

DOI: 10.19650/j.cnki.cjsi.J1904929

新型碳纤维海洋电场电极的制备及性能研究*

王泽臣, 林君, 辛青, 臧月

(杭州电子科技大学电子信息学院 杭州 310037)

摘要:针对传统碳纤维电极易受电容容抗效应影响而无法响应低频信号的问题,采用浓硝酸氧化+硅溶胶涂覆的改性方法,制备了一种新型的碳纤维海洋电场电极。实验结果证明,改性后碳纤维表面引入了大量氮氧官能团,使得电极比表面积和亲水性得到大大提高,同时电极受容抗效应的影响减小。在电场响应性能方面,改性后电极能够正确响应低至1 mHz的低频信号,相较于改性前,响应的准确性和灵敏度也得到大大提高,改性后电极对10和1 mHz信号响应的线性度分别为3.3%、2.1%,灵敏度分别为0.048 2、0.050 3。

关键词:碳纤维电极;表面改性;硅溶胶;电化学性能;电场响应性能

中图分类号: TJ43.1 TH766.7 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 420.50 535.20

Preparation and property study of a new carbon fiber electrodes for marine electric field detection

Wang Zechen, Lin Jun, Xin Qing, Zang Yue

(School of Electronics and Information, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310037, China)

Abstract: Aiming at the problem that traditional carbon fiber electric field electrode is subject to the capacitive reactance effect and cannot response to low frequency signals, in this paper, a new type of carbon fiber marine electric field electrode is prepared using the modification method of concentrated nitric acid oxidation and silica sol coating. The experiment results show that large number of nitrogen-oxygen functional groups are introduced to the modified carbon fiber surface, which not only increases the specific surface area and hydrophilicity of the electrode, but also reduces the effect of the capacitive reactance effect. In terms of electric field response performance, the modified electrodes can correctly respond to the LF signal with frequency as low as 1mHz. Compared with the results before modification, the response accuracy and sensitivity are improved greatly, the linearities of the modified electrodes responding to frequency of 10 mHz and 1 mHz are 3.3% and 2.1%, and the sensitivities are 0.048 2 and 0.050 3, respectively.

Keywords: carbon fiber electrode; surface modification; silica sol; electrochemical property; electric field response performance

0 引言

在国家海洋战略和国际化战略的支撑下,我国海洋科技迅速发展,海洋电法勘探^[1]作为研究海洋地质和勘探海洋资源的新方法之一,逐渐得到国内科学界的广泛关注。海洋电场探测电极作为该方法的核心敏感元件^[2],其灵敏度和稳定性最终决定了海洋电法勘探的实地使用效果。目前根据响应电场的机理不同制备电极的材料分为活性电极和惰性电极两种,其中又分别以

Ag/AgCl^[3]、碳纤维^[4]作为主要代表。Ag/AgCl由于其阻抗低、极差漂移小、自噪声小等优点^[5],在早期被认为是最适合制备海洋电场探测电极的材料^[6],但在实际的应用之中逐渐发现由于其自身的电场响应机理、制备工艺以及环境等因素的影响,该类电极使用寿命比较短,无法满足某些科研工程项目需要进行长期监测的要求。相较之下,碳纤维由于其响应电场的过程是一个纯物理过程,同时其本身强度高、抗腐蚀能力强^[7],能满足在复杂多变的海洋环境中长期稳定工作的要求,但由于碳纤维其表面含氧官能团较少,表面活性低,导致其在测量过程中易

收稿日期:2019-04-02 Received Date:2019-04-02

* 基金项目:浙江省自然科学基金(LQ16B070001,LY17B060012)项目资助

受电容容抗效应的影响而无法响应微弱的低频信号^[8],因此需要对其进行改性。

氧化处理、涂覆处理、辐射处理、等离子处理是目前最主流的4种碳纤维表面处理^[9]。氧化处理是通过各种氧化剂,或者在电流的作用下,使碳纤维表面被氧化,从而改变其物理和化学性质,根据氧化方法的不同,主要分为气相氧化法、液相法、电化学氧化法;涂覆处理是一种将某种表面处理剂或金属或偶联剂以涂层的形式涂覆在碳纤维的表面,主要包括电化学沉积与化学镀、气相沉积、表面电聚合以及溶胶-凝胶法等;辐射处理的基本原理是通过碳纤维施加辐射,从而引进活性基团,改善纤维的表面光滑度,从而增加碳纤维表面的湿润度及黏结性,主要分为 γ 射线照射、激光照射、离子束照射、紫外辐射;等离子处理技术是随计算机工业的发展而兴起的,它通过给高纯硅掺杂原子,来提高纤维的表面活性,主要分为高温处理和低温处理。但由于传统碳纤维主要应用在复合材料领域以及储能领域,因此其改性的目标主要聚焦在其表面力学性能以及电化学性能的改善上。

利用上述方法对海洋电场探测碳纤维电极进行改性,并评估其对碳纤维电场响应性能的影响直到近几年才有人研究报道。田雨华等^[10]将未改性的黏胶基碳纤维直接制备成电极,初步测定了碳纤维电极的比表面积与海水的接触角,以及电化学和电场响应性能;申振等^[11]采用表面热处理的方法对碳纤维进行改性,讨论了热处理温度对其表面基团含量、循环伏安特性、交换电流密度、响应性能和电极稳定时间的影响,确定了485℃的最佳热处理温度;王月明等^[8]通过硝酸氧化法制备了碳纤维海洋电场探测电极,经实验证明,经处理的碳纤维电极能够准确响应1 mHz~10 Hz频率范围内的水下电场信号,线性度提高了近98%;刘昂等^[12]以尿素为氮源,对碳纤维表面进行改性,经过多组参照实验,确认了在450℃下,经尿素改性的碳纤维具有最低的电阻和最大的比电容,同时也具有最佳的电场响应性能;段智为等^[13]利用硅烷偶联剂作为改性碳纤维的接枝材料,实验结果证明,改性后的碳纤维电极比容量明显提高,低频容抗现象得到改善,极差稳定性提高,电极对的自噪声也明显降低。

