

Ag/AgCl 海洋电场探测电极研究进展

肖海舰, 李红霞, 宋玉苏

(海军工程大学 基础部, 湖北 武汉 430033)

摘要: 针对目前广泛应用于海洋电场传感器中的全固态粉压型 Ag/AgCl 电极对的极差稳定时间长, 无法满足快速部署、实时探测这一要求, 系统阐述了 Ag/AgCl 海洋电场探测电极的性能要求和制备工艺方法, 对比了制备工艺的优缺点。综述了 Ag/AgCl 海洋电场探测电极的制备工艺优化以及改性方法, 论述了近些年国内外关于 Ag/AgCl 电极改性的研究进展, 并对 Ag/AgCl 海洋电场探测电极未来的研究与发展趋势进行了展望。

关键词: Ag/AgCl 电极; 海洋电场; 制备工艺; 粉压法; 改性; 碳材料; 石墨烯

中图分类号: P738.3; O69 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9242(2023)02-0089-07

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2023.02.012

Research Progress of Ag/AgCl Marine Electric Field Detection Electrodes

XIAO Hai-jian, LI Hong-xia, SONG Yu-su

(Department of Basic Courses, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

ABSTRACT: The work aims to deal with the situation that potential difference of Ag/AgCl electrode pairs widely used in marine electric field sensors have a long stability time, which cannot meet the requirements of rapid deployment and real-time detection. The performance requirements and preparation process of Ag/AgCl marine electric field detection electrodes were systematically expounded. The advantages and disadvantages of the preparation process were compared. The preparation process optimization and modification methods of Ag/AgCl marine electric field detection electrodes were summarized. And the research progress of Ag/AgCl electrode modification at home and abroad in recent five years was discussed. The future research and development trend of Ag/AgCl marine electric field detection electrodes were prospected.

KEY WORDS: Ag/AgCl electrode; marine electric field; preparation process; powder pressing; modification; carbon material; graphene

随着人们对海洋资源的越发重视, 海洋电场探测技术也得到了较大的发展。以地质勘探中的电磁法勘探为基础, 海洋电场探测技术是通过海洋中微弱电磁场变化的监测, 利用电性参数对海水中的介质分布规律进行表征, 从而得到有价值的信息^[1]。其中海洋

电场探测电极是海洋电场传感器中的核心, 决定了传感器的灵敏度和准确性。

海洋电场探测技术目前被广泛应用于海洋资源勘探、国防军事领域及舰船信号测量等众多领域, 且在军事领域中具有重要的意义。在现代的反潜战和水雷

收稿日期: 2022-01-12; 修订日期: 2022-04-19

Received: 2022-01-12; Revised: 2022-04-19

作者简介: 肖海舰 (1997—), 男, 硕士研究生。

Biography: XIAO Hai-jian (1997-), Male, Postgraduate.

引文格式: 肖海舰, 李红霞, 宋玉苏. Ag/AgCl 海洋电场探测电极研究进展[J]. 装备环境工程, 2023, 20(2): 089-095.

XIAO Hai-jian, LI Hong-xia, SONG Yu-su. Research Progress of Ag/AgCl Marine Electric Field Detection Electrodes[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(2): 089-095.

战中,舰船隐身技术已经发展到相当成熟的水平^[2-4],而与之对应的探测技术则相对落后。通过对海洋低频电场变化的监测,可有效探测敌方舰船的位置信息,在军事战略领域中有着十分重要的意义。

海洋电场探测主要是利用2个电极构成电极对,并通过对电极对的极差随介质环境、时间的变化,采用信号放大器和信号采集器来表征介质环境中的电场状态^[5-6]。海洋电场探测电极需要满足以下几点要求:

1) 自噪声低,由于电场信号是由电极对的极差波动表示,因此电极对的自噪声(自身极差波动)肯定是越低越好,这可以提高探测电极对的信噪比和分辨率。理想的电极对自噪声应不高于 $5\text{ nV/Hz}^{1/2}@1\text{ Hz}$ 。

2) 结构稳定坚固,应有足够的承压能力,这是长期工作于深海环境中必须的。

3) 频谱适应性强,海洋电场成分复杂,涵盖宽频带复杂信号,因此电极对必须适应这一状况。

4) 使用寿命尽可能长,海洋探测或者监测,经常是长期跟踪,难以维护,甚至需要免维护,因此电极对的使用寿命越长越理想。

Ag/AgCl 电极是一种金属-金属难溶盐-阴离子电极^[7],是理想不极化电极,在介质中可通过高效快速的化学反应($\text{Ag}+\text{Cl}^-=\text{AgCl}+\text{e}^-$)来消除环境带来的电荷波动,从而保持电极电位稳定,适合作为电场检测使用^[8-9]。理想的探测电极对其性能有极高的要求,其性能与电极的制造工艺有直接的关系。因此,目前有许多关于 Ag/AgCl 电极制备工艺的系统性研究,本文对此进行系统的回顾和分析。

