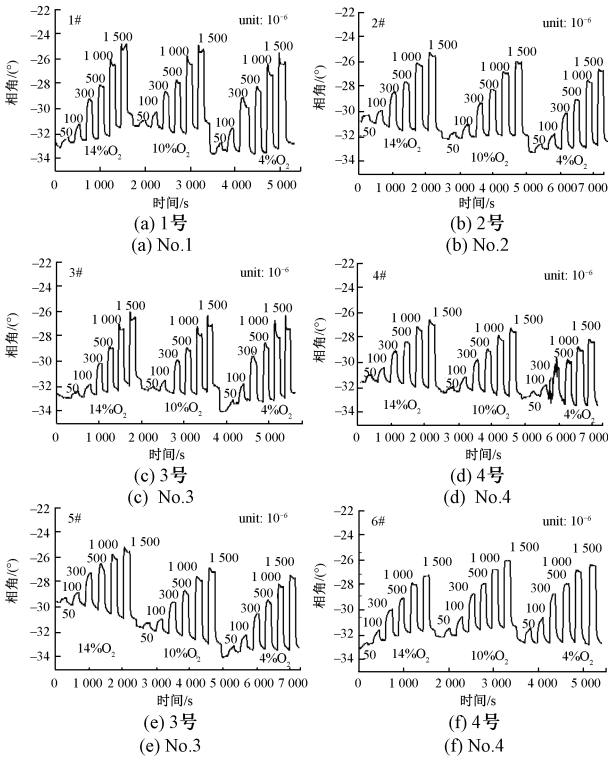


图 6 非自加热型传感器的重现性
Fig. 6 Reproducibility of the non-self-heated sensor

有明显变化。这表明传感器具备较好的高温稳定性,即可以在高温中连续使用。

图 7(b) 为传感器在 500℃、14% O₂ 时对 $1\,500\times10^{-6}$ NO 连续 25 h 的响应曲线。如图 7(b) 所示,在测试期间,传感器的响应值几乎保持恒定,其的最大波动率仅为 2%,这表明传感器响应信号的长期稳定性良好。

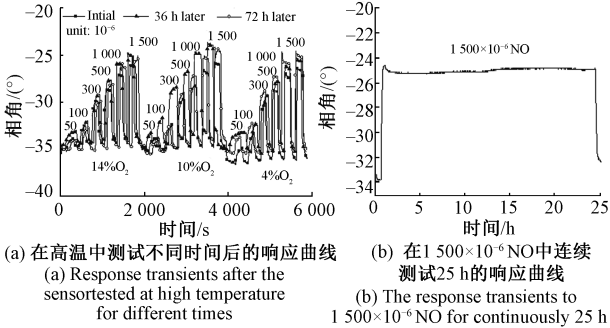


图 7 非自加热型传感器的稳定性
Fig. 7 Stability of the non-self-heated sensor

4) 抗干扰性能

在 NO 传感器的实际工作环境中经常存在 NO₂、CH₄、CO₂、NH₃ 和 H₂ 等干扰气体,并且环境的相对湿度 (RH) 也经常是不同的,因此传感器的抗干扰性能十分重要。图 8(a)~(e) 为传感器在 $1\,000\times10^{-6}$ NO 存在下对

NH_3 、 CH_4 、 NO_2 、 CO_2 、 H_2 等干扰气体的响应-恢复曲线。如图 8 所示, NH_3 、 CH_4 和 CO_2 等气体对传感器的 NO 响应信号几乎没有影响,说明该传感器对上述气体具有不错的抗干扰性能。而 H_2 作为干扰气体可能会对传感器的响应有轻微的扰动,然而实际的尾气当中 H_2 的含量是极低的,也就是说 H_2 并不足以对传感器的 NO 响应信号产生干扰。