但是传统的单一碳纤维表面处理方法都存在部分缺点。涂覆处理中的偶联剂涂层法作用效果不明显;氧化处理中效果较好的阳极氧化法为达到较大的氧化程度需要消耗大量的能源,特别是在处理高模碳纤维时,由于纤维表面晶体发育充分,氧化困难,处理时要提高电量和处理时间;一些新型的改性方法,例如等离子体、能量束处理等方法,对设备的要求较高,同时由于其目前不适用于连续化在线生产等问题,还只局限于实验室范围内,停留在实验室技术环节^[14],不能在生产环境进行大规模的使用。

本文使用化学改性+物理改性结合的方法,采用浓硝酸+硅溶胶表面涂覆的改性方案,使碳纤维表面活性基团增加,比表面积提高,以达到改善电极在低频段易受电容容抗效应的影响而无法响应信号的问题。对改性前后电极的表面形貌、官能团种类以及含量、电化学性能(比电容,电化学阻抗)、电场响应性能等一系列性能指标进行测试,实验结果证实:相较于未改性电极,改性电极的表面活性基团(氧、氮基团)增加,电极比电容大小明显得到提高,交流阻抗大小随频率的降低的上升速度明显减慢,对于低频的微弱电场信号能够进行正确的响应。

1 实验

1.1 电极制备

碳纤维预处理及氧化:将碳纤维置于无水乙醇溶液中超声清洗90 min,用蒸馏水清洗后,将碳纤维浸泡在浓硝酸中,在115℃油浴下冷凝回流4 h,然后将其先后轮流浸泡在无乙醇和离子水中进行洗涤,去除残留的硝酸,使用pH计测量浸出液的pH值,重复以上操作,直至浸出液pH>6,在80℃的烘箱中烘干后置于恒温恒湿箱中平衡1 d。

硅溶胶制备及涂覆:以正硅酸乙酯(TEOS),硅烷偶联剂(KH550)作为前驱体,乙醇(EtOH)为溶剂,对甲苯磺酸(PTSA)为催化剂,制备硅溶胶。在室温下,将TEOS,PTSA,EtOH以质量比5:0.05:22.5的比例混合倒入完全干燥的烧杯中,用磁力搅拌器搅拌均匀,制得溶液A。将KH550、EtOH以质量比1:22.5比例混合,制得溶液B。将B溶液转移到干燥的滴定管中,缓慢滴定到溶液A中,得到澄清透明的溶胶。将此溶胶放入广口容器中并用带微孔的保鲜膜封口,在20℃的恒温恒湿环境中放置4 h使之与空气中的水分发生水解反应得到淡蓝色溶胶。将用浓硝酸处理完的碳纤维浸入淡蓝色溶胶中放置10~15 min,然后用提拉法以5 cm/min的速率提拉,浸渍后的碳纤维用保鲜膜密封12 h,在保鲜膜上打孔后室温下放置24 h,然后将碳纤维放入加热炉中以0.25℃/min的速率升温至70℃,完全干燥后取出冷却至室温。

电极封装:使用漆包线作为导线,一头去漆后使用导电银胶充分浸润,插入到一束经过浓硝酸和硅溶胶涂覆的改性碳纤维中,使碳纤维和导线完全接触,在连接处使用导电银胶黏接,并用环氧树脂涂覆密封作为实验组,同时将1束未改性碳纤维使用同样的方法进行封装作为空白对照组,进行形貌观察、傅氏转换红外线光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)图谱分析和电化学性能测试。同时为了能产生更明显的电场响应效果,将20束同样处理的改性碳纤维和未改性碳纤维封装成电极进行电场性能测试。

1.2 性能测试及表征

1) 形貌和 FTIR 谱图分析

使用日本电子株式会社生产的 JEOL-6380LV 电子扫描显微镜对实验组和对照组两组碳纤维表面进行扫描电子显微镜 (scanning electronic microscopy, SEM) 测试, 对其进行形貌观察, 并用 Nicolet5700 红外光谱仪进行 FTIR 分析, 研究表面官能团的变化情况。

2) 电化学性能测试

使用上海辰华 CHI600E 电化学工作站测试碳纤维电极的循环伏安特性曲线和电化学阻抗谱。测量装置如图 1 所示, 测量采用三电极体系, 工作电极为碳纤维电极, 对电极为铂电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 电解液为 3.5% NaCl 溶液。循环伏安测试扫描区间为 0 ~ 0.6 V, 扫描速度为 1 mV/s, 电化学阻抗测试范围为 10 mHz ~ 1 kHz, 振幅为 5 mV。

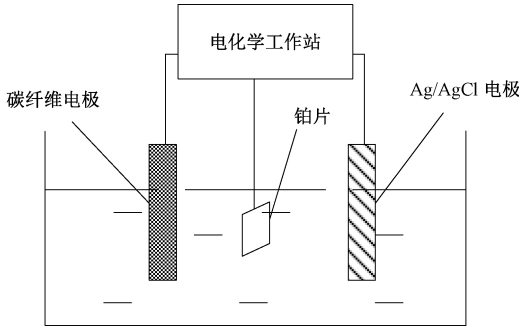


图 1 电化学性能测试装置

Fig.1 The test device for electrochemical performance

3) 电场响应性能

电场响应测试装置如图 2 所示, 将两组测试电极放到水槽中间, 水槽中注入模拟海水, 配方 (以 1 L 为例) 具体如表 1 所示, 使用美国安捷伦公司生产的 33250A 信号发生器通过两激励电极 (银片) 发射信号, 使用电化学工作站检测电极对的电位差, 从而评估电场电极的响应性能。选用的低频信号频率为 1、0.1、0.01、0.001 Hz 幅值为 50 ~ 500 mV。

