

纳米结构 CuO 为敏感电极的阻抗谱型 NO₂ 传感器

王 岭* 郝增川 戴 磊 李跃华 吴印林 崔广华

(河北联合大学化学工程学院, 唐山 063009)

摘要: 以浸渍技术制备的纳米 CuO 颗粒作敏感电极, 以 YSZ 作为固体电解质制备了阻抗谱型 NO₂ 传感器。采用 XRD、SEM 对 NO₂ 传感器敏感材料的相组成和微观形貌进行了表征, 应用电化学工作站测试了传感器的敏感性能。结果表明: 浸渍法制得的 CuO 颗粒均匀分布在电解质的多孔层内, 粒径在 200 nm 左右。在 450~550 °C, 传感器对 NO₂ 有良好的敏感性, 在 0.1 Hz 总阻抗 $|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$ 与 NO₂ 浓度 (0~200 mL·m⁻³) 呈良好的线性关系。传感器的固有响应时间为 50 s, 共存的 O₂ 和 CO₂ 气体对传感器敏感性能几乎没有影响。

关键词: 阻抗谱型 NO₂ 传感器; 浸渍技术; CuO 纳米颗粒; YSZ

中图分类号: TP212.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2012)01-0081-07

Impedancemetric-Type NO₂ Sensor with CuO Nano-Structured Sensing Electrode

WANG Ling* HAO Zeng-Chuan DAI Lei LI Yue-Hua WU Yin-Lin CUI Guang-Hua

(College of Chemical Engineering, Hebei United University, Tangshan, Hebei 063009, China)

Abstract: An impedancemetric NO₂ sensor was fabricated with infiltrated nano-structured CuO as sensing electrode and YSZ as solid electrolyte. The phase composition and microstructure of sensing material of the sensor were characterized by XRD and SEM. NO₂ sensing performance of the sensor was investigated by electrochemical measurement. The results indicate that the CuO particles uniformly distribute in porous YSZ layer and their sizes are around 200 nm. The sensor shows good response to NO₂. The total impedance values $|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$ of the device at 0.1 Hz are found to vary almost linearly with the NO₂ concentrations from 0 to 200 mL·m⁻³ at 450~550 °C. The response time of the sensor is about 50 s and sensing performance to NO₂ of the device are hardly affected by co-existent O₂ and CO₂.

Key words: impedancemetric-type NO₂ sensor; infiltration technology; CuO nanoparticles; YSZ

0 引 言

氮氧化物(NO_x)作为大气主要污染物严重威胁人类的健康与生存, 而大气中 NO_x 的 50% 来源于汽车尾气的排放, 为此各国都已经立法对汽车尾气 NO_x 等污染物的排放进行严格控制。汽油机在稀薄燃烧(Lean Burn)下运行可有效降低 NO_x、CO 和 HC 排放, 提高热效率^[1], 但传统的三元催化转化器不能

有效去除尾气中的 NO_x。为此人们提出采用“吸藏还原催化剂”来解决在此条件下 NO_x 的去除问题^[2]。然而, 要监测催化剂的效率, 控制 Rich Spide 开始时刻, 提供最低限度的 Rich Spide 来节约燃料, 就必须在催化装置的前后安装 NO_x 传感器, 在线监测 NO_x 含量。因此开发响应速度快、灵敏度高和定量性能好的 NO_x 传感器就变得极为迫切。

在现有的 NO_x 传感器中, 基于固体电解质的

收稿日期: 2011-07-09。收修稿日期: 2011-08-31。

国家自然科学基金(No.50772030, 50972038), 河北省重点基础研究(No.09965119D)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tswling@126.com, Tel: 0315-2592170

NO_x 传感器最可能满足上述要求。固体电解质基 NO_x 传感器根据其工作原理可以分为三类:混合位型 NO_x 传感器^[3-9]、电流型 NO_x 传感器^[10-14]和阻抗谱型 NO_x 传感器^[15-23]。阻抗谱型传感器是最近发展的一种传感器,与混合位型传感器具有类似结构,即以 $\text{YSZ}(\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{2-\alpha})$ 为固体电解质,金属氧化物作为敏感电极, $\text{Pt}(\text{Au})$ 作为参比电极制成。它是利用在传感器中,敏感电极、固体电解质以及 NO_x 气体三相界面的电化学反应阻抗随 NO_x 浓度的改变而检测 NO_x 浓度^[12]。

