文章编号:1007 - 4252(2023)03 - 0003 - 164 DOI:10.20027/j.gncq.2023.0026

NASCION 基电化学气体传感器的研究进展

黄钰婷,吕帅帅,郑晓虹*
(上海应用技术大学 材料科学与工程学院,上海 201418)

摘要:NASCION 基气体传感器具有响应快、灵敏度高、稳定性好等优点,因此得到广泛的关注。相比于其它固体电解质,NASCION 固体电解质($Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$($0 \leqslant x \leqslant 3$))属于钠超离子导体,具有优良的 Na^+ 电导率。近年来国内外有不少关于 NASCION 基气体传感器的研究论文,但综述类文章较少。本文综述了 NASCION 基电化学气体传感器的原理,总结了 NASCION 基气体传感器对 NO_x、SO_2、CO_2 等气体的研究进展。并详细介绍了敏感电极材料和传感器结构对传感器性能的影响,对 NASCION 基固体电解质的气体传感器做出展望。

关键词:固体电解质;气体传感器;NASCION;发展趋势;气体检测
中图分类号:TP212.2 **文献标识码**:A

Progress of NASCION-based electrochemical gas sensors

HUANG Yu-Ting[1], LV Shuai-Shuai[2], ZHENG Xiao-Hong[1,*]
(1. School of Materials science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai201418, China;
2. School of Materials science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai201418, China)

Abstract: The NASCION-based gas sensor have received wide attention from researchers for their advantages of fast response, high sensitivity and good stability. Compared to other solid electrolytes, NASCION Solid electrolyte ($Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$($0 \leqslant x \leqslant 3$)) belongs to the sodium superion conductor and has excellent Na^+ conductivity. In recent years, there are many research papers on NASCION-based gas sensors at home and abroad, but there are few review articles. This paper summarizes the principle of NASCION-based electrochemical gas sensors and summarizes the progress of NASCION-based gas sensors on NO_x, SO_2, and CO_2, etc. The effects of the sensitive electrode material and the sensor structure are also described in detail, and prospects the field of the gas sensor of the NASCION-based solid electrolyte.

Key words: Solid electrolyte; Gas sensor; NASCION; Development trend; Gas detection

收稿日期:2023-05-11; **修订日期**:2023-06-09
作者简介:黄钰婷(1999-),女,硕士研究生,研究方向为半导体气敏传感器。E-mail:249171813@qq.com.
通信作者:郑晓虹(1991-),女,讲师,理学博士,主要研究方向为气体传感器。(E-mail:zhengxiaohong@sit.edu.cn)

0　引言

随着世界工业化的进程加快,各行各业在快速发展的过程中也产生了一些具有强烈危害的气体(Cl_2、SO_x、NH_3、CO_2、NO_x、H_2S、CO 等),造成严重的大气污染。众所周知,大气污染气体不仅会引起酸雨、温室效应、光化学雾霾[1]、爆炸事故[2]等问题,而且会引发疾病建筑综合症[3]、呼吸疾病(SO_2)[4]等健康问题。因此,开发高性能的气体传感器对监测空气中的有毒气体具有重大意义。

气体传感器是一个将气体体积分数、浓度等参数转化成其对应电信号的转换工具[5],广泛应用于医疗诊断、安全监测、环境保护、工业生产、和过程控制[6]等领域。与光学[7]、声学[8]和气相色谱法[9]等气体检测技术相比,气体传感器检测技术在污染气体的实时监测方面更方便快捷。目前,我国已经开发出固体电解质型[10-12]、半导体氧化物型[13]和有机薄膜型[14]等气体传感器。已知固体电解质型传感器的主要类型有 YSZ[15],NASCION[16]和碱金属硫酸盐[17]等。其中,NASICON 固体电解质型气体传感器因其高选择性和灵敏度、快速的响应时间和结构简单等优点[18],被广泛用于监测空气中的有毒气体。

在 1976 年,Goodenough 等人[19]首次发现 NASICON 的结构有利于离子迁移,具有三维框架结构的 NASICON 材料一般是由 ZrO_6 六面体与 PO_4 或 SiO_4 四面体共顶点链接而成的,Na^+ 位于三维框架的间隙,因此能沿着间隙链接构成的三维通道进行扩散,研究发现 $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ 通式在 x=2 时具有较高的 Na^+ 电导率(图 1),适用于电化学型气体传感器[20]。近年来,基于 NASICON 固体电解质的气体传感器得到了广泛的发展,将 NASCION 与氧化物电极相结合的混合电位型气体传感器对大气中污染气体具有较高的传感性能[21]。对基于 NASICON 固体电解质的气体传感器,敏感材料[22](种类、材料尺寸、孔隙度、形貌、化学催化特性)对传感性能有很大的影响,选择合适敏感材料能改善其传感性能,有效提高传感器对目标气体的敏感性[23]。根据其工作原理,NASCION 型气体传感器被分为平衡电位型、混合电位型、电流型、组合型(安培电位)。其中,NASICON 因优越的 Na^+ 导电性和优异的电化学稳定性具有广阔的应用前景[24]。

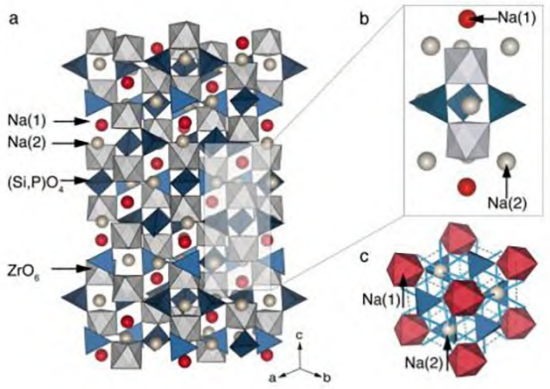

图 1　菱面体 $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ 结构的示意图[20]

Fig.1Representation of the rhombohedral $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ structure[20]

本文从固体电解质传感器的原理出发,着重介绍混合电位型 NASICON 气体传感器的传感机制,并从敏感电极材料、三相界面(TPB)、传感器结构等角度详细介绍了 NASICON 基气体传感器检测 CO_2、SO_2 等有害气体的研究进展。总结了现阶段面临的问题,并对 NASICON 基固体电解质型气体传感器的发展做出展望。

1　NASCION 固体电化学气体传感器的原理

固体电化学传感器如今已广泛应用于气体检测,根据其检测原理不同可分为有源传感器和无源传感器。有源传感器的传感信号是两个电极之间的电压,这包括平衡电位传感器和混合电位传感器。无源传感器(安培式传感器)则需要外部施加电压,输出电流为传感信号。

当固体电化学气体传感器和目标气体发生反应时,气体分子在三相反应界面(固体电解质、敏感电极和气体的界面,Three Phase Boundary,TPB)发生氧化还原反应[25]。其中,基于电流型气体传感器,由对电极(CE)、敏感电极(SE),参比电极(RE)以及固体电解质构成。通过在两个电极之间施加恒定的电压,测试两个电极之间产生的电流信号,从而反应待测气体浓度。

由图 2 可知,Zheng 等人[26]提出了电流型 NO_2 传感器的传感机制,当在参比电极(RE)和敏感电极(SE)之间施加适当的电压时,电极上会发生电化学

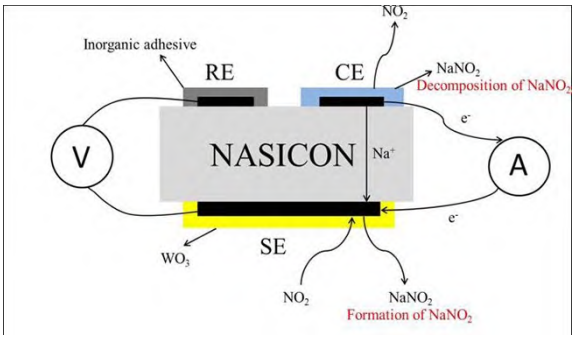

图 2 电流型 NO_2传感器的传感机制[26]

Fig.2 Sensing mechanism of amperometric NO_2 sensor[26]

反应,具体公式如下:

$$SE: NO_2 + Na^+ + e^- \rightarrow NaNO_2 \quad (1)$$

$$CE: NaNO_2 \rightarrow NO_2 + Na^+ + e^- \quad (2)$$

在敏感电极和参比电极之间施加电压时,在对电极处,$NaNO_2$分解产生 Na^+、e^-和 NO_2。产生的 Na^+在通过 NASCION 的内部到达敏感电极,同时,产生的 e^-通过外部电路流向敏感电极,由电化学工作站记录产生的电流大小。最后,一旦 Na^+和 e^-都到达敏感电极,它们就会相互作用与周围的 NO_2一起产生电化学反应生成 $NaNO_2$。因此,由电子的定向迁移所产生的电流可以反映 NO_2的浓度。

