

DOI: 10.1016/S1872-5813(23)60366-4

## DFT 计算在铁基催化剂费托合成反应研究中的应用

何富贵<sup>1</sup>, 张 瞳<sup>1</sup>, 梁 洁<sup>1</sup>, 李海鹏<sup>1</sup>, 何育荣<sup>1,\*</sup>, 高新华<sup>1,2,\*</sup>, 张建利<sup>1</sup>, 赵天生<sup>1</sup>

(1. 宁夏大学化学化工学院 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏 银川 750021;

2. 国家能源集团宁夏煤业有限责任公司煤炭化学工业技术研究院, 宁夏 银川 750411)

**摘 要:** 费托合成是煤炭间接液化的关键技术。铁基催化剂是常用的 FTS 催化剂。受反应过程中相变复杂性和原位表征困难的限制, 密度泛函理论 (DFT) 成为研究铁基催化剂表面物种吸附和反应的必要手段。本工作以铁碳化合物的表面化学性质作为出发点, 探讨了不同碳化铁物相的形成条件及表面物种吸附性能, 简述了当前 DFT 计算研究涉及的 FTS 基元反应, 总结了不同机制下链引发、链增长、链终止的机理研究。结合实验研究进展, 总结了助剂的加入对铁基催化剂结构和性能的调控机理, 结合一些前沿研究, 对目前铁基催化剂存在的问题进行总结, 对表面碳在催化反应中的作用和各物相催化作用差异等问题进行了展望。

**关键词:** FTS 反应; 铁碳化物; DFT 计算; 助剂

中图分类号: O643

文献标识码: A

## Application of DFT calculation in the study of iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis

HE Fu-gui<sup>1</sup>, ZHANG Tong<sup>1</sup>, LIANG Jie<sup>1</sup>, LI Hai-peng<sup>1</sup>, HE Yu-rong<sup>1,\*</sup>,  
GAO Xin-hua<sup>1,2,\*</sup>, ZHANG Jian-li<sup>1</sup>, ZHAO Tian-sheng<sup>1</sup>

(1. Ningxia University, School of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Yinchuan 750021, China;

2. Institute of Coal Chemical Industry Technology, National Energy Group Ningxia Coal Industry Co., Ltd., Yinchuan 750411, China)

**Abstract:** Fischer-Tropsch synthesis (FTS) is the key technology of indirect coal liquefaction. Iron-based catalysts are commonly used. Due to the complexity of phase transition and the difficulty of *in-situ* characterization, density functional theory (DFT) has become a necessary means to study the adsorption and reaction of surface species on iron-based catalysts. In this review, the formation of different iron carbide phases and the adsorption properties of surface species were discussed based on the surface chemical properties of iron-carbon compounds. Then, the elementary reactions involved in the current DFT calculation research are briefly described. The research of chain initiation, chain growth, and chain termination under different mechanisms is summarized. Combined with the experimental research progress, the regulation mechanism of the promoters on the structure and performance of iron-based catalysts was reviewed. Finally, the existing problems of iron-based catalysts are summarized. The role of surface carbon in the reactions and the effects of various phases are prospected combined with recent results.

**Key words:** FTS reaction; iron carbide; DFT calculation; promoters

碳氢化合物在社会发展中被广泛应用, 传统生产碳氢化合物的工艺是从煤、石油、天然气等不可再生能源中获得。随着全球人口数量指数级增长, 对不可再生能源的需求不断增加, 能源消耗的同时大气中 CO<sub>x</sub> 浓度也在持续上升, 带来了一系列的环境问题<sup>[1]</sup>。在过去的几十年时间里, 通过

费托合成 (Fischer-Tropsch Synthesis, FTS) 将 CO/CO<sub>2</sub> 转化为具有高附加值的化工原料受到了广泛的关注<sup>[2]</sup>, 该合成方法是煤制液体燃料 (CTL) 工艺的核心技术。使用费托合成反应技术催化转化 CO<sub>x</sub>, 在有效减缓工业气体对环境造成污染的同时, 也有有效缓解了当今的能源需求<sup>[3]</sup>。

Received: 2023-02-28; Revised: 2023-04-01

\* Corresponding author. E-mail: [hyr@nxu.edu.cn](mailto:hyr@nxu.edu.cn), [gxh@nxu.edu.cn](mailto:gxh@nxu.edu.cn).

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (22002008, 21965029), Ningxia Key Research and Development Project (2022BEE03002, 2022BSB03056), the Natural Science Foundation of Ningxia (2022AAC03040), the Fourth Batch of Ningxia Youth Talents Supporting Program (TJGC2019022) and West Light Foundation of the Chinese Academy of Sciences (XAB2019AW02).

国家自然科学基金 (22002008, 21965029), 宁夏回族自治区重点研发计划 (2022BEE03002, 2022BSB03056), 宁夏自然科学基金 (2022AAC03040), 第四批宁夏青年科技人才托举工程 (TJGC2019022) 和中国科学院“西部之光”(XAB2019AW02) 资助

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)

FTS 反应由 Frans Fischer 和 Hans Tropsch 于 1923 年提出<sup>[4]</sup>, 如图 1 所示, 该反应用合成气或  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2$  的混合气作为原料。费托催化剂中使用的典型活性金属是 Fe、Co、Ni 和贵金属等<sup>[5]</sup>。其中, 贵金属以 Ru 为代表。铁基催化剂的活性相为  $\text{FeC}_x$ , 其余均以其零价单质为活性相<sup>[6]</sup>。Ru 是最活跃的 CO 加氢催化剂, 能够在低温下催化合成长链碳氢化合物。Ru 还可以在没有任何助剂的情况下高效工作, 因此, 在探究催化剂的作用机制和反应机理方面 Ru 基催化剂能提供最直接的基础认识。然而, 高昂的成本和有限的储量阻碍了其工业化应用<sup>[7]</sup>。Ni 基催化剂具有优异的甲烷化性能, 但其活性相在反应过程中易于生成羰基镍从反应器中挥发流失, 导致 Ni 基催化剂难以实现工业化应用<sup>[8]</sup>。

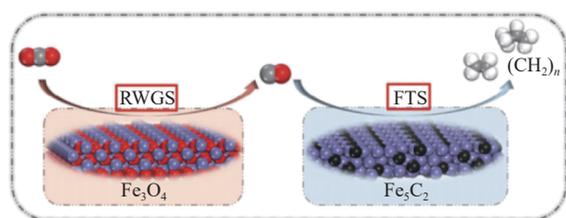


图 1 氧化铁和碳化物组成的双官能活性位点上  $\text{CO}_2$  加氢生成碳氢化合物的示意图<sup>[9]</sup>

Figure 1 Scheme of  $\text{CO}_2$  hydrogenation to hydrocarbons at bifunctional active sites composed of iron oxide and carbide<sup>[9]</sup> (with permission from ACS publications)

Fe、Co 基催化剂已被用作工业费托催化剂, Co 基催化剂通常对线性长链烃类具有更强的活性和选择性, 且不易被水钝化。因此, Co 基催化剂在合成长链碳氢化合物 (如石蜡和柴油) 方面受到了广泛关注。南非的萨索公司经过 60 年的发展, 实现了 Co 基催化剂煤制油的工业化生产, 满足了南非燃油市场 28% 的需求<sup>[10]</sup>。但 Co 基催化剂价格偏高, 抗硫等毒物性能差, 适应温度范围较窄。相比之下, Fe 基催化剂可以在更大温度范围和  $\text{H}_2/\text{CO}$  比下工作且不会提高  $\text{CH}_4$  的选择性。铁基催化剂比 Co 或 Ru 基催化剂表现出更高的逆水煤气变换 (Reverse Water Gas Shift, RWGS) 反应活性。这更适用于从煤或生物质中获得的较低  $\text{H}_2/\text{CO}$  比率的合成气的转化。这些优点使得铁基催化剂在煤制液体燃料 (CTL) 或生物质制液体燃料 (BTL) 技术以及合成气制烯烃过程中具有很大的吸引力<sup>[11,12]</sup>。

如图 2 所示, 催化实验在空间尺度上是宏观

的, 在时间尺度上是秒级或分钟级的, 缺乏在皮秒、飞秒级以及原子尺度的探索, 由于多相催化的复杂性, 要将宏观的实验同微观尺度的变化连接起来非常的困难。在过去几十年的时间, 通过原位表征技术解释微观反应机理取得了巨大的进展。但这对实验条件和设备提出较高的要求, 且实验条件下真实反应的复杂性使得难以对单一要素所起的作用进行定性分析。在这种情况下, 通过理论计算的方法, 在特定条件下的反应模型上进行理论计算, 建立了微观尺度与宏观尺度之间的桥梁。

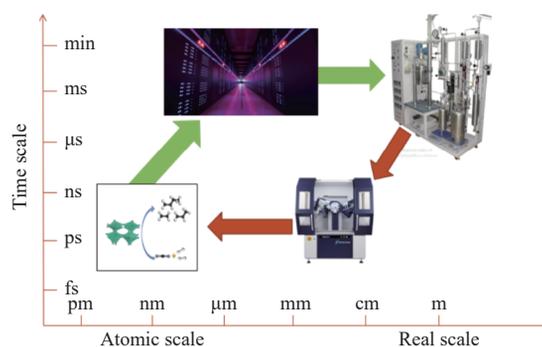


图 2 理论计算、原位表征、催化实验在时间和空间尺度对比示意图

Figure 2 Comparison of theoretical calculation, in-situ characterization and experimental at time and space scales

针对铁基费托催化, 越来越多的实验研究证明了碳化铁物相在 FTS 反应中起着重要的作用<sup>[13]</sup>。要想知道 FTS 反应的转化机理, 确定反应过程中催化剂不同中间相的具体作用是指导设计催化剂的关键。由于铁碳化物相的形成受碳化学势、温度和压力等因素的影响, 不同铁碳化物相间存在复杂的动态转变, 因此, 实验条件下难以获得绝对纯净的单相碳化铁<sup>[14]</sup>。杂质效应结合可能的相变也使“单相”实验研究的论点不那么吸引人<sup>[15]</sup>。碳化铁的表面形貌重构已经被先进的表面化学研究明确证实, 并导致表面组成和取向发生动态变化和组合<sup>[16]</sup>。因此, 从实验研究中得出纯物相反应效果的结论仍然具有挑战性。考虑到上述问题, 用理论化学策略来阐明基于 FTS 中特定碳化铁相模型催化剂的内在面相关工作原理, 作为对目前通过实验方法建立认识的补充已成为一种重要方法。本工作针对密度泛函理论 (DFT) 计算在铁基 FTS 反应中的应用以及研究进展进行了分析和概述, 并对其进行了展望, 以期能提供一些关于铁基 FTS 催化反应的基础见解。

## 1 铁碳化合物的表面化学性质

### 1.1 铁基催化剂物相

#### 1.1.1 费托反应下的物相组成

在反应过程中,铁基催化剂存在复杂的动态演变,同时包含铁氧化物相( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$ )、金属  $\text{Fe}(\alpha\text{-Fe})$  相和铁碳化物相( $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ 、 $\varepsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ 、 $\chi\text{-Fe}_{2.5}\text{C}$ 、 $\text{Fe}_7\text{C}_3$  和  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ )<sup>[17]</sup> 等多种物相。这些物相以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为核心,表面由  $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}$  和碳化铁共同组成,构成了铁基催化剂的工况状态<sup>[18,19]</sup>。总结已有的研究,不同的反应条件导致不同中间相的形成。氧化铁首先从  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  转变为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,这与预处理使用的活化气体无关<sup>[20]</sup>。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在不同的活化氛围中发生不同的转变。(1) 在  $\text{H}_2$  气氛下活化时,发生  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$  反应,高温和提高  $\text{H}_2$  体积分数有利于还原反应的发生,反应由表相向体相依次进行<sup>[21,22]</sup>; (2) 在  $\text{CO}$  气氛下活化时,发生  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \varepsilon\text{-Fe}_2\text{C} + \varepsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$  ( $\text{CO}$  体积分数  $> 20\%$ )  $\rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \chi\text{-Fe}_{2.5}\text{C}$  (表面相,  $\text{CO}$  体积分数  $> 20\%$ )  $\rightarrow \text{FeO}$  (内体相) +  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  (外体相,  $\text{CO}$  体积分数  $> 20\%$ )  $\rightarrow \text{Fe}$  (表面相)  $\rightarrow \text{Fe/C}$  (铁-碳合金,表面相,  $\text{CO}$  体积分数  $> 40\%$ ) 反应,高温有利于还原反应的发生,提高  $\text{CO}$  体积分数有利于  $\text{Fe}_3\text{C}$  的生成 (当  $\text{CO}$  体积分数  $< 20\%$  时,  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$  和  $\varepsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$  含量低于检测下限),反应由表相向体相依次进行<sup>[23,24]</sup>; (3) 在  $\text{H}_2 + \text{CO}$  气氛下活化时,反应式与  $\text{CO}$  气氛活化时相同,高温有利于还原反应的发生,提高  $\text{CO}$  体积分数有利于  $\text{Fe}_3\text{C}$  的生成,但  $\text{H}_2$  的存在有利于  $\chi\text{-Fe}_{2.5}\text{C}$  的生成,反应同样由表相向体相依次进行<sup>[24,25]</sup>。

铁氧化物具有多种不同的物相,如  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$  等,它们各自在 FTS 转化中起着不同的作用<sup>[26,27]</sup>。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是 RWGS 反应的活性相<sup>[28]</sup>,RWGS 反应是吸热反应,通常需要较高的温度 ( $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ),因此,RWGS 反应过程中  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相可以同时存在<sup>[29]</sup>, $\text{FeO}$  是 RWGS 反应的失活相, $\text{FeOOH}$  通常用于电催化或环境催化<sup>[30]</sup>。

$\alpha\text{-Fe}$  上可以发生  $\text{CO}$  的解离和加氢, $^*\text{CO}$  在纯净铁表面具有更低的直接解离势能<sup>[31,32]</sup>,在 FTS 反应过程中可以分解成  $^*\text{C}$  和  $^*\text{O}$ ,这些  $^*\text{C}$  物种扩散到  $\alpha\text{-Fe}$  晶格中形成铁碳化物相<sup>[33]</sup>。不同的铁碳化物在 FTS 反应中起着重要的作用。关于这些相中哪些控制铁基催化剂的活性和选择性一直存在争

议。由于各种物相具有不同的表面电子结构状态,展示出的催化性能具有显著差异<sup>[34]</sup>,因此,了解不同碳化铁物相的表面结构/电子性质以及它们的催化性能及机制至关重要。

铁碳化物归类为间质碳化物,铁碳化物依据  $^*\text{C}$  物种扩散到  $\alpha\text{-Fe}$  晶格原子的三棱柱或者八面体间隙位置形成的不同结构而被依次分为三棱柱状碳化物 (TP) 和八面体碳化物 (O),实验研究观察到的几种稳定存在的铁碳化物相有  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ 、 $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$ 、 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 、 $\varepsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$  和  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$  相。其中,“TP 碳化物”有  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ 、 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  和  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$ 。“O 碳化物”包含  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$  和  $\varepsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ <sup>[35,36]</sup>。“O 碳化物”易于在高碳化学势环境中生成,即低温 ( $< 200\text{ }^\circ\text{C}$ ) 和高  $\text{CO}$  分压有利于“O 碳化物”生成。与此相反,“TP 碳化物”由于受到动力学因素 (晶格变形、碳扩散) 的限制,不利于在低温下生成。因此,提高温度时,“O 碳化物”很容易演变成“TP 碳化物”,并在此过程中析出单质 C 原子<sup>[37]</sup>。

已有的实验研究对不同铁碳化物相的作用进行了广泛的探索,结果表明,铁基催化剂在不同的反应条件下由不同的铁碳化物相发挥主要作用,不同的铁碳化物相的作用机制各不相同。在实际反应中,多种铁碳化物相共同作用<sup>[38]</sup>。在不同还原气氛下,催化剂的反应活性按照  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$ 、 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  +  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ 、 $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  +  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  的顺序增加<sup>[39]</sup>。

实验和理论研究表明, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ 、 $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  和  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  都具有  $\text{CO}$  解离和加氢活性,因此,都可作为 FTS 反应的活性相,对这三种活性相的研究还没有直接的证据表明单一物相具有某种整体意义上的特征选择性<sup>[40]</sup>。 $\varepsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$  和  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$  可以在较低的温度下形成 ( $200\text{ }^\circ\text{C}$ ),具有高度的结构稳定性,是最稳定的铁碳化物相<sup>[41]</sup>。但同时具有热敏感性,当温度升高到  $250\text{ }^\circ\text{C}$  时会转化为  $\chi\text{-Fe}_{2.5}\text{C}$  相,因此, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$  可作为低温 FTS 催化剂的调控相<sup>[42]</sup>。作为富碳表面,更倾向于表面碳加氢生成甲烷<sup>[43]</sup>。 $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  具有最低的理论变形能 ( $8.4 \times 10^{-3}\text{ eV/C}$ )<sup>[44]</sup>,是在  $\text{H}_2 + \text{CO}/\text{CO}_2$  混合气氛下最有利生成的物种,由于  $\text{H}_2$  的存在抑制了  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  向  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  转变<sup>[45]</sup>。因此, $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  相也被认为是的 FTS 反应的主要活性相<sup>[46,47]</sup>。其中,(510) 面生成  $\text{CH}_4$  具有较高的活化能垒,在热力学上有利于  $\text{C}_{2+}$  产物的生成<sup>[48]</sup>。 $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$ (100) 面上优先生成  $\text{CH}_4$ <sup>[49]</sup>。其中, $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  相是一种亚稳定碳化物铁,它被视为从纯  $\alpha\text{-Fe}$  过渡到更富碳的  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  相的中间产物<sup>[50]</sup>。此外,它还被

确定为高温和低碳势下最普遍的相, 这表明,  $\theta$ - $\text{Fe}_3\text{C}$  可能在高温 FTS 反应中发挥重要作用<sup>[51]</sup>, 主要生成低碳烯烃<sup>[52]</sup>。 $\text{Fe}_7\text{C}_3$  为高温下 FTS 反应生成的铁碳化物相, 相比于 H 辅助 CO/CO<sub>2</sub> 解离,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  表面 CO/CO<sub>2</sub> 直接解离能量势垒更低<sup>[53]</sup>。

### 1.1.2 $\text{Fe}_x\text{C}_y$ 各相间转化

$\alpha$ -Fe 具备优异的 CO 解离和加氢性能, 已有的实验研究表明, 在实际反应中,  $\alpha$ -Fe 在催化剂表面存在复杂的动态演化, 纯  $\alpha$ -Fe 相上 CH<sub>4</sub> 的选择性较高<sup>[54]</sup>。随着反应的进一步进行,  $\alpha$ -Fe 晶格中渗碳量增加,  $\alpha$ -Fe 向  $\text{Fe}_x\text{C}_y$  转化, CH<sub>x</sub> 在  $\text{Fe}_x\text{C}_y$  表面链增长生成烃类产物。因此, 总结不同 Fe/C 下的  $\text{Fe}_x\text{C}_y$  表面 CO 解离、活化和链增长机理对指导和设计具有优异催化性能的催化剂尤为重要<sup>[55-57]</sup>。

