

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C25B 11/04 (2006.01)

C25B 1/13 (2006.01)

C25B 9/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480004286.5

[43] 公开日 2006年3月22日

[11] 公开号 CN 1751140A

[22] 申请日 2004.2.13

[21] 申请号 200480004286.5

[30] 优先权

[32] 2003.2.14 [33] US [31] 60/447,948

[86] 国际申请 PCT/CN2004/000120 2004.2.13

[87] 国际公布 WO2004/072329 英 2004.8.26

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.15

[71] 申请人 弗西蒂技术有限公司

地址 中国香港薄扶林道

[72] 发明人 成少安 陈光宇 冯伟杰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范赤 庞立志

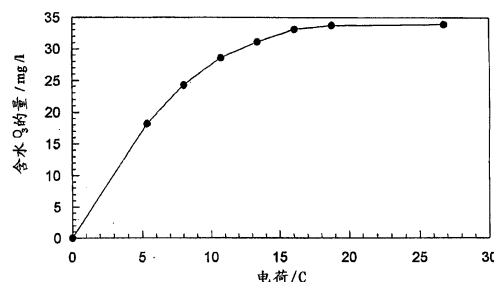
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

产生臭氧的装置和方法

[57] 摘要

本发明可提供一种电极构件，其具有基底构件和涂层构件。基底构件可由选自钛、涂覆金的钛以及其它惰性导电材料的材料制成。涂层构件可用由铟改性的二氧化锡。可将本发明的电极构件用于在水中直接产生臭氧或者经由水成为气态。



1. 一种电极构件，其包括基底构件和铈改性二氧化锡膜涂层构件，
其中涂层构件包括大小为大约 3nm - 大约 5nm 的连接的颗粒，以及
5 其中颗粒包括比率为大约 6: 1 - 大约 10: 1 的 Sn 和 Sb。
2. 根据权利要求 1 的电极构件，其中基底构件由选自钛、涂覆金的钛以及其它惰性导电材料的材料制成。
3. 根据权利要求 1 的电极构件，其中基底构件由钛制成。
4. 根据权利要求 3 的电极构件，其中基底构件用钛焊丝点焊。
- 10 5. 一种包括基底构件和涂层构件的电极构件，其中涂层构件包括由铈改性的二氧化锡。
6. 根据权利要求 5 的电极构件，其中涂层构件包括大小小于 5nm 的连接颗粒。
7. 根据权利要求 6 的电极构件，其中连接的颗粒的大小为大约
15 3nm - 大约 5nm。
8. 根据权利要求 5 的电极构件，其中涂层构件包括 Sn 和 Sb 的连接颗粒。
9. 根据权利要求 8 的电极构件，其中 Sn 和 Sb 的原子比大于 6:
1.。
- 20 10. 根据权利要求 8 的电极构件，其中 Sn 和 Sb 的原子比小于 10:
1.。
11. 根据权利要求 5 的电极构件，其中涂层构件包括镍。
12. 根据权利要求 11 的电极构件，其中 Sb 和 Ni 的原子比小于
10: 1.。
- 25 13. 根据权利要求 11 的电极构件，其中 Sb 和 Ni 的原子比大于 4:
1.。
14. 一种制备用于产生臭氧的电极构件的方法，其包括：
提供包括惰性导电材料的基底构件；
提供包括铈改性二氧化锡的涂层构件；
30 使基底构件同涂层构件粘附；
在大约 100℃ 下，使涂覆过的基底构件干燥大约 10 分钟；
在大约 520℃ 下，煅烧涂覆过的基底构件；

重复上述涂覆、干燥和煅烧步骤。

15. 根据权利要求 14 的方法，其中涂覆构件包括在乙醇-HCl 混合物中的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 。

