

文章编号: 1674-2869(2016)04-0350-07

过渡元素掺杂固体电解质的制备及电性能

李文昭, 黄志良*, 陈常连, 陈娟, 夏红亮

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074

摘要:为了解决固体氧化物电解质在中温范围(500 ℃~800 ℃)工作电导效果不佳的问题,采用燃烧合成方法以氧化镧及过渡离子氧化物为原料,制备了过渡金属元素掺杂的硅酸镧体系电解质材料.用X-射线衍射图谱、扫描电子显微镜以及红外光谱对所得电解质进行了物相和显微结构分析.研究表明,掺杂离子对电解质的物相结构及形貌影响很小,但是通过引入适量过渡掺杂离子,能够有效提高电解质的电导率.当掺杂量摩尔比 $x=1.0$ 时,锌掺杂后硅酸镧电解质具有最高的离子电导率,在500 ℃时的电导率可达 2.106×10^{-2} S/cm.相比于未掺杂电解质在500 ℃电导率为 1.71×10^{-3} S/cm有了显著提升.元素铜的掺入对电解质的致密度有促进作用,压片和二次烧结后电解质的密度达94.1%.同时通过交流阻抗测试分析证实镍在硅位掺杂会降低电解质的电导率.

关键词:燃烧合成;硅酸镧;固体电解质;掺杂;电导率

中图分类号: TM911.3 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2016.04.008

Preparation of Transition Elements Doped Solid Electrolyte and Its Electrical Properties

LI Wenzhao, HUANG Zhiliang*, CHEN Changlian, CHEN Juan, XIA Hongliang

School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: To improve the ionic conductivity of solid oxide electrolyte at the middle temperatures of 500 ℃–800 ℃, we synthesized the solid oxide electrolyte of apatite type lanthanum silicate by combustion method using La_2O_3 and transition oxide as raw materials. The phase and microscopic structure of as-prepared electrolytes were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy. The results show that the ionic conductivity of electrolyte is effectively improved with proper amount of transition ion doping. And the effects of transition ion dopants on crystal structure, phase and morphology of apatite type lanthanum silicate are minimal. The electrolyte doped with zinc reaches the highest ionic conductivity of 2.106×10^{-2} S/cm at 500 ℃ when the doping molar ratio is 1.0, showing a significant increase of electronic conductivity compared to un-doped electrolyte of 1.71×10^{-3} S/cm at the same temperature. The relative density of apatite type lanthanum silicate electrolyte is promoted by the copper dopant. After tableting and secondary sintering, the relative density of copper doped electrolyte reaches 94.1%. Meanwhile, the result of electrochemical impedance spectroscopy confirms that nickel in silicon doping reduces the ionic conductivity of the electrolyte.

Keywords: combustion synthesis; lanthanum silicate; solid electrolyte; doping; conductivity

收稿日期: 2016-03-18

基金项目: 国家自然科学基金(51242010); 国家自然科学基金(51374155); 湖北省科技支撑计划(2014BCB034); 湖北省自然科学基金(2014CFB796).

作者简介: 李文昭, 硕士研究生. E-mail: 380969536@qq.com

*通讯作者: 黄志良, 博士, 教授. E-mail: hzl6455@126.com

1 引言

磷灰石型硅酸镧(Apatite-type lanthanum silicate,以下简称ATLS)是一种在中温条件下工作具有优良导电性能的电解质材料. ATLS的晶体结构属于六方晶系,空间群为P6₃/m,一个晶胞内有6个[SiO₄]四面体,2个O²⁻. 图1为目前认同度较高的ATLS电解质的晶体结构图. 从图中可以看出,ATLS是由La³⁺、O²⁻与[SiO₄]三者连接构成,而[SiO₄]两两之间是通过La³⁺相连接的. 其中La³⁺又分为两种,分别是具有9个配位数的La_I(4f位)和具有7个配位数的La_{II}(6h位). [SiO₄]是与La_{II}相连接形成可以传导离子的传输通道,额外的O²⁻(2a位)处于贯穿通道中,是决定电解质导性能的重要因素.