铁碳化物相形成由许多因素共同决定, 如晶粒尺寸、形貌、表面结构和助剂以及其他反应条件(如压力和气体成分)。如图 3 所示, 改变反应条件, 不同铁碳化物相可以互相转化。在低温 (< 200 °C) 和高碳化学势反应条件下, 在热力学和动力学上更倾向于形成八面体碳化物 ( $\varepsilon'$ - $\text{Fe}_2\text{C}$  和  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{C}$ )。加入助剂和载体可以促进八面体碳化物的形成。在高温和低碳化学势反应条件下,  $\varepsilon'$ - $\text{Fe}_2\text{C}$  和  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{C}$  相会转变为  $\chi$ - $\text{Fe}_5\text{C}_2$  相。随着温度的升高或碳化学势的降低,  $\chi$ - $\text{Fe}_5\text{C}_2$  向  $\theta$ - $\text{Fe}_3\text{C}$  转变, 这是因为在低碳化学势条件下,  $\theta$ - $\text{Fe}_3\text{C}$  比  $\chi$ - $\text{Fe}_5\text{C}_2$  更稳定。 $\text{Fe}_7\text{C}_3$  是由  $\theta$ - $\text{Fe}_3\text{C}$  在高温 (> 350 °C) 和高碳化学势反应条件下转变而来。越来越多的研究证实, 铁碳化物相是 FTS 反应中的活性相, 在 CO 加氢/解离和 C-C 偶联中起着重要作用, 一些研究人员提出,  $\chi$ - $\text{Fe}_5\text{C}_2$  是主要活性相。 $\chi$ - $\text{Fe}_5\text{C}_2$  转化为石墨碳会阻塞活性相表面, 进而导致催化剂失活<sup>[58]</sup>。

实验证据表明, 活性铁催化剂在 FTS 过程中处于动态平衡稳态, 碳物种在铁碳化物层中缓慢连续地被置换<sup>[59]</sup>, 因此, 铁碳化物表面的结构稳定性决定了催化剂的稳定性。

## 1.2 铁基物相表面物质的热化学研究

固体表面的吸附分为物理吸附和化学吸附两大类, 物理吸附是多层可逆的, 主要作用力是范德华力, 物理吸附的吸附速率很快, 无需活化能便能很快达到平衡。由于物理吸附不形成新的化学键, 因此, 不会导致固体表面发生化学重构。化学吸附通常发生在固体表面, 且吸附质与吸附剂之间有新的化学键形成, 因此, 化学吸附通常是单层

不可逆吸附。化学吸附需要一定的外部条件, 吸附速率较慢<sup>[60]</sup>。通常用吸附能来衡量化学吸附的稳定性, 吸附能越低, 吸附越稳定<sup>[61]</sup>。吸附能受吸附方式, 吸附位点, 键长, 表面覆盖度等因素的影响<sup>[62]</sup>。通过 DFT 计算研究铁碳化物表面物种的吸附主要包括以下三个方面。

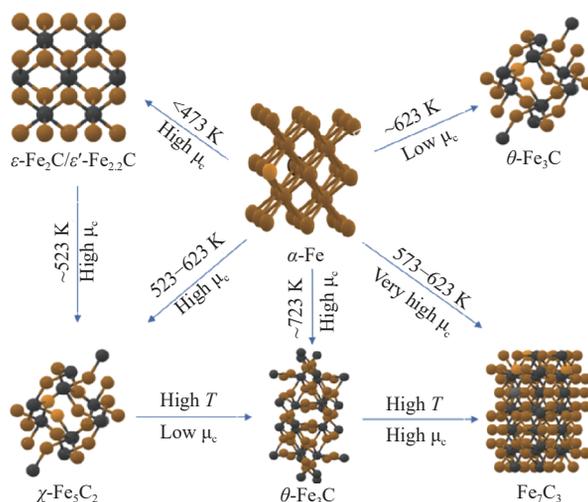


图 3 金属铁和碳化铁的相互转化示意图

Figure 3 Mutual transformation diagram of metallic iron and iron carbide

### 1.2.1 CO 和 CO<sub>2</sub> 吸附

CO 在不同铁碳化物的主要稳定吸附表面和主要暴露表面的吸附数据如表 1 所示, CO 在 Fe(110) 表面的吸附较为稳定。Wang 等<sup>[63]</sup> 的研究表明, Fe(110) 表面上的 C-O 和 Fe-C 拉伸频率随覆盖度变化而变化, 这是由于在高温下 CO 从最稳定的吸附态向不稳定的吸附态的平衡变化引起的。 $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{C}$  的主要活性面有 (011)、(110)、(211)、(121) 表面, 在 (110)、(011) 表面的吸附能分别为 -2.072、-2.074 eV, 最稳定的吸附构型分别对应桥配位吸附和顶配位吸附。CO 在  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{C}$ (011) 面吸附最稳定, 暴露面积对总暴露表面积贡献为 2%, (101) 面为主要暴露面, 暴露面积对总暴露表面积贡献达 48%。 $\chi$ - $\text{Fe}_5\text{C}_2$  的主要活性面有 (510)、(100)、(010) 面, 主要暴露面有 (001)、(110)、(111)、(11-1) 面, 其中, (510) 面是  $\chi$ - $\text{Fe}_5\text{C}_2$  的主要活性面, 三配位吸附构型是该表面最稳定 CO 吸附构型, 吸附能为 -2.05 eV, 该位点 C-O 键得到了很大程度的拉伸, 说明该吸附构型有助于 C-O 键的解离, 进而进行一系列的表面聚合和碳物种加氢反应。(111) 面为  $\chi$ - $\text{Fe}_5\text{C}_2$  的最大暴露面, 暴露面积对总暴露表面积贡献达 36%。

表 1 CO 在  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C、 $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>、 $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C、Fe<sub>3</sub>C<sub>7</sub> 不同表面最稳定吸附位点吸附能、吸附位点键长、振动频率和不同暴露表面积占总暴露表面积比

Table 1 Adsorption energy, bond length, vibration frequency and the ratio of different exposed surface area to the total exposed surface area of CO on the surfaces of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C,  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>,  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C and Fe<sub>3</sub>C<sub>7</sub>

	Surfaces	$E_{\text{ads}}/\text{eV}$	Sites	$d_{\text{C-O}}/\text{\AA}$	$d_{\text{Fe-C}}/\text{\AA}$	$\nu_{\text{C-O}}/\text{cm}^{-1}$	Contributions	Ref
Fe	(100)	-1.07	-	1.32	-	1189	-	[64]
	(110)	-1.51	-	1.32	-	1172	-	[65]
	(111)	-1.17	-	1.20	-	1739	-	[65]
	(210)	-1.11	-	1.33	-	1115	-	[65]
	(211)	-1.06	-	1.28	-	1274	-	[65]
	(310)	0.91	-	1.33	-	1134	-	[65]
Fe <sub>2</sub> C	(011)	-2.072	2F	-	2.309	1940	-	[62]
	(110)	-2.074	1F-2	-	1.781	1848	0.02	[66]
	(211)	-1.623	2F-1	-	2.329	1886	-	[62]
	(121)	-1.665	4F	-	2.001 2.090 2.184 2.247	1600	0.39	[66]
	(101)	-	-	-	-	-	0.48	[67]
	(001)	-1.99	1F	1.140	1.760	-	-	[68]
Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub>	(510)	-2.05	3F1	1.201	1.941 2.067 2.052	1729	0.06	[69]
	(100)	-1.53	T1	1.17	1.764	1940	0.07	[69]
	(010)	-1.92	4F1	1.212	1.911 2.018 2.272 2.411	1659	0.07	[69]
	(001)	-1.86	3F1	1.209	2.068 1.916 2.083	1680	0.12	[69]
	(110)	-1.91	T1	1.169	1.784	1943	0.13	[69]
	(111)	-1.51	T1	1.166	1.17	1970	0.36	[69]
	(11-1)	-2.04	T1	1.176	1.765	1903	0.10	[70]
	(221)	-2.00	5F2	1.298	2.097 2.040 2.207 2.039	1215	-	[69]
	(411)	-2.02	5F1	1.179	-	1879	0.06	[69]
Fe <sub>3</sub> C	(100)	-1.77	3F	1.204	1.910 2.044 2.018	-	0.03	[70]
	(001)	-1.79	4F	1.209	2.276 1.913 1.972 2.297	-	0.07	[71]
	(010)	-2.03	2F	1.174	1.779 2.433	1933	0.24	[72]
	(111)	-	-	-	-	-	0.44	[73]
Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	(1-11)	-3.03	B5	1.359	1.916 1.941 1.942 2.177	-	-	[74]
	(001)	-2.47	3F1	1.202	1.997 1.984 1.989	-	-	[74]
	(211)	-2.37	T6	-	-	-	-	[75]
	(11-1)	-2.27	4F3	1.22	1.949 1.957 2.269 2.344	-	-	[75]
	(1-10)	-2.16	2F2	1.194	1.777 2.284	-	-	[75]
	(101)	-2.24	2F1	1.196	1.857 1.949	-	-	[75]

Note: surface area contribution ratio was calculated at 550 K, 30 atm,  $\Delta U_c = -7.26$  eV,  $\text{H}_2/\text{CO} = 8$

$\theta$ -Fe<sub>3</sub>C 主要活性面为 (100)、(001)、(010) 表面, 吸附能分别为 -1.77、-1.79、-2.03 eV, 最稳定吸附构型为桥配位吸附构型, (111) 面为  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C 的最大暴露面, 暴露面积对总暴露表面积贡献达 44%。Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 的主要活性面为 (11-1)、(011)、(211)、(1-10)、(101) 面, CO 最稳定吸附构型为 (1-11) 表面的五配位吸附, 吸附能为 -3.03 eV, 与其他碳化物相比, Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 各个表面 CO 吸附能力相对较强, 不

利于生成物的脱附, 在 (1-11) 表面的 C-O 键受到了极大的拉伸, 因此, 该表面更倾向于以 CO 直接解离的方式解离。总结各个铁碳化物相吸附规律, 从  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 到 Fe<sub>3</sub>C, 碳配位数逐渐增加, CO 吸附能也逐渐增加, 表面 CO 更倾向于吸附在富铁氛围中。由此进一步总结  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> 作为 FTS 反应主要活性面的原因。(1) C 配位数适中,  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> 表面的吸附能力既不过弱也不过强, 这有利于促进反应

的进行。(2) 形成条件适中, 相较于  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ ,  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  的形成温度为 250–400 °C, 该温度氛围下更有利于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  转变为  $\alpha\text{-Fe}$ , 进而促进  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  相的生成,  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$  的形成温度在 200–250 °C。该温度氛围下以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为主。因此, 不能表现出显著的活性。(3)  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  主要活性表面 (510) 面为高米勒指数面, 较低米勒指数面稳定性较低, 更容易产生表面缺陷, 有利于 CO 的直接解离<sup>[76]</sup>。后文将重点探究  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$ (510) 面反应中间物种的吸附和活化。

韩光秀<sup>[77]</sup>研究了  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$ (100)、(110)、(111)、(510)、(111) 及 (101) 晶面对二氧化碳和氢气吸附活化的影响。吸附能计算结果表明,  $\text{CO}_2$  分子和 H 原子在 (111) 和 (510) 晶面上的吸附最稳定; 而且两者在不同晶面上的吸附稳定性与催化剂晶面 CO 分子和 H 原子转移的电荷量呈正相关。这表明, 二氧化碳和氢气在  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  晶面上的吸附是通过催化剂晶面向被吸附分子上转移电荷实现的。 $\text{CO}_2$  在六种晶面上的初始转化路径包括  $\text{CO}_2$  直接解离、加氢生成  $^*\text{HCOO}$  中间体和加氢生成  $^*\text{COOH}$  中间体三种路径。理论计算结果表明,  $\text{CO}_2$  直接解离比氢辅助解离更容易进行。

### 1.2.2 H、C、O 的吸附

$\text{H}_2$  吸附在纯净铁碳化物表面时, 首先需要克服  $\text{H}_2$  至 H 的微小反应能垒, 然后两个氢原子在表面不同吸附位点吸附, 单个 H 原子与  $\text{CO}_2$  在铁碳

化物表面的吸附规律一致, 两个氢原子采取单个 H 吸附组合的方式进行吸附<sup>[78]</sup>。

表面或间质 C 原子的存在直接影响 C–O 键解离机制<sup>[79]</sup>。主要有两个方面的影响, 对于  $\text{CH}_x$  物种的形成, 在纯净表面低配位吸附位点上, CO 倾向于以 H 辅助的方式解离。当表面存在 C 空位, CO 倾向于直接解离成  $^*\text{C}$  和  $^*\text{O}$ 。另一方面, 当表面 C 空位被占据时, CO 可以以形成乙烯酮 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ) 的方式进行表面 C–C 偶合。否则更倾向于以  $\text{CH}_x$  (H 辅助) +  $\text{CH}_y$  (表面 C) 的方式进行表面聚合<sup>[80]</sup>。

在 FTS 反应流程中, O 物种被当作一种希望被除去的物质, 原因在于它与希望的目标产物 (低碳烯烃等) 没有直接关联, 并且 O 物种在表面的吸附会占据 FTS 反应的活性位点, 并改变表面电子结构, 从而降低催化剂的活性<sup>[81]</sup>。铁碳化物表面 O 物种可以通过两种方式去除: 一是通过与 H 结合生成  $\text{H}_2\text{O}$ ; 二是通过与 CO 结合生成  $\text{CO}_2$ <sup>[82,83]</sup>。

O 物种在  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  不同表面吸附的最稳定吸附构型的吸附能和键长等数据如表 2 所示, 在  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$ (510) 表面的吸附最稳定, 吸附能为  $-0.99$  eV, 与 CO 在  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$ (510) 表面相比,  $^*\text{CO}$  和  $^*\text{O}$  的最稳定吸附构型都位于三配位位点上, 这说明在  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  主要活性表面 (510) 面上 O 物种的吸附会加剧对于表面吸附位点的竞争。对催化剂的性能产生不利影响<sup>[84]</sup>。

表 2  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  不同表面 O 物种最稳定吸附构型吸附能、键长<sup>[84]</sup>

Table 2 Adsorption energy and bond length of the most stable adsorption configuration of O species on different surfaces of  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$ <sup>[84]</sup> (with permission from ACS publications)

Surface	$E_{\text{ads}}/\text{eV}$	$d_{\text{Fe-O}}/\text{\AA}$	$d_{\text{C-O}}/\text{\AA}$
(510)	-0.99	1.870	1.875
(001)	-0.76	1.861	1.893
(010)	-0.93	1.861	1.880
(110)	-0.35	1.749	1.794
(11-1)	-0.98	1.842	1.889
(-411)	-1.11	1.850	1.887
(111)	-0.15	1.988	-

### 1.2.3 $\text{CH}_x$ 的吸附

$\text{CH}$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3$  是在 FTS 甲烷化过程中产生了关键的中间体, Nie 等<sup>[85]</sup>研究了  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  四种表面上  $\text{CH}_x$  吸附能之间的差异, 这些中间体在表面吸附的吸附能如表 3 所示。

结果表明,  $\text{CH}_x$  ( $x=1-4$ ) 的吸附能随着 C–H 键数目的增加而逐渐增加。C 和 CH 在  $\text{Fe}_3\text{C}_2$ (510) 和 (021) 表面的吸附能明显小于 (001) 和 (100) 表

面的吸附能, 这可以用吸附位置的差异来解释。C 和 CH 在 (510) 和 (021) 表面上的吸附位点为 4 配位, 而在 (001) 和 (100) 表面上的吸附位点为 3 配位。相比之下,  $\text{CH}_4$  更倾向于吸附在顶配位点。 $\text{CH}_4$  的吸附能明显低于电子不饱和的  $\text{CH}_x$  ( $x=1-3$ )。这表明,  $\text{CH}_4$  和  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  表面之间的相互作用非常弱, 可以看作是物理吸附, 以至于  $\text{CH}_4$  表面的物质很容易从表面脱附。

表 3  $\gamma$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 不同表面 H 和 CH<sub>x</sub> 物种吸附能<sup>[85]</sup>Table 3 Adsorption energies of H and CH<sub>x</sub> species on different surfaces of  $\gamma$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub><sup>[85]</sup>  
(with permission from ACS publications)

Adsorbate	$E_{\text{ads}} / \text{eV}$			
	(510)	(021)	(001)	(100)
H	-0.69	-0.62	-0.61	-0.72
C	-8.16	-8.28	-7.28	-7.06
CH	-7.26	-7.21	-6.63	-6.55
CH <sub>2</sub>	-4.48	-4.48	-4.22	-4.36
CH <sub>3</sub>	-2.21	-2.10	-2.05	-2.53

## 2 铁基催化剂 FTS 反应的密度泛函理论研究

与任何聚合反应一样, FTS 反应包括几个基本步骤: 链引发、链增长和链终止<sup>[86,87]</sup>。中间体的多样性决定了链增长组合的不确定性, 这导致 FTS 体系是一个庞大的反应网络<sup>[88]</sup>。加之反应过程中参与反应的活性相可能发生表面重构或相

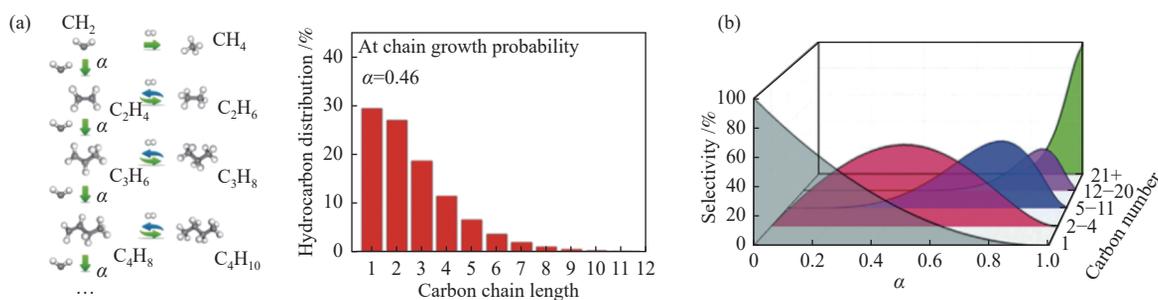
变。用动力学和表征方法进行的实验研究只能提供有限的信息, 导致对于 FTS 反应机理的研究一直是一个挑战。至今为止已经提出的 FTS 反应机理有碳化物机理、CO 插入机理、烷基化机理、烯醇机理、烯烃再吸附机理等<sup>[89]</sup>, 其中, 被大多数人认可的 FTS 反应机理是碳化物机理和 CO 插入机理, 如表 4 所示。

碳化物机理包括 CO 完全解离成<sup>\*</sup>C 和<sup>\*</sup>O, <sup>\*</sup>C 和<sup>\*</sup>O 进一步加氢生成 CH<sub>x</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sup>[90-92]</sup>; 氢辅助 CO 解离<sup>[93]</sup> 以及 H 与非解离 CO 的相互作用<sup>[94]</sup>。如图所示为简化方案。通过 FTS 路线合成 CH<sub>x</sub> 的不可控表面聚合 (图 4(a)), 使产物分布难以向目标方向进行, 产物选择性上限遵循 ASF Anderson-Schultz-Flory) 分布<sup>[95]</sup>, 如下式所示: 当  $\alpha = 0.46$  时, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 碳氢化合物选择性上限最高 (58%)<sup>[96]</sup> (图 4(b))。

$$M_n = (1 - \alpha) \cdot \alpha^{n-1} \quad (1)$$

表 4 碳化物机理和 CO 插入机理对比<sup>[86]</sup>Table 4 Comparison of carbide mechanism and CO insertion mechanism<sup>[86]</sup>  
(with permission from ACS publications)