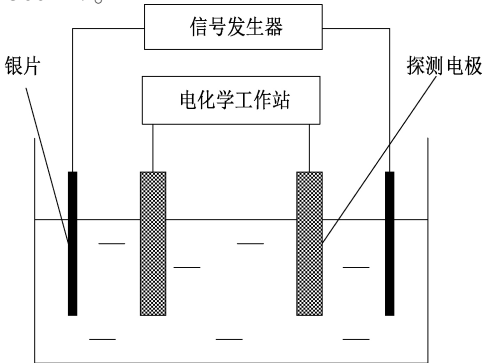


图 2 电场响应测试装置

Fig.2 The test device for electric field response

表 1 人工海水配方

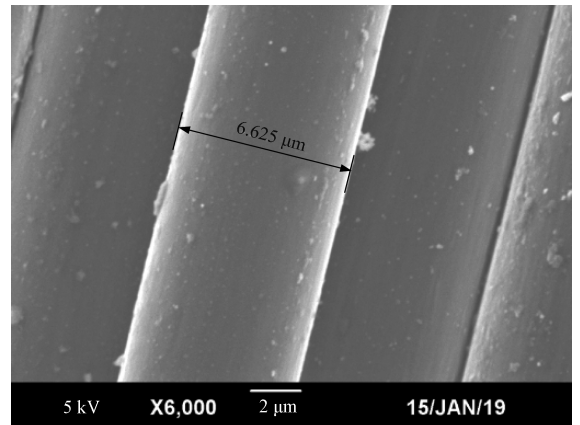
Table 1 The formula of artificial sea water

组成	质量/g
NaCl	24.54
KBr	0.1
KCl	0.7
Na2SO4	4.09
CaCl ₂ ·2H ₂ O	1.54
MgCl ₂ ·6H ₂ O	11.1
SiCl ₂ ·6H ₂ O	0.017
NaF	0.003
H ₃ BO ₃	0.003
NaHCO ₃	0.16
Na ₂ CO ₃	0.032

2 实验结果与分析

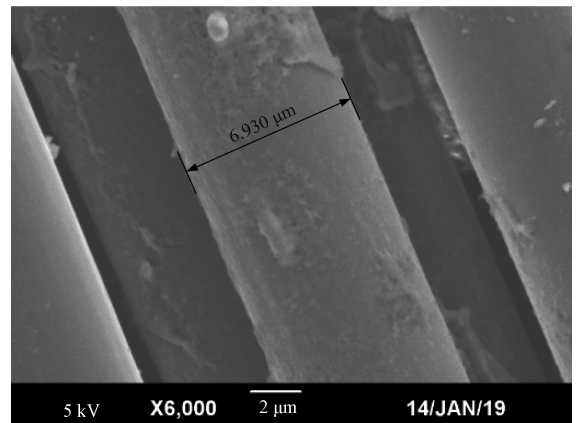
2.1 形貌和 FTIR 谱图分析

SEM 检测结果与 FTIR 分析结果如图 3、4 所示。



(a) 对照组SEM检测结果

(a) The SEM test result for the control group



(b) 实验组SEM检测结果

(b) The SEM test result for the experiment group

图 3 SEM 检测结果

Fig.3 The SEM test results

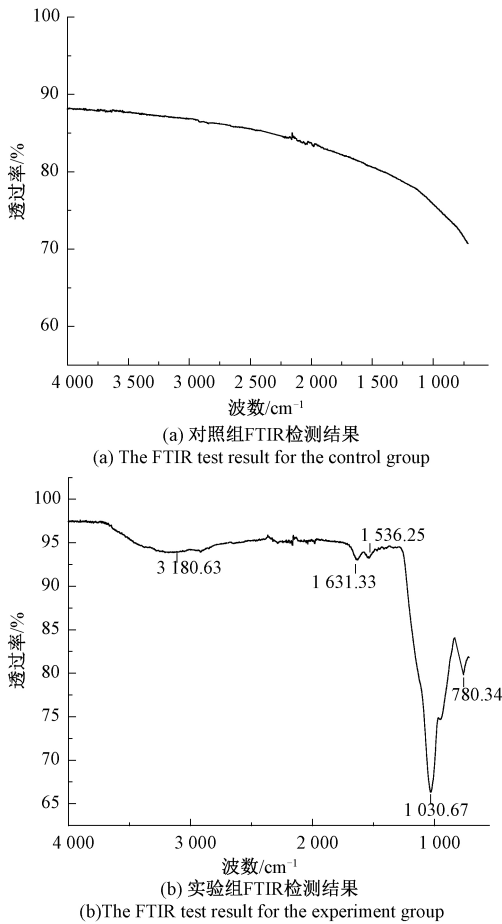


图4 FTIR检测结果

Fig.4 The test results for FTIR

从图3(a)的SEM结果看出,未改性碳纤维表面较为平整,无明显凹槽,只含有颗粒杂质(未除净的上浆剂),同时FTIR图谱上无明显吸收峰产生,说明其表面官能团较少。

相较之下,根据图3(b)的SEM结果显示,改性碳纤维表面出现凹槽和凸起部分,说明碳纤维在一定程度上被硝酸刻蚀;同时碳纤维直径略有增大(约 $0.305\ \mu\text{m}$),表明碳纤维表面均匀包覆了一层膜结构,形成这种结构的原因是KH550与TEOS之间发生缩合反应,使其有机成分进入到无机的纳米二氧化硅网络结构之中,从而形成有机-无机的交联网络结构。一方面,在形成该结构时,偶联剂中的不饱和和残键会与经硝酸氧化的碳纤维表面形成氢键和化学键的结合,使得被硝酸氧化造成的破碎得到一定程度上的修复。另一方面提高了碳纤维表面的粗糙度以及比表面积,为碳纤维表面能够接触到水中更多的离子创造条件。

