

电接枝双氰胺改性碳纤维海洋电场电极的 制备及其电场响应性能研究

许嘉威, 胡承儒, 侯晓帆, 付玉彬

(中国海洋大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266100)

摘 要:碳纤维电极表面氨基改性可以显著提高其电化学性能和电场响应性能。通过控制接枝电压(3,5,7)V,在碳纤维表面接枝聚双氰胺薄膜调控电极/海水界面双电层结构和电化学性能。结果表明,接枝电位越高,碳纤维表面聚双氰胺薄膜越均匀,电极双电层结构越稳定。其中 CF-7V 的综合性能最佳,其比电容达到 $9.368 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,为空白组的 31.6 倍;电荷转移电阻和低频容抗显著降低;7 天电位漂移量为 1.68 mV,可以正常响应 $1 \times 10^{-3} \text{ Hz}$, 0.03 mV/m 的低频弱电场信号,电极的响应灵敏度、准确度得到了显著提高。电接枝改性后碳纤维电极的电场响应性能与 Ag/AgCl 电极相当,这是一种新型高性能海洋电场传感器,可望提高海洋电场探测能力。

关 键 词:碳纤维电极;双氰胺;电化学接枝;电化学性能;电场响应特性

中图分类号:P738.3

文献标志码:A

文章编号:1000-2758(2024)01-0180-08

随着现代船舶技术的发展,舰船在海洋中的隐身本领越来越高,单靠传统的声学探测手段已难以支撑国防安全的需求^[1-2]。由于舰船在海洋中会不可避免地产生电场信号,水下电场探测技术作为声学探测的重要补充手段,越来越受到重视^[3-5]。

由于海水对高频电磁波较强的吸收作用,海洋中的电场信号大多以低频微弱的状态存在^[6],这就对海洋电场信号的探测装置提出了更高的要求。海洋电场传感器作为海洋电场信号探测装置的核心元件,只有具备高的响应灵敏度和准确度,才能更好地完成海洋油气资源的勘探以及海洋舰船的监测。

电场传感器优异的电场响应性能则依赖于电极材料的优化,因此选择合适的电极材料尤为关键。目前,海洋电场传感器中应用最为广泛的电极材料为 Ag/AgCl 电极,其综合电场性能最好。碳纤维电极作为传统 Ag/AgCl 电极的替代品,可以避免 Ag/

AgCl 电极的光降解劣化、运输储存困难和制作成本昂贵等问题^[7-9],但是未经改性的碳纤维表面几乎没有极性基团和活性物质,低频容抗较大,难以响应海洋中的低频微弱信号。以往研究表明,在碳纤维表面接枝氮、氧等极性基团可以显著提高其表面极性,从而增强吸附溶液中离子的能力,更有利于电极/海水界面双电层的形成^[10-13]。

双氰胺中含有胺基等含氮基团,被接枝到碳纤维表面,有望提高碳纤维电极的使用性能。然而,最近关于碳材料表面分子设计的研究主要聚焦于等离子体改性^[14]、热化学气相沉积^[15]和电泳沉积^[16]等技术方法,研究目的则是提高碳纤维复合材料的力学性能。迄今为止,电化学接枝双氰胺改性碳纤维电极应用于海洋电场传感器的研究鲜有报道。

本文提供了一种高温氧化和电化学接枝相结合的方法,在碳纤维表面上引入一层均匀的聚双氰胺薄膜,提高电极表面吸电子能力与双电层结构稳定性,显著降低了电极自噪声水平,这将为新型碳纤维电场传感器的设计提供技术支撑。

收稿日期:2023-02-09

基金项目:国家自然科学基金(22075262)与国防科技创新特区项目
(18-H863-05-ZT-001-018-09)资助

作者简介:许嘉威(1996—),硕士研究生

通信作者:付玉彬(1968—),教授、博士生导师

e-mail:ffyybb@ouc.edu.cn

1 材料与方法

1.1 实验材料

聚丙烯腈碳纤维 (CF, 无上浆剂), 规格单束 12 K, 单丝直径 7 μm, 威海光威集团有限责任公司; 双氰胺、丙酮、无水乙醇、氯化钾、氯化钠, 均为分析纯试剂, 购自国药集团化学试剂有限公司, 直接使用。

1.2 碳纤维的表面改性方法

将碳纤维放入 1 : 1 的乙醇与丙酮混合溶液中超声清洗 3 次, 每次 15 min, 洗净烘干备用。然后将烘干后的碳纤维放入马弗炉中, 温度设置为 600 ℃, 升温速率 5 ℃/min, 保温时间为 30 min。高温氧化将使碳纤维表面生成含氧官能团。

