

电解式臭氧发生器反应机理的探究

1、臭氧的简介

1.1 臭氧的性质

1.1.1 臭氧的物理性质

在液态和固态时，臭氧呈不透明的蓝黑色，在常温常压下，较低浓度的臭氧是无色气体，当浓度达到 15% 时，呈现出淡蓝色。臭氧微量时有“清新”味，浓度高时有强烈的漂白粉味。标态下，臭氧溶解度为 0.168g/L，比氧气大 10 倍左右，溶解系数为 0.32，密度为 2.143g/ml，熔点为-192.5℃，沸点为-111.9℃（101.325KPa）。臭氧能吸收大部分短波光线，在可见光谱区的最大吸收波长范围是 560-620nm，在紫外光谱区为 220-330nm。由于臭氧不稳定、易分解，分解时放出大量热量，当其含量在 25% 以上时，很容易爆炸（有资料称含量在 20% 以上时即容易爆炸）。但在经济运行条件下的臭氧发生器的臭氧浓度一般为 10% 左右，并没有达到爆炸限值，因此在臭氧应用较长历史过程中，还没有一例氧爆炸的事例。

1.1.2 臭氧的化学性质

臭氧是一种强氧化剂，它是氧的同素异形体，其三个原子呈三角形排列。臭氧在水溶液中的半衰期为 15-40min，其分解主要是因其强氧化性，而不是简单的自身分解。分解产物主要是分子态氧和具有高度活性的自由基。臭氧能同除金、铂外的所有金属发生反应，能氧化许多有机物，极易与-SH、=S、-NH₂、=NH、-OH（酚）和-CHO 等反应。

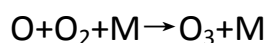
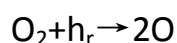
1.2 臭氧的主要产生方法

1.2.1 放射化学法

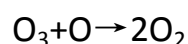
放射化学法是利用各种放射源核辐射等将气氛分子离解进而生成臭氧。放射化学法主要有两种，一种是将裂变产物与氧接触，由裂变产生的能量将氧气分解，经热碰撞产生臭氧。二是通过辐射产生臭氧。放射化学法安全性差，方式源成本高，只适用于某些特殊情况，不适合于工业大量生产^[1]。

1.2.2 紫外线照射法

紫外线照射法是利用紫外线照射干燥氧气，将一部分氧分子离解成氧原子，然后氧原子在同氧分子发生反应形成臭氧。其中的反应过程为：



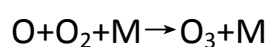
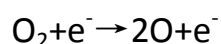
其中 M 为气体中的其他气体分子。同时还会发生反应：



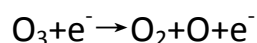
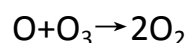
从上述反应可以看出，在紫外线照射氧气的过程中，既有合成臭氧的反应，也有分解臭氧的反应，这是因为紫外线中不同的波长会决定产生不同的反应，而臭氧产生的紫外最佳波长为 185nm。但是现在市面上的紫外灯并没有纯净的 185nm 波长，因此，臭氧的产量取决于产生臭氧的波长与分解臭氧的波长的比值加上臭氧自身的分解率。用紫外线照射法产生臭氧能耗高，产生臭氧的浓度低，但重复性好，对温湿度不敏感的优势，可以通过调节紫外灯的波长来控制臭氧的产量，适合用于空间消毒、杀菌、除臭以及实验室等方向^[2]。

1.2.3 介质阻挡放电法

介质阻挡放电法通过交变高压电场产生电晕，电晕区中有自由高能电子，当含氧气体通过电晕放电区时氧分子会在高速电子流的轰击下被离解成氧原子，然后氧原子与氧气分子经碰撞形成臭氧分子。其中的反应过程如下：



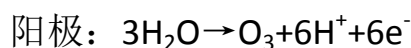
其中 M 为气体中的其它气体分子，同时氧原子和电子也会和臭氧发生反应形成氧气，反应式为：

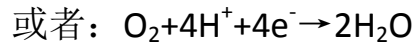
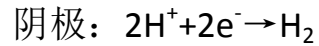
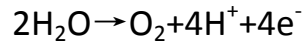


