



超临界

CHAO LINJIE SHUIJIEZHI ZHIBEI
NENGYUAN HE HUANJING CAILIAO

水介质制备能源和环境材料

王建成 著



國防工業出版社

National Defense Industry Press

超临界水介质制备能源 和环境材料

王建成 著



国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

超临界水介质制备能源和环境材料/王建成著. —北京:
国防工业出版社, 2013. 12

ISBN 978-7-118-09295-0

I. ①超… II. ①王… III. ①超临界-水-应用-能源-
材料制备②超临界-水-应用-环境工程-材料制备 IV. ①
TK01②TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 031752 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 880×1230 1/32 印张 5 $\frac{3}{4}$ 字数 155 千字

2013 年 12 月第 1 版第 1 次印刷 定价 25.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010)88540777

发行邮购: (010)88540776

发行传真: (010)88540755

发行业务: (010)88540717

前 言

超临界流体经过最近几十年的发展,不论是基础理论还是应用,都取得了长足的进展。超临界水由于其绿色环保,更是引起科学界和工业界广泛关注。而早在 20 世纪 90 年代初,便开始了超临界水反应介质在材料制备方面的研究,之后引起了广泛的关注,取得一系列的研究成果。近年来,本课题组在国家基金和山西省基金等基金资助下开展了以超临界水为反应介质在不同的载体上制备金属负载型吸附剂,以脱硫为探针反应,研究了超临界制备条件、载体和前驱体性质对吸附材料物理化学性质的影响规律。本书总结了上述研究和近年来国内外以超临界水为反应介质材料制备的新进展。

本书分 8 章。第 1 章介绍了超临界水的基本物理化学性质和超临界水在化学反应中的主要应用。第 2 章综述了近年超临界水热合成制备氧化物微粒的研究。第 3 章介绍了超临界水反应介质制备发光材料的工作。第 4 章简要回顾了煤气脱硫剂的种类和制备方法。第 5 章详细介绍了以氧化铝为载体,以超临界反应介质制备对脱硫性能的影响规律。第 6 章详细介绍了以活性炭为载体,不同脱硫剂和制备体系得到的吸附剂脱硫性质的对比,指明了超临界为反应介质的优缺点。第 7 章详细介绍了超临界水反应过程对载体的影响本质。第 8 章介绍了课题组最近开展的以超临界水为反应介质制备锂离子电极材料的研究。

本书由王建成著,韩丽娜校对。撰写过程中得到了鲍卫仁和常丽萍教授的鼓励和支持。感谢司伟平、邱彪、刘炼伟、秦浩辰等研究生的

辛勤工作。感谢鞠凤龙、陈影、李德奎、王兵、孟华、岳彩霞和乔辉等同学参与了相关资料的准备。

本书的主要读者对象是从事化学工业研究、设计和生产等工作的技术人员,以及有意于超临界水在材料制备应用等方面研究的科技工作者。本书也可作为化学工程以及相关专业大专院校教师、研究生和本科生的有益的参考书。

王建成

2013 年 9 月于太原理工大学

目 录

第 1 章 超临界水的性质和材料制备基础	1
1.1 超临界水的性质	1
1.1.1 超临界水的氢键	2
1.1.2 超临界水的密度	3
1.1.3 介电常数	4
1.1.4 离子积	5
1.1.5 超临界水的粘度	5
1.1.6 超临界水的扩散系数	6
1.1.7 超临界水的溶解度	6
1.2 SCW 对化学反应的影响	7
1.2.1 过渡状态理论	8
1.2.2 溶剂效应	9
1.3 超临界水技术的应用	10
1.3.1 超临界水中的氧化反应	10
1.3.2 超临界水中的水解反应	11
1.3.3 超临界水中的聚合物的降解反应	12
1.4 超临界水热合成技术优势	13
参考文献	15
第 2 章 超临界水制备超细金属氧化物	18
2.1 金属氧化物超微细颗粒材料发展现状	18

