

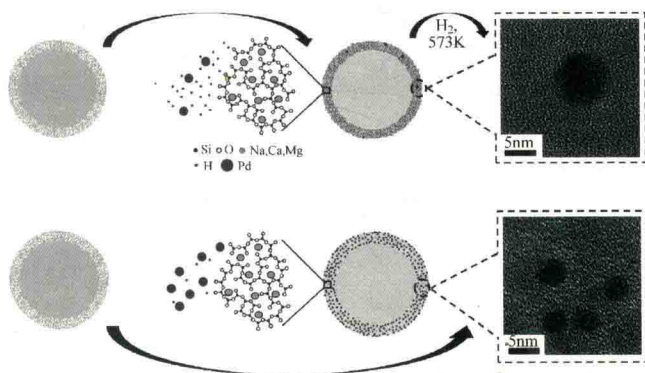
清华大学优秀博士学位论文丛书



核壳多孔玻璃负载型 催化剂的制备

申春 著 Shen Chun

The Design and Synthesis of Heterogeneous Catalysts
over Porous Egg-shell Glass



清华大学出版社
TSINGHUA UNIVERSITY PRESS

清华大学优秀博士学位论文丛书

核壳多孔玻璃负载型 催化剂的制备

申春 著 Shen Chun

The Design and Synthesis of Heterogeneous Catalysts
over Porous Egg-shell Glass

清华大学出版社
北 京

内 容 简 介

本书以高活性负载型催化剂的可控制备为目标,选择应用广泛的负载型钨、镍催化剂和负载型含钛催化剂为研究对象,以廉价的核壳结构多孔玻璃微珠作为载体,针对核壳结构多孔玻璃的结构调控规律,负载型纳米颗粒成核与生长过程中的传递和反应基本规律等关键科学问题开展研究工作,为绿色、可控、性能优异的催化材料制备及其工程应用提供思路,供相关领域研究者参考。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

核壳多孔玻璃负载型催化剂的制备/申春著. —北京:清华大学出版社,2018
ISBN 978-7-302-45845-6

I. ①核… II. ①申… III. ①催化剂载体—研究 IV. ①TQ426.65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 288627 号

责任编辑:魏贺佳

封面设计:傅瑞学

责任校对:王淑云

责任印制:刘海龙

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社 总 机:010-62770175

邮 政 电 话:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:三河市铭诚印务有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:155mm×235mm 印 张:9.25 插 页:1 字 数:156 千字

