

胶体晶体模板法构筑3DOM催化材料及其甲烷干重整抗失活机制

隋文宽, 王子涵, 刘相洋, 李莎, 于峰, 闫晓亮

(太原理工大学 化学与化工学院, 山西 太原 030024)

摘要: 甲烷干重整(DRM)反应是将 CH_4 和 CO_2 转化为合成气的重要途径。然而, Ni基催化剂在反应过程中易发生积碳和烧结, 从而失活。三维有序大孔(3DOM)材料具有孔径可调、孔道周期性排列且相互贯通的特点, 在促进活性组分分散、强化传质和稳定金属颗粒等方面表现出明显优势, 为提升Ni基催化剂抗失活性提供了可行思路。首先, 概述了3DOM材料的可控制备, 重点探究了胶体晶体模板法中模板微球制备、模板组装、前驱体填充和模板去除对3DOM材料孔径尺寸、有序性与骨架完整性的影响。然后, 总结了3DOM材料通过强化传质、构筑氧空位与碱性位促进碳前驱体转化的抗积碳机制, 以及通过孔道限域和增强金属-载体相互作用的抗烧结机制。最后, 展望了3DOM材料的可控制备、结构分析和工程化应用的研究方向。

关键词: 三维有序大孔材料; Ni基催化剂; 胶体晶体模板法; 甲烷干重整; 抗积碳; 抗烧结

中图分类号: TB383 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-2547(XXXX)XX-001-10

3DOM catalytic materials prepared by colloidal crystal template method and their deactivation resistance mechanisms in dry reforming of methane

SUI Wenkuan, WANG Zihan, LIU Xiangyang, LI Sha, YU Feng, YAN Xiaoliang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: Dry reforming of methane (DRM) is an important route for the conversion of CH_4 and CO_2 to syngas. However, Ni-based catalysts are prone to coke and sintering during the reaction process, leading to deactivation. Three-dimensional ordered macroporous (3DOM) materials, featuring tunable pore sizes and periodically arranged interconnected pore channels, offer significant advantages of promoting active-phase dispersion, enhancing mass transfer and stabilizing metal particles, thus providing feasible ideas for improving the deactivation resistance of Ni-based catalysts. Firstly, the controllable synthesis of 3DOM materials was outlined, with a focus on exploring the effects of template microsphere preparation, template assembly, precursor infiltration and template removal in the colloidal crystal template method on the pore size, orderliness, and framework integrity of 3DOM materials. Then, the coke resistance mechanisms of 3DOM materials, including enhancing mass transfer and the generation of oxygen vacancies and basic sites to promote the conversion of carbon precursors, and sintering resistance mechanisms, including pore confinement and strengthening metal-support interactions, were summarized. Finally, the research directions for controlled preparation, structural analysis and engineering application of 3DOM materials were discussed.

Keywords: three-dimensional ordered macroporous materials; Ni-based catalysts; colloidal crystal template method; dry reforming of methane; coke resistance; sintering resistance

甲烷干重整(dry reforming of methane, DRM)反应可将 CH_4 和 CO_2 两种温室气体转化为合成气, 是实现温室气体资源化利用的重要途径之一^[1]。Ni

基催化剂价格低廉、储量丰富且具有媲美贵金属的催化性能, 被广泛应用于DRM反应体系。然而, DRM反应是强吸热反应, 通常需要在高温下进行,

收稿日期: 2026-03-04; 修回日期: 2026-04-01。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22578301)。

第一作者: 隋文宽(1999—), 硕士研究生, 研究方向为三维有序大孔材料合成, E-mail: 2446526757@qq.com。

通信作者: 闫晓亮(1985—), 博士, 教授, 研究方向为工业镍基催化剂设计, E-mail: yanxiaoliang@tyut.edu.cn。

反应过程中伴随着积碳和金属烧结等问题,导致催化剂催化性能下降^[2-3]。其中,碳沉积主要来自甲烷裂解生成的碳物种沉积在金属表面逐渐生长为碳纳米管,将Ni颗粒从载体表面剥离或在其表面形成包覆层,导致活性位点被覆盖^[4]。此外,金属Ni的塔曼温度较低,在高温条件下易发生迁移、团聚并烧结,导致活性位点数量减小。同时,烧结形成的大颗粒更容易诱导积碳生成,进一步加剧催化剂失活。针对上述问题,研究者围绕活性组分调控、助剂引入以及载体优化等方面开展了大量研究。其中,载体结构不仅影响活性金属的分散状态、金属-载体相互作用强弱,还会通过孔结构特征影响反应物扩散、产物脱附以及表面碳物种生成与去除。因此,构筑兼具高效传质性能、丰富的表面活性位和良好金属锚定作用的载体结构,是提升Ni基催化剂抗失活性能的重要途径。

传统微孔和介孔材料主要依赖孔结构提供的高比表面积来促进活性组分分散^[5],但在DRM反应条件下,其较小的孔径易造成传质受限,不利于表面碳物种及时去除,易出现孔道局部堵塞,降低活性位利用率和催化剂稳定性^[6]。三维有序大孔(three dimensionally ordered macroporous, 3DOM)材料是指孔径大于50 nm、孔道周期性排列且彼此贯通的材料。近年来,该类材料因其明确的孔隙排列、可调的孔径以及贯通相连的大孔孔道而受到广泛关注。3DOM材料的贯通孔道可强化催化剂内部传质,孔道表面存在丰富的氧空位/碱性位有助于CO₂吸附活化及碳物种消除^[7],可有效缓解碳物种局部浓度高引发的积碳问题。此外,3DOM材料中的孔道结构为金属颗粒提供了限域环境,同时高比表面积还有利于活性金属均匀分散,增强金属-载体相互作用,有效抑制高温下Ni颗粒迁移和烧结。3DOM材料的结构优势为提高Ni基催化剂在DRM反应抗失活性能提供了可行方案。

本文梳理采用胶体晶体模板法制备3DOM材料的关键步骤及其调控策略,重点讨论模板微球制备、模板自组装、模板填充和模板去除等过程对大孔尺寸、孔道有序性及骨架完整性的影响。在此基础上,探究3DOM催化材料对Ni颗粒的稳定机制,及其在DRM反应中的催化性能和抗失活机理,并对3DOM材料的合成及未来研究方向进行展望(图1)。

