复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第31卷 第2期 4月 2014年
Vol. 31 No. 2 April 2014

文章编号：1000-3851(2014)02-0383-05

SnO_2 修饰石墨毡电极的制备及其性能表征

乔永莲*[1]，刘会军[2]，许 茜[2]，孙福权[1]

（1. 中航工业沈阳飞机工业（集团）有限公司 工艺研究所，沈阳 110850；2. 东北大学 材料与冶金学院，沈阳 110819）

摘 要： 采用 H_2O_2 对石墨毡（GF）进行预处理，然后在其表面电沉积 Sn，最后在 120 ℃烘箱氧化 24 h 制备出 SnO_2 修饰的石墨毡电极。通过扫描电镜（SEM）对 SnO_2 修饰前后的石墨毡表面形貌进行表征，采用循环伏安法研究了 SnO_2 修饰后石墨毡电极的电化学性能。结果表明：SnO_2 能够均匀地包覆在石墨毡表面；SnO_2 修饰石墨毡后 V^{4+}/V^{5+} 电对的氧化峰的峰电流由 0.053 8 A 增加到 0.070 8 A，与未处理石墨毡相比增加了 31.5%，反应峰出峰持续时间提高，说明 SnO_2 对 V^{4+}/V^{5+} 电对电极过程具有一定的催化作用。析氧电位由 1.382 V 增加到了 1.517 V，使电极在 $VOSO_4$ 溶液中的电化学窗口变宽。

关键词： 石墨毡；电沉积；SnO_2；催化；电极过程

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Preparation and characterization of the modified graphite felt electrode by SnO_2

QIAO Yonglian*[1], LIU Huijun[2], XU Qian[2], SUN Fuquan[1]

(1. Technology Research Institute, AVIC Shenyang Aircraft Corporation, Shenyang 110850;
2. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819)

Abstract: The graphite felt (GF) was pretreated with H_2O_2, and then Sn was electrodeposited on pretreated GF. At last, the SnO_2 modified GF was obtained by oxidation of Sn at 120 ℃ for 24 h. The morphologies of GF before and after modified by SnO_2 were characterized by SEM, and the electrochemical properties of GF modified by SnO_2 were investigated by cyclic voltammogram. The results show that the SnO_2 coating is uniformly formed on the surface of GF. The oxidation peak current increases from 0.053 8 A to 0.070 8 A, which means 31.5% improves before and after SnO_2 modification of GF. The duration time of oxidation enhances after SnO_2 modified, which indicates that SnO_2 performs a catalytic action upon the reaction of vanadium ions. In addition, the potential of oxygen evolution increases from 1.382 V to 1.517 V. Therefore, the electrochemical window of GF electrode in $VOSO_4$ solution is widened by modification of SnO_2.

Keywords: graphite felt; electrodeposition; SnO_2; catalysis; electrode process

目前，钒电池石墨毡（GF）电极材料的改性研究主要是在其表面沉积金属或金属氧化物，以达到活化电极的作用[1]。Sun 和 Skyllas-Kazacos[2]对经过氧化处理的石墨毡进行注入和离子交换在石墨毡表面进行金属化处理，附着的金属离子分别有 Pt^{4+}、Pd^{2+}、Au^{4+}、Mn^{2+}、Te^{4+}、In^{3+} 和 Ir^{3+}。王文红等[3-4]将热处理的石墨毡在 H_2IrCl_6 的溶液中浸泡后在空气中 450 ℃加热，可以得到 Ir 单质修饰的碳毡。对钒电池正极反应表现出良好的电化学催化性。Liu J G 等[5-6]采用碳纳米管对碳毡和玻碳电极进行修饰，修饰后的碳毡和玻碳电极表现出良好的电化学活性。