版 次:2018 年 6 月第 1 版 印 次:2018 年 6 月第 1 次印刷

定 价:69.00 元

产品编号:070773-01



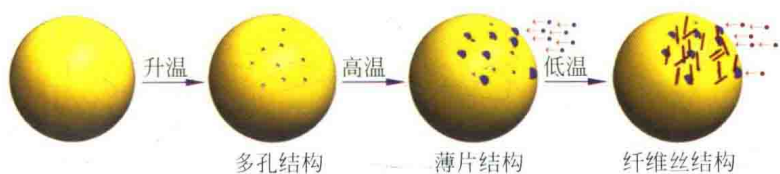


图 2.8 300℃刻蚀的微珠不同形貌产生原因示意图

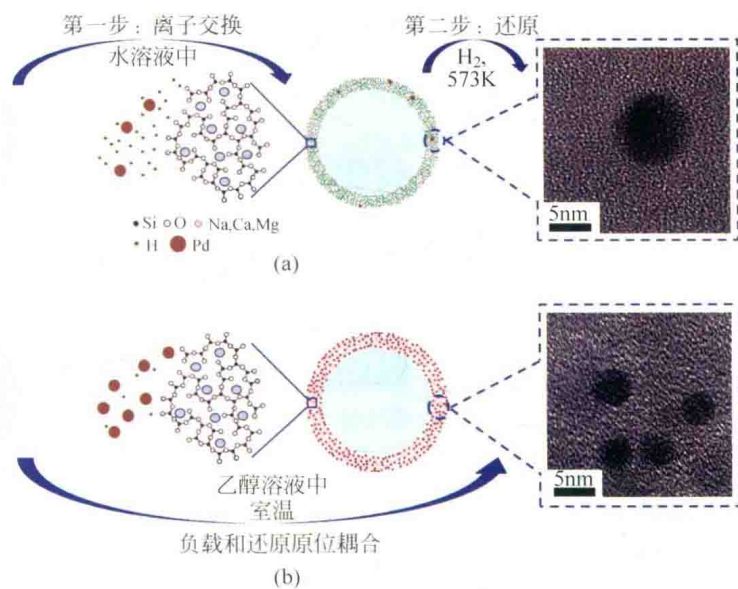


图 3.3 两种负载型钯催化剂的制备方法的对比

(a) 两步法；(b) 一步法

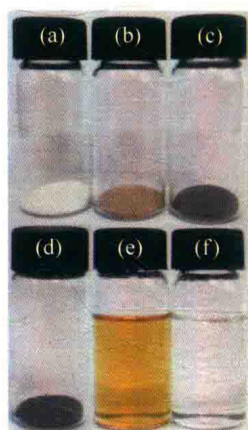


图 3.5 负载钡前后溶液和玻璃微珠颜色的变化

(a) 核壳多孔玻璃微珠；(b) 在 Pd^{2+} 的水溶液中交换后的玻璃微珠；(c) 高温氢气还原后的玻璃微珠；(d) 在氯化钡的乙醇溶液中负载后的玻璃微珠；(e) 负载前氯化钡的乙醇溶液；(f) 负载后氯化钡的乙醇溶液

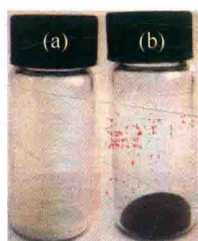


图 3.10 负载镍前后核壳多孔玻璃微珠颜色的变化

(a) 负载前；(b) 负载后

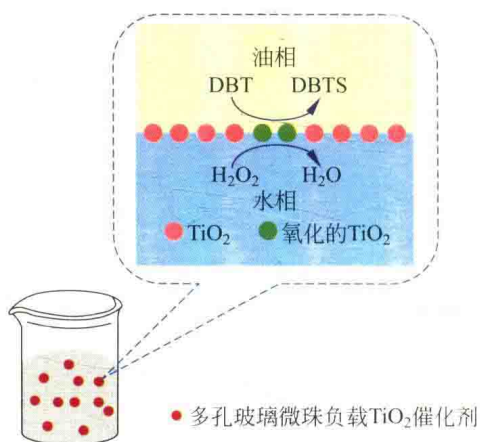


图 4.23 多孔玻璃微珠负载的 TiO_2 纳米颗粒的类双亲催化剂的效果示意图

一流博士生教育 体现一流大学人才培养的高度(代丛书序)^①

人才培养是大学的根本任务。只有培养出一流人才的高校,才能够成为世界一流大学。本科教育是培养一流人才最重要的基础,是一流大学的底色,体现了学校的传统和特色。博士生教育是学历教育的最高层次,体现出一所大学人才培养的高度,代表着一个国家的人才培养水平。清华大学正在全面推进综合改革,深化教育教学改革,探索建立完善的博士生选拔培养机制,不断提升博士生培养质量。

学术精神的培养是博士生教育的根本

学术精神是大学精神的重要组成部分,是学者与学术群体在学术活动中坚守的价值准则。大学对学术精神的追求,反映了一所大学对学术的重视、对真理的热爱和对功利性目标的摒弃。博士生教育要培养有志于追求学术的人,其根本在于学术精神的培养。

