第 48 卷第 9 期
2020 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 9
September，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190763

钇铁共掺杂锆酸钙致密扩散层极限电流型氧传感器

单 科[1]，杨艾嘉[1]，翟凤瑞[1]，姚 喆[2]，李 楠[1]，谢志鹏[3]，易中周[1]

(1. 红河学院理学院，新能源材料重点实验室，云南 蒙自 661199；2. 北京科技大学化学与生物工程学院，北京 10083；
3. 清华大学，新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室，北京 100084)

摘 要：采用固相反应法合成钇铁共掺杂锆酸钙($Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x=0.3，0.4，0.5))混合导体材料，以钇铁共掺杂锆酸钙为致密扩散障碍层，以 YSZ 为泵氧层，制备了极限电流氧传感器。结果表明：$Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 的主晶相为菱方钙钛矿结构；随 Fe 掺杂量的增加，$Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 材料的总电导率和离子电导率均增大；在 800~950 ℃范围，氧传感器具有良好的极限电流，出现极限电流的温度随 Fe 掺杂量的增加而降低，极限电流($\lg I_L$)与 1 000/T 呈线性关系：$\lg I_L$=3.215–2.101 3×(1 000/T)，氧离子扩散激活能为 0.417 eV。在 750 ℃、1.0%(摩尔分数)≤$x(O_2)$≤7.5%时，极限电流 I_L 与氧含量 $x(O_2)$间的关系式为：I_L=7.047 6+3.875 1×$x(O_2)$。

关键词：掺杂；锆酸钙；致密扩散层；极限电流；氧传感器
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)09–1424–06
网络出版时间：2020–07–15



Limiting Current Oxygen Sensor Based on Y, Fe co-doped $CaZrO_3$-based Materials As Dense Diffusion Barrier Layer

SHAN Ke[1], *YANG Aijia*[1], *ZHAI Fengrui*[1], *YAO Zhe*[2], *LI Nan*[1], *XIE Zhipeng*[3], *YI Zhongzhou*[1]

(1. Laboratory of New Materials for Power Sources, College of Science, Honghe University, Mengzi 661199, Yunnan,China;
2. School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
3. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Y-, Fe co-doped $CaZrO_3$ ($Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x=0.3，0.4，0.5)) was synthesized by solid state reaction method. The crystal phase composition, microstructure, oxygen ionic conductivity, total conductivity and sensing properties were investigated. The result suggests that a highly orthorhombic perovskite structure and the increase of Fe-doped amount is unfavorable for the formation of single orthorhombic perovskite structre. The total electrical conductivity and ionic conductivity increase with Fe-doped amount increasing. The oxygen sensor shows good limiting current plateau in the range of 800–950 ℃. The linear relationship between limiting current ($\lg I_L$) and 1 000/T can described as follows: $\lg I_L$ =3.215–2.101 3×(1 000/T)and the activation energy of oxygen ion is 0.417 eV. At 750 ℃、1.0%≤$x(O_2)$≤7.5%, the relationship between limiting current (I_L) and oxygen amount ($x(O_2)$) can be expressed: I_L= 7.047 6+3.875 1×$x(O_2)$.

Keywords: dope, calcium zirconate, dense diffusion barrier, limiting current, oxygen sensor

在钢铁冶金过程中，高炉，电炉以及转炉等，空燃比(A/F)非常重要。空气量供给大，加热炉中温度会降低，加热炉中的热效率减小，工件燃耗增大；如果燃料量大，也会使加热炉温度降低以及燃料燃烧不完全，导致燃料浪费以及环境污染。因此，空燃比的控制至关重要[1]。使用氧传感器实时监测加热炉中的氧含量，可实现合理的空气与燃料的配比控制[2–4]。此外，在汽车尾气传感器方面，汽车尾气由于燃料的不完全燃烧，含有 CO，H_xC_y 和 NO_x 等有害成分，需要利用氧传感器调节空燃比，将有害气体转化成为无害的 CO_2，H_2O 和 N_2 等，进而解决环境污染等问题[5]。

收稿日期：2019–11–24。　修订日期：2019–12–26。
基金项目：国家自然科学基金(51962004，51562009 和 51762015)；云南省应用基础研究计划(2016FB098)资助项目。
第一作者：单 科(1978—)，女，博士，副教授。