混合电位型气体传感器可以看成是电化学电池,主要由固体电解质和敏感电极组成,当发生在三相界面的两个电化学反应的速率相等时,形成一个局部电池,即阳极电流与阴极电流的大小相等、方向相反时,这时的敏感电极电位被称为混合电位[27]。平衡电位型气体传感器的检测信号主要为敏感电极(SE)与参考电极(RE)的电位差,敏感电极和参考电极间电位差(EMF,即传感器的灵敏度)遵守能斯特方程[28],具体公式如下(3):

$$EMF = \frac{RT}{nF} \cdot ln \frac{P^1}{P^2} \quad (3)$$

式中:F 为法拉第常数,R 为气体常数,T 为温度;P^1和 P^2分别为敏感电极和参考电极处的气体分压。

目前,NASICON 基固体电化学气体传感器常为混合电位传感器。在特定工作条件下,传感器稳定输出的电动势(EMF)与 SO_2气体浓度的对数呈线性关系。对基于 NASICON 的气体传感器,以使用 $La_xSm_{1-x}FeO_3$为敏感电极的 SO_2传感器为例[29],简述混合电位的敏感机制。首先,$La_xSm_{1-x}FeO_3$为电极(SE)的 NASCION 固体电化学传感器的敏感机制可用电化学电池来表达:

$$O_2 + SO_2, La_xSm_{1-x}FeO_3, Au \mid NASICON \mid Au, O_2 + SO_2 \quad (4)$$

当固体电化学传感器暴露于 SO_2时,在三相界面处发生两个反应,阴极处氧化反应(5)和阳极处还原反应(6)分别发生在敏感电极(SE)和参考电极(RE),具体反应式如下:

$$\text{阴极}: 2e^- + SO_2 + O_2 + 2Na^+ \rightarrow Na_2SO_4 \quad (5)$$

$$\text{阳极}: Na_2O\ (\text{in NASICON}) \rightarrow 2Na^+ + 0.5O_2 + 2e^- \quad (6)$$

这两种电化学反应在传感器的三相界面(TPB)处构建了一个局部电池,反应达到动态平衡时,敏感电极上的电极电位为混合电位[30]。反应(5)(6)与 Liang 等人[31]在文献中描述的过程相同。同时,可以使用 Bulter-Volmer 方程来解释混合电位机理[32],当敏感电极暴露于 SO_2时,阴极和阳极反应的电流密度可以用以下公式(7)和(8)表示:

$$i_{so2} = i^0_{SO_2} exp[2\alpha_1 F(E - E^0_{SO_2})/RT] \quad (7)$$

$$i_{o2} = i^0_{O_2} exp[-2\alpha_1 F(E - E^0_{O_2})/RT] \quad (8)$$

式中,E 为电极电位,F 为法拉第常数,R 为气体常数,T 为温度,E^0为平衡电极电位,i^0为交换电流密度,α 为传递系数。i_{SO_2}和 i_{O_2}可以通过一下动力学方程来表示,如式中(9)(10):

$$i^0_{SO_2} = B_1 C^m_{SO_2} \quad (9)$$

$$i^0_{O_2} = -B_2 C^n_{O_2} \quad (10)$$

式中,C^m_{SO2}和 C^n_{O2}分别在 TPB 处的 SO_2和 O_2的浓度,B_1、B_2、m 和 n 为常数。阴极电流和阳极电流密度以相反的方向流动,当阴极和阳极电化学反应的速率相等时,达到动态平衡,i_{SO_2}和 i_{O_2}数值相同但方向相反($i_{SO_2} + i_{O_2} = 0$)。

敏感电极上得到混合电势为公式(11):

$$E_M = E_0 + nA\ln C_{O_2} - mA\ln C_{SO_2} \quad (11)$$

上述公式中,E_0和 A 分别为公式(12)(13):

$$E_0 = \frac{RT}{2(\alpha_1 + \alpha_2)F}\ln\frac{B_2}{B_1} + \frac{\alpha_1 E^0_{SO_2} + \alpha_2 E^0_{O_2}}{\alpha_1 + \alpha_2} \quad (12)$$

$$A = \frac{RT}{2(\alpha_1 + \alpha_2)F} \quad (13)$$

当 O_2浓度一定时,混合电位随 SO_2浓度的对数

呈线性变化,如式中(14)(15)所示:

$$E_M = E_0 - mA\ln C_{SO_2} \quad (14)$$

$$E_0 = E_0 + nA\ln C_{O_2} \quad (15)$$

公式(11)可以很好地解释实验结果,由此可知,当 O_2 浓度恒定时,混合电位与 SO_2 浓度的对数线性相关。通常将该线性关系的斜率称为混成电位型气体传感器的灵敏度。

2　以 NASCION 为固体电解质的气体传感器研究现状

2.1　NASCION 基 NO_x 气体传感器

环境大气中的氮氧化物(NO_x:NO 和 NO_2)是空气污染物,会引起酸雨和光化学烟雾,对环境有重大影响。NASICON 气体传感器早期研究是作为 NO_x 气体传感器,一直受到广大学者的关注。为了提高 NO_x 传感器的气敏性能,研究者们做了大量研究,通过采用制备辅助相和制备氧化物电极的方法来实现。

NASICON 电流型传感器最早是由 Miura 等人[34]于 1997 年提出,用来监测较低浓度的 NO_2。Miura 等人采用高温固态法合成 NASICON 固体电解质,制备以 $NaNO_2$ 为辅助相的 NO_2 气体传感器(图 3(a))。结果表明,在 200℃下,0-80 ppm 的范围内,$NaNO_2$ 附着器件的电流响应与 NO_2 浓度呈线性关系(图 3(b))。为了能够同时检测 NO_2 和 NO 的浓度,Miura 等人[35]设计了在传感电极上沉积有 WO_3 和 $Pt-SiO_2$ 双层催化剂的 NASICON 电流型传感器(图 3(c)),结果表明,在 150℃下,0-1 ppm 之间,响应电流与 NO 和 NO_2 的浓度呈线性关系(图 3(d))。

Shimizu 等人[36]采用溶胶-凝胶法合成 NASICON 固体电解质,制备以 $NaNO_2-M_2CO_3$(M = Na、Li)为辅助相的 NO_2 气体传感器(图 4(a))。结果表明,以 $NaNO_2-Na_2CO_3$ 辅助相的传感器对空气中的 NO_2 具有良好的传感特性,在 150℃下,该传感器对 0.05 ppm NO_2 表现出良好的响应,对 2 ppm NO_2 的响应时间降低至 8 s。Shimizu 等人[37]采用溶胶-凝胶法合成 Cr_2O_3/NASCION 复合固体电解质,制备了以 Cr_2O_3 为辅助相的 NO 和 NO_2 气体传感器。结果表明,在 250℃时,10-200 ppm 的范围内,该传感器对

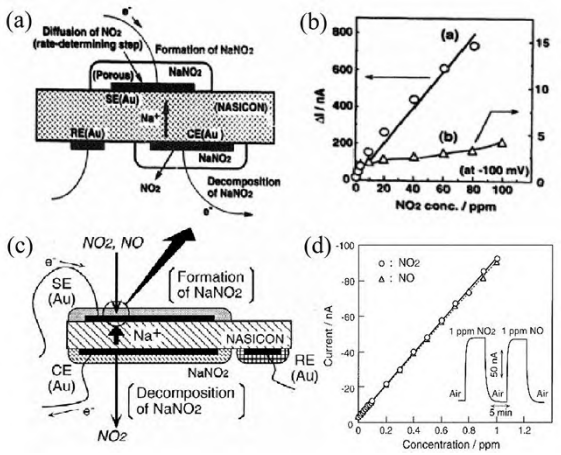

图 3　(a)连接有 $NaNO_2$ 辅助层的传感器模型示意图[34];(b)在 200℃下,与 $NaNO_2$ 辅助层连接的器件的电流响应与 NO_2 浓度的依赖性[34];(c)NO_x 传感器传感模型[35];(d)连接有双层催化剂传感器的响应电流与 NO 或 NO_2 浓度的关系[35]

Fig.3 (a) Schematic of the sensor model with $NaNO_2$ auxiliary layer[34]; (b) The dependence of the current response on the NO_2 concentration of the device connected to the $NaNO_2$ auxiliary layer at 200℃[34]; (c) Schematic sensing model for the amperometric NO_x sensor[35]; (d) Dependence of response current to NO or NO_2 con-centration in air for the device attached with a double layer[35]