2.2 金属氧化物超微细颗粒材料制备方法	19
2.2.1 固相法	19
2.2.2 液相法	19
2.2.3 气相法	20
2.3 超临界流体制备金属氧化物超微细颗粒	20
2.3.1 勃姆石(AlOOH)和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	22
2.3.2 Fe 的氧化物	23
2.3.3 ZnO	25
2.3.4 Ni、NiO 和 CoO	26
2.3.5 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($x=0\sim 1$)	28
2.3.6 含钛的氧化物	29
2.3.7 其他的金属及金属氧化物	30
2.4 结论与展望	31
参考文献	31
第3章 超临界水制备硅酸锌	35
3.1 介绍	35
3.2 合成方法	37
3.2.1 传统方法	37
3.2.2 新方法和工艺	37
3.3 超临界水制备硅酸锌	41
参考文献	42
第4章 煤气脱硫剂制备基础	45
4.1 研究背景	45
4.2 国内外热煤气脱硫技术研究现状	46
4.2.1 炉外热煤气脱硫技术	46
4.2.2 炉内热煤气脱硫技术	47
4.2.3 电化学脱硫技术	47
4.2.4 膜分离脱硫技术	47

4.3	中高温煤气脱硫剂的研究	48
4.3.1	单一金属氧化物	49
4.3.2	复合金属氧化物	53
4.4	中高温煤气脱硫用载体	56
4.4.1	三氧化二铝载体	57
4.4.2	活性炭载体	58
4.4.3	二氧化钛载体	59
4.5	中高温煤气脱硫剂的制备方法	59
4.5.1	机械混合法	59
4.5.2	沉淀法	60
4.5.3	浸渍法	61
4.5.4	超临界水浸渍法	61
	参考文献	62
第5章	氧化铝基脱硫剂	65
5.1	超临界水制备、表征和脱硫评价方法	65
5.1.1	脱硫剂制备方法	66
5.1.2	脱硫剂的硫化	66
5.1.3	脱硫剂的表征方法	67
5.2	超临界水操作参数的影响	68
5.2.1	制备温度对氧化铝基吸附剂	68
5.2.2	制备时间对氧化铝基脱硫剂脱硫效率的影响	72
5.2.3	制备压力对氧化铝基脱硫剂脱硫效率的影响	74
5.3	活性组分的筛选和组合	74
5.3.1	单组分活性金属氧化物	74
5.3.2	两组分活性金属氧化物	75
5.3.3	三组分复合金属氧化物脱硫剂的脱硫效果	79
5.4	前驱体溶液种类和浓度	80
5.4.1	前驱体对脱硫剂的脱硫活性影响	80
5.4.2	前驱体浓度对锰基脱硫剂脱硫活性的影响	82

5.4.3	锰氧化物的上载量分析	83
5.4.4	金属氧化物的分散性(SEM)分析	84
5.4.5	脱硫剂的 H_2 -TPR 表征	86
5.4.6	脱硫剂的 FT-IR 分析	86
5.4.7	脱硫剂的拉曼结果分析	87
5.4.8	脱硫剂的 XPS 分析	89
5.4.9	脱硫剂比表面积和孔结构分析	90
5.4.10	前驱体溶液 pH 值对脱硫剂脱硫活性的影响	91
5.5	脱硫剂的再生性能	92
5.5.1	脱硫剂的再生性能	92
5.5.2	脱硫剂硫化-再生循环	94
5.5.3	再生后脱硫剂的机械强度表征	94
5.6	小结	95
	参考文献	96
第 6 章	活性炭基脱硫剂	97
6.1	活性金属组分的选择	97
6.1.1	单组分活性金属氧化物	97
6.1.2	双组分金属活性组分	100
6.2	超临界水制备条件	101
6.2.1	制备温度对吸附剂脱硫活性的影响	101
6.2.2	浸渍时间对吸附剂脱硫活性的影响	102
6.3	前驱体溶液和浸渍方法	104
6.3.1	前驱体对吸附剂脱硫活性的影响	104
6.3.2	超临界水浸渍法与等体积浸渍法的比较	105
6.3.3	吸附剂的 ICP 和 BET 表征	105
6.3.4	吸附剂的 XRD 表征	106
6.3.5	吸附剂的 XPS 表征	107
6.3.6	吸附剂的 SEM 和 TEM 表征	108
6.3.7	吸附剂的 XANES	113