SnO_2 在电极修饰方面也有广泛的应用，黄峰等[7]将纳米 SnO_2 电极用于 Li 离子电池的负极时与碳负极的电化学性能相似；Fockedey 和 Lierde[8]采用与涂覆钛基平板电极相同的方法，将掺 Sb 的 SnO_2 涂覆在钛泡沫颗粒上，制成 Ti/SnO_2-Sb_2O_5 三维粒子电极并用于处理苯酚废水；Liu Y 等[9]制备了 IrO_2/SnO_2（10：90，摩尔比）电极；在 Polcaro[10]的研究工作中，制备了 Ti/SnO_2 电极和 Ti/PbO_2 电极，并探讨了在这两种电极上 2-氯酚的电化学氧化过程。

收到初稿日期： 2013-03-14；**收到修改稿日期：** 2013-07-17；**网络出版时间：** 2013-07-29 12:36
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130729.1236.007.html
通讯作者： 乔永莲，高级工程师，研究方向为材料化学。 E-mail：qiaoyonglian80@163.com

本文中采用金属氧化物 SnO_2 作为电催化剂用于修饰石墨毡电极。通过阴极电沉积方法在石墨毡表面获得 SnO_2 修饰层；对沉积后石墨毡的微观形貌进行表征；并分析了 SnO_2 修饰后石墨毡在 $VOSO_4$ 水溶液中的电化学行为。

1　实验材料及方法

本实验用 H_2O_2 对石墨毡进行预处理，这是为了提高电极表面的亲水性，增加表面含氧官能团的数量，以及在后期电沉积过程中提高 SnO_2 与石墨毡之间的结合力。

H_2O_2 处理石墨毡：将 H_2O_2 置于 80 ℃水浴中 3 h 后取出，待冷却至室温后将石墨毡取出，用超声清洗 10 min，然后放入烘干箱中烘干 24 h，取出备用。

本实验以 Sn 板作为阳极材料，预处理后的石墨毡电极作为阴极材料构成闭合回路(石墨毡电极的制作参考 Floner 和 Geneste[11] 的工作)，所用电源为 RXN-305D 直流稳压电源(电压量程为 0～30 V；电流量程为 0～5 A)。电流密度大小为 0.02～0.15 A·cm^{-2}，外加电磁搅拌，以防止产生浓差极化。电镀液温度为 25 ℃。

电极反应为

阳极：　$Sn - 2e = Sn^{2+}$　(1)

阴极：　$Sn^{2+} + 2e = Sn$　(2)

将电镀后的石墨毡试样经 120 ℃烘箱氧化 24 h，即得到 SnO_2 镀层。SnO_2 修饰石墨毡电极的制备流程如图 1 所示。

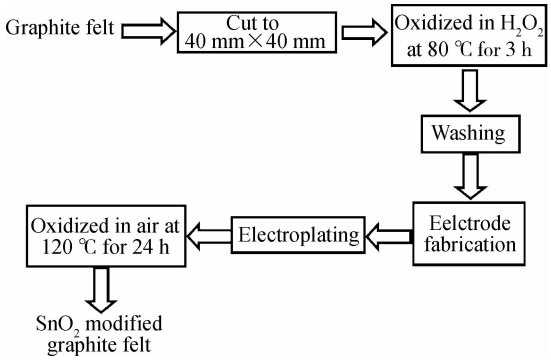

图 1　SnO_2 修饰石墨毡电极的制备流程

Fig. 1　Procedure for preparing SnO_2 modified GF electrode

电解液的配制：称取 8.59 g $SnSO_4$、1 g 抗坏血酸、60 mL 98%浓 H_2SO_4，溶于去离子水中，然后于 1 000 mL 容量瓶中定容，即得电镀液。

电解液中各个成分的作用[12]：H_2SO_4——防止 Sn^{2+} 水解和可能存在的 Sn^{4+} 水解，以免溶液浑浊，增加镀液的导电性，从而降低槽电压，提高分散能力；促进阳极溶解；$SnSO_4$——主盐，提供阴极放电所需的 Sn^{2+}；抗坏血酸——抗氧化剂。

通过日本岛津公司的 SSX-550 扫描电镜(SEM)表征石墨毡电沉积 SnO_2 前后的表面微观形貌。采用循环伏安法表征石墨毡电沉积 SnO_2 前后其在 2 mol·L^{-1} H_2SO_4 + 2 mol·L^{-1} $VOSO_4$ 溶液中的电化学行为，并确定 SnO_2 的最优沉积条件。