介质阻挡放电法具有产生臭氧量大，能耗相对较低等优点，在工业上被广泛的应用。但是其对原料气体不管是空气还是氧气都必须经过严格的干燥，所以要配备干燥装置和冷却系统，设备体积过大，移动不便且维护麻烦。另外如果用空气作为介质阻挡放电法的原料气，其中的氮气会在放电离子的作用下反应生成有致癌作用的氮氧化物（ NO_x ）^[3]。

1.2.4 电解法

电解法产生臭氧是利用直流电源电解含氧电解质。目前大多采用固态聚合物电解质 SPE 与氧化催化电极形成的复合膜电极电解水产生臭氧技术。其中的电极反应为：





用固态聚合物电解质代替传统的液态电解质可以大大增加电解反应的比表面积,用这种电解技术来产生臭氧可以获得很高的臭氧浓度,并且产物纯净不会产生氮氧化物之类的有害物质。

电化学产生臭氧技术是在外加直流电源的作用下,通过电极反应将水分解成氧气分子和氧原子,氧气分子和氧原子再经碰撞作用产生臭氧。电化学产生臭氧的具体过程其实十分复杂,一般认为由电极表面的氧气分子和氧原子之间产生的有效碰撞从而产生臭氧,如果电极表面能更好的吸附氧气分子和氧原子,那自然会给它们带来更多的碰撞机会,使得产生臭氧的效率更高。

1.3 电解法产生臭氧的应用前景

电解法产生臭氧,具有设备简单、体积小巧、移动方便、操作简便、安全性好、电流效率高、不会产生二次污染等优点,使其有巨大的市场潜力。

我国在近些年越来越关注农村生活饮用水的问题,农村饮用水系统规模小,数量多,分布散等特点,传统水处理消毒的方案不太适合农村饮用水要求。而利用电解法制备的臭氧水处理设备具有操作简单、占地面积小、产生臭氧浓度高、无二次污染、对污染物处理效果好等优点,完全可以较好的满足农村现阶段饮用水的处理问题。

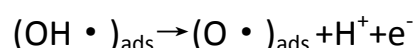
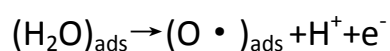
医用臭氧行业,如皮肤病、炎症、椎间盘突出等方面的治疗,因

为其特殊的使用环境，对臭氧的纯度要求特别高，而电解法产生的臭氧浓度高达 20%-28%，且除氧气外无其他杂质含量，分解后的产物只有氧，也无二次污染，因此未来的医用所使用的臭氧来源会慢慢被电解法产生的臭氧占据。

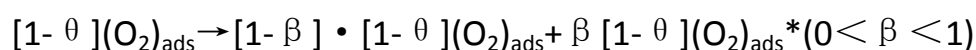
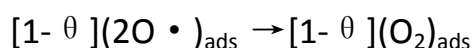
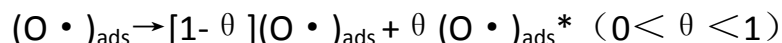
2 电解法，氧气、臭氧产生机理

有研究者对电极表面吸附的离子与臭氧产生的电流效率之间的电动力学过程关系进行了较为全面的描述。

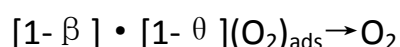
电动力学控制步骤：



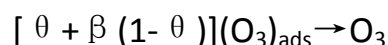
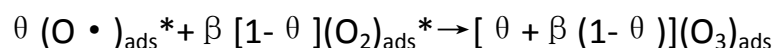
化学效率控制步骤：



氧气生成反应（OER）：



臭氧生成反应（EOP）：

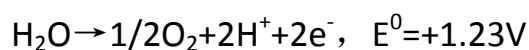
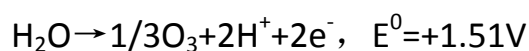


注： θ 和 β 代表氧原子和氧气分子在电极表面的覆盖度， θ^* 和 β^* 代表生成臭氧的氧原子和氧气分子在电极表面的覆盖度。

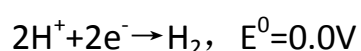
固体聚合物电介质产生臭氧技术是用蒸馏水作电解液通过膜电极发生电化学反应制作臭氧，电解反应过程可分为阳极反应和阴极反