Received date: 2019–11–24.　**Revised date:** 2019–12–26.
First author: SHAN Ke (1978–), female, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: shankekeshan@163.com

极限电流型氧传感器具有对氧气响应迅速、信号较为稳定和灵敏度较高等优点，已成为近年来研究的热点。它主要由氧离子导体和障碍氧气扩散层材料组成。障碍氧气扩散层主要有小孔扩散层、多孔扩散层以及致密扩散障碍层 3 种类型[1]。

小孔极限电流氧传感器是采用小孔来控制 O_2 扩散，造成氧气浓度在封闭室内外的不同。但是，小孔会随使用时间增长而发生不同程度的堵塞，从而影响氧敏性能，此外，由于小孔型氧传感器的制备工艺复杂导致其价格较高。多孔扩散型极限电流氧传感器是虽然制造简单但孔隙率难以控制，孔形会随传感器使用时间增长而发生变化，进而产生信号漂移。

致密扩散障碍层极限电流型氧传感器通常采用氧离子–电子混合导电材料作为致密扩散障碍层，控制氧气扩散，使用氧离子导体作为氧泵层，是一种无孔型极限电流氧传感器，由于无孔结构，因此，避免了小孔堵塞，多孔信号漂移等问题，因此，此种传感器不用参比气体，对氧气响应快，使用寿命长、测试精度相对高[6–10]。使用的扩散障碍层材料主要由单相或复相混合导体材料构成，如 Mg、Fe、Sr 等掺杂的 $LaGaO_3$ 或 $LaCoO_3$、Fe-YSZ，以及 Fe、Cr、Co 分别掺杂的 $CaZrO_3$ 等[11–17]。

采用固相反应法合成了 Y、Fe 共掺杂锆酸钙混合导体材料，通过测试材料的总电导率和离子电导率来分析材料的电性能；以 Y、Fe 共掺杂 $CaZrO_3$ 混合导体材料和 8YSZ 分别作为氧传感器的致密扩散障碍层和固体电解质，测试了氧传感器在不同温度和不同氧分压下的极限电流。深入探讨 *B* 位 Fe 掺杂量的改变对 Y、Fe 共掺杂 $CaZrO_3$ 材料电子–离子混合导电及氧传感器性能的影响。

1　实验

1.1　致密扩散障碍层材料制备

按照化学计量比称量分析纯的氧化钇、碳酸钙、二氧化锆、三氧化二铁，放入玛瑙研钵中，加入无水乙醇进行研磨，混合均匀后，在 1 100 ℃煅烧 6 h，得到 $Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 粉体。将煅烧后的粉体在 5 MPa 的压力下压制成圆片，将圆片在 1 400 ℃烧结 10 h，得到致密陶瓷试样。

1.2　极限电流氧传感器制作

将在 1 400 ℃下烧结 10 h 得到的致密化陶瓷试样的一面丝网印刷 Pt 浆后，与 YSZ 圆片贴合在一起，800 ℃保温 1 h 后，在 YSZ 另一面和试样的另一面丝网印刷 Pt 电极，并引出 Pt 线，800 ℃保温 1 h。为了防止漏氧，将玻璃体涂在 $Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$/YSZ 的四周。

1.3　样品表征

用 HITACHI-SU8010 型扫描电子显微镜分析产物的形貌。用 D/max-A 型转靶型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 30 mA。用 CHI660E 电化学工作站测试材料的总电导率和离子电导率，测试条件：频率范围 10^{-2}~10^5 Hz。电极采用铂浆和铂丝粘贴制作，具体方法可见文献[18]。用 CHI660E 电化学分析仪测试氧传感器的 *I*–*V* 曲线，测试条件：实验温度 600~950 ℃，精密气体流量计调节氩气(99.9%)和氧气(99.9%)的流量，使氧气含量在 0.25%~7.5 % (摩尔分数)之间，混合气体总流量控制在 200 mL/min。