1 Ag/AgCl 电极的制备工艺

目前国内外制备 Ag/AgCl 电极的传统方法主要有电解法、热浸涂法和粉压法。

1.1 电解法

电解法是将一根银棒通过清洗、打磨等手段去除表面的氧化物之后,通过阳极氧化的方式在其表面镀上一层 AgCl 沉淀,并浸泡在饱和电解液中,从而制得 Ag/AgCl 电极^[10]。由于电解型电极中的 AgCl 膜是由原位电化学氧化生成,因此这种电极的准确性、稳定性都十分优异,且稳定时间短。此外,该方法制备工艺简单,制备周期较短,适合快速大量制备,曾经用于制备商用参比电极。但是银丝表面是通过原位氧化电解形成 AgCl 膜层,当膜层将银丝完全包覆后,AgCl 的形成就停止了,这导致了其厚度有限,不可能通过时间积累增厚,薄膜的硬度、强度也有限。同时,AgCl 是光敏物质,见光会逐步分解,这些均直接限制了此类电极的寿命^[11]。此外,这类电极若要在深海环境中进行作业,不仅需要采用高强度

塑料来限制 AgCl 的分解和提高强度,也需要进行周期性地更换电解液,无法满足在深海环境中长期测量的要求^[12]。因此,该类电极在动态起伏的实海环境中基本上难以使用。有研究发现^[9],通过在 Ag/AgCl 电极表面附着有机物可增大电极表面的极化电位,使 Ag^+ 析出速度减慢,从而提高其稳定性。但是效果毕竟有限,因此此类电极不适合海水电场的探测。

1.2 热浸涂法

热浸涂法是针对电解法制备的电极中 AgCl 膜太薄所开发的工艺。将银棒浸入熔融 AgCl 中,待冷却后 AgCl 就会附着在银棒表面,之后将部分 AgCl 还原成 Ag,制得 Ag/AgCl 电极^[13]。该方法工艺简捷,且制备出的电极表面 AgCl 膜厚度较高,有较好的附着性。但是由于重力的存在,表面 AgCl 在冷却中会产生形变,导致表面不均匀,从而影响电极的稳定性。另由于反复地加热冷却,会产生较明确的热应力残留,相比于电解型电极,它的结构较疏松,长期使用表面有可能脱落,导致电位漂移波动,因此其使用寿命也有限。

1.3 粉压法

粉压法是将 Ag 粉和 AgCl 粉末以一定比例均匀混合后,在单轴压力下在模具中压制成形,再通过保压脱模后进行烧结成形,从而制得 Ag/AgCl 电极^[14],如图 1 所示。该方法制备出的电极为均质结构,且结构十分致密稳定,因此使用寿命较长,可长期使用,当前广泛应用于水下探测电极。但此类电极制备工艺复杂,包括原料 AgCl 粉体的活性、细度、晶体形态,不同粉体的混合工艺,烧结工艺、活化工艺等等,制备流程长,时间长,影响因素众多,导致其电极的平行性相对难以控制,电极对极差相对偏高。

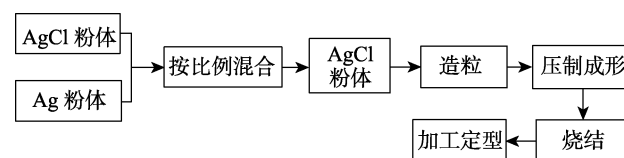


图 1 粉压型 Ag/AgCl 电极制备过程
Fig.1 Preparation process of powder pressed Ag/AgCl electrodes

电极电位是界面参数,是由电极表面与电解液接触形成稳定双电层产生的。首先是介质对电极表面的渗透接触,建立起稳定的双电层结构,才会产生稳定的电极电位。Ag/AgCl 电极电位同样要依靠电解液/电极表面的接触,而全固态粉末烧结型 Ag/AgCl 电极,由于其结构相对较为致密,外界海水对其内部的渗透、吸附时间较长,导致其电极电位的稳定时间偏长,在用于海洋电场探测电极时,无法快速部署使用,且随着使用时间的延长,电极表面逐渐氧化后,其电