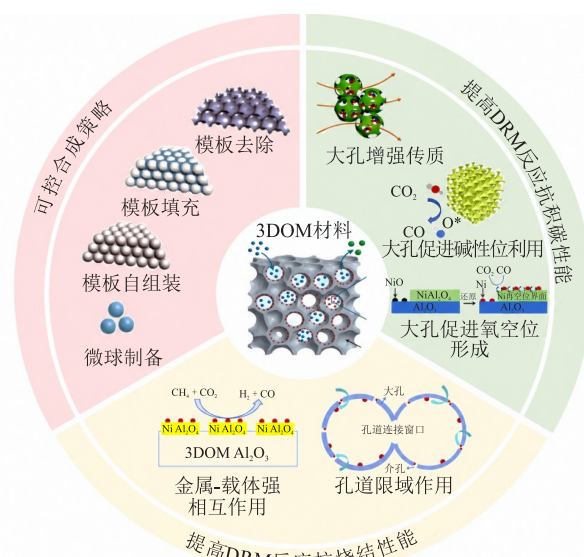


图1 主要综述内容

Fig. 1 Main overview contents

1 胶体晶体模板法制备3DOM材料

3DOM材料的制备方法有胶体晶体模板法、生物模板法、3D打印法、分子自组装的直接合成法以及气泡模板法^[8-9]。胶体晶体模板法因具有孔径可调、有序度高和适用范围广等优点,成为制备3DOM材料的首选方法。该方法制备3DOM材料的主要步骤见图2^[10]。首先以聚苯乙烯(polystyrene, PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)和二氧化硅(SiO₂)等微球通过自组装形成有序的胶体晶体模板,然后使用前驱体溶液对胶体晶体模板进行填充,最后通过高温煅烧或者化学刻蚀去除模板。

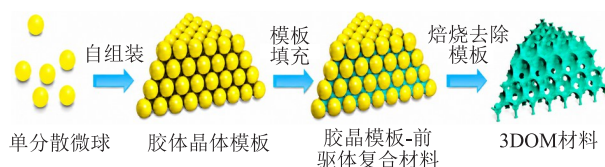


图2 胶体晶体模板法制备3DOM材料流程^[10]

Fig. 2 Processes of preparing 3DOM materials by colloidal crystal template method^[10]

1.1 模板微球可控制备:孔径调控

单分散微球是胶体晶体模板的基本组成单元,其粒径直接决定3DOM材料的大孔孔径。不同方法制备的微球性能和产率对比见表1^[11-20]。微球粒径及其分布均匀性通常受单体浓度、反应温度与时间、搅拌速率和引发剂用量等参数的影响。通过对上述参数的精确调控,可以实现对微球粒径的精准

合成,进而为构筑具有特定孔径的3DOM材料提供理想的模板。

表1 不同方法制备的微球性能和产率对比^[11-20]

Table 1 Comparison of properties and yields of microspheres prepared by different methods^[11-20]

方法	合成微球类型	粒径	产率
Stöber法	无机微球	50 nm~3.5 μm	> 90%
悬浮聚合	大粒径聚合物微球	0.5 μm~1 mm	80%~95%
乳液聚合	纳米至亚微米级聚合物微球	50~500 nm	> 90%
无皂乳液聚合	纳米至微米级聚合物微球	100 nm~1 μm	80%~95%

无机 SiO₂ 微球因具有优异的热稳定性,常被用于制备热稳定性强的3DOM材料。Stöber法通过在乙醇体系中调节 pH 值来控制硅源的水解和缩合速率,可以调控 SiO₂ 微球粒径为 50 nm~3.5 μm^[11]。BI 等^[12]通过调节正硅酸乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS)的二次加入量,对 SiO₂ 微球粒径进行了精确调控,得到粒径为 55 nm 的 SiO₂ 微球。乳液聚合法具有优异的粒径可调控性,因而在聚合物微球的制备中得到广泛应用^[13-14]。SOBH 等^[15]通过调控十二烷基硫酸钠浓度制备了粒径约为 50 nm 的均匀纳米球。PARK 等^[16]通过调节体系水和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的体积比,实现了微球粒径调控并诱导其形貌由棒状向多孔或实心转变。悬浮聚合法可以实现磷石膏与 PMMA 共聚,制备出粒径为 100~150 μm 的复合微球;而超声辅助悬浮聚合可以通过调节超声强度制备粒径为 0.5~3.5 μm 的微球^[17-18]。YANG 等^[19]通过无皂乳液聚合引入亲水性共聚单体抑制粒子聚集,制备了粒径为 100~500 nm 的微球。通过调整反应温度、单体浓度及引发剂用量等参数可以将微球粒径调控在 80~500 nm^[20]。因此,通过调控聚合体系及反应条件,可在纳米至微米尺度范围内实现聚合物微球粒径与形貌的可控调节,为构筑 3DOM 材料提供可调尺寸的模板基础。

1.2 胶体晶体模板自组装:孔结构有序性调控

对于已经制备的单分散微球,需进一步通过自组装过程构建具有周期性有序结构的三维阵列,即形成胶体晶体模板。胶体晶体模板的制备不仅要关注其有序度,还需综合考虑模板尺寸、缺陷控制以及规模化制备的可行性。对于催化反应而言,长程有序且相互贯通的大孔孔道有助于降低传质阻力和促进活性组分均匀分散,提高反应物与活性位点之间的接触概率。目前,制备胶体晶体模板的主要方法有自然沉降法^[21]、离心沉降法^[22-23]、过滤法^[24]

和垂直沉积法^[25],具体见图 3^[26]。

自然沉降法是微球在重力与颗粒间排斥力作用下沉降,实现模板的自组装。该方法操作简便、所得模板结构规整,但纳米级微球沉降速率慢,组装过程通常需要数天^[27]。离心沉降法则通过对微球施加离心力缩短其组装时间,通常仅需数小时即可获得有序的胶体晶体模板。张昭辰等^[28]研究发现延长离心时间或增大转速能减少模板缺陷。过滤法能够较好地控制模板的厚度和面积,但模板与滤膜接触的区域有序性较差,并且干燥过程中易产生裂纹,因此在微球粒径较小或组装层数较多时需降低过滤速率以提高有序性。垂直沉积法适用于制备大面积、高度有序的胶体晶体薄膜,但组装速率慢,并对环境条件要求高。不同制备胶体晶体模板的方法在组装效率、结构有序性及适用规模等方面各具特点,需要根据微球粒径及目标结构要求选择。