从FTIR图谱看出,改性电极表面多处出现红外吸收峰,在 $3180.63\ \text{cm}^{-1}$ 产生-OH伸缩振动峰, $1631.33\ \text{cm}^{-1}$ 处产生C=O伸缩振动峰, $1536.25\ \text{cm}^{-1}$ 处产生N-H面内

变形峰, $1030.67\ \text{cm}^{-1}$ 处产生-Si-O-Si-伸缩振动峰, $780.34\ \text{cm}^{-1}$ 处产生N-H变形振动峰。改性引入的大量含氧基团能提高碳纤维对离子的吸附性,从而提高碳纤维表面的活性,为改善电极的容抗效应提供了可能性。

2.2 电化学性能

1) 循环伏安曲线(CV)

$$C = \frac{1}{s \cdot m \cdot V} \int_{V_0}^{V_0 + \Delta V} i dV \quad (1)$$

式(1)为比电容计算公式。其中, C 为比容量, F/g ; s 为循环伏安扫描速度; m 为电容质量, g ; ΔV 为电势窗口, V ; i 为电流, A 。

改性前后电极的CV曲线如图5所示,未改性碳纤维的比电容为 $22.57\ \text{F/g}$,改性碳纤维的比电容为 $61.85\ \text{F/g}$ 。可以看出,未改性碳纤维(对照组)的CV曲线整体呈现为不规则的矩形,说明电极过程主要为离子脱吸附形成双电层的过程,表明电极具有较好的双电层电容性质^[15];相较之下,改性碳纤维(实验组)的CV曲线呈现类矩形,说明电极表面仍呈现电容性质,但矩形面积明显急剧增大,说明改性引入的含氧官能团增大了双电层的电容大小。

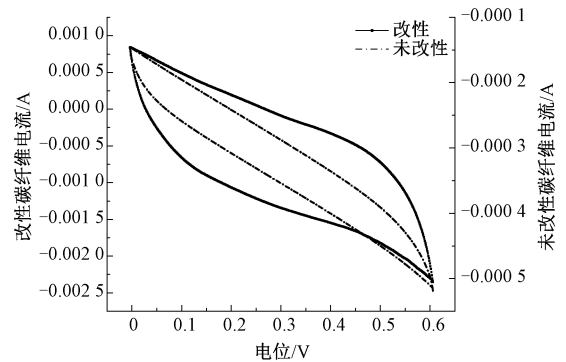


图5 循环伏安特性曲线

Fig.5 Cyclic volt-ampere (CV) characteristic curve

2) 电化学阻抗谱图

电化学阻抗测试结果如图6所示,可以看出,改性碳纤维电极(实验组)相较于未改性碳纤维电极(对照组),阻抗明显减小,说明改性后的碳纤维的电化学活性较高,在溶液中的导电性较好。同时,随着频率的降低,改性碳纤维电极与未改性碳纤维电极的阻抗都随之升高,但改性碳纤维电极的 $10\ \text{mHz}$ 与 $1\ \text{kHz}$ 的阻抗之比为 21.2 ,未改性碳纤维电极的 $10\ \text{mHz}$ 与 $1\ \text{kHz}$ 的阻抗之比为 35.7 ,改性电极的阻抗上升速度明显更慢,低频容抗现象得到改善。说明氮氧官能团的引入一方面有利于电子转移,降低碳纤维电阻,另一方面,改善了碳纤维表面微观结构,有利于溶液中离子的迁移,这两方面共同作用使得改性碳纤维的内阻和低频容抗减小。

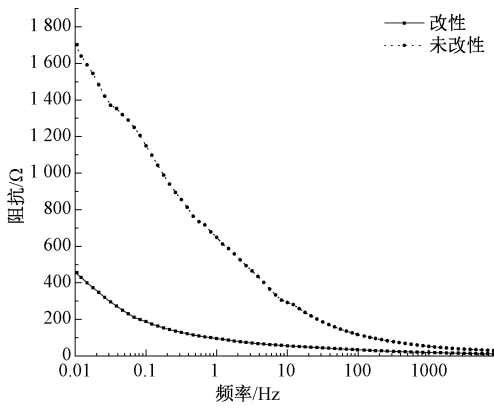


图6 电化学交流阻抗谱图

Fig.6 Electrochemical AC impedance spectrogram

2.3 电场响应性能

1) 失真度

对于电极响应电场信号的质量用失真度来量化评估^[16]。失真度定义为信号中全部谐波分量的能量和基波能量之比的平方根值,如果负载与信号频率无关,则信号的失真度也可以定义为全部谐波电压的有效值与基波电压的有效值之比并以百分之数表示,即:

$$\gamma = \sqrt{\frac{P - P_1}{P_1}} = \frac{\sqrt{U_2^2 + U_3^2 + \dots + U_n^2}}{U_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: γ 为失真度; P 为信号总功率; P_1 为基波信号的功率; U_1 为基波电压的有效值; $U_2 \sim U_n$ 为谐波电压的有效值。

具体的失真度计算方法本文采用曲线拟合法。根据响应电压的波形,采用四参数正弦波模型 $S = A \sin(\omega t_i + \theta) + d, i = 1, 2, \dots, n$ 。其中, A 为信号幅值, ω 为信号角频率, θ 为相位角, d 为直流电平)进行拟合,选取适当幅值,角频率,相位和直流电平参数使得该拟合曲线与测量数据对应时间点的残差平方和最小,即:

$$\rho(A, \omega, \theta, d) = \sum_{i=1}^n [x_i - A \sin(\omega t_i + \theta) - d]^2 = \min \quad (3)$$