2　结果与讨论

图 2 为未处理和经氧化处理的石墨毡及 SnO_2 修饰石墨毡的 SEM 图。可以发现，其表面有一些沟槽，这有利于增大石墨毡的表面积，从而增加电化学反应的界面。但是沟槽中有一些沉积物，这可能会影响到石墨毡的亲水性、电化学反应活性以及 SnO_2 镀层与其结合力，因此在沉积 SnO_2 前必须先将其除去。由图 2(b)可见，与未处理石墨毡相比，经过处理后的石墨毡表面变得更加光滑，表明 H_2O_2 处理后沟槽中的的沉积物已经除去，露出了活性表面，使其亲水性得到了改善[13]。

图 2(c)和图 2(d)分别为电流密度为 0.07 A·cm^{-2}沉积 2 h 和 0.15 A·cm^{-2}沉积 1 h 后氧化得到的 SnO_2 修饰石墨毡 SEM 图。图 2(e)为图 2(c)中标记位置的能量色散 X 射线光谱仪(EDX)结果及各元素的原子百分比和质量百分比。分析知 Sn 涂层经过氧化处理后表面主要由 SnO_2 组成。对比图 2(c)和图 2(d)可以发现，SnO_2 镀层都能够包覆在石墨毡表面。但是低电流密度下电沉积速率较慢，因此 SnO_2 晶粒尺寸较小，表面比较光滑，镀层较均匀。并且电沉积过程中发现，石墨毡深镀能力较好，不存在黑心问题。图 2(f)为根据文献中报道总结得到的 SnO_2 层形成过程示意图[14-15]。

图 3 是 SnO_2 修饰前后石墨毡电极在 2 mol·L^{-1} H_2SO_4 + 2 mol·L^{-1} $VOSO_4$ 溶液中的循环伏安曲线，图中 SCE 为饱和甘汞电极。分析得知，O_1 和 R_1、O_2 和 R_2、O_3 和 R_3 峰分别对应 V^{2+}/V^{3+}、V^{3+}/V^{4+}、V^{4+}/V^{5+} 电对的氧化还原峰。通过对比发现，SnO_2 修饰后的石墨毡电极氧化还原峰的峰电位偏移较大，说明 SnO_2 修饰后，石墨毡电极发生了极化，但氧化还原反应的峰电流都有所增加，特别是氧化峰增加得较多，说明 SnO_2 对钒离子在石墨毡电极上的反应具有催化作用。此外沉积 SnO_2