位会有所漂移, 因此需要定期维护和校准。

对比3种制备工艺可以看出, 粉压法制备的电极由于结构稳定, 使用寿命长, 且有一定的机械强度, 最适用于海底长期工作。但是其某些性能(电极对的极差偏大、极差稳定时间偏长等)还有待优化和提高。许多学者开展了这方面的研究, 主要是通过改进工艺方法以及加入改性添加剂, 从而在保证电极原有优点的情况下, 提升其孔隙率, 并降低其极差漂移。以下将系统性介绍这方面研究的进展。

2 粉压型 Ag/AgCl 电极制备工艺优化研究进展

许多学者对粉压型 Ag/AgCl 电极制备工艺进行了研究^[15-20]。在用粉压法制电极时, Ag 粉与 AgCl 粉末的比例不同, 制得电极的电位变化就有很大的不同。李娇^[15]认为, 在 AgCl 粉末的质量分数小于 20% 时, 电极反应不是单电极反应, 而是 2 个电极反应, 即 Ag 电极和 Ag/AgCl 电极。这 2 个电极形成了复合电极, 因此电极电位变化不符合 Ag/AgCl 电极的变化规律。当 AgCl 粉末的质量分数大于 70% 时, 电极电位会变得十分不稳定。因此, AgCl 粉末量的最佳选择是 20%~70%。

海军工程大学的宋玉苏等^[21]通过对不同温度以及升温方式烧制出的电极进行了性能测定, 结果表明, 采用 380 °C 阶段性保温升温方式烧制出的电极具有更好的表面均匀性和电位稳定性。西安电子科技大学的卫云鸽等^[22]分别使用了研磨法、球磨法、液相沉淀法以及微反应器法, 制备了 Ag/AgCl 电极所使用的前驱粉体, 并对所制得的电极分别进行了性能评价。结果表明, 相比之下, 球磨法所制备电极的一致性较好, 且电极具有良好的短期稳定性, 电位差漂移量小, 电极在 1 Hz 处的自噪声也降至 19.16 nV/Hz^{1/2}。在后续实验中, 卫云鸽将不同烧结工艺、成形工艺以及不同组分工艺制得的电极进行了比较, 发现用固相球磨法制备 AgCl 粉体, 以冷冻干燥法进行干燥, 并选用超细球形貌的银粉, 再在 460~500 °C 进行烧结所制得的电极的电化学性能及探测性能最好^[23]。西安电子科技大学的陈亮宇等^[19]在制备 Ag/AgCl 电极的前驱粉体时, 利用固相球磨法混合并加入表面活性剂 CTAC (十六烷基三甲基氯化铵), 制备出的 AgCl 粉体分散性较好, 且所制备的电极开孔率较高, 极差电位小, 为水下微弱电场的探测提供了有力的测试基础。

3 Ag/AgCl 海洋电场探测电极碳材料改性研究进展

电极的孔隙率对电极的极差稳定时间和自噪声

都有较为明显的影响^[24-26], 一方面, 电极对介质中离子吸附至饱和后, 反应才会达到平衡, 而增大电极孔隙率可提升电极吸附介质中离子的速度, 从而缩短其电位稳定时间; 另一方面, 增大孔隙率可以提升电极有效反应面积, 降低电极的极差波动, 从而减小其自噪声。近年来, 碳材料包括零维的富勒烯、一维碳纳米管、二维石墨烯以及三维石墨受到广泛的关注, 且由于其优异的导电性能和大的比表面积, 在电化学领域有着非常广泛的应用^[27-32]。

3.1 碳材料改性粉压型 Ag/AgCl 电极

针对粉压法制备电极的工艺, 许多学者尝试通过对制备电极的粉体中掺杂碳材料以提升电极的性能。但是由于碳材料与原料粉体的相容性较差, 共混时碳材料易发生团聚, 从而导致电极均匀性较差, 影响电极的电位稳定性。另外, 碳材料与 Ag/AgCl 电极表面电子的响应机制不一样。Ag/AgCl 电极属于电阻型电极, 它在与海水组成的系统中, 类似于一个阻值较小的固定电阻, 在进行电场测量时只起到导电的作用, 因此当电极对的极差变化和自噪声足够小时, 就可以探测到微弱的水下电场信号。但由于 Ag/AgCl 电极的交换电流密度非常大, 在导电过程中只有微弱的电荷在电极表面停留, 电极的极差稳定时间较长。碳材料在与海水组成的系统中相当于一个电容, 其较高的表面积决定了较多的带电微粒在其表面富集, 微小的电场就可以引起其电位的显著变化, 因此其达到稳定的速度较快。又由于它表面性能的特点, 外来离子可以十分轻易地改变其双电层, 从而影响其电位^[18]。因此, 许多学者着手于将这两者进行结合, 对利用碳材料对 Ag/AgCl 电极进行改性进行了大量的研究, 而将碳材料与 Ag/AgCl 电极较好地结合是目前研究主要需要解决的问题。