在阻抗谱型 NO_x 传感器的发展过程中,研究最多的就是以尖晶石类金属复合氧化物为敏感电极制成的传感器。Norio^[18]等以 YSZ 管作为固体电解质并以尖晶石类氧化物为敏感电极制备了一系列的 NO_x 传感器,这种装置可在很高的温度下(如 700 °C)检测汽车尾气中 NO_x 的总含量,其中,以 ZnCr_2O_4 为敏感电极制备的传感器显示出最好的气敏特性。然而, Norio 并没有解决氧气对传感器的敏感性能影响的这一问题。后来, Mathias^[19]等以 NiCr_2O_4 等为敏感电极制备了阻抗谱型传感器,其可在高温(650 °C)、有氧条件下监测 NO_x 浓度。Mitsunobu^[20]等在敏感电极 ZnO 中装载 1.5% Pt 后,传感器性能得到改善,灵敏度,特别是选择性得到提高。由于阻抗谱型 NO_x 传感器结构简单,对同一浓度 NO 和 NO_2 响应信号的大小和符号一致,因此可以测定 NO_x 的总浓度。

上述 NO_x 电化学传感器中,敏感电极材料的选择和制备方法是影响 NO_x 传感器性能的关键。最常用的 NO_x 传感器敏感材料制备方法是敏感材料制成浆液涂在电解质表面,然后高温烧结制成。这种制备方法存在两方面的问题。首先,敏感材料在高温下烧结后,颗粒大,表面积小,活性低,与电解质三相接触点少,因此会影响传感器的敏感性能。其次,在高温烧结过程中,敏感材料与电解质之间有可能发生扩散或化学反应,生成惰性相,从而导致界面电阻大,影响传感器的敏感性和长期稳定性。

浸渍技术是一种新型的敏感电极材料制备方法,被广泛应用于燃料电池电极材料的制备^[24-29]。它是将金属盐溶液注入到电解质的多孔层中,然后在一定温度下进行热处理,使盐分解生成金属氧化物纳米颗粒作为电极材料。浸渍技术具有很多优点^[28],如制备电极材料处理温度低,避免了电极和电解质

之间发生化学反应;可将电极材料的颗粒粒度控制在纳米级,增强了敏感电极材料的表面活性。本课题组采用浸渍技术已经成功的制备了一种阻抗谱型 NO_2 传感器^[30]。本文以 YSZ 为电解质,以在电解质的多孔层内用浸渍技术制备的纳米 CuO 颗粒作为敏感电极,组成了一种阻抗谱型 NO_2 传感器,研究了传感器的气敏性能。

1 实验部分

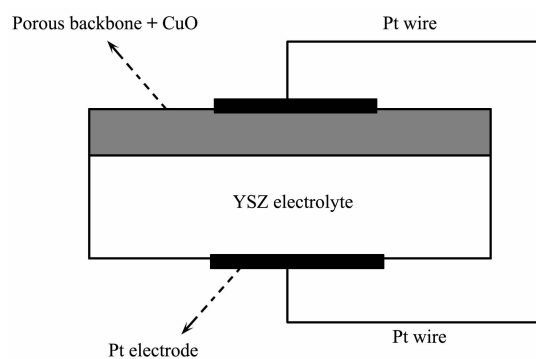
1.1 试剂及仪器

硝酸铜(99.0%,天津市泰兴试剂厂)、有机载体(96%松油醇+4%乙基纤维素)、柠檬酸(99.0%,天津市泰兴试剂厂)、YSZ 粉末、Pt 浆(西安宏星电子浆料厂)、无水乙醇(99.7%,天津市大茂化学试剂厂)。

SX16 型硅钼棒电阻炉(包头灵捷炉业工程有限公司)、IM6e 型电化学工作站(德国 Zahner 公司)、QM-ISP04 型行星球磨机(南京大学仪器厂)、YP-2 型压片机(上海齐益电子仪器有限公司)。