将 0.5 g 高温处理后的碳纤维作为工作电极, 铂片作阴极, 参比电极选择饱和甘汞电极 (SCE)。选用 2% 双氰胺和 2% 氯化钾的混合溶液作为电解液。电化学工作站分别采用 3, 5, 7 V 恒电位电化学氧化碳纤维电极, 氧化时间统一设定为 10 min。

在电接枝过程中, 首先碳纤维表面的含氧基团会被氧化为羧基, 然后双氰胺将通过静电或氢键相互作用吸附在碳纤维表面, 通过化学键接枝到碳纤维表面^[17]。随着电接枝时间的延长, 已接枝到碳纤维表面的双氰胺分子会与邻近双氰胺分子发生如图 1 所示的聚合反应, 在碳纤维表面形成一层聚双氰胺薄膜^[18]。

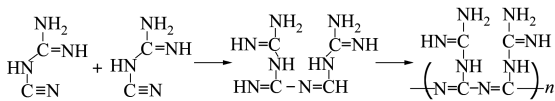


图 1 碳纤维表面生成聚双氰胺的反应方程式

1.3 电极制作

将改性碳纤维按照长度 9 cm、质量 0.3 g 制成简易电极, 然后与导线连接, 接触区域用环氧树脂密封。未处理和经 600 ℃ 高温处理的电极分别命名为 CF、CF600, 按照接枝电位不同将样品分别命名为 CF-3V、CF-5V、CF-7V。

1.4 碳纤维配对电极电场性能测试方法

碳纤维配对电极的电场性能通过电位稳定性测试、电场响应测试和自噪声测试表征。

电位稳定性测试过程为: 将电极置于海水中, 保

持温度和海水盐度恒定, 使用高精度多通道信号记录仪进行电位采集, 设置采样间隔 1 min, 测试时间 7 天。按照电位相近原则, 分别将碳纤维、高温处理碳纤维和电接枝碳纤维进行配对, 得到配对电极。

采用 Agilent 33509B 信号发射仪在配对电极两端施加一定频率和振幅的正弦交流电场信号 (模拟海洋电场信号的变化), 通过多通道信号记录仪采集配对电极的电位变化, 分析其电场响应。

配对电极自噪声测试需要在电磁屏蔽室内进行, 分别测试设备的短路自噪声 N_s 和配对电极总噪声 N_T ; 采用 Welch 平均周期图法计算电极信号的功率谱密度 (PSD), 根据 (1) 式即可计算出配对电极在 1 Hz 处的自噪声 N 。

$$N^2 = N_T^2 - N_s^2 \tag{1}$$

1.5 碳纤维配对电极电场性能衡量标准

配对电极电位稳定性和自噪声水平都可以通过数值直观体现, 即电位漂移量和电极自噪声数值越小, 代表其性能越好。电场响应性能则需要用失真率^[19]和线性误差衡量。失真率 (α) 可以分析配对电极在单一电场下响应电位漂移情况, α 值越小即响应曲线漂移量越小。如 (2) 式所示, ΔV 为电极响应电位的振幅, ΔV_{EDL} 为双电层控制而产生的电位漂移量, 它们存在以下关系:

$$\alpha = |\Delta V_{EDL}| / \Delta V \times 100\% \tag{2}$$

线性误差 (γ) 可以分析配对电极在不同电场下响应电位漂移情况, 将配对电极响应信号幅值与外电场施加的电流峰值进行线性拟合, 计算配对电极在不同振幅场强下的响应误差, 以最大线性误差 γ 衡量配对电极对电场信号的响应准确度, γ 越小则表明配对电极准确度越高。如 (3) 式所示

$$\gamma = \frac{|\Delta L_{\max}|}{k(X_n - X_1)} \times 100\% \tag{3}$$

式中: $\Delta L_{\max}$ 为实际响应电位振幅与拟合曲线的最大距离; k 为拟合直线斜率; X_n 为施加最大场强时所对应响应幅值; X_1 为施加最小场强时所对应响应幅值。

