

# 电化学传感器中 Ag/AgCl 电极的应用进展

贺子娟<sup>1</sup>, 李 玮<sup>1</sup>, 陈开茶<sup>1</sup>, 李燕华<sup>1</sup>, 姚 远<sup>1</sup>, 黄建国<sup>1,2\*</sup>

(1. 贵研铂业股份有限公司, 昆明 650106; 2. 云南贵金属实验室有限公司, 昆明 650106)

**摘 要:** 随着电化学传感技术在环境检测、生命科学、生物医学及食品安全等领域的应用, 对参比电极的要求也逐步提高。本文从 4 个方面综述了 Ag/AgCl 参比电极的研究与应用进展: 1) Ag/AgCl 电极发展概况; 2) Ag/AgCl 电极的制备及应用情况; 3) Ag/AgCl 电极电荷转移性能及离子传导对性能影响; 4) 碳纳米管掺杂改性 Ag/AgCl 电极研究进展。Ag/AgCl 电极因其可设计性、柔韧性、制造性能优异等特点仍将是未来研究的重点。

**关键词:** 电化学传感器; Ag/AgCl 电极; 海洋信号检测; 腐蚀

**中图分类号:** TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)S1-0082-05

## Application progress of Ag/AgCl electrodes for electrochemical sensors

HE Zijuan<sup>1</sup>, LI Wei<sup>1</sup>, CHEN Kaicha<sup>1</sup>, LI Yanhua<sup>1</sup>, YAO Yuan<sup>1</sup>, HUANG Jianguo<sup>1,2\*</sup>

(1. Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China; 2. Yunnan Precious Metals Laboratory Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** With the application of electrochemical sensing technology in environmental detection, life science, biomedicine, food safety and other fields, the requirements for reference electrodes are also gradually increased. In this paper, the research and application progress of Ag/AgCl reference electrode are summarized from four aspects: 1) development situation of Ag/AgCl electrode; 2) preparation and application of Ag/AgCl electrode; 3) performance of charge transfer of Ag/AgCl electrode and influence of ion conduction on performance; 4) Research progress of doped modified Ag/AgCl electrode of carbon nanotubes. Ag/AgCl electrodes will remain the focus of future research due to their designability, flexibility, and excellent manufacturing properties.

**Key words:** electrochemical sensor; Ag/AgCl electrode; marine signal detection; corrosion

电化学传感器是一种可以快速、实时、原位分析监测环境样品中有害物质的特殊化学传感器, 通常由疏水膜、电极、电解质和过滤器四部分组成, 因其成本低、简便易携、灵敏度高、分析速度快、可在线连续监测等原因引起了广泛关注, 在现代分析化学中拥有良好的发展前景。同时, 由于电化学传感器还具有样品用量少、选择性高、稳定性好、环境污染小等优点, 被广泛用于环境检测、食品安全、生命科学、生物医学等领域。随着人民对美好

生活的追求, 日益重视生命与环境安全, 探索新型电化学传感器实现对环境、食品及医学样品的准确、快速检测成为科技工作者关注的热点。

电化学传感器是通过分析检测到的电学或电化学信号实现对目标检测物的定性或定量分析<sup>[1]</sup>, 其工作原理如图 1 所示。首先分析物通过扩散的方式到达工作电极表面, 并在电极表面发生反应, 反应产生的电化学信号在信号转换元件作用下转化为电信号(电流、电压、电导), 最后电化学检测仪对收

收稿日期: 2023-08-02

基金项目: 云南贵金属实验室科技计划项目(YPML-2022050207, YPML-2023050206); 云南省重大科研专项(202002AB080001-1, 202102AB080008-5); 云南省基础研究专项-面上项目(202001AT070061); 昆明市科技创新中心示范建设计划(2019-1-G-25318000003420)

第一作者: 贺子娟, 女, 硕士, 助理工程师; 研究方向: 贵金属电子浆料; E-mail: hezijuan@ipm.com.cn

\*通信作者: 黄建国, 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 计算材料学; E-mail: huangjianguo@ipm.com.cn