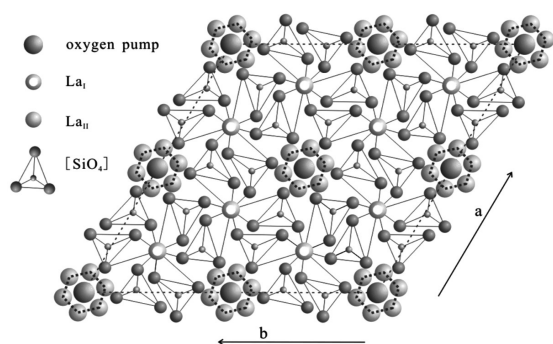


图1 磷灰石型La_{0.33}(SiO₄)₆O₂电解质在c轴方向的晶体结构图

Fig. 1 Apatite type La_{0.33}(SiO₄)₆O₂ electrolyte crystal structure in c-axis direction

引入掺杂离子主要可以提高ALTS阳离子空位和间隙氧的数量,以此来提高ALTS电学性能. Zhang^[1]制备了Ba、Sr掺杂的硅酸镧电解质,表征发现其电学性能显著提高. Yuan等^[2]进行了V掺杂的硅酸镧的研究,其中La_{0.9}V(SiO₄)₆O₄在700℃的电导率为1.67×10⁻² S/cm. Kharton等^[3]在使用Fe掺杂ALTS得到电解质La₁₀Si₅FeO_{26.5}的过程中,发现Fe的掺杂可以降低烧结温度并且有效提高电导率. Yoshioka等制备的磷灰石型硅酸镧具有最高的电导率. 他们用固相反应法制备的La₁₀Si_{5.8}Mg_{0.2}O_{26.8}在700℃的电导率为5.1×10⁻² S/cm^[4]. 研究表明,通过在La或Si位掺入一定量的碱土金属、过渡以及稀土元素并控制合成条件可以快捷有效的改善ALTS电解质的电学性能^[5].

比较国内外研究进展,硅酸镧电解质的制备及稀土元素掺杂后的电学性能研究已经很成熟,但是使用低价过渡金属离子进行掺杂并改善电

质电导率的研究还很少. 本实验采用溶胶-凝胶法与自蔓延高温燃烧法相结合的方法制备过渡金属离子掺杂的ALTS电解质,并对合成的样品进行形貌、物相以及电学性能表征与分析,探究了过渡离子对ALTS电学性能的影响,并对其导电机制进行了初步分析.

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

本实验采用的试剂为ZnO、CuO、NiO、La₂O₃、TEOS、HNO₃、CO(NH₂)₂、NH₄OH、C₂H₅OH均为分析纯AR.

主要仪器及型号为:分析天平,CPA124S(精度0.1 mg),德国Sartorius公司;粉末压片机,769YP-24B,天津市科器高新技术公司;电化学工作站,CHI650C,上海辰华仪器公司.

2.2 实验方法

前驱体制备:将La₂O₃与少量过渡离子氧化物混合均匀溶于5 mL硝酸和30 mL无水乙醇的混合溶液中,50℃加热搅拌. 待溶液澄清后使用氨水调节pH值至溶液处于弱酸性,调节过程中需要一直保持溶液处于澄清状态. 最后加入一定量尿素作为燃料,按照化学计量比(La:Si:M=9.33:6-x:x,其中M为掺杂元素)加入适量硅源(TEOS),50℃加热搅拌1 h,形成前驱体溶胶^[6].

ALTS电解质的制备:将前驱体溶胶在80℃环境中水浴2 h形成湿凝胶. 将所得湿凝胶真空干燥完全,得到产物放入马弗炉中在600℃点燃,引发尿素-硝酸盐的自燃烧反应,将得到产物使用研钵研磨均匀后在800℃下煅烧12 h. 将烧结后的粉末样品充分研磨至粒径均匀,放入压片机钢模中,在90 MPa~300 MPa的压力下进行二次样片,控制素坯的尺寸范围为:直接约13 mm,厚度范围为1 mm~2 mm. 最后将所得素坯放入高温烧结炉中二次烧结3 h,烧结温度为1 400℃~1 600℃.