NO 和 NO_2 表现出良好的传感性能,92 ppm NO_2 的瞬态响应达到 50 mV(图 4(b))。Shimizu 等人[38]采用溶胶-凝胶法合成 NASICON 固体电解质,制备以烧绿石型($Pb_2Ru_{1.9}V_{0.1}O_{1-Z}$)为氧化物电极的 NO_x 气体传感器,用于 400℃下 10-1000 ppm 范围内的 NO 和 NO_2 的检测。结果表明,传感器的电动势(EMF)值与 NO 或 NO_2 浓度的对数成线性关系,且对 500 ppm NO 和 110 ppm NO_2 的响应时间分别为 30 s 和 1 min(图 4(c))。Wu 等人[39]采用高温固态法合成 NASICON 固体电解质,制备以 TiO_2 复合 Pt 为敏感电极的 NO_x 传感器(图 4(d))。结果表明,TiO_2 附着装置对 NO 反应有显著改善,由于 TiO_2 的催化作用,NO 的响应时间从 153 s 缩短到 77 s,NO_2 的响应时间从 70 s 缩短到 43 s(图 4(e))。Pasciak 等人[40]采用固态法合成了 NASCION 固体电解质,制备了 $NaNO_2$ 和 AgCl 为辅助相的 NO_x 气体传感器。结果表明,在 10-1000 ppm 的范围内,电动势与 NO_2 浓度的对数呈

线性关系,传感器对 17 ppm NO_2的响应时间为 1 min(图 4(f))。Kale 等人[41]采用固态法合成了 YSZ/NASCION 的复合固体电解质,制备以 Ba$(NO_3)_2$为辅助相的 NO_2气体传感器。结果表明,电动势与 NO_2浓度的对数呈线性关系(图 4(g))。Xie 等人[42]采用高温固态法合成 NASICON 固体电解质,制备以 MoO_3-doped $NaNO_2$为对电极的 NO_2气体传感器。结果表明,MoO_3的最佳掺杂量为 1%,NO_2气体传感器的最佳工作电压为-300mV,最佳工作温度为 150℃(图 4(h))。

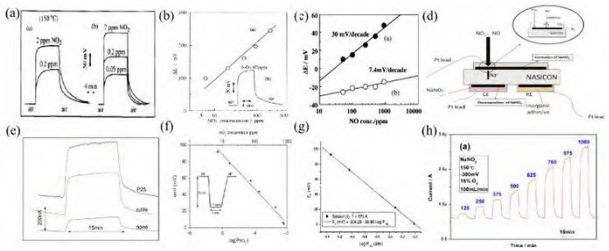

图 4 (a)该传感器装置的结构示意图[36];(b)在 250℃下,Cr_2O_3/NASCION 组合设备的二氧化氮传感性能[37];(c)400℃下该传感器对 NO 的传感性能[38];(d)安培 NO_x传感器传感模型[39];(e)检测 1 ppm NO_2的电流响应瞬态图[39];(f)二氧化氮传感器的传感性能[40];(g)673 K 时传感器的 EMF 随二氧化氮浓度的函数[41];(h)不同浓度的二氧化氮瞬态电流响应[42]

Fig.4 (a) A Schematic diagram of the structure of the sensor device[36]; (b) Sensing performance to NO_2 of the device having Cr_2O_3/NASCION combination at 250℃[37]; (c) Sensing performance of the sensor for NO at 400℃[38]; (d) Ampere NO_x sensor sensing model[39]; (e) Plot of the current response transient at 1 ppm NO_2[39]; (f) Sensing performance of the developed NO_2 sensor[40]; (g) EMF of sensor as a function of NO_2 concentration at 673 K[41]; (h) NO_2 transient current response at different concentrations[42]

2.2 NASCION 基 SO_2气体传感器

SO_2是一种无色且带有刺激性气味的有害气体,是空气中的主要污染物之一。当 SO_2与空气接触时,SO_2几乎变成了亚硫酸和硫酸,从而导致酸雨,对生态环境造成了严重的影响。经研究发现,通过选择合适的敏感电极材料、掺杂贵金属、制备复合物等方法能有效提高对目标气体的响应。

Ma 等人[29]采用溶胶-凝胶法合成了敏感材料 $La_xSm_{1-x}FeO_3$(x = 0.2、0.4、0.5、0.6、0.8)(如图 5(a)),设计了一种基于 NASICON 的气体传感器,用于 SO_2检测。本文主要研究了 $La_xSm_{1-x}FeO_3$中不同的 La^{3+}掺杂率对敏感特性的影响,结果表明 $La_{0.5}Sm_{0.5}FeO_3$(x=0.5)的传感器对 SO_2的响应值最高(-86.5mV)(图 2(d)),响应值依次为 V($La_{0.5}$)> V($La_{0.4}$)> V($La_{0.6}$)> V($La_{0.8}$)> V($La_{0.2}$)。Liang 等人[31]采用溶胶-凝胶法制备 NASICON,设计了以 V_2O_5掺杂 TiO_2作为敏感电极的管状传感器(图 5(b)),用于 SO_2的检测。结果表明,该传感器的电动势(EMF)值与 SO_2浓度的对数成正比,在 300℃时灵敏度(斜率)为-78mV/decade。此外,该传感器对 SO_2具有快速响应,在 1 和 50 ppm SO_2的响应时间分别为 25 s 和 10 s,恢复时间分别为 30 s 和 40 s(图 5(e))。其他的研究中,Zhong 等人[43]采用溶胶-凝胶法分别制备了 $ZnSnO_3$和 NASICON,设计了以复合氧化物 $ZnSnO_3$作为敏感电极的气体传感器(图 5(c)),用于 SO_2的检测。结果表明,该传感器在 360-390℃工作温度范围内对 5-50 ppm SO_2表现出良好的敏感特性,50 ppm SO_2的响应时间和恢复时间分别为 5 s 和 35 s(图 5(f))。

Kumar 等人[44]采用固相法制备 NASCION/Sr-β-Al_2O_3复合固体电解质,设计了以 Na_2SO_4为敏感电极的气体传感器(图 6(a)),用于 SO_2的检测。结果表明,该传感器对 SO_2具有良好的传感特性,在 600-800℃的温度范围内和线性范围为 1-1000 ppm,该传感器的电动势(EMF)值与 SO_2浓度的对数呈良好的线性关系(图 6(c))。Izu 等人[45]采用溶胶-凝胶法制备 NASICON,设计了以五氧化二钒、三氧化钨和二氧化钛复合金(V_2O_5/WO_3/TiO_2 + Au)作为敏感电极的平面型 SO_2气体传感器(图 6(b))。结果表明,该传感器对 SO_2具有独特的选择性,并表现出良好的响应。在从 20-200 ppm SO_2的范围内,该传感器的电动势(EMF)值与 SO_2浓度的对数呈线性关系,斜率随着温度的增加而增加(图 6(d))。

在前期科研工作中,学者们通过选择合适的敏感电极材料扩大表面积,掺杂贵金属增强电化学催化活性,制备复合物增加活性位点等方法使得材料表面有更多的活性气体和吸附氧参与反应。因此,对敏感材料进行合理的改性可以显著提高传感器的气敏性能,有利于构筑高性能的气体传感器。

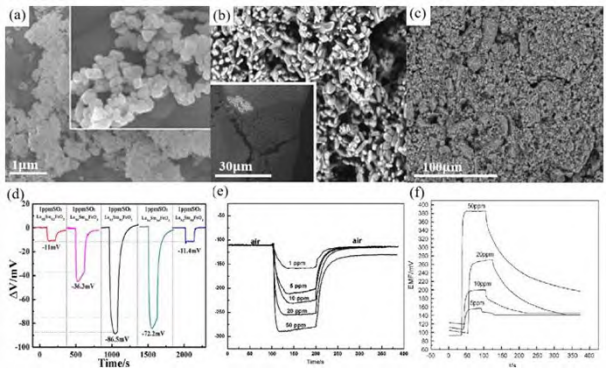

图 5　(a)$La_xSm_{1-x}FeO_3$敏感材料粉末(x=0.5)的扫描电镜图像[29];(b)V_2O_5掺杂 TiO_2敏感材料在 800℃下烧结的扫描电镜图像[31];(c)$ZnSnO_3$敏感材料在 500℃下烧结的扫描电镜图像[43];(d)以 $La_xSm_{1-x}FeO_3$为敏感电极的气体传感器的响应值(x=0.2、0.4、0.5、0.6、0.8)[29];(e)在 300℃下开启或关闭不同浓度的 SO_2时,传感器的响应瞬变[31];(f)传感器在 375℃下打开或关闭 5、10、20 和 50 ppm SO_2时的响应瞬态[43]