无论古今中外,博士这一称号都是和学问、学术紧密联系在一起,和知识探索密切相关。我国的博士一词起源于2000多年前的战国时期,是一种学官名。博士任职者负责保管文献档案、编撰著述,须知识渊博并负有传授学问的职责。东汉学者应劭在《汉官仪》中写道:“博者,通博古今;士者,辩于然否。”后来,人们逐渐把精通某种职业的专门人才称为博士。博士作为一种学位,最早产生于12世纪,最初它是加入教师行会的一种资格证书。19世纪初,德国柏林大学成立,其哲学院取代了以往神学院在大学中的地位,在大学发展的历史上首次产生了由哲学院授予的哲学博士学位,并赋予了哲学博士深层次的教育内涵,即推崇学术自由、创造新知识。哲学博士的设立标志着现代博士生教育的开端,博士则被定义为独立从事学术研究、具备创造新知识能力的人,是学术精神的传承者和光大者。

^① 本文首发于《光明日报》,2017年12月5日。

博士生学习期间是培养学术精神最重要的阶段。博士生需要接受严谨的学术训练,开展深入的学术研究,并通过发表学术论文、参与学术活动及博士论文答辩等环节,证明自身的学术能力。更重要的是,博士生要培养学术志趣,把对学术的热爱融入生命之中,把捍卫真理作为毕生的追求。博士生更要学会如何面对干扰和诱惑,远离功利,保持安静、从容的心态。学术精神特别是其中所蕴含的科学理性精神、学术奉献精神不仅对博士生未来的学术事业至关重要,对博士生一生的发展都大有裨益。

独创性和批判性思维是博士生最重要的素质

博士生需要具备很多素质,包括逻辑推理、言语表达、沟通协作等,但是最重要的素质是独创性和批判性思维。

学术重视传承,但更看重突破和创新。博士生作为学术事业的后备力量,要立志于追求独创性。独创意味着独立和创造,没有独立精神,往往很难产生创造性的成果。1929年6月3日,在清华大学国学院导师王国维逝世二周年之际,国学院师生为纪念这位杰出的学者,募款修造“海宁王静安先生纪念碑”,同为国学院导师的陈寅恪先生撰写了碑铭,其中写道:“先生之著述,或有时而不章;先生之学说,或有时而可商;惟此独立之精神,自由之思想,历千万祀,与天壤而同久,共三光而永光。”这是对于一位学者的极高评价。中国著名的史学家、文学家司马迁所讲的“究天人之际、通古今之变,成一家之言”也是强调要在古今贯通中形成自己独立的见解,并努力达到新的高度。博士生应该以“独立之精神、自由之思想”来要求自己,不断创造新的学术成果。

诺贝尔物理学奖获得者杨振宁先生曾在20世纪80年代初对到访纽约州立大学石溪分校的90多名中国学生、学者提出:“独创性是科学工作者最重要的素质。”杨先生主张做研究的人一定要有独创的精神、独到的见解和独立研究的能力。在科技如此发达的今天,学术上的独创性变得越来越难,也愈加珍贵和重要。博士生要树立敢为天下先的志向,在独创性上下功夫,勇于挑战最前沿的科学问题。

批判性思维是一种遵循逻辑规则、不断质疑和反省的思维方式,具有批判性思维的人勇于挑战自己、敢于挑战权威。批判性思维的缺乏往往被认为是中国学生特有的弱项,也是我们在博士生培养方面存在的一个普遍问题。2001年,美国卡内基基金会开展了一项“卡内基博士生教育创新计划”,针对博士生教育进行调研,并发布了研究报告。该报告指出:在美国和