集到的电信号进行放大、转换、输出等处理实现对样品中目标分析物含量的检测。



图 1 电化学传感器工作原理

Fig.1 Working principle of electrochemical sensor

根据传感器检测电信号的不同，可以分为电流型传感器、电位型传感器和电导型传感器<sup>[2]</sup>，其中应用最为广泛的就是电流型电化学传感器。电流型电化学传感器的检测装置包含电化学反应池、电化学工作站、信号采集系统和三电极(工作电极、辅助电极、参比电极)。工作电极常选用玻碳电极、滴汞电极和金电极等，辅助电极常选用玻片或铂丝<sup>[3-4]</sup>，参比电极有标准氢电极、饱和甘汞电极和 Ag/AgCl 电极。

在同样测试条件下，标准氢电极具有计算简便、重现性好、耐酸性强等优点。但氢气不易纯化、压强不易控制、铂黑容易中毒等原因很少使用。饱和甘汞电极制作简单，在液相中光惰性好、电化学性质稳定、重现性好。但汞具有高毒性，其在食物、生物体检测方面使用受限。此外甘汞电极的电极电位受温度影响较大，容易出现测量误差。Cu 类电极具有制作简单、耐极化、成本低廉、方便易携等优点，在土壤中杂散电流测试、地下金属管道电位测试保护、陆上电磁场信号探测等方面有诸多应用。但其极差电位的变化幅值几乎接近于海洋所测有用信号的幅值，不利于获取有效电场信号，在海洋环境检测中不适用。Ag/AgCl 电极具有稳定性好、温度系数小、低极化、低阻抗、制造简便以及对低频电场敏感等优点，因而有着广泛的应用<sup>[5]</sup>。

## 1 电化学传感器中 Ag/AgCl 电极发展概况

参比电极是反应体系的恒定参比，和工作电极之间有很大的阻抗，几乎无电流通过。一支性能良好的参比电极应具有良好的可逆性、重现性和稳定性。可逆性通过交换电流密度的大小反应，大于  $10^{-5}$  A/cm 即可认为参比电极的可逆性好，不易极化<sup>[6]</sup>。参比电极的重现性通过在一定条件下是否具有稳定且可重现的电极电位体现。影响 Ag/AgCl 参比电极稳定性主要因素是 AgCl 的溶解性以及填充溶液中 Cl<sup>-</sup> 浓度，使用寿命主要取决于 AgCl 层中气泡的数

量，气泡越多，使用寿命越短。多膜结构能减少气泡的产生，使电极不易受到污染，可以提高其寿命<sup>[7]</sup>。此外参比电极还要有小的温度系数，即当温度重新回到初始温度时，电极电位能够快速恢复到初始电位。

目前最常使用的参比电极是环境相容性好的玻璃外壳结构 Ag/AgCl 电极，其油墨适用于丝网印刷，是各类参比电极的优选。Ag/AgCl 参比电极内部需要电解质才能获得理想的性能，基本上是以不同浓度的 KCl 溶液作为内参比液，通过多孔玻璃或多孔陶瓷与待测液连接，且会产生液接电势。液接电势的存在会影响参比电极的精度和使用范围，其大小与构成液接界面两侧溶液性质相关，影响因素多，测量和计算都非常困难。因此不产生液接电势的固体参比电极应运而生，主要包括 Ag/AgCl、金属以及金属合金参比电极等<sup>[8]</sup>。

## 2 Ag/AgCl 电化学传感器应用背景

### 2.1 海洋电场信号检测

海洋中电场信号的传播与海水中的传播距离成反比，距离越大，信号越弱<sup>[9]</sup>。根据实验研究，传播距离在 1 至 2 倍船长附近时，极低频电场的幅值只有  $\mu\text{V/m}$  到  $\text{mV/m}$  量级<sup>[10]</sup>，因此研制低噪声的海洋电场信号测量系统难度大。深海测试用参比电极除了要求电极具有良好的可逆性、稳定性、可重复性和机械强度外，还要在高温高压下耐腐蚀、抗蠕变，液接部位材料在高温高压下保持良好的电导能力和热稳定性，复杂环境下具有耐冲刷、耐腐蚀和长寿命，电极的  $K_{sp}$  不能太大<sup>[8]</sup>。