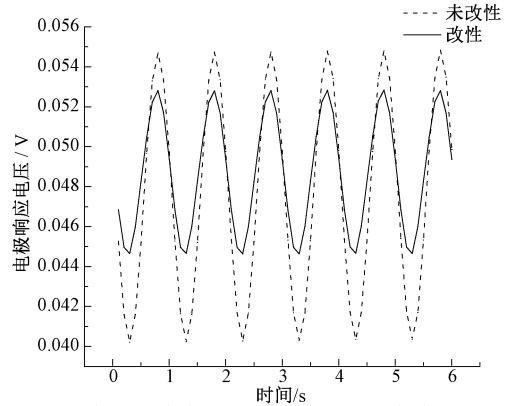
结合式(3),以及失真度的定义式(2)得出失真度:

$$\gamma = \frac{\sqrt{\rho/n}}{A/\sqrt{2}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: γ 为失真度; ρ 为式(3)得出的最小残差平方和; A 为拟合曲线的振幅。

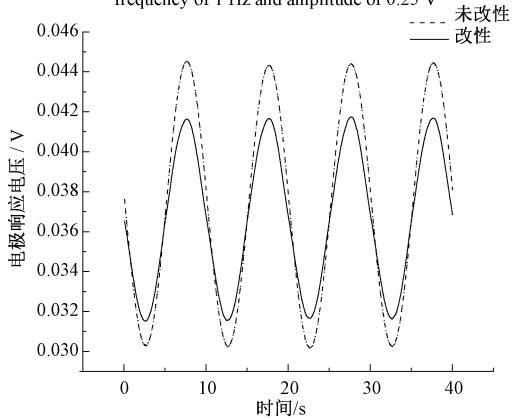
图7所示为改性前后电极对不同频率的电场信号的响应曲线。可以看出,对于频率为1、0.1 Hz的电场信号,未改性电极与改性电极均能正确响应,失真度在1 Hz下分别为2.51%、2.34%,在0.1 Hz下分别为2.41%、

2.37%,未改性电极与改性电极对电场信号的响应失真度接近一致;对于频率0.01 Hz的电场信号,未改性电极曲线出现毛刺,同时出现部分失真,改性电极能正确响应,失真度分别为13.75%、4.18%,未改性电极的失真度高于改性电极;对于频率为0.001 Hz的电场信号,未改性电极的响应信号完全失真,改性电极能正确响应,失真度分别为61.78%、9.02%,未改性电极的失真度远远高于改性电极。



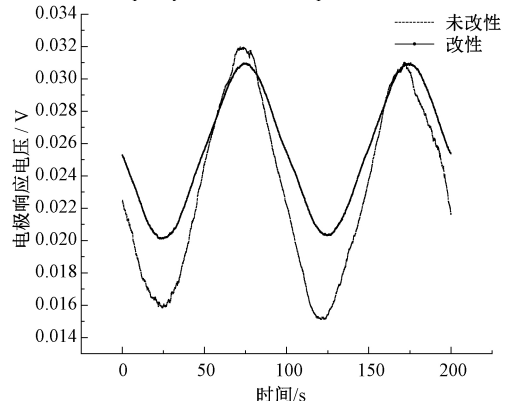
(a) 激励信号频率1 Hz, 幅值0.25 V的电极响应信号

(a) The electrode response signal for the excitation signal with frequency of 1 Hz and amplitude of 0.25 V



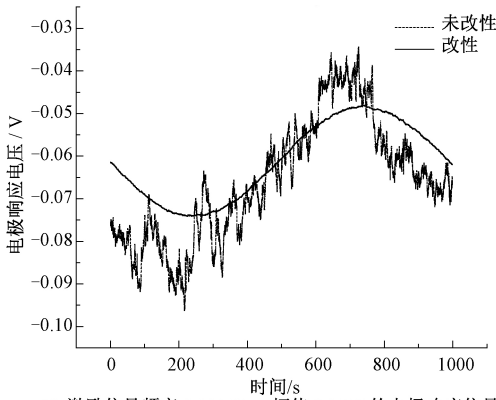
(b) 激励信号频率0.1 Hz, 幅值0.25 V的电极响应信号

(b) The electrode response signal for the excitation signal with frequency of 0.1 Hz and amplitude of 0.25 V



(c) 激励信号频率0.01 Hz, 幅值0.25 V的电极响应信号

(c) The electrode response signal for the excitation signal with frequency of 0.01 Hz and amplitude of 0.25 V



(d) 激励信号频率 0.001 Hz, 幅值 0.25 V 的电极响应信号
(d) The electrode response signal for the excitation signal with frequency of 0.001 Hz and amplitude of 0.25 V

图 7 碳纤维电极在不同频率激励电场信号下的响应
Fig.7 The electrode response signals of carbon fiber electrode for excitation electric field signals with different frequencies

以上结果显示,改性后的电极在高频处的电场信号响应效果与未改性的电极接近一致,与此同时,改性电极能够正确响应未改性电极无法响应的低频电场信号。这主要是因为改性后,电极表面的极性官能团(含氮、氧官能团)增加,增强了对水中离子的吸附能力,从而在低频的外界电场作用下形成的双电层结构更加稳定,宏观上表现为电极对低频信号的响应情况得到改善。

2) 线性度与灵敏度

考察电极对不同频率电场响应的线性度及灵敏度,在频率为 1、0.1、0.01 Hz 的情况下,分别采用不同强度的激励源电场信号(50~500 mV),记录下电场电极对其具体的响应情况,从而评估电场传感器的线性度与灵敏度。

