

三价阳离子传导固体电解质研究进展

赵 帅, 刘永光, 周会珠, 李跃华, 朱 靖, 戴 磊, 王 岭

(华北理工大学 化学工程学院, 河北 唐山 063210)

摘要: 固体电解质由于具有良好的导电性能和化学稳定性, 在高能电池、电化学传感器、化学反应器和气体分离装置等方面获得了广泛应用。然而, 目前的研究主要集中在低价离子传导电解质上, 若能获得高价离子传导固体电解质, 应用前景会更加广泛。因此, 文章针对三价阳离子传导固体电解质, 特别是铝离子导体的制备、导电性能和在传感器中的应用进行了综述。

关键词: 固体电解质; 三价阳离子; 铝离子导体; 传感器

中图分类号: O646 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-349X(2020)03-0068-06

DOI: 10.16160/j.cnki.tsxyxb.2020.03.014

Research Progress on Trivalent Cation Conducting Solid Electrolytes

ZHAO Shuai, LIU Yong-guang, ZHOU Hui-zhu, LI Yue-hua,

ZHU Jing, DAI Lei, WANG Ling

(School of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: The solid electrolyte has been widely applied in high-power cells, electrochemical sensors, chemical reactors and gas separators for its excellent electric conductivity and chemical stability. However, the present research mainly focuses on the low valence ion conducting electrolytes. If the high valence solid one could be achieved, the application will be more promising. This paper reviews the research of trivalent cation conducting solid electrolytes, especially the making, conductivity and the application in the sensors of the aluminum ion conductor.

Key Words: solid electrolyte; trivalent cation; aluminum ion conductor; sensor

固体电解质是一类在一定温度下传导离子的固态材料, 在 高能电池、电化学传感器、化学反应器和气体分离装置等领域获得了广泛应用。然而, 目前的研究主要集中在低价阳离子和阴离子传导电解质上, 对高价态离子传导的固体电解质研究较少。但高价离子导体在 高能电池、传感器等方面有巨大的应用潜力, 是迫切需要研究的领域。目前高价离子电解质分为三

价和四价离子传导材料, 大多具有三维离子迁移通道的 NASICON 型结构。本文主要对具有 NASICON 型结构的三价离子传导固体电解质, 特别是铝离子导体在制备、导电性能及在传感器中应用方面进行评述, 为高价离子导体的开发提供借鉴。

1 三价阳离子传导固体电解质

在已经报道的三价阳离子传导固体电解质

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51472073;51872090);河北省自然科学基金重点项目(E2017209260)

作者简介: 赵帅(1994—), 男, 河北邯郸人, 硕士研究生, 主要从事固体电解质研究。

中主要是具有 NASICON 型结构的 Bi^{3+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} 及 Al^{3+} 离子导体。Hasegawa 等^[1]以 NASICON 型结构的 $\text{ZrNb}(\text{PO}_4)_3$ 为母相,研制出一种新型的三价 Pr^{3+} 导电固体电解质复合材料 $(\text{Pr}_x\text{Zr}_{1-x})_{4/(4-x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$) + NbPO_5 。该复合材料在一定的氧分压区域内 ($P_{\text{O}_2}: 10^{13} \sim 10^5 \text{ Pa}$) 显示出纯的 Pr^{3+} 离子导电特性。Katayama 等^[2]通过固态反应法制备了 Bi^{3+} 离子传导的 $(\text{Bi}_x\text{Ge}_{1-x})_{4/(4-x)}\text{Ta}(\text{PO}_4)_3$ 固体电解质。铋有 Bi^{3+} 和 Bi^{5+} 两种价态,但通过控制氧气分压 (大于 10^3 Pa),可以实现三价 Bi^{3+} 离子传导,而没有任何电子传导,其中 $(\text{Bi}_{0.1}\text{Ge}_{0.9})_{4/3.9}\text{Ta}(\text{PO}_4)_3$ 具有最高的离子电导率。

铈离子是稀土离子中最有前途的固态迁移离子之一,在各种功能材料中具有广阔的应用前景。Hasegawa 等^[3]成功制备了 NASICON 型结构的 Ce^{3+} 导电固体电解质 $(\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x})_{4/4-x}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$,并对其离子导电行为进行研究。实验结果表明, $(\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9})_{4/3.9}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 具有最高的离子电导率,比 $\text{R}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Lu}, \text{Tm}$) 的电导率约提高一个数量级。随后, Hasegawa 等^[4]进一步用 La^{3+} ($r: 0.117 \text{ nm}$) 代替部分 Ce^{3+} ($r: 0.115 \text{ nm}$) 对 $(\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9})_{4/3.9}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 进行改性。在制备的 $[(\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x)_{0.1}\text{Zr}_{0.9}]_{4/3.9}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 系列电解质中, $[(\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8})_{0.1}\text{Zr}_{0.9}]_{4/3.9}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0.8$) 具有最高的离子电导率,在 500°C 时,达到 $1.8 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,比 $(\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9})_{4/3.9}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 的电导率提高了 4 倍。