2　结果与讨论

2.1　相结构分析

图 1 为 $Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x=0.3、0.4、0.5) 在 1 400 ℃，下同下烧结 10 h 的 XRD 谱。从图 1 可以看出，$Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x=0.3、0.4、0.5) 的主晶相是菱方钙钛矿(o-$CaZrO_3$)结构，第二相为铁酸二钙，第三相由于出现的衍射峰较少且强度较低，无法确定三强峰，因此，无法标定其晶相。随 Fe 掺杂量的增加，第二相($Ca_2Fe_2O_5$)和第三相的衍射峰强度增大，说明 Fe 掺杂量的增加不利于单一菱方钙钛矿结构的形成，并且铁在锆酸钙中的掺杂极限小于 30%。

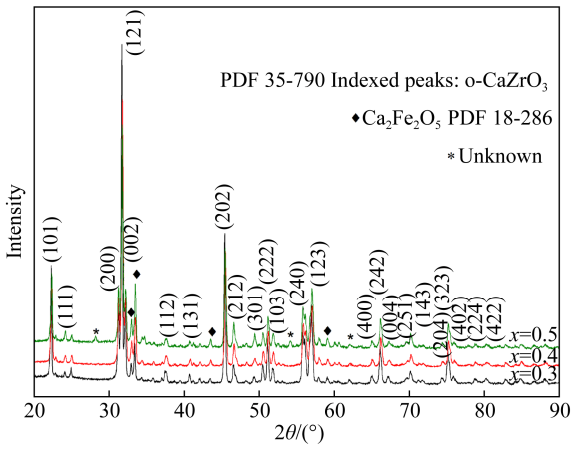


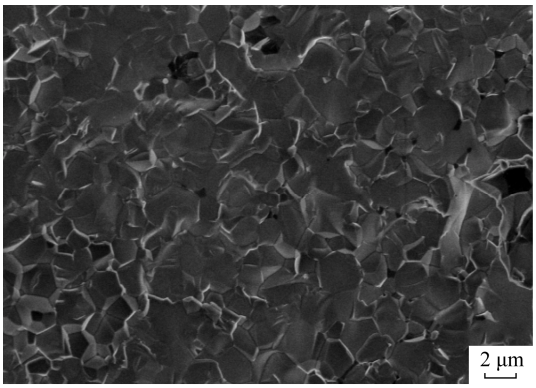
图1　钇铁共掺杂锆酸钙在1 400 ℃烧结10 h的XRD谱

Fig. 1　XRD patterns of Y and Fe co-doped calcium zirconate sintered at 1 400 ℃ for 10 h

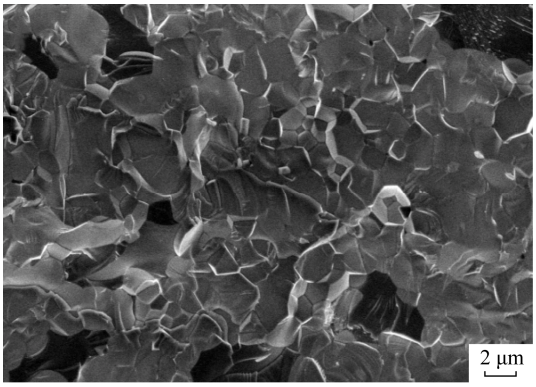
2.2 形貌及面扫分析

图 2 为 $Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 在 1400 ℃高温下烧结 10 h 试样断面的 SEM 照片。由图 2 可以看出，试样断面形貌较为致密，可能是生成的烧结助剂铁酸二钙($Ca_2Fe_2O_5$)促进了样品的致密化。

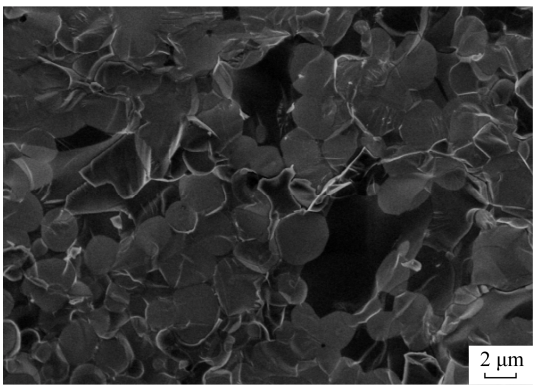
图 3 为 $Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 试样断面的面扫描结果。由图 3 可以看出，Y、Ca、Zr、Fe 和 O 元素在 $Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 中均匀分布，说明钇和铁已固溶进锆酸钙材料中。