应，分别由下面反应组成：

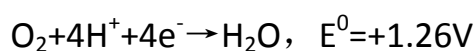
阳极反应：



阴极反应：

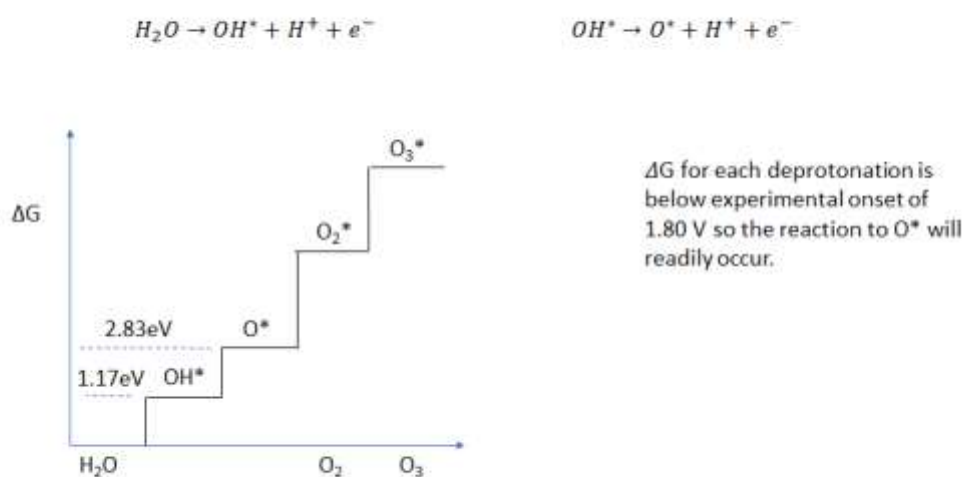


或

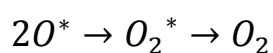


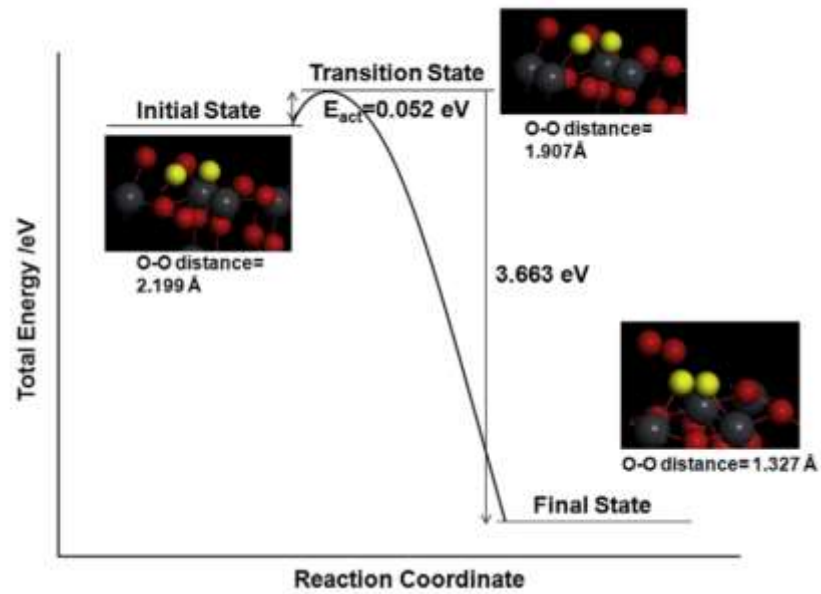
在外加电源的作用下，阳极发生氧化反应，水被离解为臭氧、氢离子和电子，其中臭氧以气体的形式扩散出来，氢离子以水合的形式透过固体聚合物电解质膜达到阴极，电子从外电路到阴极，并在阴极与氢离子结合反应生成氢气^[4-7]。