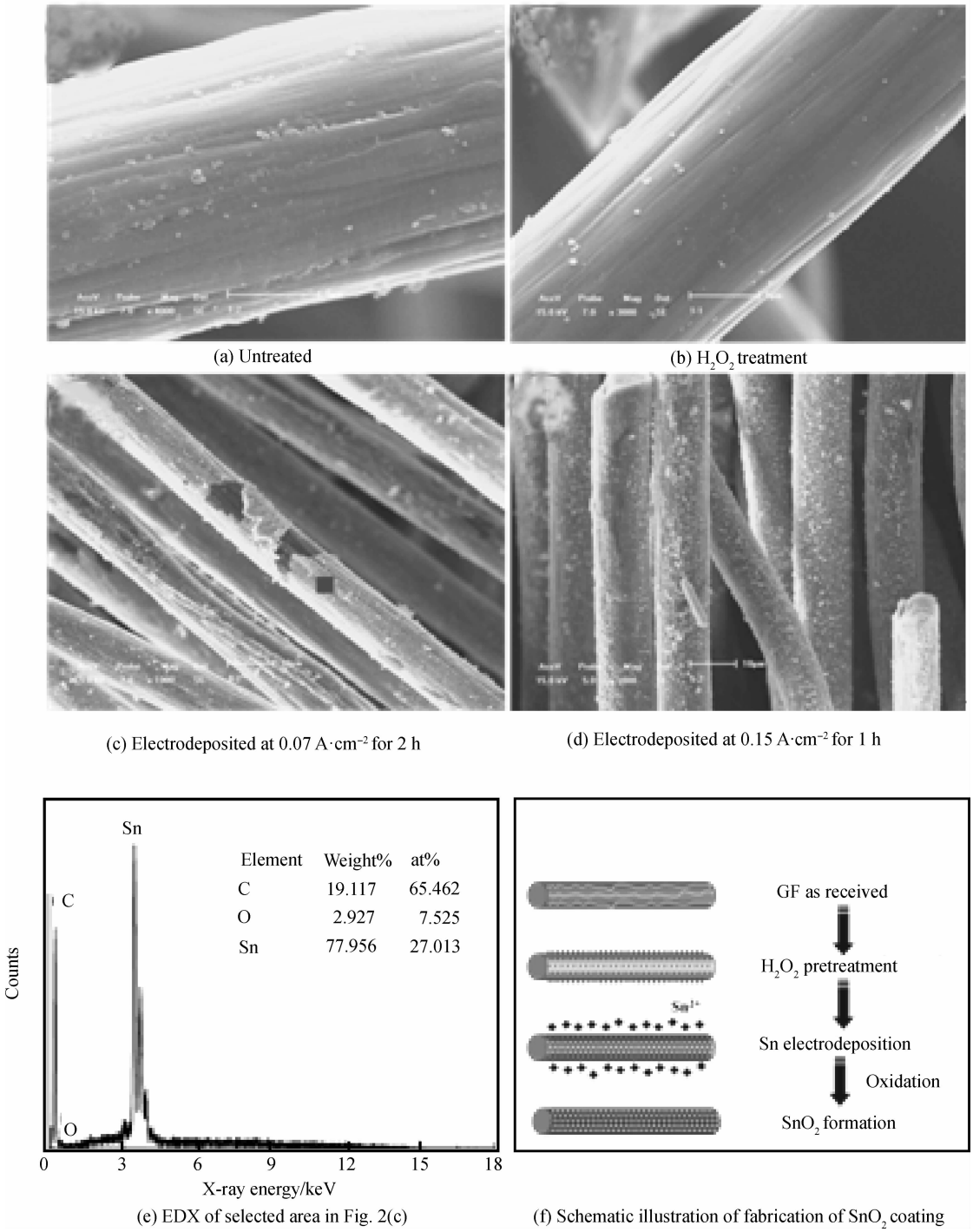

图 2　石墨毡电沉积前后的 SEM 图及 SnO_2 镀层形成示意图

Fig. 2　SEM images of GF before and after electrodeposition and schematic illustration of fabrication of SnO_2 coating

后石墨毡电极的氧化还原峰不尖锐，呈现出宽化的趋势，这是由于石墨毡电极表面包覆 SnO_2 后，在电化学测量过程中，V^{4+} 向电极扩散时，必须渗透过包覆层或直接在包覆层表面进行反应，这就需要克服一定的能垒，因此在循环伏安曲线上出现电压滞后和电流峰宽化的现象。经过 SnO_2 催化后的石墨毡电极上 V^{4+}/V^{5+} 电对的氧化峰的峰电流由 0.053 8 A 增加到 0.070 8 A，与未处理石墨毡相比增加了 31.5%。另外，经过 SnO_2 催化后的石墨毡电极最阳极端的析氧电位由 1.382 V 增加到了 1.517 V，与未处理石墨毡相比析氧电位提高了9.8%。因此，经过 SnO_2 修饰后延缓了电极的析氧，使电