(a) x=0.3



(b) x=0.4



(c) x=0.5

图 2 钇铁共掺杂锆酸钙在 1 400 ℃烧结 10 h 的断面 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of Y and Fe co-doped calcium zirconate sintered at 1 400 ℃ for 10 h on fracture surface

2.3 电导率分析

图 4 为 $Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x=0.3、0.4、0.5)总电导率与温度的关系曲线。从图 4 可以看出：温度在 600~950 ℃范围内，所有试样的电导率都随温度的升高而增大；在测试温度范围内，随 Fe 掺杂量的增加，$Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 总电导率增大，$Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 的电导率高于 $Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ 和 $Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-\delta}$ 的电导率。在 800 ℃时，$Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 的总电导率分别是 $Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ 和 $Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-\delta}$ 的 2.8 和 3.7 倍。

图 5 为 $Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x=0.3，0.4，0.5)离子电导率与温度的关系曲线。从图 5 可以看出，所有试样的离子电导率都随温度的升高而增大，并且随 Fe 掺杂量的增大，离子电导率也随之增大。$Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 的离子电导率高于 $Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ 和 $Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-\delta}$ 的离子电导率。在 800 ℃时，$Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 的离子电导率分别是 $Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ 和 $Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-\delta}$ 的 2.3 倍和 4.6 倍。

在 $CaZrO_3$ 中，Y^{3+}半径(0.092 nm)与 Ca^{2+}离子半径(0.144 nm)相近，因此，Y^{3+}能够替代 Ca^{2+}，实现施主掺杂，由于 Y^{3+}取代 Ca^{2+}为不等价掺杂，因此，为实现电中性，两个 Y^{3+}取代 1 个 Ca^{2+}后，会产生 1 个 Zr 缺位，Zr 缺位的产生削弱了氧离子和周围 Zr^{4+}离子的结合度。而 Fe^{3+}半径(0.0645 nm)与 Zr^{4+}半径(0.072 nm)相近，因此，Fe^{3+}可以替代 Zr^{4+}进行受主掺杂，采用 Kroger–Vink 符号表示为：

$$Y_2O_3 \xrightarrow{CaZrO_3} 2Y_{Ca}^{\bullet} + \frac{1}{2}O_2 + 2O_O^{\times} + 2e' \quad (1)$$

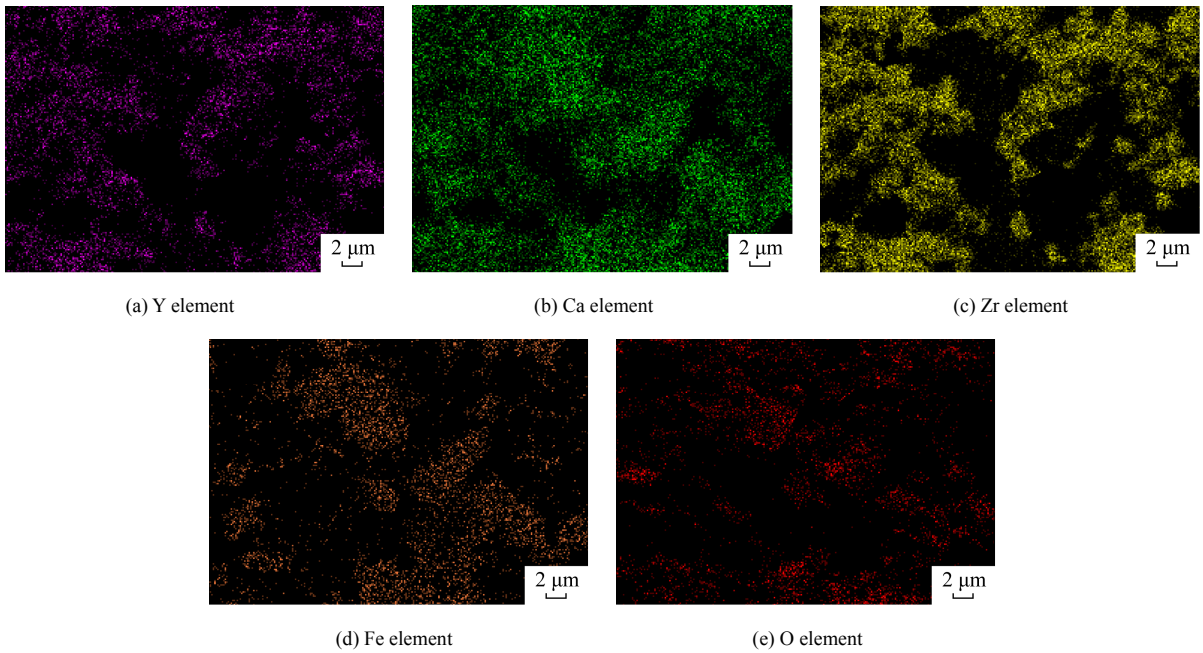
$$Fe_2O_3 \xrightarrow{CaZrO_3} 2Fe_{Zr}' + V_O^{\bullet\bullet} + 3O_O^{\times} \quad (2)$$