2 结果与讨论

2.1 碳纤维电极表面特征

2.1.1 表面特征和微观结构

改性前后碳纤维表面显微形貌如图 2 所示, CF 表面存在少许斑点及划痕, CF600 表面产生了一些

氧化形成的沟槽,CF-3V 表面则覆盖了一层薄膜,但是膜本身较为粗糙。与 CF-3V 相比,CF-5V 表面的膜更为均匀,但也存在局部区域包裹不全的情况(如图 2d)中箭头所示)。CF-7V 表面薄膜最为均匀。透射电镜照片则显示 CF-7V 表面存在一层厚度约 40 nm 非晶薄膜(见图 2f))。

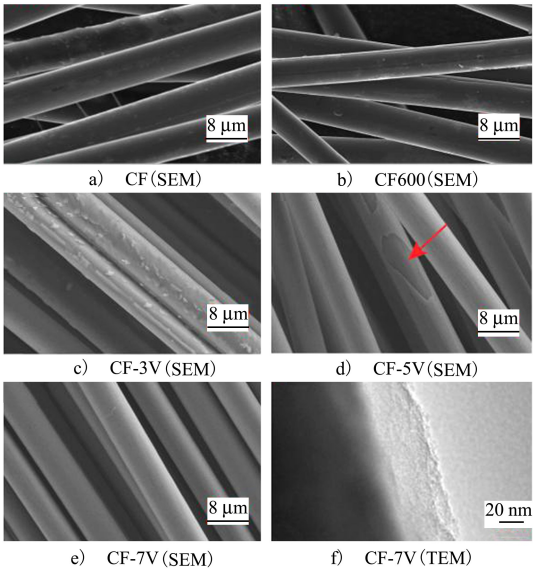


图 2 微观结构显微照片

2.1.2 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)

碳纤维傅里叶变换红外光谱表明:碳纤维特征吸收峰的峰形和强度随改性条件均有所改变。CF600 在 3 350,1 730 cm^{-1} 的红外吸收峰分别为羧基中的 O-H、C=O 伸缩振动,说明高温氧化处理在

碳纤维表面引入羧基。电化学接枝样品在 3 360,1 730 cm^{-1} 的红外吸收峰分别为酰胺 N-H、C=O 伸缩振动,1 250 cm^{-1} 的红外吸收峰是酰胺 N-H 弯曲振动和 C-N 伸缩振动,其波数偏低是由于双氰胺中氨基的影响^[20]。1 460 及 1 600 cm^{-1} 红外吸收峰分别是 C-N 和 C=N 的伸缩振动。1 000 cm^{-1} 以下主要为碳纤维基底上 C-H 的弯曲振动,随取代情况变化^[21]。通过以上分析,电接枝样品表面生成了酰胺基团。

2.1.3 X 射线光电子能谱(XPS)

XPS 定性和定量分析结果如图 3 和表 1 所示,碳纤维电极均在结合能 530,400,285 eV 的位置出现 O1s、N1s、C1s 的 3 个特征峰(见图 3a))。CF 氮含量只有 4.38%,而电接枝样品的含氮量高达 9.18%。高温氧化碳纤维 C1s 拟合峰值位置除了在 284.6,285.2,286.6,287.6 eV (C_1, C_2, C_3, C_4) 的峰之外,还在 289.0 eV 处有一个额外的峰 C_6 ,该结合能峰属于羧基基团^[22-23]。电接枝样品表面还出现 C_5 峰(-CONH),证明双氰胺被接枝到碳纤维表面。

综合 FTIR 和 XPS 分析,在电化学接枝双氰胺过程中,推测双氰胺中氨基先与碳纤维表面的羧基反应而接枝到碳纤维表面,随着电接枝过程继续,已经被接枝到碳纤维表面的双氰胺通过碳氮三键与邻近或电解液中的双氰胺发生聚合反应,表面碳氮共轭结构增加,逐渐形成一层均匀聚双氰胺薄膜。当接枝电压达到 7 V 时,样品中基本检测不到羧基, C_4 峰(C=N)的含量达到 15.60 % (见表 2),双氰胺的聚合程度最高。