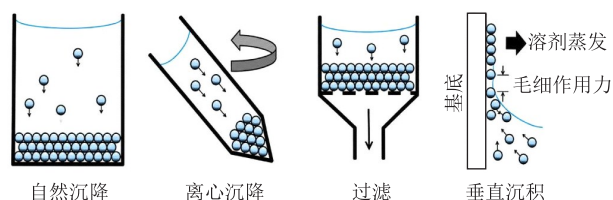
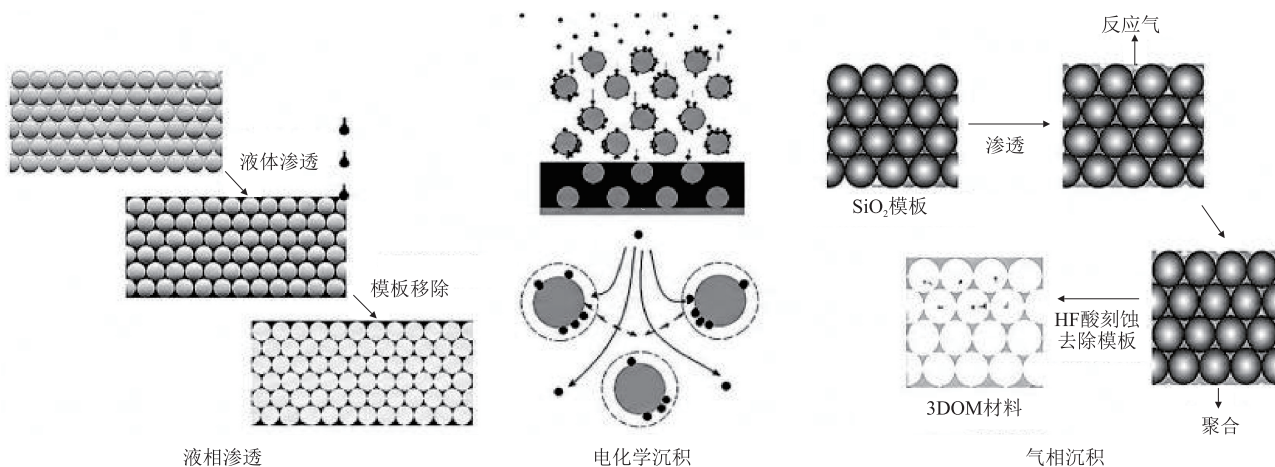


图3 制备胶体晶体模板的主要方法^[26]

Fig. 3 Main methods for preparing colloidal crystal templates^[26]

1.3 胶体晶体模板填充与去除:大孔骨架形成

在胶体晶体模板构筑完成后,需通过适宜的前驱体填充方式使前驱体充分进入模板孔隙,随后去除模板获得三维有序大孔材料。前驱体填充并非简单的浸润过程,而是前驱体在模板孔道中经历浸润、扩散与固化等多过程协同作用的结果。不同胶体晶体模板填充方法见图 4,具体有液相渗透法、电化学沉积法和气相沉积法^[26,29-30]。气相沉积法主要用于有机材料的填充;电化学沉积法因为能够充分填充模板孔隙,被广泛应用于金属、金属氧化物及导电聚合物等 3DOM 材料的制备;液相渗透法适用于溶胶-凝胶及溶液前驱体体系,并且可以引入 P123、F127 等模板剂在大孔孔壁中构筑介孔结构,从而形成多级孔道结构^[31-33]。在填充过程中,不同前驱体水解或沉淀速率存在差异,可能导致组分分布不均,可以通过预水解或预聚合的方法解决该问题。同时,前驱体黏度也会影响浸渗效率,若前驱体黏度大,可以稀释前驱体来降低黏度以优化填充效果^[34-35]。

图4 不同胶体晶体模板填充方法^[26,29-30]Fig.4 Different colloidal crystal template methods^[26,29-30]

模板去除则采用高温焙烧、化学刻蚀的方法进行。聚合物微球模板通常采用焙烧法去除,但升温过快会因模板迅速热解并释放大量气体而破坏孔结构。为减小高温处理对材料结构的影响,可通过构筑水溶性模板实现温和去除^[36]。对于 SiO_2 微球模板,多采用氢氟酸或氢氧化钠等化学刻蚀方法去除^[37-38],但刻蚀剂的强腐蚀性可能会损伤骨架结构并带来环境问题,从而在一定程度上限制其应用^[39-40]。综上,前驱体填充方法及模板去除方法对3DOM材料的孔结构完整性与骨架稳定性具有重要影响,需要根据材料性质与结构需求合理选择填充与去除模板的方法,以获得结构稳定且孔道有序的三维多孔材料。

胶体晶体模板法合成3DOM材料过程中,微球粒径及其分布均一性是实现孔径可调的基础,模板组装质量决定长程有序的结构,前驱体填充影响骨架的完整性,而模板去除方式则直接关系到大孔结构能否得到有效保留。尽管胶体晶体模板法在3DOM材料可控制备方面已展现出优势,目前仍存在一些亟待解决的问题,如模板微球尺寸可控性不足、模板组装过程中裂纹和层错等缺陷难以完全避免、多组分前驱体填充分布不均以及高温焙烧或强腐蚀性刻蚀对大孔结构和环境破坏。因此,高质量、均一性模板微球的稳定制备、前驱体浸润-扩散-固化过程的精细调控及发展温和绿色的模板去除方法是3DOM材料合成的重要研究方向。

2 3DOM材料在DRM中抗失活机制

Ni基催化剂DRM反应催化活性可媲美贵金属,但面临着严重积碳和高温条件下活性组分易烧

结的难题。3DOM催化剂通过三维贯通孔道和多界面活性位的协同作用可以很好地解决积碳和烧结问题。近年来,研究者尝试将3DOM结构引入DRM反应催化剂的设计中,通过大孔强化传质、氧空位/碱性位增强 CO_2 吸附活化来抑制积碳生成,借助大孔孔道的限域作用、强化金属-载体相互作用来抑制活性组分烧结。

2.1 3DOM结构中孔道传质抗积碳机制

有序大孔孔道能够强化反应气体的扩散传输,提高反应物与活性位点的接触概率,从而为DRM反应提供良好的传质条件。对于3DOM材料而言,其高度贯通的三维大孔孔道不仅有利于反应物快速扩散,而且为活性物种快速迁移至易积碳区域提供了有利条件,促进了表面碳物种及时转化,从而有效抑制了碳沉积。

HAO等^[41]使用氨蒸法构建了Ni/ SiO_2 系列催化剂(图5(a)~图5(f)),发现与硬模板3DOM- SiO_2 和商业 SiO_2 相比,氨蒸法封装型催化剂(Ni@3DOM- SiO_2)的大孔骨架不仅提高了Ni分散性,而且相互贯通的孔道结构优化了物质传递路径,进而增强了反应过程中物种扩散与迁移。 CH_4 裂解形成的 CH_x^* 物种可借助大孔通过快速分子扩散进入三维孔道中,与孔壁富集的 OH^* 基团反应生成 CH_xO^* 中间体,进而分解产生CO和 H_2 (图5(g))。700 °C条件下,Ni@3DOM- SiO_2 表现出良好的稳定性,其积碳量(质量分数,下同)仅为3%,低于非大孔结构的Ni/ SiO_2 催化剂(36%),且其碳物种石墨化程度低,易被转化。KIM等^[42]采用胶体晶体模板法制备了具有3DOM结构的Ni-Co-Mn/ Al_2O_3 催化剂,发现大孔主导的扩散机制可使气体传质由克努森扩散转变为自由分

子扩散,有利于反应物传递与产物移除,从而缩短 CH_4 裂解产生的中间物种在活性位表面的滞留时间,抑制积碳生成。 $\text{Ni-Co-Mn/Al}_2\text{O}_3$ 在反应50 h后积碳量为15.3%,积碳速率 $3.06 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$,而对比催化剂在反应23 h后积碳量为25.2%,积碳速率 $10.96 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。