Free Energy Diagram on $\beta\text{-PbO}_2$



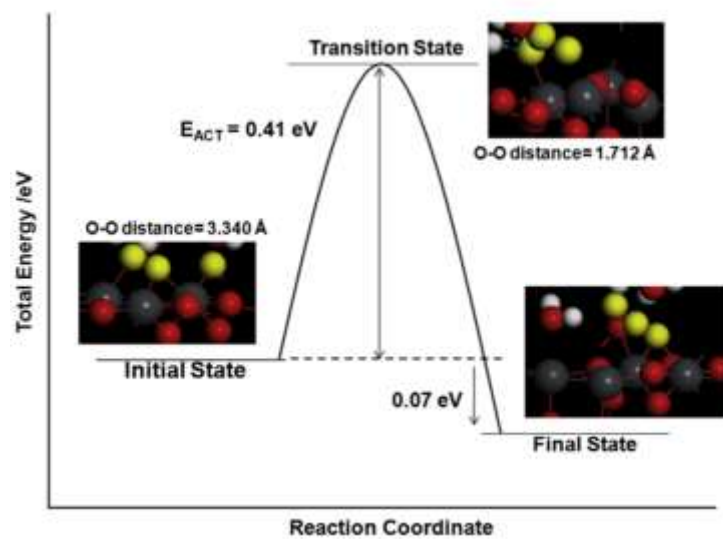
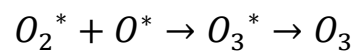
G. Gibson et al./Chemical Physics Letters 654 (2016) 46–51





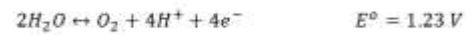
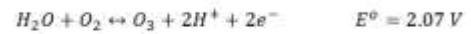
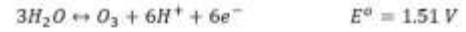
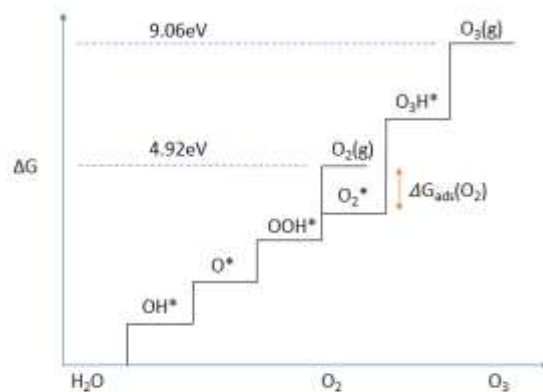
$$E_{ads}(O_2) = -0.11 \text{ eV}$$

气相的吸附较弱，液相的吸附更稳定(-0.4eV)，但只有一小部分
~10%的吸附足以形成 O_3



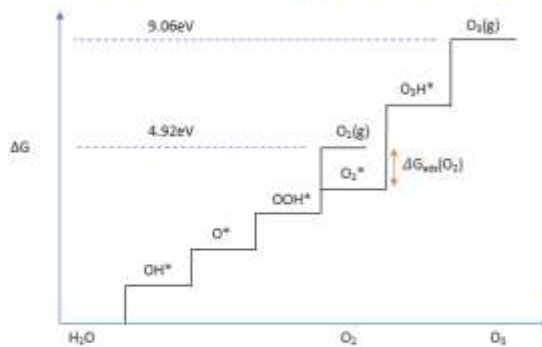
O_3 形成所需的过高电位.

Free Energy Diagram



$$E_{ads} = E(\text{adsorbate on surf.}) - E(\text{surf.}) - E(\text{free gas phase adsorbate})$$

Selectivity vs Efficiency



$$\Delta G_{ads}(O_2) = \Delta G(O_2^*) - \Delta G(O_2)$$

More negative $\Delta G_{ads}(O_2)$ -> better O_2 binding on surface and selectivity for O_3 production versus O_2