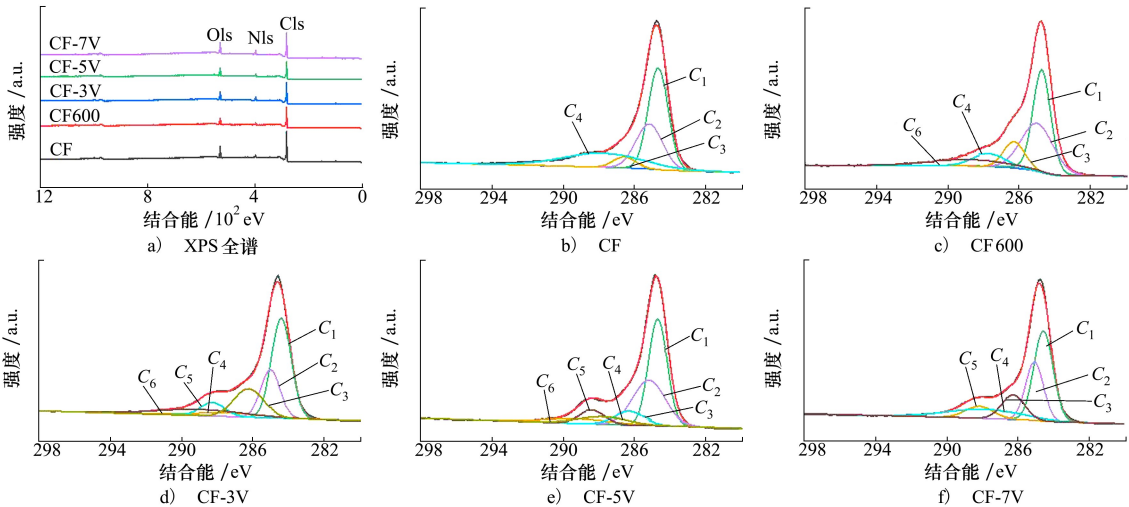


图 3 碳纤维电极全扫描光谱及不同样品的 C1s-XPS 光谱拟合曲线

表 1 不同样品表面元素种类及其含量

样品	原子比/%		
	C1s	N1s	O1s
CF	84.9	4.4	10.7
CF600	78.4	7.7	13.9
CF-3V	79.4	9.2	11.4
CF-5V	74.3	9.3	16.3
CF-7V	73.7	10.6	15.7

表 2 不同样品含碳官能团种类及其含量

样品	官能团含量/%			
	C-O/C-N	C=N/C=O	-CONH-	-COOH/-COO-
CF	5.26	24.37		
CF600	11.36	8.58		10.13
CF-3V	17.36	5.02	6.81	11.03
CF-5V	8.29	7.64	7.24	6.26
CF-7V	12.92	15.62	7.64	

2.2 电化学性能表征

2.2.1 循环伏安曲线

改性前后碳纤维电极的循环伏安曲线都呈类矩形(见图 4),无明显峰电流,呈典型的双电层特性^[24]。由表 3 可以看出,CF-3V、CF-5V、CF-7V 的比电容依次增大,其中 CF-7V 比电容为 9.37 F/g,为 CF 的 31.6 倍。这是由于随着接枝电位升高,电极表面双氰胺的聚合程度增加,碳纤维表面不断引入含氮基团,电极双电层电容增大^[25]。

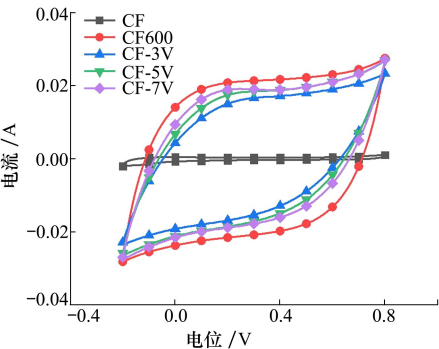


图 4 碳纤维电极循环伏安曲线

表 3 碳纤维电极的比电容

样品	比电容/(F·g ⁻¹)	倍率
CF	0.29	1
CF600	12.80	43.2
CF-3V	7.54	25.5
CF-5V	8.73	29.5
CF-7V	9.37	31.6

2.2.2 电化学阻抗谱

图 5 是电极交流阻抗复平面图,内置图包括局部、放大阻抗及对应等效电路图^[26-28]。阻抗拟合参数如表 4 所示,其中 R_s 为接触电阻,包括碳纤维电极自身内阻和电解液电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻以及频率为 10×10^{-3} Hz时电极的阻抗值。

电接枝样品表面聚双氰胺膜导电性比碳纤维本身要差, R_s 相比 CF 均有少量增加。CF-3V、CF-5V、CF-7V 的 R_s 依次减小,是因为接枝电压越高,碳纤维表面聚合物的共轭链越长,电子在其间传输就越容易^[29-30]。频率为 10×10^{-3} Hz 时,CF 的阻抗为 452.74 Ω ,而 CF-7V 的阻抗为 7.73 Ω ,大约为 CF 的 1/58。这将拓宽碳纤维电极对外界电场响应的频率范围,尤其是对低频范围的电场探测将更有效。