此外,大孔结构为碳纳米管的生长提供了物理空间,防止包覆金属颗粒或堵塞载体孔口。因此,3DOM结构中大孔能够通过强化反应物扩散、促进活性物种迁移以及优化碳沉积位置,提升催化剂在DRM反应中的传质效率与抗积碳稳定性。

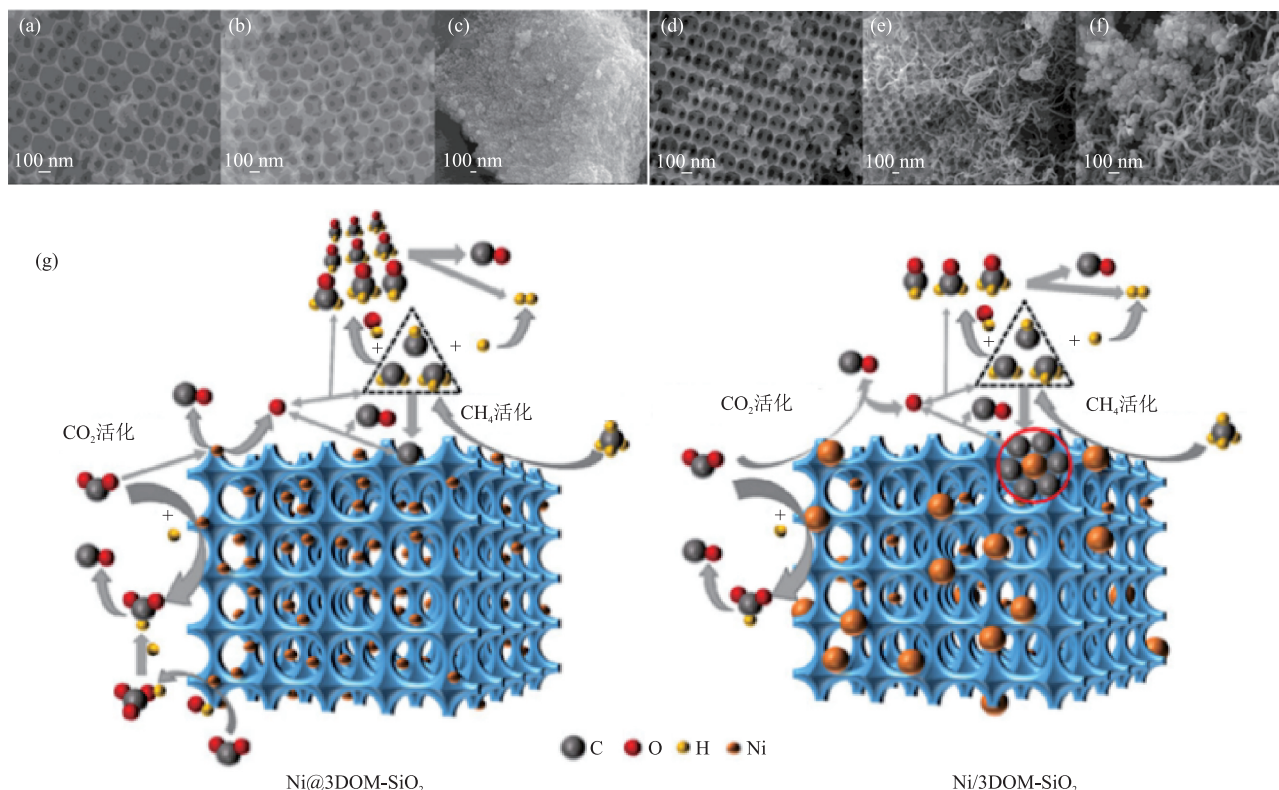


图5 新鲜 Ni@3DOM-SiO_2 (a)、 Ni/3DOM-SiO_2 (b)和 Ni/SiO_2 (c)与反应后 Ni@3DOM-SiO_2 (d)、 Ni/3DOM-SiO_2 (e)和 Ni/SiO_2 (f)的SEM照片以及 Ni@3DOM-SiO_2 和 Ni/3DOM-SiO_2 抗积碳机制(g)^[41]

Fig. 5 SEM images of fresh Ni@3DOM-SiO_2 (a), Ni/3DOM-SiO_2 (b) and Ni/SiO_2 (c) and spent Ni@3DOM-SiO_2 (d), Ni/3DOM-SiO_2 (e) and Ni/SiO_2 (f) and coke resistance mechanisms of Ni@3DOM-SiO_2 and Ni/3DOM-SiO_2 (g)^[41]

2.2 3DOM结构中孔道表面氧空位/碱性位抗积碳机制

CO_2 是DRM反应中唯一的含氧反应物,其活化效率决定催化剂抗积碳性能。氧空位在抑制积碳过程中发挥着双重作用:一方面氧空位可促进 CO_2 吸附与活化,诱导 CO_2 解离生成活性氧物种,及时氧化甲烷裂解过程中形成的 CH_x^* ,从源头上抑制积碳生成;另一方面氧空位活化产生的氧物种还可与沉积在活性金属表面的碳物种发生反应,实现积碳原位清除。除氧空位可促进 CO_2 活化外,选用适宜的前驱体构筑具有丰富表面碱性位的三维多孔催化剂,可提高 CO_2 吸附活化与提高活性氧物种传输效率,加快表面积碳物种去除,从而提升催化剂抗积碳性能。

PHAM-NGOC等^[43]采用前驱体一锅共混策略

在三维有序大孔 Al_2O_3 骨架内构筑了 NiAl_2O_4 尖晶石结构,发现与传统浸渍法相比,该方法形成了含有 AlO_4 四面体位点和氧空位的无序 NiAl_2O_4 结构,其中 NiO_6 位点在还原过程中优先被还原,使得Ni从骨架中溶出并产生了氧空位,高度分散的Ni纳米团簇与氧空位构建出独特的Ni-氧空位界面。氧空位可以促进 CO_2 吸附与解离,所生成活性氧物种能够及时消除碳前驱体,从而有效抑制石墨碳形成。JAMSAZ等^[44]发现 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (CZ)载体大孔结构与孔道表面氧空位存在协同作用:高度分散的Ni嵌入 CeZrO_2 晶格,引发的晶格畸变促使大孔催化剂中产生氧空位,有利于活化 CO_2 形成活性氧物种,氧物种通过及时与 CH_4 解离产生的碳前驱体反应,降低了积碳生成速率的同时保持甲烷转化率为82%(图6)。