欧洲,培养学生保持批判而质疑的眼光看待自己、同行和导师的观点同样非常不容易,批判性思维的培养必须要成为博士生培养项目的组成部分。

对于博士生而言,批判性思维的养成要从如何面对权威开始。为了鼓励学生质疑学术权威、挑战现有学术范式,培养学生的挑战精神和创新能力,清华大学在2013年发起“巅峰对话”,由学生自主邀请各学科领域具有国际影响力的学术大师与清华学生同台对话。该活动迄今已经举办了21期,先后邀请17位诺贝尔奖、3位图灵奖、1位菲尔兹奖获得者参与对话。诺贝尔化学奖得主巴里·夏普莱斯(Barry Sharpless)在2013年11月来清华参加“巅峰对话”时,对于清华学生的质疑精神印象深刻。他在接受媒体采访时谈道:“清华的学生无所畏惧,请原谅我的措辞,但他们真的很有胆量。”这是我听到的对清华学生的最高评价,博士生就应该具备这样的勇气和能力。培养批判性思维更难的一层是要有勇气不断否定自己,有一种不断超越自己的精神。爱因斯坦说:“在真理的认识方面,任何以权威自居的人,必将在上帝的嬉笑中垮台。”这句名言应该成为每一位从事学术研究的博士生的箴言。

提高博士生培养质量有赖于构建全方位的博士生教育体系

一流的博士生教育要有一流的教育理念,需要构建全方位的教育体系,把教育理念落实到博士生培养的各个环节中。

在博士生选拔方面,不能简单按考分录取,而是要侧重评价学术志趣和创新潜力。知识结构固然重要,但学术志趣和创新潜力更关键,考分不能完全反映学生的学术潜质。清华大学在经过多年试点探索的基础上,于2016年开始全面实行博士生招生“申请-审核”制,从原来的按照考试分数招收博士生转变为按科研创新能力、专业学术潜质招收,并给予院系、学科、导师更大的自主权。《清华大学“申请-审核”制实施办法》明晰了导师和院系在考核、遴选和推荐上的权利和职责,同时确定了规范的流程及监管要求。

在博士生导师资格确认方面,不能论资排辈,要更看重教师的学术活力及研究工作的前沿性。博士生教育质量的提升关键在于教师,要让更多、更优秀的教师参与到博士生教育中来。清华大学从2009年开始探索将博士生导师评定权下放到各学位评定分委员会,允许评聘一部分优秀副教授担任博士生导师。近年来学校在推进教师人事制度改革过程中,明确教研系列助理教授可以独立指导博士生,让富有创造活力的青年教师指导优秀的青年学生,师生相互促进、共同成长。

在促进博士生交流方面,要努力突破学科领域的界限,注重搭建跨学科的平台。跨学科交流是激发博士生学术创造力的重要途径,博士生要努力提升在交叉学科领域开展科研工作的能力。清华大学于2014年创办了“微沙龙”平台,同学们可以通过微信平台随时发布学术话题、寻觅学术伙伴。3年来,博士生参与和发起“微沙龙”12000多场,参与博士生达38000多人次。“微沙龙”促进了不同学科学生之间的思想碰撞,激发了同学们的学术志趣。清华于2002年创办了博士生论坛,论坛由同学自己组织,师生共同参与。博士生论坛持续举办了500期,开展了18000多场学术报告,切实起到了师生互动、教学相长、学科交融、促进交流的作用。学校积极资助博士生到世界一流大学开展交流与合作研究,超过60%的博士生有海外访学经历。清华于2011年设立了发展中国家博士生项目,鼓励学生到发展中国家亲身体验和调研,在全球化背景下研究发展中国家的各类问题。

在博士学位评定方面,权力要进一步下放,学术判断应该由各领域的学者来负责。院系二级学术单位应该在评定博士论文水平上拥有更多的权力,也应担负更多的责任。清华大学从2015年开始把学位论文的评审职责授权给各学位评定分委员会,学位论文质量和学位评审过程主要由各学位分委员会进行把关,校学位委员会负责学位管理整体工作,负责制度建设和争议事项处理。

全面提高人才培养能力是建设世界一流大学的核心。博士生培养质量的提升是大学办学质量提升的重要标志。我们要高度重视、充分发挥博士生教育的战略性、引领性作用,面向世界、勇于进取,树立自信、保持特色,不断推动一流大学的人才培养迈向新的高度。