1.2 传感器的制备

传感器的制备过程可分为 3 个步骤。(1) YSZ 基片的制备:将 YSZ 粉、 ZrO_2 球、无水乙醇按质量比 1:2:0.5 的比例放入聚四氟乙烯球磨罐中,球磨 5h 后将浆料自然晾干。用压片机在 10 MPa 压力下将得到的粉料压成直径 13 mm,厚度 1 mm 的圆片,然后在冷等静压力机 300 MPa 下将其进一步压密。上述圆片样品于 1600 °C 烧结 5 h,得到致密的 YSZ 基片。(2) YSZ 基片上多孔层的制备:将含有 30% 石墨粉(作为造孔剂)的 YSZ 粉与有机载体(94wt%松油醇+6wt%乙基纤维素)按质量比 3:7 的比例混合,球磨 5 h 混合均匀,得到 YSZ 浆料。利用丝网印刷技术将浆料涂到上述 YSZ 基片的一面,干燥后于 1400 °C 烧结 3 h,得到 YSZ 多孔层。经 5 次涂渍后,多孔层的厚度为大约 20 μm 。(3) 浸渍法制备敏感电极:将分析纯的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶于蒸馏水中,配制成 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,为增加与 YSZ 的润湿作用,溶液中加入 5% 的无水乙醇。利用微量注射器将 6 μL $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液注入到 YSZ 多孔层中,然后在 100 °C 干燥箱中烘干,在 800 °C 空气气氛中处理 3 h,重复上述过程 9 次后 CuO 的装载量为 6.8 mg 左右。然后将上述样品的两面涂上铂浆,固定好两根铂丝引线后,800 °C 焙烧 1 h,制得 NO_2 传感器。传感器的示意图如图 1 所示。

图 1 平面阻抗谱型 NO₂ 传感器结构图Fig.1 Construction of planar impedancemetric NO₂ sensor

1.3 传感器敏感电极的表征

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。测试条件为: X 射线源为 Cu $K\alpha$ ($\lambda=0.154056$ nm), 管电压为 45 kV, 管电流为 40 mA, 扫描速度为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 $2\theta=5^\circ \sim 90^\circ$ 。运用 S-4800 型场发射扫描电镜对传感器敏感电极侧表面和断面进行微观形貌分析。

1.4 传感器的性能测试

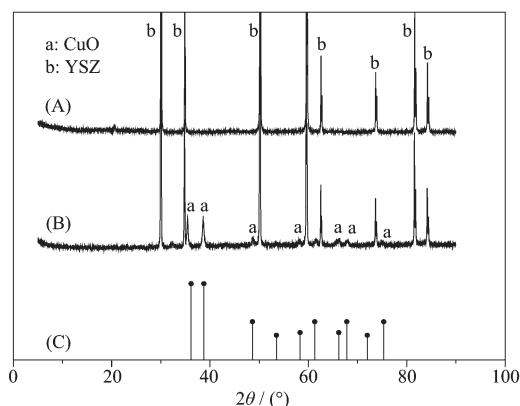
NO₂ 传感器的敏感性能测试装置由配气系统、加热系统和测试系统三部分组成。配气系统通过质量流量计调节平衡气(N₂), NO₂/N₂ 标准气($4900 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ NO₂)和 O₂ 的流量, 得到不同 NO₂ 浓度的混合气体, NO₂ 浓度控制在 $0 \sim 200 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间, 气体总流量控制在 $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。加热系统采用配有石英管的管式炉进行加热, 石英管直径为 25 mm, 长度为 1000 mm。电化学阻抗谱测试利用 IM6e 型电化学工作站进行, 采用双电极测试体系, 扰动电位为 50 mV, 频率扫描范围为 0.1 Hz~1 MHz。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征分析

图 2 为浸渍 Cu(NO₃)₂ 溶液并热处理前后传感

器敏感侧表面的 X 射线衍射图。由图可看出, 浸渍前为纯的 YSZ 相(图 2A)。而浸渍 Cu(NO₃)₂ 且 800 °C 处理 3 h 后, 传感器的敏感电极由两相组成, 其中一相是作为基体骨架的 YSZ, 另一相是 CuO(图 2B)。这表明注入到 YSZ 多孔骨架中的 Cu(NO₃)₂ 经 800 °C 处理后发生分解反应, 生成了 CuO 相。

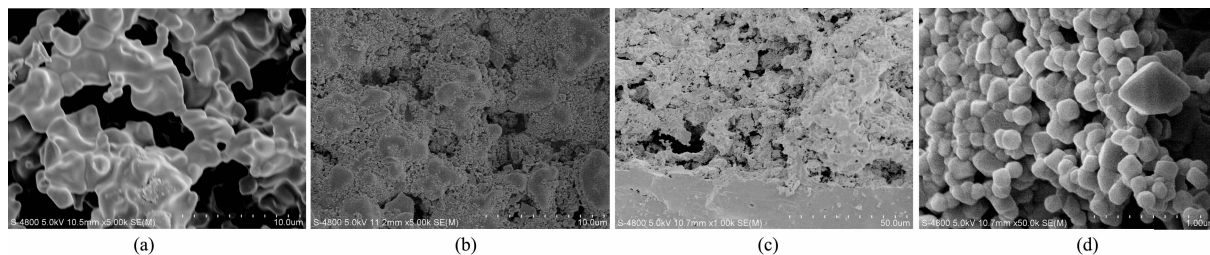


A: Before infiltration; B: After infiltration and firing; C: standard pattern of CuO (00-003-0084)