$$\Delta G(O_2^* \rightarrow O_3) = 4.14 eV - \Delta G_{ads}(O_2)$$

$$\text{Minimum potential} = \frac{4.14 eV - \Delta G_{ads}(O_2)}{2}$$

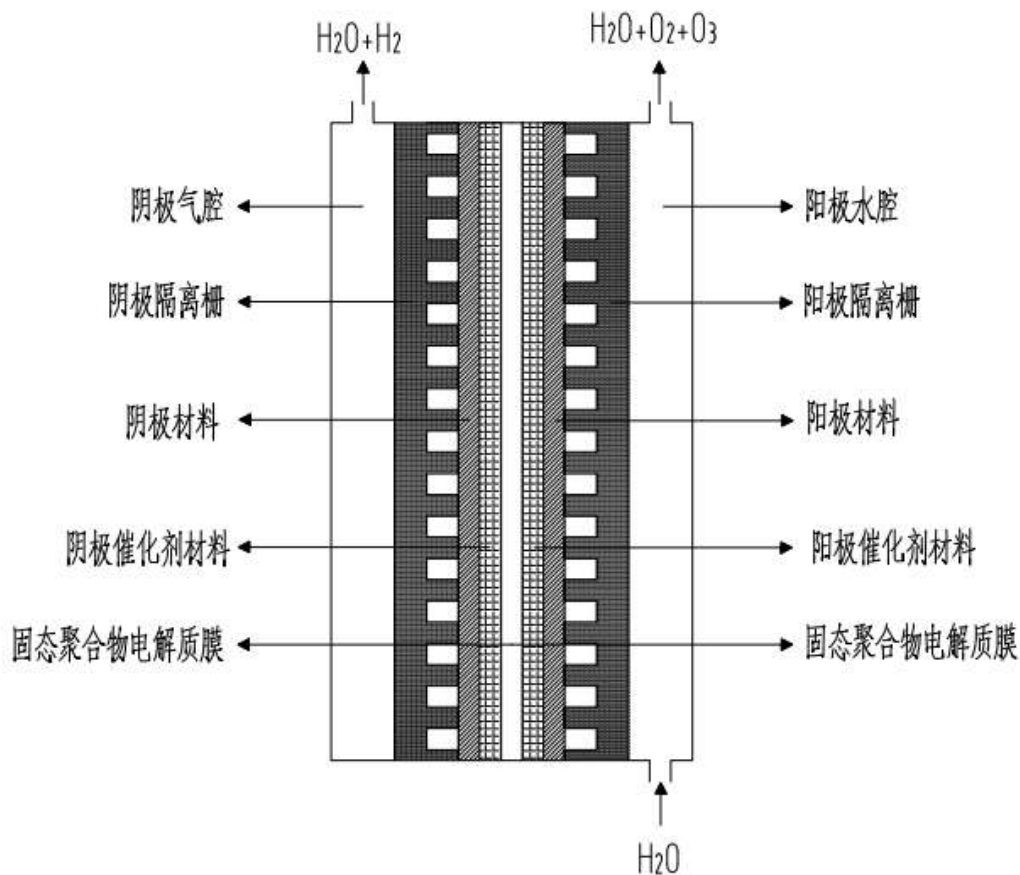
More negative $\Delta G_{ads}(O_2)$ -> greater energy requirement for efficient O_3 production.

Optimum O_2 binding to the surface must be balanced for good selectivity and efficiency of O_3 generation

3 电解式臭氧发生器

3.1 电解室结构

电解式臭氧发生器的电解式结构简图如图一所示：



图一：电解式臭氧发生器的组成结构简图

利用固体聚合物电解质发生电化学反应产生臭氧的技术核心就是固态聚合物电解质膜电极组件（SPE 复合膜电极）。SPE 复合膜电极主要由三部分组成，即固体聚合物电解质膜（SPE 膜），阳极催化剂材料，阴极催化剂材料。这三部分材料的选择在很大程度上决定了 SPE 复合膜电极电化学生成臭氧的反应进程和产生效果。

在生产 SPE 膜方面，美国、日本、加拿大的几家公司都有不错的产品，中国也有一些公司在生产，但是性能相比较还是存在较大差距，现在被使用得最广泛的还是美国杜邦公司研发的全氟磺酸离子交换膜（Nafion 膜）。

SPE 膜具有强酸性（相当于 20%的硫酸溶液），在电解水的反应过程中会产生很高的界面酸浓度，而大多数金属在高阳极电位和低 PH 至的情况下会发生溶解或者钝化，因此必须采用具有高析氧过电位和在电解液中耐酸性强稳定性好的物质作为阳极催化材料。目前的阳极催化材料仅限于铂及其贵金属合金、高氧化态的导电氧化物、玻璃碳等^[8,9]。