Mechanism	Presenter	Mechanism content	Merits and demerits	Intermediate
Carbide mechanism	Fisher and Tropsch	CO is first dissociated on the surface of the catalyst to form an active carbon species, which reacts with hydrogen to form methylene and then further polymerizes to form alkanes and olefins	It can explain the formation of various hydrocarbons, but cannot explain the formation of oxygen-containing compounds and branched products.	M—C
CO insertion mechanism	Pichler and Schulz	After the formation of formyl group, CO and H <sub>2</sub> are further hydrogenated to form bridged methylene species, which can be further hydrogenated to form carbonene and methyl, and CO is repeatedly inserted and hydrogenated in the intermediate to form various hydrocarbons	In addition to explaining the formation process of linear hydrocarbons, it can also explain the formation process of oxygen-containing compounds, but it cannot explain the formation of branched products.	$\begin{array}{c} (\text{CO})_n \\   \\ \text{M} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$

图 4 (a) 链增长示意图, (b) ASF 分布示意图<sup>[95,96]</sup>Figure 4 (a) Chain growth diagram, (b) ASF distribution diagram<sup>[95,96]</sup>  
(with permission from ACS publications)

碳化物的形成机制可以很好地解释长链烃的形成,但不能解释长链烃中含氧化合物的生成<sup>[97]</sup>。Pichler 等<sup>[98]</sup>从均相有机金属催化剂作用机理中受到启发,提出了 CO 通过直接插入金属-氢键中而引发链增长的机理。与碳化物机理相比,本机理中 CO 通过非解离方式插入,更详细地解释了直链产物的形成过程。本机理由于技术及验证方法的局限性,只能根据产生直链烃和支链烃的相对速率来确定支链烃的相对含量,而并未在费托合成条件下获得任何直接的证明。Gaubé 等<sup>[99]</sup>认为,FTS 烃类合成反应的 ASF 图是由两种“不相容”机制共同作用的结果。两者都涉及表面烷基化,但在一种情况下,链的生长是通过插入 CO 发生的,而在另一种情况下,单体由表面碳烯(CH<sub>2</sub>)聚合而成。

## 2.1 链引发

碳化物机理和 CO 插入机理都表明,FTS 反应是通过 CO 活化引发的。如图 5 所示,两种机制的分歧在于,碳化物机制要求 CO 首先解离成<sup>\*</sup>C 和<sup>\*</sup>O,而 CO 插入机制要求 CO 在初始阶段氢化。最近一些基于周期催化剂模型的密度泛函理论研究,通过计算不同反应条件(温度、压力和表面面积暴露比)下所涉及步骤的活化能垒,评估了这些不同活化途径的可能性。在这里,将讨论直接解离路径和 H 辅助解离路径的结果。

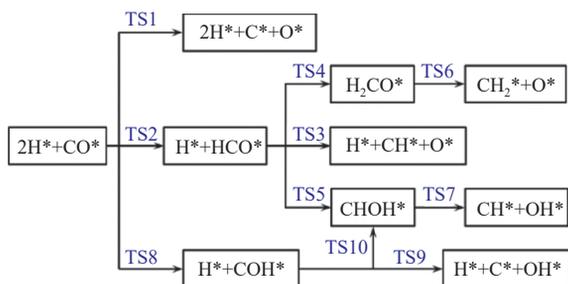


图 5  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 表面 CO 活化机理示意图<sup>[100]</sup>

Figure 5 Mechanism of CO activation on  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> surface<sup>[100]</sup>  
(with permission from ACS publications)

### 2.1.1 CO 通过直接解离机制解离

整理的 CO 在四种铁碳化合物不同表面上的最稳定和最活跃位点上的解离、CO 吸附位点、活化能( $E_a$ )、反应能( $\Delta E_r$ )、CO 解离过渡态的键长( $d_{C-O}$ )数据如表 5 所示<sup>[101-105]</sup>,对比数据可以发现,从  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 到 Fe<sub>3</sub>C, C 配位逐渐增加,在相应表面最稳定吸附位点上的 CO 直接解离的活化能呈逐渐减弱的趋势,表明吸附能越强,CO 直接解离所需要突破的能垒越高。随着 CO 在表面吸附配位点的增加,CO 解离能垒减弱,吸附位点特性由稳定吸附转向

活跃解离和加氢。

Wang 等<sup>[65]</sup>的研究表明, $\alpha$ -Fe 表面 CO 活化机理随表面覆盖度的变化而变化,低覆盖度吸附的 CO 分子倾向于在表面解离,高覆盖度吸附的 CO 分子倾向于从表面解吸,CO 分子覆盖度介于两者之间时,CO 分子的解吸和解离形成动态平衡。在  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 的四个主要暴露表面上,(011)、(110) 和 (211) 表面 CO 直接解离均具有很高的活化能垒,CO 难以通过直接解离的方式进行;(121) 表面最稳定吸附构型为四配位位点吸附,具有适中的吸附稳定性和 CO 直接解离活性。因此,具有较优异的催化性能。Chen 等<sup>[106]</sup>的研究也证明  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C(121) 面具有很好的催化活性。Liu 等<sup>[100]</sup>对 Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 不同表面吸附位点与反应活化能的关系进行了系统的探究,提出了和价键概念,结果表明 CO 活化能与和价键呈线性关系。在  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的九个主要活性面上,(100) 和 (111) 面最活跃反应位点 CO 直接解离活化能垒较高,不利于 CO 直接解离;(510) 面上最活跃反应位点活化能垒较低且对应的最稳定反应位点具有 2.57 eV 的活化反应能垒,CO 在表面具有相对稳定的吸附,因此,该表面 CO 的解离主要以直接解离方式进行。 $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C 的几个主要活性面上 CO 具有中等的吸附稳定性和活化能垒,作为铁基催化剂高温活性相具有较高的 CO 直接解离活性。Fe<sub>3</sub>C<sub>3</sub> 表面 CO 吸附过强,在最稳定的 CO 吸附位点上 CO 也具有较高的吸附配位<sup>[107]</sup>。实验研究表明,CO 在 Fe<sub>3</sub>C 表面直接解离活性很强,相对最低的 CO 活化能垒也证明这一论点<sup>[108]</sup>。

另外,CO<sub>2</sub> 也被用于费托合成制烃类产物的原料气,CO<sub>2</sub> 活化也要经过 C-O 键断裂的过程。在<sup>\*</sup>CO<sub>2</sub> →<sup>\*</sup>CO +<sup>\*</sup>O 步骤中,O 物种既可以持续的吸附在铁碳化合物表面,也可通过进一步加氢生成 H<sub>2</sub>O 而被去除,随后<sup>\*</sup>CO 可通过直接解离或 H 辅助方式进一步活化<sup>[109]</sup>。前人已进行的工作主要集中在  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 相上,Wang 等<sup>[110]</sup>研究了在  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(510) 上,最稳定 CO<sub>2</sub> 吸附构型分解为吸附的<sup>\*</sup>CO 和<sup>\*</sup>O 的路径。解离后,<sup>\*</sup>O 原子被吸附在 4F1 位点,<sup>\*</sup>CO 部分通过稳定在 Fe2-Fe4 桥键上的 C 原子结合。C 与 O<sub>1</sub> 的原子间距离由吸附态的 1.34 Å 转变为解离态的 3.19 Å。在过渡态构型中,C-O<sub>1</sub> 距离为 1.76 Å,比 CO<sub>2</sub> 吸附结构长 0.42 Å,说明在 TS 形成过程中 C-O 键已经发生断裂。 $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(510) 上 CO<sub>2</sub> 直接解离的能垒为 0.50 eV,反应放热为 1.11 eV。

表 5 CO 在四种铁碳化合物不同表面上的最稳定和最活跃位点上的解离、CO 吸附位点、活化能( $E_a$ )、反应能( $\Delta E_r$ )、CO 解离过渡态的键长( $d_{c-o}$ )汇总

Table 5 CO dissociation, CO adsorption sites, activation energy ( $E_a$ ), reaction energy ( $\Delta E_r$ ), bond length of CO dissociation transition state ( $d_{c-o}$ ) at the most stable and active sites of CO on the surfaces of four iron-carbon compounds

Surface	Most stable configuration					Most activated configuration				Ref
	sites	$E_a$ /eV	$\Delta E_r$ /eV	$d_{c-o}$ /Å	sites	$E_a$ /eV	$\Delta E_r$ /eV	$d_{c-o}$ /Å		
Fe <sub>2</sub> C	(011)	2F	2.49	—	—	—	—	—	[104]	
	(110)	1F-2	3.47	—	—	—	—	—	[101]	
	(211)	2F-1	2.69	—	—	—	—	—	[101]	
	(121)	4F	1.85	—	—	—	—	—	[101]	
	(001)	1F	-1.08	—	—	—	—	—	[72]	
Fe <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	(510)	3F1	2.57	1.06	1.79	5F1	0.87	-0.91	1.72	[69]
	(100)	3F	1.81	0.23	—	2F1	2.45	1.12	2.00	[69]
	(010)	4F1	1.54	-0.09	2.00	5F1	1.49	-0.14	2.00	[69]
	(001)	3F1	1.89	0.86	1.99	6F1	0.80	-0.41	1.96	[69]
	(110)	3F	1.89	0.99	1.83	2F3	1.49	1.02	2.09	[69]
	(111)	T1	2.95	0.95	1.94	4F1	2.00	0.31	1.94	[69]
	(11-1)	T1	2.81	0.71	2.02	6F1	0.83	0.14	1.86	[69]
	(221)	5F2	0.97	-1.26	1.83	5F1	0.79	-1.43	1.75	[69]
	(-411)	T1	2.90	0.73	1.88	4F1	1.37	-0.28	2.04	[69]
Fe <sub>3</sub> C	(100)	3F	1.68	-0.53	—	—	—	—	—	[102]
	(001)	4F	1.92	0.12	—	—	—	—	—	[102]
	(010)	2F	1.20	0.28	—	—	—	—	—	[102]
	(111)	—	0.41	-1.00	—	—	—	—	—	[103]
Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	(1-11)	B5	0.969	-1.32	—	—	—	—	—	[104]
	(001)	3F1	1.48	0.14	—	4F2	0.91	-1.10	—	[105]
	(211)	4F2	2.43	0.95	—	4F1	1.93	0.26	—	[105]

## 2.1.2 CO 通过 H 辅助机制解离

### 2.1.2.1 CO 在 Fe<sub>2</sub>C 表面通过 H 辅助机制解离

Fe<sub>2</sub>C 在几种铁碳化合物中具有较低的 Fe/C 比, 因此, 在完美的 Fe<sub>2</sub>C 表面上 H 更容易直接在表面 C 上吸附和活化。Cao 等<sup>[111]</sup>研究了  $\eta$ -Fe<sub>2</sub>C 四个主要暴露表面 CO 解离方式, 如图 6 所示, 在完美表面 H 辅助 CO 解离的活化能垒更低, 四个面的  $^*CO \rightarrow ^*HCO$  路径均具有最低的活化能。其中, (121) 表面 H 辅助活化能垒最低, CO 直接解离活化能垒为 1.85 eV, 在  $2^*H + ^*CO \rightarrow ^*H + ^*CH + ^*O$  步骤具有更低的反应能。还探究了表面存在缺陷时反应路径的变化, 如表 6 所示, 四个缺陷表面 CO 直接加氢活化能垒为 0.87、1.00、1.03、0.88 eV, 较完美表面 H 辅助 CO 解离活化能垒相比, 缺陷表面 CO 直接解离活化能垒更低。Chen 等<sup>[112]</sup>发现, 在  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 催化剂表面上, 与 CO 直接解离有关的铁原子的  $q_B$  与 CO 活化能垒呈线性相关关系。也就是说, 铁原子给被吸收的 CO 的电子越少, 表面铁原子促进 CO 解离的能力越强<sup>[112]</sup>。对  $\eta$ -Fe<sub>2</sub>C 的 Bader 电荷 ( $q_B$ ) 也可以看出, 与完美的表面相

比, 缺陷  $\eta$ -Fe<sub>2</sub>C 表面所含铁原子电荷更少, 同时 CO 直接解离能垒更低。含 C 空位缺陷表面铁原子促进 CO 的直接解离<sup>[113]</sup>。

### 2.1.2.2 CO 在 Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 表面通过 H 辅助机制解离

在常见的铁碳化合物中,  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 相的反应温度、压力、Fe/C 比、CO 吸附强度等性能均处于中间状态, 这在一定程度上决定了其反应性能, 因此,  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 相也被认为是 FTS 反应主要活性相。He 等<sup>[114]</sup>研究对比了  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 相九个主要活性表面最稳定和最活跃位点上通过 CO 直接解离机制与 H 辅助解离机制解离的不同反应路径及其过渡态能量, 对应过渡态如图 6 所示, 其对应活化能如表 7 所示。根据计算的反应能和活化能垒, 在不同的表面上发现了不同的活性方式。高指数  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(510) 和相对不稳定的 (001) 和 (221) 表面由于存在高活性的 CO 吸附位点, 对 CO 的直接活化更活跃。在  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(010)、(110)、(11-1)、(-411) 和 (111) 表面具有中等稳定性, 这些表面对于直接激活路径来说是相对惰性的, H 辅助 CO 解离是可能的。其中,  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(010) 具有较高的 H 辅助解离活

性。具体来说,  $\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CH} + \text{O}$  是  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2(010)$ 、(110) 和 (11-1) 表面上的主要途径; 在 (-411) 表面,  $\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CH} + \text{O}$  和  $\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{COH} \rightarrow \text{C} + \text{OH}$  都是可能的路径; 而在 (111) 表面, CO 的活化可能通过  $\text{CO} + 2\text{H} \rightarrow \text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{HCOH} \rightarrow \text{CH} + \text{OH}$  的路径进行; 此外, 在相对稳定的 (100) 表面上发现 CO 活化的可能性较低。Sorescu 的研究表明<sup>[115]</sup>,  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  表面最稳定吸附构型的 CO 键解离能也最高。CO 的活化能随着表面原子键总数的增加而显著降低。其中, 5F、3F-C 或 5F-C 构型的活化能最低。Ozbek 等<sup>[116]</sup> 研究了碳空位对  $\chi\text{-}$

$\text{Fe}_3\text{C}_2$  表面 CO 吸附的影响, 引入碳空位会增加 CO 和 H 原子的吸附能, 有利于 CO 直接解离。Chen 等<sup>[112]</sup> 通过 Bader 分析和 Mulliken 分析研究了 CO 活化所涉及到的表面铁原子的原子电荷 (即给电子容量) 的关系, 结果表明, 两种原子电荷与 CO 激活势垒的关系几乎是线性的。参与表面铁原子的电荷主要是给过渡态 (TS) 提供电子, 从而影响了过渡态 (TS) 的稳定性。因此, CO 活化所涉及到的表面铁原子的原子电荷是描述不同  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  催化剂表面 CO 活化的主导因素<sup>[117]</sup>。

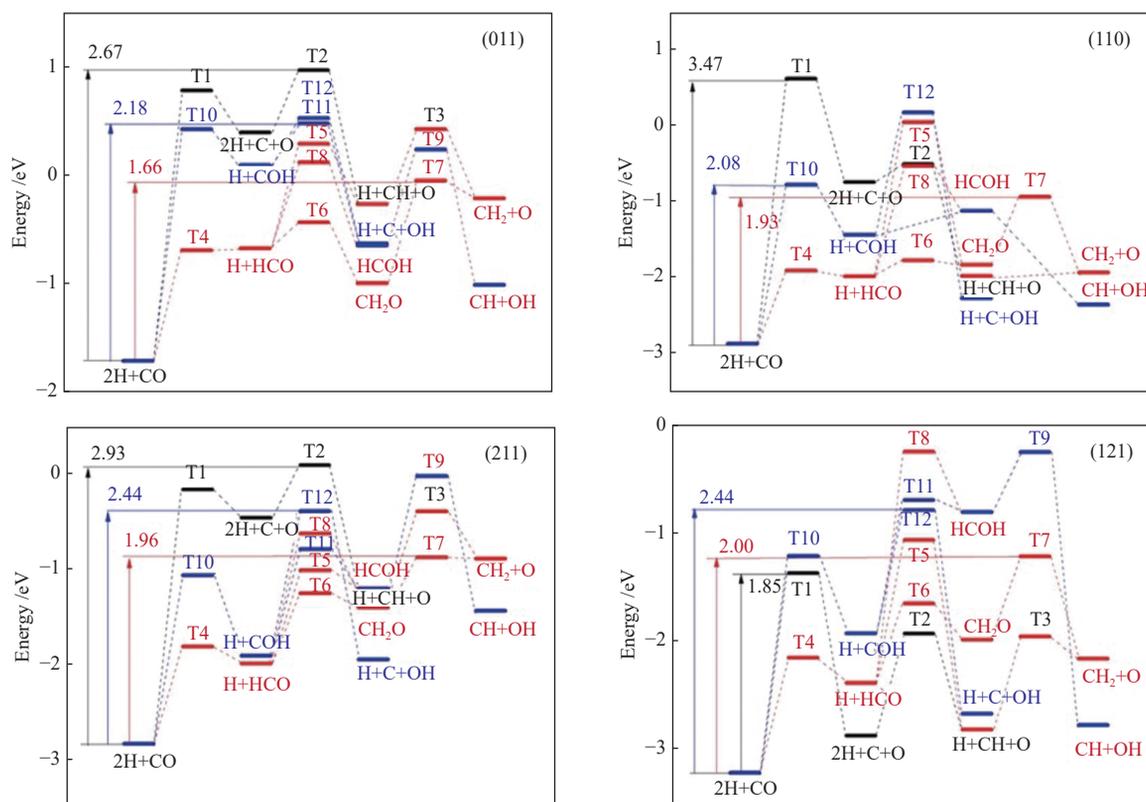


图 6  $\eta\text{-Fe}_2\text{C}(011)$ 、(110)、(211) 和 (121) 表面 CO 活化途径的能量<sup>[111]</sup>

Figure 6 Energy diagram of CO activation pathway on  $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$  (011), (110), (211) and (121) surfaces

Energy zero point is the total energy of free CO and  $\text{H}_2$  molecules

Black line : mechanism I; red line : mechanism II, activate intermediates through  $\text{HCO}$ ; blue line : Mechanism II, activate intermediates through  $\text{COH}$ <sup>[111]</sup>

(with permission from ACS publications)

$\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  上 CO 解离活性的显著差异和机制的差异说明了控制催化剂形态的重要性。FTS 催化剂暴露面的选择性调整是指导设计催化剂值得关注的方向。

### 2.1.2.3 CO 在 $\text{Fe}_3\text{C}$ 表面通过 H 辅助机制解离

目前的工作表明, 高温  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  相对 CO 键解离具有很高的活性, 这是费托反应中必不可少的第一步<sup>[118]</sup>。一些暴露表面呈现出比  $\alpha\text{-Fe}_2\text{C}$  (已知在

费托条件下不稳定) 和  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  (通常被认为是费托条件下最稳定的碳化铁相) 更低的整体 CO 解离势垒<sup>[119]</sup>。Broos 等<sup>[120]</sup> 对  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  武尔夫结构暴露表面 CO 解离方式进行了对比研究, 研究发现, 不同的  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  表面上 CO 解离方式不同, 如表 8 所示, 在 H 辅助的 CO 解离在 (0-11)、(010)、(001) 和 (100) 表面通过  $\text{CO} \rightarrow \text{HCO}$  方式解离的活化能垒分别为 0.62、0.61、1.04、0.75 eV, 低于 CO 直接解离能

垒。在 (011)、(110) 和 (101) 表面通过 H 辅助解离 CO 活化的可能性较低。能垒接近 CO 的吸附能, 表明这些表面是惰性的,

表 6  $\eta$ -Fe<sub>3</sub>C 催化剂完美和缺陷表面 CO 活化的活化势垒 ( $E_a$ ) 和所涉及表面铁原子的 Bader 电荷 ( $q_B$ )<sup>[113]</sup>