6.3.8	活性组分的担载量对吸附剂脱硫活性的影响	115
6.4	前驱体溶液 pH 值对脱硫剂硫化性能的影响	117
6.4.1	脱硫剂中活性组分分析	118
6.4.2	脱硫剂的孔结构分析	119
6.4.3	脱硫剂活性组分上载量分析	119
6.5	小结	121
	参考文献	121
第 7 章	炭基载体对超临界水制备的影响	123
7.1	引言	123
7.2	载体亲水性对脱硫的影响	124
7.2.1	醋酸锰为前驱体	124
7.2.2	硝酸锰为前驱体	124
7.3	不同炭质材料载体的影响	125
7.3.1	脱硫活性	126
7.3.2	表征	127
7.4	不同活性炭载体制备的脱硫剂研究	128
7.4.1	不同活性炭载体对脱硫活性的影响	129
7.4.2	脱硫剂的活性组分分析	130
7.4.3	载体孔结构分析	132
7.4.4	脱硫剂的扫描电镜 (SEM) 分析	133
7.4.5	脱硫剂的 XPS 分析	135
7.4.6	活性炭载体的工业分析、元素分析以及 灰成分分析	137
7.4.7	活性炭载体中 K、Na 离子的催化作用考察	138
7.4.8	脱硫剂的 XANES 表征分析	139
7.5	小结	142
	参考文献	142
第 8 章	超临界水制备锂离子电池正极材料	144
8.1	引言	144

8.2	锂离子电池简介	147
8.2.1	锂离子电池的起源	147
8.2.2	工作原理与基本概念	148
8.3	正极材料	151
8.3.1	研究进展	151
8.3.2	锂离子电池正极材料的制备方法	154
8.4	超临界水热合成	157
8.4.1	概述	157
8.4.2	研究现状	158
8.5	小结与展望	165
	参考文献	167

第1章 超临界水的性质 和材料制备基础

1.1 超临界水的性质

水的温度和压力分别高于它的临界温度 T_c (374.3℃) 和临界压力 P_c (22.064 MPa) 时的状态称为超临界水 (Supercritical Water, SCW), 如图 1-1 所示。低于临界温度和压力, 且在临界状态附近区域时, 称为亚临界水 (Subcritical Water)。在超临界状态下, 水的许多物理化学性质发生了很大的变化, 其密度、介电常数、黏度、扩散系数、电导率和溶解性能都不同于通常状态下的水^[1-3]。超临界水、普通水和过热水的物理性质比较见表 1-1。由表 1-1 可以看出, 超临界水的密度远小于常温水, 其黏度仅为常温水的百分之几, 水的介电常数在常温常压下约

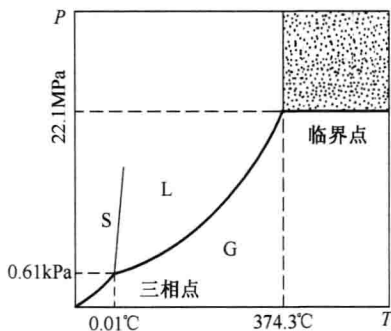


图 1-1 水的相图

表 1-1 不同状态水的性质比较

流 体	普通水	超临界水	过热蒸气
温度/℃	25	450	450
压力/MPa	0.1	27.6	1.4
介电常数	78.0	1.8	1.0
烃的溶解度/(mg/L)	—	∞	—
氧的溶解度/(mg/L)	8	∞	∞
密度/(kg/m ³)	998.0	128.0	4.19
黏度/(mPa·s)	0.89	2.98×10^{-2}	2.65×10^{-5}
雷诺数	18.5	553.0	622.0
有效扩散系数/(m ² /s)	7.74×10^{-10}	7.67×10^{-8}	1.79×10^{-7}

为 80, 在超临界条件下则非常低, 如在 450℃ 时, 水的介电常数急剧下降到 1.8, 同己烷等弱极性溶剂的值相当。超临界水的扩散系数较常温水约大两个数量级。超临界水各种特殊性质简介如下。

1.1.1 超临界水的氢键

水的许多独特性质与水分子之间的氢键密切相关。在水蒸气中水以单个的分子形式存在, 而在液态水中, 水分子间通过氢键形成大分子团簇^[4]。超临界水中大部分的氢键被破坏, 几个水分子以小团簇的形式存在, 几个分子之间通过氢键相连。随着温度的升高, 分子团簇的大小逐渐减小; 随着压力的升高, 分子的团簇略有增大^[4,6]。