2.3 测试与表征方法

采用日本理学电机D/MAXPC2200自动X射线衍射仪(Cu, λ=0.154 056 nm)对不同元素掺杂的电解质进行了物相分析;采用Nicole6700傅里叶变换红外光谱仪分析了不同元素掺杂的电解质分子结构及化学组成成分;采用日本JEOLJSM5510LV扫描电子显微镜(SEM)观察掺入了不同元素的ALTS烧结体及前驱体的微观结构形貌;采用电化学工作站(CHI650C)测定了不同元素掺杂电解质烧结体在不同温度下的交流阻抗

谱,并分析最后所得电解质的电导率。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图2为 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 掺杂的 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (以下简称LSO)电解质与未掺杂LSO的XRD,对比标准PDF卡片可以看出,加入掺杂离子,使得LSO的晶格膨胀,其衍射角向低角度偏移。图3为XRD图谱在 31° 附近的局部放大图,特征峰的偏移充分说明掺杂离子已经进入LSO晶格中。同时我们发现所有掺杂后的LSO物相结构中均不含有 La_2SiO_5 以及 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 等杂相,所以溶胶-凝胶自蔓延燃烧法可以保证掺杂的顺利进行。从图4中看出经过 1400°C 的高温烧结,XRD图谱显示Zn掺杂的LSO衍射峰强度更高,证明该电解质结晶度更好,这一点与后期SEM表征结果保持一致^[7]。

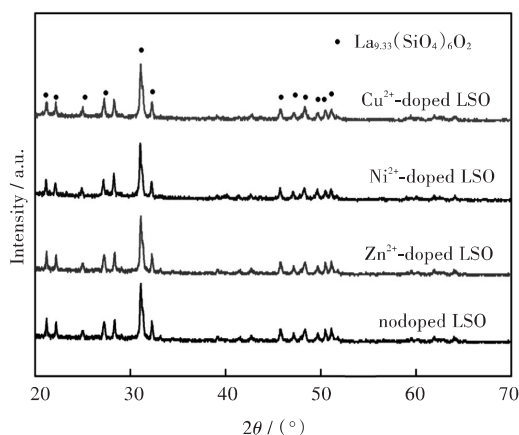


图2 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{M}_x\text{O}_{26-x}$ ($\text{M}=\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) 在 800°C 煅烧12 h的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{M}_x\text{O}_{26-x}$ ($\text{M}=\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) sintered at 800°C for 12 h

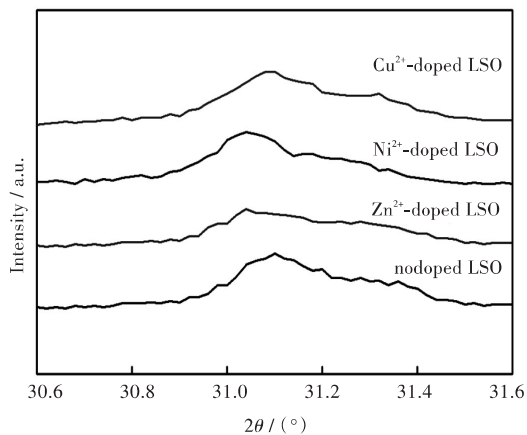


图3 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{M}_x\text{O}_{26-x}$ 在 800°C 煅烧12 h的XRD图谱的局部放大图

Fig. 3 Partial enlarged drawings of XRD patterns of $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{M}_x\text{O}_{26-x}$ sintered at 800°C for 12 h

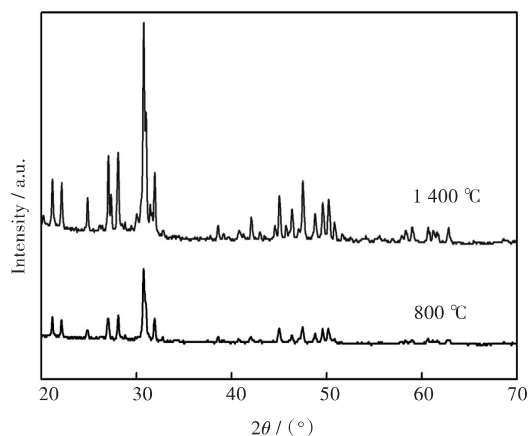


图4 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{Zn}_x\text{O}_{26-x}$ ($x=1.0$) 在 800°C 煅烧12 h和 1400°C 烧结3 h的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{Zn}_x\text{O}_{26-x}$ ($x=1.0$) sintered at 800°C for 12 h and at 1400°C for 3 h