Table 6 Activation barrier ( $E_a$ ) of CO and the Bader charge ( $q_B$ ) of the involved surface Fe atoms on the perfect and defective surfaces of  $\eta$ -Fe<sub>3</sub>C catalyst<sup>[113]</sup>  
(with permission from ACS publications)

	Perfect surface				Defective surface			
	011	110	211	121	011	110	211	121
$E_a$ /eV	2.44	3.15	2.61	1.65	0.87	1.00	1.03	0.88
$q_B$ /e	0.535	0.569	0.513	0.525	0.347	0.439	0.392	0.379

表 7  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 九个面 CO 解离 IS(吸附 CO 和 2H) 的吸附能  $E_{ads}$  和  $T_{sn}$  对应的活化能  $E_a(n)$ <sup>[114]</sup>

Table 7 Adsorption energy  $E_{ads}$  and  $T_{sn}$  corresponding activation energy  $E_a(n)$  of CO dissociation IS (adsorbed CO and 2H) over nine planes of  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub><sup>[114]</sup>  
(with permission from ACS publications)

Surface	Site	$E_{ads}$ (IS)	$E_a(1)$	$E_a(2)$	$E_a(3)$	$E_a(4)$	$E_a(5)$	$E_a(6)$	$E_a(7)$	$E_a(8)$	$E_a(9)$
(001)	ms	-3.34	2.03	1.02	0.90	1.05	2.01	0.93	0.76	-	-
	ma	-3.17	0.83	0.92	1.27	1.22	2.19	-	-	1.77	-
(221)	ms	-3.77	1.13	1.19	0.48	0.64	-	-	-	1.87	1.09
	ma	-3.73	0.99	1.24	0.33	0.88	-	-	-	1.56	-
(510)	ms	-3.90	2.99	1.18	0.51	0.83	-	0.72	-	-	-
	ma	-3.78	1.18	1.62	0.54	0.56	1.57	-	-	-	-
(010)	ms	-3.63	1.89	0.96	0.56	0.64	1.83	0.65	0.07	-	-
	ma	-3.39	1.53	0.72	0.56	0.64	1.83	0.65	0.07	1.86	-
(110)	ms	-3.06	3.51	1.13	1.69	1.07	1.65	1.71	0.77	-	-
	ma	-2.52	1.61	0.98	0.33	0.86	2.08	0.50	0.19	-	-
(-411)	ms	-3.92	3.26	1.03	1.08	0.66	1.85	0.96	0.32	-	-
	ma	-3.31	2.11	1.03	1.32	0.87	1.94	1.32	0.36	1.47	0.49
(11-1)	ms	-3.48	3.64	1.01	0.99	0.19	1.52	1.12	0.23	-	-
	ma	-2.56	0.96	0.51	0.81	0.64	1.60	-	0.46	2.19	0.91
(111)	ms	-2.13	2.84	-	1.39	0.36	1.66	2.50	2.30	-	-
	ma	-1.86	2.01	0.73	1.74	0.55	1.16	1.59	0.71	1.13	1.82
(100)	ms	-2.39	3.00	1.11	1.15	0.16	1.10	1.39	0.83	-	-
	ma	-1.18	2.86	0.28	1.13	0.50	1.33	1.22	0.51	-	-

表 8  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C 九个表面 H 辅助机制活化能和反应能<sup>[120]</sup>

Table 8 Activation and reaction energy of H-assisted mechanisms over nine planes of  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C<sup>[120]</sup>  
(with permission from ACS publications)

Surface	HCO-formation		HCO-dissociation		COH-formation		COH-dissociation	
	$E_a$ /eV	$\Delta E_a$ /eV	$E_a$ /eV	$\Delta E_a$ /eV	$E_a$ /eV	$\Delta E_a$ /eV	$E_a$ /eV	$\Delta E_a$ /eV
(100)	0.62	0.48	0.91	-0.99	1.72	1.18	0.80	-1.23
(010)	0.61	0.55	0.74	0.01	1.19	0.95	0.59	-0.67
(110)	2.52	1.04	0.68	-0.89	2.26	1.12	1.24	-0.34
(011)	2.65	1.14	1.02	-0.79	2.00	1.63	1.27	-0.64
(001)	1.04	0.52	0.56	-0.78	2.10	0.81	1.04	-0.42
(101)	2.49	2.01	0.48	-1.48	2.40	2.34	0.91	-1.97
(0-11)	0.75	0.48	0.29	-0.38	2.36	0.97	1.10	-0.95
(1-11)	1.61	1.22	0.01	-1.68	2.01	0.94	0.27	-1.51
(111)	1.30	0.86	0.45	-1.20	2.15	1.34	0.54	-1.36

### 2.1.2.4 CO 在 $Fe_7C_3$ 表面通过 H 辅助机制解离

$h-Fe_7C_3(211)$  面的 CO 的解离和活化如图 7(a) 所示, 该表面直接解离能垒为 1.18 eV,  $CO \rightarrow HCO$  路径活化能垒为 0.89 eV, 说明该表面更倾向于通 H 辅助方式解离, 但 CO 直接解离反应能更低<sup>[121]</sup>。在  $h-Fe_7C_3(1-11)$  表面, 通过  $CO \rightarrow HCO$  路径活化能垒与直接解离能垒大致相同, 沿两种路径活化均倾向于形成  $CH_2$  物种, 如图 7(b) 所示, 对比  $h-Fe_7C_3$  两个表面的 CO 解离能量路径可以看出,  $h-Fe_7C_3$  表面具有较为优异的催化反应活性, 较强的吸附

可能是表面反应难以进行的原因<sup>[107]</sup>。

目前, 实验研究指导催化剂的设计主要集中在对  $Fe_3C_2$  的性能调控上, 因为在常规 FTS 条件下  $Fe_3C_2$  相被认为是 FTS 反应的主要活性相, 理论计算表明, 其他铁碳化合物相在特定反应条件下也具有很强的 FTS 反应活性。除对单一物相的作用机理进行定性研究外, 研究实际反应条件下 Fe 基催化剂表面不同物相的分布。以及结合实验探索在反应过程中不同铁碳化合物相表现出的整体催化性能和原因可能是一项必要的工作<sup>[122]</sup>。

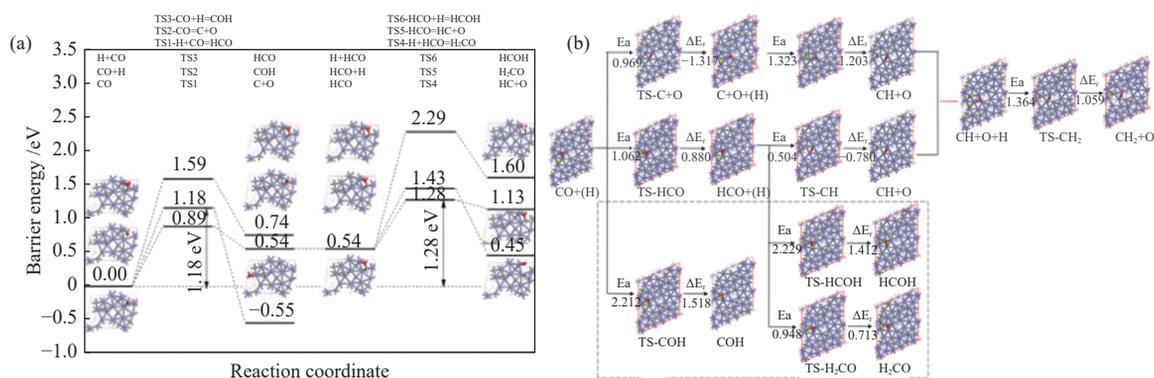


图 7 (a)  $h-Fe_7C_3(211)$  表面  $4F_2$  位点 CO 直接或 H 辅助解离途径 CO 活化机制的能量分布, (b)  $h-Fe_7C_3(1-11)$  表面 CO 直接或 H 辅助解离途径的构型和能量<sup>[107,121]</sup>

Figure 7 (a) The energy distribution of the CO activation mechanism over the  $4F_2$  site via CO direct or H-assisted dissociation on the surface of  $h-Fe_7C_3(211)$ . The configuration and energy of CO direct or H-assisted dissociation on (B)  $h-Fe_7C_3(111)$  surface<sup>[107,121]</sup>

(purple : Fe atom ; gray : C atom ; red : O atom ; yellow : H atom)  
(with permission from Molecular Catalysis and ACS publications)

## 2.2 $Fe_3C_y$ 表面低碳化合物的形成

### 2.2.1 $CH_4$ 的形成

当碳化物与合成气接触时, 首先会发生两种反应。一种是吸附 CO 的解离或加氢; 另一种是表面 C 原子加氢或与 CO 耦合<sup>[123]</sup>。

Song 等<sup>[124]</sup> 研究了 CO 在完美  $\eta-Fe_2C$  和缺陷  $\eta-Fe_2C$  表面的活化。发现表面缺陷的存在会对  $\eta-Fe_2C$  表面 CO 的活化造成影响, 相较于 CO 直接解离, 在完美的  $\eta-Fe_2C$  表面上, 通过  $HCO^*$  中间体的 H 辅助 CO 解离是 CO 的首选活化途径, 但当  $\eta-Fe_2C$  表面存在缺陷是, 直接 CO 解离是 CO 的首选活化途径, 因为碳空位的存在导致表面铁原子向吸收的 CO 贡献较少的电子。

Pham 等<sup>[125]</sup> 对  $\chi-Fe_5C_2(510)$  面碳化物机理  $CH_4$  形成方式进行了探索, 如图 8 所示,  $CH_4$  的形成有三种方式: (1) 表面 C 原子在清洁表面上逐步加氢; (2) 游离 C 吸附表面 C 原子的逐步加氢; (3) 游离 C 原子在游离 C 吸附表面上的逐步氢化。研究发现, 清洁表面上表面 C 原子逐步加氢为成  $CH_4$

的活化能垒最低, 为 2.39 eV, 该表面均表现出较高的  $CH_4$  形成有效屏障, 表明 FTS 条件下不利于  $CH_4$  的形成。

Deng 等<sup>[126]</sup> 对  $Fe_3C(100)$  表面 CO 解离路径的研究也表明, 相较于 CO 直接解离 (1.71 eV) 和 H 辅助解离 (1.26 eV) 能垒, 表面 C<sub>s</sub> 加氢生成表面 C<sub>s</sub>H 的活化能垒最低 (0.53 eV), 同时放热 -0.37 eV, 是形成表面 CH 物种的最有利途径。

对几种铁碳相不同表面 CO 活化方式的研究可以看出, (1) 在完美表面, 表面 C 加氢具有相对较低的活化能垒。(2) 当表面出现碳空位时, CO 会在碳空位处优先吸附, 此时 CO 直接解离是 CO 的首选活化途径。

为了探究铁碳化合物表面  $CH_4$  的生成路径和加氢机理, Huo 等<sup>[127]</sup> 通过自旋极化密度泛函理论计算, 对  $Fe_2C(011)$ 、 $Fe_3C_2(010)$ 、 $Fe_3C(001)$  和  $Fe_4C(100)$  上形成  $CH_4$  的碳路径进行对比研究。首先计算这四个表面 CO 解离路径。相比于 CO 直接解离 (0.95、1.43、1.69、1.36 eV) 和 H 辅助 CO 解离 (0.93、

1.77、1.13、0.64 eV)。表面 C 加氢(0.40、0.31、0.72、0.74)具有更低的活化能垒。与纯净  $\text{Fe}_2\text{C}(011)$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}_2(010)$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}(001)$  和  $\text{Fe}_4\text{C}(100)$  表面相比, C 空位处的 CO 吸附具有更大的吸附能(-2.07 vs -1.32、-1.90 vs -1.77 eV、1.92 vs -1.83 eV 和 2.20 eV) 和更

低的解离势垒(分别为 0.84 vs 2.79 eV、1.07 vs 1.43 eV、0.91 vs 1.69 eV 和 0.93 vs 2.24 eV)。因此,一旦空位位点形成,CO 会先于其他位点吸附解离。由此,空位被重新占据,反应沿②→③→④→⑤→⑥→⑦→②路径循环进行。

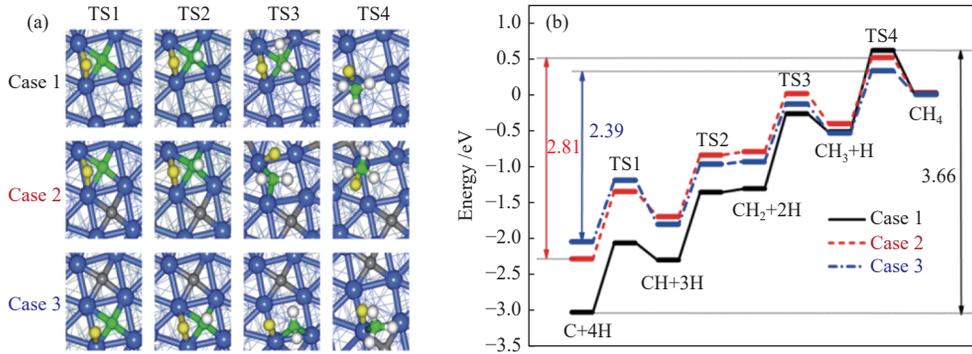
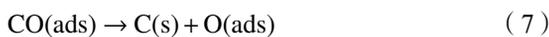
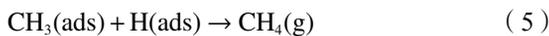
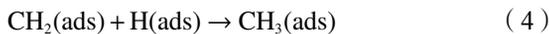
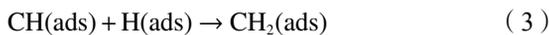
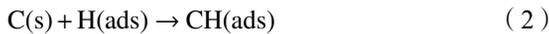


图 8 (a) 三种方式下甲烷化反应中所涉及的基本步骤的 TS 结构, (b) 三种情况下  $\text{CH}_4$  形成的能量分布<sup>[125]</sup>

Figure 8 (a) TS structure of the basic steps involved in the methanation reaction in three ways, Blue : iron atom; gray: C atom; green: C atom involved in the reaction; white: H atom; yellow: H atom involved in the reaction;

(b) energy distribution of  $\text{CH}_4$  formation in three ways<sup>[125]</sup>  
(with permission from ACS publications)



上述发现说明表面 C 在催化反应中起着不可替代的作用。在实际复杂的反应进程中,  $\text{Fe}_x\text{C}_y$  表面 C 可能优先发生加氢反应, 参与表面加氢生成  $\text{CH}_x$  物种,  $\text{CH}_x$  形成甲烷或气态烃类脱附后形成表面 C 空位。CO 在  $\text{Fe}_x\text{C}_y$  表面直接解离或在  $\text{H}_2$  辅助下解离成表面 C 物种, 表面 C 物种在 C 空位被重新吸附, 由此循环推动反应向下进行<sup>[128]</sup>。在设计催化剂过程中应根据目标产物的不同设置不同的预处理条件, 进而使反应向着热力学有利的方向进行。

### 2.2.2 $\text{C}_n\text{H}_y$ 的形成

$\text{C}_2+$  的形成遵循碳化物机理和 CO 插入机理。已有的理论研究建立在这两种机理的假设上。一种是表面  $\text{C}_i$ (表面 C) 加氢形成  $\text{CH}_x$  与解离 C 形成的  $\text{CH}_j$  相互偶联; 另一种是 CO 直接与表面 C 原子作用形成  $\text{C}_i\text{CO}$ , 然后再经过直接或 H 辅助解离形成  $\text{C}_n\text{H}_y$ , 后续的反应在此基础上循环进行<sup>[93,129,130]</sup>。

Pham 等<sup>[125]</sup> 对  $\text{Fe}_5\text{C}_2(510)$  面  $\text{C}_n\text{H}_y$  的形成进行

了理论研究, 首先考虑了 C 表面生成的  $\text{CH}_i$  ( $i=0-3$ ) 与解离 C 生成的  $\text{CH}_j$  ( $j=0-3$ ) 之间基于碳化物机理的 10 种  $\text{C}_i-\text{C}_j$  偶联反应。 $\text{CH}_i + \text{CH}_j$  化合物之间的 C + C 偶联反应的反应势垒最大, 生成的 C-C 产物非常不稳定。C + CH 和 CH + CH 偶联反应相对于其他  $\text{C}_i-\text{C}_j$  偶联反应具有较低的反应能垒和活化能垒。随后探究了 CO 插入的反应活化能。如图 9(a) 所示: C + CO 偶联反应的反应势垒最大, CH + CO 偶联反应的单个反应势垒和有效势垒相对低于  $\text{CH}_2 + \text{CO}$  和  $\text{CH}_3 + \text{CO}$  偶联反应。该步骤与 C + CH 和 CH + CH 偶联反应具有相似的单独反应屏障和有效屏障。在此基础上, 进一步研究了基于碳化物或 CO 插入机制的  $\text{CH} + \text{CO} \rightarrow \text{CCH} + \text{O}$  反应途径。CO 插入路径的整体势垒为 1.56 eV, 比碳化物路径高 0.47 eV。这表明  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2(510)$  表面的  $\text{C}_i-\text{C}_j$  偶联反应机制主要为碳化物机理。先前的研究表明, CO 插入机制是  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2(001)$  表面  $\text{C}_i-\text{C}_j$  耦合的主要机制。这说明  $\text{C}_i-\text{C}_j$  偶联机制对  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  晶面高度敏感。此外, 还对该表面与已报道的 FTS 催化剂表面的选择性进行了比较和讨论。如图 9(b) 所示, 该表面显示出出乎意料的高  $\text{C}_2+$  选择性。这有力地表明, 操纵  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  催化剂的晶面可以有效地调整催化剂的活性和 FTS 选择性。

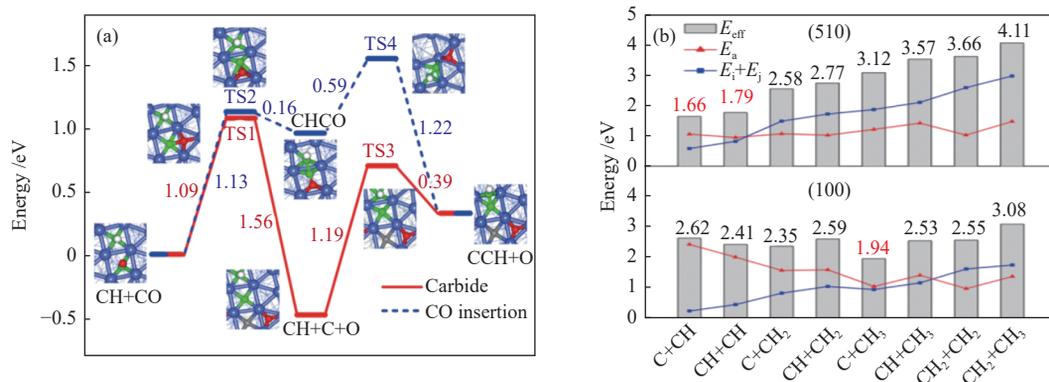


图 9 (a)  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2(510)$  表面  $\text{CH} + \text{CO} \rightarrow \text{CCH} + \text{O}$  形成途径的能量和结构: 碳化物机制(红色实线)和 CO 插入机制(蓝色虚线) (零点能量也包括在内, 蓝色: 铁原子; 灰色: C 原子; 绿色: 参与反应的 C 原子; 白色: H 原子; 红色: O 原子)

(b)  $\text{C}_1\text{-C}_1$  偶联反应的有效势垒( $E_{\text{eff}, \text{C-C}}$ )和反应势垒( $E_a$ ), 以及对  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2(510)$  和  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2(100)$  表面的反应物能( $E_i + E_j$ )<sup>[125]</sup>