邱勇

清华大学校长

2017年12月5日

丛书序二

以学术型人才培养为主的博士生教育,肩负着培养具有国际竞争力的高层次学术创新人才的重任,是国家发展战略的重要组成部分,是清华大学人才培养的重中之重。

作为首批设立研究生院的高校,清华大学自20世纪80年代初开始,立足国家和社会需要,结合校内实际情况,不断推动博士生教育改革。为了提供适宜博士生成长的学术环境,我校一方面不断地营造浓厚的学术氛围,一方面大力推动培养模式创新探索。我校已多年运行一系列博士生培养专项基金和特色项目,激励博士生潜心学术、锐意创新,提升博士生的国际视野,倡导跨学科研究与交流,不断提升博士生培养质量。

博士生是最具创造力的学术研究新生力量,思维活跃,求真求实。他们在导师的指导下进入本领域研究前沿,吸取本领域最新的研究成果,拓宽人类的认知边界,不断取得创新性成果。这套优秀博士学位论文丛书,不仅是我校博士生研究工作前沿成果的体现,也是我校博士生学术精神传承和光大的体现。

这套丛书的每一篇论文均来自学校新近每年评选的校级优秀博士学位论文。为了鼓励创新,激励优秀的博士生脱颖而出,同时激励导师悉心指导,我校评选校级优秀博士学位论文已有20多年。评选出的优秀博士学位论文代表了我校各学科最优秀的博士学位论文的水平。为了传播优秀的博士学位论文成果,更好地推动学术交流与学科建设,促进博士生未来发展和成长,清华大学研究生院与清华大学出版社合作出版这些优秀的博士学位论文。

感谢清华大学出版社,悉心地为每位作者提供专业、细致的写作和出版指导,使这些博士论文以专著方式呈现在读者面前,促进了这些最新的优秀研究成果的快速广泛传播。相信本套丛书的出版可以为国内外各相关领域或交叉领域的在读研究生和科研人员提供有益的参考,为相关学科领域的发展和优秀科研成果的转化起到积极的推动作用。

感谢丛书作者的导师们。这些优秀的博士学位论文,从选题、研究到成文,离不开导师的精心指导。我校优秀的师生导学传统,成就了一项项优秀的研究成果,成就了一大批青年学者,也成就了清华的学术研究。感谢导师们为每篇论文精心撰写序言,帮助读者更好地理解论文。

感谢丛书的作者们。他们优秀的学术成果,连同鲜活的思想、创新的精神、严谨的学风,都为致力于学术研究的后来者树立了榜样。他们本着精益求精的精神,对论文进行了细致的修改完善,使之在具备科学性、前沿性的同时,更具系统性和可读性。

这套丛书涵盖清华众多学科,从论文的选题能够感受到作者们积极参与国家重大战略、社会发展问题、新兴产业创新等的研究热情,能够感受到作者们的国际视野和人文情怀。相信这些年轻作者们勇于承担学术创新重任的社会责任感能够感染和带动越来越多的博士生们,将论文书写在祖国的大地上。

祝愿丛书的作者们、读者们和所有从事学术研究的同行们在未来的道路上坚持梦想,百折不挠!在服务国家、奉献社会和造福人类的事业中不断创新,做新时代的引领者。

相信每一位读者在阅读这一本本学术著作的时候,在吸取学术创新成果、享受学术之美的同时,能够将其中所蕴含的科学理性精神和学术奉献精神传播和发扬出去。



清华大学研究生院院长

2018年1月5日

导师序言

现代化学工业,如石油加工业、能源工业、制药工业等,广泛使用催化剂。90%以上化工产品的生产过程强烈依赖于催化剂的使用。随着世界工业的发展,保护人类赖以生存的大气、水源和土壤,防止环境污染已经是一项迫在眉睫的任务,在这方面,催化剂也发挥着不可替代的作用。可见,催化科学技术对国家的经济和环境发挥了至关重要的作用,具有广阔而光明的发展前景。