Fig.5 (a) The SEM images of $La_xSm_{1-x}FeO_3$ sensing material powder (x=0.5)[29]; (b) The SEM images of V_2O_5-doped TiO_2 sensitive material for sintering at 800℃[31]; (c) The SEM images of the $ZnSnO_3$ sensing materials sintered at 500℃[43]; (d) The response values of the gas sensor attached with $La_xSm_{1-x}FeO_3$-SEs (x=0.2、0.4、0.5、0.6、0.8)[29]; (e) Response transients of the sensor upon switching on or off different concentrations of SO_2 at 300℃[31]; (f) Response transients of the sensor on switching on or off 5, 10, 20 and 50 ppm SO2 at 375℃[43]

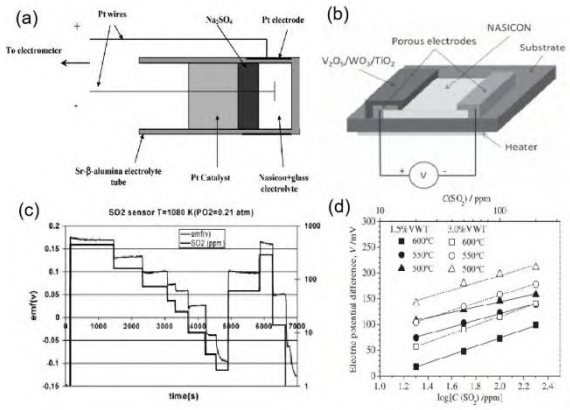

图 6　(a)以 Na_2SO_4作为敏感电极,NASCION/Sr-β-Al_2O_3为复合固体电解质的 SO_x传感器示意图[44];(b)平面型 SO_2传感器元件横截面的示意图[45];(c)传感器电动势(EMF)对 1080 K 下不同 SO2 浓度的响应[44];(d)传感器电动势(EMF)与 SO_2浓度对数的关系[45]

Fig.6 (a) A schematic diagram of SO_x sensor based on Sr-β-Al_2O_3 and NASCION composite solid electrolytes with Na_2SO_4 as the auxiliary electrode[44]; (b) Schematic drawing of cross section of the sensor element[45]; (c) Response of the sensor electromotive force (EMF) to different SO_2 concentrations at 1080 K[44]; (d) The sensor electromotive force (EMF) and the logarithm of the SO_2 concentration[45]

2.3　NASCION 基 CO_2气体传感器

CO_2是一种常见的燃烧产物,是温室效应的主要气体,因此 CO_2浓度的监测越来越重要。NASCION 基气体传感器对 CO_2气体的检测具有很大的发展空间,研究人员通常构筑高效的三相界面、制备复合物、制备孔结构等来提高 NASCION 基传感器的敏感特性。

Dang 等人[46]采用溶胶-凝胶法合成 NASICON 固体电解质,制备以 $Bi_8Nb_2O_{17}$复合 Pt 作为参考电极的气体传感器,用于 CO_2气体的检测。SEM 显示,参考电极与 NASICON 之间形成了良好的相界面(图 7(a))。研究表明,该传感器的电动势(EMF)与 CO_2浓度的对数呈线性关系(图 7(d))。Morio 等人[47]采用溶胶-凝胶法合成 NASICON 固体电解质,利用聚甲基丙烯酸甲酯微球模板法在 NASCION 表面上生长多孔微球辅助层(PMMA),制备以多孔微球为辅助层(PMMA)的气体传感器,用于的 CO_2气体检测。研究表明,敏感电极层和 NASCION 之间形成良好的相界面(图 7(b)),以多孔微球(PMMA)为辅助层的气体传感器能有效提高传感器检测 CO_2的性能,表现出对 CO_2更快的响应和更好的选择性(图 7(e))。Pasierb 等人[48]采用溶胶-凝胶法合成 NASICON 固体电解质,研究了电极组成和工作温度对 CO_2气体传感器长期性能的影响。SEM 显示,敏感电极层与 NASICON 之间形成了良好的相界面(图 7(c)),结果表明,以 Li_2CO_3-$BaCO_3$为敏感电极,$Na_2Ti_6O_{13}$-$Na_2Ti_3O_7$为参考电极的气体传感器在 41 天内显示出稳定的信号。Shimizu 等人[49]采用溶胶-凝胶法合成 NASICON 固体电解质,制备以钙钛矿型氧化物为敏感电极的 CO_2气体传感器。结果表明,在 200-300℃条件下,CO_2传感器具有良好的传

感性能,传感器测量的电动势(EMF)与 CO_2浓度的对数呈线性关系(图 7(f))。

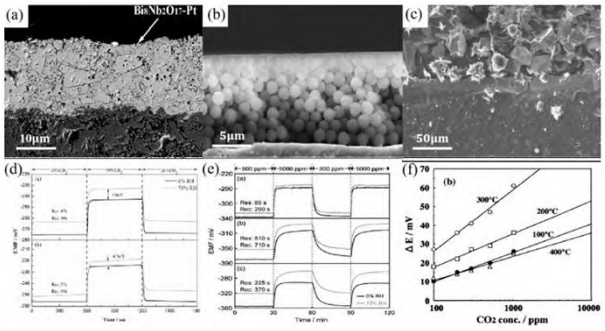

图 7 (a)$Bi_8Nb_2O_{17}$复合 Pt 参考电极界面结构的扫描电镜图像[46];(b)多孔微球为辅助层(PMMA)的的扫描电镜图[47];(c)在 T = 820 热处理 12 h 后,Li_2CO_3:$BaCO_3$碳酸盐(上部)和 NASICON(下部)界面的扫描电镜图像[48];(d)在 500℃下,$Bi_8Nb_2O_{17}$复合 Pt 参考电极的传感器对二氧化碳的响应[46];(e)在 400℃下,不同传感器在 0% RH 和 70% RH 下对二氧化碳的响应瞬变[47];(f)不同温度下,传感器测量的电动势(EMF)与 CO_2浓度对数的线性变化[49]

Fig.7 (a) The SEM image of the interface structure of $Bi_8Nb_2O_{17}$-Pt reference electrode[46]; (b) The SEM of the auxiliary layer(PMMA)[47]; (c) SEM image of Li_2CO_3:$BaCO_3$ carbonate (upper part) and NASICON (lower part) interface after heat treatment at T = 820 for 12 h[48]; (d) Sensor response of the $Bi_8Nb_2O_{17}$ composite Pt reference electrode to CO_2 at 500℃[46]; (e) Response transients of different Sensor to CO_2 under 0% RH and 70% RH at 400℃[57]; (f) Linear change of the electromotive force (EMF) and the log of the CO_2 concentration at different temperatures[49]

研究人员们也会通过制备复合物来提高其对CO_2的响应。Sadaoka 等人[50]采用溶胶-凝胶法合成 NASICON 固体电解质,制备以 Li_2CO_3为辅助电极的 CO_2气体传感器(图 8(a))。结果表明,辅助电极层上的添加剂对二氧化碳敏感性能的稳定性具有很大的影响。与单一的 Li_2CO_3作为辅助电极材料相比,以金属氧化物为添加剂的 Li_2CO_3辅助电极可以有效地提高响应,并在较短的时间内获得稳定(图 8(e))。Kishi 等人[51]采用溶胶-凝胶法合成 NASICON 固体电解质,制备以碳酸盐复合 Au 为敏感电极(图 8(b))的 CO_2气体传感器。研究表明,在 450℃时,高湿度 86%(RH)的情况下,以 Li_2CO_3-$BaCO_3$复合 Au 为敏感电极和 $Li_{0.4}CoO_2$作为参考电极,传感器测量的电动势(EMF)对 CO_2气体有稳定且快速的响应(图 8(f))。Zhu 等人[52]采用溶胶-凝胶工艺合成了 NASICON,制备了以氧化铝管为衬底,复合碳酸盐 Li_2CO_3-$baCO_3$为辅助电极的管状气体传感器(图 8(c)),用于 CO_2气体检测。结果表明,以复合碳酸盐(Li_2CO_3:$BaCO_3$ ≈ 1:2)作为辅助电极的 CO_2气体传感器的灵敏度高,响应时间和恢复时间短,且具有良好的选择性(图 8(g))。Obata 等人[53]采用溶胶-凝胶法合成 NASICON 固体电解质,制备以复合碳酸盐 Li_2CO_3-$BaCO_3$为辅助层的气体传感器(图 8(d)),用于 CO_2气体检测。结果表明,在 30℃条件下,以 Li_2CO_3-$BaCO_3$辅助层的 CO_2气体传感器在 0-90%的湿度(RH)范围内几乎不会受到严重的干扰(图 8(h)),辅助层材料的选择可以大大提高电动势(EMF)对湿度变化的稳定性。Lorenc 等人[54]采用溶胶-凝胶法合成 NASICON 固体电解质,以 Li_2CO_3复合 Pt 为敏感电极,$Bi_8Nb_2O_{17}$复合 Pt 为参考电极制备了 CO_2气体传感器。结果表明,传感器的最佳工作温度为 500℃,在此温度下,该传感器的电动势(EMF)与 CO_2浓度的对数呈线性相关(图 8(i))。Wang 等人[55]采用固相法制备 NASCION 固体电解质。研究了一种基于 NASICON 复合 Sr-β-Al_2O_3双电解质的新型管状 CO_2气体传感器。结果表明,在 12-10000 ppmCO_2浓度范围内,传感器测量的电动势(EMF)与 CO_2浓度的对数呈线性变化(图 8(j)),且传感器的电动势(EMF)稳定且可重复性好。Qiu 等人[56]采用溶胶-凝胶法合成了 NASICON 固体电解质,制备以碳酸盐混合物复合 Au 为敏感电极管状的 CO_2传感器。研究结果表明,该传感器对 CO_2气体的灵敏度高,响应时间短,在 CO_2浓度为 100~10000 ppm 的范围内,传感器的电动势(EMF)与 CO_2浓度呈线性变化(图 8(k))。Obata 等人[57]采用溶胶-凝胶法合成了四种 NASICON 固体电解质($Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$,x = 1、1.5、2 或 2.75),制备以 NASCION 复合碳酸盐 Li_2CO_3-$BaCO_3$的气体传感器。研究结果表明,在 450℃下,在 250-2500 ppm 范围内,传感器的电动势(EMF)与 CO_2浓度的对数呈线性变化(图 5(l))。