Figure 9 (a) The energy and structure of  $\text{CH} + \text{CO} \rightarrow \text{CCH} + \text{O}$  formation pathway on  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2(510)$  surface: carbide mechanism (red solid line) and CO insertion mechanism (blue dotted line). The zero energy is included (Blue: iron atom; gray: C atom; green: C atoms involved in the reaction; white: H atom; red: O atoms)

(b) Effective barrier ( $E_{\text{eff}, \text{C-C}}$ ) and the reaction barrier ( $E_a$ ), as well as the energies of reactant ( $E_i + E_j$ ) for  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2(510)$  and  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2(100)$  surfaces<sup>[125]</sup> (with permission from ACS publications)

为了探究  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  不同表面  $\text{C}_1\text{-C}_1$  偶联机制对  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  晶面敏感性, Pham 等对比探究了几个  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  表面  $\text{CH}_x + \text{CH}_y$  耦合的势垒和反应能, 如表 9 所示, 可以看出, 在 (510)、(021) 和 (001) 表面上,  $\text{C-CH}$  和  $\text{CH-CH}$  反应是主要的  $\text{C}_1\text{-C}_1$  耦合途径, 因为它们具有最低的活化能垒, 而在 (100) 表面上,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  是主要的  $\text{C}_1\text{-C}_1$  耦合途径。由于主耦合途径的反应速率比其他途径的反应速率大几个数量级, 因此, 表面的  $\text{C}_1\text{-C}_1$  耦合速率将近似等于主耦合反应的速率。耦合结果表明, 阶梯状

(510) 和 (021) 表面的  $\text{C}_1\text{-C}_1$  耦合反应速率远高于阶梯状 (001) 和 (100) 表面的  $\text{C}_1\text{-C}_1$  耦合反应速率。 $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  催化剂的阶梯式表面具有较高的  $\text{C}_1\text{-C}_1$  偶联活性, 导致  $\text{CH}_4$  选择性降低。这意味着较大的催化剂颗粒可能具有较低的  $\text{CH}_4$  选择性。Cao 等<sup>[93]</sup> 对  $\text{Fe}_3\text{C}_2(001)$  上 FTS 合成链生长机理的研究表明,  $\text{Fe}_3\text{C}_2(001)$  表面除了  $\text{CH}^*$  加氢生成碳氢化合物外, 表面  $\text{O}^*$  加氢生成水对产生和维持表面稳定性和反应活性也很重要。在较高的复盖率下, 表面  $\text{O}^*$  易加氢生成表面  $\text{OH}^*$ 。

表 9  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  表面  $\text{CH}_x + \text{CH}_y$  耦合的势垒和反应能<sup>[131]</sup>

Table 9 Barrier and reaction energy of  $\text{CH}_x + \text{CH}_y$  coupling on  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  planes<sup>[131]</sup> (with permission from ACS publications)

Reaction	$E_a$ /eV				$\Delta E_r$ /eV			
	(510)	(021)	(001)	(100)	(510)	(021)	(001)	(100)
C + C	1.59	1.91	1.18	1.45	1.23	1.21	0.39	0.71
C + CH	1.09	1.38	0.78	1.02	0.65	0.85	0.22	0.72
C + CH <sub>2</sub>	1.09	1.31	0.89	1.09	0.15	0.62	0.41	0.78
C + CH <sub>3</sub>	1.21	0.76	0.90	1.42	0.07	0.16	0.36	0.23
CH + CH	0.96	1.27	0.94	1.45	0.43	0.91	0.42	0.13
CH + CH <sub>2</sub>	1.03	1.63	1.10	1.58	0.64	0.72	0.52	0.11
CH + CH <sub>3</sub>	1.52	1.19	1.52	1.79	0.42	0.45	0.64	0.44
CH <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub>	0.98	1.17	0.60	0.30	0.02	0.16	0.17	0.69
CH <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>	1.45	0.87	1.47	1.28	0.23	0.06	0.11	0.14

在实际复杂反应中, 不同表面对某一产物的动力学贡献缺乏定性分析。为了探究这一问题, Kleis 等<sup>[132]</sup> 对  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  不同表面对  $\text{CH}_4$  和  $\text{C}_2+$  产物的贡献率做了动力学分析, 如图 10 所示。结果表

明, (111) 表面是  $\text{Fe}_3\text{C}_2$  粒子暴露强度最大的表面 (24.0%)。它在  $\text{C}_2+$  产物的生成物中占 53.3%, 在  $\text{CH}_4$  的生成中占 1.8%。值得注意的是, (10-1) 表面轻微暴露在  $\text{Fe}_3\text{C}_2$  颗粒上 (3.2%), 然而, 它们在  $\text{C}_2+$

产物形成却有着 46.5% 的贡献率。表明 (10-1) 表在  $\text{Fe}_3\text{C}_2$  颗粒的宏观动力学中起着重要作用, 这反映在 (110)、(010) 和 (11-1) 表面对  $\text{Fe}_3\text{C}_2$  颗粒生成  $\text{CH}_4$  的动力学贡献最大 (图 10(a)); 而表面 (10-1) 和

(111) 在  $\text{C}_2$  物种形成的动力学中占主导地位 (图 10(b))。其余已探索的表面在生成  $\text{CH}_4$  和  $\text{C}_2$  物种时不具有动力学竞争性。

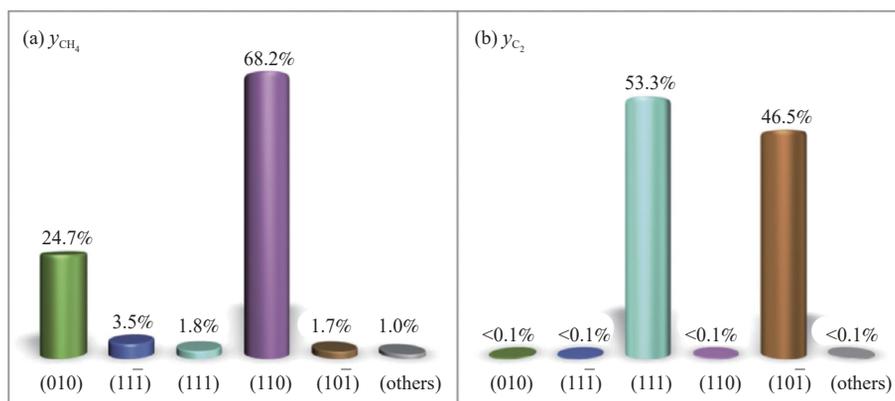


图 10 在  $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CO}_2}$  条件下, 各表面对  $\text{Fe}_3\text{C}_2$  颗粒的动力学贡献 (a)  $\text{CH}_4$  组和 (b)  $\text{C}_2$  组<sup>[131]</sup>

Figure 10 Kinetic contribution of each plane of  $\text{Fe}_3\text{C}_2$  particles under  $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CO}_2}$  conditions (a)  $\text{CH}_4$  and (b)  $\text{C}_2$ ,  $p_{\text{CO}} = 1.0 \times 10^{-4}$  Pa and  $T = 550$  K<sup>[131]</sup> (with permission from ACS publications)

关于  $\text{Fe}_3\text{C}_2$  表面 C-C 偶联机理前人已经做了相对充分的研究, 但对其他铁碳化合物 C-C 偶联机理的研究还相对缺乏, Deng 等<sup>[126]</sup> 研究了  $\text{Fe}_3\text{C}(100)$  表明  $\text{C}_n\text{H}_x$  形成机理, 结果表明, CO 吸附产生的表面乙烯基  $\text{C}_2\text{CO}$  是  $\text{C}_2$  的第一个表面物质, 是生成  $\text{C}_2\text{H}_x$  的重要中间体。初始表面  $\text{C}_2\text{H}_x$  由  $\text{C}_2\text{CO}$  氢化反应形成, 表面  $\text{C}_2\text{CO}$  作为  $\text{C}_2\text{H}_x$  生成的重要中间体, 既可解离也可氢化。  $\text{C}_2\text{CO}$  直接表面解离生成  $\text{C}_2\text{C}$  和 O 的势垒为 1.60 eV, 而  $\text{C}_2\text{CO}$  加氢生成  $\text{C}_2\text{CHO}$  的势垒最低, 为 0.40 eV, 放热为 0.11 eV。从含氧  $\text{C}_2\text{CHO}$  中间体开始, 值得注意的是, 表面  $\text{C}_2\text{H}_x$  物种,  $\text{C}_2\text{CH}$ ,  $\text{C}_2\text{HCH}$  和  $\text{C}_2\text{H}_2\text{CH}$ , 既可以来自氢化解离途径, 也可以来自解离氢化途径。根据可比较的有效势垒和反应能,  $\text{C}_2\text{H}_x$  的形成取决于 CO/ $\text{H}_2$  比。为了探究 CO/ $\text{H}_2$  比和压力等因素对碳碳偶联活性造成的影响。Yang 等<sup>[133]</sup> 比较了  $\text{Fe}_3\text{C}(010)$  不同 Fe/C 表面 C-C 偶联机理, 结果表明, Fe/C 端  $\text{Fe}_3\text{C}(010)_{0.25}$  表面形成 1-丙基的总势垒为 0.51 eV ( $\text{CO} + 3\text{H} + 2\text{C}_s$ ), 低于  $\text{Fe}_3\text{C}(010)_{0.00}$  表面形成  $\text{CH}_2\text{CH}$  的势垒 (1.34 eV)。富碳  $\text{Fe}_3\text{C}(010)_{0.25}$  表面比富铁的  $\text{Fe}_3\text{C}(010)_{0.00}$  表面更有效地进行链增长。因此, 在实验中应采用合理的  $\text{H}_2/\text{CO}$  比值, 以增加氢吸附和甲基生成的可能性。

### 2.3 链终止

到目前的研究还没有涉及到链终止路径的理论工作, 很大一个原因是 FTS 机理的探索工作还

不够系统<sup>[134]</sup>, 在目前的 FTS 机理中, 碳化物机制可以很好地解释碳氢化物的形成, 但不能解释氧化物的形成。CO 插入的情况正好相反。但至今还没有一种机理能够阐明所有的产物<sup>[135]</sup>。因此, 需要一种结合碳化物路径和 CO 插入路径优点的统一新机制, 在此基础上再对链终止方式进行系统探索。

## 3 铁基催化剂性能调控机制

### 3.1 催化剂颗粒调控

#### 3.1.1 尺寸效应

Kleis 等<sup>[136]</sup> 通过计算一氧化碳和氧气在一系列金纳米颗粒上的吸附能量, 计算了从小团簇到固体化学键合中的有限尺寸效应。计算结果得到固体与气相的边界为 2.7 nm, 在此尺寸之上, 两个探针吸附剂, O 和 CO 的表面化学性质与扩展表面难以区分。在此阈值以下, 存在强烈的有限尺寸效应, 这可能与相对于簇的大小的吸附事件的电荷密度响应的空间范围有关。碳化铁团簇的尺寸效应表现在几个方面: (1) 随着团簇变大, 平均 Fe-Fe 键长继续增加, 并在团簇大小达到 40 个原子左右时收敛; (2) 铁原子的磁矩随原子数的增加总体呈减小趋势, 但波动较大; (3) 随着团簇尺寸的增加, 凝聚能 (CE) 降低 (量级增加), 这意味着更大的团簇具有更高的解离能。

以往的实验工作表明, FTS 活性和选择性与铁基催化剂的粒径密切相关<sup>[137]</sup>。Mabaso 等<sup>[138]</sup> 的

研究表明, 粒径小于 7–9 nm 的铁纳米颗粒催化剂比含有较大颗粒的催化剂具有更低的转换频率 (Turnover Frequency, TOF) 和更高的  $\text{CH}_4$  选择性。烯烃选择性不受粒径的影响, 而较小的铁纳米颗粒具有较低的链生长概率和较高的  $\text{CH}_4$  选择性。进一步的研究表明, 当铁粒径从 2.4 nm 增加到 6.2 nm 时, TOF 增大, 然后在粒径为 11.5 nm 时几乎保持不变。 $\text{CH}_x$  覆盖度随粒径增大而减小, 这是由于较小的颗粒具有较高数量的高活性低配位。研究还证实, 随着  $\text{CH}_x$  的覆盖, 翻转频率增加。颗粒越大, H 覆盖率越低<sup>[139]</sup>。Bader 电荷分析表明, Fe 向 C 转移的电子与团簇大小成正比。由于铁原子的净电荷与其上的反应能垒密切相关<sup>[140]</sup>, 因此, 控制碳化铁团簇的大小是调节其催化活性的有效方法。

### 3.1.2 形貌调控

Zhao 等<sup>[141]</sup> 研究了 Hägg 碳化铁 ( $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ ) 的表

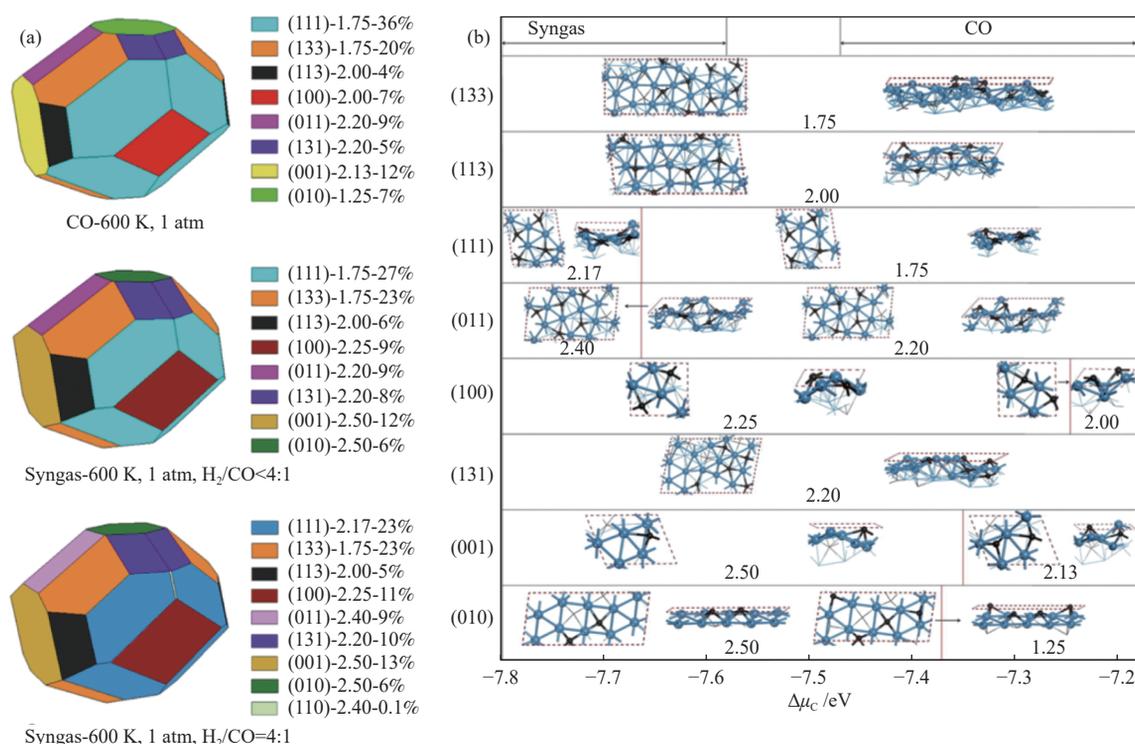


图 11 (a) CO 和合成气预处理下 Hägg 碳化物的形貌(括号中给出的指标表示对应的米勒指数, 指数的第二项提供了对应的表面  $a = \text{Fe}/\text{C}$  比, 指数的第三项提供了每个暴露表面占总表面积的贡献); (b) 图(a)中构造的 8 个 Wulff 暴露表面对应碳化学势 ( $\mu_c$ ) 最稳定端的表面结构(图左括号中给出的指标表示每个表面的米勒指数, 每个结构下的数字分别为对应表面  $a = \text{Fe}/\text{C}$  比, 蓝球表示 Fe 原子, 黑球表示 C 原子)<sup>[142]</sup>

Figure 11 (a) Morphologies of Hägg carbide under CO and syngas pretreatments (indices given in parentheses indicates the corresponding Miller index. The second number is the corresponding surface Fe/C ratio. The third number is the contribution of each plane to the total surface area). (B) The most stable terminations of the structures from Wulff construction in Figure (a) at corresponding carbon chemical potential ( $\mu_c$ ) (indices on the left of the figure indicates the Miller index of each plane. The number under each structure is the corresponding surface Fe/C ratio, blueballs for Fe atoms and black balls for C atoms)<sup>[142]</sup> (with permission from ACS publications)

面形貌的影响因素, 研究结果表明, CO 和  $\text{H}_2/\text{CO}$  气体压力对碳化学势 ( $u_c$ ) 的影响远大于温度, 较低的温度和/或较低的总压会导致较高的碳化学势和较高的富 C 面稳定性。CO 中加入少量  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2/\text{CO} = 1:10$ ) 可导致碳化学势 ( $u_c$ ) 大幅度降低。当  $\text{H}_2/\text{CO}$  比值在 600 K 和 1 atm 时从 1:10 增加到 10:1 时, 碳化学势 ( $u_c$ ) 先缓慢增加, 然后在  $\text{H}_2/\text{CO} = 2.5$  时达到最大值后急剧下降。当  $\text{H}_2$  分压非常高 ( $\text{H}_2/\text{CO} = 5:1$ ) 时,  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  相热力学不稳定。在 CO 和  $\text{H}_2/\text{CO}$  预处理条件下,  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  相具有相似的形貌, 即只有 (010)、(011)、(100)、(111)、(001)、(133)、(113) 和 (113) 可以以 Wulff 形状暴露(如图 11 所示), 但在不同 Fe/C 比下, 各表面的暴露比例有所不同。CO 预处理有利于富 C 端, 而合成气预处理有利于贫 C 端。表面碳的高加氢活性可能解释了 CO 预处理比合成气预处理具有更高的 FTS 初始活性<sup>[142]</sup>。

### 3.2 金属助剂调控

在催化剂中添加助剂通常是为了优化 FTS 的产物选择性和催化活性。助剂可作为结构或电子改性剂、稳定剂或抗毒催化剂用于 FTS。一般来说, 助剂分为三类: 影响金属载体相互作用的结构助剂、过渡金属助剂、影响催化剂表面电子密度的电子助剂<sup>[143]</sup>。

#### 3.2.1 结构助剂

结构助剂指通过改变催化剂的化学组成、化学或晶格结构、孔结构、分散状态、机械强度等并提高活性组分的分散性和热稳定性的助催化剂<sup>[144]</sup>。通常包括金属氧化物和非金属氧化物载体 (如 C 和 Si 载体等)<sup>[145]</sup>。结构助剂可以改变催化剂的吸附和反应活性, 其吸附性作用规律可以用火山曲线描述, 如图 12 所示, 如果催化剂与吸附质之间的相互作用过强, 这有利于反应物分子的吸附和活化, 但产物的较难脱附也会影响整体的催化性能。相反, 如果催化剂与吸附质之间的相互作用过弱, 将利于产物在催化剂表面的脱附, 但较高的反应能垒同样不利于整体催化性能的提升<sup>[146]</sup>。

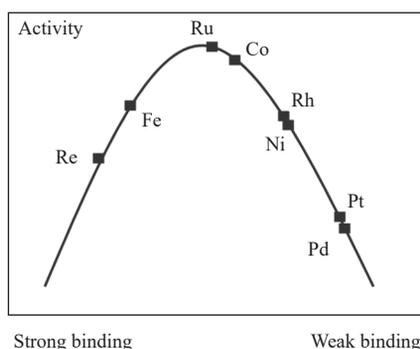


图 12 催化剂活性与表面结合强度的关系<sup>[146]</sup>

Figure 12 Relationship between catalyst activity and surface bonding strength<sup>[146]</sup>  
(with permission from ACS publications)