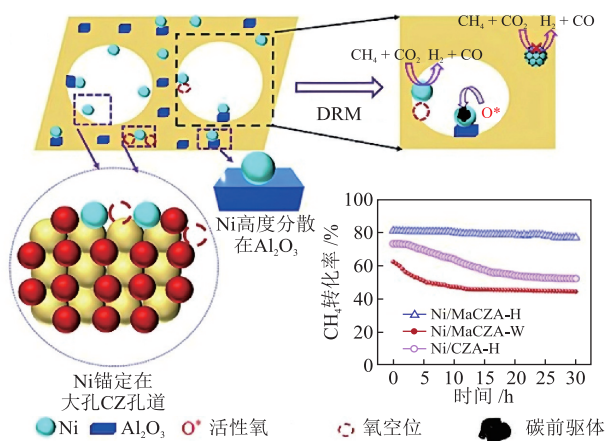


图6 Ni/M_aCZA-H中Ni分散和氧空位抗积碳机制^[44]

Fig. 6 Ni dispersion and oxygen vacancy for coke resistance mechanism of Ni/M_aCZA-H^[44]

LI等^[45]以La₂O₃-3DOM为载体负载Ni纳米颗粒制备了5Ni/La₂O₃-3DOM,发现得益于3DOM结构La₂O₃载体的中等强度碱性位均匀分布于大孔孔道表面,5Ni/La₂O₃-3DOM呈现最高的CO₂脱附量(26.5 μmol/g),具有最佳的CO₂吸附与活化性能。将催化剂的O₂脱附量按照由大到小顺序排列为5Ni/La₂O₃-3DOM、5Ni/La₂O₃-GNC和5Ni/La₂O₃-PP,表明5Ni/La₂O₃-3DOM含有最高的表面物种含量(图7)。该催化剂在700 °C下连续运行50 h仍未出现失活。因此,3DOM结构中孔道表面形成的氧空位和碱性位促进了CO₂吸附、活化,通过及时将碳前驱体氧化转化与表面积碳原位清除来抑制积碳。

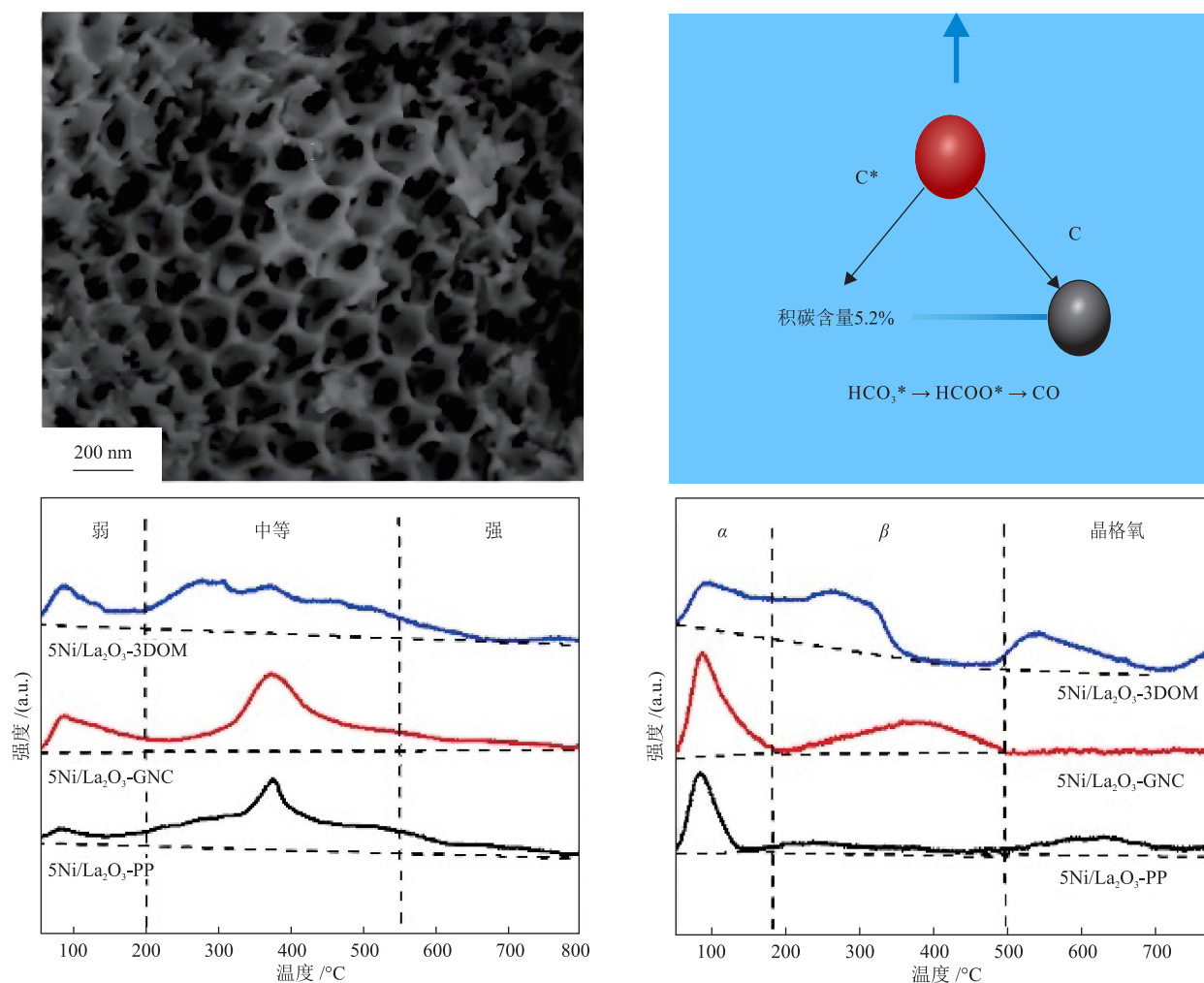


图7 5Ni/La₂O₃-3DOM的SEM照片、抗积碳机制以及CO₂-TPD和O₂-TPD表征结果^[45]

Fig. 7 SEM image, coke mechanism and CO₂-TPD and O₂-TPD characterization results of 5Ni/La₂O₃-3DOM^[45]

2.3 3DOM 结构中孔道限域抗烧结机制

活性组分烧结通常遵循两种主要路径:一是颗粒做类似布朗运动导致颗粒之间迁移碰撞,以颗粒

迁移机理发生烧结;二是颗粒表面的原子或分子通过表面扩散或气相扩散迁移至其他颗粒,以奥斯特瓦尔德熟化机制发生烧结。当金属纳米颗粒被限

域在3DOM材料的孔道、笼状结构或壳层内部时,其物理迁移受到明显抑制,由此降低颗粒的迁移与碰撞概率、增大原子或分子表面扩散的阻力,抑制催化剂烧结。

YANG等^[46]通过胶体晶体模板-蒸发诱导自组装制备了具有三维有序介孔-大孔(3DOMM)分级结构的Ni/3DOMM- Al_2O_3 催化剂,发现3DOMM- Al_2O_3 的高比表面积促进了Ni颗粒分散,Ni颗粒粒径约为4.3 nm。该催化剂在700 °C下连续运行100 h没有发生烧结失活,得益于孔道的限域作用,反应后Ni颗粒粒径维持在5.5 nm。LV等^[47]使用一锅法-蒸发诱导自组装制备了Fe掺杂的Ni基催化剂NF-BA,发现有序介孔孔道对NiFe合金颗粒表现出明显的物理限域作用,其初始粒径约6.6 nm。在700 °C下稳定反应100 h后,其粒径为7.8 nm,未发生烧结失活。MA等^[48]借助双峰介孔-大孔结构的 Al_2O_3 载体(MM-A)中介孔孔道限域作用,将还原后的Ni颗粒(5.5 nm)限制于孔道内部,发现由于孔道限域作用增大了颗粒迁移的空间位阻,同时大孔的快速传质优势有效消除了反应过程中介孔孔道内的局部热点,降低了原子扩散的热力学驱动力(图8),因此Ni/MM-A在100 h稳定性测试未发生失活。3DOM材料所提供的限域环境能够有效限制金属颗粒迁移,提升催化剂在DRM反应中的热稳定性。