Tamura 等^[5]得到了一种具有 NASICON 型结构的新型 Gd^{3+} 离子导电固体电解质 $\text{Gd}_{(1+x)/3}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.3$),并研究了该电解质的离子导电性能。在制备的样品中,晶格体积最大的 $\text{Gd}_{1.1/3}\text{Zr}_2\text{P}_{2.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{12}$ ($x=0.1$) 在 600°C 下显示出最高的离子电导率 $3.41 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,通过直流极化法证明 $\text{Gd}_{1.1/3}\text{Zr}_2\text{P}_{2.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{12}$ 电解质中 Gd^{3+} 为主要传导离子。

尽管 Ga^{3+} 被认为具有高共价性,与周围的离子(如氧化阴离子)键合性强,在固体中不易迁移,但通过引入 Ti^{4+} 和 Nb^{5+} 阳离子到 $(\text{Ga}_x\text{Ti}_{1-x})_{4/(4-x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 中,成功实现了 Ga^{3+} 的迁移^[6]。因此具有 NASICON 型结构的 $(\text{Ga}_x\text{Ti}_{1-x})_{4/(4-x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 成为 Ga^{3+} 传导固体电解质。在该系列电解质 $(\text{Ga}_x\text{Ti}_{1-x})_{4/(4-x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 中,当 $x=0.1$ 时, $(\text{Ga}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})_{4/3.9}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 的离子电导率在 600°C 时能够达到 $5.1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

Tamura 等^[7]通过球磨法合成了具有 NASICON 型结构的三价阳离子导电固体电解质 $\text{R}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Lu}, \text{Tm}$),其中 $\text{Sc}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ 的电导率最高。在 600°C 下球磨法制备的 $\text{Sc}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ 电导率能够达到 $2.91 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,是溶胶-凝胶法制备样品的 3.2 倍 ($9.07 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。通过直流电解法直接证明了在 $\text{Sc}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ 中主要是 Sc^{3+} 传导。

2 Al^{3+} 传导固体电解质

2.1 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 基 Al^{3+} 导体

Kobayashi 等^[8]合成了 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 结构的 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 。研究显示, $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 具有传导能力,在 800°C 时, $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 的电导率为 $2 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。电解法证实传导离子为 Al^{3+} ,几乎没有电子传导。

2.2 NASICON 型结构 Al^{3+} 导体

Imanaka 等^[9]在 $\text{M}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ 母相的基础上,成功稳定了三维离子通道,首次得到了有较高 Al^{3+} 电导率的 $(\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x})_{4/(4-x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 固体电解质。在 600°C ($\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}$) $_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 的离子电导率为 $4.46 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,比同温度下 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 的电导率 ($3.2 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 提高了两个数量级,达到了实用要求的水平^[10-12]。然而, $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 电解质仍存在不足,如电导率偏低、致密性不强、机械强度较差等问题。

加入烧结助剂是提高材料烧结性能的有效

方法之一。Hasegawa 等^[13] 为了改善 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 的机械强度和 Al^{3+} 导电性能,在制备过程中添加了低熔点的 B_2O_3 (m_p 约为 $450\text{ }^\circ\text{C}$) 作为烧结助剂。结果表明,添加烧结助剂后,样品的相对密度和电导率都有所提高,其中添加 $6\text{ wt}\%$ B_2O_3 的 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 具有最高的电导率和机械强度。以 ZnO 作为烧结助剂同样可以改善 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 的烧结性能和电导率^[14]。实验研究发现, ZnO 的加入能使 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 的颗粒变大,烧结性能有了明显的提高。 $5\text{ wt}\%$ ZnO 添加的样品有最高电导率,为不添加烧结助剂的 1.5 倍。