极在 $VOSO_4$ 溶液中的电化学窗口变宽。

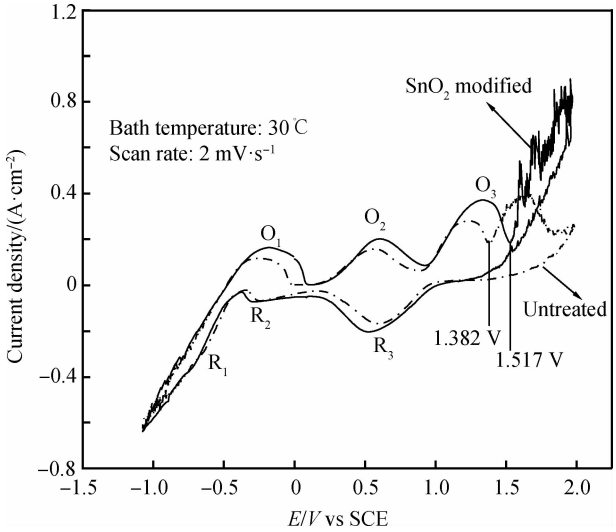

图 3　沉积 SnO_2 前后石墨毡电极在 2 mol·L^{-1} H_2SO_4+2 mol·L^{-1} $VOSO_4$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 3　Cyclic voltammograms of GF (before and after modified by SnO_2) in 2 mol·L^{-1} H_2SO_4+2 mol·L^{-1} $VOSO_4$

图 4 为不同条件下沉积 SnO_2 后石墨毡电极在 2 mol·L^{-1} H_2SO_4+2 mol·L^{-1} $VOSO_4$ 溶液中的循环伏安曲线。对比 3 条曲线可以发现，电流密度为 0.07 A·cm^{-2}沉积 2 h 所得的石墨毡电极的循环伏安曲线峰电流较大，而且峰比较宽，说明 SnO_2 对钒离子在石墨毡电极上的反应具有催化作用。图 4中曲线 c 的峰电流比较大，可能是由于低电流密度沉积时，沉积速度较慢，石墨毡深镀能力较好，不存在黑心问题，这使SnO_2镀层能够均匀地

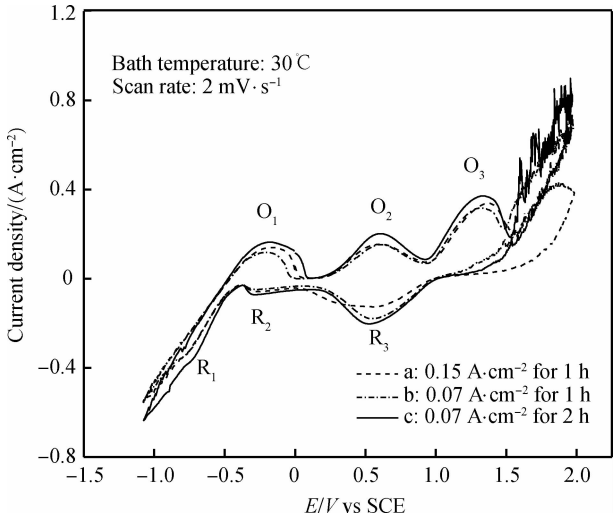

图 4　不同条件下沉积 SnO_2 后石墨毡电极在 2 mol·L^{-1} H_2SO_4+2 mol·L^{-1} $VOSO_4$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 4　Cyclic voltammograms of GF modified by SnO_2 under different conditions in 2 mol·L^{-1} H_2SO_4+2 mol·L^{-1} $VOSO_4$

包覆在石墨毡表面，因此电化学测量所得循环伏安曲线峰电流较大。此外 SnO_2 完全包覆石墨毡电极的氧化还原峰不尖锐，呈现出宽化的趋势，这是因为电极包覆 SnO_2 后，钒电池在充电过程中，V^{4+} 向电极表面扩散时，必须渗透过包覆层或直接在包覆层表面进行反应，这就需要克服一定的能垒，所以在循环伏安曲线上出现电压滞后和电流峰宽化的现象。另外最阳极端析氧反应峰电位正移，说明沉积 SnO_2 可延缓析氧反应的发生。

3　结　论

采用电沉积的方法在石墨毡表面电沉积得到了 SnO_2 修饰的石墨毡电极。

（1）石墨毡表面电沉积 SnO_2 后，V^{2+}/V^{3+}、V^{3+}/V^{4+}、V^{4+}/V^{5+} 电对的氧化反应峰电流均提高，氧化反应峰出峰持续时间提高，说明 SnO_2 对钒离子在电极表面的反应具有一定的催化作用。且对 V^{4+}/V^{5+} 电对的催化作用更加明显。使其氧化峰的峰电流由 0.053 8 A 增加到 0.070 8 A。