在铁基催化剂中加入  $\text{SiO}_2$  对 FTS 性能的影响也得到了广泛的研究。通常,  $\text{SiO}_2$  掺入到铁基 FTS 催化剂中会导致 FTS 活性降低。Bukur 等报道, 随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加, FTS 活性和水煤气变换 (Water Gas Shift, WGS) 反应活性均降低。此外, 随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加, 烯烃加氢和异构化的二次反应得到加强, 催化剂的还原受到抑制。这与 Cu-Fe 催化剂表现出的催化性相似<sup>[109,147]</sup>。

#### 3.2.2 过渡金属助剂

Cu 是常用的 FTS 过渡金属助剂, Cu 作为 RWGS 活性相<sup>[147]</sup>, 可在较低温度下促进氧化铁的还原, 进而促进 FTS 活性相的形成<sup>[148]</sup>。虽然铜在促进催化

剂还原方面的作用已被广泛接受, 在铁基催化剂中加入 Cu 会导致烃产物的平均分子量增加<sup>[149]</sup>; Tian 等<sup>[150,151]</sup> 的研究表明不同的 Fe/C 表面 Cu 与表面原子作用的相互关系不同, 这种电荷转移的不同行为来自于 Fe、C 和 Cu 原子之间电负性的差异。Fe-Cu 作用的 Cu-Zn 协同作用通过提高了催化剂的加氢能力, 因此, 在 Cu 促进的 Fe-Zn 催化剂上有很高的  $\text{CH}_4$  选择性<sup>[152]</sup>。

Zn 促进剂对  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  的稳定作用通过多种催化剂表征和 DFT 计算得到了证实。可以得出以下结论: Zn 助剂的加入增强了 CH 中间体的加氢能力, 促进了反应的正向进行, 阻止了表面碳的沉积<sup>[153]</sup>。锌改性降低了表面吸附氧原子的氢化障碍, 使表面  $\text{H}_2\text{O}$  分子失稳, 共同降低了碳化铁氧化的可能性, 同时减小了  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$  表面氧原子的覆盖。这有利于反应过程中其他中间体的吸附, 从而促进了催化剂的长期稳定性<sup>[154]</sup>。

$\text{Al}$  常被用来调控催化剂表面碱度<sup>[155]</sup>,  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  之间具有强烈的相互作用,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入抑制了  $\text{FeO}$  还原为  $\text{Fe}$ , 阻碍了铁催化剂的渗碳。此外,  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  的强相互作用减弱了催化剂的表面碱度, 促进了  $\text{H}_2$  的吸附, 抑制了  $\text{CO}$  的吸附, 使得 FTS 和 WGS 活性降低。而  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  的强相互作用抑制了铁碳化物的再氧化, 稳定了 FTS 活性位点, 提高了催化剂的稳定性。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以促进 H 在铁基催化剂表面的吸附, 因此,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂对轻烃的选择性较高, 对重烃的选择性较低<sup>[156]</sup>。

在 FTS 中碳载体能有效促进碳化物物种的形成<sup>[157-159]</sup>。特别是介孔碳, 由于其大比表面积和孔体积, 高孔隙率, 促进气体和液体扩散和物质通量的良好可达性, 已被证明具有优势<sup>[160-162]</sup>。此外, 碳的梯度孔隙率不断降低对液体或气体的质量传输阻力, 以及催化反应中催化剂利用率和功率密度的增加, 使碳与其他载体相比具有优势<sup>[35,100,102,160,161]</sup>。

第八族贵金属 Rh、Ru、Pd 和 Pt 等常被用作费托催化剂的助剂被广泛研究。根据 Fe/M (M 代表贵金属) 的比值, 催化剂制备方法被分为两类, 当 Fe 的比例较低时, 通过在 Si 负载的贵金属催化剂中加入低比例的 Fe, 制备贵金属的双金属催化剂; 当 Fe 的含量占主要时, 通过向 Fe 中加入少量贵金属, 制备富 Fe 金属双金属催化剂<sup>[162]</sup>。

与 K/Fe 催化剂类似, Pt/Fe 催化剂可以将产物选择性转移到高分子量烃类。Wang 等<sup>[163]</sup> 的研究发现 Pt 的加入有助于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的还原, 并促进  $\text{Fe}_3\text{C}_2$

在预处理过程中的分散。此外, Pt 的加入提高了 FTS 反应的活性, 抑制 WGS 反应和降低了甲烷选择性。Pt 促进剂有利于氧化铁的还原和渗碳。总的来说, Pt 能提高铁基 FTS 催化剂 FTS 活性, 降低  $\text{CH}_4$  选择性和烯烃选择性<sup>[164]</sup>。

Pd 的作用与 Pt 类似, 都能提高催化剂活性, 使产物选择性向长链烷烃转移<sup>[165]</sup>。Ru 有助于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的还原, 这有助于 FTS 活性相的形成<sup>[166]</sup>。Rh、Ru、Pd 和 Pt 助剂都对烯烃/石蜡比有负面影响。所有助剂都显著提高了 CO 的氢化速率, 这是由于贵金属助剂的加入增加活性金属中心的数

量, 进而促进了 CO 的还原和 CO 的分散<sup>[167]</sup>。

### 3.2.3 电子助剂

电子助剂被用于提高催化剂对烯烃的活性和选择性已被广泛研究。使用最多的是元素周期表第一组的碱金属, 碱金属被视为金属中心的电子供体, 有助于增强  $\text{CO}_2$  等酸性气体的吸附和抑制  $\text{H}_2$  和烯烃的吸附, 提高催化剂表面碳氢比从而导致更高的烯烃含量<sup>[112]</sup>。钠和钾的存在提高了 Fe-C 键的强度, 与加氢屏障相比, 碱金属促进的催化剂导致较低的吸附能, 有利于烯烃脱附, 且不需要的进一步加氢<sup>[70]</sup>。

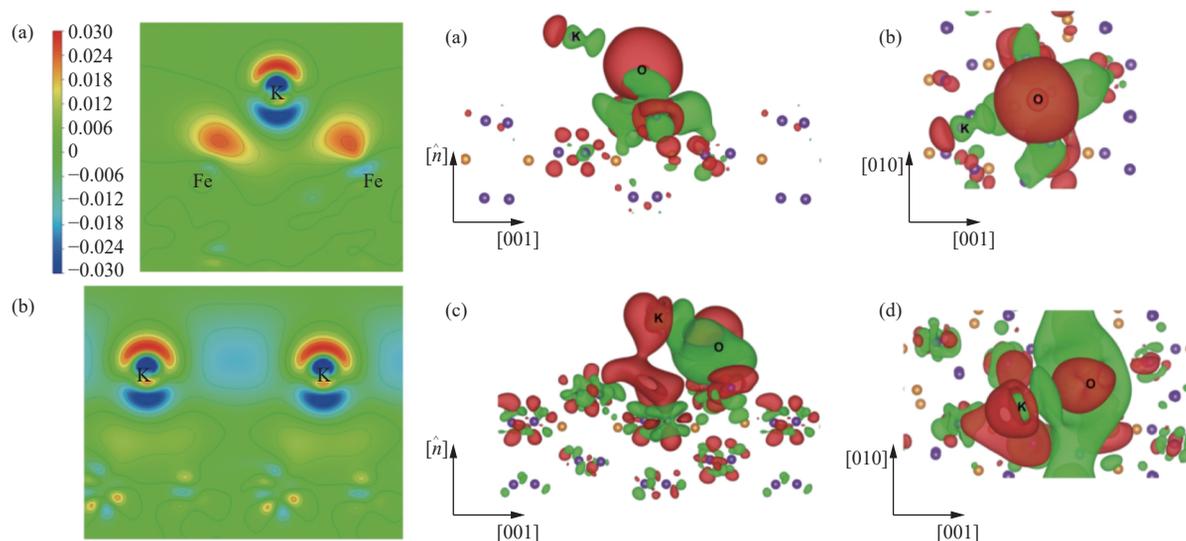


图 13 (左)K 在  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2(100)_{000}$  上吸附后的电荷密度差图, 显示以  $\text{e}/\text{Å}^3$  为单位的增加(橙色, 红色)和减少(蓝色)区域; (a) 中的采样平面穿过山谷并经过 K, (b) 中的采样平面穿过山谷并经过 K; (右) 预覆盖 K 的  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2(100)$  表面上 O 吸附电荷密度变化的 (a) 侧视图和 (b) 俯视图, 红色(绿色)等值面表示增加(减少)  $0.015 \text{ e}/\text{Å}^3$ ; (c)  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2(100)$  上吸附 K 和吸附 O 相互作用时电荷密度变化的侧视图和 (d) 俯视图, 红色(绿色)等值面表示增加(减少)  $0.005 \text{ e}/\text{Å}^3$ , Fe 和 C 原子分别为紫色和橙色, K 和 O 的位置被标记<sup>[122]</sup>

Figure 13 (left) The charge density difference of K adsorbed on  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2(100)_{000}$  shown the increase (orange, red) or decrease (blue) regions in  $\text{e}/\text{Å}^3$ . The sampling plane in (a) crosses the valley and through K. The sampling plane in (b) crosses the valley and through K. (right) (a) side view and (b) top view of the change of O adsorption charge density on  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2(100)$  surface pre-covered with K. The red (green) isosurface indicates an increase (or decrease) of  $0.015 \text{ e}/\text{Å}^3$ . (c) The side view and (d) top view of the change of charge density in the interaction between adsorbed K and adsorbed O on  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2(100)$ . The red (green) isosurface indicates an increase (decrease) of  $0.005 \text{ e}/\text{Å}^3$ . The Fe and C atoms are purple and orange, respectively. The positions of K and O are marked<sup>[122]</sup>

(with permission from ACS publications)

其中, 钾 (K) 被认为与该组其他碱金属相比具有最佳的成本效益比。通过对  $\text{Fe}(110)$ <sup>[121]</sup>、 $\text{Fe}(100)$ <sup>[123]</sup> 和  $\text{Fe}(111)$ <sup>[130]</sup> 的单晶研究和用多晶铁<sup>[96]</sup> 进行的实验已经证实钾增强了 CO 吸附强度的及其分解速率, 显然, 钾增加了 CO 的吸附, 从而减少了氢的相对吸附量。从这个角度看, 钾降低了仲烯烃的氢化反应。如图 13 所示, 钾将电子捐赠给铁, 这将促进 CO 的解离, CO 倾向于接受来自它的电子。例如, 给电子的 Na 和 K 使铁的亲电性降低, 导致  $\text{H}_2$  亲和力降低, 催化剂表面的 H 浓度降低,

这有利于通过抑制氢化来生产烯烃。Zhao 等<sup>[168-170]</sup> 的研究表明,  $\text{K}_2\text{O}$  助剂降低了  $\text{CH}_3\text{OH}$  的 CO 键解离障碍 ( $x = 0-2$ ), 使其首选路径转变为  $\text{HCO} \rightarrow \text{CHOH} \rightarrow \text{CH} + \text{OH}$  和  $\text{HCO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{OH}$ 。这促进了表面 C1 物种的形成; 它可以用来引发碳链生长的碳碳偶联反应。这与实验观察到的钾催化氧化产物选择性降低与非催化氧化产物选择性降低相一致。  $\text{K}_2\text{O}$  吸附对  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  近表面碳原子和吸附表面氢原子的影响强于远表面碳原子。Zhao 等<sup>[171]</sup> 的研究表明, 钾在随后的铁氧化

物渗碳和还原过程中促进了新的活性位点的形成,促进了形核位点的快速形成,生成铁碳化物的小晶体。另一方面, K 助剂的加入会增强 O 物种在表面的吸附, O 吸附原子上的电子密度增加,氧物种的吸附会降低 CO 在催化剂表面的覆盖度。因此,探究 K/Fe 催化剂表面氧物种的去除是决定该催化体系的一个不可忽视的问题。Na 或 K 助剂的另一个功能是促进生成  $\gamma$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 相,这是 FTS 的活性相,归因于铁催化剂还原性的改善<sup>[172]</sup>。碱金属的负载量也会影响铁基催化剂的活性和选择性。

#### 4 总结与展望

铁基催化剂是目前在中国广泛使用的 FTS 催化剂,如何开发设计具有优异催化活性的铁基催化剂具有广阔的研究前景。因此,对铁基催化剂作用机理的研究显得尤为重要。在这个问题上,理论计算建立了微观尺度与宏观尺度之间的桥梁。

铁基催化剂在反应过程中存在复杂的物相动态演变,不同物相起到的作用不同。不同物相之间可以协同作用,最终表现出催化剂的整体催化性能。已有的研究表明,通过对铁碳化合物相的调控,能明显改善 Fe 基催化剂的催化性能。实验观察到稳定存在的铁碳化合物相主要有 Fe<sub>2</sub>C、Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>C、Fe<sub>5</sub>C<sub>3</sub>。对不同相态 FTS 反应能量路径的研究表明,将 Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 作为 FTS 的主要活性相的说法需要添加一定的限制条件,原因在于不同铁碳化合物相的形成和发挥独特的催化性能需要的反应条件不同。

Fe<sub>2</sub>C 具有优异的 FTS 反应活性,CO 在该表面主要以直接解离方式活化。Fe<sub>2</sub>C 是最先形成的铁碳化合物相,但其生成温度范围较窄(200–250 °C)。当温度高于 250 °C 时,Fe<sub>2</sub>C 转化为 Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>。且 Fe<sub>2</sub>C 生成温度与 RWGS 反应温度重合。在实际反应中可能被 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 包覆而无法发挥显著的催化作用。Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 是 FTS 反应条件下稳定存在的相,Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 具有显著催化活性的原因有两点:(1) FTS 适宜反应温度与 Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 形成温度重合,Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 在实际反应中成为主要铁碳化合物相;(2) Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 吸附能力适中,不同表面可以以不同方式解离和活化。因此,表现出较好的整体催化活性。Fe<sub>3</sub>C 作为高温条件下的 FTS 活性相,表面吸附能力较强整体,CO 活化能垒较低,在反应条件下控制形成更多的 Fe<sub>3</sub>C 物相可能对整体反应有利。

在对 CH<sub>4</sub> 加氢和对 C–C 耦合机理的研究中,

表面 C 发挥着重要的作用。CO<sub>2</sub> 在铁碳化合物表面活化过程中,铁碳化合物表面的 C 可以优先加氢,并暴露出 C 空位。随后 CO<sub>2</sub> 在 C 空位处吸附,CO<sub>2</sub> 进一步活化以维持铁碳化合物表面形貌,通过表面 C 循环推动 CO<sub>2</sub> 加氢反应循环进行。碳物种在铁表面的吸附较强,在钴表面的吸附适中,在 C 表面的吸附极弱。对于链增长反应而言,从各物相的研究结果来看,表面结构对 C–C 偶合反应的影响显著,即使同一种物相,不同晶面的反应性质相差巨大,寻找控制链增长的关键结构因子是催化剂优化的关键之一。最后总结了结构助剂、电子助剂、过渡金属助剂对铁基催化剂的影响,结构助剂主要起到负载活性中心的作用,通过改变催化剂的比表面积、表面碱度、吸附能力等改善催化剂的催化性能。电子助剂通常指第一组的碱金属,通过改变催化剂电子转移能力来改善催化剂的催化性能;过渡金属催化剂则通过改变活性中心的性质来改善催化剂的催化性能。目前对于各种费托助剂的理论计算研究报道相对较少,催化剂的理性设计需要对金属助剂的作用机制进行全面深入的认识。

虽然研究者运用 DFT 计算探究铁基催化剂的相关反应已经取得了一系列进展,但由于碳扩散动力学和复杂的表面重构、表面吸附物种和晶格缺陷的干扰以及计算方法的限制,真实条件下出现的碳化铁催化剂的准确原子级结构仍然不清楚,它们的形成复杂的机制,需要进一步研究。关于铁基催化剂碳作用机制需要解决的问题主要有:C 在  $\alpha$ -Fe 团簇表面的渗透;C 在  $\alpha$ -Fe 团簇内部的扩散;C 引起的 FeC<sub>x</sub> 表面重构;碳势与 FeC<sub>x</sub> 物相转变的关系;C 对铁基催化剂电子性质的影响。虽然在理论上可以通过合理的简化来评估碳化铁表面的 CO 活化和 CH<sub>4</sub> 选择性,但 FTS 对碳化铁的详细机制尚不清楚。因此,利用理论方法建立 FTS 中铁碳化物的结构-性能关系仍然是一个相当大的挑战。另外,表面过度碳沉积导致的催化剂失活也是催化剂能否大规模应用的一个决定性因素。要探究积碳机理,需要对 FTS 反应活性相不同表面 FeC<sub>x</sub> 的形成进行系统的动力学和热力学分析。并通过控制表面 C 覆盖度探究反应催化剂的活性和选择性,进而采取针对性的方法避免催化剂的失活。

在实际的反应中,很难控制单一活性相,但是由于各物相不同的晶体结构和电子性质,其催化

作用具有差异性,表面科学模型催化研究可能是研究这一问题的方法之一,对于理论计算研究而言,探索不同铁基物相的结构,尤其是表面结构与催化性能之间的关系能有效帮助研究者建立合理的构效关系,从而为催化剂结构的调控提供一定

的理论基础。然而在具体研究过程中,复杂的表面结构成为该体系理性认知的难点,结合体相信息,从复杂的表面配位环境中抽提出具有物理意义的普适性规律将对铁基费托催化的研究和认识提供很大的助益。