图 2 浸渍 Cu(NO₃)₂ 热处理前后传感器敏感电极表面的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of sensing electrode prepared by infiltrating Cu(NO₃)₂ and firing

图 3 为 YSZ 多孔层浸渍 Cu(NO₃)₂ 并热处理前后表面和断面的 SEM 照片。由图可以清晰的看出, 浸渍前多孔层为三维网络结构, 孔径大约为 2~10 μm (图 3a), YSZ 基板结构致密, 且与多孔骨架层联接紧密(图 3c)。由图 3b 可以看出, CuO 颗粒很好的填充在 YSZ 多孔骨架的孔隙中, 且与 YSZ 多孔骨架结构的表面结合紧密, 同时, CuO 颗粒已经进入到了多孔骨架结构的内部(图 3c)。由 YSZ 多孔层孔隙中 CuO 颗粒的放大图可以清晰的看到, 孔隙中的 CuO 颗粒粒度均匀, 粒径平均在 200 nm 左右, 这表明浸渍技术制备的敏感材料颗粒的粒径被控制在



(a) Surface before infiltration, (b) Surface after infiltration and firing, (c) Cross-section after infiltration and firing, (d) Enlarged image of CuO particles in porous YSZ

图 3 传感器敏感电极侧表面和断面的 SEM

Fig.3 SEM images of sensing electrode

纳米级。

2.2 敏感性能测试

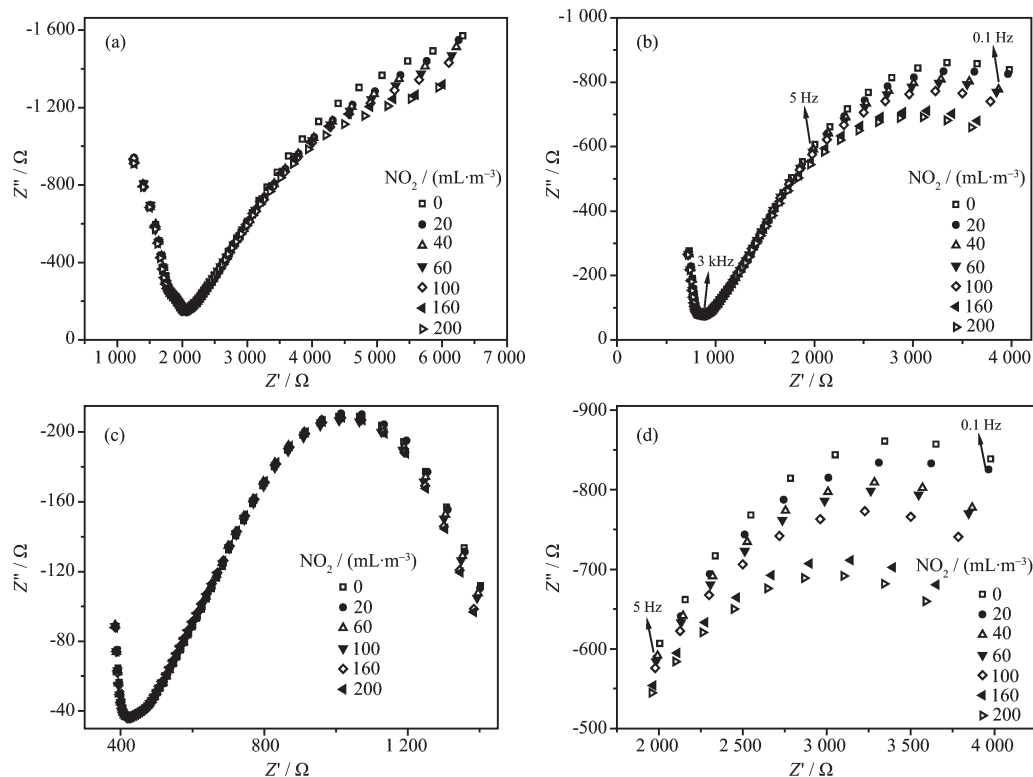
图 4a、4b 和 4c 分别为 450、500 和 550 °C 下, 频率测试范围为 0.1 Hz~1 MHz 时, 不同 NO₂ 浓度下传感器交流阻抗谱图。从图中可以看到, 在高频区 (大于 3 kHz), 不同 NO₂ 浓度下的交流阻抗谱图几乎重合在一起, 同频率下的阻抗值近似为一常数。而在低频区 (低于 5 Hz), 交流阻抗谱图随着 NO₂ 浓度的变化而改变, 且区分度随频率的减小而增大。从图中也可以看出, 在不同温度下, 改变 NO₂ 的浓度, 阻抗谱图的区分度也不同, 其中在 500 °C 时的区分度最好。由图 4b 的局部放大图 (4d) 可以清晰的看出, 在 500 °C, 频率为 0.1 Hz 时, 传感器的横坐标的 $|Z'|$ 值和纵坐标的容抗 $|Z''|$ 值随着 NO₂ 浓度的增加而减小。

