

纳米多孔金属加氢催化剂的制备及应用

李嘉仪, 肖子辉, 李 红, 丁 轶

(天津理工大学 新能源材料与低碳技术研究院, 天津 300384)

摘 要: 纳米多孔金属催化剂 (NPCs) 凭借其高比表面积、可调控的孔道结构和限域效应, 在催化加氢领域展现出显著优势。本文系统阐述了以雷尼镍为代表的纳米多孔金属催化剂, 重点分析了其通过化学脱合金构筑三维多孔结构的制备原理, 并从晶体结构、残余铝、孔结构及掺杂剂4个维度深入探讨了影响催化活性的关键因素。进一步综述了该类催化剂在不饱和键加氢、硝基/腈基化合物转化及生物质平台分子升级等反应中的应用, 揭示了多孔结构在提供高比表面积、优化传质路径及调控反应选择性方面的核心作用。

关键词: 纳米多孔金属催化剂; 多级孔结构; 设计制备; 催化加氢; 构-效关系

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)11-2964-16

1 引言

催化加氢是化学工业的核心工艺之一, 在工业催化中占比约30%, 广泛用于能源与精细化工领域^[1], 约70%~80%的精细化学品生产都涉及此反应^[2]。该反应通过在催化剂作用下使氢气与化合物中的不饱和键(如碳碳双键、碳碳三键、羰基、酯基、硝基、氰基、芳环等)发生选择性加氢来实现^[3]。然而, 传统催化剂常面临活性与选择性不足的挑战, 难以高选择性地获得目标产物^[4]。因此, 开发高效、高选择性且稳定的新型加氢催化剂, 是推动绿色化学与资源高效利用的关键。

纳米多孔金属催化剂 (nanoporous metal catalysts, NPCs) 凭借其“金属本征催化活性”与“多孔材料结构优势”的协同整合, 成为当前催化领域的研究热点之一^[5]。作为一类新型功能催化材料, NPCs以金属为骨架主体, 内部构建有相互贯通的孔隙结构。该结构在保留金属本征导电性与催化活性的同时, 赋予了材料高比表面积和优异的物化性质可调性, 为提升催化效率奠定了结构基础^[6]。NPCs的孔径分布高度可调, 可通过制备工艺精准构建以介孔或大孔为主的单级、双峰乃至多级孔结构^[7]。其中, 多级孔结构因能协同优化传质与反应过程, 被视为理想催化剂构型之一: 大孔作为物质传输主通道, 降低扩散阻力; 介孔则凭借其高比表面提供充分的活性位点与反应空间, 二者功能互补, 共同提升复杂催化体系的效率^[8]。相较于传统负载型或无支撑纳米颗粒催化剂, NPCs在加氢反应中表现出以下综合优势: 高比表面积与孔容有助于活性金属高度分散, 抑制团聚与烧结, 提

高位点利用率, 尤其有利于贵金属在保持高活性时降低用量^[9]; 三维贯通孔道显著促进反应物与产物的传质, 尤其适用于大分子体系^[10]; 孔道限域效应可基于空间位阻与电子相互作用, 实现对反应选择性的双重调控^[11]; 连续的金属骨架赋予优异的导电与导热性能, 促进电子转移并维持反应温度稳定^[12]。

在纳米多孔金属催化剂中, 雷尼镍 (Raney Ni) 作为典型的单金属多孔材料, 自20世纪20年代开发以来, 广泛用于烯烃加氢、芳环还原及精细化学品合成等反应^[13]。其高比表面积与丰富的表面活性位点使其具备优异的催化活性。从工业规模看, 加氢催化剂市场规模显著。数据显示, 2023年我国加氢催化剂需求量约为11.6万吨, 对应市场规模约43.6亿元。其中, 雷尼型催化剂作为应用最广泛的非贵金属催化剂之一, 全球年消耗量可达9万吨, 市值逾6亿美元, 且市场仍在快速增长, 在油脂加氢、己二腈加氢等大批量化学品制造中具有不可替代的地位^[14]。这种大规模应用的根本驱动力在于其卓越的性能。然而, 传统Raney Ni存在活性位点分布不均匀、循环稳定性不足以及反应选择性难以调控等问题, 限制了其在要求更严苛的催化场景中的应用。近年来, 随着材料制备技术的进步与催化机制研究的深化, Raney Ni的性能得到了系统提升^[15]。其优化过程呈现出从单一金属到多元金属协同、从无序孔结构向有序结构调控的演进趋势^[16-17]。这些策略也为其他纳米多孔金属催化剂的设计提供了有益参考。在新兴的纳米多孔金属催化剂中, 纳米多孔铜、纳米多孔钴及纳米多孔贵金属等不

收稿日期: 2025-11-13

基金项目: 国家自然科学基金(U2102214)

作者简介: 李嘉仪, 女, 2001年生, 硕士生, 天津理工大学新能源材料与低碳技术研究院, 天津 300384, E-mail: ljy25712925@163.com

断发展。它们在保持高比表面积和丰富活性位点的基础上,借助多元金属协同与有序结构调控,显著提升了催化活性和选择性。这类材料在能源转化、环保和精细化工等领域的应用,标志着纳米多孔金属催化剂逐步迈入结构可控与功能导向的发展新阶段,为绿色化工和能源相关过程提供了更多可行的材料选择^[18]。

本研究系统综述纳米多孔金属催化剂在设计、制备与应用方面的研究进展。重点在于阐明纳米多孔结构特征(如孔道结构与表面性质)对催化性能的调控机制,特别是其对反应路径与选择性的协同影响。结合炔醇与硝基化合物加氢等代表性反应,分析多孔结构在促进传质与诱导限域效应方面的作用。本文的总结旨在为纳米多孔金属催化剂的后续发展,包括原子级精准设计及机器学习辅助开发等前沿方向提供参考,推动其在绿色合成中的进一步应用。

2 纳米多孔镍催化剂

纳米多孔镍催化剂是一类通过构造三维连通孔道来获得高比表面积与活性位点的材料,在加氢反应中应用广泛^[19]。其中,Raney Ni 是历史最悠久、最具代表性的经典体系。它通过化学脱合金法制备:以 Ni-Al 合金为前驱体,用碱液选择性溶出铝组分,剩余的镍原子经重构形成特征的海绵状骨架结构^[20]。该结构赋予其高催化活性和适中比表面积,加之成本较低,使 Raney Ni 至今仍在有机合成与能源化工中占据重要地位。根据市场报告^[14],Raney Ni 催化剂市场正呈现持续强劲的增长趋势。需求扩张主要源于:精细化工行业的绿色转型、医药中间体的高端生产,以及生物柴油生产等新能源领域的产能扩张。同时,政策激励正在加速先进催化解决方案的采用。例如,高效产品在 2024 年的需求渗透率已达到 65%。预计到 2031 年,其市场规模将超过 32.9 亿美元,2025 年至 2031 年的复合年增长率(CAGR)为 8.5%。这一增速显著高于全球催化剂行业的平均增长率,展现了强大的市场韧性和发展潜力。从应用场景看,Raney Ni 催化剂已实现对多个领域的深度覆盖。精细化工行业是核心需求场景,占总需求 40% 以上,主要用于染料中间体、橡胶助剂、特种化学品等的加氢反应。从商业供应角度看,德国巴斯夫(BASF)和迅凯催化剂等企业的产品合计占据了该领域全球供应链的一半以上。医药中间体领域是第二大细分市场,约占 Raney Ni 市场总消费量的 25%,应用涉及抗生素、维生素、抗癌药等中间体的加氢合成,要求催化剂具有高选择性和低杂质含量。上海汉辰和庄信万丰(Johnson Matthey)的产品已通过医药级认证,能够满足高端制药企业的生产需求。在新兴能源材料中的应用约占总用量的 18%,涵盖生物柴油生产和储氢相关转化等领域。该领域需求年增长率约为 15%,

与可再生能源行业的整体扩张同步。食品添加剂加工贡献了另外约 10% 的需求,特别是在脂肪加氢和甜味剂合成中,毒性限制和食品级合规性定义了其操作窗口。总体而言,尽管这些市场构成了当前需求的主体,但 Raney Ni 在环境修复和先进电子材料合成等新兴领域的应用正在稳步扩大。这种持续的多元化表明,高效雷尼镍催化剂的可及应用空间仍然广阔且在不断拓宽。

以 Raney Ni 这一经典体系为例,从晶体结构、残余铝、孔结构及掺杂剂 4 个方面,深入分析纳米多孔镍催化剂的结构与其活性之间的构-效关系,并对其催化活性的本质进行初步探讨。

2.1 晶体结构对纳米多孔镍催化剂性能的影响

Raney Ni 催化剂通常呈现为微米级的海绵状颗粒,其结构由纳米尺度的微晶聚集而成,内部形成丰富的多级孔道系统,并具有明确的面心立方晶体结构。该材料的催化活性本质上取决于其微观结构特征,尤其是多晶区域与结构缺陷的分布。张文忠等^[21]研究表明,原始合金粒径显著影响产物的晶体形态:小颗粒合金倾向于形成蜂窝状多晶镍,而大颗粒合金产物中单晶镍比例更高,呈现单晶环绕多晶的复合形态。电子衍射分析进一步揭示,多晶镍的微晶间存在大量位错,形成棱边、台阶、空位等不饱和配位缺陷。这类缺陷因表面能高、配位不饱和,可高效吸附并活化氢气等反应分子,构成核心催化活性中心;相比之下,单晶镍表面原子排列规整、缺陷稀少,催化活性显著较低。因此,多晶镍含量是评价 Raney Ni 催化活性的关键指标。

Raney Ni 的最终结构在很大程度上取决于其前驱体合金的组成与相结构^[22]。富铝相(如 Al-NiAl₃ 低共熔物)在碱液取后易形成松散孔隙并发生结构塌陷;而 Ni₂Al₃ 相在脱合金过程中能够形成稳定且发达的孔隙结构,有利于表面镍的充分暴露,是一种较好的前驱体相。不同相对脱铝行为也具有本质影响: NiAl₃ 相脱铝迅速、铝溶出彻底,残余铝含量低;而 Ni₂Al₃ 相脱铝缓慢、结构稳定,颗粒内部常残留部分合金铝。更重要的是, Ni₂Al₃ 在脱铝过程中通过穿晶与再结晶形成富含纳米孔洞和高位错密度的镍晶粒,为反应物吸附与活化提供了理想的微环境^[23]。

为优化 Ni₂Al₃ 相含量,可采用急冷等先进制备工艺。Wang 等^[24]通过对比发现,相较于传统冶金法,急冷工艺可有效抑制合金中平衡相的析出,并显著提高 Ni₂Al₃ 相含量。

Wang 等^[24]也通过该工艺将熔融合金喷射至高速旋转铜轮实现快速淬火,所得 RQ Ni 催化剂与常规 Raney Ni 虽具有相似的面心立方镍相主结构,但 RQ Ni 中 Ni₂Al₃ 相的衍射信号更弱且宽化。同时,RQ Ni 具有更远的 Ni-Ni 配位距离及更弱的配位峰强度,说明其局部配

位环境更为不饱和(图1)^[25]。加氢实验表明,以富含 Ni_2Al_3 相的急冷合金制备的催化剂具有更高的催化活性。

基于上述构-效关系,可通过系统策略提升催化剂性能:控制Ni/Al原子比(如工业常用1:1),并引入微量Zn、Cr等掺杂元素,促进 Ni_2Al_3 相定向析出^[26];采用急冷或梯度冷却工艺细化晶粒、抑制相偏析;并在碱处理中控制铝脱除程度以平衡孔隙结构与机械强度^[27]。上述方法的协同运用可显著提高多晶镍比例与活性位点密度,增强氢气的解离吸附能力,从而提升整体加氢性能。

2.2 残余铝对纳米多孔镍催化剂的影响及调控规律

碱浸取过程,原始合金中的Al无法被完全去除,通常残留5%~10%(质量分数)的铝。适量残余铝通常被认为有利于催化活性,其作用机制主要包括结构稳定、电子调变以及缺陷诱导三个方面。研究表明,残余铝可有效抑制镍晶粒烧结,维持催化剂的高比表面积与结构稳定性。例如,Yoshino等^[28]以板式Raney Ni为研究对象,发现随着表层残余铝含量增加,催化剂在丙烯醇等加氢反应中的活性上升,他们将其归因于铝对镍晶粒的稳定作用及其诱导的晶格缺陷增多。Fouilloux^[29]同样指出铝可细化晶粒并引发晶格畸变,增加活性位点数量。陆致龙^[24]的研究从相结构角度进一步证实,残余铝含量较高的 Ni_2Al_3 相所制催化剂活性优于 NiAl_3 相产物。Lee等^[30]的实验则表明,完全脱铝会导致低温加氢活性显著降低,进一步印证残余铝的必要性。然而,也有研究提出不同观点。如Gallezot等^[31]在使用改性Raney Ni催化葡萄糖加氢体系中观察到,比表面积和残余铝的增加均不足以