### 参考文献

- [1] POROSOFF M D, YAN B, CHEN J G. Catalytic reduction of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub> for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: Challenges and opportunities[J]. *Energy Environ*, 2016, **9**(1): 62–73.
- [2] YE R P, DING J, GONG W, ARGYLE M D, ZHONG Q, WANG Y, YAO Y G. CO<sub>2</sub> hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis[J]. *Nat Commun*, 2019, **10**(1): 1–15.
- [3] PRINZ R, SPINELLI R, MAGAGNOTTI N, ROUTA J, ASIKAINEN A. Modifying the settings of CTL timber harvesting machines to reduce fuel consumption and CO<sub>2</sub> emissions[J]. *J Clean Prod*, 2018, **197**: 208–217.
- [4] FISCHER F, TROPSCH H. The preparation of synthetic oil mixtures (synthol) from carbon monoxide and hydrogen[J]. *Brennstoff-Chemie*, 1923, **4**: 276–285.
- [5] DE BEER M, KUNENE A, NABAHO D, CLAEYS M, VAN STEEN E. Technical and economic aspects of promotion of cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts by noble metals—a review[J]. *J S Afr I Min Metall*, 2014, **114**(2): 157–165.
- [6] SUO Y, YAO Y, ZHANG Y, XING S, YUAN Z Y. Recent advances in cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. *J Ind Eng Chem*, 2022.
- [7] GLASSER D, HILDEBRANDT D, LIU X, LU X, MASUKU C M. Recent advances in understanding the Fischer-Tropsch synthesis (FTS) reaction[J]. *Curr Opin Chem Eng*, 2012, **1**(3): 296–302.
- [8] ANANTHARAJ S, KUNDU S, NODA S. “The Fe Effect”: A review unveiling the critical roles of Fe in enhancing OER activity of Ni and Co based catalysts[J]. *Nano Energy*, 2021, **80**: 105514.
- [9] NIE X, MENG L, WANG H, CHEN Y, GUO X, SONG C. DFT insight into the effect of potassium on the adsorption, activation and dissociation of CO<sub>2</sub> over Fe-based catalysts[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, **20**(21): 14694–14707.
- [10] VAN DYK J C, KEYSER M J, COERTZEN M. Syngas production from South African coal sources using Sasol-Lurgi gasifiers[J]. *Int J Coal Geol*, 2006, **65**(3/4): 243–253.
- [11] KIM K Y, LEE H, NOH, W Y, SHIN J, HAN S J, KIM S K, LEE J S. Cobalt ferrite nanoparticles to form a catalytic Co-Fe alloy carbide phase for selective CO<sub>2</sub> hydrogenation to light olefins[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(15): 8660–8671.
- [12] VAN STEEN E, CLAEYS M. Fischer-Tropsch catalysts for the biomass-to-liquid (BTL)-process[J]. *Chem Eng Technol*, 2008, **31**(5): 655–666.
- [13] XIE J, YANG J, DUGULAN A I, HOLMEN A, CHEN D, DE JONG K P, LOUWERSE M J. Size and promoter effects in supported iron Fischer-Tropsch catalysts: Insights from experiment and theory[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(5): 3147–3157.
- [14] JÄGER C, MUTSCHKE H, HUISKEN F, ALEXANDRESCU R, MORJAN I, DUMITRACHE F, SCHNEEWEISS O. Iron-carbon nanoparticles prepared by CO<sub>2</sub> laser pyrolysis of toluene and iron pentacarbonyl[J]. *Appl Phys A*, 2006, **85**: 53–62.
- [15] KHOURY G A, SULLIVAN P J E. Research at imperial college on the effect of elevated temperatures on concrete[J]. *Fire Saf J*, 1988, **13**(1): 69–72.
- [16] WANG Y, LIU S, HUANG P, XIE H, QIAO X. Structural and magnetic properties of mono-dispersed iron carbide (Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) nanoparticles synthesized by facile gas phase reaction[J]. *Ceram Int*, 2019, **45**(8): 11119–11124.
- [17] WANG D, XIE Z, POROSOFF M D, CHEN J G. Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to produce olefins and aromatics[J]. *Chem*, 2021, **7**(9): 2277–2311.
- [18] SUN J, CHEN Y, CHEN J. Towards stable Fe-based catalysts with suitable active phase for Fischer-Tropsch synthesis to lower olefins[J]. *Catal Commun*, 2017, **91**: 34–37.
- [19] SHROFF M D, KALAKKAD D S, COULTER K E, KOHLER S D, HARRINGTON M S, JACKSON N B, DATYE A K. Activation of precipitated iron Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. *J Catal*, 1995, **156**(2): 185–207.
- [20] 梁洁, 王欣宇, 高新华, 田菊梅, 段斌, 张伟, 江永军, Prasert Reubroycharoen, 张建利, 赵天生. Fe基催化剂相演变及CO<sub>2</sub>加氢反应性能影响[J]. *燃料化学学报*, 2022, **50**(12): 1573–1580.  
(LIANG Jie, WANG Xin-yu, GAO Xin-hua, TIAN Ju-mei, DUAN Bin, ZHANG Wei, JIANG Yong-jun, REUBROYCHAROEN Prasert, ZHANG Jian-li, ZHAO Tian-sheng. Effect of Na promoter and reducing atmosphere on phase evolution of Fe-based catalyst and its CO<sub>2</sub> hydrogenation performance[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2022, **50**(12): 1573–1580.)
- [21] ALAYAT A, MCLLOYD D N, MCDONALD A G. Effect of synthesis and activation methods on the catalytic properties of silica nanospring (NS)-supported iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Fuel Process Technol*, 2018, **169**: 132–141.
- [22] TAHARI M N A, SALLEH F, SAHARUDDIN T S T, SAMSURI A, SAMIDIN S, YARMO M A. Influence of hydrogen and carbon monoxide on reduction behavior of iron oxide at high temperature: Effect on reduction gas concentrations[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2021, **46**(48): 24791–24805.
- [23] MA Z, ZHOU C, WANG D, WANG Y, HE W, TAN Y, LIU Q. Co-precipitated Fe-Zr catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis of lower olefins (C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>): Synergistic effects of Fe and Zr[J]. *J Catal*, 2019, **378**: 209–219.
- [24] GAO R, LIU X, CAO Z, LIU X W, LU K, MA D, WEN X D. Carbon permeation: the prerequisite elementary step in iron-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis[J]. *J Catal*, 2019, **149**: 645–664.

- [25] RUNXIA H. E, JIANG H, FANG W U, KEDUAN Z H I, NA W A N G, CHENLIANG Z H O U, QUANSHENG L I U. Effect of doping rare earth oxide on performance of copper-manganese catalysts for water-gas shift reaction[J]. *J Rare Earth*, 2014, **32**(4): 298–305.
- [26] TANG L, HE L, WANG, Y, CHEN B, XU W, DUAN, X, LU A H. Selective fabrication of  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> by interfering surface reactions as a highly efficient and stable Fischer-Tropsch synthesis catalyst[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2021, **284**: 119753.
- [27] LIGER E, CHARLET L, VAN CAPPELLEN P. Surface catalysis of uranium (VI) reduction by iron (II)[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, **63**(19/20): 2939–2955.
- [28] KIM D H, HAN S W, YOON H S, KIM Y D. Reverse water gas shift reaction catalyzed by Fe nanoparticles with high catalytic activity and stability[J]. *J Ind Eng Chem*, 2015, **23**: 67–71.
- [29] TRAN F, BLAHA P, SCHWARZ K, NOVÁK P. Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons: Applications to transition-metal monoxides[J]. *Phys Rev B*, 2006, **74**(15): 155108.
- [30] MENG Y, LIU X W, HUO C F, GUO W P, CAO D B, PENG Q, WEN X D. When density functional approximations meet iron oxides[J]. *J Chem Theory Comput*, 2016, **12**(10): 5132–5144.
- [31] WEZENDONK T A, SUN X, DUGULAN A I, VAN HOOF A J, HENSEN E J, KAPTEIJN F, GASCON J. Controlled formation of iron carbides and their performance in Fischer-Tropsch synthesis[J]. *J Catal*, 2018, **362**: 106–117.
- [32] AMAYA-RONCANCIO S, LINARES D H, DUARTE H A, SAPAG K. DFT study of hydrogen-assisted dissociation of CO by HCO, COH, and HCOH formation on Fe(100)[J]. *J Phys Chem C*, 2016, **120**(20): 10830–10837.
- [33] LIU J, ZHANG G, JIANG X, WANG J, SONG C, GUO X. Insight into the role of Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> catalytic hydrogenation to hydrocarbons[J]. *Catal Today*, 2021, **371**: 162–170.
- [34] QIN S, ZHANG C, XU J, YANG Y, XIANG H, LI Y. Fe-Mo interactions and their influence on Fischer-Tropsch synthesis performance[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2011, **392**(1/2): 118–126.
- [35] DLAMINI H, MOTJOPE T, JOORST G, TER STEGE G, MDLELENI M. Changes in physico-chemical properties of iron-based Fischer-Tropsch catalyst induced by SiO<sub>2</sub> addition[J]. *Catal Lett*, 2002, **78**: 201–207.
- [36] LU K, HUO C F, GUO W P, LIU X W, ZHOU Y, PENG Q, WEN X D. Development of a reactive force field for the Fe-C interaction to investigate the carburization of iron[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, **20**(2): 775–783.
- [37] LIU Q Y, SHANG C, LIU Z P. In situ active site for CO activation in Fe-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis from machine learning[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, **143**(29): 11109–11120.
- [38] 王健. 费托合成催化剂活性相调控及其反应性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2019.  
(WANG Jian. Modulation of active phase and influences on catalytic performance for Fischer-Tropsch synthesis[D]. Tianjin: Tianjin University, 2019.)
- [39] CHANG Q, ZHANG C, LIU C, WEI Y, CHERUVATHUR A V, DUGULAN A I, LI Y. Relationship between iron carbide phases ( $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>3</sub>C<sub>3</sub>, and  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) and catalytic performances of Fe/SiO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch catalysts[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(4): 3304–3316.
- [40] TAN P. Active phase, catalytic activity, and induction period of Fe/zeolite material in nonoxidative aromatization of methane[J]. *J Catal*, 2016, **338**: 21–29.
- [41] FANG C M, VAN HUIS M A, ZANDBERGEN H W. Structure and stability of Fe<sub>3</sub>C phases from density-functional theory calculations[J]. *Scr Mater*, 2010, **63**(4): 418–421.
- [42] 宋楠. 低温费-托合成Fe<sub>3</sub>C催化剂上合成气转化反应机理研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2020.  
(SONG Nan, A Theoretical study of the syngas conversion mechanism on Fe<sub>3</sub>C catalysts for low-temperature Fischer-Tropsch synthesis[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2020.)
- [43] LAI J, HUANG B, TANG Y, LIN F, ZHOU P, CHEN X, GUO S. Barrier-free interface electron transfer on PtFe-Fe<sub>3</sub>C janus-like nanoparticles boosts oxygen catalysis[J]. *Chem*, 2018, **4**(5): 1153–1166.
- [44] ZUO L, ZHANG Y D, HU Z C, FARAOUN H I, ZHAO X, ESLING C. Microstructural modification of metallic materials by electromagnetic processing and the theoretical interpretation[C]. *Adv Mat Res. Trans Tech Publications Ltd*, 2007, **29**: 123–126.
- [45] SCHNEIDER A, INDEN G, GRABKE H J, WEI Q, PIPPEL E, WOLTERS DORF J. Effect of H<sub>2</sub>S on formation and decomposition of Fe<sub>3</sub>C and Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> under metal dusting conditions[J]. *Steel Res Int*, 2000, **71**(5): 179–184.
- [46] YANG C, ZHAO H, HOU Y, MA D. Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> nanoparticles: A facile bromide-induced synthesis and as an active phase for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(38): 15814–15821.
- [47] CHA S, KIM H, CHOI H, KIM C S, HA K S. Effects of silica shell encapsulated nanocrystals on active  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> phase and Fischer-Tropsch synthesis[J]. *J Nanomater*, 2022, **12**(20): 3704.
- [48] GAO Y, LIU S, ZHAO Z, TAO H, SUN Z. Heterogeneous catalysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation to C<sub>2</sub><sup>+</sup> products[J]. *Acta Phys -Chim Sin*, 2018, **34**(8): 858–872.
- [49] CAO D B, ZHANG F Q, LI Y W, WANG J, JIAO H. Structures and energies of coadsorbed CO and H<sub>2</sub> on Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(001), Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(110), and Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(100)[J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(21): 10922–10935.
- [50] VENEGAS R, ZÚÑIGA C, ZAGAL J H, TORO-LABBÉ A, MARCO J F, MENÉNDEZ N, RECIO F J. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> templated pyrolyzed Fe-N-C catalysts. Understanding the role of N-functions and Fe<sub>3</sub>C on the ORR activity and mechanism[J]. *ChemElectroChem*, 2022, **9**(11): e202200115.
- [51] HU Y, JENSEN J O, ZHANG W, HUANG Y, CLEEMANN L N, XING W, LI Q. Direct synthesis of Fe<sub>3</sub>C-functionalized graphene by high temperature autoclave pyrolysis for oxygen reduction[J]. *ChemSusChem*, 2014, **7**(8): 2099–2103.
- [52] LIU Y, CHEN J F, BAO J, ZHANG Y. Manganese-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microsphere catalyst with effective active phase of forming light olefins from syngas[J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(6): 3905–3909.

- [53] TSUZUKI A, SAGO S, HIRANO S I, NAKA S. High temperature and pressure preparation and properties of iron carbides  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{C}$ [J]. *J Mater Sci*, 1984, **19**(8): 2513–2518.
- [54] ZHANG J, ABBAS M, ZHAO, W, CHEN J. Enhanced stability of a fused iron catalyst under realistic Fischer-Tropsch synthesis conditions: insights into the role of iron phases ( $\gamma\text{-Fe}_5\text{C}_8$ ,  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  and  $\alpha\text{-Fe}$ )[J]. *Catal Sci Technol*, 2022, **12**(13): 4217–4227.
- [55] ZHANG M, GUAN X, YU Y. Theoretical insights into the removal pathways of adsorbed oxygen on the surface of  $\gamma\text{-Fe}_5\text{C}_8$  (510)[J]. *Chem Eng Sci*, 2023, **271**: 118576.
- [56] LI W Q, ARCE-RAMOS J M, SULLIVAN M B, POH, C K, CHEN L, BORGNA A, ZHANG J. Mechanistic insights into selective ethylene formation on the  $\gamma\text{-Fe}_5\text{C}_8$  (510) surface[J]. *J Catal*, 2023, **421**: 185–193.
- [57] DAVIS B H, XU L, BAO S. Role of  $\text{CO}_2$  oxygenates and alkenes in the initiation of chain growth during the Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1997, 107: 175–180.
- [58] DE SMIT E, CINQUINI F, BEALE A M, SAFONOVA O V, VAN BEEK W, SAUTET P, WECKHUYSEN B M. Stability and reactivity of  $\epsilon\text{-}\gamma\text{-}\theta$  iron carbide catalyst phases in Fischer-Tropsch synthesis: Controlling  $\mu_c$ [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(42): 14928–14941.
- [59] LIU X, LIU J, YANG Y, LI Y W, WEN X. Theoretical perspectives on the modulation of carbon on transition-metal catalysts for conversion of carbon-containing resources[J]. *ACS Catal*, 2021, **11**(4): 2156–2181.
- [60] NØRSKOV J K, STUDDT F, ABILD-PEDERSEN F, BLIGAARD T. *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*[M]. Hoboken: John Wiley and Sons, 2014.
- [61] YU X, ZHANG X, WANG H, FENG G. High coverage water adsorption on the  $\text{CuO}(111)$  surface[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **425**: 803–810.
- [62] HAMMER B, NØRSKOV J K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces[J]. *Surf Sci*, 1995, **343**(3): 211–220.
- [63] WANG T, TIAN X, LI Y W, WANG J, BELLER M, JIAO H. High coverage CO activation mechanisms on  $\text{Fe}(100)$  from computations[J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(2): 1095–1101.
- [64] LI T, WEN X, LI Y W, JIAO H. Mechanistic insight into CO activation, methanation and CC bond formation from coverage dependent CO hydrogenation on  $\text{Fe}(110)$ [J]. *Surf Sci*, 2019, **689**: 121456.
- [65] WANG T, TIAN X X, LI Y W, WANG J, BELLER M, JIAO H. Coverage-dependent CO adsorption and dissociation mechanisms on iron surfaces from DFT computations[J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(6): 1991–2005.
- [66] HE S, WANG W, SHEN Z, LI G, KANG J, LIU Z, WANG Y. Carbon nanotube-supported bimetallic Cu-Fe catalysts for syngas conversion to higher alcohols[J]. *Mol Catal*, 2019, **479**: 110610.
- [67] LYU S, WANG L, LI Z, YIN S, CHEN J, ZHANG Y, WANG Y. Stabilization of  $\epsilon$ -iron carbide as high-temperature catalyst under realistic Fischer-Tropsch synthesis conditions[J]. *Nat Commun*, 2020, **11**(1): 6219.
- [68] REDA M, HANSEN H A, VEGGE T. DFT study of the oxygen reduction reaction on carbon-coated iron and iron carbide[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(11): 10521–10529.
- [69] HE Y, ZHAO P, MENG Y, GUO W, YANG Y, LI Y W, WEN X D. Hunting the correlation between  $\text{Fe}_5\text{C}_8$  surfaces and their activities on CO: The descriptor of bond valence[J]. *J Phys Chem C*, 2018, **122**(5): 2806–2814.
- [70] BROOS R J, ZIJLSTRA B, FILOT I A, HENSEN E J. Quantum-chemical DFT study of direct and H- and C-assisted CO dissociation on the  $\gamma\text{-Fe}_5\text{C}_8$  Hägg carbide[J]. *J Phys Chem C*, 2018, **122**(18): 9929–9938.
- [71] CANO L A, BLANCO A G, LENER G, MARCHETTI S G, SAPAG K. Effect of the support and promoters in Fischer-Tropsch synthesis using supported Fe catalysts[J]. *Catal Today*, 2017, **282**: 204–213.
- [72] YU X, ZHANG X, MENG Y, ZHAO Y, LI Y, XU W, LIU Z. CO adsorption, dissociation and coupling formation mechanisms on  $\text{Fe}_5\text{C}_8(001)$  surface[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, **434**: 464–472.
- [73] 韩光秀.  $\gamma\text{-Fe}_5\text{C}_8$ 晶面对 $\text{CO}_2$ 吸附活化及加氢转化影响的密度泛函理论研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2022.  
(HAN Guang-xiu. DFT study of the effect of crystal plane on  $\text{CO}_2$  adsorption, activation, and hydrogenation over  $\gamma\text{-Fe}_5\text{C}_8$  catalyst[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2022.)
- [74] YONG Z, ZHU Z, WANG Z, HU J, PAN Q. One-dimensional carbon nanotube- $\text{Fe}_5\text{C}_8$  nanocrystal composite[J]. *Nanotechnology*, 2007, **18**(10): 105602.
- [75] LIU X W, HUO C F, LI Y W, WANG J, JIAO H. Energetics of carbon deposition on  $\text{Fe}(100)$  and  $\text{Fe}(110)$  surfaces and subsurfaces[J]. *Surf Sci*, 2012, **606**(7/8): 733–739.
- [76] SALEH A A, CASILLAS G, PERELOMA E V, CARPENTER K R, KILLMORE C R, GAZDER A A. A transmission Kikuchi diffraction study of cementite in a quenched and tempered steel[J]. *Mater Charact*, 2016, **114**: 146–150.
- [77] LIAO X Y, WANG S G, MA Z Y, WANG J, LI Y W, JIAO H. Density functional theory study of CO adsorption on the (100), (001) and (010) surfaces of  $\text{Fe}_5\text{C}_8$ [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2007, **269**(1/2): 169–178.
- [78] FU J, SUN D, CHEN Z, ZHANG J, DU H. First-Principles Investigation of CO Adsorption on h- $\text{Fe}_5\text{C}_8$  Catalyst[J]. *Crystals*, 2020, **10**(8): 635.
- [79] ZHANG M, REN J, YU Y. Investigating the CO activation mechanism on hcp- $\text{Fe}_5\text{C}_8(211)$  via density functional theory[J]. *Mol Catal*, 2021, **505**: 111506.
- [80] PETERSEN M A, VAN DEN BERG J A, VAN RENSBURG W J. Role of step sites and surface vacancies in the adsorption and activation of CO on  $\gamma\text{-Fe}_5\text{C}_8$  surfaces[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(17): 7863–7879.
- [81] BAI Y, LIU J, WANG T, SONG Y F, YANG Y, LI Y W, WEN X. Theoretical study about adsorbed oxygen reduction over  $\gamma\text{-Fe}_5\text{C}_8$ : Formation of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$ [J]. *Mol Catal*, 2022, **524**: 112236.
- [82] BENZIGER J, MADIX R J. The effects of carbon, oxygen, sulfur and potassium adlayers on CO and  $\text{H}_2$  adsorption on  $\text{Fe}(100)$ [J]. *Surf Sci*, 1980, **94**(1): 119–153.
- [83] SEIP U, BASSIGNANA I C, KÜPPERS J, ERTL G. A TDS and HREELS study of CO adsorbed on a potassium promoted  $\text{Fe}(111)$  surface[J].