元素掺杂是提高材料导电性能的另一种策略。Hasegawa 等^[15] 通过以 Ti^{4+} 部分取代 Zr^{4+} 制备了 $[\text{Al}_{0.2}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_{0.8}]_{20/19}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$, 并研究了它的离子导电性能。在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下 $[\text{Al}_{0.2}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})_{0.8}]_{20/19}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 电解质的离子电导率为 $6.1\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。史明等^[16] 在 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 的 P 位上进行 Mo^{6+} 掺杂,电解质维持了 NASICON 型结构,颗粒更加饱满,致密性提高,其电导率是未掺杂样品的 4 倍。他们认为, Mo^{6+} 的掺杂增加了晶胞体积、拓展了离子迁移通道,有利于 Al^{3+} 的移动。王岭等^[17] 在 P 位上进行 B 掺杂制备了固体电解质 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{(4+2x)/3.8}\text{NbP}_{3-x}\text{B}_x\text{O}_{12}$ ($x=0\sim 0.2$)。B 掺杂改善了电解质的烧结性能,提高了电导率。其中 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4.2/3.8}\text{NbP}_{2.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_{12}$ 具有最大的相对密度和最高的电导率,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时电导率达到 $1.27\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 是未掺杂样品的 2.5 倍。用直流极化法测试其表面,电解质为纯 Al^{3+} 传导,电子传导可忽略不计。

阴离子掺杂同样可以改善材料性能。Wang 等^[18] 通过固相反应法成功地制备了 F 取代的 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{NbP}_3\text{O}_{12-x}\text{F}_{2x}$ ($0\leq x\leq 0.4$)。研究掺杂 F 对 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{NbP}_3\text{O}_{12-x}\text{F}_{2x}$ 样品性能的影响,结果表明, F 掺

杂可有效改善了 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{NbP}_3\text{O}_{12-x}\text{F}_{2x}$ 样品的烧结性和电导率。在 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{NbP}_3\text{O}_{12-x}\text{F}_{2x}$ 固体电解质系列中, $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{NbP}_3\text{O}_{11.7}\text{F}_{0.6}$ 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时显示出 $1.53\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的最高电导率,为未掺杂电解质 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 的 7.9 倍。在 $300\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 时,电解质的离子迁移数达到 0.999 ,证明了是纯 Al^{3+} 传导。

3 NASICON 型 Al^{3+} 传导固体电解质的应用

Al^{3+} 传导固体电解质技术尽管处于发展初期,但表现出良好的应用前景,已经在电化学传感器中有所应用。

3.1 Al^{3+} 传导固体电解质在气体传感器中的应用

Imanaka 等^[19] 以 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 为电解质、 Cl^- 传导的盐为辅助电极制备了 Cl_2 气体传感器,传感器可以对 Cl_2 快速、可重现响应, Cl_2 浓度与电动势之间符合能斯特关系。Inaba 等^[20] 采用 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 和 YSZ 复合电解质及 $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$ 辅助电极组成了一种新型 SO_2 气体传感器,达到了较好检测效果。采用 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 电解质和 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-KNO}_2$ 或 $\text{LiNO}_3\text{-(Gd}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ 辅助电极的传感器可以进行 NO 气体检测^[21-22]。Tamura 等^[23] 以金属铝作为参比电极、掺有 KNO_3 的 $(\text{Gd}_{0.4}\text{Nd}_{0.6})_2\text{O}_3$ 固溶体作为辅助电极制备了氮氧化物气体传感器,传感器可以对 NO 和 NO_2 连续、再现响应,并在 2 个月内保持较好的稳定性。分别以 $0.5(0.8\text{La}_2\text{O}_3\text{SO}_4\text{-}0.2\text{Li}_2\text{CO}_3)+0.5(\text{Nd}_{0.47}\text{Ba}_{0.12}\text{Li}_{0.29})_2\text{O}_{0.94}\text{CO}_3$ 和 $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为辅助电极,可以制备 CO_2 和 NH_3 气体传感器^[24-25]。

Wang 等^[18] 采用 F 掺杂的固体电解质 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{NbP}_3\text{O}_{12-x}\text{F}_{2x}$, 并以纳米 In_2O_3 为敏感材料制备了一种混合位型的 NH_3 传感器,经过实验研究发现,传感器具有良好的 NH_3 敏感性,该混合电位型传感器可以在相对

较低的 200~350 °C 下工作,在 250 °C 下灵敏度达到 99.71 mV/decade,该传感器还表现出良好的稳定性和再现性,并且对 CO₂,CH₄ 和 H₂ 具有较强的抗干扰性能。