解释活性提升,暗示在该类反应中残余铝可能并非关键因素。残余Al在纳米多孔金属催化剂中的作用具有争议性,其影响机制呈现多维度与反应依赖性的特点。综合来看,适量残余铝可通过形成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等物种,作为物理阻隔防止镍晶粒聚集,同时通过电子效应调节镍表面电子结构,优化反应物吸附^[32];此外,铝引入引起的晶格应变还可促进缺陷形成,增加活性中心。但铝含量过高则可能导致氧化铝水合物堵塞孔道或覆盖活性位,造成传质限制与活性下降^[33]。因此,在实际应用中需结合目标反应特性与工艺条件,系统优化残余铝含量,以实现催化剂结构稳定与性能提升的平衡。

2.3 孔结构对纳米多孔镍催化剂性能的影响

新鲜制备的活性Raney Ni催化剂具有较高的比表面积,显著超过多数负载型金属催化剂,可为氢气解离与反应物活化提供丰富的活性位点。其微观结构呈三维多孔骨架,内部孔道系统普遍存在孔径双峰或多峰分布,形成涵盖介孔与大孔的等级孔体系^[34]。此类复杂孔结构直接影响反应物与产物的扩散行为,进而对催化性能产生关键调控作用。深入理解Raney Ni微观结构与宏观催化性能之间的构-效关系,是实现其理性设计与性能优化的关键。通过孔径分布定向调控与分级多孔结构突破传质限制是提升催化性能的关键。相比单一孔径,具有明确分级多孔的纳米多孔金属材料在传质和活性方面具有协同增强效应^[35]。图2为一种通过“累积轧制”与“脱合金-粗化-脱合金”相结合的创新工艺,成功制备出以铜为夹层的独立片状纳米多孔Ni催化剂^[35]。这种结构呈现出四大显著特点:独特的孔径梯度分布(外部20 nm大

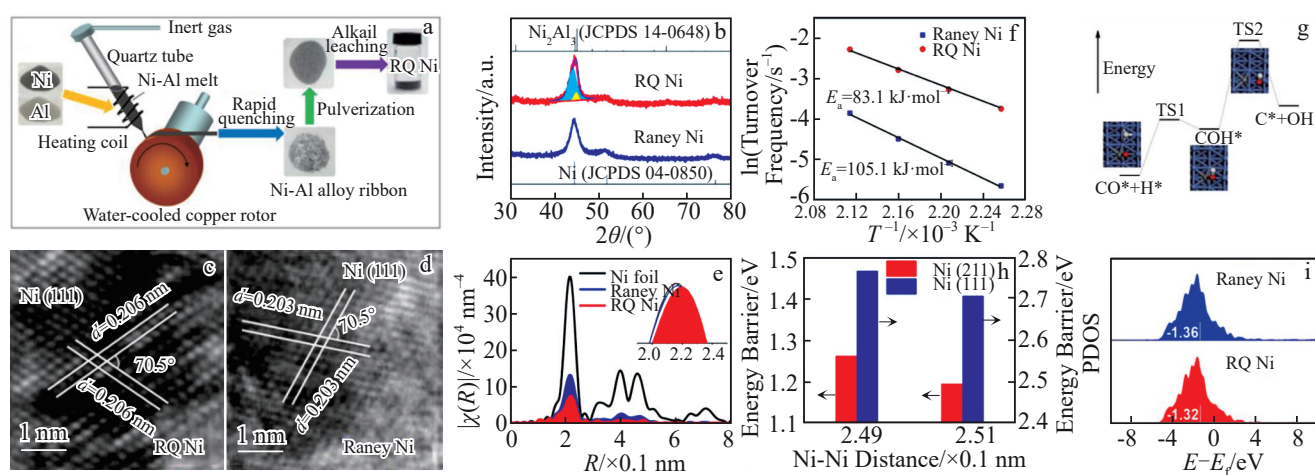


图1 RQ Ni催化剂的制备流程;XRD图谱、HRTEM照片、径向分布函数;RQ Ni和Raney Ni催化剂上CO甲烷化反应的阿伦尼乌斯图和势能面示意图;拉伸应变对Ni(111)和(211)表面CO甲烷化反应活化能和d电子态密度影响

Fig.1 General process for the preparation of the RQ Ni (a); XRD patterns (b), HRTEM images (c-d), and radial distribution functions (RDFs) (e) of all samples; Arrhenius plots (f) and potential energy surface diagrams (g) of the CO methanation reaction over RQ Ni and Raney Ni catalysts; influence of tensile strain on the activation energy of the CO methanation reaction on Ni (111) and (211) surfaces (h) and d-electron projected density of states (PDOS) (i)^[25]

孔,内部5 nm小孔)、清晰的内外界面、双尺度连续孔道网络以及元素空间梯度分布。这些特点转化出四大核心优势:外部大孔作为“高速公路”极大提升传质效率,内部小孔提供高比表面积和丰富活性位点,且工艺通过调控脱合金时间和退火温度实现了结构参数的“可编程化”,具有显著的普适性价值,为构建分级多孔结构提供了崭新思路。

对于纳米多孔Ni催化剂,其多级孔结构的系统性研究仍相对匮乏,主要困难在于难以制备一系列仅有孔径分布系统变化、而其他关键参数(如晶粒尺寸、表面化学状态、残余铝含量与分布等)保持高度一致的催化剂样本。纳米多孔Ni结构对前驱体合金相组成(如Ni₂Al₃、NiAl₃比例与分布)及脱合金条件(如碱液浓度、温度、时间)极为敏感,任何制备参数的微小变动都可能引起多项

结构参数耦合变化,导致无法将性能改善单独归因于孔结构优化。因此,在纳米多孔镍催化剂体系中建立孔径分布、孔连通性等结构参数与催化性能(尤其对复杂反应网络的选择性)之间的定量构效关系仍是该领域重大挑战,也是未来实现纳米多孔镍催化剂理性设计的关键研究方向。

2.4 掺杂剂对纳米多孔镍催化剂性能的影响

为克服传统Raney Ni在选择性、稳定性及功能适配性方面的固有局限,金属掺杂已成为一种高效改性策略。通过在Ni-Al前驱体中引入第三或第四金属组分,可精准调控催化剂的电子结构(如d带中心位移、电荷分布)与几何结构(如晶粒尺寸、活性位点间距),从而优化其催化性能^[36-37]。Mo掺杂主要聚焦于构建Lewis酸位点并增强结构稳定性。García等^[38]研究了Mo改性Raney Ni在

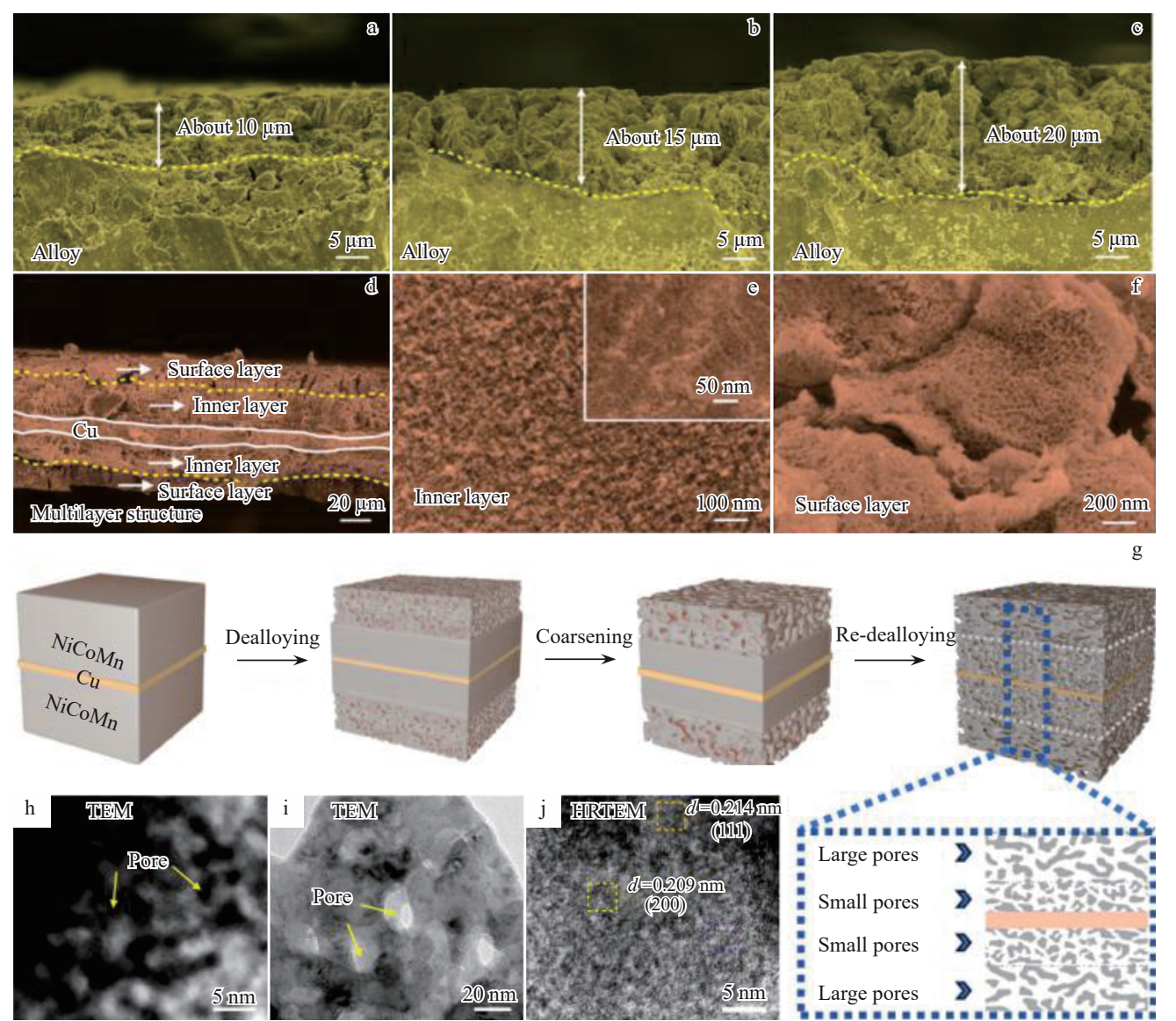


图2 层状纳米多孔催化剂的SEM照片;结合脱合金与粗化过程制备层状纳米多孔催化剂的示意图;纳米多孔催化剂的TEM照片

Fig.2 Cross-section SEM images of lamellar nanoporous catalyst (a–f); schematic diagram of preparation pathway for lamellar nanoporous catalyst combining dealloying and coarsening processes (g); TEM images of nanoporous catalyst (h–j)^[35]

葡萄糖加氢制备山梨醇反应中的表现,发现 Mo 的引入显著提升了催化活性:葡萄糖转化率从非掺杂体系的 68% 提高至 92%,山梨醇选择性稳定在 98% 以上,优于商业 Ru/C 催化剂。其机制在于氧化态 Mo 物种可作为 Lewis 酸中心促进葡萄糖吸附,同时抑制反应过程中 Al 的流失,降低孔结构坍塌风险。Fe 掺杂则通过调节 Ni 的电子云密度,在硝基化合物选择性加氢及糠醛加氢脱氧等反应中展现出优于纯 Ni 的催化性能。He 等^[39]采用超声浸渍法将 Fe^{III} 引入 Raney Ni 催化剂深层,避免了煅烧与还原步骤。加氢评价结果显示,改性后 1,4-丁烯二醇转化率提高,副产物正丁醇含量由 4.23% 降至 2.29%。结合表征分析,推测 Fe^{3+} 的缺电子特性与 Ni^0 之间存在电子协同效应,提升了 Ni^0 的结合能,从而改善催化活性,但其长期稳定性仍有待提升。