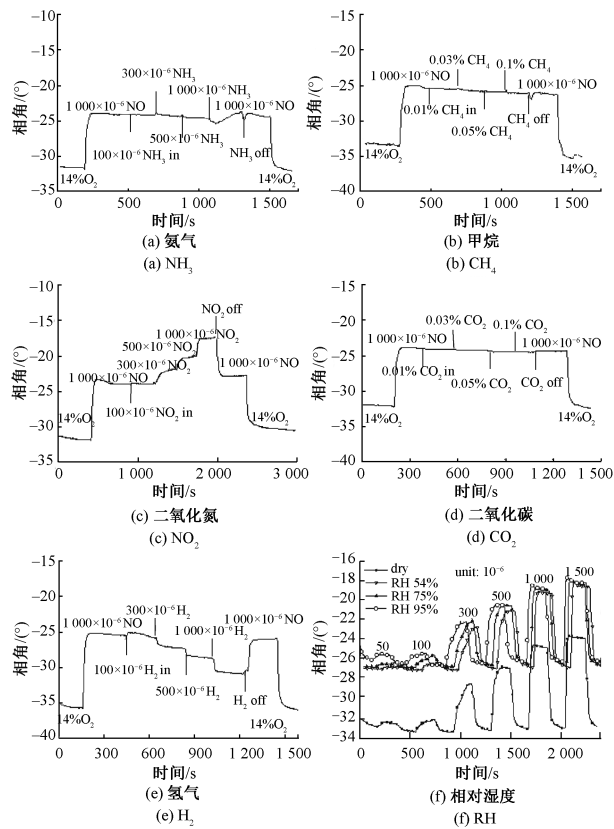


图 8 非自加热型传感器的抗干扰性能

Fig. 8 Anti-interference ability of the non-self-heated sensor

值得注意的是,当 NO_2 通入 $1\,000\times10^{-6}$ 的 NO 当中后,传感器的响应信号出现了明显的正移,并且通入 $1\,000\times10^{-6}$ 的 NO_2 后传感器信号的变化值与 $1\,000\times10^{-6}$ NO 的响应值几乎相等。即该传感器对 NO 和 NO_2 的响应信号方向相同并且响应值近似相等,这表明该传感器可用来检测 NO_x ($\text{NO}+\text{NO}_2$) 的总量,这是阻抗型传感器独特的优点。

此外,为了检验 RH 对传感器响应信号的影响,测试了传感器在不同 RH 下的响应-恢复曲线。如图 8(f) 所示,虽然传感器在不同 RH 下的基线值和干燥时的基线值存在一定的差异,但是响应曲线具有一定的重合度,这表明 RH 对传感器的 NO 响应值影响较小。

2.3 自加热型传感器的性能测试

1) 不同加热电压下的敏感性能

用外接直流电源对加热电路施加不同的电压,来保

证传感器不同的工作温度。自加热型传感器的加热电压与温度之间的线性关系如图 9 所示,根据线性方程 $Y=108.65X-143.02$,可计算出 5.5~6.1 V 加热电压下自加热型传感器的工作温度范围为 456℃~520℃。

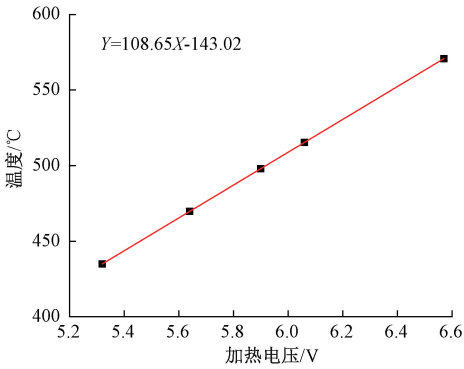


图 9 自加热型传感器的加热电压与温度的对应关系

Fig. 9 The corresponding relationship between heating voltage and measured temperature of the self-heated sensor

图 10 为传感器对 $10\times10^{-6}\sim1\,500\times10^{-6}$ NO 的响应恢复曲线,如图 10 所示,在 5.5~6.1 V 的加热电压范围内,传感器均表现出较好的响应-恢复特性。当加热电压较低时,传感器的温度相对较低,对低浓度的 NO 响应较小。并且响应信号的恢复时间较长,出现了基线漂移现象

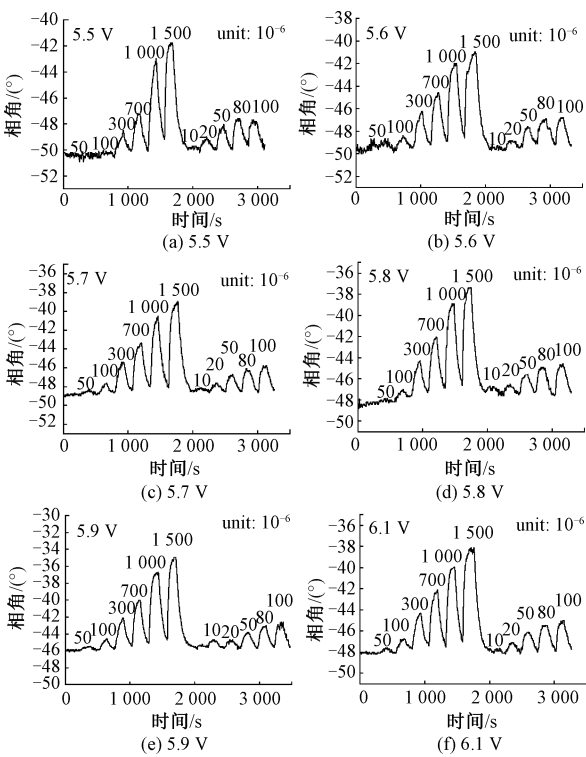


图 10 自加热型传感器在不同加热电压下的敏感性能

Fig. 10 Sensing performance of the self-heated sensor under different heating voltages