除此之外,Lee 等人[58]采用溶胶-凝胶法合成 NASICON 固体电解质,制备了以多孔 Na_2CO_3-$BaCO_3$(摩尔比为 1:1.7)为辅助层复合的 CO_2气体传感器(图 9(a))。结果表明,该传感器对 CO_2具有良

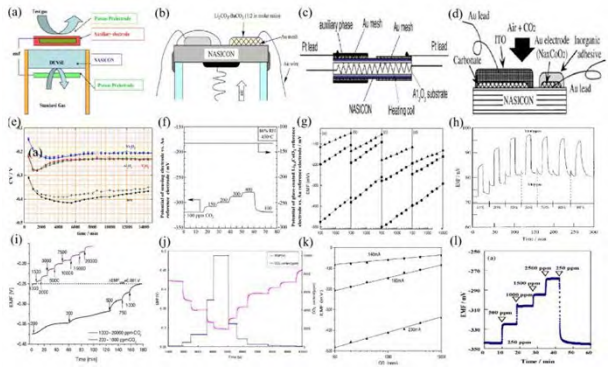

图 8　(a)传感器结构示意图[50];(b)玻璃涂层 $Li_{0.4}CoO_2$ 作为参考电极,Li_2CO_3-$BaCO_3$ 复合 Au 作为敏感电极的传感器结构示意图[51];(c)小体积厚膜管型二氧化碳传感器的结构示意图[52];(d)平面型传感器的结构示意图[53];(e)在 460℃时,不同添加剂在 370 ppm 和 10000 ppm 二氧化碳浓度下的特征值(CV)随时间的变化[50];(f)在 450℃,高湿度为 86% RH 的情况下,该器件的传感和玻璃涂层 $Li_{0.4}CoO_2$ 电极相对于 Au 参考电极响应二氧化碳浓度变化的电位[51];(g)不同摩尔比为 Li_2CO_3 和碳酸钡的摩尔比的二氧化碳元素的二氧化碳传感特性:(a)1:1;(b)1:2;(c)1:4;(d)2:1[52];(h)在 30℃下,不同湿度条件下二氧化碳浓度的响应逐渐变化[53];(i)传感器对不同二氧化碳浓度的瞬态响应[54];(j)在 781 K 时,二氧化碳传感器的瞬态响应[55];(k)小体积管型二氧化碳元件在不同工作电流下的二氧化碳敏感特性[56];(l)二氧化碳传感特性:EMF 响应随二氧化碳浓度逐步变化[57]

Fig.8 (a) Schematic illustration of the sensor structure[50]; (b) Schematic illustration of the sensor structure of glasscoated $Li_{0.4}CoO_2$ as a reference electrode and Li_2CO_3-$BaCO_3$/Au as a sensing electrode[51]; (c) Schematic structure of small-volume thick film tube-type CO_2 sensor[52]; (d) A Schematic representation of the structure of the planar-type sensor[53]; (e) The characteristic value (CV) of different additives at 370 ppm and 10000 ppm CO_2 over time[50]; (f) Potentials of the sensing and glass-coated $Li_{0.4}CoO_2$ electrodes of device relative to the Au reference electrode in response to changes in CO_2 concentration in humid air [86% RH] at 450℃[51]; (g) CO_2 sensing properties of CO_2 element with different molar ratios of Li_2CO_3 and $BaCO_3$: (a) 1:1; (b) 1:2; (c) 1:4; (d) 2:1[52]; (h) EMF response transients to stepwise changing concentrations of CO_2 under various humidity conditions at 30℃[53]; (i) Transient responses to different CO_2 concentrations of sensor[54]; (j) Transient response of CO_2 sensor at 781 K[55]; (k) CO_2 sensing properties of sensor at different operating currents[56]; (l) CO_2-sensing characteristics: The EMF response changes progressively with the CO_2 concentration[57]

好的敏感特性,响应时间为 16s,且传感器信号几乎不受湿度的影响(图 9(c))。Lee 等人[59]采用溶胶-凝胶法合成了 NASICON 固体电解质,制备了以多孔碳酸钠为辅助层的气体传感器(图 9(b)),用于 CO_2 气体的检测。结果表明,在 400℃时,CO_2 浓度为 200~2000 ppm 的范围内,传感电极和参考电极之间的电流与二氧化碳浓度呈线性关系(图 9(d))。

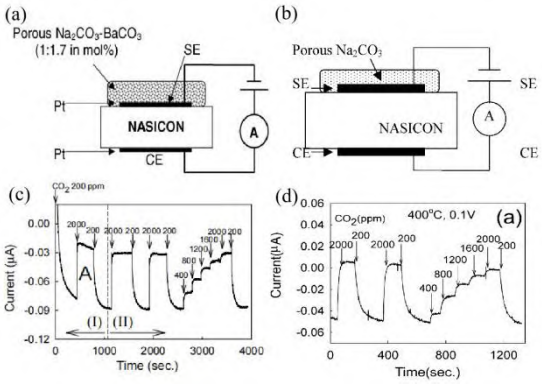

图 9　(a)以 Na_2CO_3-$BaCO_3$ 为辅助层的 CO_2 传感器的原理示意图[58];(b)以多孔碳酸钠为辅助层的传感器示意图[59];(c)传感器在 400℃(操作电压= 0.1 V)的干燥环境下,不同二氧化碳浓度下的响应瞬态[58];(d)在 400℃,200-2000 ppm 范围的二氧化碳浓度与电流成线性关系[59]

Fig.9 (a) Schematic diagram of the principle of the NASICON-based amperometric CO_2 sensor using Na_2CO_3-$BaCO_3$ auxiliary phase[58]; (b) Schematic diagram of sensor with porous Na_2CO_3 auxiliary layer[59]; (c) Response transient of the sensor with different CO_2 concentrations in a dry atmosphere at 400℃ (operation voltage = 0.1 V)[58]; (d) CO_2 concentrations in the range of 400℃, 200-2000 ppm were linearly with current[59]

研究发现,通过构筑高效的三相界面提高活性位点,制备孔结构材料增大比表面积,有助于实现更高的灵敏度。综上所述,制备相关复合物结合以上两种的优点能有效提高传感器的敏感性能。

2.4　NASCION 基其它气体传感器

NASCION 是一种非常有前景的固体电解质,研究表明,NASCION 型气体传感器在检测三乙胺、氨气、硫化氢、氯气、甲苯等有毒有害气体具有显著的特性,这促使研究人员们去设计一种基于 NASCION 固体电解质的气体传感器。学者们发现,构建高性能的 NASCION 基气体传感器取决于敏感电极材料

的催化活性,通过改变金属元素的种类,优化敏感电极材料的表面形貌、微结构、孔隙率等因素,能有效提高敏感电极材料对目标气体的电化学催化活性,提高传感器对目标气体的敏感性能。