3.2 红外分析

红外分析结果见图5。图5说明掺杂元素后样品的吸收峰强度增强,其强度按掺杂元素Zn、Cu、Ni依次增强。说明它们进行了有效的掺杂,掺杂元素进入之后,使得键强有一定程度的增加,加剧了分子振动时的偶极矩变化^[8]。 Ni^{2+} 掺杂的LSO的红外吸收谱中,可以发现在波数为 1098 cm^{-1} 处出现了一个很弱的 $\text{Si}=\text{O}$ 键的吸收峰,对比其他掺杂后LSO的红外光谱,Ni的掺杂没有破坏原本LSO中硅氧四面体的结构,从而得出Ni在此次实验中掺杂的位置是La位。掺杂后的LSO电解质振动峰在位置上没有大的改变,说明掺杂元素没有改变其化学组成。

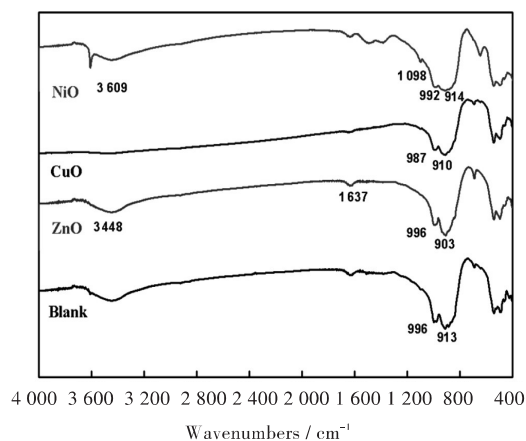


图5 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{M}_x\text{O}_{26-x}$ ($\text{M}=\text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) 与未掺杂 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的红外光谱

Fig. 5 IR spectra of un-doped $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and doped $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{M}_x\text{O}_{26-x}$ ($\text{M}=\text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$)

3.3 SEM形貌分析

Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 掺杂前驱体点燃后的SEM形

貌分析结果见图6.从图6可以证明通过溶胶-凝胶法与自蔓延燃烧法制备的 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 掺杂前驱体粉末可达纳米级别,且粉体粒径分布均匀同时表面较为光滑.

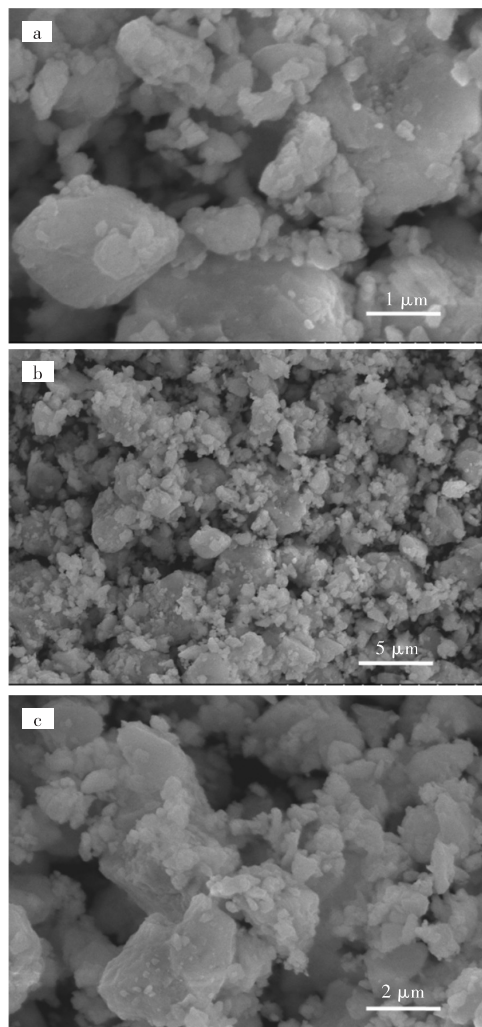


图6 (a) Zn^{2+} 掺杂(b) Ni^{2+} 掺杂(c) Cu^{2+} 掺杂制备的前驱体点燃后的SEM图像

Fig. 6 SEM images of the lighted precursor with (a) Zn^{2+} , (b) Ni^{2+} and (c) Cu^{2+} doping