阴极催化材料与阳极相比选择范围要多，电解反应时，阴极具有保护作用，不会再负电位下发生氧化，即使在强腐蚀性的环境中，也不至于引起严重的腐蚀问题。目前应用的阴极催化材料有铂、碳、镀铂金属、镍或钛等。

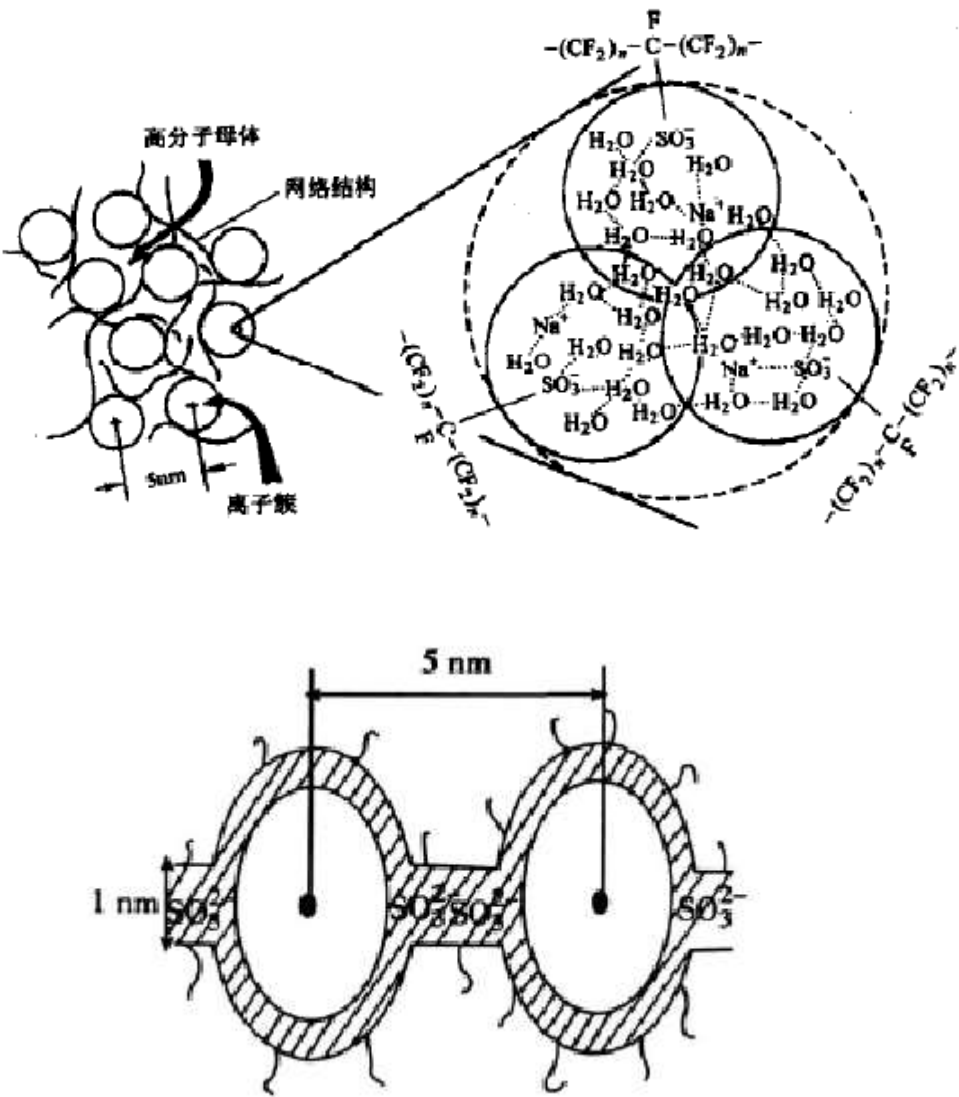
这样整个装置就有以下优点：

- （1）整个装置体积变小、质轻、便于携带
- （2）使用方便，操作简单。
- （3）电解室结构简单，塑料部件少，散热性良好。

3.1.1 SPE 膜工作原理

SPE 膜其微观结构随膜的母体和加工工艺变化而不同，目前普遍用“离子簇网络模型理论”来描述离子膜节后及其传质关系。以全氟磺酸离子膜工作原理为例，离子膜微观结构示意图如图二所示。网络模型理论认为：离子交换膜主要由高分子母体，即输水的碳氟主链区（Hydrophobic Region）、离子链（Ionic Cluster）和离子簇间形成的网络结构构成，离子簇之间的间距一般在 5nm 左右，各离子簇间形成网络结构是膜内离子和水分子迁移的唯一通道。由于离子簇周壁带有