Zhang 等人[60]采用溶胶-凝胶法分别合成了 NASICON 固体电解质和敏感材料 $MMnO_3$(M:Gd,Sm,La)(图 10(a)),制备了以 $MMnO_3$(M:Gd,Sm,La)为传感电极(SE)的气体传感器,用于检测三乙胺(TEA)。本文研究了不同 M 位元素对敏感电极电化学催化活性的影响,通过改变金属元素的种类,增强敏感电极对 TEA 的电化学催化能力。结果表明,采用 $SmMnO_3$为敏感电极的传感器具有最强的电化学催化活性,对 50 ppm TEA 的响应值最高(-217.5mV)(图 10(e))。Liang 等人[61]采用溶胶-凝胶法合成 NASICON 固体电解质,制备了以多孔 Cr_2O_3为敏感电极的管状气体传感器(图 10(b)),用于 NH_3的检测。研究表明,该传感器对 NH_3具有快速的响应,在 250-450℃时,传感器的电动势(EMF)值与 NH_3浓度的对数成正比,且对 50 ppm NH_3的响应时间为 35 s,恢复时间为 60 s(图 10(f))。Liang 等人[62]采用溶胶-凝胶法合成 NASICON 固体电解质,制备以 Pr_6O_{11}掺杂 SnO_2为敏感电极的管状传感器(图 10(c)),用于 H_2S 的检测。结果表明,与纯 SnO_2相比,掺杂 Pr_6O_{11}的 SnO_2更适合用于敏感电极。在 300℃下,该传感器的电动势(EMF)值与 H_2S 浓度的对数成正比,且对 50 ppm H_2S 的响应时间为 4 s,恢复时间 30 s(图 10(g))。MA 等人[63]采用溶胶-凝胶法合成了 NASICON 固体电解质,制备了以多晶钙钛矿 $SmMO_3$(M = Al,Cr,Co)为敏感电极的气体传感器(图 10(d)),用于 TEA 的检测。本文研究了不同 M 位元素对敏感电极电化学催化活性的影响,通过改变金属元素的种类,增强敏感电极对 TEA 的电化学催化能力。结果表明,以 $SmCrO_3$(M=Cr)为敏感电极的气体传感器对 TEA 的响应值最高,该传感器对 TEA 具有快速的响应,且对 20 ppm TEA 的响应时间为 2 s,恢复时间 22 s(图 10(h))。

目前,混合电位传感器因结构简单受到了许多关注,NASCION 基固体电解质的气体传感器的主要结构有管状型、平面型、圆盘型等。Liang 等人[64]采用溶胶-凝胶法分别合成了 $LaCrO_3$和 NASICON 固体电解质,制备以钙钛矿型氧化物 $LaCrO_3$复合 Au 为参考电极的气体传感器,用于 H_2的检测(图 11(a))。研究表明,随着 $LaCrO_3$的应用,该传感器在 400℃下的灵敏度从-60mV/decade 提高到-123mV/10decade,且灵敏度高,具有良好的选择性(图 12(a))。Zhong 等人[65]采用溶胶-凝胶法合成了 NASICON 固体电解质,制备了以 $ZnTiO_3$为敏感电极的管状气体传感器,用于检测 C_7H_8(图 11(b))。研究表明,该传感器的电动势(EMF)与甲苯浓度的对数成正比。在 300-400℃下,对 5-50 ppm 的 C_7H_8具有良好的传感性能,50 ppmC_7H_8的响应时间 5 s,恢复时间 90 s(图 12(b))。Zhang 等人[66]采用溶胶-凝胶法合成了 NASICON 固体电解质,制备了以氧化物为敏感电极的气体传感器,用于 Cl_2的检测(图 11(c))。结果表明,以 Cr_2O_3为敏感电极的传感器在

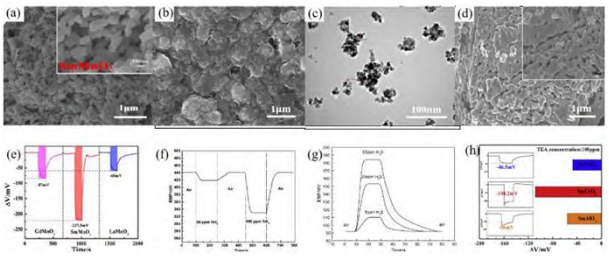

图 10 (a)$SmMnO_3$在 800℃下烧结的扫描电镜图像[60];(b)NASCION 表面的扫描电镜图像[61];(c)用溶胶-凝胶法制备的 SnO_2的透射电镜图[62];(d)$SmCrO_3$在 800°C 烧结扫描电镜图像[63];(e)传感器利用 $MMnO_3$(M:Gd,Sm,La)在 800℃对 50 ppm TEA 的结合条件下的响应值[60];(f)传感器从空气转换到不同浓度 NH_3时的瞬态响应和恢复特性[61];(g)在 300℃下开启或关闭不同浓度的 H_2S 时,传感器的响应瞬态[62];(h)利用 $SmMO_3$(M = Al,Cr,Co)在 800℃对 100 ppm TEA 的响应值[63]

Fig.10 (a)SEM images of $SmMnO_3$ sintered at 800℃[60];(b)The SEM image of the NASICON surface[61];(c)TEM picture of SnO_2 prepared with the sol-gel method[62];(d)sintering SEM images of $SmCrO_3$ at 800℃[63];(e)The response values of the sensor utilizing $SmMnO_3$ sintered at 800℃ towards 50 ppm TEA[60];(f)Transient response and recovery properties of the sensor when taking a switching change from air to different concentrations of ammonia[61];(g)Response transients of the sensor upon switching on or off different concentrations of H_2S at 300 ℃[62];(h)The response value of the sensor utilizing $SmMO_3$(M = Al, Cr, Co) sintered at 800 °C towards 100 ppm TEA[63]

300℃下对 Cl_2 的灵敏度最高,在 5-50 ppm 的范围内,传感器的电动势(EMF)值与 Cl_2 浓度的对数呈线性变化(图 12(c))。Obata 等人[67]采用溶胶-凝胶法合成了 NASICON 固体电解质,制备了以金属氧化物和亚硝酸盐化合物为敏感电极材料的气体传感器,用于 NO_2 的检测(图 11(d))。结果表明,将金属氧化物和亚硝酸钠作为敏感电极的传感器对 NO_2 表现出较高的灵敏度。Zhang 等人[68]采用溶胶-凝胶法合成了 NASICON 固体电解质,制备了以尖晶石氧化物 $CoCr_{2-x}Mn_xO_4$(x=0、1、1.2、1.4、2)为敏感电极的气体传感器(图 11(e)),用于 H_2S 的检测。结果表明,传感器的电动势(EMF)值与硫化氢浓度的对数呈线性关系。与其他尖晶石型氧化物相比,在 250℃时,使用 $CoCr_{1.2}Mn_{0.8}O_4$ 的传感器对 10 ppm H_2S 的响应最高(图 12(d))。Liang 等人[69]采用溶胶-凝胶法合成了 NASICON,制备了以一对金属氧化物为敏感电极的管状气体传感器,分别采用 C 掺杂 Cr_2O_3 和 $ZnO-TiO_2$ 为敏感电极,可同时检测 NH_3 和 C_7H_8。结果表明,在 250-400℃时,传感器的电动势(EMF)值与 NH_3 和 C_7H_8 的浓度之间具有良好的线性,在 350℃下,传感器对 NH_3 具有快速的响应,50 ppm NH_3 的响应时间为 35 s,恢复时间 65 s(图 12(e))。Liang 等人[70]采用溶胶-凝胶法合成了 NASICON,制备了以 $CaMg_3(SiO_3)_4$ 掺杂 CdS 为敏感电极的管状气体传感器,用于 Cl_2 的检测。结果表明,在 200℃时,该传感器对 Cl_2 具有良好的传感性能,对 5 ppm Cl_2 的响应时间和恢复时间分别为 20 s 和 37 s(图 12(f))。

研究人员通过设计新的传感器器件结构,结合氧化物电极有效的提高了对目标气体的电化学催化活性。相比而言,器件结构与氧化物电极结合更有利于提高该器件对目标气体的响应。

3　总结

目前,基于 NASICON 固体电解质的混合电位型传感器在中等温度(300-500℃)范围内因对大气中污染气体有较高的传感性能受到学者的广泛关注。本文从固体电化学传感器的原理出发,首先介绍了 NASICON 混合电位型的传感机制,综述了 NASICON 基气体传感器对 SO_2,CO_2 等大气污染气体的研究进展,总结传感器结构和电极材料与传感性能

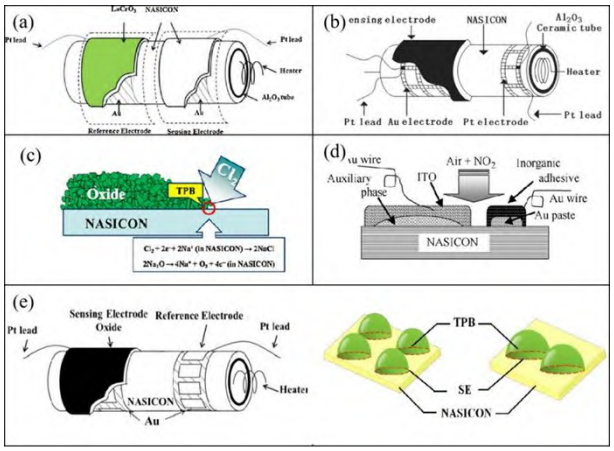

图 11　(a)传感器的结构示意图[64];(b)C_7H_8 气体传感器的横截面视图[65];(c)氧化电极传感器传感模型[66];(d)NO_2 传感器示意图[67];(e)该传感器结构和敏感电极的示意图[68]