按催化材料与反应体系是否在同一物相中,可将催化剂分为非均相催化剂、均相催化剂和酶催化剂。负载型催化剂是具有广泛工业应用的非均相催化剂的一个分支。负载型催化剂多指将纳米颗粒等活性物质分散在微米级或毫米级惰性载体上制备得到的催化材料。该类催化剂克服了纳米颗粒在使用过程中因团聚造成的活性下降、难以分离回收等诸多问题。但是,负载型催化剂的设计与可控制备仍然面临诸多挑战,负载型催化剂的绿色可控制备依然是材料化工领域的前沿和热点。

基于以上背景,本论文以高活性负载型催化剂的可控制备为目标,以负载型钨、镍催化剂和负载型含钛催化剂为研究对象,以廉价的核壳结构多孔玻璃微珠作为载体,针对核壳结构多孔玻璃的结构调控规律和负载型纳米颗粒成核与生长过程中的传递和反应基本规律等开展系统的研究工作。发展了多孔玻璃微珠的制备新工艺,提出了多孔玻璃微珠负载金属纳米颗粒催化剂和负载型含钛催化剂的制备新方法,制备了多种高活性的负载型催化材料。

本工作有以下两个创新点。首先是工艺创新,完善了核壳多孔玻璃微珠的清洁制备技术,发展了负载型金属纳米颗粒及负载型含钛催化剂的制

备新工艺;其次是材料创新,制备了多种负载型催化剂,为高效负载型催化剂的可控制备和工程应用奠定了坚实基础。

基于催化剂在现代化学工程中的重要作用,针对催化剂表面的结构、性质、构性关系及调控的研究,尤其是针对负载型纳米催化剂表面的研究,具有重要的科学和实用价值。本工作对催化剂表面纳微结构的形成规律、表面性质与纳微结构的关系、界面作用机理和动力学过程等进行了系统的研究,取得的学术贡献对于高效非均相催化剂的设计与开发有较好的借鉴意义,对于催化剂制备方法和工业应用有良好的推动作用。当然,由于负载型催化剂的种类繁多,相关的应用领域十分广泛,因此对于负载型催化剂制备技术的共性规律的研究仍是学术界和产业界共同关心的课题,需要不断深入。

骆广生

清华大学化学工程系

2016年7月

摘要

负载型催化剂的绿色可控制备是材料化工领域的前沿和热点。本论文以高活性负载型催化剂的可控制备为目标,选择应用广泛的负载型钯、镍催化剂和负载型含钛催化剂为研究对象,以廉价的核壳结构多孔玻璃微珠作为载体,针对核壳结构多孔玻璃的结构调控规律和负载型纳米颗粒成核与生长过程中的传递和反应基本规律等关键科学问题开展研究工作,希望为绿色、可控、性能优异的催化材料制备及其工程应用提供思路。

基于亚临界水与玻璃的反应性能,改进了核壳结构多孔玻璃微珠的制备工艺,提出利用釜式反应器通过“反应—溶解迁移—再生长”三个步骤制备内核致密、壳层疏松的核壳结构多孔玻璃微珠的新工艺,成功制备了重复性好、形貌均匀、比表面积大的核壳结构多孔玻璃微珠,其比表面积可达 $160\text{m}^2/\text{g}$ 。

以负离子配位多面体模型的基元生长理论为基础,通过在亚临界水环境中调控“反应—溶解迁移—再生长”过程,实现了对其壳层组成和结构的可控调节,制备出了具有多孔结构、薄片阵列结构和纤维丝结构等多种不同形貌的核壳结构材料。这些材料均表现出了优异的离子交换性能,对 Cu^{2+} 、 Ag^+ 和 Ni^{2+} 三种金属离子的最大吸附容量分别是 81.33mg/g 、 149.33mg/g 和 42.96mg/g 。