负电荷的固定离子，而各离子簇之间的通道短而窄，因而对于带负电且水合半径较大的 OH^- 离子的迁移力远远大于 H^+ ，这也是离子膜具有选择透过性原因。显然，离子簇内离子的多少及其状态和网络通道的长短及宽窄将影响离子膜的性能^[10,14]。



图二：全氟磺酸型质子交换膜微观结构示意图

3.1.2 SPE 复合膜电极

SPE 复合膜电极是一种电催化剂和膜材料复合而成的新型材料。它以 SPE 膜为基膜，在其两侧通过涂敷或者镀制电催化剂而制成。该电极为电解式臭氧发生器产生臭氧的技术核心，它决定着电解槽的性

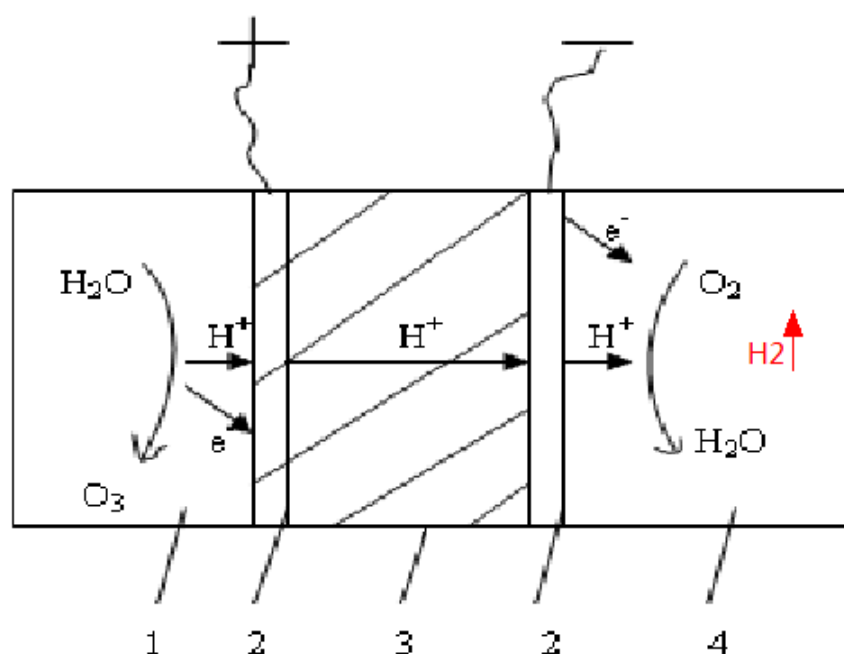
能和使用寿命。

3.1.3 SPE 复合膜电极原理及优点

SPE 复合膜电极的电化学原理图如图三所示。以空气阴极臭氧发生器为例，当阳极水腔内 H_2O 被氧化失去电子生成 O_3 和 H^+ ，反应产生的 H^+ 则可通过 SPE 膜达到阴极气腔中与 O_2 发生还原反应生成 H_2O 或者直接催化析氢生成氢气逸出。在这个过程中，SPE 膜不仅起到隔膜作用，也起到选择性离子传递作用。

从上述反应过程中可看出 SPE 复合膜电极具有以下优点[8-12]