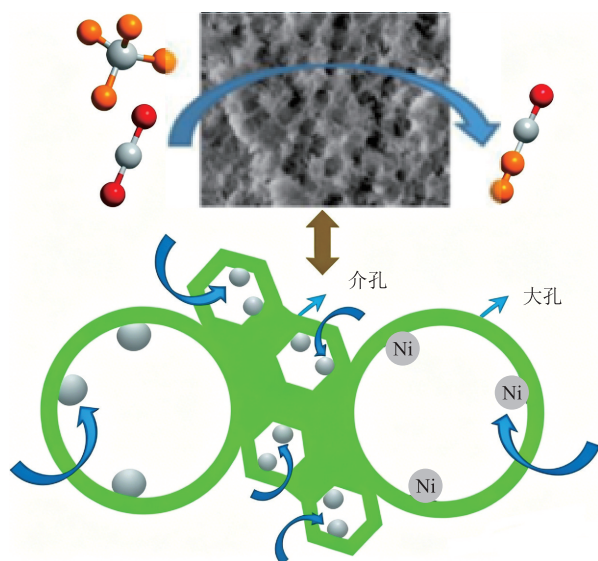


图8 Ni/MM-A的孔道限域抗烧结机制^[48]

Fig. 8 Pore-confined sintering resistance mechanism of Ni/MM-A^[48]

2.4 3DOM结构中强金属-载体相互作用抗烧结机制

3DOM材料不仅具有高比表面积和开放贯通的孔道特征,而且其规整的孔道排列与可接近的孔壁表面有利于活性金属前驱体在载体上的均匀沉

积与分散。在焙烧和还原过程中,这种结构特征能够增大金属物种与载体表面的有效接触面积,增强两者的相互作用。强金属-载体相互作用一方面有助于将Ni物种锚定于孔壁表面,限制其在高温反应条件下的迁移与聚集;另一方面有利于还原后的Ni颗粒保持小粒径和高分散度,提升催化剂抗烧蚀性。

在具有高比表面积与优异热稳定性的 Al_2O_3 基3DOM材料中,大孔结构的周期有序性赋予了 Al_2O_3 组成均一性,NiO与 Al_2O_3 经焙烧可形成均匀的 NiAl_2O_4 尖晶石相($\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$)。经还原后,Ni颗粒从尖晶石中完全溶出被稳定分散在 Al_2O_3 表面,或Ni部分溶出被分散在非化学计量比的 NiAl_2O_4 表面。这种固相反应-还原过程使得Ni颗粒与 Al_2O_3 载体之间存在强相互作用,可抑制金属颗粒的迁移与团聚。MA等^[48]使用蒸发诱导自组合法(EISA)构筑了一种兼具介孔和大孔的Ni/MM-A催化剂,发现在高温焙烧过程中NiO与 Al_2O_3 载体之间发生固相反应形成 NiAl_2O_4 结构。由于强Ni物种- Al_2O_3 载体相互作用,经还原后Ni颗粒溶出并被锚定在 Al_2O_3 表面,从而抑制了小粒径Ni颗粒在高温反应条件下的迁移与聚集。PHAM-NGOC等^[49]制备了一系列不同Ni负载量的大孔 $x\text{Ni}/\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和非大孔 $x\text{Ni}/\text{NM}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,通过模拟大孔和非大孔表面可接近的 Al_2O_3 位点分析了大孔隙对 NiAl_2O_4 形成的影响(图9)。结果表明,三维大孔的 $x\text{Ni}/\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 孔壁表面能够提供更多Ni物种可接近的 Al_2O_3 位点,在热力学上有利于 NiAl_2O_4 形成。根据 H_2 -TPR表征结果可知,400~650 °C的还原峰归因于与 Al_2O_3 载体中强相互作用的Ni物种还原,高于700 °C的还原峰归因于更强金属-载体相互作用: NiAl_2O_4 的形成。其中,20Ni/M- Al_2O_3 在400~700 °C还原峰面积最大,表明其含有最多的与 Al_2O_3 载体强相互作用的Ni物种。作者还对还原后的Ni颗粒粒径进行了统计,发现最高Ni负载量的20Ni/M- Al_2O_3 具有最小的Ni颗粒粒径(8.38 nm),10Ni/M- Al_2O_3 和5Ni/M- Al_2O_3 的Ni颗粒粒径分别为9.20 nm和13.69 nm,即强金属-载体相互作用更有利于形成小粒径Ni颗粒。因此,3DOM材料可通过提供更多的可接近表面位点,促进形成强金属-载体相互作用,实现Ni颗粒均匀分散与稳定锚定,从而抑制DRM反应中催化剂烧结。

综上所述,DRM反应中金属颗粒烧结会增大积碳倾向,而积碳会削弱金属-载体相互作用而加剧颗粒生长。不同3DOM材料在DRM反应中抗失活机制见表2。3DOM材料孔结构能够强化传质、促进

氧空位/碱性位利用,从而稳定金属颗粒。一方面,三维贯通大孔网络能够促进反应物与中间物种于孔道内的传递,增强了氧空位/碱性位上 CO_2 吸附和活化,促进了碳物种消除;另一方面,孔道限域作用与强金属-载体相互作用有助于稳定高分散Ni颗粒,增强了金属与载体界面效应,提升了催化剂抗烧结性。因此,3DOM材料提升Ni基催化剂稳定性的本质是孔道结构、表面化学性质与金属-载体界面协同调控的结果。

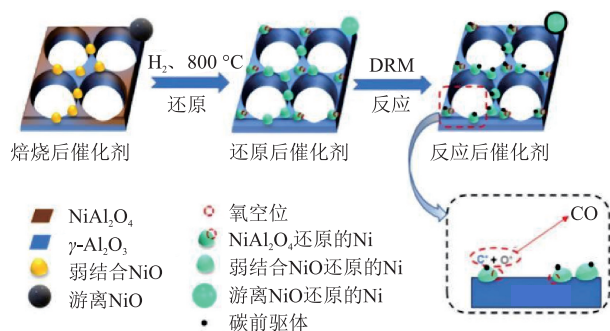


图9 大孔20Ni/M- Al_2O_3 的强金属-载体相互作用抗烧结机制^[49]