基于多孔玻璃微珠的离子交换特性,提出了多孔玻璃微珠负载金属纳米颗粒催化剂的制备新方法,制备了高活性的负载型钯和镍催化剂。钯纳米颗粒的平均粒径和负载量分别为 3.75nm 和 55.00mg/g ,镍纳米颗粒的平均粒径和负载量分别为 1.80nm 和 46.40mg/g 。制备的催化剂在蒽醌加氢和环己烯加氢反应中均表现出了良好的催化性能。该方法还可以推广至其他多种负载型贵金属纳米颗粒及负载型非贵金属纳米颗粒材料的可控制备。

根据多孔玻璃表面与纳米颗粒的相互作用,提出了多孔玻璃微珠负载钛硅分子筛和负载纳米二氧化钛催化剂的制备新方法,成功制备了粒径小、

分布窄的负载型含钛纳米颗粒催化剂,催化剂的形貌和负载量均可有效调控。这两种催化剂对油品中含硫有机物的氧化反应均体现了优良的催化性能,且对产物具有良好的吸附特性,实现了氧化反应和吸附分离的原位耦合,为绿色、高效、低成本的深度脱硫提供了新途径。

关键词: 负载型催化剂;纳米颗粒;核壳结构;加氢反应;氧化脱硫

Abstract

Controllable preparation of heterogeneous catalysts in the green way is of great importance in the field of chemical materials. Aimed at efficient preparation of Pd, Ni and Ti-containing catalysts in the immobilization mode, porous glass beads were chosen as the support. It is necessary to investigate some key problems in this field, for example, the regulating characteristics in the structure of porous glass and the relationship between the morphology of nanoparticles and the nucleation-growth process. In order to prepare heterogeneous catalysts with high catalytic activity and selectivity, fundamental research has been carried on.

Based on the "corrosion-ion migration-recondensation" strategy, the subcritical water treatment method was improved for preparing porous glass beads with an egg-shell structure in a batch reactor. It exhibited obvious advantages in morphology uniformity and repeatability. The specific surface area could be enlarged to $160\text{m}^2/\text{g}$ after the subcritical water treatment.

On the basis of the growth unit model of the anion coordination polyhedron theory, porous glass beads with different shell morphologies namely pores, flakes and fibers were prepared. These porous glass beads showed good ion exchange properties. Ion sorption capacities for Cu^{2+} , Ag^+ and Ni^{2+} were 81.33mg/g , 149.33mg/g and 42.96mg/g , respectively.

A novel in-situ method to prepare mono-dispersed metal nanoparticles supported on porous glass was developed. It integrated two processes of ion exchange and reduction in one step. The mean particle size and maximum loading amount of Pd nanoparticles were 3.75nm and 55.00mg/g , respectively. And Ni nanoparticles with the mean diameter of 1.80nm were well dispersed on the surface of porous glass. The adsorption capacity for Ni reached 46.40mg/g . The as-prepared Pd and Ni nanoparticles supported

on porous glass displayed excellent catalytic performance both in hydrogenation of cyclohexene and 2-ethylanthraquinone. In addition, the method was also successfully applied to prepare other metal nanoparticles (for example, Ag, Au, Cu and Co) supported on porous glass beads.

TS-1 and TiO_2 nanoparticles supported on porous glass with small mean particle size and narrow size distribution have been successfully prepared. Their particle size and loading amount were both highly controllable. Both of the two catalysts exhibited high catalytic activity and good stability for oxidative desulfurization. Besides, due to the good adsorptive property for the product of the as-prepared catalysts, it integrated the reaction and separation in one step. The new reusable catalysts provided an alternative for highly efficient ultra-deep desulfurization in a green way.

Key Words: Heterogeneous Catalysts; Nanoparticles; Egg-shell Structure; Hydrogenation; Oxidative Desulfurization