- (1) 催化活性好；
- (2) 电流效率高；
- (3) 无需支持电解质；
- (4) 操作弹性大。



图三：SPE 复合膜电极上电合成原理图

1、阳极水腔 2、催化剂材料 3、SPE 膜 4、阴极气腔

SPE 膜电解技术具有以下几个优点^[15]：

(1) 以固态聚合物膜为电解质，堪称零距离电解池。减少了副反应的发生，有利用产品分离、纯化。

(2) 扩大溶剂选择范围，可增加反应物的浓度，提高有机反应的选择性和能量效率。作为臭氧发生装置来说就可以完全用纯水作为反应液直接产臭氧和氢气。

(3) 膜电解池中欧姆降减小，有利于降低槽电压，提高电流效率，节约能源。

(4) 装置一般体积较小，重量轻，结构简单，安全性能高。

3.2 电解式臭氧发生器存在的问题

阳极材料问题：目前用的阳极材料大多采用成本较低、电流效率较高的二氧化铅，如何寻找新的阳极材料进一步提高臭氧产率成为关注之一。

膜电极的制备问题：在电解式臭氧生成技术中复合膜电极三合一组件是保证臭氧发生系统的电化学反应能高效进行的核心，复合膜电极制备技术直接影响到臭氧装置的性能。但是目前制备复合膜电极首选仍是热压法，该法制备的催化层活性低，成本高。其他如粉末填充法则容易出现二氧化铅粉末的泄露等问题。

SPE 膜问题：在电解式臭氧发生器中用的最多的是 Nafion 膜，Nafion 的质子导体为大分子物质，其在催化层与催化材料的接触不是太好，而且其价格昂贵，据一些报道预测，在未来十几年内，Nafion 膜的制造成本不会低于 $200\$/\text{m}^2$ ，这也将成为电解式臭氧发生器应用受到限制的条件之一^[16,17]。

参考文献:

- [1] 魏征, 电解法臭氧发生装置的制备与性能研究. 2009.
- [2] 汪新民, 石宗明. 臭氧的制备及在水处理中的应用. 安徽化工, 2002, (4):32~34.
- [3] 白希尧, 张芝涛, 白敏葭等, 臭氧产生方法及其应用. 自然杂志. 2000, 22(6):347~354.
- [4] 苏小明, 王景平, 井新利. 固态聚合物电解质膜臭氧生成技术. 天津化工, 2004, 18(6):1~4.
- [5] A.A. Chernik, V.B. Drozdovich, I.M. Zhaiskii. Ozone Evolution at the Lead Dioxide Electrode in Sulfuric and Perchloric Acid Solutions. Russian Journal of Electrochemistry. 1997, 33(3):264~267.
- [6] A. A. Chernik, I. M. Zharskii. Ozone Generation on the Lead Dioxide Electrodes in a Sulfuric Acid Solution at Potentials of 2 to 3V. Russian Journal of Electrochemistry. 2000, 36(4):387~391.
- [7] L. M. Da Silva, L. A. De Faria, J. F. C. Boodts, et al. Electrochemical Ozone Production: Influence of the supporting Electrolyte on Kinetics and Current Efficiency. Electrochimica Acta. 2003, (48):699~709.
- [8] Cheng S A, Chan K Y. Electrolytic generation of ozone on an antimony doped tin dioxide coated electrode[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2004, 7(3):D4-D6.
- [9] 原鲜霞, 乔永进, 庞志成. 化学镀铂法制备交换膜燃料电池膜电极. 稀有金属, 2000, 24(4):265-271.

- [10] 周亚宁. PbO_2/SPE 复合膜电极的制备与优化. 郑州: 郑州大学, 2006.
- [11] 万亚珍. 浸渍氧化法制备 $\beta\text{-PbO}_2/\text{SPE}$ 复合膜电极研究. 郑州: 郑州大学, 2007.
- [12] 马淳安. 有机电化学合成导论. 北京: 科学出版社, 2002.
- [13] Morales S, Arriago L G, Cano U C, et al. Nafion quantity variation on electrodes used in SPE electrolyzer. ECS Transaction, 2006, 3(1):371-377.
- [14] 段天平, 夏代宽, 刘期崇, 等. SPE 复合膜及其制备技术. 化工进展, 1998,17(1):33-35.
- [15] 魏文英, 尹燕华. 固体聚合物电解质技术的应用. 河北化工, 2008,31(3):7-9.
- [16] J P Wang, et al. Effect of surface morphology of lead dioxide particles on their ozone generating performance. Applied surface Science, 2008,254:6666-6670.
- [17] 储金宇, 吴春笃, 陈万金, 等. 臭氧技术及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002.