5 16. 一种使用根据权利要求 1 制造的电极构件产生臭氧的方法，包括：

将电极构件用作工作电极；

在室温下，将恒电位施加到电极构件；

其中将产生的臭氧溶解在电解质中。

10 17. 权利要求 16 的方法，其中施加到电极构件的恒电位的范围为大约 1.5V - 大约 3.0V。

18. 根据权利要求 1 的电极的用途，其用于在于水中直接产生臭氧或者经由水成为气态。

19. 根据权利要求 18 的电极的用途，其用于在电解质浓度为大约 0.01M - 大约 0.5M 时电化学产生臭氧。

15 20. 根据权利要求 19 的电极的用途，其中，电解质选自 HClO_4 、 H_2SO_4 和 H_3PO_4 。

21. 一种包括根据权利要求 1 的电极的臭氧产生系统，其用于电化学产生臭氧。

20 22. 根据权利要求 21 的臭氧产生系统，还包括固体聚合物电解质。

23. 根据权利要求 22 的臭氧产生系统，其中固体聚合物电解质为 Nafion。

24. 一种臭氧材料，在超过 15% 的电流效率下，其包括大约 35mg/l 的含水臭氧。

25 25. 根据权利要求 24 的臭氧材料，其中 15% 的电流效率仅得到溶解臭氧。

26. 根据权利要求 24 的臭氧材料，其中在室温、低的电解质浓度下，在 6 分钟的恒电位极化中产生含水臭氧。

产生臭氧的装置和方法

相关专利申请

5 本专利申请要求 2003 年 11 月 10 日申请的美国临时申请 No. 60/447,948 的权益。

发明领域

本发明总的来说涉及臭氧的产生。特别地，本发明涉及一种用于产生臭氧的电极材料和一种制备所述电极材料的方法。本发明还涉及
10 一种高浓度溶解臭氧和一种用于其产生的臭氧产生系统。

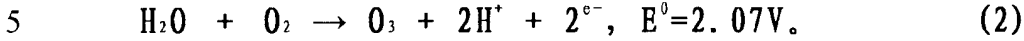
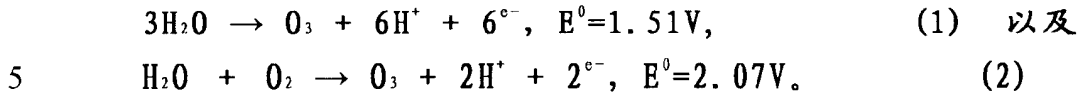
发明背景

臭氧具有很多的工业用途，例如破坏废水和污泥中的有机物和无机物、家用、游泳池和医院的消毒剂，漂白纸张、蚀刻半导体表面、使水脱色、去除衣服上的气味、消灭害虫。（参见 Bruno Langlais,
15 David A.Reckhow, Deborah R.Brink; Ozone in Water Treatment application and Engineering, Lewis Publishers, INC.1991, 及在其中探讨的参考内容。）通常将氯化作用用在相似的应用中，但是其却留下令人讨厌的氯化有机残余物。相反，臭氧自己将会及时的消失并几乎不留下潜在的有害残余物。

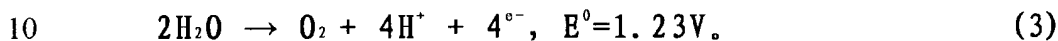
20 有两种主要类型的的技术用于制备臭氧。第一种类型的技术涉及电晕放电工艺，其中通过在强烈和高频交变电场中的电晕放电，使臭氧由空气中的氧产生。这种类型的技术得到很低的臭氧浓度（大约为氧的 2%）并可产生有害的氧化氯。臭氧以气相产生，为获得溶解臭氧，使气态臭氧与水接触，溶解的臭氧的量受气相臭氧的浓度和溶解度限制。
25

另一种类型的臭氧产生技术是一种电化学和电解工艺，其中，通过使电流通过浸入在含水电解质中的电极来使水分解为臭氧。由于臭氧直接在水中产生，所以该工艺在高电流效率下，可提供高浓度的臭氧。已报道在-30℃ - -65℃的低温下，电流效率超过 35%（参见
30 P. C. Foller, C. W. Tobias, J. Electrochem. Soc., 129(1982), 506）。最新报道探讨了 3.0mg/l 浓度的溶解臭氧（参见 Tatapudi and Fenton, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 3527）。