海军工程大学的陈闻博等^[33]向原料中掺杂石墨烯和粘胶基碳纤维对其进行了改性, 并研究了不同碳材料对电极形貌、电化学性能以及响应性能的影响。结果表明, 加入石墨烯后的 Ag/AgCl 电极, 交换电流密度增大了约 1 个数量级, 极差稳定时间缩短至 3 h, 且极差减小至 0.05 mV, 有效改进了 Ag/AgCl 电极的局限性。海军工程大学的李红霞等^[34]也通过加入石墨烯对 Ag/AgCl 电极进行了改性研究, 并探究了石墨烯对电极表面特性的影响。试验结果表明, 加入石墨烯后的电极表面出现层状结构, 表面特性提高, 且随着石墨烯含量提高, 电极极差稳定时间越短, 极差越小。

陈良宇等^[35]研究了向电极的组分中添加碳纤维和 AgBr 对电极性能的影响, 探究了碳纤维单独添加、AgBr 单独添加以及两者复合添加对电极的不同影响。结果显示, 碳纤维的引入能有效提高电极的孔隙率和比表面积, 从而使电极的稳定速度加快, 且一定程度上能增强电极自身的强度。当碳纤维和 AgBr 复

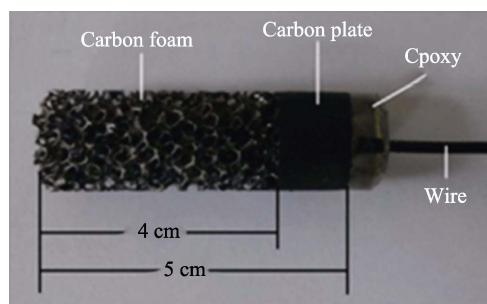
合添加且两者的物质的量之比为 7:3 时, 制备的电极性能最佳, 开口孔隙率可达到 18.02%, 总孔隙率可达到 36.89%。

徐坤等^[36]在利用石墨烯对 Ag/AgCl 电极进行修饰时, 针对石墨烯与电极相容性较差导致粘附性不够强这一问题进行了改进。他发现壳聚糖具有非常优异的成膜能力, 于是选择了壳聚糖作为承载石墨烯的基质。他采用射频磁控溅射法在铜板上沉积了 Ag 薄膜, 之后将该银电极浸泡在 0.5% (质量分数) 的次氯酸钠溶液中 30 s, 使其表面形成 AgCl 膜层, 再将制备的电极在避光的条件下于饱和 AgCl 溶液中浸泡活化 4 h 得到 Ag/AgCl 电极。之后再采用滴注法将 5 μ L 的壳聚糖-石墨烯溶液均匀滴在电极上, 干燥后制得石墨烯表面改性的氯化银电极。该方法借助了壳聚糖成膜能力良好, 且相容性较好的优点, 将两者配制成溶液, 再对电极进行滴注, 使得石墨烯在电极表面附着均匀, 且增加石墨烯的粘附强度, 电极电位稳定性以及电极的耐久性能也有了较大的改善。但是由于采用溅射方式的成膜厚度不会高, 后续还需要氧化形成氯化银膜层, 再附着石墨烯层, 整体电极的尺寸短时间内不会很大, 适合加工成微电极, 用于小型精密探测使用。

3.2 新型方法制备碳材料改性 Ag/AgCl 电极

为了改进碳材料相容性差、易团聚等不足, 使碳材料能与 Ag/AgCl 电极更好地结合, 许多学者致力于开发新型方法制备碳材料改性的 Ag/AgCl 电极。中国海洋大学的李鑫等^[37]借鉴特斯拉的干法电极技术, 先将 Ag/AgCl 粉末、碳纳米管和聚四氟乙烯这 3 种原料高速混合均匀后碾压成膜, 再在钛网集流体上进行压制, 之后将 AgCl 颗粒还原至消失后得到 Ag/CNT 电极, 最后再将 Ag 部分氧化得到 Ag/AgCl/CNT 电极。由于碳管和表面银层形成的高导电网络以及三维发达的立体纳米孔隙结构保证了电极与海水的充分接触, 且碳管和银构成的电偶对, 通过自补偿机制, 使得 Ag/AgCl 界面长期稳定, 从而有效保证了电极的长期稳定性。此外, 该方法制备的电极, 由于其孔隙结构的存在, 增大了电极的有效面积, 保证了电极的极差稳定时间要求和自噪声要求。在 1 个月的实海测试中, 电极电位稳定性良好, 且温度系数较低 (0.2 mV/°C), 不易受海流影响。电极自噪声也较低 (4 nV/Hz^{1/2}@1 Hz), 作为不极化电极, 完全满足大地电磁检测要求。