Ag/AgCl 电极具有极低噪声的优势，熊露等<sup>[11]</sup>测量了以 Ag/AgCl 电极为核心的电场传感器系统的自噪声和电极极差电位，在深海环境中，所选用的电极在低频段自噪声性能良好，达到 nV 级水平，电极电位 24 h 内可以稳定在 1 mV 左右，满足船舶海洋极低频微弱电场的探测的要求。袁瑶瑶<sup>[12]</sup>制备了开孔率较大(电极有效反应面积大)的 Ag/AgCl 电极，经过工艺优化后，电极的电化学噪声在低频 1 Hz 处小于  $3 \text{ nV/Hz}^{1/2}$ ，双电极之间的极差电位低于  $\pm 1 \text{ mV}$ ，短期稳定性的波动也低于  $\pm 0.1 \text{ mV}$ ，使用寿命可以达到 1 年以上。

### 2.2 水体重金属检测

根据中华人民共和国卫生部和世界卫生组织(WHO)规定饮用水中具有高毒性的重金属离子，

如:  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$  等的浓度安全限值都在  $\mu\text{g/L}$  级别( $10^{-9}$ ), 这要求相应的重金属离子检测方法具有较高灵敏度和选择性。原子荧光光谱分析(AFS)、原子吸收光谱分析(AAS)、电感耦合等离子体-质谱联用分析(ICP-MS)等传统的重金属离子痕量检测方法, 虽然可以检测样品水体中的多种重金属离子, 但测试仪器庞大, 测试费用昂贵, 操作复杂, 不适于现场快速分析和大量样品的检测。因此, 迫切需要发展简单、便携、可靠、低成本可实时检测重金属离子的技术<sup>[13]</sup>。电化学在线流动溶出分析法具有检测装置小型化、集成化, 重金属离子预富集效率高, 检测性能稳定、灵敏度高, 反应物消耗低等优势。

Zou 等<sup>[13]</sup>采用腔室体积为  $4.5 \mu\text{L}$  的微流控芯片, 通过微加工方式构建以 Bi 膜为工作电极, Au 为辅助电极, Ag/AgCl 为参比电极的微型三电极系统, 整个装置一体化、一次性且可抛弃。对  $\text{Pb}^{2+}$  于 60 s 静置预富集后取得  $8 \mu\text{g/mL}$  的检测限, 对  $\text{Cd}^{2+}$  于 90 s 静置预富集后取得  $6.3 \mu\text{g/mL}$  的检测限。Zhao 等<sup>[14]</sup>构建了以聚苯乙烯包裹 CNT 为工作电极, Ag/AgCl 包裹 CNT 为参比电极, 裸 CNT 为辅助电极的三电极系统, 可以分别检测  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ , 取得 1.05、0.53、0.57 nmol/L 的检测限。

### 2.3 腐蚀研究

微型电极具有许多不同于宏观电极电化学反应的特点, 例如传质快, 溶液电阻低, 低极限扩散电流密度大等。金属腐蚀现象之一的孔蚀临界半径为  $30 \mu\text{m}$ , 可以通过 Ag/AgCl 微型参比电极进行研究。田昭武课题组<sup>[15]</sup>自制了扫描微参比电极(SRET), 其微型尖端达到  $1\sim 5 \mu\text{m}$ , 可以用于研究钢筋混凝土中腐蚀的临界  $\text{Cl}^-$  浓度, SRET 技术被认为是研究金属局部腐蚀最为直接有效的电化学方法之一。与 SRET 技术类似的, 还有研究焊缝腐蚀及钝化膜局部破坏表面  $\text{Cl}^-$  浓度分布的阵列参比电极, 用于测量电位分布状态的微固体参比电极等。汤雁冰等<sup>[16]</sup>制备了含  $0.5 \text{ mol/L KCl}$  的甲基纤维素凝胶, 电导率测试表明该凝胶有效地降低了电解质的导电性, 抑制了离子的迁移。将含该凝胶的 Ag/AgCl 参比电极预埋于混凝土中, 结果表明其电极电位在 100 天后波动仅为  $10.1 \text{ mV}$ , 具有良好的稳定性, 满足使用要求。王鹏刚等<sup>[17]</sup>采用粉压制备了 Ag/AgCl 工作电极, 测试结果表明温度在  $10\sim 40^\circ\text{C}$ , pH 值在  $7\sim 10$  时, 电极表现良好。当温度升高, pH 值增大时, 需要作相应的修正。

## 3 Ag/AgCl 电极电荷转移性能及离子传导对性能影响的研究

### 3.1 Ag/AgCl 电极过程基本步骤

电极过程包括发生在电极表面的过程和离子扩散过程, 电子传递是发生在电极表面相对处于静止状态的薄层溶液中的过程<sup>[18]</sup>。电极过程不是一个简单的化学反应, 如图 2 所示, 它是由一系列速度不同的反应串联组成:

- 1) 传质过程: 参加反应的离子、分子或其他反应物迁移到电极表面或者电极表面附近溶液中;
- 2) 表面转化过程: 反应物在电极表面或者附近的溶液中吸附、络合, 离子配位数发生改变或发生其他化学反应;
- 3) 电化学过程(法拉第过程): 电极表面得失电子引起氧化或者还原反应;
- 4) 表面转化过程: 氧化还原反应产物在电极表面发生脱附、反应物的复合、分解或其他化学变化;
- 5) 新相产生过程: 新相的产生以及产物向溶液主体中传递。

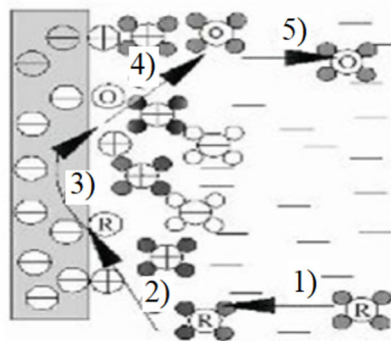
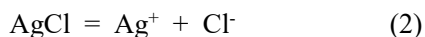
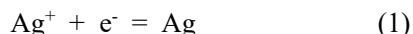


图 2 五个电极过程

Fig.2 Five-electrode process

Ag/AgCl 电极在工作时存在 Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>相界面, 电极阴极上的反应分为两步: 第一步难溶盐 AgCl 部分溶解, 第二步溶解后的  $\text{Ag}^+$  得到电子变成了难溶的 Ag 单质; 阳极反应也分为两步: 第一步 Ag 单质失去电子, 溶解到溶液中变成  $\text{Ag}^+$ , 第二步溶解到溶液中的  $\text{Ag}^+$  与  $\text{Cl}^-$  结合生成难溶的 AgCl 沉淀。整个过程总结下来就是阴极上先发生化学溶解, 之后进行电化学结晶; 阳极上先发生电化学溶解, 之后再继续进行化学结晶的不断循环过程, 其电化学反应过程如下:



### 3.2 微观结构对电极性能的影响

电极过程反应都是连续发生的, 但是每个环节的反应速率并不相同, 最慢的反应控制着整个电极过程。通过计算 Ag/AgCl 电极过程能斯特方程可知, Ag/AgCl 电极在溶液中的电极电势是由  $\text{Cl}^-$  的浓度决定的, 因此阴极 AgCl 的化学溶解是整个电极过程的控速步骤。在结构比较复杂的多孔电极体内, 如果  $\text{Cl}^-$  的扩散速度小, 就会发生浓差极化, 最终导致过电位( $\eta$ )不恒定。而如果  $\text{Ag}^+$  以 AgCl 沉淀的形式存在, 使电荷在电极表面上发生积累而引起电化学反应滞, 则会导致电化学极化, 发生电极电势漂移。

Ag 和 AgCl 的重结晶也会影响电极性能, 如果重结晶后的 Ag 和 AgCl 与原晶体结构保持一致, 电极就会呈现出良好的性能。反之, 如果微观结构发生了变化, 如孔隙部分堵塞使电极参与反应的实际面积减小; 或者反应过程中 Ag 被 AgCl 完全包裹, 无法与电解液接触, 都会间接导致电极极化而改变电极性能。

### 3.3 外环境离子侵入对 Ag/AgCl 电极性能影响

在海洋电场信号检测和重金属检测等应用中, 外环境中存在的大量离子(如卤素离子、氢离子等)会导致电极出现测量误差和耐久性下降问题, AgCl 层上的孔隙是导致参比电极寿命缩短的主要原因<sup>[19]</sup>。外部环境中的氯离子侵入电极包覆的树脂, 与电极发生反应, 导致电极性能下降, 低温固化银浆料电极在盐雾试验中表面极易形成氯化银颗粒也印证了这一点。