Fig.11 (a) Schematic structure of the sensor[64]; (b) Cross-section view of the toluene gas sensor[65]; (c) Sensing model of the sensor using oxide electrode[66]; (d) Schematic drawing of NO_2 devices[67]; (e) Schematic view of the sensor structure and the sensing electrode[68]

之间的关系,并简要概述现阶段存在的一些问题及未来可能的发展方向:

1)固体电化学传感器的缺乏选择性,在恶劣的环境容易遭受漂移和中毒。研究过程中发现,控制敏感材料形态对三相界面有很大的改善作用,同时,电解质和敏感电极材料的战略组合使得固体电化学传感器寿命更长且高效稳定。因此,构筑高性能的三相界面(TPB)是传感器发展的一个重要方向。

2)对于固体电化学传感器,敏感电极(SE)材料对传感性能有极大影响,因此研发新型的具有高敏感性能的电极材料是未来研究的重点。

3)在现代模拟技术的基础上,进行实验与理论的相互验证,研究具有新型微观结构的电化学气体传感器是提高传感性能的一个有效手段,对未来的发展至关重要。

参考文献:

[1]Liang X S, Wang B, Zhang H., et al. Progress in NASICON-based mixed-potential type gas sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 187: 522-532.

[2]Takeda H, Ueda T, Kamada K, et al. CO-sensing proper-

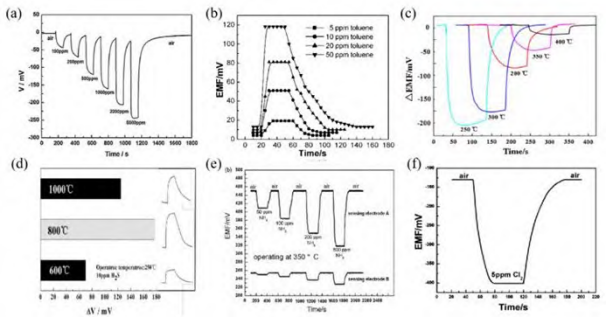

图 12 (a)传感器在 400℃下对 100-5000 ppmH_2的响应瞬态[64];(b)$ZnTiO_3$基传感器(在 600℃烧结)对 5、10、20、50 ppmC_7H_8的响应和恢复时间[65];(c)在不同温度下,连接有Cr_2O_3电极的固体电化学氯气传感器的响应瞬变[66];(d)在不同温度下烧结了$CoCr_{1.2}Mn_{0.8}O_4$的传感器对 10 ppmH_2S的响应[68];(e)NH_3传感器在 350℃下不同浓度打开或关闭的响应瞬态[69];(f)在 200°C 下打开 5 ppmCl_2浓度时传感器的响应瞬变[70]

Fig.12 (a) Response transient of sensor C to 100-5000 ppm H_2 at 400℃[64]; (b) The response and recovery time to 5, 10, 20, 50 ppm toluene at 350℃ for the $ZnTiO_3$-based sensor sintered at 600℃[65]; (c) The response transients to 10 ppm chlorine for the sensor attached with Cr_2O_3 electrode at various temperatures[66]; (d) Response to 10 ppm H_2S for the sensor attached with $CoCr_{1.2}Mn_{0.8}O_4$ sintered at different temperatures[68]; (e) The response transient of the ammonia sensor on or off at different concentrations at 350℃[69]; (f) Response transients of the sensor upon switching on 5 ppm chlorine concentrations of Cl_2 at 200℃[70]

ties of a NASICON-based gas sensor attached with Pt mixed with Bi_2O_3 as a sensing electrode [J]. Electrochimica Acta, 2015, 155: 8-15.

[3] Kesselmeier J, Staudt M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology [J]. Journal of atmospheric chemistry, 1999, 33: 23-88.

[4] Khan R R, Siddiqui M J. Review on effects of particulates: Sulfur dioxide and nitrogen dioxide on human health [J]. Int Res J Environl Sci, 2014, 3(4): 70-3.

[5] 蒋楚宁,杨若琳,吴忠元,阮宸,郑晓虹,张骋.基于复合金属氧化物的三乙胺气体传感器研究进展[J].功能材料与器件学报, 2022, 28(06): 475-491.DOI:10.20027/j.gncq.2022.0062.

[6] Jasinski P, Nowakowski A. Simultaneous detection of sulphur dioxide and nitrogen dioxide by NASCION sensor with platinum electrodes [J]. Ionics, 2000, 6: 230-234.

[7] Levitsky I A. Porous silicon structures as optical gas sensors [J]. Sensors, 2015, 15(8): 19968-19991.

[8] Hök B, Blückert A, Löfving J. Acoustic gas sensor with ppm resolution [J]. Sensor Review, 2000, 20(2): 139-142.

[9] Moore W M, Edwards R J, Bavda L T. An improved capillary gas chromatography method for triethylamine. Application to sarafloxacin hydrochloride and GnRH residual solvents testing [J]. 1999.

[10] Imanaka N, Okamoto K, Adachi G. New chlorine gas sensor fabricated from chlorine anion-and scandium (III) cation-conducting solid electrolytes [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, 93(1-3): 233-236.

[11] Petrova-Nikolova M, Pohl J P. Investigations on the electrochemical behaviour of the phase boundary counter electrode/electrolyte of amperometric solid electrolyte gas sensors based on Ag β-alumina [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1998, 46(1): 66-71.

[12] Bredikhin S, Liu J, Weppner W. Solid ionic conductor/semiconductor junctions for chemical sensors [J]. Applied Physics A, 1993, 57: 37-43.

[13] Reddy C V G, Manorama S V, Rao V J. Semiconducting gas sensor for chlorine based on inverse spinel nickel ferrite [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1999, 55(1): 90-95.

[14] Miyata T, Minami T. Chlorine gas sensors with high sensitivity using Mg-phthalocyanine thin films [J]. Applied surface science, 2005, 244(1-4): 563-567.

[15] 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.

[16] Byrappa K, Srikantaswamy S, Gopalakrishna G S, et al. Synthesis and characterization of new superionic conductors $NaCu_2ZrP_3O_{12}$ and $Na_2(La, Fe)ZrP_3O_{12}$ [J]. Solid State Ionics, 1987, 24(1): 1-6.

[17] Imanaka N, Yamaguchi Y, Adachi G, et al. Sulfur Dioxide Gas Detection with $Na_2SO_4-Li_2SO_4-Y_2(SO_4)_3-SiO_2$ Solid Electrolyte by a Solid Reference Electrode Method [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1987, 134 (3): 725.

[18] 李少贤. 基于复合敏感电极的固体电解质型 NH_3传感器[D].华北理工大学,2021.DOI:10.27108/d.cnki.ghelu.

2021.000271.

[19] Goodenough J B, Hong H Y P, Kafalas J A. Fast Na^+-ion transport in skeleton structures [J]. Materials Research Bulletin, 1976, 11(2): 203-220.

[20] Deng Z, Sai Gautam G, Kolli S K, et al. Phase behavior in rhombohedral NASCION electrolytes and electrodes [J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(18): 7908-7920.

[21] 张含. 基于 NASICON 和金属氧化物电极的有毒有害气体传感器的研究[D].吉林大学,2015.

[22] Miura N, Sato T, Anggraini S A, et al. A review of mixed-potential type zirconia-based gas sensors [J]. Ionics, 2014, 20: 901-925.

[23] 蒋楚宁,顾张炀,郑晓虹,靳晓健.氧化锌及其复合材料在不同挥发性气体监测中的研究现状 [J].安全、健康和环境,2022,22(12):1-6+12.

[24] Rao Y B, Bharathi K K, Patro L N. Review on the synthesis and doping strategies in enhancing the Na^+ ion conductivity of $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ (NASICON) based solid electrolytes [J]. Solid State Ionics, 2021, 366: 115671.

[25] 郝熙冬.基于稳定氧化锆和新型氧化物敏感电极的固态电化学气体传感器研究 [D].吉林大学,2021.DOI:10.27162/d.cnki.gjlin.2021.000711.

[26] Zheng X H, Zhang C, Xia J F, et al. Sensing properties of amperometric ppb-level NO_2 sensor based on sodium ion conductor with sensing electrodes comprising different WO_3 nanostructures [J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(7): 5311-5320.