泡沫碳是一种导电性良好、比表面积大且成本低的碳材料, 它不参与氧化还原反应, 因此可用作电极脱载模板。宰敬喆等^[38]采用了一种新方法制备了 Ag/AgCl 电极, 如图 2 所示。他先在碳泡沫模板上镀一层镍, 再用银氨溶液对银进行化学镀, 并配制磺基水杨酸和硝酸银溶液进行电镀, 以使得银层厚度更大,



a CF 以银线连接



b CF 化学镀银后



c 电解氯化后的 CF/Ag 形成 Ag/AgCl 层

图 2 制备 Ag/AgCl 电极的一种新方法^[23]

Fig.2 A new method for preparing Ag/AgCl electrodes^[23]: a) CF is connected by silver wire; b) CF after electroless silver plating; c) Ag/AgCl layer formed after electrolytic chlorination of CF/Ag

再对银层进行电化学氧化, 生成 AgCl, 如此反复, 电极表面氯化银层逐步增厚。用此方法制备的电极具有更大的有效反应面积, 结果测试得出, 电极具有良好的抗极化性能、长期稳定性能以及对低频电场信号的响应性能, 且其自噪声低 (约为 1.6 nV/Hz^{1/2}@1 Hz), 电位差漂移较小 (小于 0.02 mV·24⁻¹·h⁻¹), 在海洋电场探测领域中具有较好的应用前景。该研究为 Ag/AgCl 电极的改性提供了新思路。

综上所述, 采用适当的碳材料改性, 能够一定程度上改善 Ag/AgCl 电极的性能, 特别是通过合适的方法将 Ag/AgCl 和碳材料的优势结合在一起, 互相促进, 可以取得较为理想的效果。目前关于利用碳材料改性 Ag/AgCl 电极的研究较少, 相关报道的文献并不多。随着国内对海洋研究的越加重视, 关于对 Ag/AgCl 海洋电场探测电极的改性研究将成为热点, 迎来较大的发展。利用碳材料进行改性具有尝试的意

义与价值, 有望进一步的开发应用。

4 结语

对于粉压型 Ag/AgCl 海洋电场探测电极, 采用合适的方法添加碳材料可以有效增加其孔隙率, 从而缩短电极对的极差稳定时间, 提高及极差稳定性。此外, 也可通过控制制备电极粉体的尺寸、形状以及团聚程度进行控制, 并通过烧结曲线的优化控制电极内部结构, 从而起到提升电极孔隙率的效果^[39-43]。相较于碳材料改性方法, 这类方法工艺较复杂, 且对粉体的制备及共混方法有较高的要求。向组分中引入碳材料进行改性虽工艺较简单, 但电极组分与碳材料共混是当前亟需解决的一个问题。可将 2 种方法复合使用, 通过对粉体尺寸进行控制及对烧结曲线进行优化, 同时在压制过程中向电极粉体中引入碳材料, 理论上既可增加 AgCl 粉体、银粉以及碳材料的混合均匀度, 又可以有效改进电极孔隙率和电极的内部结构, 从而有效提高 Ag/AgCl 电极的性能。

参考文献:

- [1] 何继善, 鲍力知. 海洋电磁法研究的现状和进展[J]. 地球物理学进展, 1999, 14(1): 7-39.
HE Ji-shan, BAO Li-zhi. The Situation and Progress of Marine Electromagnetic Method Research[J]. Progress in Geophysics, 1999, 14(1): 7-39.
- [2] 孙现有, 邓秀华. 主动攻击水雷电磁非触发引信探讨[J]. 舰船电子工程, 2017, 37(7): 138-140.
SUN Xian-you, DENG Xiu-hua. Electromagnetic Influence Fuse for Active Attack Mine[J]. Ship Electronic Engineering, 2017, 37(7): 138-140.
- [3] 刘进. 水下电场的探测[J]. 水雷战与舰船防护, 1997, 5(4): 47-50.
LIU Jin. Detection of Underwater Electric Field[J]. Mine Warfare & Ship Self-defence, 1997, 5(4): 47-50.
- [4] 程锦房, 张伽伟, 姜润翔, 等. 水下电磁探测技术的发展现状[J]. 数字海洋与水下攻防, 2019, 2(4): 45-49.
CHENG Jin-fang, ZHANG Jia-wei, JIANG Run-xiang, et al. Development Status of Underwater Electromagnetic Detection Technology[J]. Digital Ocean & Underwater Warfare, 2019, 2(4): 45-49.
- [5] 宋玉苏, 李红霞, 申振, 等. 碳纤维海洋电场电极探测机理和性能研究[J]. 兵工学报, 2019, 40(3): 570-575.
SONG Yu-su, LI Hong-xia, SHEN Zhen, et al. Research on Detection Mechanism and Performance of Carbon Fiber Electrode for Ocean Electric Field[J]. Acta Armamentarii, 2019, 40(3): 570-575.
- [6] HU Zhi-hui, XU Jian-mei, DONG Jin, et al. Modified Carbon Fiber Electrodes with Enhanced Impedance Performance for Marine Sensor[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 109: 137-144.
- [7] 薛振海. 海洋探测用复合膜 Ag/AgCl 参比电极的制备及应用[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2016.
XUE Zhen-hai. Preparation and Application of Composite Membrane Ag/AgCl Reference Electrode for Ocean Exploration[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2016.
- [8] 王晨娟. 适用于海洋环境的 Ag/AgCl 电极的制备及性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
WANG Chen-juan. Preparation and Research on Performance of Ag/AgCl Electrodes for Marine Environment[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2019.
- [9] LUO Wang, DONG Hao-bin, XU Jian-mei, et al. Development and Characterization of High-Stability All-Solid-State Porous Electrodes for Marine Electric Field Sensors[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2020, 301: 111730.
- [10] 张雯昭, 张新坤. Ag/AgCl 电极的制备与性能测试[J]. 华北理工大学学报(自然科学版), 2016, 38(3): 53-57.
ZHANG Wen-zhao, ZHANG Xin-kun. Preparation and Performance Measurement of Ag/AgCl Electrode[J]. Journal of North China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2016, 38(3): 53-57.
- [11] 尹娜娜, 李明谦, 代鑫, 等. 导电凝胶型全固态 Ag/AgCl 参比电极的制备及性能[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(3): 58-62.
YIN Na-na, LI Ming-qian, DAI Xin, et al. Preparation and Properties of Electrographic Gel-Style All-Solid Ag/AgCl Reference Electrode[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(3): 58-62.
- [12] 程聪鹏. 深海用全固态银/卤化银参比电极的性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
CHENG Cong-peng. Study on the Characteristics of Solid-State Ag/AgX Reference Electrode Used in Deep Marine[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [13] 林如山, 王有群, 何辉, 等. 用于熔盐体系的莫来石隔膜 Ag/AgCl 参比电极的性能研究[J]. 核化学与放射化学, 2019, 41(5): 447-451.
LIN Ru-shan, WANG You-qun, HE Hui, et al. Performance of Ag/AgCl Reference Electrode Packed in Mullite Tube in Molten Chlorides[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2019, 41(5): 447-451.
- [14] 赵红刚. Ag/AgCl 全固态海洋电极制备工艺与电性能研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2014.
ZHAO Hong-gang. Research on Preparation Technology and Electrical Property of Ag/AgCl All-Solid-State Marine Electrode[D]. Xi'an: Xidian University, 2014.
- [15] 李娇. 深海用全固态参比电极的结构设计与性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
LI Jiao. The Structural Design of All-Solid-State Reference Electrode Used in Deep Marine and Its Electrochemical Performance[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [16] 袁瑶瑶. 水下多孔 Ag/AgCl 电极的制备与性能研究[D].