线性度是对数据采用最小二乘拟合求得斜率,根据拟合直线求得偏离值最大的点,根据式(5)计算电极的线性度,其中 δ 为线性度, ΔY_{\max} 为最大绝对偏离值, Y 为输出满量程。线性度越低,说明电极对信号响应的准确度越高。

$$\delta = \Delta Y_{\max} / Y \cdot 100\% \quad (5)$$

灵敏度 S 指传感器的输出量增量 ΔY 与输入量增量 ΔX 的比值,即 $S = \Delta Y / \Delta X$,代表了传感器对输入量的反应能力,对于线性传感器来说,它的灵敏度是一个常量,就是拟合直线的斜率,对于非线性传感器来说,它的灵敏度是一个变量,为每一个点的斜率。斜率越高,灵敏度越高。

电极对频率为 1、0.1、0.01 Hz 的不同幅值的电场信号的响应具体情况如表 2~4 所示,将不同强度的信号下所对应的响应电压峰峰值绘制成散点,如图 8 所示,并使用端基拟合法做出直线从而求出线性拟合直线方程,如式 6~11 所示。

1 Hz 改性电极:

$$y = 0.04x - 1.38 \quad (6)$$

1 Hz 未改性电极:

$$y = 0.0578x - 0.1733 \quad (7)$$

0.1 Hz 改性电极:

$$y = 0.0482x - 0.1713 \quad (8)$$

0.1 Hz 未改性电极:

$$y = 0.0573x - 0.1467 \quad (9)$$

0.01 Hz 改性电极:

$$y = 0.0503x - 0.17867 \quad (10)$$

0.01 Hz 未改性电极:

$$y = 0.0593x + 1.36 \quad (11)$$

表 2 碳纤维电极在不同幅值的 1 Hz 频率激励电场信号下的响应

Table 2 The response signals of carbon fiber electrode under the excitation electric field signals with frequency of 1 Hz and different amplitudes

激励幅值/ mV	未改性				改性			
	响应幅值/mV	拟合/mV	误差/mV	误差/%	响应幅值/mV	拟合/mV	误差/mV	误差/%
500	28.8	28.7267	0.0733	0.28	18.8	18.62	0.18	1.03
450	25.7	25.8367	0.1367	0.52	16.8	16.62	0.18	1.03
400	23.0	22.9467	0.0533	0.20	14.9	14.62	0.28	1.61
350	19.9	20.0567	0.1567	0.60	12.6	12.62	0.02	0.11
300	17.2	17.1667	0.0333	0.13	10.4	10.62	0.22	1.26
250	14.4	14.2767	0.1233	0.47	8.1	8.62	0.52	2.99
200	11.3	11.3867	0.0867	0.33	6.0	6.62	0.62	3.56
150	8.4	8.4967	0.0967	0.37	4.3	4.62	0.32	1.84
100	5.7	5.6067	0.0933	0.36	2.8	2.62	0.18	1.03
50	2.7	2.7167	0.0167	0.06	1.4	0.62	0.78	4.48

表3 碳纤维电极在不同幅值的0.1 Hz频率激励电场信号下的响应

Table 3 The response signals of carbon fiber electrode under the excitation electric field signals with frequency of 0.1 Hz and different amplitudes

激励幅值/ mV	未改性				改性			
	响应幅值/mV	拟合/mV	误差/mV	误差/%	响应幅值/mV	拟合/mV	误差/mV	误差/%
500	28.5	28.503 3	0.003 3	0.01	22.7	22.386 7	0.313 3	1.47
450	25.9	25.638 3	0.261 7	1.03	20.3	19.976 7	0.323 3	1.52
400	22.6	22.773 3	0.173 3	0.68	17.4	17.566 7	0.166 7	0.78
350	20.1	19.908 3	0.191 7	0.76	14.9	15.156 7	0.256 7	1.21
300	17.0	17.043 3	0.043 3	0.17	12.6	12.746 7	0.146 7	0.69
250	14.0	14.178 3	0.178 3	0.70	10.0	10.336 7	0.336 7	1.58
200	11.0	11.313 3	0.313 3	1.24	7.7	7.926 7	0.226 7	1.06
150	8.5	8.448 3	0.051 7	0.20	5.2	5.516 7	0.316 7	1.49
100	5.3	5.583 3	0.283 3	1.12	3.1	3.106 7	0.006 7	0.03
50	3.2	2.718 3	0.481 7	1.90	1.4	0.696 7	0.703 3	3.30

表4 碳纤维电极在不同幅值的0.01 Hz频率电场信号下的响应

Table 4 The response signals of carbon fiber electrode under the excitation electric field signals with frequency of 0.01 Hz and different amplitudes

激励幅值/ mV	未改性				改性			
	响应幅值/mV	拟合/mV	误差/mV	误差/%	响应幅值/mV	拟合/mV	误差/mV	误差/%
500	31.2	28.290	2.910	11.41	23.4	23.363 3	0.036 7	0.17
450	28.2	25.325	2.875	11.27	21.1	20.848 3	0.251 7	1.13
400	25.0	22.360	2.640	10.35	18.5	18.333 3	0.166 7	0.75
350	22.6	19.395	3.205	12.57	15.5	15.818 3	0.318 3	1.43
300	18.8	16.430	2.370	9.29	13.3	13.303 3	0.003 3	0.01
250	16.3	13.465	2.835	11.11	10.6	10.788 3	0.188 3	0.89
200	12.3	10.500	1.800	7.06	8.4	8.273 3	0.126 7	0.57
150	10.1	7.535	2.565	10.06	5.3	5.758 3	0.458 3	2.06
100	6.5	4.570	1.930	7.57	3.2	3.243 3	0.043 3	0.20
50	5.7	1.605	4.095	16.06	1.2	0.728 3	0.471 7	2.13