[27] Liu F M, Wang B, Yang X, et al. High-temperature NO_2 gas sensor based on stabilized zirconia and $CoTa_2O_6$ sensing electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 240: 148-157.

[28] 历建国. NASICON 基高性能固体电解质型气体传感器研究[D].吉林大学,2013.

[29] Ma C, Hao X D, Yang X, et al. Sub-ppb SO_2 gas sensor based on NASICON and $La_xSm_{1-x}FeO_3$ sensing electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 256: 648-655.

[30] Lu G Y, Miura N, Yamazoe N. High-temperature hydrogen sensor based on stabilized zirconia and a metal oxide electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1996, 35(1-3): 130-135.

[31] Liang X S, Zhong T G, Quan B F, et al. Solid-state potentiometric SO_2 sensor combining NASICON with V_2O_5-doped TiO_2 electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 134(1): 25-30.

[32] Miura N, Wang J, Nakatou M, et al. High-temperature operating characteristics of mixed-potential-type NO_2 sensor based on stabilized-zirconia tube and NiO sensing electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, 114(2): 903-909.

[33] Hyodo T, Goto T, Takamori M, et al. Effects of Pt loading onto SnO_2 electrodes on CO-sensing properties and mechanism of potentiometric gas sensors utilizing an anion-conducting polymer electrolyte [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 300: 127041.

[34] Miura N, Iio M, Lu G Y, et al. Solid-state amperometric NO_2 sensor using a sodium ion conductor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1996, 35(1-3): 124-129.

[35] Ono M, Shimanoe K, Miura N, et al. Amperometric sensor based on NASICON and NO oxidation catalysts for detection of total NO_x in atmospheric environment [J]. Solid State Ionics, 2000, 136: 583-588.

[36] Miura N, Yao S, Shimizu Y, et al. New auxiliary sensing materials for solid electrolyte NO_2 sensorsB[J]. Solid State Ionics, 1994, 70: 572-577.

[37] Shimizu Y, Maeda K. Solid electrolyte-based NO_x sensor using auxiliary phase of metal oxide [J]. Chemistry letters, 1996, 25(2): 117-118.

[38] Shimizu Y, Nishi H, Suzuki H, et al. Solid-state NO_x sensor combined with NASICON and Pb-Ru-based pyrochlore-type oxide electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, 65(1-3): 141-143.

[39] Wu J, Zhang C, Li Q, et al. Application of TiO_2 to amperometric NO_x sensors based on NASICON [J]. Solid State Ionics, 2016, 292: 32-37.

[40] Pasciak G, Mielcarek W, Prociow K, et al. Structural and electrical studies of NASICON material for NO_x sensing [J]. Ceramics International, 2014, 40(8): 12783-12787.

[41] Kale G M, Wang L, Hayes J E, et al. Solid-state sensors for in-line monitoring of NO_2 in automobile exhaust emission [J]. Journal of materials science, 2003, 38: 4293-4300.

[42] Xie B X, Jiang D Y, Feng T, et al. Performance study of amperometric sensor for detecting NO_2 at ppb concentration level [J]. Ionics, 2015, 21: 2647-2654.

[43] Zhong T G, Quan B F, Liang X S, et al. SO_2-sensing characteristics of NASICON sensors with $ZnSnO_3$ sensing electrode [J]. Materials Science and Engineering: B, 2008, 151(2): 127-132.

[44] Wang L, Kumar R V. A SO_2 gas sensor based upon composite Nascion/Sr-β-Al_2O_3 bielectrolyte [J]. Materials

research bulletin, 2005, 40(10): 1802-1815.

[45] Izu N, Hagen G, Schoenauer D, et al. Planar potentiometric SO_2 gas sensor for high temperatures using NASICON electrolyte combined with $V_2O_5/WO_3/TiO_2$+ Au or Pt electrode [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2011, 119(1393): 687-691.

[46] Dang H Y, Guo X M. Characteristics and performance of NASICON-based CO_2 sensor using $Bi_8Nb_2O_{17}$ plus Pt as solid-reference electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 178: 163-168.

[47] Morio M, Hyodo T, Shimizu Y, et al. Effect of macrostructural control of an auxiliary layer on the CO_2 sensing properties of NASICON-based gas sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 139(2): 563-569.

[48] Pasierb P, Komornicki S, Koziński S, et al. Long-term stability of potentiometric CO_2 sensors based on Nasicon as a solid electrolyte [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004, 101(1-2): 47-56.

[49] Shimizu Y, Yamashita N. Solid electrolyte CO_2 sensor using NASICON and perovskite-type oxide electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, 64(1-3): 102-106.

[50] Sadaoka Y. NASICON based CO_2 gas sensor with an auxiliary electrode composed of $LiCO_3$-metal oxide mixtures [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 121(1): 194-199.

[51] Kishi S, Miyachi Y J, Yuasa M, et al. Glass-coated mixed conducting cobaltites as solid-reference electrode materials for NASICON-based potentiometric CO_2 sensors [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(11): J351.

[52] Zhu Q F, Qiu F B, Quan Y J, et al. Solid-electrolyte NASICON thick film CO_2 sensor prepared on small-volume ceramic tube substrate [J]. Materials chemistry and physics, 2005, 91(2-3): 338-342.

[53] Obata K, Shimanoe K, Miura N, et al. NASICON devices attached with Li_2CO_3-$BaCO_3$ auxiliary phase for CO_2 sensing under ambient conditions [J]. Journal of Materials science, 2003, 38: 4283-4288.

[54] Lorenc P, Strzelczyk A, Chachulski B, et al. Properties of Nasicon-based CO_2 sensors with $Bi_8Nb_2O_{17}$ reference electrode [J]. Solid State Ionics, 2015, 271: 48-55.

[55] Wang L, Zhou H Z, Liu K, et al. A CO_2 gas sensor based upon composite Nasicon/Sr-β-Al_2O_3 bielectrolyte [J]. Solid State Ionics, 2008, 179(27-32): 1662-1665.

[56] Qiu F B, Zhu Q F, Yang X T, et al. Investigation of CO_2 sensor based on NASICON synthesized by a new sol-gel process [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, 93(1-3): 237-242.

[57] Obata K, Matsushima S. Relationship between aging time and EMF change of potentiometric CO_2 device using $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ($0<x<3$) [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 139(2): 435-439.

[58] Lee J S, Lee J H, Hong S H. NASICON-based amperometric CO_2 sensor using Na_2CO_3-$BaCO_3$ auxiliary phase [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, 96(3): 663-668.

[59] Lee J S, Lee J H, Hong S H. Solid-state amperometric CO_2 sensor using a sodium ion conductor [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(6): 1431-1434.

[60] Zhang Y Y, Ma C, Yang X Y, et al. NASICON-based gas sensor utilizing $MMnO_3$ (M: Gd, Sm, La) sensing electrode for triethylamine detection [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 295: 56-64.

[61] Liang X S, Zhong T G, Guan H S, et al. Ammonia sensor based on NASICON and Cr_2O_3 electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 136(2): 479-483.

[62] Liang X S, He Y H, Liu F M, et al. Solid-state potentiometric H_2S sensor combining NASICON with Pr_6O_{11}-doped SnO_2 electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 125(2): 544-549.

[63] Ma C, Wang L W, Zhang Y Y, et al. Mixed-potential type triethylamine sensor based on NASICON utilizing $SmMO_3$ (M= Al, Cr, Co) sensing electrodes [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 284: 110-117.

[64] Liang X S, Li J G, Guan Y J, et al. Novel NASICON-based H_2 sensor with insensitive reference electrode and buried Au sensing electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 185: 77-83.

[65] Zhong T G, Zhao W, Jiang F, et al. Toluene sensor combining NASICON with $ZnTiO_3$ electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 202: 1103-1108.

[66] Zhang H, Li J G, Zhang H B, et al. NASICON-based potentiometric Cl_2 sensor combining NASICON with Cr_2O_3 sensing electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 180: 66-70.

[67] Obata K, Matsushima S. NASICON-based NO_2 device attached with metal oxide and nitrite compound for the low temperature operation [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 130(1): 269-276.

[68] Zhang H, Zhong T G, Sun R Z, et al. Sub-ppm H_2S sensor based on NASICON and $CoCr_{2-x}M_xO_4$ sensing electrode

[J]. RSC Advances, 2014, 4(98): 55334-55340.

[69] Liang X S, Lu G Y, Zhong T G, et al. New type of ammonia/toluene sensor combining NASICON with a couple of oxide electrodes [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 150(1): 355-359.

[70] Liang X S, Liu F M, Zhong T G, et al. Chlorine sensor combining NASICON with $CaMg_3(SiO_3)_4$-doped CdS electrode [J]. Solid State Ionics, 2008, 179(27-32): 1636-1640.