- 西安: 西安电子科技大学, 2015.
YUAN Yao-yao. Research on Preparation and Performance of Underwater Porous Ag/AgCl Electrodes[D]. Xi'an: Xidian University, 2015.
- [17] 黄康. 固态 Ag/AgCl 复合电极的结构及电化学性能研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2019.
HUANG Kang. Structure and Electrochemical Performance of Ag/AgCl Composite Electrode[D]. Xi'an: Xidian University, 2019.
- [18] 王泽臣, 林君, 辛青, 等. 新型碳纤维海洋电场电极的制备及性能研究[J]. 仪器仪表学报, 2019, 40(9): 52-60.
WANG Ze-chen, LIN Jun, XIN Qing, et al. Preparation and Property Study of a New Carbon Fiber Electrodes for Marine Electric Field Detection[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2019, 40(9): 52-60.
- [19] 陈亮宇, 卫云鸽. 基于 Ag/AgCl 海洋电场探测电极粉体优化制备及电性能的探究[J]. 人工晶体学报, 2020, 49(5): 867-875.
CHEN Liang-yu, WEI Yun-ge. Study on Optimal Preparation and Electrical Properties of Ag/AgCl Marine Electric Field Detecting Electrode Powder[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2020, 49(5): 867-875.
- [20] 王泽臣. 海洋电场探测电极研究[D]. 杭州: 杭州电子科技大学, 2020.
WANG Ze-chen. Research on Marine Electric Field Detecting Electrode[D]. Hangzhou: Hangzhou Dianzi University, 2020.
- [21] 宋玉苏, 张坤, 左攀, 等. 烧结工艺对 Ag/AgCl 电极电位稳定性的影响[J]. 海军工程大学学报, 2011, 23(6): 49-52.
SONG Yu-su, ZHANG Kun, ZUO Pan, et al. Effect of Sintering Technology on Ag/AgCl Electrode Potential Stability[J]. Journal of Naval University of Engineering, 2011, 23(6): 49-52.
- [22] 卫云鸽, 曹全喜, 李桂芳, 等. Ag/AgCl 多孔电极的制备和性能研究[C]//第十八届全国高技术陶瓷学术年会摘要集. 清远, 2014.
WEI Yun-ge, CAO Quan-xi, LI Gui-fang, et al. Preparation and Properties of Ag/AgCl Porous Electrode[C]//The 18th National Annual Conference on High Tech Ceramics. Qingyuan: The Chinese Ceramic Society, 2014.
- [23] 卫云鸽. 面向水下微弱电场测量的低噪声复合 Ag/AgCl 多孔电极制备及性能研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2014.
WEI Yun-ge. Preparation and Properties of Low Noise Composite Porous Ag/AgCl Electrode for Underwater Weak Electric-Field Measurement[D]. Xi'an: Xidian University, 2014.
- [24] 高君华, 黄浩, 曾冲, 等. 孔隙率对传感器多孔电极材料导电性能的影响[J]. 材料导报, 2021, 35(18): 18018-18023.
GAO Jun-hua, HUANG Hao, ZENG Chong, et al. Effect of Porosity on the Electrical Conductivity of Porous Electrode Materials for Sensors[J]. Materials Reports, 2021, 35(18): 18018-18023.
- [25] 郑敏, 杨瑾, 张华. 多孔金属材料的制备及应用研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(18): 78-93.
ZHENG Min, YANG Jin, ZHANG Hua. Review on Preparation and Applications of Porous Metal Materials[J]. Materials Reports, 2022, 36(18): 78-93.
- [26] 汪宇, 张禹, 童微雯, 等. 锂离子电池电极中多级孔道结构设计[J]. 化工学报, 2021, 72(12): 6340-6350.
WANG Yu, ZHANG Yu, TONG Wei-wen, et al. Engineering Hierarchical Pore Network for Li-Ion Battery Electrodes[J]. CIESC Journal, 2021, 72(12): 6340-6350.
- [27] RAO C N R, BISWAS K, SUBRAHMANYAM K S, et al. Graphene, the New Nanocarbon[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(17): 2457-2469.
- [28] GEIM A K, NOVOSELOV K S. Nanoscience and Technology[M]. UK: Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, 2009: 11-19.
- [29] 王苏展, 贺伟, 邓玉敏, 等. 石墨烯/纳米银复合材料的制备及其应用研究进展[J]. 化学研究, 2017, 28(6): 775-780.
WANG Su-zhan, HE Wei, DENG Yu-min, et al. Research Progress on Preparation and Application of Graphene/Nanosilver Composite Materials[J]. Chemical Research, 2017, 28(6): 775-780.
- [30] 刘禹, 张会, 李亚鹏, 等. 石墨烯负银粉体材料的合成及光催化性能研究[J]. 功能材料, 2021, 52(10): 10110-10115.
LIU Yu, ZHANG Hui, LI Ya-peng, et al. Study on Synthesis and Photocatalytic Performance of Ag-Doped Graphene Material[J]. Journal of Functional Materials, 2021, 52(10): 10110-10115.
- [31] 王梦雅, 李世友, 东红, 等. 石墨烯基复合材料在超级电容器中的应用[J]. 现代化工, 2021, 41(S1): 54-57.
WANG Meng-ya, LI Shi-you, DONG Hong, et al. Application of Graphene Matrix Composites in Supercapacitors[J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41(S1): 54-57.
- [32] 白杰. 石墨烯修饰的碳纤维微电极的制备及其在电化学传感器中的应用[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
BAI Jie. Graphene-Modified Carbon Fiber Microelectrode: Electrochemical Preparation and Applications in Electrochemical Sensors[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [33] 陈闻博, 宋玉苏, 李红霞, 等. 石墨烯和粘胶基碳纤维改性 Ag/AgCl 海洋电场电极的研究[J]. 兵器装备工程学报, 2020, 41(3): 173-177.
CHEN Wen-bo, SONG Yu-su, LI Hong-xia, et al. Effect of Carbon Material Modification on Ag/AgCl Underwater Electric Field Electrode[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2020, 41(3): 173-177.
- [34] 李红霞, 宋玉苏, 王焯焯, 等. 石墨烯对 Ag/AgCl 电极水下电场探测性能的影响研究[J]. 兵工学报, 2019, 40(12): 2529-2536.
LI Hong-xia, SONG Yu-su, WANG Ye-xuan, et al. Effect of Graphene Modification on the Detection Performance