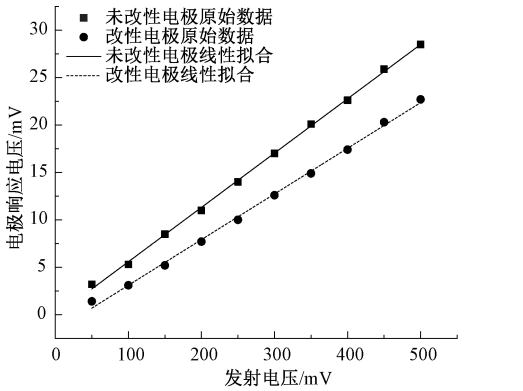
根据线性度和灵敏度的定义,取同一频率下最大的误差百分比作为其线性度,取该频率的线性拟合直线的斜率作为灵敏度,结果如表5所示。

结果显示,在线性度方面,未改性电极的线性度随着频率的升高而升高,改性电极的线性度随着频率的升高而降低,根据两者线性度随频率变化的趋势推测,在0.01 Hz及以下,改性电极的线性度会优于未改性电极的线性度;在灵敏度方面未改性电极和改性电极的灵敏度都随着频率的降低而上升,但未改性电极的上升幅度为2.6%,改性电极的上升幅度为25.75%,改性电极的上升幅度更大。这主要是因为含氧、含氮官能团的作用下,

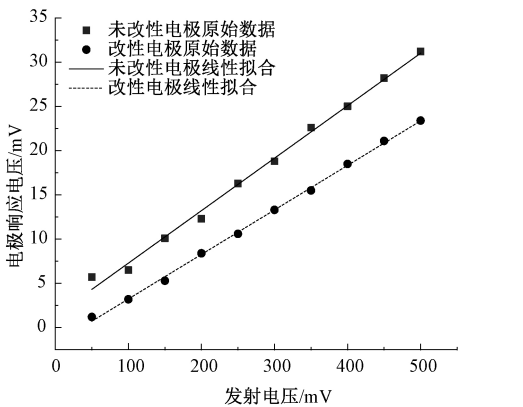
表5 电极电场响应的灵敏度和线性度

Table 5 The sensitivity and linearity of the electrode electric field response

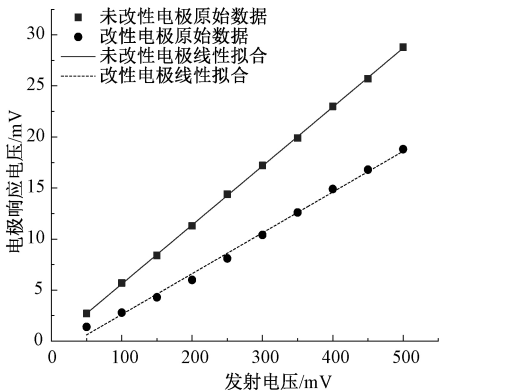
不同频率		线性度	灵敏度
1 Hz	未改性	0.60	0.057 8
	改性	4.48	0.040 0
0.1 Hz	未改性	1.90	0.057 3
	改性	3.30	0.048 2
0.01 Hz	未改性	16.06	0.059 3
	改性	2.13	0.050 3



(a) 电场信号频率为1 Hz下, 碳纤维电极响应电压的线性拟合
 (a) The linear fitting of carbon fiber electrode response voltage at the electric field signal frequency of 1 Hz,



(b) 电场信号频率为0.1 Hz下, 碳纤维电极响应电压的线性拟合
 (b) The linear fitting of carbon fiber electrode response voltage at the electric field signal frequency of 0.1 Hz,



(c) 电场信号频率为0.01 Hz下, 碳纤维电极响应电压的线性拟合
 (c) The linear fitting of carbon fiber electrode response voltage at the electric field signal frequency of 0.01Hz,

图8 碳纤维电极在不同频率电场信号下响应电压的线性拟合

Fig.8 The linear fitting of carbon fiber electrode response voltage under the electric field signals with different frequencies

电极的亲水性增强,从而使得电极对信号响应的灵敏度和准确性得到提高。

2.4 实验结论

实验结果证明,经浓硝酸氧化和硅溶胶涂覆后,碳纤维比表面积增大,在表面引入了大量含氮、含氧官能团,电极的比电容明显提高,电极阻抗随频率的下降的上升速度明显减慢,说明改性降低了容抗效应的影响。

同时在电场响应性能方面,相较于改性前,电极对于低频信号(10 mHz 及以下)的响应效果得到大大改善,线性度和灵敏度得到提高。

3 结论

针对常规碳纤维电极易受容抗效应影响而无法响应低频电场信号的问题,本文提出一种浓硝酸+硅溶胶表面涂覆的改性方案,通过增加电极表面的活性官能团,增加比表面积来降低容抗效应的影响,经实验论证,改性后电极能正确响应 1 mH 的低频信号,响应信号质量良好,证实该改性方案的可行性。

参考文献

[1] 李桐林, 林君, 刘福春, 等. 国内外海洋大地电磁测深的发展综述 [J]. 国外地质勘探技术, 1998 (4): 1-10.
 LI T L, LIN J, LIU F CH, et al. Development review of marine magnetotelluric sounding at home and abroad [J]. Foreign Geological Exploration Technology, 1998 (4): 1-10.

[2] WANG ZH D, DENG M, CHEN K, et al. Development and evaluation of an ultralow-noise sensor system for marine electric field measurements [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2014, 213(7) : 70-78.

[3] ZHANG Y, WANG Y SH, SONG Y S. Impedance characteristics for so-lid Ag/AgCl electrode used as recording electric field generated by vessels in seawater [J]. Journal of Shanghai University, 2009, 13(1) : 57-62.