图7为 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 掺杂的前驱体经800℃烧结12 h后无定形粉末的SEM图片.通过图7显示的微观形貌我们可以看出,经过800℃,12 h的烧结,一些晶粒结合在一起并生长,形成了一个多尺度的形貌(部分颗粒仍为纳米级,部分晶粒合并生长达到微米级).说明在800℃预烧的过程中,晶粒已经形成良好结晶,小颗粒的表面形貌也发生了变化.这一结果对于后期烧结制备LSO电解质提供了良好基础^[9].从图7(c)中可以看出,经过800℃的烧结, Cu^{2+} 掺杂LSO的晶粒结合更为紧密,这是因为氧化铜的熔点较低,加入后会在烧结时

出现液相,液相填充了固态晶粒之间的空隙,从而使得在整个烧结范围内,都能得到相对密度大的致密陶瓷^[10].经过压片和1500℃烧结后试样的致密度可达94.1%.

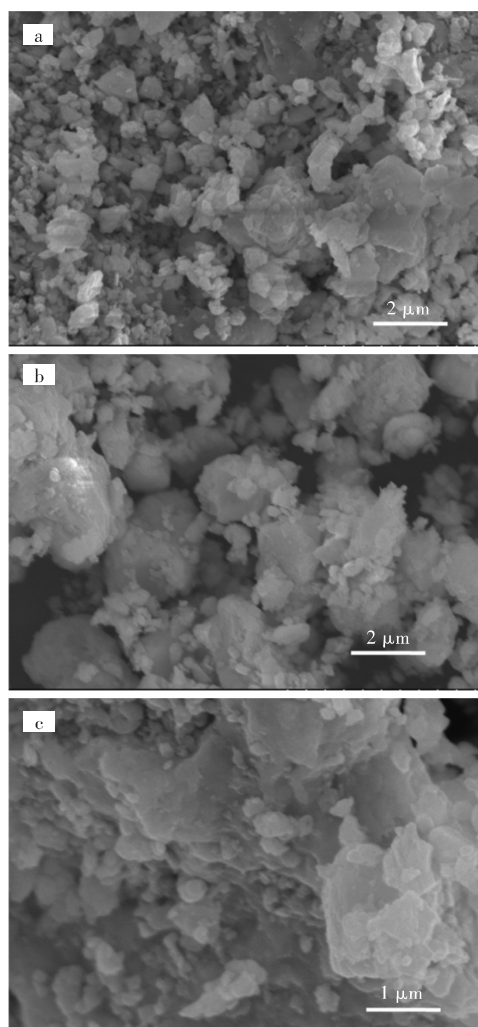


图7 (a) Zn^{2+} , (b) Ni^{2+} , (c) Cu^{2+} 掺杂的前驱体经800℃烧结12 h后无定形粉末的SEM图片

Fig. 7 SEM images of amorphous powder of the lighted precursor with (a) Zn^{2+} , (b) Ni^{2+} and (c) Cu^{2+} doping sintered at 800 °C for 12 h

图8为1400℃烧结后的 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 掺杂的LSO电解质的表面SEM图.由图8可以看出,经过二次压片及在高温炉中煅烧3 h后,试样晶粒生长良好,尺度均匀.相比于 Cu^{2+} 与 Ni^{2+} 掺杂, Zn^{2+} 掺杂的LSO电解质中有明显的磷灰石型的六边形结构,表明其结晶度良好.

3.4 电导性能分析

对二次烧结体进行交流阻抗分析,测试时取400℃、500℃、600℃、700℃、800℃这5个温度测量点^[11].