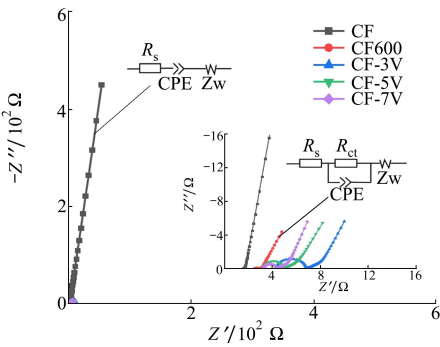


图 5 电化学阻抗谱

表 4 阻抗拟合参数

样品	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	CPE-P	阻抗/ Ω
CF	1.50		0.87	452.74
CF600	2.41	0.54	0.61	6.51
CF-3V	4.26	2.52	0.97	11.48
CF-5V	3.32	1.47	1.16	9.86
CF-7V	3.26	0.99	1.11	8.89

2.3 电场性能测试

2.3.1 配对电极电势稳定性测试

碳纤维电极在海洋电场传感器中配对使用,在溶液中电极表面极性基团会吸附溶液中带相反极性的离子,形成电极/海水双电层^[31-33]。电位稳定性测试结果如图 6 所示。整个测试过程中,CF 电位漂移量一直较大,而电接枝电位则比较稳定。测试第 7 天,CF 电位漂移量最大为 2.67 mV,CF-7V 的电位漂移量为 0.42 mV,Ag/AgCl 的电位漂移量最小为 0.003 8 mV。CF-7V 的 7 天电位漂移量仅为

1.68 mV,与 Ag/AgCl 的电位漂移量(1.12 mV)相当(见内置图),可以看出短周期内 CF-7V 的电位稳定性不如 Ag/AgCl,但长期稳定性与 Ag/AgCl 相当。

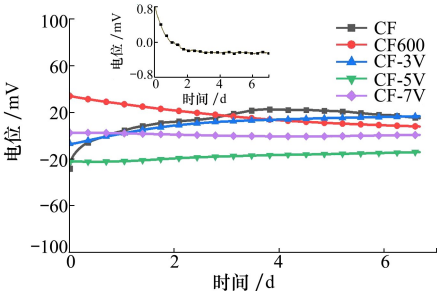
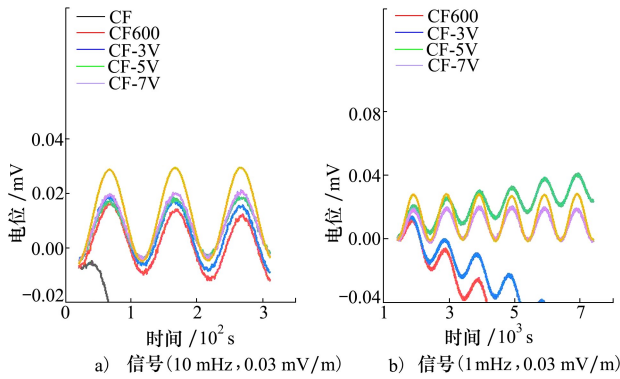


图 6 改性前后配对碳纤维电极电位稳定性曲线
(内置图为 Ag/AgCl 电位稳定图)

2.3.2 电场响应的准确度和灵敏度

电场响应测试表明:在振幅 0.05 及 0.3 mV/m 交流信号下 CF 的响应曲线向上偏移,响应情况较差;同一配对电极在不同场强下的失真率随着场强



的增大而减小。然后,当外电场频率固定为 10^{-2} Hz,强度减弱到 0.03 mV/m,得到响应曲线如图 7a) 所示。CF 的响应曲线严重变形,已没有完整波形,其失真率达到了 122.80%。CF600、CF-3V 的响应曲线失真率分别为 16.40%和 7.01%,而 CF-5V 和 CF-7V 的失真率则在 1%左右。进一步降低外电场频率到 1×10^{-3} Hz(见图 7b)~7c),CF600、CF-3V 和 CF-5V 电极的失真率明显增大,而 CF-7V 和 Ag/AgCl 的失真率变化不大,分别为 1.10%和 2.30%。

利用端基拟合直线方法研究响应电位的振幅与外加电流之间的关系,如图 7d) 所示。在各个强度电场信号下,CF-7V 响应电位幅度均最大,即 CF-7V 的灵敏度最高,这与其较低的低频容抗有关。结合改性前后配对电极的线性误差(见表 5),CF 的线性误差高达 5.80%,而 CF-7V 的线性误差为 0.08%,仅为 Ag/AgCl 电极的 2/5,即 CF-7V 的响应准确度超过了 Ag/AgCl 电极。