另外, 从图 4a、4b 和 4c 中还可以看到, 温度对传感器的阻抗值有很大的影响, 在一定的氧浓度下, 温度由 450 °C 上升到 550 °C 时, 特定 NO₂ 浓度下传感器的阻抗值 Z' 大幅度降低。

阻抗谱型传感器一般以相对总阻值 $|\Delta Z| = |Z|_{\text{base}} -$

$|Z|_{\text{base}}$ 作为响应信号。其中, $|Z|_{\text{base}}$ 为不同 NO₂ 浓度下传感器的总阻值, $|Z|_{\text{base}}$ 为 NO₂ 浓度为 0 mL·m⁻³ 时传感器的总阻值。在固定频率 (0.1 Hz) 和一定温度下, 计算得到不同 NO₂ 浓度下的总阻值 $|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$, 并将 $|\Delta Z|$ 与 NO₂ 浓度之间作图, 其结果如图 5 所示。在 NO₂ 浓度为 0~200 mL·m⁻³ 范围内, 传感器的响应信号随着 NO₂ 浓度的增大而增大, 且与 NO₂ 浓度之间有良好的线性关系。分别对 3 条曲线做线性回归, 得到 450、500 和 550 °C 时直线斜率分别为 1.98、2.16 和 0.11 Ω·mL⁻¹·m³。由此可以看出, 在 500 °C 时斜率最大, 这表明以 CuO 为敏感电极的阻抗谱型 NO₂ 传感器在 500 °C 时具有最高的灵敏度, 可达 2.16 Ω·mL⁻¹·m³。

对于 NO₂ 阻抗谱型传感器的敏感机理, 许多研究者作了相关研究^[15,20-21]。一般认为, 在高频区, 传感器的阻抗谱图代表的是电解质的晶粒和晶界阻抗, 其不受 NO₂ 浓度的影响, 只与测试温度有关。而在低频区, 阻抗谱往往表征的是电解质与电极的界面反应阻抗, 这与 NO₂ 浓度的变化有关。在 YSZ 电解质与敏感电极界面上发生了如下的阴极反应:



(a) 450 °C, (b) 500 °C, (c) 550 °C, (d) Partially enlarged of Fig. 4b

图 4 氧浓度为 5% 时传感器在不同温度, 不同 NO₂ 浓度下的交流阻抗谱图

Fig. 4 Complex impedance plots of sensor in 5 vol% O₂ and the sample gas with each of various concentrations of NO₂ at different temperatures

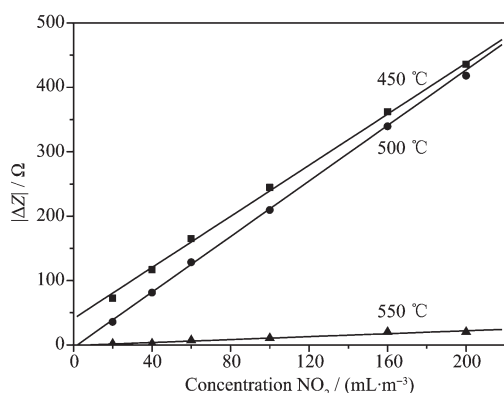


图 5 O₂ 浓度为 5%, 频率为 0.1 Hz 时, 不同温度下传感器响应信号与 NO₂ 浓度之间的关系

Fig.5 Relationship between response signal and NO₂ concentration in 5vol% O₂ with a fixed frequency of 0.1 Hz at different temperatures