少量贵金属(如 Pd、Pt)掺杂可通过氢溢流效应显著增强低温加氢活性,即使在低负载量下也能重构产物分布^[40]。而双金属体系(如 Ni-Cu、Ni-Fe)在生物质加氢脱氧(HDO)反应中表现出独特优势:掺杂金属与 Ni 形成合金调控电子结构,其氧化态物种可作为亲氧位点优先活化含氧官能团,与 Ni 的加氢功能协同促进 C-O 键选择性断裂。例如, Wang 等^[41]通过球磨与脱合金法制备的 Raney NiCu 催化剂,在无外源氢气条件下可高效催化 4-丙基愈创木酚 HDO 反应,高选择性生成 4-丙基环己醇。深入分析, Ni-Cu 合金催化性能的优化根源于合金化对活性位点电子与几何结构的协同调控:在电子结构层面, Cu 的引入通过电荷重分布与晶格应变效应调变了 Ni 的 d 带中心,从而优化了反应中间体的吸附强度,不仅影响本征加氢活性,也为 C-O 键的选择性断裂创造了电子环境;在几何结构层面, Cu 原子稀释了连续的 Ni 原子,抑制了需要多位点协同的 C-C 键氢解副反应,同时形成了原子尺度分散的 Ni 活性位点,其中与 Cu 相邻的 Ni 位点因局域配位环境改变而能特异性地活化 C-O 键。更重要的是,在反应条件下部分表面 Cu 可形成适度氧化的 Cu_xO_y 物种,作为亲氧中心优先锚定含氧官能团,与邻近的金属 Ni 位点构成“吸附-活化”协同界面,从动力学上引导反应朝向 C-O 键断裂而非芳环饱和的方向进行。因此,合金的高选择性是组分比例、衍生的电子特性(d 带中心、氧化态)与原子尺度几何排列共同作用的结果,而非单一参数所能决定。

综上所述,纳米多孔镍催化剂的宏观催化性能(活性、选择性与稳定性)归根结底取决于其纳米韧带表面的原子排列与电子状态。纳米多孔镍的催化活性主要源于韧带表面丰富的低配位原子位点(如台阶、扭结、空位及晶界处原子),这些位点因配位不饱和而具有较高的表面能和反应活性,是氢气解离和反应物吸附活化的主要场所;然而,高表面能也意味着热力学不稳定性,在催化反

应过程中,尤其是在高温条件下,这些表面原子倾向于通过表面扩散发生迁移,导致韧带粗化、孔道合并与活性位点数量锐减,宏观上表现为催化剂烧结失活。因此,高活性的原子结构往往也是稳定性的薄弱环节。为打破这一矛盾,必须从原子尺度出发,通过精准的电子与结构调控来强化韧带稳定性。前驱体合金的相结构对此有决定性影响,例如前面所述, Ni_2Al_3 相能保持相对完整,不出现碎裂现象。由 Ni_2Al_3 相衍生的多孔镍韧带也往往具有更优的结构继承性和机械稳定性,这是因为 Ni_2Al_3 相在脱铝过程中通过选择性溶解和镍原子的原位重排,能够形成更稳固的镍骨架,其微观结构得以较好保留。因此,通过急冷等工艺提高前驱体中 Ni_2Al_3 相的比例,是获得高稳定纳米多孔镍的有效途径。在此基础上,电子结构调控成为进一步强化韧带稳定性的核心策略,其本质是通过引入异质元素(掺杂或合金化)来改变镍原子的局部电子环境和键合强度。根据合金化理论,在 Ni-Al 金属间化合物中引入特定的第三元微合金元素(如 Cr、Mo、W 替代 Ni 位,或 Pd、Cu 替代 Al 位),可以调节费米能级附近的电子态密度,优化金属-金属键的电子特性。这种电子结构的改变不仅优化了对反应中间体的吸附强度,更重要的是能增强镍原子与其近邻原子之间的键合强度,从能量上提高原子迁移的能垒,从而抑制表面扩散和韧带粗化。此外,尺寸与镍不同的掺杂原子进入晶格会引起局域晶格应变,改变原子间的键长和键角,这同样能增加原子扩散的阻力,提升骨架的热稳定性。这种通过形成有序金属间化合物或固溶体来强化原子间相互作用、抑制元素扩散的策略,已被广泛认为是提升催化剂耐久性的关键。这种原子尺度的稳定性提升直接传导至介观和宏观性能:首先,稳定的韧带表面原子结构意味着在长期反应中活性位点的数量与本质得以保持,这是本征活性稳定的基础;其次,坚固的韧带网络能更好地抵抗反应介质的侵蚀,以及副产物吸附导致的孔道堵塞或结构坍塌。综上所述,纳米多孔镍催化剂的稳定性是多级结构的综合体现,未来的设计策略必须协同调控原子层面的电子结构以强化键合、纳米尺度的相组成以优化韧带本征强度,以及微观尺度的孔道结构以缓解传质压力,方能实现其在苛刻加氢反应中高活性与长寿命的统一。

Raney Ni 作为经典的纳米多孔镍催化剂,尽管通过组分与工艺调控已能优化其本征性能,但其粉末形态带来的工程应用挑战始终存在:难以用于固定床反应器,在淤浆床中则面临分离困难、易返混及损耗等问题。因此,催化剂的成型化成为连接其优异本征性能与工业实际应用的关键环节。为克服这一缺点,众多研究者尝试了多种方式对其进行改善。杜邦公司在 1,4-丁炔醇加氢还原制备 1,4-丁二醇的工艺中,采用了粒度 3~8 mm 的块状 Raney Ni 催化剂^[42]制备过程较之传统粉末状催化剂大为

精简,降低了运输,储藏过程的安全风险,待用时直接在反应器内加碱活化,但该改进不可避免地伴随着比表面积的大幅度下降,为保证催化效果,不得不加大催化剂投料量,造成了生产全过程成本的提升。Zhao^[43]团队以拟薄水铝石为粘结剂,与粉末状镍铝合金捏合,制备了晶型可控,易活化,易成型的复合型 Raney Ni 催化剂,但作为催化剂基体的氧化铝不耐酸碱,碱液活化的过程会造成催化剂整体机械强度的丧失,同时保证催化剂成品的催化活性与机械强度仍是一个重大的技术挑战。Haake 等^[44]通过气相沉积等技术,在纤维网等基体上负载微米级镍铝合金薄膜。该路径颠覆了传统“整体式”思路,通过极大降低活性层厚度,实现了快速活化、降低金属用量、并借助高强基体解决粉体破碎问题,尤其适用于粘稠体系。然而,其性能高度依赖基体,制备成本也较高。由此可见,Raney Ni 的成型化并非简单的物理加工,而是一个涉及传质、活性位暴露、结构稳定性及经济性的系统性设计问题。当前各路径均未能完美解决活性、强度与成本之间的“三角矛盾”。因此,未来研究不仅需关注纳米尺度的孔道与缺陷设计,更需从宏观工程应用角度出发,开发能够一体化兼顾高本征活性、优异机械强度及便捷工程应用的新型结构化 Raney Ni 催化剂,从而真正满足绿色化工与高效催化对材料与工艺的双重需求。

3 其他种类的纳米多孔金属催化剂

3.1 纳米多孔铜催化剂

铜(Cu)作为一种储量丰富、催化活性优异的过渡金属,纳米多孔 Cu 催化剂凭借高比表面积、可调孔结构、丰

富的活性位点及表面化学状态灵活可变^[45],在电催化 CO₂ 还原、热催化加氢、光催化降解等多领域展现出巨大应用潜力^[46]。脱合金法制备纳米多孔 Cu 催化剂主要分为两步:首先通过熔融铸造或电化学共沉积等方法,将 Cu 与 Al、Zn 等牺牲金属制成均匀合金;随后利用酸或碱溶液选择性溶出牺牲金属,形成纳米多孔结构。该方法无需模板,通过调节合金成分与腐蚀条件即可实现对孔隙率(20%~80%)与孔径(5~200 nm)的灵活控制,操作简便且易于放大。在结构上,纳米多孔 Cu 具有高比表面积和可调的孔道系统,有利于暴露大量活性位点并促进反应传质。通过调节前驱体成分、腐蚀液浓度与温度等参数,可控制 Cu 原子的表面扩散,进而实现对韧带尺寸与孔径分布的精细调控^[47]。纳米韧带表面富含低配位原子与晶界缺陷,这些位点显著提升了材料的本征催化性能^[48]。

Bai 等^[49]通过一步化学脱合金法制备出具有分级纳米多孔结构的 Cu 材料,其独特之处在于同时具备亚微米级有序扁平通道和纳米尺度随机连续孔洞。结构分析(图 3a~3d)表明,该材料呈现清晰的板条堆叠三层构造,每层由宽度 1~2 μm 的板条沿特定方向有序排列,其内部则形成了尺寸在 30 nm 至数十纳米范围的随机互联纳米孔道与韧带,共同构成连续的三维网络。电子衍射结果(图 3e、3f)确认韧带由晶体 Cu 组成,衍射环与标准铜的晶面完全匹配。值得强调的是,脱合金过程完整继承了原始合金的微观结构特征,透射电镜分析进一步表明,最终纳米多孔 Cu 在相组成分布与排列方式上与初始合金高度一致,展现出优异的结构继承性。这种上层有序亚

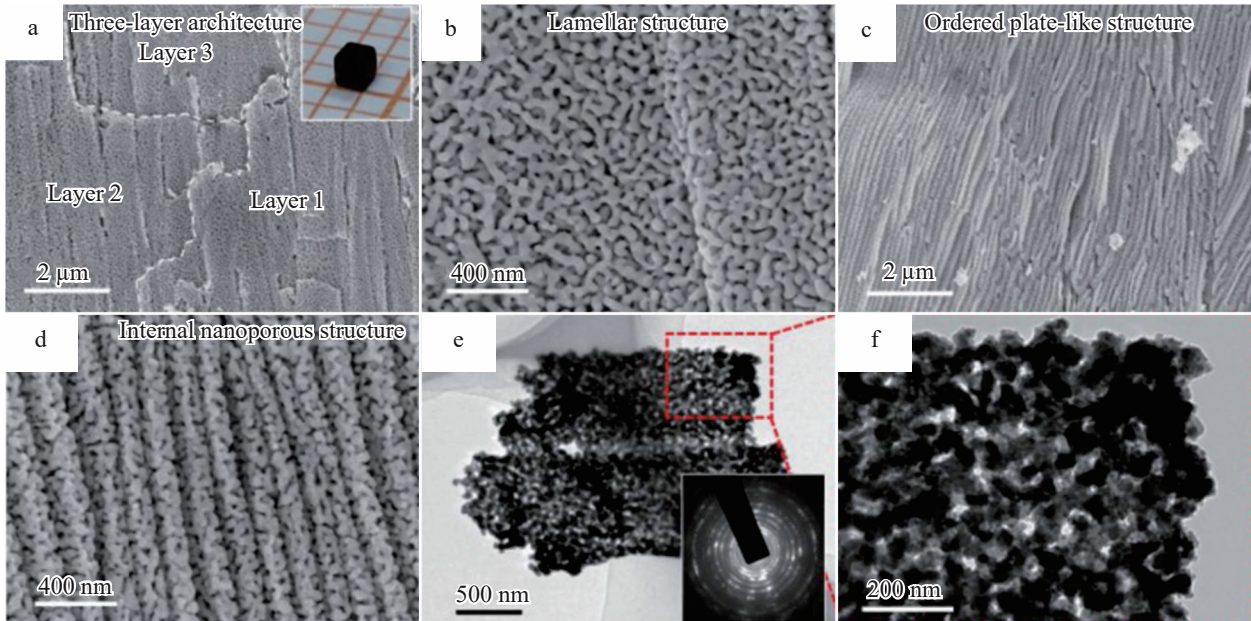


图3 分级纳米多孔铜样品的 SEM 照片,纳米多孔 Cu 片的 TEM 照片及对应的 SAED 谱

Fig.3 SEM images of the hierarchically nanoporous copper sample (a-d); TEM image and the corresponding SAED pattern (inset) of two aligned nanoporous Cu sheets (e-f) ^[49]