3.2 Al³⁺ 传导固体电解质在铝传感器中的应用

热镀锌工艺中有效铝的含量直接影响产品质量。为在线测定 Al 的含量,通常使用以 NaCl+NaCl-AlCl₃ 为电解质、纯铝为参比电极的浓差电池型传感器进行测定^[26],但此传感器存在不宜保存、长期稳定性差等问题。若以 (Al_{0.2}Zr_{0.8})_{4/3.8}Nb(PO₄)₃ 固体电解质代替熔盐电解质,可以解决上述问题。刘佳^[14]以烧结助剂 ZnO 改性的 (Al_{0.2}Zr_{0.8})_{4/3.8}Nb(PO₄)₃ 为固体电解质、2% 的 Al-Zn 合金为参比电极制备了浓差电池型铝传感器,随着 Zn-Al 合金中 Al 含量的增大,传感器响应的电动势逐渐减小,电动势与 Al 浓度符合能斯特关系。P 位掺杂 Mo 和 B 的固体电解质 (Al_{0.2}Zr_{0.8})_{(4-x)/3.8}NbP_{3-x}Mo_xO₁₂ 和 (Al_{0.2}Zr_{0.8})_{(4+2x)/3.8}NbP_{3-x}B_xO₁₂ 制备的铝传感器在 500 °C 下显示良好的敏感性能,传感器响应稳定、快速,响应时间分别为 50 s 和 30 s,传感器的电位响应值与 Al 浓度的对数有很好的线性关系,且符合能斯特方程^[27]。P 位掺杂 Sb 或 Ta 的固体电解质 (Al_{0.2}Zr_{0.8})_{(4-x)/3.8}NbP_{3-x}Sb_xO₁₂ 和 (Al_{0.2}Zr_{0.8})_{4/3.8}NbP_{3-x}Ta_xO₁₂ 制备的铝传感器也对锌液中 Al 含量变化具有较高的敏感性能^[28-29]。

4 展望

三价阳离子传导固体电解质的制备和应用研究已经取得了一些进展,但要获得实际应用还需要进一步提高固体电解质的相纯度、电导率和致密度。在未来的研究中主要应从以下方面开展工作。

(1) 设计、发展新型结构材料,提高其电导率;

(2) 对现有材料进行阳离子和阴离子掺杂,扩展三维传导通道,改变传导离子的结合状态,提高电导率;

(3) 通过烧结助剂的添加改善电解质的烧结性能,提高相对密度,从而提高导电性能和机械强度;

(4) 进一步开展高价离子导体在高能二次电池中的应用研究,开拓应用领域。

参考文献:

- [1] HASEGAWA Y, TAMURA S, IMANANAKA N, et al. Trivalent praseodymium ion conducting solid electrolyte composite with NASICON type structure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 375 (1): 212 - 216.
- [2] KATAYAMA H, TAMURA S, IMANAKA N. New bismuth ion conducting solid electrolyte[J]. Solid State Ionics, 2011, 192(1):134 - 136.
- [3] HASEGAWA Y, IMANAKA N, ADACHI G-Y. Cerium ion conducting solid electrolyte [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2003, 171(1-2):387 - 390.
- [4] HASEGAWA Y, TAMURA S, IMANAKA N, et al. New trivalent ion conducting solid electrolyte with the NASICON type structure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 379(1-2):262 - 265.
- [5] TAMURA S, YAMAMOTO S, IMANAKA N. New type of trivalent gadolinium ion conducting solid electrolyte[J]. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2008, 11:1 - 4.
- [6] TAMURA S, ARAKI K I, IMANAKA N. Trivalent gallium ion conduction in NASICON-type solid[J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2016, 4 (4): 390 - 393.
- [7] TAMURA S, IMANAKA N, ADACHI G. Trivalent ion conduction in NASICON