而在另一侧发生了如下的阳极反应:



因此, 低频下的总阻抗与 NO₂ 的浓度相关。

对于本研究传感器来说, 由于敏感电极为浸渍技术制备的 CuO 纳米颗粒, 与传统的敏感电极相比, 其比表面积和活性大大增加, 因而增加了吸附在敏感电极上的 NO₂ 分子的数量, 同时电极、电解质和 NO₂ 气体三相界面上反应单元数量也随之增加, 从而提高了敏感电极上电化学反应的强度。因此, 在同样条件下, 本研究传感器的阻抗值比文献中报道的同类传感器的阻抗值低将近 10 倍^[16-18,31]。而其相对灵敏度比文献报道的传感器也有一定的提高^[31]。

响应和恢复速度是传感器最重要的指标之一。图 6 为气体的总流速为 200 mL·min⁻¹ 时, NO₂ 传感器在 500 °C, 频率为 0.1 Hz 下的响应曲线。由图可以看出, 在此条件下, 传感器对 NO₂ 有较好的响应和恢复速度, 90% 的信号响应和恢复时间分别为 120 s 和 180 s。传感器的响应时间包括传感器固有的响应时间和测试系统中气体置换所需的时间。为了得到传感器真实的响应时间, 在本实验中测试了气体总流速对传感器响应时间的影响, 结果如图 7 所示。响应时间随着气体总流速的提高明显减小, 当气体的总流速达到或超过 400 mL·min⁻¹ 时, 传感器的响应和恢复时间分别为 50 s 和 62 s, 并且随着气体总流速的继续增加响应基本保持不变, 这表明

传感器真实的响应时间为 50 s 左右。

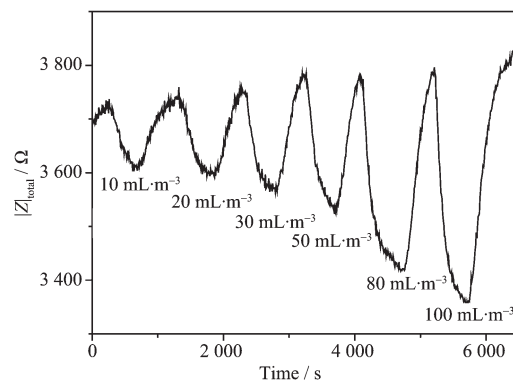


图 6 500 °C, 频率为 0.1 Hz 时, NO₂ 传感器的响应和恢复曲线

Fig.6 Response and recovery transients of NO₂ sensor at frequency of 0.1 Hz at 500 °C

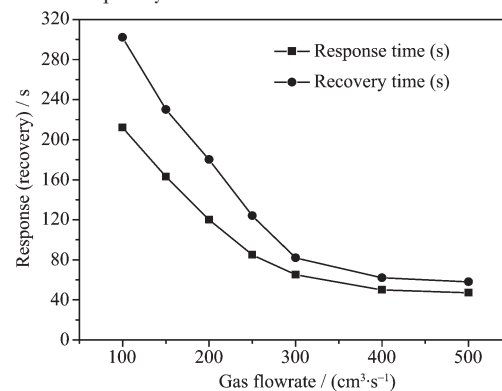


图 7 500 °C, O₂ 浓度 5%, NO₂ 浓度 200 mL·m⁻³ 时, 传感器响应和恢复时间与气体流速的关系

Fig.7 Dependence of response and recovery times on gas flowrate with NO₂ concentration of 200 mL·m⁻³ in 5vol% O₂ at 500 °C

传感器的稳定性也是影响传感器实际应用的重要因素之一。图 8 为 500 °C, 0.1 Hz 时, 在氧浓度为 5%, NO₂ 浓度为 160 mL·m⁻³ 气氛中传感器的响应信号随时间变化的关系曲线。从图中可以得到, 在 6500 s 的测试时间内, 响应信号几乎为一恒定值。这就证明了传感器在测试时间内具有较好的稳定性。