$$V_{Sr} \rightarrow V_{Sr}'' + 2h^{\bullet} \quad (3)$$

$$O_O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + V_O'' + 2e' \quad (4)$$

$$V_O^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow O_O^{x} + 2h^{\bullet} \quad (5)$$

从式(1)可以看出，Y 掺杂量不变，电子电导不变；从式(2)可以看出，当 Fe 掺杂量增加时，氧离子空位浓度增大，因此，离子电导增加；根据总电导率和离子电导率的实验数据可以看出，当铁的掺杂量较低时(x≤0.4)，材料以氧离子导电为主；当铁的掺杂量增大到 0.5 时，材料以空穴导电为主[式(3)~式(5)]。



(a) Y element　(b) Ca element　(c) Zr element

(d) Fe element　(e) O element

图 3　钇铁共掺杂锆酸钙(x=0.5)在 1 400 ℃烧结 10 h 的面扫描结果

Fig. 3　Mapping photographs of Y and Fe co-dopedcalcium zirconate (x=0.5) sintered at 1 400 ℃ for 10 h on fracture surface

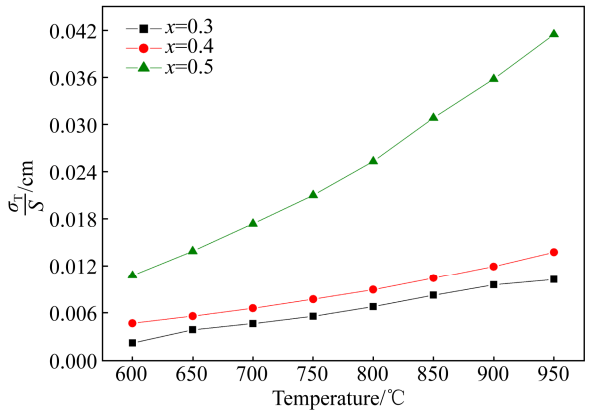


图 4　钇铁共掺杂锆酸钙总电导率与温度的关系曲线

Fig. 4　Total conductivity of Y and Fe co-doped calcium zirconate as function of temperature

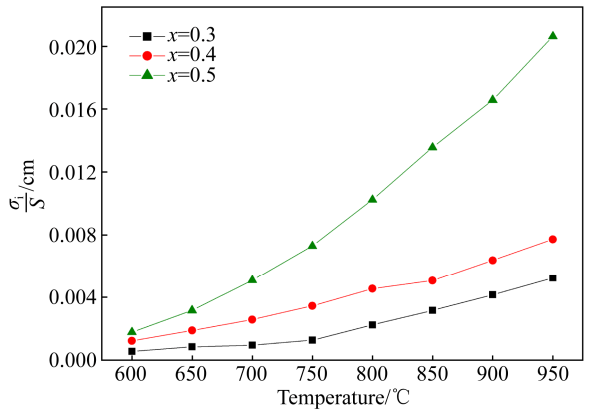


图 5　钇铁共掺杂锆酸钙离子电导率与温度的关系曲线

Fig. 5　Ionic conductivity of Y and Fe co-doped calcium zirconate as function of temperature