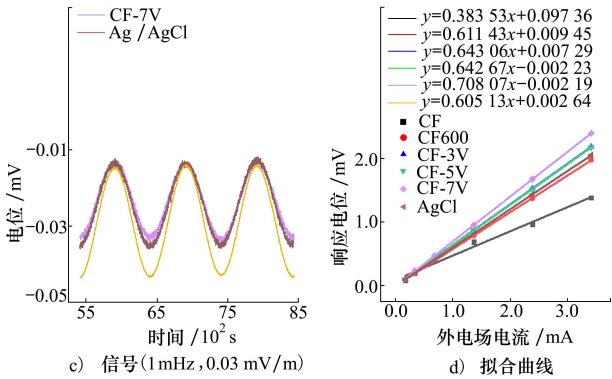


图 7 配对电极电场响应性能

表 5 配对电极的线性误差

配对电极	线性误差 $\gamma/\%$
CF	5.80
CF600	0.33
CF-3V	0.70
CF-5V	0.20
CF-7V	0.08
Ag/AgCl	0.20

电极电位稳定性结果相一致,配对电极稳定性越好,其自噪声越低。

表 6 配对电极自噪声测试结果

配对电极	自噪声($\text{nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ (1 Hz 频点))
CF	36.09
CF600	13.54
CF-3V	18.58
CF-5V	15.77
CF-7V	2.53
Ag/AgCl	<5

2.3.3 电极自噪声

配对电极的自噪声测量结果如表 6 所示,CF 和 CF600 的自噪声为 36.09,13.54 $\text{nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ (1 Hz 频点),电接枝样品 CF-3V,CF-5V,CF-7V 的自噪声分别为 18.58,15.77,2.53 $\text{nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ (1 Hz 频点)。这与

2.4 配对电极双电层机理分析

配对电极置于 NaCl 溶液中,溶液中的离子会被吸附到电极表面附近,形成沿电极界面的紧密层

(C_H) 和溶液离子浓度递减的扩散层(C_D)。此时双电层电容 C_d 如(4) 式所示:

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} \tag{4}$$

根据(5)式可知,紧密层的 C_H 与离子半径有关,对于特定溶液 C_H 一般不发生变化。

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d} \tag{5}$$

CF 表面极性基团匮乏,溶液中离子之间的相互作用,会使很多离子扩散到远离电极/海水界面的体相溶液中。当外界环境(温度、外界电场等)发生变化时,离子移动而引起 C_D 发生变化,此时 C_D 值比较小, C_D 变化对 C_d 的影响很大,双电层结构不稳定。CF-7V 表面的聚双氰胺薄膜极性较强,溶液中离子被吸附到电极 / 海水界面处,其 C_D 值很大,外界环境发生变化时,双电层结构保持稳定。此外,电极表面聚双氰胺薄膜的均匀程度也是影响电极双电层结构稳定的重要因素,CF-5V 表面聚双氰胺膜不均匀(见图 8a)),对应图 2d)箭头所示,未覆盖薄膜的区域和 CF 一样对外界环境的变化很敏感,双电层结构不够稳定。CF-7V 表面聚双氰胺薄膜覆盖均匀(见图 8b)),共轭耦合结构更有利于电子的传输,

可以有效地提高双电层结构的稳定性,降低电极电位漂移量以及电极自噪声水平,使改性电极响应灵敏度以及准确度得到显著提升。

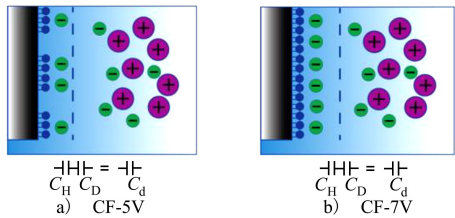


图 8 双电层模型

3 结 论

在 7V 恒电位下接枝聚合双氰胺得到的碳纤维电场电极性能最优,其具备较大的双电层电容和较低的低频阻抗,电极 7 天电位漂移量仅为 1.68 mV,对于 1×10^{-3} Hz、0.03 mV/m 的低频微弱电场信号能够做出较好响应,响应灵敏度以及准确度得到显著提升。电接枝双氰胺改性碳纤维电极的制备工艺简单、化学稳定性高、易储存运输,可望用于设计高性能海洋电场传感器,提高水下电场探测能力。