Fig. 9 Strong metal-support interaction sintering resistance mechanism of macroporous 20Ni/M- Al_2O_3 ^[49]

表2 不同3DOM材料在DRM反应中抗失活机制

Table 2 Deactivation mechanisms of different 3DOM materials for DRM reaction

材料	特征	抗积碳机制	抗烧结机制	参考文献
3DOM-SiO ₂	三维贯通大孔	大孔强化传质, 引导碳物种远离活性位点	封装策略促进Ni分散	[41]
3DOM-Ce _x Zr _{1-x} O ₂	大孔骨架与可还原氧化物协同, 表面氧空位丰富	氧空位促进CO ₂ 活化		[44]
3DOM-La ₂ O ₃	大孔孔壁富集中等强度碱性位	碱性位促进CO ₂ 吸附和活化		[45]
3DOMM-Al ₂ O ₃	介孔-大孔多级孔结构	小粒径Ni颗粒抑制积碳生成	孔道限域抑制Ni迁移	[46]
3DOM-Al ₂ O ₃	有序大孔孔壁使Al ₂ O ₃ 分布均匀, 易形成NiAl ₂ O ₄	大孔传质促进消碳	强金属-载体相互作用稳定颗粒	[49]

注: 为方便比较, 对各3DOM材料名字进行了改写。

3 结语与展望

3DOM材料凭借孔径可调、孔道周期性排列且相互贯通,在DRM反应中受到了广泛关注。通过胶体晶体模板法能够实现3DOM材料孔径、孔结构有序性及骨架稳定性的有效调控。在DRM反应

中,3DOM结构能够强化传质过程,并且丰富的氧空位与碱性位可促进 CO_2 吸附和活化,从而有效抑制了碳前驱体的生成,且大孔孔道提供的限域环境以及强金属-载体相互作用能够稳定金属颗粒,提升Ni基催化剂抗烧结性。

尽管3DOM材料在DRM反应中取得了一定进展,但在可控制备、结构稳定性及实际应用等方面仍面临诸多挑战。未来研究中,在3DOM材料制备方面,需发展低温或绿色模板去除、气溶胶辅助组装和3D打印成型等可放大制备策略,提升制备过程的重复性与工程适应性;在结构设计方面,应结合DRM反应特点,优化大孔孔径、孔壁厚度以及设计多级孔协同结构,以进一步提升催化剂抗积碳与抗烧结性能;在机理研究方面,需结合原位漫反射傅里叶变换红外光谱、原位拉曼及同位素示踪等新手段,动态揭示碳物种生成、迁移和转化与Ni结构演化之间的关联;在应用转化方面,应进一步开展成型强度、热稳定性、再生性能和放大制备研究,推动3DOM材料由实验室研究向实际应用转化。

参考文献

- [1] AURNOB A K M K, DING K L, KAUFFMAN D R, et al. Low temperature catalytic conversion of CH_4 , CO_2 , and C_2H_4 to value-added C_3 oxygenates and olefins via C_1 - C_2 coupling on Pd-Au/CeO₂ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 322: 122107.
- [2] DIAO Y N, ZHANG X, LIU Y, et al. Plasma-assisted dry reforming of methane over Mo₂C-Ni/Al₂O₃ catalysts: Effects of β -Mo₂C promoter [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 301: 120779.
- [3] YAN X L, HU T, LIU P, et al. Highly efficient and stable Ni/CeO₂-SiO₂ catalyst for dry reforming of methane: Effect of interfacial structure of Ni/CeO₂ on SiO₂ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 246: 221-231.
- [4] ARAMOUNI N A K, TOUMA J G, TARBOUSH B A, et al. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 82: 2570-2585.
- [5] PARK K S, CHO J M, PARK Y M, et al. Enhanced thermal stability of Ni nanoparticles in ordered mesoporous supports for dry reforming of methane with CO₂ [J]. Catalysis Today, 2022, 388: 224-230.
- [6] XIONG J, LI Z G, ZHANG P, et al. Optimized Pt-MnO_x interface in Pt-MnO_x/3DOM-Al₂O₃ catalysts for enhancing catalytic soot combustion [J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32(4): 1447-1450.
- [7] YU X H, DAI L Y, DENG J G, et al. Catalytic performance

- and intermediates identification of trichloroethylene deep oxidation over Ru/3DOM SnO₂ catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 400: 310-324.
- [8] XU Y L, SONG M, REN Y X, et al. Construction and band gap-regulation of ordered macro-microporous single crystals of an amine-linked covalent organic framework [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(5): 8136-8146.
- [9] LI Y, HU T Y, LI L, et al. CQDs serve as conductive channels and spectral converters in the honeycomb-like composite material 3DOM Bi₂O₃-TiO₂ for enhancing photocatalytic performance [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 191: 152254.
- [10] MENG G X, HUANG T, CHEN Z P, et al. Ga-doped LaCoO₃ featured with a macroporous morphology as a superior oxygen carrier for chemical looping dry reforming of methane [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2026, 14(9): 4481-4498.
- [11] STOBER W, FINK A, BOHN E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, 26(1): 62-69.
- [12] BI J C, ZHAO S, WU J B, et al. Dual cocatalysts decorated three dimensionally ordered mesoporous g-C₃N₄ with homogeneous wall thickness for enhanced photocatalytic performance [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, 34(4): e5552.
- [13] ZHU Y J, WU G F. Preparation of monodisperse polystyrene nanoparticles with tunable sizes based on soap-free emulsion polymerization technology [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2021, 299(1): 73-79.
- [14] ZHANG H Z, DONG F, FANG S M, et al. Fabrication of macroporous titanium dioxide film using PMMA microspheres as template [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 386(1): 73-79.
- [15] SOBH R A, MAGAR H S, FAHIM A M, et al. Construction, molecular docking simulation and evaluation of electrochemical properties of polymeric nanospheres comprising novel synthesized monomer via green microemulsion polymerization [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2024, 35(1): e6248.
- [16] PARK J, CULLEN D A, CHEN J H, et al. Same solution synthesis and self-assembly of porous silica nanoparticles into microspheres [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 467: 634-639.
- [17] LIU H, NIE C C, DING R Q, et al. Preparation of APG-PMMA composite microspheres by suspension polymerization and its enhanced application in polyvinyl chloride [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 456: 139318.
- [18] 戚栋明, 赵晓丽, 陈智杰, 等. 超声均质微悬浮聚合制备亚微米级聚苯乙烯胶粒[J]. *化工学报*, 2014, 65(2): 744-751.
- QI D M, ZHAO X L, CHEN Z J, et al. Preparation of submicron polystyrene particles by micro-suspension polymerization with ultrasonic homogenization [J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(2): 744-751.
- [19] YANG B B, XU L, LIU Y, et al. Preparation of monodisperse polystyrene microspheres with different functional groups using soap-free emulsion polymerization [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2021, 299(7): 1095-1102.
- [20] 郝妙琴. 无皂乳液聚合法合成聚苯乙烯微球的研究[J]. *橡塑技术与装备*, 2018, 44(16): 40-46.
- HAO M Q. Synthesis of polystyrene microspheres by soap free emulsion polymerization [J]. *China Rubber/Plastics Technology and Equipment*, 2018, 44(16): 40-46.
- [21] FANG C, YANG S L, WANG X Q, et al. Fabrication of two-dimensional silica colloidal crystals via a gravity-assisted confined self-assembly method [J]. *Colloid Interface Science Communications*, 2020, 37: 100286.
- [22] CHEN H Y, JIA X D, FAIRWEATHER M, et al. Characterising the sedimentation of bidisperse colloidal silica using analytical centrifugation [J]. *Advanced Powder Technology*, 2023, 34(2): 103950.
- [23] JUNG Y, PARK S, LEE S S, et al. Centrifugation-mediated crystal growth of attractive colloids for band edge lasing [J]. *Small*, 2024, 20(43): 2402887.
- [24] MURAMOTO N, SUGIYAMA T, MATSUNO T, et al. Preparation of periodic mesoporous organosilica with large mesopores using silica colloidal crystals as templates [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(41): 21155-21164.
- [25] TRAN G T H, KOIKE M, UCHIKOSHI T, et al. Fabrication of polystyrene colloidal crystal film by electrophoretic deposition [J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(8): 3085-3092.
- [26] STEIN A, WILSON B E, RUDISILL S G. Design and functionality of colloidal-crystal-templated materials-chemical applications of inverse opals [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 2763-2803.
- [27] LIU G J, ZHOU L, WU Y J, et al. Optical properties of three-dimensional P(St-MAA) photonic crystals on polyester fabrics [J]. *Optical Materials*, 2015, 42: 72-79.
- [28] 张昭辰, 常森, 李昕, 等. 三维有序胶晶模板的合成及在3DOM-SiO₂碘吸附剂中的应用[J]. *化工技术与开发*, 2024, 53(4): 18-21+67.
- ZHANG Z C, CHANG S, LI X, et al. Synthesis of three-dimensional ordered colloidal crystal template and its application in 3DOM-SiO₂ iodine adsorbent [J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2024, 53(4): 18-21+67.
- [29] ZHANG X, YAN W D, YANG H F, et al. Gaseous infiltration method for preparation of three-dimensionally ordered macroporous polyethylene [J]. *Polymer*, 2008, 49(25):