在水溶液中，通过水的电解分解作用形成臭氧，其由下列方程式表示：



根据下列方程式，将更容易发生氧的放出反应，其为一种在较低电势下的竞争过程：



为产生臭氧，已在不同电解质中考虑并试验了铂、 α 和 β - PbO_2 、Pd、Au、 RuO_2 -DSA's 以及玻璃碳。发现金、 RuO_2 -DSA's 以及玻璃碳具有很低的电流效率（低于 1%）。在大约 -50°C 的很低温度下，铂显示出 6.5% - 35% 的电流效率。但是，在室温下，电流效率下降到大约 0.5%。在低温下获得高电流效率将需要额外的设备和能量成本，从而使现有系统效率较低和不大方便。 PbO_2 电极可在室温下，以 13% 的电流效率制备臭氧。但是，这种工艺将毒性 Pb 离子释放到电解质溶液中。

20 二氧化锡，一种非毒性半导体，已被研究用于传感器、电池以及氧放出应用。当将这种二氧化锡用于在浓硫酸中电化学产生臭氧时，已报道电流效率很低和不稳定。

发明概要

25 本发明可提供电极构件。该电极构件可包括基底构件和涂层构件。基底构件可由选自钛、涂覆金的钛以及其它惰性导电材料材料制成。涂层构件可包括锑改性的二氧化锡。Sn 和 Sb 颗粒的原子比为大约 6:1 - 大约 10:1。此外或者作为选择，可将预定量的镍添加到涂层构件中。涂层构件可包括大约 3nm - 大约 5nm 大小的颗粒。

30 本发明的电极构件可用于在水中直接产生臭氧或者经由水成为气态。水可含有选自 HClO_4 、 H_2SO_4 和 H_3PO_4 的电解质。电解质可以大约 0.01M - 大约 0.5M 的浓度存在。

本发明还可提供包括这样一种电极构件的臭氧产生系统来高效率

地产生臭氧。臭氧产生系统可包括固体聚合物电解质例如 Nafion。作为选择,可在纯水中产生臭氧,而不需要溶解的离子。本发明还可提供一种具有高浓度的溶解臭氧。

附图简述

5 结合如下附图可更好地理解本发明的详细说明书,其中,相同的标号代表相同的构件:

图 1 为本发明掺杂锡 SnO_2 电极构件的 SEM 表面形态;

图 2 为说明含水臭氧浓度的曲线图,其为电荷的函数;以及

图 3 为说明含水臭氧瞬时浓度的曲线图,其为扫描电位的函数;

10 发明详述

现在将详细说明使本发明原理具体化的代表性电极构件和臭氧产生系统。在下面对电极构件和臭氧产生系统的多种实施方案的说明中,用后两位数相同的标号表示相似的元件及其部件;而省略多余的说明。

15 本发明可提供一种电极构件。电极构件可包括基底构件和涂层构件。在一种代表性实施方案中,基底构件可由选自钛、涂覆金的钛以及其它惰性导电材料材料制成。例如,基底构件由钛制成。在一种代表性实施方案中,基底构件可由钛制成,并用钛焊丝加以点焊。应该意识到的是,其它材料的基底构件也在本发明的范围内。

20 涂层构件可由多种材料并以多种形式制成。在一种代表性实施方案中,涂层构件可包括二氧化锡。在一种代表性实施方案中,涂层构件可包括锡改性的二氧化锡膜。例如涂层构件可包括 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 。在另一种代表性实施方案中,涂层构件可包括预定量的镍。在一种代表性实施方案中,在被粘附到基底构件上之前,涂层构件可为溶液的形式。应该意识到的是,其它材料和形式的涂层构件也在本发

25 明的范围内。

在另一种代表性实施方案中,涂层构件可包括各种大小的颗粒。例如,涂层构件可包括大小小于 5nm 的连接颗粒。在一种代表性实施方案中,连接的颗粒的大小可为大约 3nm - 大约 5nm。应该意识到的是,其它大小的颗粒也在本发明的范围内。

30

在另一种代表性实施方案中,涂层构件可包括各种比率的颗粒。在一种代表性实施方案中,Sn 和 Sb 的氧化物的颗粒可具有大于 6: 1

的原子比。在另一种代表性实施方案中，Sn 和 Sb 的氧化物的颗粒可具有小于 10: 1 的原子比。在另一种代表性实施方案中，Sb 和 Ni 颗粒的原子比可大于 4: 1。在另一种代表性实施方案中，Sb 和 Ni 颗粒的原子比可小于 10: 1。应该意识到的是，颗粒的其它比率也在本发明的范围内。