（2）与未处理石墨毡相比增加了 31.5%。析氧电位由 1.382 V 增加到了 1.517 V，与未处理石墨毡相比析氧电位提高了 9.8%，使石墨毡电极在 $VOSO_4$ 溶液中的电化学窗口变宽。

参考文献：

[1] Raghu S C, Ulaganathan M, Lim T M, et al. Electrochemical behaviour of titanium/iridium (IV) oxide: tantalum pentoxide and graphite for application in vanadium redox flow battery [J]. Journal of Power Sources, 2013, 238: 103-108.

[2] Sun B, Skyllas-Kazacos M. Chemical modification and electrochemical behaviour of graphite fiber in acidic vanadium solution [J]. Electrochimica Acta, 1991, 36(7): 513-517.

[3] 王文红，薛方勤，王新东，等. Ir 修饰碳毡对 VO^{2+}/VO_2^+ 电对电催化性能的影响[J]. 材料研究学报，2007，21(5)：542-546.

Wang Wenhong, Xue Fangqin, Wang Xindong, et al. Electrocatalytic activity of Ir-modified carbon felt for VO^{2+}/VO_2^+ redox reaction [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2007, 21(5): 542-546.

[4] Wang W H, Wang X D. Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery [J]. Electrochimica Acta, 2007, 24(52): 6755-6762.

[5] Wei G J, Jia C K, Liu J G, et al. Carbon felt supported carbon nanotubes catalysts composite electrode for vanadium

redox flow battery application [J]. Journal of Power Sources, 2012, 220: 185-192.

[6] Li W Y, Liu J G, Yan C W. Multi-walled carbon nanotubes used as an electrode reaction catalyst for VO^{2+}/VO_2^+ for a vanadium redox flow battery [J]. Carbon, 2011, 49(11): 3463-3470.

[7] 黄 峰，詹 晖，周运鸿，等. 纳米 SnO_2 负极的电化学性质 [J]. 应用化学，2007，24(3)：268-272.
Huang Feng, Zhan Hui, Zhou Yunhong, et al. Electrochemical study of nano-SnO_2 anode [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2007, 24(3): 268-272.

[8] Fockedey E, Lierde A V. Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes [J]. Water Research, 2002, 36(16): 4169-4175.

[9] Liu Y, Li Z Y, Li J H. IrO_2/SnO_2 electrodes: prepared by sol-gel process and their electrocatalytic for pyrocatechol [J]. Acta Material, 2004, 52(3): 721-727.

[10] Polcaro A M, Palmas S, Renoldi F, et al. On the performance of Ti/SnO_2 and Ti/PbO_2 anodesin electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29(2): 147-151.

[11] Floner D, Geneste F. Homogeneous coating of graphite felt by nickel electrodeposition to achieve light nickel felts with high surface area [J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(9): 2271-2275.

[12] 代文彪. 酸性硫酸盐光亮镀锡添加剂的应用 [J]. 材料保护，2007，40(7)：70-71.
Dai Wenbiao. Application of additives for bright tin electroplating from acidic sulfate bath [J]. Materials Protection, 2007, 40(7): 70-71.

[13] 袁 俊，余晴春，刘逸枫，等. 全钒液流电池性能及其电极材料的研究 [J]. 电化学，2006，12(3)：271-274.
Yuan Jun, Yu Qingchun, Liu Yifeng, et al. Studies on performance and electrode materials for all vanadium flow battery [J]. Electrochemistry, 2006, 12(3): 271-274.

[14] Kang Y Q, Cao M S, Yuan J, et al. Preparation and microwave absorption properties of basalt fiber/nickel core-shell heterostructures [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 495(1): 254-259.

[15] Zou G Z, Cao M S, Zhang L, et al. A nanoscale core-shell of $\beta-SiC_P-Ni$ prepared by electroless plating at lower temperature [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(1): 108-112.