2.4　气敏性能分析

图 6 为不同温度下氧传感器的 I–V 曲线。从图 6 可以看出，I–V 曲线主要包括 3 个部分：1) Ohm 区(较低电压区)，外加电压与输出电流呈线性关系；2) 极限电流平台区(中等电压区)，泵氧层(YSZ)能力大于致密扩散障碍层($Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$)的透氧能力，电流由致密扩散障碍层的最大透氧能力决定；3) 氧化物的还原反应区(高电压区)，输出电流随外加电压的增大而增大。由热力学($\Delta G=-nFE$)数据可知，Fe 元素分解电压大小顺序为 $Fe>Fe^{3+}\rightarrow Fe^{2+}$，因此，Fe 离子的还原可能导致在高电压下电流随电压的增大而持续增大[5,17–18]。

在致密扩散障碍层和氧离子导体层中，氧离子电导率(σ_i)随温度的升高而增大，因此，欧姆区与极限电流区的直线斜率都增大。根据固体理论，离子在固体中进行扩散，扩散系数(D)与温度(T)的关系式为：

$$D = D_0 \exp(-\frac{E_a}{\kappa_B T}) \tag{6}$$

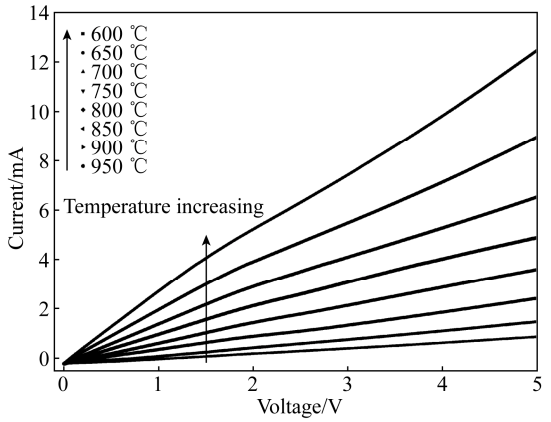
式中：D_0 为频率因子；E_a 为扩散激活能；k_B 为 Boltzmann 常数。将式(6)代入 I_L=a*D 中(a 为常量)，取对数后得到：

$$\lg I_L = \lg(aD_0) - \frac{E_a}{2.303\kappa_B T} \tag{7}$$

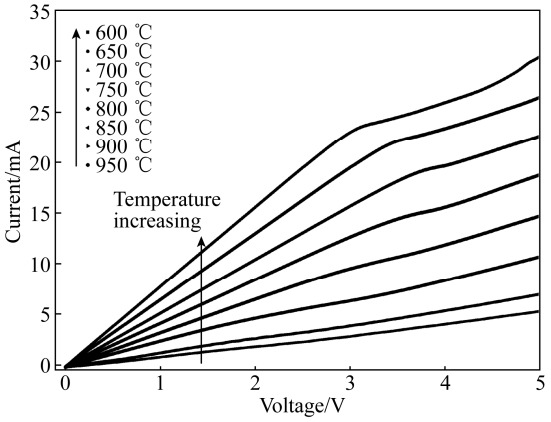
图 7 为 $\lg I_L$–1 000/T 图，$\lg I_L$ 与 1 000/T 呈线性关系，其关系式为：

$\lg I_L$=3.321 5–2.101 3×(1 000/T)，R 为 0.993 3，由斜率计算得到氧离子在 $Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 中的扩散激活能为 0.417 eV。

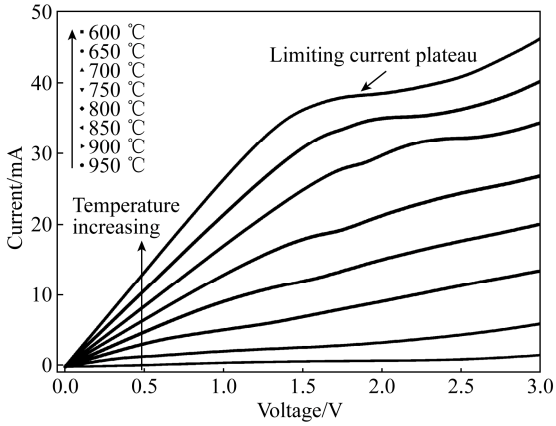
图 8 为不同氧分压下 $Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 的 I–V 曲线。在极限电流平台区，氧气通过致密扩散障碍层进行扩散，到达障碍层与氧离子导体层的界面($Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$/8YSZ)，氧离子通过致密扩散障碍层的扩散是整个过程中的速率控制步骤。