5 在一种优选实施方案中，电极构件可由钛制成并涂覆有掺杂锑的二氧化锡，其表面形态由 3 - 5nm 的大体上覆盖了整个表面的连接颗粒组成。在另一种优选实施方案中，颗粒包括原子比为大约 6: 1 - 大约 10: 1 的 Sn 和 Sb。在另一种优选实施方案中，Sn: Sb: Ni 的原子比
10 可为大约 500: 8: 1。电极构件可在室温下以高电流效率，产生高浓度的溶解臭氧。

可以多种方式制备电极构件。在一种代表性实施方案中，可提供多种形式的基底构件和涂层构件，其可与上述哪些相似。如果期望，可通过多种常规方法处理或者制备基底构件。例如，可在一种酸性溶
15 液中蚀刻清洁基底构件，然后清洗和干燥。应该意识到的是，其它处理和制备基底构件的方法也在本发明的范围内。

可以多种方式使基底构件同涂层构件粘附。例如，可用涂层构件喷涂基底构件、将基底构件浸入涂层构件、或者相反用涂层构件涂覆基底构件。在一种代表性实施方案中，可用在 25ml 乙醇-HCl 混合物
20 中的 2.5g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.025g SbCl_3 的溶液喷涂涂层构件。在一种代表性实施方案中，可将涂层构件浸入 2.75g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.025g SbCl_3 的 25ml 乙醇-HCl 混合物溶液中。应该意识到的是，其它使涂层构件粘附到基底构件的方法也在本发明的范围内。

然后可以多种方式将涂覆过的基底构件加热处理。在一种代表性
25 实施方案中，可将涂覆过的基底构件干燥，例如在大约 100℃ 的温度下干燥大约 10 分钟。在另一种代表性实施方案中，可将涂覆过的基底构件煅烧，例如在空气中，在大约 520℃ 的温度下煅烧 5 分钟。可重复上述涂覆、干燥和煅烧步骤。在一种代表性实施方案中，可将这些步骤重复 12 次。在另一种代表性实施方案中，可将这些步骤重复 20 次。
30 应该意识到的是，其它包括加热温度和/或时间周期的加热方法也在本发明的范围内。

本发明还可提供一种高浓度臭氧材料。在一种代表性实施方案

中，可用超过 15% 的电流效率提供大约 35mg/l 的含水臭氧。在一种代表性实施方案中，15% 的电流效率仅得到溶解臭氧。在一种优选实施方案中，在室温下，在 6 分钟的低电解质浓度恒电位极化中，可产生这样一种含水臭氧。在另一种代表性实施方案中，可产生大量气态臭氧并可通过常规嗅诊法清楚地检测。气态臭氧的测量结果可显示出高得多的电流效率。具有溶解臭氧的溶液可立即使染料例如靛青脱色。在循环伏安法中，观察到氧放出的高过电位。

可使用多种系统来产生高浓度的臭氧材料。在本发明的一种代表性实施方案中，臭氧产生系统可为电化学系统的形式，其用于产生高浓度的臭氧材料。在一种代表性实施方案中，电化学系统可包括电池构件，其用于容纳多种形式的电解质物质。例如，电解质物质可包括在乙醇-HCl 混合物中的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 。在另一种代表性实施方案中，可在纯水中产生臭氧，而不需要溶解离子。应该意识到的是，多种其它类型的臭氧产生系统也在本发明的范围内。

在一种代表性实施方案中，为产生高浓度的臭氧，臭氧产生系统可采用本发明的电极构件。在一种代表性实施方案中，可将电极构件用作工作电极。例如，在电化学系统中，可将该电极构件用作阳极构件。在另一种代表性实施方案中，可将该电极构件设置在电池构件的底部。在另一种代表性实施方案中，例如在室温下，可将恒电位施加到该电极构件。相对于参比电极，恒电位的范围为 1.5V - 3V。在一种代表性实施方案中，恒电位可为大约 2.5V。应该意识到的是，多种其它形式的臭氧产生系统也在本发明的范围内。