微米通道促进反应物快速传输、下层纳米孔洞提供高比表面积并增强诱导应变的分级协同作用,使材料性能显著超越传统单一孔径材料。

表面组成调控通过引入功能性组分来拓展催化剂的性能边界。利用 Galvanic 置换反应在纳米多孔 Cu 基底表面沉积超薄贵金属壳层^[50],不仅可以提高贵金属原子的利用率,还能在 Cu 核与贵金属壳层界面产生强烈的电子相互作用,形成具有协同效应的新型活性位点^[51];更为深入的电子结构调控可通过元素掺杂或合金化策略,引入第 2 种金属元素会产生几何效应(应力)和电子效应(配体),改变 Cu 的 d 带中心位置,调节其对反应中间体的吸附强度^[52]。电负性较高的掺杂元素(如 Zn)会从 Cu 原子拉电子,形成缺电子中心,而电负性较低的元素(如 Ni)则可能向 Cu 供电子,这种电子结构的调变能够显著影响催化活性和选择性。

3.2 纳米多孔钴催化剂

纳米多孔钴(Co)具有三维连通孔隙结构,孔径分布涵盖纳米至微米尺度,形成多级孔道结构。该结构不仅提供了高比表面积和丰富活性位点,还具有良好的反应物扩散与传质能力,从而在催化反应中表现出显著优势。在多孔金属材料中,纳米多孔 Co 的突出特点在于其可功能化设计的多样性。通过合金化、复合化及表面修饰等手段,可精确调控其物理化学性质,以适应不同应用场景^[53]。例如,将 Co 与 Ni、Zn 等金属形成多元金属氧化物,可整合各组分优势,产生协同增强效应^[54];多孔 Co 的表面活性也便于进行官能团修饰和分子工程,进一步拓展其应用范围^[55]。

在纳米多孔 Co 催化剂的结构与性能调控中,合成方法及其条件对晶体成核、生长动力学的控制具有决定性作用,是实现其多孔结构精准构筑的关键。以脱合金法为例,该方法通过选择性溶出 Co 基前驱体合金(如 Co-Zn、Co-Al 等)中的活性金属组分,构建具有三维连通孔道的高比表面积结构^[56]。前驱体合金的化学组成对多孔结构的形貌具有关键影响。例如,在 Co-Zn 体系中,调节 Zn 含量可平衡孔隙率与韧带结构的完整性^[57];而在 Co-Al 体系中,调控 Al 比例则有助于形成孔径均一、贯通性良好的孔道网络^[58]。脱合金工艺参数如蚀刻剂种类、浓度、温度与时间也直接决定孔壁形貌与孔道精细程度。除常规化学脱合金法外,气相脱合金通过控制温度与气压可实现韧带尺寸的精确调控;液态金属脱合金则利用合金熔体中的液相分离机制,构建均匀的三维多孔结构。

在实现结构调控的基础上,元素掺杂被广泛用于优化多孔 Co 的电子结构与配位环境,以增强其本征催化活性^[59]。例如,N 掺杂可引发由 N 至 Co 的电荷转移,降低 Co 的 d 带中心,从而优化关键反应中间体的吸附能^[60];S 掺杂则通过形成 Co-S 键并引入结构缺陷,提高材料中氧

空位浓度^[61];引入 Ni、Fe 等过渡金属则可与 Co 形成合金或异质结构,调控电子能带结构,增强催化稳定性^[62]。

表界面工程是进一步提升多孔 Co 催化剂性能的另一关键策略。表面化学状态的调控能够直接影响反应路径与产物选择性:表面羟基化可促进质子传递,能有效地降低析氧反应过电位;调控 Co 的价态分布(如高价 Co^{3+} 利于氧化反应,低价 Co^{2+} 倾向加氢路径),可实现反应类型的定向调控^[63];此外,通过氨基等官能团修饰催化剂表面,可利用酸碱相互作用选择性吸附酸性反应物,从而提升如苯酚加氢等反应的选择性。综上所述,通过多孔结构构筑、元素掺杂调控与表界面化学修饰的协同策略,可在多个尺度上系统优化纳米多孔 Co 催化剂的结构稳定性与催化性能,为在加氢催化反应中的高效应用提供设计基础。

3.3 贵金属纳米多孔催化剂

纳米多孔贵金属催化剂通过其独特的三维多孔结构与可调控的电子特性之间的协同作用,在各类加氢反应中展现出卓越性能^[64]。不同金属体系虽各具特色,但在结构设计与性能调控方面遵循着相似的设计逻辑。

纳米多孔铂(NP-Pt)凭借其适宜的 d 带中心位置,在深度加氢反应中表现出优异活性^[65]。研究表明,通过多元合金化与多步脱合金策略可精确调控其结构与电子特性。例如,Wang 等^[66]通过先碱后酸的两步法处理 $\text{Pt}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Al}_{80}$ 前驱体合金,成功构建了具有 $\text{PtFe-Fe}_3\text{O}_4$ 异质界面的双连续纳米孔结构。XPS 分析证实该体系中 Pt 的 4f 轨道结合能发生正移,表明其电子密度降低。这种电子状态的改变不仅削弱了 Pt 表面对不饱和 C=C 键的过强吸附,还通过 Fe_3O_4 提供的 Lewis 酸性位点优先活化含氧/含氮官能团,实现了优异的化学选择性。

在纳米多孔钯(NP-Pd)体系中,结构设计与电子调控的协同效应得到进一步印证^[67]。Zhao 等^[68]系统研究了 $\text{Pd}_x\text{Al}_{100-x}$ ($x=15, 20, 30$) 前驱体,发现通过改变铝含量与腐蚀条件,可获得韧带尺寸从 20~110 nm、比表面积在 11.73~40.81 m^2/g 范围内连续变化的系列催化剂,并明确其催化活性顺序与比表面积顺序高度吻合。Wang 等^[69]的研究进一步证实,随着前驱体中 Pd 含量从 10at% 增加至 25at%,所得 NP-Pd 催化剂的韧带明显粗化,孔道收缩,导致比表面积从 54.8 m^2/g 显著降至 22.0 m^2/g ,这直接影响了其在 CO_2 加氢反应中的活性。这种纳米多孔结构本身还创造了丰富的低配位活性位点。Lu 等^[70]的 HRTEM 研究直接观察到 NP-Pd 韧带表面存在大量的台阶与扭折,这些不饱和和配位点被认为是实现高效 H_2 活化和底物吸附的物理基础。在电子结构调控层面,残留的铝物种(以 Al_2O_3 形式存在)对 Pd 的电子性质产生了至关重要的影响。XPS 分析一致表明, NP-Pd 中 Pd 3d 的结合能相较于金属 Pd 均发生正移,这被归因于电

子从Pd向电负性更强的 Al_2O_3 转移,导致Pd处于缺电子状态。这种Lewis酸性的增强,一方面,正如Lu等^[70]通过CO-DRIFTS和 NH_3 -TPD所证实,有利于极性底物(如腈类)的吸附与活化,并促进了 H_2 的异裂解离生成关键的Pd-H物种;另一方面,它优化了反应中间体在催化剂表面的吸附强度,从而在实现高转化率的同时,也保障了高选择性,例如在氢化硝基化合物时能高选择性地保留羰基、卤素等敏感官能团。

纳米多孔金(NP-Au)因较低的d带中心位置,在一些特定的反应中也展现出独特的催化特性^[71]。NP-Au是一种通过选择性浸出Au-Ag合金中的银组分所制备的纳米多孔金属材料,其典型制备过程为在浓硝酸中于室温条件下反应数十小时。Yan等^[72]的结果显示通过脱合金制备的NP-Au具有连续的三维韧带网络结构,孔径分布均匀,平均尺寸约为30 nm。这种开放的多孔结构不仅赋予材料高比表面积,充分暴露活性位点,同时也为反应物与产物的传输提供了通畅的扩散路径。NP-Au韧带表面呈现具有凹凸曲率的柱状形貌,并在曲率区域存在大量原子台阶与扭结。这些结构特征对应于低配位数的金原子,具有较高的表面能,可作为高活性中心显著增强催化反应性能。NP-Au中的金元素主要以金属态(Au^0)存在,其结合能与标准金样品接近,说明材料在制备与催化过程中化学状态稳定,不易氧化或发生相变^[73]。此外,Fujita等^[74]还指出NP-Au表面存在5%~10%的面外正应变,这种晶格应变进一步增强了分子相互作用,有助于降低反应活化能。残余的Ag元素(约1.2at%)在稳定表面台阶和扭结方面发挥关键作用,通过抑制{111}晶面化动力学,防止表面重构,从而维持高密度的活性位点(图4)。

综上所述,尽管不同纳米多孔贵金属催化剂在具体应用和性能表现上各有侧重,但它们都通过精确的结构控制与电子调控实现了催化性能的优化。

4 纳米多孔金属催化剂的加氢应用

纳米多孔金属催化剂因其可调控的结构特性与催化功能的深度耦合,在催化加氢领域展现出显著优势。其三维连通的多孔骨架、可调的孔径分布与高比表面积,不仅为Ni、Pt、Pd等活性金属提供了丰富的负载位点以增强反应活性,还能通过孔道择形效应提升产物选择性,并有效抑制活性组分的烧结与团聚,从而协同优化催化剂的活性、选择性与稳定性。下文将系统探讨这些催化剂在不同加氢反应中的结构-性能关系,揭示其孔道设计、活性位点调控与催化选择性之间的内在关联。

4.1 不饱和碳-碳键($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$)加氢

不饱和碳-碳键(如 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}\equiv\text{C}$)的选择性加氢是精细化工中极具挑战性且至关重要的反应过程。这些反应需在实现高转化率的同时精准控制加氢程度,避免过度加氢或副反应发生。催化剂的宏观形貌、孔隙结构与表面电子性质需与反应特性高度匹配,这一需求推动了纳米多孔金属催化体系的定向设计与优化。

在苯乙烯纯化过程中,需将微量杂质苯乙炔(PA)高选择性地加氢为苯乙烯(ST),同时严格抑制其进一步加氢生成乙苯。这一“微量杂质靶向转化”的需求,对催化剂的本征选择性和传质效率提出了近乎矛盾的苛刻要求:既需要活性位点精准识别炔烃与烯烃,又需要孔道系统保证杂质分子能快速进入而产物能快速离开,以避免过度反应。传统催化剂如Raney Ni因其低廉成本(成本仅为贵金属催化剂的数百分之一)和优异加氢活性,曾在

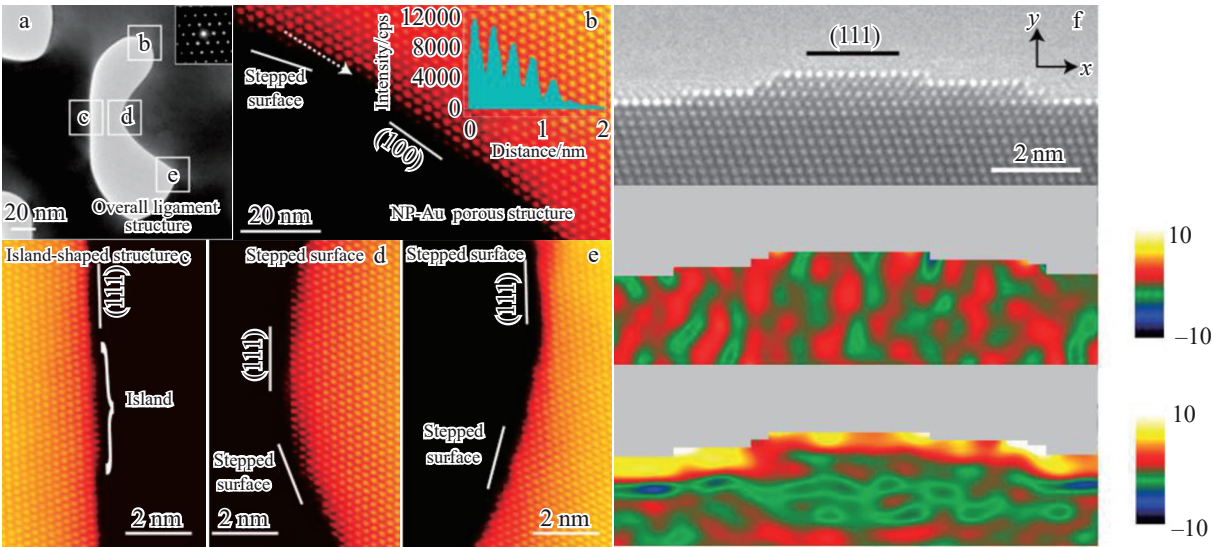


图4 NP-Au的STEM照片及阶梯状表面的HRTEM照片和应变分布图
Fig.4 STEM images of NP-Au (a-e); HRTEM image and strain maps of NP-Au surface (f)^[74]