象,这位由于在低温下,电化学反应缓慢。当加热电压提高到 5.9 V 后,传感器的响应值明显变大,基线漂移情况有所改善,并且其浓度检测下限降低至 10×10^{-6} 。而当加热电压进一步升高至 6.1 V 后,传感器的响应值略有下降。因此,实际应用时该传感器的加热电压应为 5.9 V,对应的工作温度为 498℃。这表明两种传感器的最佳工作温度保持一致。

2) 重现性

为了验证自加热型传感器的重现性,平行制备了 4 组传感器进行敏感性能测试,测试结果如图 11 所示。这 4 组传感器的响应规律相同,均能够检测到低至 10×10^{-6} 的 NO。4 组传感器对 $1\ 500\times10^{-6}$ NO 的响应值分别为 9.8°、9.4°、8.9°和 9.1°,最大差异率为 9%。这表明该自加热型传感器具有优异的重现性。

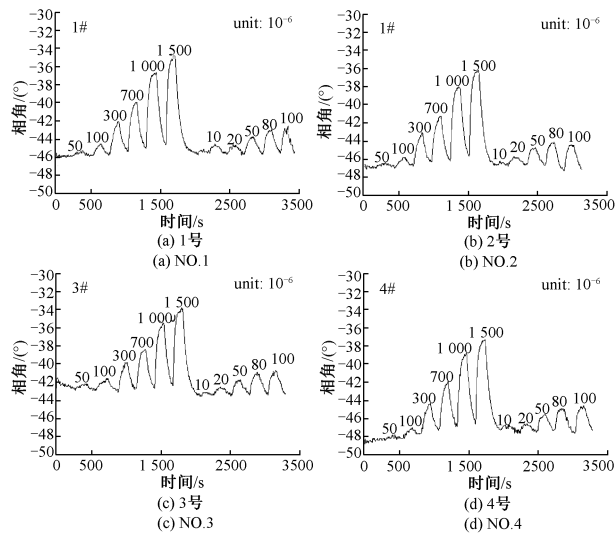


图 11 4 组自加热型传感器在 5.9 V 加热电压下的敏感性能
Fig. 11 Sensing performance of four self-heated sensors under 5.9 V heating voltage

3 结 论

本研究以 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ 的复合材料为敏感电极,以 YSZ 为固体电解质成功制备了非自加热型和自加热型两种 NO_x 传感器,并研究了其在高温下对 NO_x 的敏感性能。非自加热型传感器在 4%~14% O_2 中对 NO_x 均表现出良好的敏感特性。此外,该传感器具有优异的重现性、稳定性和抗干扰性能。这些性能表明 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ 敏感电极具有优异的电催化活性,因此以其为敏感材料制备了自加热型传感器。该传感器对 NO_x 表现出良好的敏感特性,其检测限低至 10×10^{-6} ,并且表现出优异的重现性。因此该自加热型传感器可用于高温下原位检测尾气当中的 NO_x 。

参考文献

[1] IELPO P, MANGIA C, MARRA G P, et al. Outdoor spatial distribution and indoor levels of NO_2 and SO_2 in a high environmental risk site of the South Italy [J]. Science of The Total Environment, 2019, 648:787-789.

[2] SHAW C, BOULIC M, LONGLEY I, et al. The association between indoor and outdoor NO_2 levels: A case study in 50 residences in an urban neighbourhood in New Zealand[J]. Sustainable Cities and Society, 2020, 56:102093.

[3] ZONG Z, TAN Y, WANG X, et al. Dual-modelling-based source apportionment of NO_x in five Chinese megacities: Providing the isotopic footprint from 2013 to 2014 [J]. Environment International, 2020, 137: 105592.

[4] ZHANG Z Y, ZHENG N J, ZHANG D, et al. Rayleigh based concept to track NO_x emission sources in urban areas of China[J]. Science of the Total Environment, 2020, 704: 135362.

[5] MIURA N, LU G Y, YAMAZOE N, et al. Mixed potential type NO sensor based on stabilized zirconia and oxide electrode [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(2) : L33-L35.

[6] SEKHAR P K, BROSHA E L, MUKUNDAN R, et al. Application of commercial automotive sensor manufacturing methods or NO_x/NH_3 mixed potential sensors for on-board emissions control[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 144: 112-119.

[7] LI C, MENG W, XU X D, et al. High performance solid electrolyte-based NO_2 sensor based on $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ derived from metal-organic framework[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 302:127173.