Gorbaty^[5]等利用红外光谱研究了高温水中氢键的存在和温度的关系, 并得出如下的氢键度 X 和温度 t 的关系式:

$$X = (-8.68 \times 10^{-4})(t + 273.15) + 0.851$$

该式描述了在 7 ~ 526℃ 的温度范围内和密度 0.7 ~ 1.9g/cm³ 范围内 X 的行为。在 25℃ 时, 水的 X 值约为 0.55, 意味着液体水中的氢键约为冰的 1/2, 而在 400℃ 时, X 约为 0.3, 甚至到 500℃ 时, X 值也大于 0.2。这表明在较高的温度下, 氢键在水中仍可以存在。

Walrafen^[7]等通过研究超临界温度和氢键的关系, 得出当温度升

高至超临界温度点时,形成的饱和水蒸气中氢键的增加数量恰恰和液相中氢键减少的数量相当,而此时液相中的氢键数量约占总体的17%。Kalinichev 等^[8]模拟研究了水的温度、压力和密度对水结构的影响。研究表明:温度升高能够迅速降低氢键的总数,水中氧的化学结构被破坏。常温下,压力的改变稍微增加了氢键的数量。周健等^[9]采用分子动力学模拟的方法对超临界条件下水的结构特性进行了研究,结果表明:超临界状态水分子之间的氢键作用减弱,分子极性大大降低,扩散系数得到了极大提高。

1.1.2 超临界水的密度

水在标准状态下的密度为 1g/cm^3 ,在临界点时为 0.32g/cm^3 ,约为常温下的 $1/3$ 。并且随着压力的升高,水的密度呈增加趋势;随着温度的升高,水的密度呈降低的趋势。温度对 SCW 密度的影响如图 1-2 所示。在通常情况下,水的密度随温度和压力变化并不敏感,但在超临界区域内,当这些条件变化时,水的密度值可以大幅度地改变。如 400°C 时,当压力在 $20 \sim 35\text{MPa}$ 范围内变化时,水的密度可由 0.10g/cm^3 变到 0.48g/cm^3 ; 20MPa 时,当温度在 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 范围内变化时,水的密度可由 0.10g/cm^3 变到 0.55g/cm^3 。

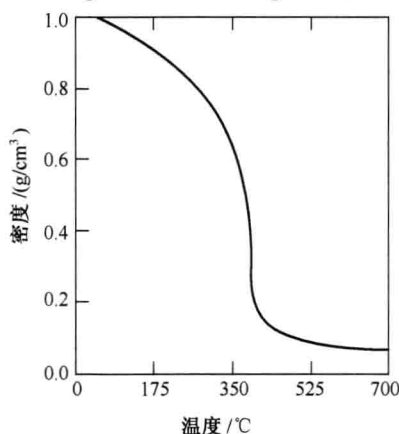


图 1-2 SCW 的温度对 SCW 密度的影响^[10-12]

SCW 密度随温度、压力变化十分敏感, SCW 的许多性质随其密度变化而变化, 如图 1-3 所示。超临界水的黏度、介电常数、离子积等均随密度增加而增加, 扩散系数随密度增加而减小^[12]。因此, 可通过调节温度和压力的方法来达到控制 SCW 性质的目的^[2]。

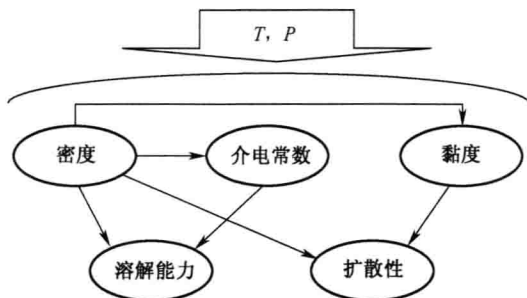


图 1-3 SCW 的控制特性

1.1.3 介电常数

在常温、常压水中, 由于存在强的氢键作用, 水的介电常数较大, 约为 78。但随温度、压力的升高, 水的介电常数急剧下降。温度对 SCW 介电常数的影响如图 1-4 所示。在 130℃、密度为 0.9g/cm³ 时, 水的介

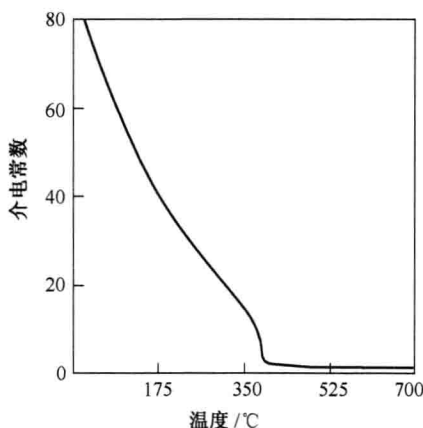


图 1-4 SCW 的温度对介电常数的影响^[11,12]