此反应中应用,但其对炔/烯烃的吸附选择性差异小,且固有的多孔结构传质不均,难以满足上述精细要求^[75]。因此,在苯乙烯纯化等对选择性有极致要求的工艺中,Pd基催化剂凭借其卓越的本征选择性成为工业优选,尽管Pd基催化剂负载量低(通常0.1wt%~1wt%)、单次使用成本高,但带来的高纯产品收益与操作稳定性更具综合经济性。为同时优化Pd催化剂的选择性与传质能力,构建多级孔结构成为关键研究方向。例如,具有多级孔道的Pd纳米晶体,其催化活性可达商用Pd纳米颗粒的3.1倍^[76]。性能提升的根源在于其纳米限域孔道实现了传质与反应过程的深度耦合,具体体现在以下两方面:第一,择形选择性调控。多级孔结构中的介孔孔道,在高效传输反应物(PA)的同时,可能对体积更大的过度加氢产物(乙苯)的脱附形成空间位阻,从而从动力学上强化了目标产物(ST)的选择性^[76]。第二,中间体稳定与路径导向。更深入的机制研究表明,限域环境能稳定特定反应中间体,从根本上改变反应路径。例如,Geng等^[77]报道了在温和反应条件(室温, 1.01×10^5 Pa H_2)下,使用无载体纳米多孔Pd(NP-Pd)作为多相催化剂, NP-Pd的纳米限域孔道通过稳定特定中间体构象,优先生成空间位阻较小的Z-构型烯烃,突破了热力学稳定的E-构型主导的传统路径。连续刚性结构协同电子效应,精准调控吸附能,使反应高选择性地终止于半氢化烯烃阶段。该机制同时有效抑制了过度加氢和异构化等副反应路径,实现了对反应选择性的双重控制。该催化剂对多种末端/内炔烃及芳香族/脂肪族炔烃的半氢化反应均表现出良好的化学产率与高选择性。尤为突出的是, NP-Pd在存在内炔烃的情况下, NP-Pd通过其表面电子特性与三维孔道结构,优先吸附并活化末端炔烃,这一特性在传统负载型Pd纳米颗粒催化剂上尚未实现。氘代标记实验强烈表明, H_2 在NP-Pd表面发生了H-H键异裂,通过 H_2 异裂产生的 H^+ / H^- 对其实现协同加氢。该异裂机制避免了破坏性Pd-H物种的形成,确保了催化剂结构稳定、无浸出且可循环使用。Qin等^[78]开发的双螺旋介孔Pd催化剂(meso-Pd)则展示了另一种路径调控:其孔道限域了由氢硼烷产生的极性氢物种,将反应路径从传统的 H_2 解离加氢转变为高选择性的转移氢化,从而将苯乙炔半加氢生成苯乙烯的选择性提升至99%。

1,4-丁炔二醇(1,4-butyne-2,3-diol, BYD)选择性加氢制备1,4-丁二醇(1,4-butanediol, BDO)作为典型的炔醇加氢反应,是精细化工领域合成高附加值多元醇的关键过程,但其反应网络具有显著复杂性:反应网络更为复杂,目标产物BDO还可能在酸性位点催化下发生脱水、环化等副反应。因此,该类反应对催化剂的性能提出了双重核心要求:一方面需具备高效活化 H_2 及炔基的加氢活性,以保障BYD的转化率;另一方面需精准调控表面酸性位点密

度与强度,显著抑制脱水、环化等非选择性副反应的发生。Raney Ni因其高活性和低成本成为该反应工业化过程中应用最广泛的催化剂之一。其催化性能强烈依赖于前驱体合金的制备与后续碱浸活化、表面修饰等处理工艺,因为这些因素直接调控着催化剂的微观结构、表面镍活性中心暴露量及表面酸性位点性质。研究表明通过优化合金制备工艺可精细调控催化剂宏观形貌与表面性质,从而匹配反应需求。例如,Gao等^[79]系统对比了真空雾化、大气雾化及高温熔炼3种成型工艺制备的Ni-Al前驱体所衍生Raney Ni催化剂的性能。结果显示,三者虽均实现100% BYD转化率,但大气雾化法制备的催化剂展现出最优的BDO选择性(46.11%)与收率。性能优势源于工艺赋予的关键结构与表面特性:其规则开放的类甘蔗片状形貌加速反应物与产物的传质效率;更高的表面Ni含量(90wt%)及Ni/Al摩尔比(3.93)为反应提供了丰富的加氢活性位点;尤为关键的是,其表面酸性显著弱化,有效抑制了BDO进一步脱水、环化生成四氢呋喃等副反应路径。Fan等^[80]通过调控前驱体合金中 Ni_2Al_3 相的占比,并结合两步碱刻蚀脱合金工艺,进一步优化了催化剂的活性与稳定性,使BDO收率提升至92.0%,且反应时间大幅缩短,循环使用4次活性未出现明显衰减。这些研究共同揭示,通过协同调控前驱体合金的制备工艺与脱合金过程,可精准优化催化剂孔隙结构、活性位点密度及表面酸性,使其更好适配炔醇加氢复杂反应网络活性与选择性的双重需求。值得注意的是,除了宏观结构调控以外,电子结构修饰是提升选择性的另一高效策略,该策略直接针对反应中突出的过度加氢问题。Chen等^[81]通过硅烷(SiH_4)气相硅化的方式处理Raney Ni,制备了系列Raney Ni-Si催化剂(图5)。应用于高浓度BYD加氢,其BED(1,4-butenediol)的选择性为(80.4%~89.7%),远高于未改性Raney Ni(67.3%)。加氢反应时,硅化催化剂对1,4-丁炔二醇性能提升源于双重作用机制:一方面, Si原子优先占据Ni表面的高活性缺陷位点,通过物理隔离效应分散其活性中心,阻碍了BED向深度加氢产物的转化;另一方面,镍硅化物的形成显著调变了Ni的电子结构(d带中心下移),优化了催化剂对反应中间体的吸附能垒与结合强度,从电子层面本质抑制了过度加氢路径。上述研究表明,将前驱体层面的宏观结构调控与原子级别的电子结构修饰相结合,可实现催化剂活性位点数量、孔隙结构及表面电子性质的协同优化,为应对炔醇选择性加氢这类苛刻反应的活性与选择性需求提供了关键思路,亦是该领域极具潜力的发展方向。

多元金属催化体系的开发近年来亦成为该领域的重要研究方向。近年来,Pd、Cu、Pt等多元金属多孔催化剂在选择性加氢领域备受关注,成为突破传统单金属催化剂性能瓶颈的重要方向。其中纳米多孔Pd基催化剂通

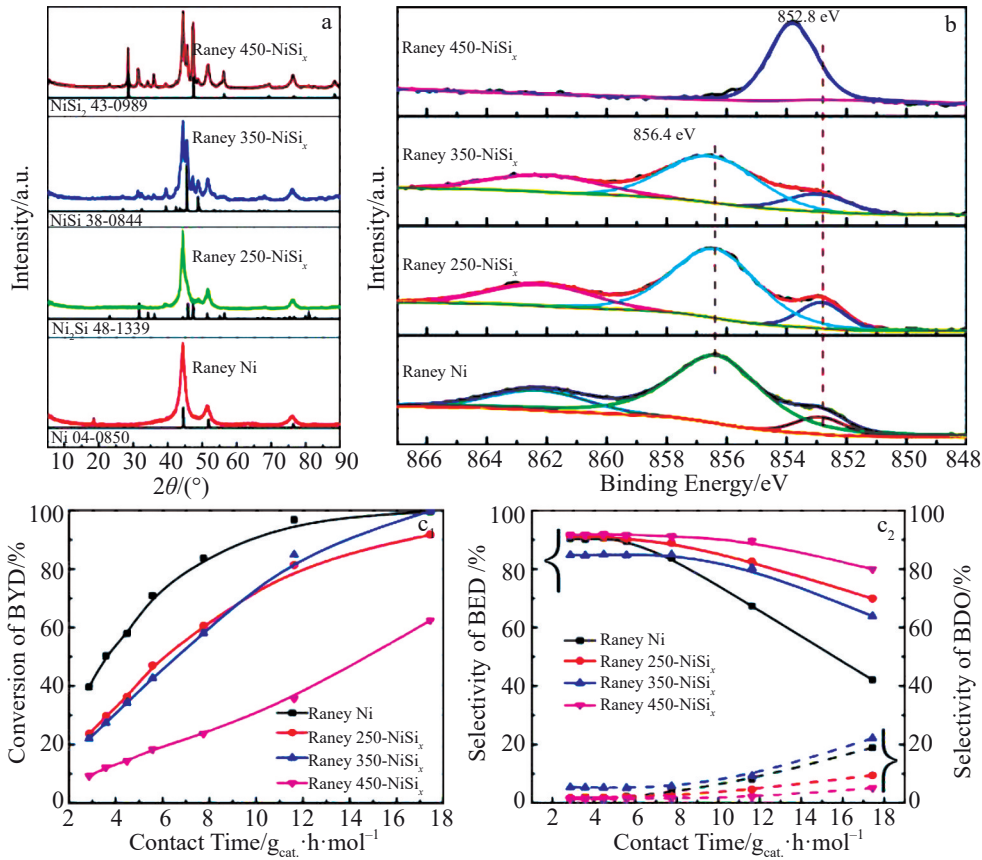


图5 不同Raney T-NiSi_x催化剂的XRD和Ni 2p的XPS图谱,BYD转化率及BED和BDO选择性随接触时间的变化

Fig.5 XRD patterns (a) and XPS spectra of Ni 2p (b) of Raney T-NiSi_x catalysts; conversion of BYD vs. contact time (c₁) and selectivity of BED and BDO vs. contact time (c₂)^[81]

过其独特的电子与结构特性,在1,4-丁炔二醇(BYD)选择性加氢中展现出卓越性能。其高密度暴露的活性位点实现了低负载下的高效转化;Pd对炔基的高吸附选择性及可调的氢活化能力确保了反应路径精准可控;同时,其表面化学纯净,从根本上抑制了异构化等副反应,使副产物总量显著低于传统Raney Ni催化剂^[82]。此外,Pt-Ni合金多孔催化剂中,电负性差异导致电子从Ni向Pt转移,调变了Ni的d带中心,优化了其对应反应中间体的吸附能,在提升活性的同时增强了抗烧结能力^[83]。

4.2 硝基化合物加氢

硝基化合物催化加氢制备芳香胺是染料、医药、农药等精细化工领域的核心合成单元,该反应具有强放热特性且反应网络复杂,过度加氢、脱卤、偶氮副产物生成等竞争路径对催化剂的活性、选择性与热稳定性提出严苛要求。工业上常用商业催化剂如Raney Ni和Pd/C、Pt/C虽各具优势,但也存在明显局限:Raney Ni因成本低廉、加氢活性优异,是硝基加氢反应中应用最广泛的工业催化剂之一。然而,但其固有缺陷显著制约了复杂底物的转化效率:在含卤硝基化合物加氢中,缺乏对官能团的选择性识别能力,易引发C-Cl键断裂的脱卤副反应,导致目标产物收率骤降^[84];面对多取代硝基底物时,过度加氢

路径难以抑制,且高温反应条件下易发生晶粒烧结,稳定性不足;贵金属催化剂(Pd/C、Pt/C)虽活性突出,但成本高昂且同样存在脱卤副反应风险^[85]。因此,研究者从反应本质需求出发,通过精准设计多孔金属催化剂的结构与组成,以匹配硝基加氢对活性、选择性与稳定性的多重需求。

针对含卤硝基化合物加氢中的脱卤抑制,多孔结构的设计提供了关键路径。针对在含卤硝基加氢中的选择性缺陷,多孔Pd基催化剂通过结构优化实现了性能突破。Wang等^[69]系统比较了不同纳米多孔Pd催化剂的加氢性能,发现其催化活性顺序与BET比表面积高度一致。其中具有最大比表面积的NP-Pd催化剂在多种硝基底物加氢中均表现出最优的活性和官能团耐受性,其性能甚至优于商业Pd/C和Raney Ni,尤其在抑制含卤底物的脱卤副反应方面展现出显著优势。这一结果直接表明,通过优化多孔结构以最大化活性位点暴露的同时,通过孔道限域效应减少C-Cl键与活性中心的接触概率,能够从几何结构层面抑制脱卤反应,是提高本征加氢活性和选择性的有效策略。为进一步优化选择性与活性的平衡,多孔双金属体系通过组分协同弥补了雷尼镍的功能单一性。Geng等^[77]开发的纳米多孔Pt-Fe双金属催化剂