[4] 张坤, 宋玉苏, 李瑜. 海洋电场探测电极的研究概况 [J]. 材料导报, 2014, 28(21) : 20-23.
 ZHANG K, SONG Y S, LI Y. Research status of underwater electric field detection electrode [J]. Materials Review, 2014, 28(21) : 20-23.

[5] 申振, 宋玉苏, 王焯焯, 等. Ag/AgCl 和碳纤维海洋电场电极的探测特性研究 [J]. 仪器仪表学报, 2018, 39(2) : 211-217.
 SHEN ZH, SONG Y S, WANG Y X, et al. Research on the detection characteristics of Ag/AgCl and carbon fiber Marine electric field electrode [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2018, 39(2) : 211-217.

[6] 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.
- XIONG L, GONG SH G, JIA Y ZH. The detection performance of Ag/AgCl sensor on marine electric field[J]. Journal of Detection and Control, 2013, 35(1): 76-79.
- [7] 张旺玺, 王艳芝. 聚丙烯腈基碳纤维综述[J]. 合成技术及应用, 1999, 14(2): 20-22.
- ZHANG W X, WANG Y ZH. Review of PAN-based carbon-fibers[J]. Synthesis Technology and Application, 1999, 14(2): 20-22.
- [8] 王月明, 宋玉苏, 申振. 浓硝酸氧化碳纤维电极对水下电场的响应特性[J]. 功能材料, 2017, 48(12): 12204-12208.
- WANG Y M, SONG Y S, SHEN ZH. The underwater electric field response characteristics of carbon fiber electrodes oxidated to concentrated nitric acid [J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(12): 12204-12208.
- [9] 郭昌盛, 田亚红, 杨建忠. 碳纤维性能及表面改性方法研究[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2016, 33(1): 168-171.
- GUO CH SH, TIAN Y H, YANG J ZH. Study on properties and surface modification methods of carbon fiber [J]. Journal of Chengdu Textile College, 2016, 33(1): 168-171.
- [10] 田雨华, 宰学荣, 宰敬喆, 等. 粘胶基碳纤维海洋电场电极制备及其电化学性能研究[J]. 材料开发与应用, 2016, 31(3): 40-45.
- TIAN Y H, ZAI X R, ZAI J ZH, et al. Preparation and electrochemical properties of marine electric field electrode based on viscose carbon fiber [J]. Development and Application of Materials, 2016, 31(3): 40-45.
- [11] 申振, 宋玉苏, 王月明. 高性能碳纤维水下电场电极制备及其性能测量[J]. 兵工学报, 2017, 38(11): 2190-2197.
- SHEN ZH, SONG Y S, WANG Y M. Preparation and performance measurement of high performance underwater carbon fiber electric field electrode [J]. Acta Armamentarii, 2017, 38(11): 2190-2197.
- [12] 刘昂, 宰学荣, 宰敬喆, 等. 尿素改性碳纤维电场电极制备及电化学性能研究[J]. 材料开发与应用, 2017, 32(4): 19-28.
- LIU ANG, ZAI X R, ZAI J ZH, et al. Preparation of electric field electrodes based on carbon fibers modified with urea and its electrochemical performances [J]. Development and Application of Materials, 2017, 32(4): 19-28.
- [13] 段智为, 宰学荣, 杨志伟. 多氨基硅烷偶联剂改性碳纤维电场电极的制备及其电化学性能研究[J]. 材料开发与应用, 2018, 25(11): 25-35.
- DAUN ZH W, ZAI X R, YANG ZH W. Preparation and electrochemical performance of carbon fiber electric field electrode modified by silane coupling agent with amino groups [J]. Development and Application of Materials, 2008, 25(11): 25-35.
- [14] 李刚, 陈勃翰, 刘静. 碳纤维表面改性技术研究进展[J]. 化工新型材料, 2015, 45(7): 39-41.
- LI G, CHEN B H, LIU J. Research progress of surface modification technology of carbon fiber [J]. New Chemical Materials, 2015, 45(7): 39-41.
- [15] 杨洪斌, 岑浩, 傅雅琴. 硅溶胶改性碳纤维对其复合材料界面性能的影响[J]. 现代纺织技术, 2013, 21(4): 4-7.
- YANG H B, CEN H, FU Y Q. Effect of carbon fiber modified with silica sol on interfacial properties of carbon fiber composites [J]. Modern Textile Technology, 2013, 21(4): 4-7.
- [16] 袁晓峰, 许化龙, 陈淑红. 等. 正弦信号失真度测量方法述评[J]. 航空计测技术, 2004, 24(1): 1-6.
- YUAN X F, XU H L, CHEN SH H, et al. Comment on measurement methods of sinusoidal signal distortion degree [J]. Metrology and Measurement Technology, 2004, 24(1): 1-6.

作者简介



王泽臣, 2017年于宜春学院获得学士学位, 现为杭州电子科技大学硕士研究生, 主要研究方向为海洋电场检测。

E-mail: wang037195@163.com

Wang Zechen received his B. Sc. degree from Yichun University in 2017. Now, he is a M. Sc. candidate in Hangzhou Dianzi University. His main research interest is ocean electric field detection.



林君, 分别在2007年和2013年于浙江大学获得学士学位和博士学位, 现为杭州电子科技大学副研究员、硕士生导师, 主要研究方向为电化学传感、海洋电场探测。

E-mail: junlin@hdu.edu.cn

Lin Jun received his B. Sc. degree and Ph. D. degree both from Zhejiang University in 2007 and 2013, respectively. Now, he is an associate research fellow and M. Sc. supervisor in Hangzhou Dianzi University. His main research interests include electro-chemical sensing and ocean electric field detection.