电常数为 50;在 260℃ 或水的密度为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$,水的介电常数为 25;而在临界点,水的介电常数同己烷(介电常数 2)等弱极性溶剂的值相当。此时的水表现得更像一个非极性溶剂,在临界温度以上,几乎全部有机物都能溶解。

1.1.4 离子积

水的密度和温度对离子积均有影响,但以密度的影响为主,密度越高,水的离子积越大。标准条件下,水的离子积为 $10^{-14}(\text{mol}/\text{dm}^3)^2$ 。在临界点附近,由于温度的升高使水的密度迅速下降,导致离子积减小。温度对 SCW 的离子积的影响如图 1-5 所示。在 450℃ 和 25MPa 下,水密度为 $0.11\text{g}/\text{cm}^3$,此时水的离子积为 $10^{-21.6}(\text{mol}/\text{dm}^3)^2$,远小于标准状况下的数值。而在远离临界点时,随密度升高,水的离子积增大。

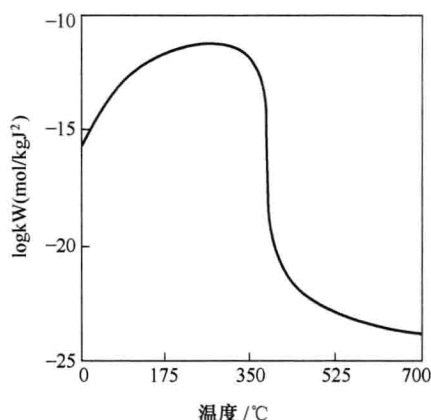


图 1-5 温度对 SCW 的离子积的影响(25MPa) [10,12]

1.1.5 超临界水的粘度

一般情况下,液体的粘度会随着温度的升高而减少,气体的粘度则会随着温度的升高而增大。图 1-6 为水的粘度—温度—密度关系图。由图中可以看出在水的低密度区域内,粘度会随着温度的逐渐升高而缓慢增大;而在高密度区内,粘度则随着温度的逐渐升高而急剧下降。

但可以看出在密度为 $0.6 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ 、温度为 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 时, 出现一个较宽的连续区域, 在该区间内, 温度和水的密度对其粘度的影响较小, 此时的超临界水的粘度仅仅是常温、常压下液态水的 $1/10$ 。此时在低粘度的条件下, 超临界水分子和其溶液中的溶质分子均会产生较高的分子迁移率, 而低粘度和高迁移率则会使溶质分子在超临界水中的扩散变得容易, 可以说超临界水是一种很好的反应介质。

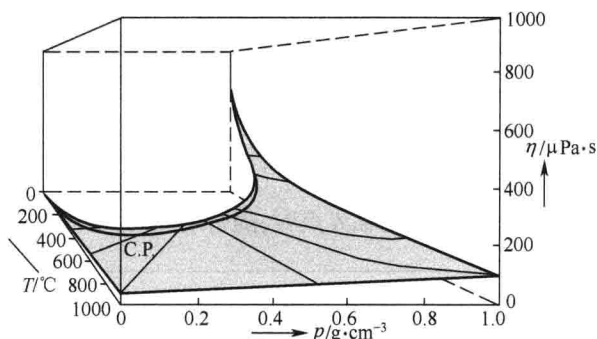


图 1-6 超临界水的粘度—温度—密度图

1.1.6 超临界水的扩散系数

溶质的扩散系数会直接影响到其化学反应速率, 而扩散系数可以通过水的自扩散系数进行相应的估算。和过热蒸气相比, 超临界水的扩散系数要小, 但与常态下水的扩散系数相比要大得多, 如表 1 所列。由于在高温、高压条件下, 通过实验来测定水的扩散系数很难, 所以在具体的应用中, 在知道溶质粒径、水的粘度的情况下, 可以通过 Stokes 公式对水的二元扩散系数进行推算。这时的溶质扩散系数与水的粘度成反比关系^[12]。在 SCW 中, 气液相界面消失, 流体的传输性能改善, 具有低黏性和高扩散性, 表面张力为零, 向固体内部的细孔中的浸透能力非常强。

1.1.7 超临界水的溶解度

由于 SCW 中氢键和介电常数与环境状态下的水大不相同, 使得其