- of Ag/AgCl Electrode in Undersea Electric Field[J]. *Acta Armamentarii*, 2019, 40(12): 2529-2536.
- [35] 陈亮宇. 基于 Ag/AgCl 海洋电场探测电极的多方优化制备及性能研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2021.
CHEN Liang-yu. Research on Multi-Optimization Preparation and Performance Research of Ag/AgCl Ocean Electric Field Detecting Electrode[D]. Xi'an: Xidian University, 2021.
- [36] XU Kun, XIN Yu-jie, ZHANG Xi-liang, et al. Preparation and Performance of a Solid-State Thin-Film Ag/AgCl Quasi-Reference Electrode Modified by Chitosan-Graphene[J]. *Materials Technology*, 2021, 36(2): 63-71.
- [37] 李鑫, 芦永红, 陈家林, 等. 干法制备碳纳米管为骨架的纳米多孔 AgCl/Ag/CNT 电极[C]//第十一届全国腐蚀与防护大会论文摘要集. 沈阳: 中国腐蚀与防护学会, 2021.
LI Xin, LU Yong-hong, CHEN Jia-lin, et al. Preparation of Nano Porous AgCl/Ag/CNT Electrode with Carbon Nanotube as Skeleton by Dry Method[C]//The 11th National Conference on Corrosion and Protection. Shenyang: Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021.
- [38] ZAI Jing-zhe, FU Yu-bin, ZAI Xue-rong, et al. Fabrication of Novel Ag/AgCl Electrode Pair on the Template of Carbon Foam as Marine Electric Field Sensor and Its Electrochemical Performances[J]. *Ionics*, 2017, 23(8): 2213-2219.
- [39] 卫云鹤, 曹全喜, 黄云霞, 等. 基于水下电场测量的 Ag/AgCl 多孔电极性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(12): 2173-2177.
WEI Yun-ge, CAO Quan-xi, HUANG Yun-xia, et al. Performance of Ag/AgCl Porous Electrode Based on Marine Electric Field Measurement[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(12): 2173-2177.
- [40] 黄芳丽. 全固态海洋电场传感器制备及电化学性能研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2010.
HUANG Fang-li. Preparation of All-Solid-State Marine Electric Sensor and Study on Its Electrochemical Performance[D]. Xi'an: Xidian University, 2010.
- [41] 黄芳丽, 曹全喜, 卫云鹤, 等. Ag/AgCl 电极的制备及电化学性能[J]. *电子科技*, 2010, 23(6): 29-31.
HUANG Fang-li, CAO Quan-xi, WEI Yun-ge, et al. The Preparation and Electrochemical Performance of Ag/AgCl Electrodes[J]. *Electronic Science and Technology*, 2010, 23(6): 29-31.
- [42] 李媛. 全固态海洋传感器电化学噪声性能研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2010.
LI Yuan. Research on the Electrochemical Noise of All Solid-State Marine Sensor[D]. Xi'an: Xidian University, 2010.
- [43] 卢克漆. Ag/AgCl 全固态海洋电场传感器的研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2012.
LU Ke-qin. Research on Ag/AgCl All Solid-State Marine Electrode[D]. Xi'an: Xidian University, 2012.

责任编辑: 刘世忠