(NP-PtFe), 针对 Raney Ni 偶氮副产物多、选择性差的问题, 构建了“多孔传质-Lewis 酸吸附”双功能体系: 开放孔道加速中间体扩散, 避免偶氮化合物积累; Fe^{3+} 氧化物作为 Lewis 酸位点选择性极化硝基, 引导 Pt 位点生成的活性氢优先攻击硝基, 从而在完全抑制脱卤的同时实现了优异的化学选择性。该研究表明, 多孔结构与功能性组分的协同设计可精准调控催化剂表面微环境和氢物种的反应路径, 是实现高选择性加氢的重要方向。Raney Ni 催化剂在硝基加氢反应中常面临选择性不足的问题, 对其进行结构调控与电子修饰是实现低成本性能优化的有效途径。已有研究主要通过 2 种方式实现: 一是掺杂贵金属或过渡金属以调节电子性质, 提升抗中毒能力与反应选择性^[86]; 二是构建 Ni 与金属间化合物的协同界面, 利用电子与几何效应抑制副反应。

Kan 等^[87]通过调控 NiAl 合金前驱体的脱合金程度,

成功制备出具有核壳结构的纳米多孔 Ni/NiAl₃ 催化剂 (图 6)。结构表征显示, 该系列催化剂具有均一的表面形貌与约 5 nm 的均匀孔径分布。其中, NiAl-20 与 NiAl-60 样品呈现出清晰的核壳构型: 表层为富镍层 ($\text{Ni}/\text{Al} \approx 3/1$), 中间层为 NiAl₃ 金属间化合物相 ($\text{Ni}/\text{Al} \approx 1/3$); 而进一步脱合金的 NiAl-240 则形成成分均一的纳米多孔镍结构。在邻氯硝基苯加氢反应中, 3 种催化剂均在 4 h 内实现完全转化, 其中 NiAl-240 反应速率最高, 达 0.13 mol/(L·h)。特别值得注意的是, NiAl-20 在温和条件 (50 °C/2 MPa H_2) 下表现出最优的选择性, 其转化频率 (TOF) 达 155 h⁻¹, 为商业 Raney Ni 的 3 倍。该性能优势源于核壳结构 Ni/NiAl₃ 中, 金属间化合物衬底诱导的表面 Ni 原子层晶格应变, 改变了其原子间距, 几何上不利于 C-Cl 键的吸附与氢解, 最终实现近完全转化与高于 99% 的邻氯苯胺选择性。

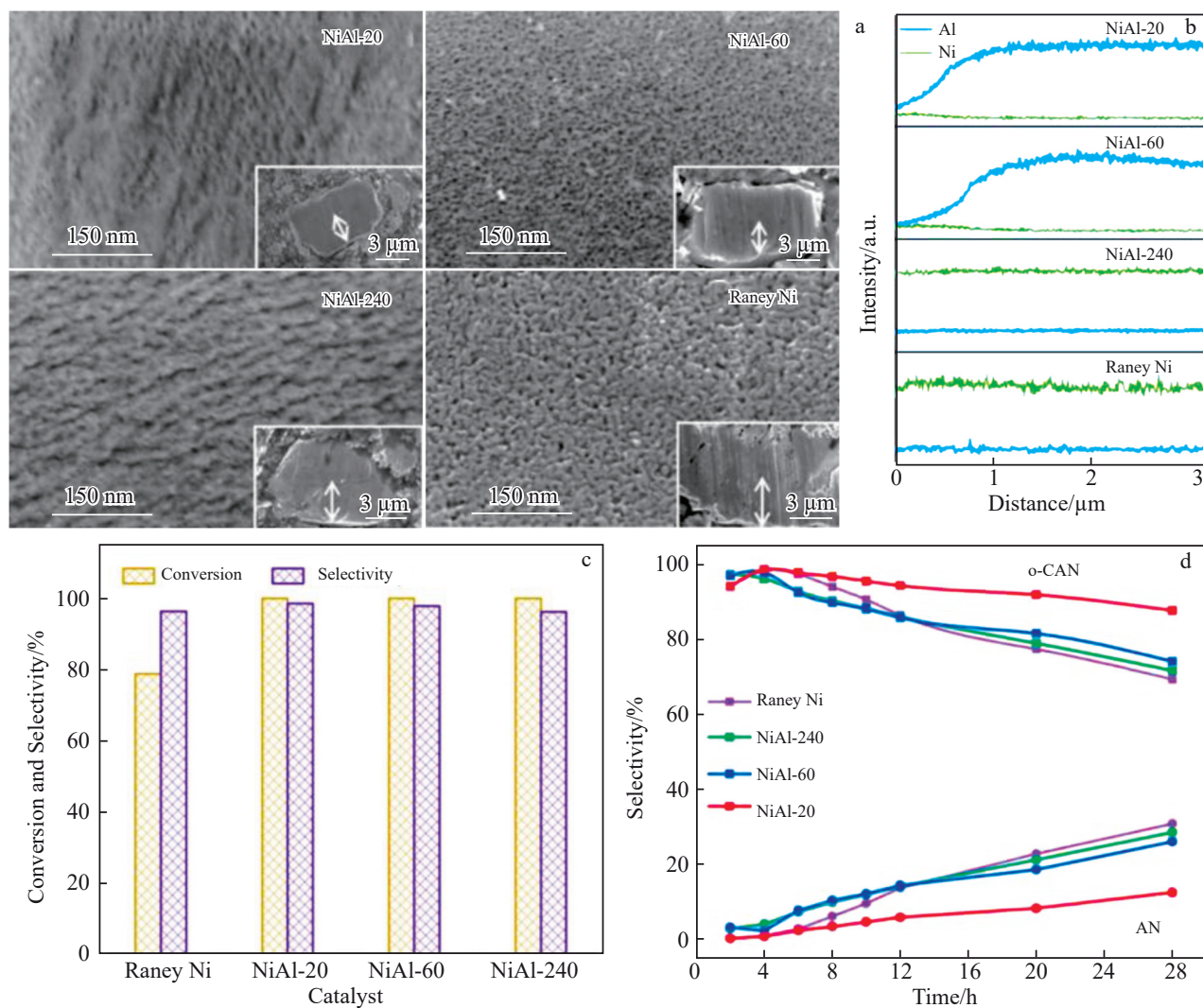


图 6 不同催化剂的 SEM 照片和横截面中铝元素和镍元素的 EDS 线分布; 不同催化剂的转化率和选择性

Fig.6 SEM images (a) and EDS element line scanings of Al and Ni elements (b) of different catalysts; conversion and selectivity (c) for different catalysts; selectivity vs. time for different catalysts (d)^[87]

该研究证实,通过合理构建金属/金属间化合物界面以调控电子结构,可在无贵金属参与条件下实现高活性与高选择性的协同,为含敏感官能团底物的加氢过程提供了新的催化剂设计策略。综上,硝基加氢反应的高效进行离不开催化剂结构与反应机制的深度匹配:多孔结构的设计提升了传质效率和活性位点可及性,而金属组成与电子结构的优化则直接影响氢物种活化、底物吸附与反应路径选择。未来催化剂开发需进一步融合多级孔道设计与原子级电子调控,构建“传质优化-活性位精准识别”的协同体系,在复杂反应网络中实现活性、选择性和稳定性的协同提升。

4.3 腈基化合物加氢

腈的催化加氢是一步合成伯胺类化合物的重要原子经济性反应,其产物如己二胺和间苯二甲胺等,是尼龙、环氧树脂固化剂等大宗化学品的关键中间体支撑着高分子材料产业的基础原料供应^[88]。然而,该反应的关键技术瓶颈在于复杂的反应网络,腈基($-C\equiv N$)需经历“腈→亚胺→伯胺”的逐步加氢历程,其中生成的胺基腈等活性中间体热力学稳定性低,极易发生分子间(如伯胺与中间体缩合生成仲胺、叔胺)或分子内(环状底物形成氮杂环)缩合反应,严重制约反应选择性^[89]。工业上为实现高选择性转化,需从催化剂设计与反应环境调控两方面精准匹配反应路径的特殊要求。

己二腈(ADN)加氢制己二胺(HMDA)是这一反应的典型代表。该反应工业化催化体系中,Raney Ni因成本低廉、氢气解离活性优异,长期占据主流应用地位,但由于Raney Ni存在的性能缺陷,研究者转向其他过渡金属催化剂的开发,Raney Co是最早的替代选项之一。Lee等^[90]系统比较了Raney Ni与Raney Co该反应中的性能与路径调控策略。研究表明,Raney Ni的核心缺陷在于本征选择性不足,根源是反应网络中关键中间体6-氨基己腈(AHN)的路径竞争性:AHN既可加氢生成目标产物HMDA,也易发生分子间/内缩合生成氮杂环副产物。为抑制副反应,Raney Ni需依赖严苛的反应条件:氢气压力需高达8 MPa,底物浓度维持在极低水平,这导致工业放大时设备投资成本激增,生产效率显著降低。特别值得注意的是,向反应体系中添加产物HMDA可显著抑制中间体缩合,大幅提升选择性,这揭示了反应介质环境对路径控制的关键作用。在优化条件下可实现100%的HMDA收率,性能优于传统Raney Co催化剂(收率97%)。但其高性能严重依赖高氢压和极低底物浓度,反映出该反应对催化剂本征选择性的高度敏感。

为更温和、更经济的抑制副反应,研究者通过催化剂本体设计提升本征选择性,核心策略是通过掺杂助剂调控电子结构与活性位点特性。例如,在Raney Ni中引入Fe、Cr等助剂元素(通常1wt%~6wt%),可有效地调变镍

的电子结构,优化其对关键中间体的吸附行为,在保持高加氢活性的同时抑制缩合副反应。张炳森等^[37]证实,Fe、Cr在Ni-Al合金中可实现原子级均匀分布,为构建电子结构均一的活性位点奠定了基础。Hoffer等^[91]也报道掺杂适量Fe或Cr可显著提升Raney Ni在己二腈加氢中的性能。这类改性可在较低压和较高底物浓度下维持较高选择性,代表了绿色高效催化的发展方向。

然而,目前工业上普遍采用向体系中添加无机碱(如NaOH)的工艺。其作用机制与反应路径紧密相关:碱可中和副反应生成的氨,避免氨与活性亚胺中间体反应生成仲胺、叔胺;同时碱的OH⁻吸附于催化剂表面,可调节活性位点电子状态,抑制C $\equiv$ N过度加氢后的脱氨缩合,从而引导反应朝向伯胺生成。这一方法虽有效,但高浓度碱液在高温高压下加剧设备腐蚀,并带来产物分离与废水处理等问题。

综上所述,腈加氢反应的选择性控制本质上依赖于对反应网络中活性中间体行为的精准调控。工业中采用的加碱工艺虽能有效抑制副反应,但随之带来腐蚀与环保问题。未来研究需进一步聚焦于催化剂本征结构的设计,如构建多孔结构促进传质^[92]、利用金属间化合物或合金调控电子特性,从而在不借助强碱的条件下实现高活性、高选择性和高稳定性的协同,推动腈加氢工艺向更经济、更环保的方向发展^[93]。

4.4 绿色化学中的新兴应用:生物质平台化合物加氢

随着化石资源枯竭与环境问题加剧,生物质平台化合物(糠醛、5-羟甲基糠醛、木质素衍生酚类等)的高值化转化成为化工领域的研究核心^[94-95]。这类化合物多含醛基、呋喃环、酚羟基等多官能团,加氢反应网络复杂,易发生过度加氢、开环、缩合等副反应,且反应物分子尺寸差异大,对催化剂的选择性、传质性能与稳定性提出严苛要求^[96]。多孔金属催化剂凭借可调控的孔道结构、高比表面积和丰富的活性位点,成为该领域的理想催化平台。

在糠醛(FF)选择性加氢制糠醇(FA)反应中,关键挑战在于优先活化C=O键,同时抑制呋喃环加氢或树脂化副反应^[97]。铜基催化剂因其对C=O键的特殊选择性而被广泛研究,其多孔结构可进一步优化传质与活性位点暴露,从而提升性能^[98]。Lin^[99]通过化学脱合金CuAl₂前驱体制备的纳米多孔铜(NP-Cu),具备三维连通孔道,电化学活性表面积达商业铜粉的16倍,在FF加氢中实现糠醇法拉第效率83.0%,产率相较传统的Raney Ni提升6倍以上。Lee等^[100]的研究进一步揭示孔结构稳定性的重要性:介孔氧化铜(m-CuO)在150 °C还原后保持完整孔道(比表面积46 m²/g),表现出优异的质量活性;而还原温度升至350 °C后孔结构坍塌(比表面积降至15 m²/g),催化活性显著下降,说明孔结构对性能具有决定性影响。在此基础上,双金属改性可进一步拓展催化剂功能。Lin