(a) x=0.3



(b) x=0.4



(c) x=0.5

图 6 氧传感器在不同温度下的 I–V 曲线

Fig. 6 I–V curves of sensor at different temperatures

极限电流随氧分压和电压的增大而增大，可能是由于氧气通过致密扩散障碍层材料中氧空位进行化学扩散引起的。极限电流随氧分压升高逐步呈直线关系，如图 9 所示，在 750 ℃、1.0%≤x(O_2)≤7.5%时，极限电流 I_L 与氧含量 x(O_2)间的关系式为：

$$I_L = 7.047\,6 + 3.875\,1 \times x(O_2) \quad (8)$$

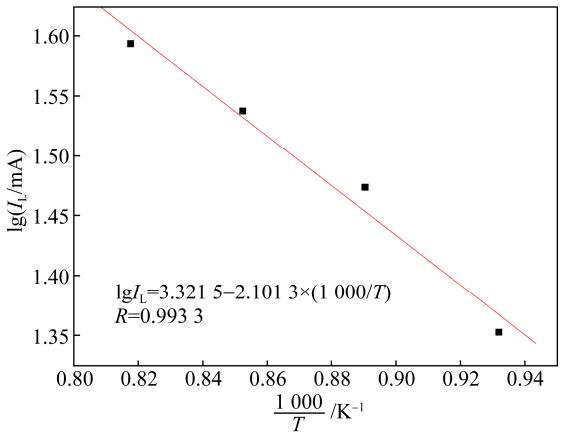


图 7 氧传感器的 $\lg I_L$–1 000/T 曲线

Fig. 7 Relationship between $\lg I_L$ and 1 000/T of oxygen sensor

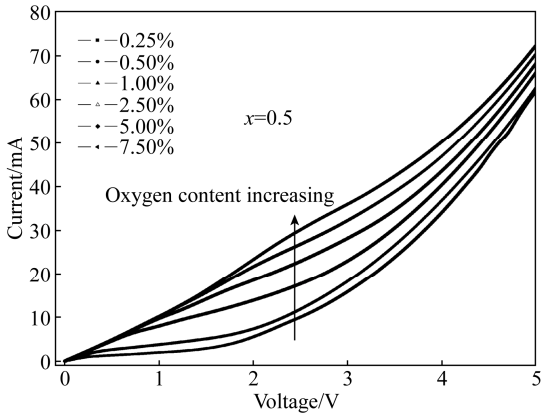


图 8 氧传感器在不同氧分压下的 I–V 曲线

Fig. 8 I–V curves of sensor at different oxygen amounts

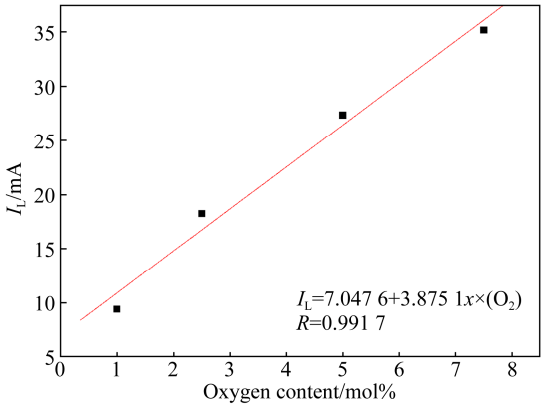


图 9 氧传感器的 I_L–$P(O_2)$曲线

Fig. 9 Relationship between I_L and $P(O_2)$ of oxygen sensor

3　结论

1) 固相反应烧结法制备的$Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$($x$=0.3、0.4、0.5)具有菱方钙钛矿(o–$CaZrO_3$)结构，Fe 掺杂量的增大不利于试样单一菱方钙钛矿结构的形成。

2) 随 Fe 掺杂量的增加，$Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$($x$=0.3、0.4、0.5)的总电导率和离子电导率均增大。800 ℃时，$Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$的总电导率和离子电导率分别是$Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-\delta}$的 3.7 和 4.6 倍。