在 NO₂ 存在的实际环境中, 例如在汽车尾气中, 还共存着一些其它气体(如 O₂, CO₂)。传感器对这些共存气体的敏感性直接决定了传感器是否可以在实际的环境中正常工作。图 9 是 500 °C 时, 在固定的 NO₂ 浓度(60 mL·m⁻³)和频率(0.1 Hz)下, O₂ 浓度与传感器总阻值的关系。由图可以看出, 当 O₂ 浓度由 0 变到 21vol% 时, 传感器的总阻值增加了 50.5 Ω。这表明了 O₂ 浓度的变化虽然对传感器有一定的

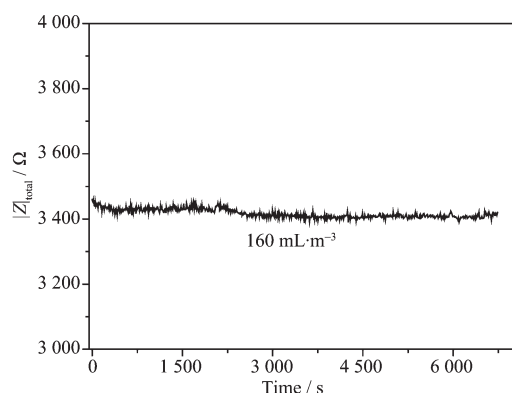


图 8 500 °C, O_2 浓度为 5% 时, 在 NO_2 浓度为 $160 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 下传感器的响应信号与时间的关系

Fig.8 Relationship between sensor response signal and time when sensor operating in $160 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ NO_2 sample gas with 5vol% O_2 at 500 °C

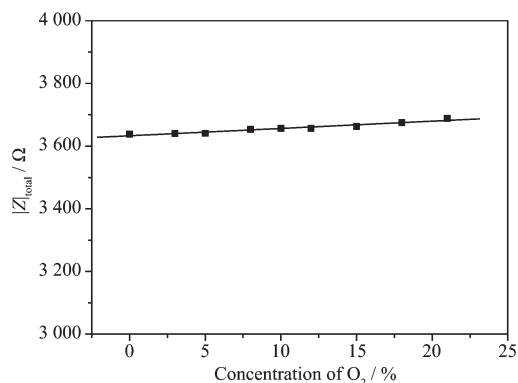


图 9 500 °C, NO_2 浓度 $60 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 传感器总阻值与 O_2 浓度的关系

Fig.9 Dependence of total impedance value on O_2 concentration in $60 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ NO_2 sample gas at 500 °C

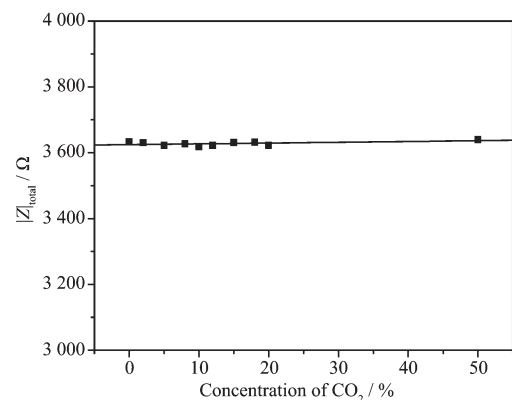


图 10 500 °C, NO_2 浓度 $60 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 传感器响应信号与 CO_2 浓度的关系

Fig.10 Dependence of total impedance value on CO_2 concentration in $60 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ NO_2 sample gas at 500 °C

影响, 但是其影响较小, 因此 O_2 的变化不会对 NO_2 的检测产生明显的影响。

图 10 为 CO_2 浓度的变化对传感器响应的影响曲线, 由图可以看出, 传感器响应信号几乎不随 CO_2 浓度变化而改变, 也就是说, CO_2 的存在不会影响到传感器对 NO_2 的敏感性能。由此可以得出, 本研究制备的 NO_2 传感器不受气氛中共存的 O_2 和 CO_2 气体的影响, 表现出较好的抗干扰性能。

3 结 论

本文利用浸渍技术制备了以 CuO 纳米颗粒为敏感电极, YSZ 为固体电解质的阻抗谱型 NO_2 传感器, 结果表明, (1) 浸渍技术所制备的 CuO 敏感电极材料颗粒尺寸大约为 200 nm 左右, 且与 YSZ 基体紧密结合; (2) 在温度范围 450 °C~550 °C 下, 在高频区, 随着 NO_2 浓度的变化, 传感器的阻值为恒定值, 而在低频区, 传感器的总阻值随着 NO_2 浓度的增大而减小, 且与 NO_2 浓度之间呈良好的线性关系, 在 500 °C 时具有最高的灵敏度, 达 $2.16 \Omega \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{m}^3$ 。传感器具有较快的响应和恢复速度, 传感器真实的响应时间为 50 s 左右; (3) 抗干扰实验表明, 传感器响应信号几乎不随共存的 O_2 和 CO_2 浓度的变化而改变, 对上述气体表现出良好的抗干扰性能。