等^[99]人在NPC中引入第二金属(如Co、Ni、Pd),发现负载10wt% Ni后形成Ni-Cu固溶体,表面电子结构类似Ni/Cu(111),促使反应路径由加氢转向加氢脱氧,可将2-甲基呋喃(MF)选择性提升19.1%,实现从C=O加氢到C-O键活化的功能转变。

类似地,PdAg纳米海绵(NSs)作为一种双金属催化剂,其卓越的催化性能源于其独特的三维自支撑海绵结构以及Pd与Ag之间的协同效应^[94]。该结构由平均尺寸约 20.0 ± 1.5 nm的PdAg纳米颗粒通过原位融合组装而成(图7a~7d),形成具有高比表面积($30.30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、丰富孔隙(介孔连续分布)和良好结构稳定性的三维网络。更重要的是,这种结构不仅提供了丰富的表面活性位点,还通过晶格应变与界面电子调控,共同优化了催化中心的反应环境。在催化FF加氢反应中(图7e₁~7e₄),PdAg-1 NSs在60 °C/1.5 MPa H₂的条件下,表现出优异的催化性能:反应27.0 h时FF转化率达97.9%,FA选择性为97.6%;至36.0 h实现FF完全转化,FA选择性仍保持97.1%。其高性能可归因于以下几个构效协同机制。其一为高比表面积与孔隙结构:三维连通的多孔网络不仅暴露更多活性位点,还促进反应物/产物的传质,减少副反应的发生。其二为丰富的晶格缺陷:HRTEM观察表明,PdAg-1 NSs中存在大量非晶区域、位错、小角度晶界、台阶边缘等缺陷结构。这些缺陷可作为高活性位点,增强对FF分子中C=O键的吸附与活化,同时通过调整局部电子密度,优化加氢路径。其三为Pd-Ag合金电子效应:XPS分析显示,Pd 3d结合能正移0.20 eV,而Ag 3d结合能负移0.47 eV,表明电子从Ag向Pd转移,降低了Pd的d带中心,削弱了对H₂和中间产物的过强吸附,从而抑制过度加氢,提升FA选择性。其四为晶格应变效应:由于Pd(原子半径0.137 nm)与Ag(0.144 nm)的尺寸差异,合金

化引起晶格压缩,产生压缩应变,进一步调控d带结构,增强催化稳定性与选择性。通过调控Pd/Ag比例,可系统研究组成对性能的影响: PdAg-2 NSs(Pd:Ag=2:1)因Pd含量高、H₂活化能力强,活性最高但易发生过加氢; PdAg-3 NSs(Pd:Ag = 1:2)则因Pd位点不足,活性与选择性均下降;纯Pd样品则因缺乏电子调控与几何应变,性能最差。这一系列对比表明,Pd与Ag的合金化不仅通过电子效应调节Pd的氧化还原性质,还通过晶格应变优化其几何构型,二者协同实现活性和选择性的最佳平衡。

Yan等^[101]系统研究了Fe、Mo、W等助剂对Ni基催化剂在愈创木酚HDO中性能的影响,发现不同助剂通过改变Ni的电子结构和分散度可精准调控反应路径: Ni-Fe催化剂更倾向直接氢解路径, Ni-Mo提高了加氢和脱氧速率,而Ni-W则因强电子效应抑制氢吸附导致活性下降。这些结果表明,催化剂的表面电子结构与孔道结构的协同设计是实现HDO选择性的关键。

多孔Ni基催化剂的结构与电子调控是低成本优化路径。Ren等^[102]提出了一种创新的“无外加氢气”策略,利用多孔Ni催化剂在水相中实现愈创木酚高选择性转化至苯酚。该催化剂的三维多孔结构和台阶位点能够促进水裂解产生活性氢,并选择性断裂C-O键,能够在190 °C下实现90.5%转化率和90.3%苯酚选择性,解决了过度加氢问题。机制研究表明,多孔韧带表面的高密度台阶位有利于吸附活化C-O键,而开放的孔道优化了传质,共同抑制芳环加氢副反应。Gouvêa等^[103]则开发了Raney NiCu双金属催化剂,用于4-丙基愈创木酚HDO反应。在无外源氢气、仅以2-丙醇为氢供体的温和条件下(160 °C,常压),该催化剂可实现93.9%选择性的4-丙基环己醇,收率达87.8%。Cu的引入调变了Ni的电子结构,增强氢转移能力并促进C-O键氢解而非芳环饱和,

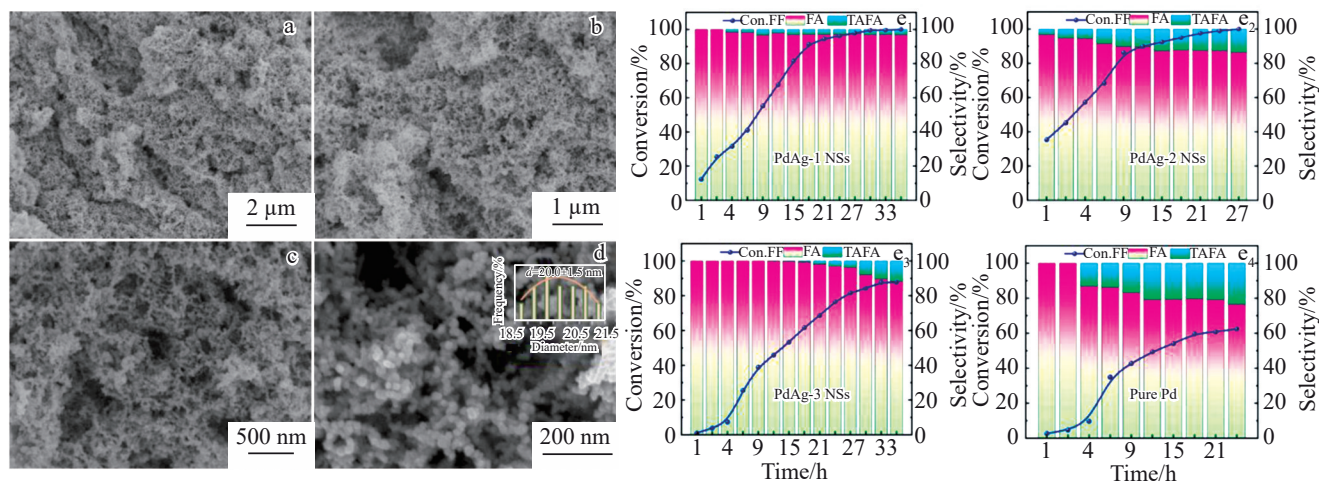


图7 PdAg-1纳米海绵的不同放大倍数SEM照片及使用不同催化剂进行糠醛加氢反应时随时间变化的转化率与选择性

Fig.7 SEM images of PdAg-1 nanosponges (a – d); variations of conversion and selectivity in FF hydrogenation using different catalysts (e₁ – e₄)^[94]

展示了双金属催化在路径选择性调控上的优势。上述研究通过调控多孔载体的孔道结构,有效优化反应物的传质与产物选择性。然而,催化剂的性能不仅取决于物理结构的限域效应,其本征的电子与几何结构更是决定反应路径的关键。

多孔金属催化剂在生物质催化加氢中显示出巨大潜力,但仍面临稳定性、抗毒性和水热条件下的结构退化等挑战。未来研究需结合原位表征技术和理论计算,通过调控多级孔道、活性位点微环境和表面合金化策略,在温和条件下实现生物质平台化合物的高值化转化,推动生物质炼制技术的工业化应用。

5 结果与展望

本文系统梳理了多孔金属催化剂的设计理念、制备策略及其在催化加氢领域的应用研究进展,重点聚焦以雷尼镍为代表的经典体系与前沿材料的协同发展。研究表明,多孔金属催化剂凭借高比表面积带来的活性位点富集、互联孔道构建的高效传质路径、限域效应实现的反应选择性调控三大核心优势,在不饱和键加氢、官能团选择性转化及生物质平台化合物高值化等场景中展现出超越传统催化剂的性能。其中,雷尼镍作为多孔金属催化剂的经典范例,其孔结构参数(孔径分布、孔容)与表面化学性质(电子态、缺陷位点)的构-效关系解析,为复杂反应(如木质素加氢脱氧)的选择性调控提供了关键理论依据。尽管当前研究已取得突破性进展,但多孔金属催化剂在长周期稳定性、复杂体系抗毒化能力及水热条件下结构完整性维持等方面仍面临挑战,同时也孕育着技术创新机遇。未来该领域的发展将可能集中在以下几个方向:

1)原子级别的精准设计与合成:制备技术正从传统的孔径与比表面积调控,向活性位点原子结构、配位环境及电子态的精准定制跨越。核心发展方向包括:在多孔金属骨架(如纳米多孔Ni、Pd)上构建单原子/双原子位点与多孔骨架的协同结构,通过原子级掺杂(如Raney Ni中Fe、Cr的原子级分散)优化活性中心电子密度,最大限度提升原子利用效率与本征活性。该策略可精准解决Raney Ni等传统催化剂活性位点均一性不足的问题,为复杂反应的选择性调控提供底层解决方案。

2)理论计算与人工智能的深度融合:随着计算能力的飞速发展,密度泛函理论(DFT)等计算方法将在揭示反应机理、预测催化性能方面发挥越来越重要的作用。通过机器学习算法,可以高效挖掘海量数据中隐藏的结构参数与催化性能之间的复杂关联,识别出关键的控制性描述符;进而,可以构建预测模型,针对特定的催化反应目标(如高选择性或高稳定性),逆向设计出最优的催化剂组成和制备工艺参数。

3)面向高端应用的专用化体系开发:随着精细化工、制药等领域对合成效率与选择性的要求日益严苛,纳米多孔金属催化剂的发展将更加注重与应用场景的深度匹配。在医药中间体合成中,通过对Raney Ni等催化剂进行手性修饰或调控表面酸碱性,有望实现对含敏感官能团(如C-O、C-N键)底物的高耐受性加氢,甚至挑战对映选择性加氢等难题。同时,为满足连续化生产的工业需求,开发具有高机械强度、可适用于固定床或连续流反应器的成型多孔金属催化剂颗粒,将是推动其从实验室走向大规模应用的关键。

4)全生命周期绿色可持续性发展:契合全球碳中和目标,未来纳米多孔金属催化剂的评价体系将超越单纯的活性与选择性,全面涵盖其环境足迹。重点方向包括:通过引入稳定元素或构建核壳结构,显著延长催化剂在苛刻条件下的使用寿命,减少单位产品的催化剂消耗;开发基于超临界流体、电化学还原等绿色技术的温和再生工艺,实现失活催化剂的高效循环利用等。

综上所述,纳米多孔金属催化剂领域正处在一个从经验积累到理性设计、从通用型试剂到专用化系统深刻变革的关键时期。其未来演进不仅需要催化科学、材料工程与信息技术的深度交叉,更需紧密对接制药、能源化工等产业的升级需求和可持续发展的全球愿景。

参考文献 References

- [1] Zhang T, Wang X, Song W Q *et al. Science China Materials*[J], 2025, 68(9): 3304
- [2] Lin H, Ma C, Liu J. *Chemistry*[J], 2025, 7(5): 166
- [3] Luneau M, Lim J S, Patel D A *et al. Chemical Reviews*[J], 2020, 120(23): 12834
- [4] Zhang L L, Zhou M X, Wang A Q *et al. Chemical Reviews*[J], 2020, 120(2): 683
- [5] Yao R Q, Lang X Y, Jiang Q. *Journal of Iron and Steel Research International*[J], 2019, 26(8): 779
- [6] Yu T T, Zhang Y Y, Hu Y X *et al. ACS Materials Letters*[J], 2022, 4(1): 181
- [7] Chen D C, Ning S C, Lan J *et al. Advanced Materials*[J], 2020, 32(46): 2004055
- [8] Xu L S, Qin T, Li Y F *et al. Nature Communications*[J], 2025, 16(1): 7796
- [9] Pang Y, Zhu S L, Cui Z D *et al. Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2021, 31(2): 201
- [10] Zhong H Z, Song T T, Liu H M *et al. Advanced Materials*[J], 2025, 37: e03701
- [11] Xue L J, Zhang D, Wei J *et al. Progress in Chemistry*[J], 2016, 28(4): 450
- [12] Cai W, Liu X, Wang L *et al. Materials Today Nano*[J], 2022, 17: 100144
- [13] Philippov A A, Chibiryaev A M, Martyanov O N. *Catalysis Today*[J], 2020, 355: 35
- [14] 2025-2031 China Raney Nickel Catalysts Market Status and Forecast (2025-2031 中国雷尼镍催化剂市场现状研究分析与