参考文献:

[1] 师于杰,任海刚. 国外非声探潜与隐身技术发展趋势[J]. 舰船电子工程, 2015, 35(1): 5-9
SHI Yujie, REN Haigang. Trends of foreign non-acoustics exploration potential and stealth technology[J]. Ship Electronic Engineering, 2015, 35(1): 5-9 (in Chinese)

[2] 艾艳辉,赵治平. 非声探测技术面面观[J]. 水雷战与舰船防护, 2003(3): 43-46
AI Yanhui, ZHAO Zhiping. Aspects of non-acoustic detection technology[J]. Mine Warfare & Ship Self-Defence, 2003(3): 43-46 (in Chinese)

[3] 赵景波. 舰船腐蚀电磁场的测量及防护方法的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学, 2006
ZHAO Jingbo. Study on measuring and preventing methods for corrosion electromagnetic field of ships[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2006 (in Chinese)

[4] 闫伟. 基于 UUUV 的水下目标非声探测技术研究综述[J]. 舰船科学技术, 2017, 39(23): 10-13
YAN Wei. The overview study of non-acoustic detection technology base on UUUV application in searching target underwater[J]. Ship Science and Technology, 2017, 39(23): 10-13 (in Chinese)

[5] CHEN C, YANG J X, DU C Y, et al. Distribution features of underwater static electric field intensity of warship in typical restricted sea areas[J]. Progress in Electromagnetics Research, 2020, 102: 225-240

[6] LEGIEN W. UDT Europe 2003: well staged "family affair"[J]. Naval Forces, 2003, 24(4): 132-136

[7] WANG Z 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: 70-78

[8] LI H X, SONG Y S, SHEN Z, et al. Research on mechanism of marine electric field detection based on Ag/AgCl electrode[J]. Journal of Naval University of Engineering, 2020, 32(1): 57-61

[9] LUO W, DONG H P, XU J M, 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] 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 Xuerong, ZAI Jingzhe, 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 (in Chinese)

- [11] 段智为, 宰学荣, 杨志伟, 等. 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, 33(1): 25-35

DUAN Zhiwei, ZAI Xuerong, YANG Zhiwei, et al. Preparation and electrochemical performance of carbon fiber electric field electrode modified by silane coupling agent with amino group[J]. Development and Application of Materials, 2018, 33(1): 25-35 (in Chinese)

- [12] FU Y, LI H, CAO W. Enhancing the interfacial properties of high-modulus carbon fiber reinforced polymer matrix composites via electrochemical surface oxidation and grafting[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 130: 105719

- [13] LIU A, FU Y, ZAI J, et al. Electrochemical and electric field response properties of highly sensitive electrodes based on carbon fiber with oxygen and nitrogen surface groups[J]. IEEE Sensors Journal, 2019, 19(11): 3966-3974

- [14] GRAVIS D, MOISAN S, PONCIN-EPAILLARD F. Surface characterization of plasma-modified carbon fiber: correlation between surface chemistry and morphology of the single strand[J]. Surfaces and Interfaces, 2020, 21: 100731

- [15] YUAN J, AMANO Y, MACHIDA M. Surface modified mechanism of activated carbon fibers by thermal chemical vapor deposition and nitrate adsorption characteristics in aqueous solution[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 580: 123710

- [16] PARK M, PARK J H, YANG B J, et al. Enhanced interfacial, electrical, and flexural properties of polyphenylene sulfide composites filled with carbon fibers modified by electrophoretic surface deposition of multi-walled carbon nanotubes[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 109: 124-130

- [17] MA L, MENG L, WU G, et al. Effects of bonding types of carbon fibers with branched polyethyleneimine on the interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber/epoxy resin composites[J]. Composites Science and Technology, 2015, 117: 289-297

- [18] ZHAO X, HU X, HE Y, et al. Synthesis and characterization of conjugated polycyanamide with ultrafast optical Kerr effect[J]. Materials Letters, 2002, 55(5): 300-303

- [19] 付玉彬, 韩永康, 孙久哲, 等. 一种基于失真率的海洋电场传感器性能检测方法及系统: 中国, CN113030826A[P]. 2021-06-25

- [20] XU Z, WU X, SUN Y, et al. Surface modification of carbon fiber by redox-induced graft polymerization of acrylic acid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 108(3): 1887-1892

- [21] WEN Z, XU C, QIAN X, et al. A two-step carbon fiber surface treatment and its effect on the interfacial properties of CF/EP composites: the electrochemical oxidation followed by grafting of silane coupling agent[J]. Applied Surface Science, 2019, 486: 546-554