如果电极中树脂内部紧密交联, 形成致密的结构就可以阻碍外环境中的离子侵入。姜敏洁等<sup>[20]</sup>采用电加热法代替传统添加有机溶剂, 制备了一种环境友好型水性环氧-胺类乳化型固化剂, 研究了不同固化温度对环氧树脂涂层的影响, 涂覆该树脂后氯离子含量的增长率降低 90%。钱瑞等人<sup>[21]</sup>以水为溶剂, 合成了一种具有自乳化效果的水性环氧固化剂。研究表明, 该固化剂与自制乳液混合涂膜后, 耐盐雾试验 480 h 后涂膜未产生破损。

## 4 碳纳米管掺杂改性 Ag/AgCl 电极研究

碳纳米管(CNTs)具有独特的一维结构, 可看作是单层或多层石墨片绕中心轴按一定螺旋度卷曲而

成的管状物, 两端由五边形半球面网格封口, 具有优异的物理、化学、力学性能, 其抗拉强度可达 100 GPa<sup>[22]</sup>。研究表明, 颗粒 CNTs 存在尺寸小, 不易直接处理, 相互存在范德华力, 不易分散等缺点, 其分散性和界面结合力对性能影响很大。相比之下, 网状结构的碳纳米管不存在分散问题<sup>[23]</sup>。单壁碳纳米管(SWCNTs)其原子结构通常表现为空心圆柱体, 侧面类似卷起的石墨烯片, 其中的载流子可以沿轴向进行无消耗的弹道传输。对于直径约为 1 nm 无缺陷 SWCNT, 其电导率接近  $1 \times 10^8 \text{ S/m}$ <sup>[24]</sup>, 远高于导电性最好的金属银; 其次, 碳纳米管的载流密度可达  $10^9 \text{ A/cm}^2$ , 长时间大电流工况下依然能保持结构稳定, 性能远优于铜导线<sup>[25]</sup>。碳纳米管中声子的传输也是弹道的, 沿长度方向的热交换性能很高, 可达  $3500 \text{ W/mK}$ <sup>[26]</sup>。

许多学者已经研究如何利用碳纳米管优异的力学性能和高纵横比制备复合材料以提升性能。通过掺杂 CNTs 到电极中可以形成三维互联导电网络, 有效抑制阻抗的快速增加, 允许更多的电荷通过电极, 即使电极表面积过多的 AgCl, 也能保持良好的导电性和循环性。Li 等<sup>[27]</sup>采用简单冷轧方法制备了高耐用导电复合电极 CNT/Ag/AgCl-721, 该电极具有优异的比容量和循环性能, 使用寿命是烧结 Ag/AgCl 电极的 15~16 倍。李坤等人<sup>[28]</sup>在 Ag/AgCl 电极表面通过湿润诱导爬升进行碳纳米管修饰, 实验测试表明碳纳米管的加入不仅降低了电极的阻抗和电极稳定时间, 而且电极的性能也得到了提升。刘余杰等<sup>[29]</sup>在粉压成型的全固态 Ag/AgCl 电极中添加石墨烯/银纳米复合材料进行改性。实验结果表明添加复合材料的电极性能得到了提升, 主要原因是复合材料增大了电极比表面积, 进而降低了电极极差和极差稳定时间, 满足海洋电场探测需求。

## 5 结语与展望

随着人们不断探索新技术, 发现新材料, 陆续研制出了多种形式和性能的固态参比电极用于科学研究和工程应用。但随着应用的不断拓展, 对参比电极的要求也逐步提高, 需要进一步提升性能以满足新需求。如用于生物医学参比电极时仍然存在电极稳定性不足, 阻抗随着时间容易发生变化, 在高精度检测中容易引入较大的噪声和误差, 导致检测结果的不够精确等问题; 用于海洋信号检测最多只能探测到 300 m 水深的海底, 且存随着水压的增

大,电极的密封性、稳定性和寿命逐渐下降等问题。而碳纳米管和石墨烯的引入极大地提升了 Ag/AgCl 电极的性能,改善了其稳定性和寿命,拓宽了其使用场景,部分解决了当前应用的技术难题。相信随着研究的不断深入,会出现更多低成本、高效能、高精度、高可靠和高寿命的参比电极投入实际应用。