现结合下面的多个实施例，更详细地说明本发明。

实施例 1

首先在 10% 的沸腾草酸溶液中，将用 1mm 直径钛焊丝点焊的 $0.8 \times 0.8 \times 0.05 \text{cm}^3$ 的钛 (Ti) 板构件蚀刻清洁 1 小时，然后用蒸馏水清洗并干燥。在预处理的 Ti 基底构件上，通过喷射热解技术制备掺杂铈的 SnO_2 电极构件。喷射溶液为在 25ml 乙醇-HCl 混合物中含有 2.5g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.025g SbCl_3 。在 100℃，将喷射过的基底构件干燥 10 分钟之后，在空气中，在 520℃，将基底构件煅烧大约 5 分钟。将这种处理重复 12 次。得到的电极构件显示紧密、光滑的表面形态，其具有直径为大约 3 - 5nm 的连接颗粒 (参见图 1)。通过 ICP 分析，膜中

的 Sn 和 Sb 的原子比为大约 7: 1。

在具有 3ml 0.1M HClO_4 的电池中产生臭氧。将制备的掺杂 SnO_2 电极构件用作设置在电池底部的工作电极构件。将 0.8cm^2 的铂板用作设置在电解质上部区域的对电极构件。将 Ag/AgCl 构件用作参比电极，并将其设置得离工作电极构件更近。在室温下，将 2.5V（相对于 Ag/AgCl 构件）的恒电位施加到工作电极构件。在大约 6 分钟内产生大约 35g/l 溶解在电解质中的臭氧（参见图 2）。通过 UV 吸收法以及标准靛青法测定臭氧的浓度。

实施例 2

通过将具有与实施例 1 所述相同面积的 Ti 基底浸入 2.75g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.025g SbCl_3 的 25ml 乙醇-HCl 混合物溶液中来制备掺杂 SnO_2 电极。在 100°C 干燥浸过的 Ti 基底之前，去除基底表面上多余的溶液，从而在基底表面上留下很薄的均匀液层。在大约 520°C 煅烧基底构件。用于干燥和煅烧的时间周期与实施例 1 相同。将上述工艺重复 30 次。得到的电极表面形态与图 1 所示的相似。通过 ICP 分析，膜中 Sn 和 Sb 的比率为大约 10: 1。

使用与实施例 1 中相同的系统产生臭氧。在室温下，通过循环伏安法，于 1.5V - 3V（相对于 Ag/AgCl 构件）范围电位中，以 1mV/s 的扫描速度使用 SnO_2 电极。图 3 显示相对于扫描电位产生的臭氧。

实施例 3

将在无水乙醇中的 1 摩尔 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.016 摩尔 SbCl_3 以及 0.002 摩尔 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液用作涂覆溶液。以与实施例 1 相同的方式，可通过浸涂和高温分解来涂覆钛板。将涂覆和高温分解重复 7 次。为更好地产生臭氧，将得到的、涂覆有掺杂 Ni-Sb 的 SnO_2 的电极构件进行试验。在室温下，使用 0.1 摩尔高氯酸电解质并施加 2.2V 的电位（相对于 Ag/AgCl 构件），电流效率可超过 25%。臭氧的产生与测量如同实施例 1。

应该意识到的是，可单独或任意结合使用在此说明的多种特征。因此，本发明不局限于仅仅在此具体说明的实施方案。虽然前述说明书和附图提供了本发明的优选实施方案，应该理解的是，其中可进行多种增加、修改以及替代而不违背本发明实质。特别是，对本领域技术人员而言，不违背本发明实质和主要特征，显然能以其它具体形式、

结构、布置、比例以及使用其它构件、材料和部件实施本发明。本领域技术人员将意识到，不违背本发明的原理，可对结构、布置、比例、材料和部件等等进行许多修改来使用本发明，所述修改用于实践本发明，尤其使之适于具体的环境和操作需要。因此，无论从那一点来看，