- type solid electrolyte prepared by ball milling[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 154 (12): 767 - 771.
- [8] KOBAYASHI Y, EGAWA T, TAMURA S, et al. Trivalent Al^{3+} ion conduction in aluminum tungstate solid[J]. *Chemistry of Materials*, 1997, 9(7): 1649 - 1654.
- [9] IMANAKA N, HASGAWA Y, YAMAGUCHI M, et al. Extraordinary high trivalent Al^{3+} ion conduction in solids[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(11): 4480 - 4483.
- [10] KORTE C, PETERS A, JANEK J, et al. Ionic conductivity and activation energy for oxygen ion transport in superlattices-the semicoherent multilayer system $\text{YSZ} (\text{ZrO}_2 + 9.5\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3) / \text{Y}_2\text{O}_3$ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(31): 4623 - 4635.
- [11] KIM S, LEE H, SEO Y, et al. Enhancement of ionic conductivity and thermal stability of CaO-stabilised zirconia (CSZ) with MgO addition by scavenging effects [J]. *British Ceramic Transactions*, 2016, 115(8): 495 - 498.
- [12] BUDIANA B, FITRIANA F, AYU N, et al. Preparation and conductivity measurement of 7-8mol% YSZ and 12mol% CSZ for electrolyte SOFC[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, 739(1): 012 - 022.
- [13] HASEGAWA Y, TAMURA S, IMANAKA N. Effect of low-melting oxide additives on the sinterability and ion conductivity of Al^{3+} ion conducting solid electrolytes with the NASICON type structure[J]. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2005, 8(3): 203 - 207.
- [14] 刘佳. 以 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 为固体电解质的电化学传感器的研究[D]. 唐山: 河北联合大学, 2013.
- [15] HASEGAWA Y, IMANAKA N. Effect of the lattice volume on the Al^{3+} ion conduction in NASICON type solid electrolyte[J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(31-34): 2499 - 2503.
- [16] 史明, 戴磊, 周会珠, 等. NASICON 型固体电解质 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{NbP}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{12}$ 的合成及其电化学性能研究[J]. *陶瓷学报*, 2017, 38(3): 342 - 345.
- [17] 王岭, 马嘉韩, 李跃华, 等. B 掺杂对 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 固体电解质性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(3): 300 - 307.
- [18] WANG L, GAO C, DAI L, et al. Improvement of Al^{3+} ion conductivity by F doping of $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ solid electrolyte for mixed potential NH_3 sensors[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(8): 8983 - 8991.
- [19] IMANAKA N, OKAMOTO K, ADACHI G. A new type of chlorine gas sensor with the combination of Cl^- anion and Al^{3+} cation conducting solid electrolytes [J]. *Materials Letters*, 2003, 57(13-14): 1966 - 1969.
- [20] INABA Y, TAMURA S, IMANAKA N. New type of sulfur dioxide gas sensor based on trivalent Al^{3+} ion conducting solid electrolyte[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(27-32): 1625 - 1627.
- [21] ODA A, IMANAKA N, ADACHI G. New type of nitrogen oxide sensor with multivalent cation and anion conducting solid electrolytes[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, 93(1-3): 229 - 232.

- [22] HASEGAWA I, TAMURA S, IMANAKA N. Solid electrolyte type nitrogen monoxide gas sensor operating at intermediate temperature region[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, 108(1-2):314-318.
- [23] TAMURA S, HASEGAWA I, IMANAKA N. Nitrogen oxides gas sensor based on Al^{3+} ion conducting solid electrolyte [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 130(1):46-51.
- [24] TAMURA S, HASEGAWA I, IMANAKA N, et al. Carbon dioxide gas sensor based on trivalent cation and divalent oxide anion conducting solids with rare earth oxycarbonate based auxiliary electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, 108(1-2):359-363.
- [25] NAGAI T, TAMURA S, IMANAKA N. Solid electrolyte type ammonia gas sensor based on trivalent aluminum ion conducting solids[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 147(2):735-740.
- [26] YAMAGUCHI S, FUKATSU N. Aluminium sensor based on $\text{NaCl} + \text{NaCl-AlCl}_3$ electrolyte for hot dip galvanizing [C]. Chicago: Chicago Press, 1995:647-649.
- [27] 史明. 新型高价阳离子导电固体电解质的制备及应用 [D]. 唐山: 华北理工大学, 2017.
- [28] 高策. $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 固体电解质的改性及应用 [D]. 唐山: 华北理工大学, 2018.
- [29] 马嘉韩. 过渡金属掺杂 NASICON 型固体电解质的制备及性能研究 [D]. 唐山: 华北理工大学, 2019.

(责任编辑:李秀荣)

(上接第 55 页)

参考文献:

- [1] 刘建壮. ZPW-2000A 轨道电路故障分析与处理[J]. 中国新技术新产品, 2018(18):94-95.
- [2] 张国东. ZPW-2000A 轨道电路故障处理及其实训装置在教学中的使用[J]. 教育现代化, 2019(47):124-126.
- [3] 苏晨. 基于单片机的数字式通电延时时间继电器设计[J]. 电子技术与软件工程, 2018(18):232-233.
- [4] 张辉, 李荣利, 王和平. Visual Basic 串口通信及编程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018:7.
- [5] 阚能琪, 汪鑫. MSComm 控件在串口编程中的应用[J]. 四川工业学院学报, 2003(S1):3-5.

(责任编辑:李秀荣)