3) 在 800~950 ℃范围内，氧传感器具有良好的极限电流平台，Fe 掺杂量的增大有利于极限电流平台在较低温度下出现，以 $Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 为致密扩散障碍层的氧传感器的 $\lg I_L$ 与 $1\,000/T$ 呈线性关系，$Y_{0.08}Ca_{0.92}Zr_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ 中 O^{2-}的扩散活化能(E_a)为 0.417 eV。在 750 ℃，1.0%≤$x(O_2)$≤7.5%时，氧传感器的极限电流(I_L)与氧气含量($x(O_2)$)间的关系式为：$I_L(\mathrm{mA})=7.047\,6+3.875\,1\times x(O_2)$。

参考文献:

[1] FERGUS J W. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors[J]. Sens Actuators B, 2007, 123(2): 1169–1179.

[2] KOROTCENKOV G. Practical aspects in design of one-electrode semiconductor gas sensors: Status report[J]. Sens Actuators B, 2007, 121(2): 664–678.

[3] LEE S P. Electrical behavior in gas–solid interface of gas sensors based on oxide semiconductors[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2006, 3(3): 225–229.

[4] LIU T, ZHANG X F, YUAN L et al. A review of high-temperature electrochemical sensors based on stabilized zirconia[J]. Solid State Ionics, 2015, 283: 91–102.

[5] TIFFEE E, HARDTL K H, MENESKLOW W. Principles of solid state oxygen sensors for lean combustion gas[J]. Electrochim Acta, 2001, 47(5): 807–814.

[6] R J W, Z H H, L S, et al. Simulations and modeling of planar amperometric oxygen sensors[J]. Sens Actuators B, 2007, 123(1): 135–141.

[7] GARZON F, RAISTRICK I, BROSHA E, et al. Dense diffusionbarrier limiting current oxygen sensors[J]. Sens Actuators B, 1998, 50(2): 125–130.

[8] 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[J]. Sens Actuator B, 1996, 36(1–3): 278–284.

[9] PENG Z Y, LIU M L, BALKO E. A new type of amperometric oxygen sensor based on a mixed-conducting composite membrane[J]. Sens Actuator B, 2001, 72(1): 35–40.

[10] TSOGA A, GUPTA A, NAOUMIDIS A, et al. Gadolinia-doped ceria and yttria stabilized zirconia interfaces: regarding their application for SOFC technology[J]. Acta Mater, 2000, 48(18–19): 4709–4714.

[11] GUO W, LIU J, ZHANG Y. Electrical and stability performance of anodesupported solid oxide fuel cells with strontium- and magnesium-doped lanthanum gallate thin electrolyte[J]. Electrochim Acta, 2008, 53(13): 4420–4427.

[12] 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]. J Mater Eng Perform, 2016, 25(7): 2943–2950.

[13] ZHANG X F, LIU T, YU J K, et al. A limiting current oxygen sensor with $La_{0.8}Sr_{0.2}(Ga_{0.8}Mg_{0.2})_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ dense diffusion barrier[J]. J Solid State Electrochem, 2017, 21(5): 1323–1328.

[14] 张小芳，刘涛，金宏斌，等. 共压共烧法制备 $La_{0.8}Sr_{0.2}(Ga_{0.8}Mg_{0.2})_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$ 致密扩散障碍层极限电流型氧传感器[J]. 无机材料学报, 2017, 32(10): 1089–1094.
ZHANG Xiaofang, LIU Tao, JIN Hongbin, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2017, 32(10): 1089–1094.

[15] HAN J X, ZHOU F, BAO J X, et al. A high performance limiting current oxygen sensor with $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ electrolyte and $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ diffusion barrier[J]. Electrochim Acta, 2013, 108: 763–768.

[16] GUO F W, XIAO P. Effect of Fe_2O_3 doping on sintering of yttria-stabilized zirconia[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(16): 4157–4164.

[17] WANG X, LIU T, YU J, et al. Preparation and electrical property of $CaZr_{0.7}M_{0.3}O_3$, (M=Fe, Cr and Co) dense diffusion barrier for application in limiting current oxygen sensor[J]. Sens Actuators B, 2018, 266: 455–462.

[18] 单科, 翟凤瑞, 谢志鹏. $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 混合导体材料的电子–离子阻抗行为[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(3): 438–443.
SHAN Ke, ZHAI Fengrui, XIE Zhipeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(3): 438–443.