- 5446-5451.
- [30] CHUNG W A, WU C J, HUNG P S, et al. Templated fabrication of three-dimensional ordered macroporous Cu₂O/Ni structure for glucose sensing [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 119: 277-285.
- [31] YANG D S, BAI C F, LIU J R, et al. Construction of 3DOM Fe₂O₃/CuO heterojunction nanomaterials for enhanced AP decomposition [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 619: 156739.
- [32] CHEN X Q, LI Z S, YE J H, et al. Forced impregnation approach to fabrication of large-area, three-dimensionally ordered macroporous metal oxides [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(12): 3583-3585.
- [33] ZHAO M J, LIU J X, LIU J, et al. Fabrication of La_{1-x}Ca_xFeO₃ perovskite-type oxides with macro-mesoporous structure via a dual-template method for highly efficient soot combustion [J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 38(4): 369-375.
- [34] PETOVICH N D, RUDISILL S G, VENSTROM L J, et al. Control of heterogeneity in nanostructured Ce_{1-x}Zr_xO₂ binary oxides for enhanced thermal stability and water splitting activity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(43): 21022-21033.
- [35] HUANG K, CAI Z Y. Synthesis and characterization of three-dimensional ordered macroporous Si-Al compound oxide by sol-gel process [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018, 87(2): 264-268.
- [36] ZHANG X, YAN W D, YANG H F, et al. Gaseous infiltration method for preparation of three-dimensionally ordered macroporous polyethylene [J]. *Polymer*, 2008, 49(25): 5446-5451.
- [37] SUN S M, WANG W Z, ZHANG L. Facile preparation of three-dimensionally ordered macroporous Bi₂WO₆ with high photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(36): 19244-19249.
- [38] ZHAO S, ZHAO X, ZHANG H, et al. Covalent combination of polyoxometalate and graphitic carbon nitride for light-driven hydrogen peroxide production [J]. *Nano Energy*, 2017, 35: 405-414.
- [39] LIN B, YANG G D, YANG B L, et al. Construction of novel three dimensionally ordered macroporous carbon nitride for highly efficient photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 198: 276-285.
- [40] THAKKAR R, BANDYOPADHYAY R. Preparation, characterization, and post-synthetic modification of layered MCM-22 zeolite precursor [J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2017, 129(11): 1671-1676.
- [41] HAO H X, LI G H, LIU J Y, et al. Three-dimensionally ordered macroporous SiO₂ encapsulated Ni catalysts with robust coke resistance for dry reforming of methane [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2025, 8(20): 10381-10394.
- [42] KIM W Y, LEE B J, PARK H, et al. Ultrapermeable nickel-cobalt-manganese/alumina inverse opal as a coke-tolerant and pressure-drop-free catalyst for the dry reforming of methane [J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(10): 2214-2218.
- [43] PHAM-NGOC N, JAMSAZ A, LEE Y, et al. Homogeneous formation of a disordered NiAl₂O₄ structure in three-dimensional macroporous Ni/Al₂O₃ catalysts for dry reforming of methane and coke-resistant catalytic behavior on its Ni-oxygen vacancy interface [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 510: 161545.
- [44] JAMSAZ A, PHAM-NGOC N, WANG M Y, et al. Synergistic effect of macroporosity and crystallinity on catalyst deactivation behavior over macroporous Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂-Al₂O₃ for dry reforming of methane [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146821.
- [45] LI S F, DING A Z, ZHANG W C, et al. Three-dimensionally ordered macroporous La₂O₃-supported Ni catalyst for methane dry reforming [J]. *Catalysts*, 2025, 15(10): 992.
- [46] YANG Y T, HAN D W, YANG L Y, et al. Structural cage effect of 3D ordered meso-macroporous Ni-based catalysts for boosting carbon-resistant dry reforming of methane [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 376: 125476.
- [47] LV L H, ZHANG J, MA Q X, et al. Fe doped bimodal macro/mesoporous nickel-based catalysts for CO₂-CH₄ reforming [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(29): 10347-10356.
- [48] MA Q X, HAN Y X, WEI Q H, et al. Stabilizing Ni on bimodal mesoporous-macroporous alumina with enhanced coke tolerance in dry reforming of methane to syngas [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 35: 288-297.
- [49] PHAM-NGOC N, JAMSAZ A, WANG M Y, et al. Geometrically effective NiAl₂O₄ formation over macroporous Ni/Al₂O₃ catalysts and coking resistance in dry reforming of methane [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 494: 153207.