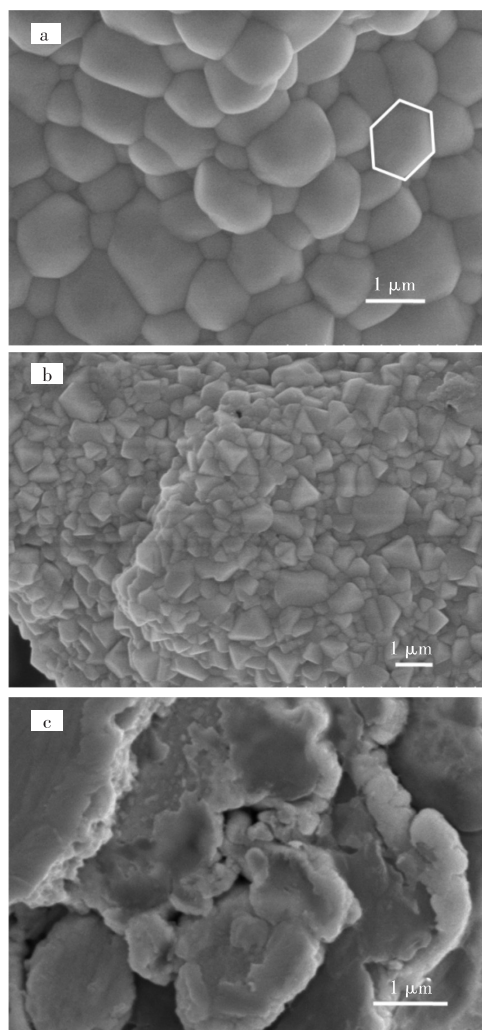


图8 1400℃烧结后的(a)Zn²⁺、(b)Ni²⁺和(c)Cu²⁺掺杂的LSO电解质的表面SEM图

Fig. 8 SEM images of the surface of sintered (a) Zn²⁺-doped, (b) Ni²⁺-doped and (c) Cu²⁺-doped La_{0.933}(SiO₄)₆O₂ at 1400℃

从图9中可以看出,Zn和Cu的掺入提高了LSO的电导率,这是因为过渡离子的加入提高了间隙氧的数量,间隙氧在晶格通道中传导流量增加,有利于增大固体电解质的电导率^[12].由于掺杂位置的不同,掺杂离子对LSO电导率改善的效果也就不同,半径大而电负性小的离子容易在La位取代,半径小而电负性大的容易在Si位取代.过渡元素掺杂的价态受其主晶格的影响,在LSO主晶格中,Ni,Cu,Zn均以二价离子的形式存在.Zn²⁺的掺杂是硅位掺杂,而Cu²⁺和Ni²⁺是双位掺杂,即既可以在镧位也可以在硅位掺杂^[13].三者中Zn²⁺离子的半径最大,在Si位取代可以使得局部氧通道扩张,使得间隙氧更容易传导,这与实验结果中Zn²⁺的掺入对电导率改善效果最优相符合.值得注意的是,Ni的掺杂并没有改善LSO的电导率,是因为

在三种掺杂元素中,Ni作为可以双掺的元素,其电负性最小,所以Ni²⁺倾向于在La位掺杂,导致电导率降低,这与韩炳旭^[14]的研究Ni在La位掺杂会使得氧通道收缩从而阻碍间隙氧传导相符合.

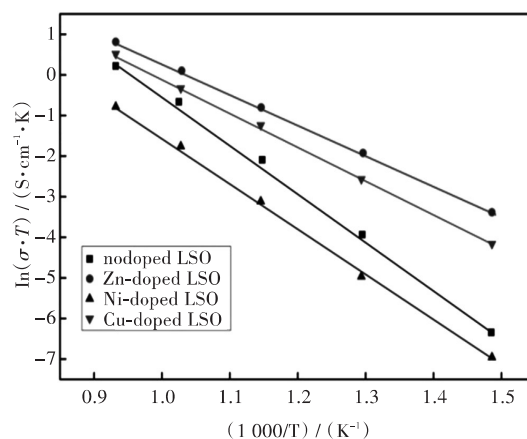


图9 La_{0.933}Si_{16-x}M_xO_{26-x} (M=Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺)的电导率与温度的关系曲线

Fig. 9 Relation curves between temperature and the conductivity of La_{0.933}Si_{16-x}M_xO_{26-x} (M=Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺)

由于Zn的掺入对LSO电导率起到了显著的提升作用,我们进一步考察了Zn的掺入量对电导率的影响,结果如图10所示,在掺杂量小于1.0时,随着Zn的掺入量增大,间隙氧数量增加,固体电解质的电导率也随之增大,当掺杂量超过1.0之后,电导率反而下降,这是因为Zn元素掺入LSO中不仅增加了其间隙氧的含量,同时导致其晶格中的空隙减小,造成氧传导堵塞,导电性能降低.