- [22] ANDIDEH M, ESFANDEH M. Effect of surface modification of electrochemically oxidized carbon fibers by grafting hydroxyl and amine functionalized hyperbranched polyurethanes on interlaminar shear strength of epoxy composites[J]. Carbon, 2017, 123: 233-242

- [23] LI X, FANG Y, ZHAO S, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon nanosheet/carbon nanotube hybrids as metal-free bi-functional electrocatalysts for water oxidation and oxygen reduction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(34): 13133-13141

- [24] FANG Y, LUO B, JIA Y, et al. Renewing functionalized graphene as electrodes for high-performance supercapacitors[J]. Advanced Materials, 2012, 24(47): 6348-6355

- [25] LI X, FANG Y, LIN X, et al. MOF derived nanoparticles embedded in N-doped mesoporous carbon layer/MWCNT hybrids: extraordinary bi-functional electrocatalysts for OER and ORR[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(33): 17392-17402

- [26] LI Z, CHEN J. Impedance characteristics and complex-space modeling of supercapacitors[J]. Electronic Components and Materials, 2007, 26(2): 7-10

- [27] SUN X Z, HUANG B, ZHANG X, et al. Experimental investigation of electrochemical impedance spectroscopy of electrical double layer capacitor[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 30(11): 2071-2076

- [28] KÖTZ R, CARLEN M. Principles and applications of electrochemical capacitors[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(15/16): 2483-2498

- [29] ARULEPP M, PERMANN L, LEIS J, et al. Influence of the solvent properties on the characteristics of a double layer capacitor[J]. Journal of Power Sources, 2004, 133(2): 320-328

[30] HUA W, ZHANG T, DING S, et al. A novel cost-effective PAN/CNS nanofibrous membranes with rich carboxyl groups for high efficient adsorption of Lanthanum(Ⅲ) ions[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 259: 118216

[31] CHEN W, CANNON F S, RANGEL-MENDEZ J R. Ammonia-tailoring of GAC to enhance perchlorate removal I: characterization of thermally tailored GACs[J]. Carbon, 2005, 43: 573-580

[32] YAO F, ZHONG Y, YANG Q, et al. Effective adsorption/electrocatalytic degradation of perchlorate using Pd/Pt supported on N-doped activated carbon fiber cathode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 323: 602-610

[33] KIM Y N, LEE Y C, CHOI M. Complete degradation of perchlorate using Pd/N-doped activated carbon with adsorption/catalysis bifunctional roles[J]. Carbon, 2013, 65: 315-323

Study on preparation of electrically grafted dicyandiamide modified carbon fibre electrode for marine electric field and its electric field response performance

XU Jiawei, HU Chengru, HOU Xiaofan, FU Yubin

(School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Surface amino modification of carbon fibre electrodes can significantly improve their electrochemical and electric field response properties. In this paper, we tune up the grafting voltage (3,5,7 V) and graft polyaminocyanine films on the surface of carbon fibres to modulate the structure and electrochemical properties of the electric double layer at the electrode/sea water interface. The results show that the higher the grafting potential, the more uniform the polyaminocyanine film on the carbon fibre surface and the more stable the electrode bilayer structure. The CF-7V has the best overall performance with a specific capacitance of $9.368\text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 31.6 times that of the blank group; the charge transfer resistance and low frequency capacitive resistance are significantly reduced; the 7-day potential drift is 1.68 mV, which can respond normally to low frequency weak electric field signals at 1 mHz and 0.03 mV/m, and the response sensitivity and accuracy of the electrodes have been significantly improved. The electric field response performance of the electrically grafted modified carbon fibre electrode is comparable to that of the Ag/AgCl electrode. This is a new type of high performance marine electric field sensor, which is expected to improve the detection capability of marine electric fields.

Keywords: carbon fibre electrodes; dicyandiamide; electrochemical grafting; electrochemical properties; electric field response characteristics

引用格式: 许嘉威, 胡承儒, 侯晓帆, 等. 电接枝双氰胺改性碳纤维海洋电场电极的制备及其电场响应性能研究[J]. 西北工业大学学报, 2024, 42(1): 180-187

XU Jiawei, HU Chengru, HOU Xiaofan, et al. Study on preparation of electrically grafted dicyandiamide modified carbon fibre electrode for marine electric field and its electric field response performance[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2024, 42(1): 180-187 (in Chinese)