### 参考文献:

- [1] 刘恩丽,李莉,王彩彩. 新型电化学传感器在环境检测中的应用研究进展[J]. 甘肃科技, 2021, 37(5): 37-39.
- [2] BRONZINO E J D B, RATON B, PRESS C R C. The biomedical engineering handbook[J]. 2nd ed. Biomedical Engineering Handbook, 2000.
- [3] 王化正. 电化学传感器[J]. 计测技术, 1990(2): 26-29.
- [4] 韩贵宾,陈存广,孙媛媛,等. 电流型电化学传感器的研究进展[J]. 科技创新与应用, 2017(23): 195-196.
- [5] 黄爱平. 微流控芯片电化学重金属离子传感器的研究与应用[D]. 南京: 南京大学, 2019.
- [6] 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.
- [7] KIM H R, KIMA Y D, KIMA K I, et al. Enhancement of physical and chemical properties of thin film Ag/AgCl reference electrode using a Ni buffer layer[J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2004, 97: 348-354.
- [8] 苗燕. 深海用全固态参比电极的研究[D]. 重庆大学, 2004.
- [9] 李松,李俊,龚沈光. 电场测量传感器类型的选择[J]. 水雷战与舰船防护, 2008, 16(1): 72-76.
- [10] DAVIDSON S J, RAWLINS P G. A multi influence range[C]//Martin C, Undersea Defence Technology. Amsterdam, 1999: 169-171.
- [11] 熊露,龚沈光,贾亦卓. 银-氯化银传感器的海洋电场信号检测性能[J]. 探测与控制学报, 2013, 35(1): 76-79.
- [12] 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.
- [13] ZOU Z W, JANG A, MACKNIGHT E T, et al. An on-site heavy metal analyzer with polymer lab-on-a-chips for continuous sampling and monitoring[J]. IEEE Sensors Journal, 2009, 9(5): 586-594.
- [14] ZHAO D L, DAVID S, NOE T A, et al. Carbon nanotube thread electrochemical cell: Detection of heavy metals[J]. Analytical Chemistry, 2017, 89: 9654-9663.
- [15] 田昭武. 电化学实验方法进展[M]. 厦门: 厦门大学出版社, 1988.
- [16] 汤雁冰. 混凝土用 Ag/AgCl 凝胶参比电极的研制及其性能研究[C]//广东省材料研究学会, 广东省工业技术研究院. 广东材料发展论坛-战略性新兴产业发展与新材料科技创新研讨会论文摘要集, 广州, 2013.
- [17] 王鹏刚. 埋入式混凝土用 Ag/AgCl 工作电极制备与性能表征[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(3): 611-617.
- [18] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 北京: 北京大学出版社, 2002: 2-118.
- [19] KIM H R, KIM Y D, KIM K I, et al. Enhancement of physical and chemical properties of thin film Ag/AgCl reference electrode using a Ni buffer layer[J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2004, 97: 348-354.
- [20] 姜敏洁,赵兴华,陶慧敏,等. 以电加热方式制备水性环氧-胺类乳化型固化剂及其制备的水性环氧乳液的室温固化性能[J]. 电镀与涂饰, 2018, 37(10): 426-43.
- [21] 钱瑞,马尚权,赵建国,等. 自乳化水性环氧固化剂的合成及性能[J]. 涂料工业, 2018, 48(3): 28-33.
- [22] KIM S, KIM S, KIM Y H, et al. Enhancement of electrical conductivity of carbon nanotube fibers by copper sulfide plating[J]. Fibers and Polymers, 2015, 16(4): 769-773.
- [23] 陈卫祥,陈文录,徐铸德,等. 碳纳米管的特性及其高性能的复合材料[J]. 复合材料学报, 2001(4): 1-5.
- [24] ZHEN Y, KANE C L, DEKKER C. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes[J]. Physical Review Letters, 2000, 84(13): 2941-2944.
- [25] DEW-HUGHES D. The critical current of superconductors: an historical review[J]. Low Temperature Physics, 2001, 27(9): 713-722.
- [26] BERBER S, KWON Y K, TOMÁNEK D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes[J]. Physical Review Letters, 2006, 84: 4613-4616.
- [27] LING J L, GUANG L L, YU L C. A novel highly durable carbon/silver/silver chloride composite electrode for high-definition transcranial direct current stimulation[J]. Nanomaterials, 2021, 11(8): 1962.
- [28] 李坤浩,李昉. 碳纳米管修饰的 Ag/AgCl 电极的制备与表征[J]. 山东化工, 2022, 51(20): 31-34.
- [29] 刘余杰,李昉. 全固态石墨烯-Ag/AgCl 海洋电场探测电极的制备及性能研究[J]. 化学工程与装备, 2022(10): 8-12.