参考文献:

- [1] Norio A, Mitsunobu N, Serge Z. *Sens. Actuators B*, **2003**, **93** (1):221-228
- [2] Benat P, Divakar D, Juan J D, et al. *Appl. Catal. B*, **2010**, **96** (3/4):329-337
- [3] Jiun-Chan Y, Prabir K D. *Sens. Actuators B*, **2009**, **136** (2): 523-529
- [4] Elumalai P, Miura N. *Solid State Ionics*, **2005**, **31-34** (12): 2517-2522
- [5] Elumalai P, Wang J, Zhuiykov S, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, **152**(1):H95-H101
- [6] WU Yin-Lin(吴印林), WANG Ling(王岭), ZHAO Hai-Yan(赵海燕), et al. *Rare Metal Mater. Eng. (Xiyou Jingsu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2007**, **36**(2):145-148
- [7] WU Yin-Lin(吴印林), WANG Ling(王岭), LI Fu-Shen(李福荣), et al. *J. Chin. Rare Earth Soc. (Xitu Xuebao)*, **2007**, **25** (5):562-565
- [8] ZHAO Hai-Yan(赵海燕), WANG Ling(王岭), CHEN Jia-Geng(陈嘉庚), et al. *Rare Metal Mater. Eng. (Xiyou Jingsu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2007**, **36**(4):202-205

- [9] Jinsu P, Yoon B Y, Park C O, et al. *Sens. Actuators B*, **2009**,**135**(2):516-523
- [10] Fort A, Lotti C, Mugnaini M, et al. *Microchem. J.*, **2009**,**40**(9):1308-1312
- [11] Jiun-Chan Y, Prabir K D. *Sens. Actuators B*, **2007**,**123**(2): 929-936
- [12] Taro U, Takayuki N, Haijime O, et al. *Electrochem. Commun.*, **2009**,**11**(4):1654-1656
- [13] Tadashi N, Yoshiyuki S, Keiichi S, et al. *Sens. Actuators B*, **2003**,**121**(1):214-220
- [14] Jing-Shan D, Wen-Biing C. *Sens. Actuators B*, **2004**,**101**(1): 97-106
- [15] Stranzenbach M, Gramckow E, Saruhan B. *Sens. Actuators B*, **2007**,**127**(1):224-230
- [16] Norio M, Mitsunobu N, Sergr Z. *Ceram. Int.*, **2004**,**30**(7): 1135-1139
- [17] Norio M, Mitsunobu N. *Electrochem. Commun.*, **2002**,**4**(4): 284-287
- [18] Norio M, Mitsunobu N, Sergr Z. *Sens. Actuators B*, **2003**,**93**(1):221-228
- [19] Mathias S, Erik G, Saruhan B. *Sens. Actuators B*, **2007**,**127**(1):224-230
- [20] Mitsunobu N, Norio M. *Sens. Actuators B*, **2006**,**120**(1):57-62
- [21] Mathias S, Saruhan B. *Sens. Actuators B*, **2009**,**137**(1):154-163
- [22] Mitsunobu N, Norio M. *Electrochem. Commun.*, **2004**,**6**(2): 995-998
- [23] Norio M, Koga M, Mitsunobu N, et al. *J. Electroceram.*, **2006**,**17**(2):979-986
- [24] Ying Y H, John M V, Raymond J G. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151**(4):A646-A651
- [25] Tad J A, Jared G R. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**,**153**(3):A515-A520
- [26] Hong P H, Ying Y H, John M V, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2004**,**87**(1):171-176
- [27] Ying Y H, John M V, Raymond J G. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**,**153**(6):A951-A955
- [28] Shah M, Barnett S A. *Solid State Ionics*, **2008**,**121**(32):2059-2064
- [29] Ying Y H, John M V, Raymond J G. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**,**152**(7):A1347-A1352
- [30] HAO Zeng-Chuan(郝增川), WANG Ling(王岭), DAI Lei(戴磊), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2011**,**26**(5):523-528
- [31] Saruhan B, Mathias S. *Sens. Actuators B*, **2009**,**137**(1):154-163