- 发展前景预测报告[R]. Beijing: YH Research, 2025: 94
- [15] Gao Y X, Ding Y. *Chemistry-A European Journal*[J], 2020, 26(41): 8845
- [16] Yang Y, Gu H J, Zhang Q X *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2020, 12(23): 26101
- [17] Karichev Z R, Tarasevich M R, Efremov B N *et al.* *Russian Journal of Electrochemistry*[J], 2005, 41(12): 1265
- [18] Li D W, Zhu Y, Wang H *et al.* *Scientific Reports*[J], 2013, 3(1): 3015
- [19] Wang Z L, Ning S C, Liu P *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29(41): 1703601
- [20] Ren X R, Zhai Y Y, Zhou Q *et al.* *Journal of Energy Chemistry*[J], 2020, 50: 125
- [21] Zhang Wenzhong(张文忠), Su Guiqin(苏桂琴), Jiao Fengying(焦凤英) *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 1992, 13(1): 13
- [22] Wang R, Chen H W, Lu Z L *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2008, 43(17): 5712
- [23] Lei H, Song Z, Tan D L *et al.* *Applied Catalysis A: General*[J], 2001, 214(1): 69
- [24] Wang R, Lu Z L, Ko T *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2001, 36(23): 5649
- [25] Sun Z H, Zhang Z H, Yuan T Q *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2021, 11(16): 10508
- [26] Zhao C S, Zhou Y H, Zou Z H *et al.* *Corrosion Science*[J], 2017, 126: 334
- [27] McCue I, Benn E, Gaskey B *et al.* *Annual Review of Materials Research*[J], 2016, 46: 263
- [28] Yoshino T, Abe T, Abe S *et al.* *Journal of Catalysis*[J], 1989, 118(2): 436
- [29] Fouilloux P, Martin G A, Renouprez A J *et al.* *Journal of Catalysis*[J], 1972, 25(2): 212
- [30] Lee G D, Suh C S, Park J H *et al.* *Korean Journal of Chemical Engineering*[J], 2005, 22(3): 37
- [31] Gallezot P, Cerino P J, Blanc B *et al.* *Journal of Catalysis*[J], 1994, 146(1): 93
- [32] Gong K, Liu Z M, Liang L X *et al.* *The Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2021, 12(9): 2413
- [33] Beer P D, Chen Z, Ogden M I *et al.* *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*[J], 1995, 91(17): 2891
- [34] Ding Y, Erlebacher J. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2003, 125(26): 7772
- [35] Meng L H, Kao C W, Wang Z *et al.* *Nature Communications*[J], 2024, 15(1): 5999
- [36] Zhang S F, Shi L Y, Wang J *et al.* *Rare Metals*[J], 2025, 44(1): 275
- [37] Zhang Bingsen(张炳森), Zheng Aiguo(郑爱国), Pan Xiaoli(潘晓丽) *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2015, 36(10): 1662
- [38] García B, Orozco-Saumell A, López G M *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2021, 9(44): 14857
- [39] He F, Zhang H Q, Mao B *et al.* *Journal of Molecular Catalysis*[J], 2025, 39(3): 243
- [40] Li T H, Yang J, Tan Y Z *et al.* *Inorganic Chemistry*[J], 2024, 63(11): 5120
- [41] Wang X Q, Zhang Z H, Ren X H *et al.* *Industrial Crops and Products*[J], 2022, 187: 115460
- [42] Wang X Y, Luo P, Li Y H *et al.* *Chemical Engineering Design Bulletin*[J], 2017, 185(11): 14
- [43] Zhao H J, Bai R, Shang H Y *et al.* *Chinese Journal of Chemical Engineering*[J], 2005, 13(8): 1492
- [44] Haake M, Dorsam Q, Boos H *et al.* *US Patent*, US20020004 059[P]. 2003
- [45] Zhao Q Y, Wang J, Zhuang Y *et al.* *Science China Materials*[J], 2024, 67(3): 796
- [46] Feng B B, Chang K K, Xiong W F *et al.* *Science China Materials*[J], 2024, 67(9): 2934
- [47] Shen Y L, Xiao Z H, Liu J Y *et al.* *Chemistry-A European Journal*[J], 2019, 25(22): 5439
- [48] Li Q, Wu J B, Yang C Y *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2025, 147(8): 6688
- [49] Bai Q G, Wang Y, Tan F Q *et al.* *Nano Research*[J], 2024, 17(3): 5439
- [50] Li J, Yin H M, Li X B *et al.* *Nature Energy*[J], 2017, 2(8): 17111
- [51] Liang P, Lin J B, Guan X C *et al.* *Surfaces and Interfaces*[J], 2025, 59(2): 107816
- [52] Wang L, Tian W W, Zhang W L *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2023, 338: 123043
- [53] Kong B H, Yuan H F, Liu Z H *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2024, 666: 210
- [54] Li Q, Zhang P, Li H G *et al.* *Science China Materials*[J], 2024, 67(10): 3197
- [55] Qiu Y, Ma L, Zeng D W *et al.* *Journal of Energy Chemistry*[J], 2020, 46: 123
- [56] Shen Y L, Cao Z, Xiao Z H. *Catalysts*[J], 2019, 9(5): 423
- [57] Li Y Y, Zhang Q W, Zhao X R *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2023, 33(17): 2214124
- [58] Wang M, Zhang W J, Zhang F F *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2019, 9(2): 1489
- [59] Li Hongpeng(李鸿鹏), Pi Xiaolin(皮晓琳), Ni Wenruo(倪文若) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(10): 2987
- [60] Lyu X, Gu X, Li G *et al.* *Chem Cat Chem*[J], 2022, 14(24): e202201192
- [61] Zhuang L Z, Jia Y, Liu H L *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2020, 59(34): 14664
- [62] Luo Y C, Li J J, Shen Y H *et al.* *Inorganic Chemistry Frontiers*[J], 2025, 12: 6139
- [63] Zhang Qiang(张强), Jin Rongguo(金荣国). *Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学)[J], 1997(6): 90
- [64] Zeng Yongkang(曾永康), Chen Dan(陈丹), Zeng Lihui(曾利辉) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(5): 1637
- [65] Zhai Y H, Ma Y, Cui F C *et al.* *Science China Materials*[J], 2024, 67(7): 2135
- [66] Wang Y P, Wang S Z, Xu Q *et al.* *ACS Applied Nano Materials*[J], 2024, 7(9): 10739
- [67] Zheng J, Zhang W J, Li T G *et al.* *Science China Materials*[J], 2024, 67(5): 1433
- [68] Zhao Y H, Feng X J, Li Y H *et al.* *Chemistry Select*[J], 2020, 5(23): 7086
- [69] Wang J X, Zhou C C, Gao Z M *et al.* *Chem Cat Chem*[J], 2021,

- 13(11): 2702
- [70] Lu Y, Wang J X, Feng X J *et al.* *Nanoscale*[J], 2022, 14(26): 9341
- [71] Fang F, Zhu M S Q, Yao Q F *et al.* *Science China Materials*[J], 2025, 68(9): 3075
- [72] Yan M, Jin T N, Ishikawa Y *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134(42): 17536
- [73] Xi W, Wang K, Shen Y L *et al.* *Nature Communications*[J], 2020, 11(1): 1919
- [74] Fujita T, Guan P F, McKenna K *et al.* *Nature Materials*[J], 2012, 11(9): 775
- [75] Huang X Q, Li Y J, Chen Y *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2013, 52(9): 2520
- [76] Lu Y, Feng X J, Takale B S *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2017, 7(12): 8296
- [77] Geng Y X, Chen C, Gao Z M *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2021, 13(20): 23655
- [78] Qin H Y, Liu B, Zhang Y *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2023, 33(2): 2210976
- [79] Gao X L, Mo W L, Ma F Y *et al.* *RSC Advances*[J], 2020, 10(10): 5516
- [80] Fan X L, Zhang H T, Qin S C *et al.* *Fine Chemicals*[J], 2024, 41(2): 4498
- [81] Chen X, Zhang M M, Yang K X *et al.* *Catalysis Letters*[J], 2014, 144(7): 1118
- [82] Zhao X J, Chang Y D, Chen W J *et al.* *ACS Omega*[J], 2022, 7(1):17
- [83] Wu J C, Liu C W, Zhu Y T *et al.* *Journal of Energy Chemistry*[J], 2021, 60: 16
- [84] Zhang Y K, Wang C Y, Liu Y *et al.* *Science China Materials*[J], 2025, 68: 4498
- [85] Li X B, Gao W, Li L *et al.* *ACS Applied Nano Materials*[J], 2024, 7(12): 14540
- [86] Chen G Y, Gu J W, Gong W B *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2025, 64(10): e202421277
- [87] Kan H Y, Chou X Y, Li M X *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2024, 649: 159120
- [88] Zhu P P, Shi M Z, Wu B *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2025, 15(2): 1341
- [89] Wei C, Fang Y Y, Liu B *et al.* *Nature Communications*[J], 2023, 14(1): 3847
- [90] Lee Y, Lee S W, Kim H J *et al.* *Applied Sciences*[J], 2020, 10(21): 7506
- [91] Hoffer B W, Crezee E, Van L A. D *et al.* *Applied Catalysis A: General*[J], 2009, 352(1): 193
- [92] Min X W, Lv H, Yamauchi Y *et al.* *CCS Chemistry*[J], 2022, 4(6): 1829
- [93] Wang H W, Luo Q Q, Liu W *et al.* *Nature Communications*[J], 2019, 10(1): 4998
- [94] Wang A Z, Yao K S, Li S B *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2024, 92: 624
- [95] Yao Z J, Zhao Y Q, Wang X *et al.* *Small*[J], 2025, 21(12): 1
- [96] Chen X, Li R R, Zhong Y *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2024, 499: 155854
- [97] Xie J L, Yin G Y, Niu X Y *et al.* *Journal of Catalysis*[J], 2025, 450: 116301
- [98] Liang Wanying(梁婉莹), Xu Guangyue(徐光跃), Fu Yao(付 瑶) *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2025, 74(7): 71
- [99] Lin W T, Lee Y S, Yu W Y *et al.* *Materials Today Sustainability*[J], 2025, 31: 101154
- [100] Lee J, Seo J H, Nguyen-Huy C *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2021, 282: 119576
- [101] Yan P H, Tian X X, Kennedy E M *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2021, 9(46): 15673
- [102] Ren X H, Sun Z H, Lu J Q *et al.* *Green Chemistry*[J], 2023, 25(5): 1955
- [103] Gouvêa L R L, De Moraes M L T, Gonçalves E C P *et al.* *Industrial Crops and Products*[J], 2022, 186: 115225

Nanoporous Metal-Based Hydrogenation Catalysts: Preparation and Applications

Li Jiayi, Xiao Zihui, Li Hong, Ding Yi

(Institute for New Energy Materials & Low-Carbon Technologies, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract: Nanoporous metal catalysts (NPCs) demonstrate remarkable advantages in the field of catalytic hydrogenation due to their high specific surface area, tunable pore structures, and confinement effects. This review elaborates on NPCs represented by Raney nickel, focusing on the preparation principles involving the construction of three-dimensional porous structures by chemical dealloying. It provides in-depth discussions on the key factors influencing catalytic performance from four perspectives: crystal structure, residual aluminum, pore characteristics, and dopants. Furthermore, the applications of these catalysts in the hydrogenation of unsaturated bonds, transformation of nitro/cyano-compounds, and upgrading of biomass platform molecules were reviewed, highlighting the essential role of the porous structure in providing high surface area, optimizing substance transfer pathways, and modulating reaction selectivity.

Key words: nanoporous metal catalysts; hierarchical pore structure; design and fabrication; catalytic hydrogenation; structure-activity relationship

Corresponding author: Li Hong, Ph. D., Assistant Researcher, Institute for New Energy Materials & Low-Carbon Technologies, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, P. R. China, E-mail: lh126@email.tjut.edu.cn