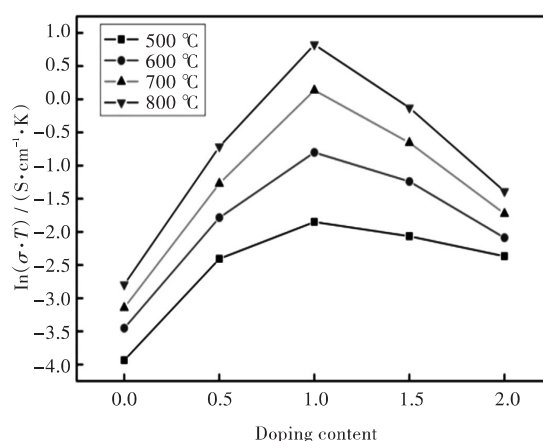


图10 Zn掺杂比例对电导率的影响

Fig. 10 Influence of doping ratio of Zn on conductivity of the samples

图11给出的是烧结温度对Zn掺杂LSO电导率的影响,可以看出,在烧结温度为1723K(1500℃)时,所得烧结体电导率最高.当烧结温

度低于 1 500 ℃时,晶体生长不完全,烧结试样致密度低,影响其导电性能.当烧结温度高于 1 500 ℃,晶粒过度生长,晶粒分布不均匀,导致其导电性能裂化.

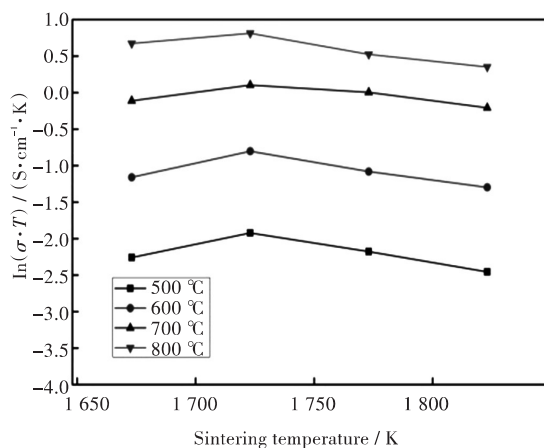


图 11 烧结温度对电导率的影响

Fig.11 Influence of sintering temperature on conductivity of the samples

4 结 语

1) 采用尿素-燃烧法对磷灰石型硅酸镧电解质进行了 Zn, Cu, Ni 过渡金属元素的掺杂. 掺杂对 LSO 烧结体的形貌没有明显影响,也不改变其磷灰石型晶体结构.

2) 研究发现 Zn, Cu 元素可以显著提高 LSO 烧结体的电导率,因其离子半径较大,在 Si 位取代可以使得局部氧通道扩张,使得间隙氧更容易传导. Ni 的引入是在 La 位上进行掺杂,降低了烧结体的电导率.

3) 当 Zn 的掺杂量摩尔比 $x=1.0$ 时, $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{Zn}_x\text{O}_{26-x}$ 具有最高离子电导率, Zn 掺杂电解质 500 ℃电导率可达 2.106×10^{-2} S/cm,相比于未掺杂电解质在 500 ℃电导率为 1.71×10^{-3} S/cm 有了显著提升. 进一步增大掺杂量时,烧结体的离子电导率反而降低.

4) 烧结温度对 Zn 掺杂 LSO 电解质的电导率具有较大影响,烧结温度为 1 500 ℃时,电导率达到最大,这是因为温度较低时晶粒生长不完全,而温度过高会导致晶粒分布不均匀,电学性能下降.

参考文献:

- [1] ZHANG L, H H Q, W H, et al. Synthesis and characterization of doped $\text{La}_9\text{ASi}_6\text{O}_{26.5}$ (A= Ca, Sr, Ba) oxyapatite electrolyte by a water-based gel-casting route [J]. International journal of hydrogen energy, 2011, 36 (11): 6862-6874.
- [2] WEN H Y, GU Y P, LI L. Synthesis and ionic conduction of cation-deficient apatite $\text{La}_{9.332-x/3}\text{M}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$ doped with Mg, Ca, Sr [J]. Chinese journal of chemical engineering, 2008, 16(3): 488-491.
- [3] KHARTON V V, SHAULA A L, PATRAKEEV M V, et al. Oxygen ionic and electronic transport in apatite-type solid electrolytes [J]. Journal of the electrochemical society, 2004, 151(8): A1236-A1246.
- [4] FENG L, JIN J, ZHANG H. Advances in the research of apatite-type low-temperature solid electrolyte material [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2006, 25 (4):137-141.
- [5] SAMSOM J E H, KENDRICK E, TOLCHARD J R, et al. A comparison of the effect of rare earth vs Si site doping on the conductivities of apatite-type rare earth silicates [J]. Journal of solid state electrochemistry, 2006, 10 (8): 562-568.
- [6] 田长安, 刘俊亮, 蔡俊, 等. 溶胶凝胶-自燃烧法合成 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 粉体 [J]. 无机材料学报, 2008, 23(1): 77-81.
TIAN C A, LIU J L, CAI J, et al. Synthesis of $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ Single-phase ultrafine powder by sol-gel self-combustion method [J]. Journal of inorganic materials, 2008, 23(1):77-81.
- [7] 张兰, 何洪泉, 蒋三平, 等. 磷灰石结构电解质 $\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{27-1.5x}$ 的合成及电性质 [J]. 电源技术, 2009, 33(11): 980-984.
ZHANG L, HE H Q, JIANG S P, et al. Synthesis and conducting properties of $\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{27-1.5x}$ [J]. Chinese journal of power sources, 2009.
- [8] 田立朋, 任志华. 磷灰石结构硅酸镧氧离子导体的研究进展 [J]. 材料导报: 纳米与新材料专辑, 2012, 26 (2):216-219.
TIAN L, REN Z. Progress of the research on apatite-type lanthanum silicate oxide-ion conductor [J]. Materials review, 2012(2):216-219.

- [9] 胡威峰, 喻俊, 曹江雄, 等. 磷灰石型 $\text{La}_{0.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 电解质的烧结及性能[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(1):48-53.
- HU W F, YU J, CAO J X, et al. Research of sintering and property of lanthanum silicate oxyapatite electrolyte materials[J]. Journal of Wuhan institute of technology, 2011, 33(1):48-53.
- [10] LI Y, LIU H, SHEN Z, et al. Effect of ZnO and CuO sintering additives on the properties of KNN piezoelectric ceramic [J]. China ceramics, 2011, 47 (10) : 28-31.
- [11] 陈亚男, 喻俊, 黄志良, 等. Sr 和 Nd 掺杂对 $\text{La}_{0.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 电解质性能的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(9):39-45.
- CHEN Y N, YU J, HUANG Z L, et al. Influence of Sr and Nd doping on performance of apatite $\text{La}_{0.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ electrolyte[J]. Journal of Wuhan institute of technology, 2011, 33(9):39-45.
- [12] ISLAM M S. An apatite for fast oxide ion conduction [J]. Chemical communications, 2003, 13 (13) : 1486-1487.
- [13] KENDRICK E, ISLAM M S, SLATER P R. Developing apatites for solid oxide fuel cells: insight into structural, transport and doping properties [J]. Journal of materials chemistry, 2007, 17(30):3104-3111.
- [14] 韩炳旭, 王岭, 戴磊, 等. 磷灰石型硅酸镧基氧离子导体研究进展[J]. 功能材料, 2013, 44(B06) : 21-27.
- HAN B, WANG L, DAI L, et al. Progresses in development of apatite-type lanthanum silicate-based oxide ion conductors [J]. Journal of functional materials, 2013, 44(B06) : 21-27.

本文编辑: 龚晓宁



(上接第349页)

- 2016, 224:103-109.
- [57] REICHA F M, SOLIMAN M A, SHABAN A M, et al. Conducting polymers [J]. Journal of materials science, 1990, 26(4):1051-1055.
- [58] YANG M, KIM D S, YOON J H, et al. Nanopillar films with polyoxometalate doped polyaniline for electrochemical detection of hydrogen peroxide [J]. Analyst, 2016, 141(4):1319-1324.
- [59] LI Y, ZHANG P, OUYANY Z, et al. Nanoscale graphene doped with highly dispersed silver nanoparticles: quick synthesis, facile fabrication of 3D membrane-modified electrode, and super performance for electrochemical sensing [J]. Advanced functional materials, 2015, 8(2):133-142.
- [60] LIANG H G, ZHENG L P, LIAO S J. Self-humidifying membrane electrode assembly prepared by adding PVA as hygroscopic agent in anode catalyst layer [J]. International journal of hydrogen energy, 2012, 37(17) : 12860-12867.

本文编辑: 龚晓宁