[8] UEDA T, DEFFERRIERE T, HYODO T, et al. Nanostructured pr-doped ceria (PCO) thin films as sensing electrodes in solid-electrolyte type gas sensors with enhanced toluene sensitivity [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 317:128037.

[9] WANG J, LIU A, WANG C L, et al. Solid state electrolyte type gas sensor using stabilized zirconia and MTiO_3 (M: Zn, Co and Ni)-SE for detection of low concentration of SO_2 [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 296:126644.

[10] MIURA N, NAKATOU M, ZHUIYKOV S. Impedancetric gas sensor based on zirconia solid electrolyte and oxide sensing electrode for detecting total NO_x at high temperature[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, 93:221-228.

- [11] BALAMURUGAN C, SON C J, HONG J, et al. Enhanced mixed potential NO_x gas response performance of surface modified and NiO nanoparticles infiltrated solid-state electrochemical-based NiO-YSZ composite sensing electrodes [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 262: 664-677.
- [12] BHARDWAJ A, HONG J, KIM I H, et al. Effects of electronic probe's architecture on the sensing performance of mixed-potential based NO_x sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 282: 426-436.
- [13] JENS Z, DANIELA F, KRISTINA A, et al. Perovskite related electrode materials with enhanced NO sensitivity for mixed potential sensors [J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179: 1628-1631.
- [14] DANIELA F, JENS Z, ULRICH G. NO sensitivity of perovskite-type electrode materials $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{B}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ (B=Mn, Cr; B=Ni, Fe, Co; x=0, 0.1, ..., 0.6) in mixed potential sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 223: 723-729.
- [15] KATARINA C, MICHAŁ Ś, LIBU M, et al. Impedancemetric NO sensor based on YSZ/perovskite neodymium cobaltite operating at high temperatures [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 228: 612-624.
- [16] NICHOLAS F S, HONGBIN D, SHEIKH A A, et al. Microporous zeolite modified yttria stabilized zirconia (YSZ) sensors for nitric oxide (NO) determination in harsh environments [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2002, 82: 142-149.
- [17] THOMAS R, JULIA L, GUNTER H, et al. On the influence of the NO_x equilibrium reaction on mixed potential sensor signals: A comparison between FE modelling and experimental data [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 296: 126627.
- [18] MIURA N, LU G Y, ONO M, et al. Selective detection of NO by using an amperometric sensor based on stabilized zirconia and oxide electrode [J]. *Solid State Ionics*, 1999, 117: 83-290.
- [19] MARTIN L P, WOO L Y, GLASS R S. Impedancemetric NO_x sensing using YSZ electrolyte and YSZ/Cr₂O₃ composite electrodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154 (3): J97-J104.
- [20] SCHONAUER D, WIESNER K, FLEISCHER M, et al.

Selective mixed potential ammonia exhaust gas sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 140 (2): 585-590.

作者简介



王远西, 2016 年于上海电力大学获学士学位, 于 2018 年于英国赫尔大学获硕士学位, 2020 年就读于同济大学电子与信息工程学院攻读博士学位。主要研究方向为新型电化学传感器。

E-mail: 2010146@tongji.edu.cn

Wang Yuanxi received his B.Sc. degree from Shanghai University of Electric Power in 2016, and received his M.Sc. degree from University of Hull in the United Kingdom in 2018. He studies at College of Electronics and Information Engineering, Tongji University from 2020. His main research direction is the preparation of solid electrolytes and new electrochemical sensors.



王岭, 1984 年于河北科技大学获学士学位, 1990 年于河北大学获硕士学位, 1999 年于北京科技大学获博士学位, 现任华北科技大学教授。主要研究方向为固体电解质的制备和新型电化学传感器。

E-mail: tswling@126.com

Wang Ling received his B.Sc. degree from Hebei University of Science and Technology in 1984, received his M.Sc. degree from Hebei University in 1990, and received his Ph.D. degree from University of Science & Technology Beijing in 1999. He is currently a professor at North China University of Science and Technology. His main research interests include preparation of solid electrolytes and Novel electrochemical sensor.



孟维薇, 2014 年于河北联合大学获得学士学位, 2017 年于华北理工大学获得硕士学位, 2021 年于华北理工大学获得博士学位, 现为华北理工大学讲师, 主要研究方向为固体电解质的制备及新型电化学传感器。

E-mail: MengWW@ncst.edu.cn

Meng Weiwei received her B.Sc. degree from Hebei United University in 2014, and received her M.Sc. degree and Ph.D. degree both from North China University of Science and Technology in 2017 and 2021, respectively. She is currently a lecturer at North China University of Science and Technology. Her main research interests include preparation of solid electrolytes and Novel electrochemical sensor.