5 应认为目前公开的实施方案是说明性的，而不是限制性的。

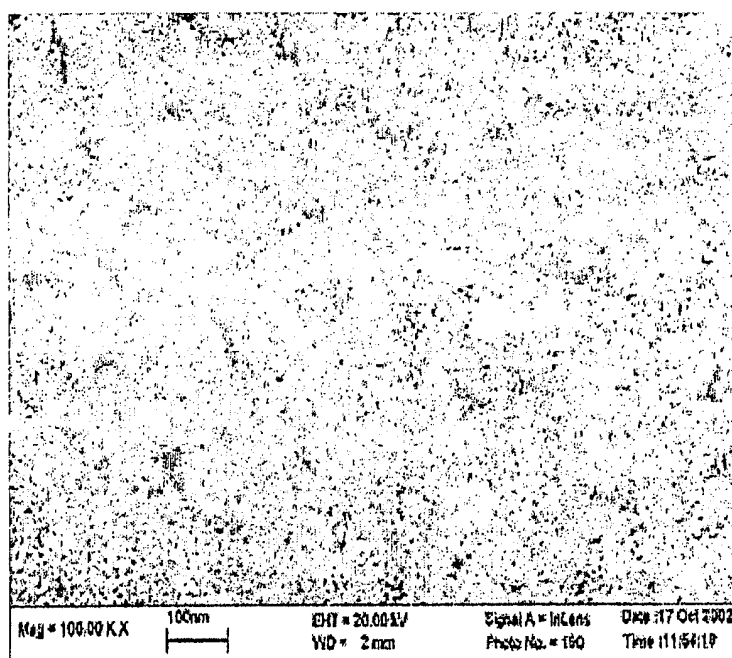


图 1

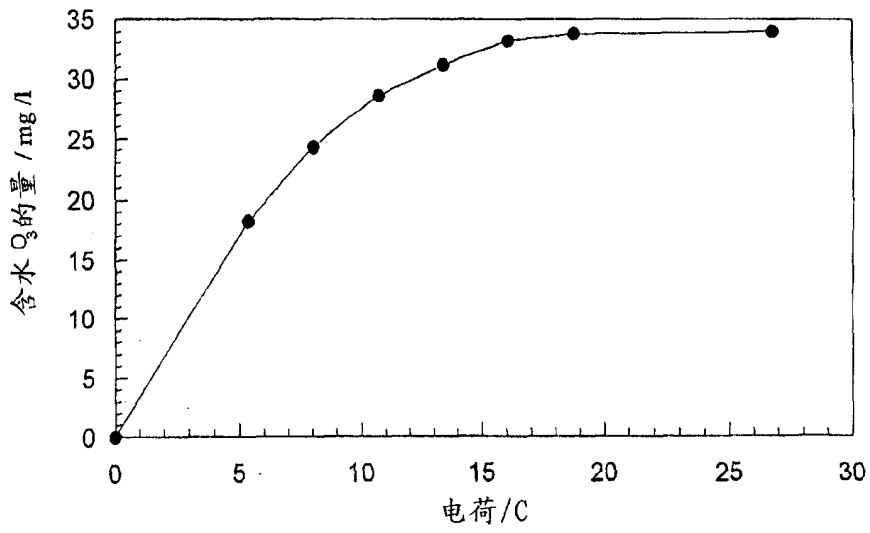


图 2

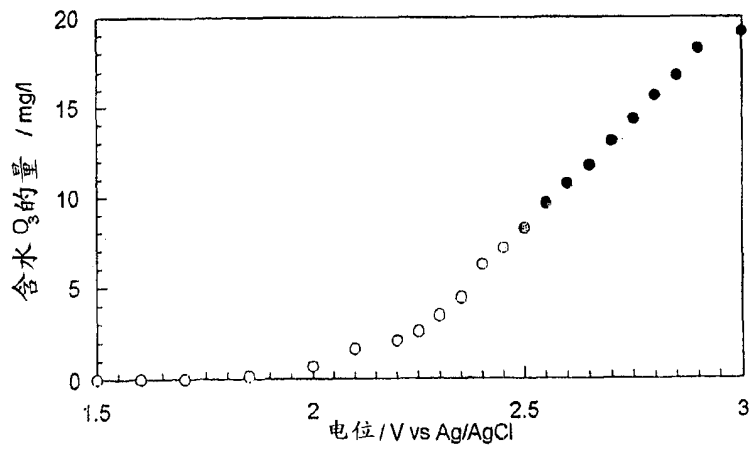


图 3