- Surf Sci*, 1985, **160**(2): 400–418.
- [84] BIONSKI P, KIEJNA A, HAFNER J. Theoretical study of oxygen adsorption at the Fe(110) and(100) surfaces[J]. *Surf Sci*, 2005, **590**(1): 88–100.
- [85] NIE X, WANG H, JANIK M J, CHEN Y, GUO X, SONG C. Mechanistic insight into C–C coupling over Fe-Cu bimetallic catalysts in CO<sub>2</sub> hydrogenation[J]. *J Phys Chem C*, 2017, **121**(24): 13164–13174.
- [86] CHENG J, HU P, ELLIS P, FRENCH S, KELLY G, LOK C M. Some understanding of Fischer-Tropsch synthesis from density functional theory calculations[J]. *Top Catal*, 2010, **53**: 326–337.
- [87] HAN Y F. Application of DFT modeling in Fischer-Tropsch synthesis over Co-based catalysts[J]. *Chem Modell*, 2015, **12**: 184.
- [88] YIN J, HE Y, LIU X, ZHOU X, HUO C F, GUO, WEN X D. Visiting CH<sub>4</sub> formation and C<sub>1</sub> + C<sub>1</sub> couplings to tune CH<sub>4</sub> selectivity on Fe surfaces[J]. *J Catal*, 2019, **372**: 217–225.
- [89] 马文平, 刘全生, 赵玉龙, 周敬来, 李永旺. 费托合成反应机理的研究进展[J]. 内蒙古工业大学学报(自然科学版), 1999, (2): 43–49. (MA Wen-ping, LIU Quan-sheng, ZHAO Yu-long, ZHOU Jing-lai, LI Yong-wang. Research progress of Fischer-Tropsch synthesis reaction mechanism(science edition)[J]. *J Inner Mongolia Univ Technol (Nat Sci Ed)*, 1999, (2): 43–49. )
- [90] YAO Z, GUO C, MAO Y, HU, P. Quantitative determination of C-C coupling mechanisms and detailed analyses on the activity and selectivity for Fischer-Tropsch synthesis on Co(0001): Microkinetic modeling with coverage effects[J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(7): 5957–5973.
- [91] LIU H, ZHANG R, LING L, WANG Q, WANG B, LI, D. Insight into the preferred formation mechanism of long-chain hydrocarbons in Fischer-Tropsch synthesis on Hcp Co (10-11) surfaces from DFT and microkinetic modeling[J]. *Catal Sci Technol*, 2017, **7**(17): 3758–3776.
- [92] WANG H, NIE X, CHEN Y, GUO X, SONG C. Facet effect on CO<sub>2</sub> adsorption, dissociation and hydrogenation over Fe catalysts: Insight from DFT[J]. *J CO<sub>2</sub> Util*, 2018, **26**: 160–170.
- [93] CAO D B, LI Y W, WANG J, JIAO H. Chain growth mechanism of Fischer-Tropsch synthesis on Fe<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(001)[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2011, **346**(1/2): 55–69.
- [94] PETERSEN M A, VAN RENSBURG W J. CO dissociation at vacancy sites on Hägg iron carbide: Direct versus hydrogen-assisted routes investigated with DFT[J]. *Top Catal*, 2015, **58**(10/11): 665–674.
- [95] ZHANG Q, KANG J, WANG Y. Development of novel catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: Tuning the product selectivity[J]. *ChemCatChem*, 2010, **2**(9): 1030–1058.
- [96] PAN X, JIAO F, MIAO D, BAO X. Oxide-zeolite-based composite catalyst concept that enables syngas chemistry beyond Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Chem Rev*, 2021, **121**(11): 6588–6609.
- [97] BILOEN P, HELLE J N, SACHTLER W M H. Incorporation of surface carbon into hydrocarbons during Fischer-Tropsch synthesis: Mechanistic implications[J]. *J Catal*, 1979, **58**(1): 95–107.
- [98] PICHLER H, SCHULZ H. New insights in the area of the synthesis of hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub>[J]. *Chem Ing Technol*, 1970, **12**(18): 1160–1174.
- [99] GAUBE J, KLEIN H F. Further support for the two-mechanisms hypothesis of Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2010, **374**(1/2): 120–125.
- [100] LIU J, ZHANG A, LIU M, HU S, DING F, SONG C, GUO X. Fe-MOF-derived highly active catalysts for carbon dioxide hydrogenation to valuable hydrocarbons[J]. *J CO<sub>2</sub> Util*, 2017, **21**: 100–107.
- [101] LU W, HERBIG M, LIEBSCHER C H, MORSDORF L, MARCEAU R K, DEHM G, RAABE D. Formation of eta carbide in ferrous martensite by room temperature aging[J]. *Acta Mater*, 2018, **158**: 297–312.
- [102] WANG Y, LI Y, HUANG S, WANG J, WANG H, LV J, MA X. Insight into CH<sub>4</sub> formation and chain growth mechanism of Fischer-Tropsch synthesis on  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C (031)[J]. *Chem Phys Lett*, 2017, **682**: 115–121.
- [103] TIAN X, WANG T, YANG Y, LI Y W, WANG J, JIAO H. Structures and energies of Cu clusters on Fe and Fe<sub>3</sub>C surfaces from density functional theory computation[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, **16**(48): 26997–27011.
- [104] DUAN Y, SUN H, LU W. Theoretical study of CO adsorption and activation on h-Fe<sub>2</sub>C<sub>3</sub>(11-1) for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Mol Catal*, 2022, **532**: 112732.
- [105] CHUN H J, KIM Y T. Theoretical study of CO adsorption and activation on orthorhombic Fe<sub>2</sub>C<sub>3</sub>(001) surfaces for Fischer-Tropsch synthesis using density functional theory calculations[J]. *Energies*, 2021, **14**(3): 563.
- [106] CHEN Y, MA L, ZHANG R, YE R, LIU W, WEI J, LIU J. Carbon-supported Fe catalysts with well-defined active sites for highly selective alcohol production from Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2022, **312**: 121393.
- [107] RIVERA DE LA CRUZ J G, SABBE M K, REYNIERS M F. First principle study on the adsorption of hydrocarbon chains involved in Fischer-Tropsch synthesis over iron carbides[J]. *J Phys Chem C*, 2017, **121**(45): 25052–25063.
- [108] DENG C M, HUO C F, BAO L L, FENG G, LI Y W, WANG J, JIAO H. CO Adsorption on Fe<sub>2</sub>C(100), (110), and (111) Surfaces in Fischer-Tropsch Synthesis[J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(48): 19018–19029.
- [109] RAO K R P M, HUGGINS F E, MAHAJAN V, HUFFMAN G P, BUKUR D B, RAO V U S. Mössbauer study of CO-precipitated Fischer-Tropsch iron catalysts[J]. *Hyperfine Interact*, 1994, **93**: 1751–1754.
- [110] WANG H, NIE X, LIU Y, JANIK M J, HAN X, DENG Y, GUO X. Mechanistic insight into hydrocarbon synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation on  $\chi$ -Fe<sub>2</sub>C<sub>2</sub> catalysts[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2022, **14**(33): 37637–37651.
- [111] CAO J, SONG N, CHEN W, CAO Y, QIAN G, DUAN X, ZHOU X. Role of C-defective sites in CO adsorption over  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C and  $\eta$ -Fe<sub>2</sub>C Fischer-Tropsch catalysts[J]. *Chem Asian J*, 2020, **15**(23): 4014–4022.
- [112] CHEN B, WANG D, DUAN X, LIU W, LI Y, QIAN G, CHEN D. Charge-tuned CO activation over a  $\chi$ -Fe<sub>2</sub>C<sub>2</sub> Fischer-Tropsch catalyst[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(4): 2709–2714.

- [113] HENKELMAN G, ARNALDSSON A, JÓNSSON H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density[J]. *Comp Mater Sci*, 2006, **36**(3): 354–360.
- [114] HE Y, ZHAO P, YIN J, GUO W, YANG Y, LI Y W, WEN X D. CO direct versus H-assisted dissociation on hydrogen coadsorbed  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Fischer-Tropsch catalysts[J]. *J Phys Chem C*, 2018, **122**(36): 20907–20917.
- [115] SORESCU D C. Plane-wave density functional theory investigations of the adsorption and activation of CO on Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> surfaces[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(21): 9256–9274.
- [116] OZBEK M O, NIEMANTSVERDRIET J W H. Elementary reactions of CO and H<sub>2</sub> on C-terminated  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(001) surfaces[J]. *J Catal*, 2014, **317**: 158–166.
- [117] WEI J, SUN J, WEN Z, FANG C, GE Q, XU H. New insights into the effect of sodium on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-based nanocatalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to light olefins[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(13): 4786–4793.
- [118] LIU W H, ZENG W, LIU F S, TANG B, LIU Q J, WANG W D. The mechanical and electronic properties of o-Fe<sub>2</sub>C, h-Fe<sub>3</sub>C, t-Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, m-Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and h-Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> compounds: First-principles calculations[J]. *Phys B Condens Matter*, 2021, **606**: 412825.
- [119] FARAOUN H I, ZHANG Y D, ESLING C, AOURAG H. Crystalline, electronic, and magnetic structures of o-Fe<sub>3</sub>C,  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, and  $\eta$ -Fe<sub>3</sub>C from first principle calculation[J]. *J Appl Phys*, 2006, 0512: 10.1063
- [120] BROOS R J, KLUMPERS B, ZIJLSTRA B, FILOT I A, HENSEN E J. A quantum-chemical study of the CO dissociation mechanism on low-index Miller planes of  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C[J]. *Catal Today*, 2020, **342**: 152–160.
- [121] BRODEN G, GAFNER G, BONZEL H P. Co adsorption on potassium promoted Fe(110)[J]. *Surf Sci*, 1979, **84**(2): 295–314.
- [122] PETERSEN M A, CARIEM M J, CLAEYS M, VAN STEEN E. A DFT perspective of potassium promotion of  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (100)[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2015, **496**: 64–72.
- [123] CAMERON S D, DWYER D J. Charge transfer effects on CO bond cleavage: CO and potassium on Fe (100)[J]. *Surf Sci*, 1988, **198**(3): 315–330.
- [124] GRAF B, MUHLER M. The influence of the potassium promoter on the kinetics and thermodynamics of CO adsorption on a bulk iron catalyst applied in Fischer-Tropsch synthesis: A quantitative adsorption calorimetry, temperature-programmed desorption, and surface hydrogenation study[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, **13**(9): 3701–3710.
- [125] PHAM T H, QI Y, YANG J, DUAN X, QIAN G, ZHOU X, YUAN W. Insights into Hägg iron-carbide-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis: Suppression of CH<sub>4</sub> formation and enhancement of C-C coupling on  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (510)[J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(4): 2203–2208.
- [126] DENG L J, HUO C F, LIU X W, ZHAO X H, LI Y W, WANG J, JIAO H. Density functional theory study on surface C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> formation from CO activation on Fe<sub>3</sub>C(100)[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(49): 21585–21592.
- [127] HUO C F, LI Y W, WANG J, JIAO H. Insight into CH<sub>4</sub> formation in iron-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(41): 14713–14721.
- [128] FAN H, SONG J, WANG Y, WANG Y, JIN Y, LIU S, LI T, LI Q, SHAO C, LIU W. Inhabiting inactive transition by coupling function of oxygen vacancies and Fe-C bonds achieving long cycle life of an iron-based anode[J]. *Adv Mater*, 2023, 2303360.
- [129] LI T, WEN X, LI Y W, JIAO H. Successive dissociation of CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and CH<sub>3</sub>CHO on Fe(110): Retrosynthetic understanding of FTS mechanism[J]. *J Phys Chem C*, 2018, **122**(50): 28846–28855.
- [130] SCHWEICHER J, BUNDHOO A, KRUSE N. Hydrocarbon chain lengthening in catalytic CO hydrogenation: evidence for a CO-insertion mechanism[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(39): 16135–16138.
- [131] YIN J, LIU X, LIU X W, WANG H, WAN H, WANG S, WEN X D. Theoretical exploration of intrinsic facet-dependent CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub> formation on Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> particle[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, **278**: 119308.
- [132] PHAM T H, CAO J, SONG N, CAO Y, CHEN B, QIAN G, DUAN X. Mechanistic aspects of facet-dependent CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub> selectivity over a  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Fischer-Tropsch catalyst[J]. *Green Energy Environ*, 2022, **7**(3): 449–456.
- [133] YANG Y, YAN M F, ZHANG Y X, LI D Y, ZHANG C S, ZHU Y D, WANG Y X. Catalytic growth of diamond-like carbon on Fe<sub>3</sub>C-containing carburized layer through a single-step plasma-assisted carburizing process[J]. *Carbon*, 2017, **122**: 1–8.
- [134] DE LA CRUZ J G R, SABBE M K, REYNIERS M F. First principle study of chain termination reactions during Fischer-Tropsch Synthesis on  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(010)[J]. *Mol Catal*, 2018, **453**: 55–63.
- [135] VAN SANTEN R A, MARKVOORT A J. Chain growth by CO insertion in the Fischer-Tropsch reaction[J]. *ChemCatChem*, 2013, **5**(11): 3384–3397.
- [136] KLEIS J, GREELEY J, ROMERO N A, MOROZOV V A, FALSIG H, LARSEN A H, JACOBSEN K W. Finite size effects in chemical bonding: From small clusters to solids[J]. *Catal Lett*, 2011, **141**: 1067–1071.
- [137] LIU J X, WANG P, XU W, HENSEN E. Particle size and crystal phase effects in Fischer-Tropsch catalysts[J]. *Eng Proc*, 2017, **3**(4): 467–476.
- [138] MABASO E I, VAN STEEN E, CLAEYS M. Fischer-Tropsch synthesis on supported iron crystallites of different size[J]. *Dgmk Tagungsbericht*, 2006, (4): 93–100.
- [139] PARK J Y, LEE Y J, KHANNA P K, JUN K W, BAE J W, KIM Y. H. Alumina-supported iron oxide nanoparticles as Fischer-Tropsch catalysts: Effect of particle size of iron oxide[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2010, **323**(1/2): 84–90.
- [140] LV Z Q, SUN S H, JIANG P, WANG B Z, FU W T. First-principles study on the structural stability, electronic and magnetic properties of Fe<sub>3</sub>C[J]. *Comput Mater Sci*, 2008, **42**(4): 692–697.
- [141] ZHAO S, LIU X W, HUO C F, LI Y W, WANG J, JIAO H. Determining surface structure and stability of  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>C,  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>,  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C and Fe<sub>3</sub>C phases under carburization environment from combined DFT and atomistic thermodynamic studies[J]. *Catal Struct React*, 2015, **1**(1): 44–60.
- [142] ZHAO S, LIU X W, HUO C F, LI Y W, WANG J, JIAO H. Surface morphology of Hägg iron carbide ( $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) from ab initio atomistic thermodynamics[J]. *J Catal*, 2012, **294**: 47–53.

- [143] LIANG B, DUAN H, SUN T, MA J, LIU X, XU J, ZHANG T. Effect of Na promoter on Fe-based catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to alkenes[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, **7**(1): 925–932.
- [144] WAN H J, WU B S, ZHANG C H, XIANG H W, LI Y W, XU B F, YI F. Study on Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interaction over precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Catal Commun*, 2007, **8**(10): 1538–1545.
- [145] XU Y, SHI C, LIU B, WANG T, ZHENG J, LI W, LIU X. Selective production of aromatics from CO<sub>2</sub>[J]. *Catal Sci Technol*, 2019, **9**(3): 593–610.
- [146] BLIGAARD T, NØRSKOV J K, DAHL S, MATTHIESEN J, CHRISTENSEN C H, SEHESTED J. The Brønsted-Evans-Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis[J]. *J Catal*, 2004, **224**(1): 206–217.
- [147] AI X, XIE H, CHEN S, ZHANG G, XU B, ZHOU G. Highly dispersed mesoporous Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for RWGS reaction[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2022, **47**(33): 14884–14895.
- [148] GRZYBEK T, KLINIK J, PAPP H, BAERNS M. Characterization of Cu and K containing Fe/Mn oxide catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Chem Eng Technol*, 1990, **13**(1): 156–161.
- [149] KUMAR K L, NAIDU B N, SAINI H, GHOSH K, PRASAD V V D N, MONDAL P. Insights of precursor phase transition of (Cu-Zn-Al)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid catalyst for one step dimethyl ether synthesis from syngas[J]. *Catal Today*, 2022, **404**: 169–181.
- [150] TIAN X, WANG T, YANG Y, LI Y W, WANG J, JIAO H. Surface morphology of Cu adsorption on different terminations of the Hägg iron carbide (χ-Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>) Phase[J]. *J Phys Chem C*, 2015, **119**(13): 7371–7385.
- [151] TIAN X, WANG T, YANG Y, LI Y W, WANG J, JIAO H. Copper promotion in CO adsorption and dissociation on the Fe(100) surface[J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(35): 20472–20480.
- [152] TIAN X, WANG T, YANG Y, LIU G, TSANG S C E. Selective C<sub>2</sub><sup>+</sup> alcohol synthesis from direct CO<sub>2</sub> hydrogenation over a Cs-promoted Cu-Fe-Zn catalyst[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(9): 5250–5260.
- [153] ATHARIBOROUJENY M, RAUB A, IABLOKOV V, CHENAKIN S, KOVARIK L, KRUSE N. Competing mechanisms in CO hydrogenation over Co-MnO<sub>x</sub> catalysts[J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(6): 5603–5612.
- [154] LIU X, XU M, CAO C, YANG Z, XU J. Effects of zinc on χ-Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> for carbon dioxide hydrogenation to olefins: Insights from experimental and density function theory calculations[J]. *Chin J Chem Eng*, 2023, **54**: 206–214.
- [155] KHODAEI M, ENAYATI M H, KARIMZADEH F. Mechanochemical behavior of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al-Fe powder mixtures to produce Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite powder[J]. *J Mater Sci*, 2008, **43**: 132–138.
- [156] HUANG B, ISHIIHARA K N, SHINGU P H. Metastable phases of Al-Fe system by mechanical alloying[J]. *MSEA*, 1997, **231**(1/2): 72–79.
- [157] PIJOLAT M, PERRICHON V, BUSSIÈRE P. Study of the carburization of an iron catalyst during the Fischer-Tropsch synthesis: Influence on its catalytic activity[J]. *J Catal*, 1987, **107**(1): 82–91.
- [158] ORDOMSKY V V, LEGRAS B, CHENG K, PAUL S, KHODAKOV A Y. The role of carbon atoms of supported iron carbides in Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Catal Sci Technol*, 2015, **5**(3): 1433–1437.
- [159] ZHANG H, SONG X, ZHAO C, HU D, ZHANG W, JIA M. N-doped porous carbon-Fe<sub>3</sub>C nanoparticle composites as catalysts for Friedel-Crafts acylation[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, **3**(7): 6664–6674.
- [160] TORRES GALVIS H M, BITTER J H, KHARE C B, RUITENBEEK M, DUGULAN A I, DE JONG K P. Supported iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins[J]. *Science*, 2012, **335**(6070): 835–838.
- [161] SCHULTE H J, GRAF B, XIA W, MUHLER M. Nitrogen-and oxygen-functionalized multiwalled carbon nanotubes used as support in iron-catalyzed, high-temperature Fischer-Tropsch synthesis[J]. *ChemCatChem*, 2012, **4**(3): 350–355.
- [162] XIONG H, MOTCHELAHO M A, MOYO M, JEWELL L L, COVILLE N J. Fischer-Tropsch synthesis: Iron-based catalysts supported on nitrogen-doped carbon nanotubes synthesized by post-doping[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2014, **482**: 377–386.
- [163] WANG F, WANG Y, HAN K, YU H. Efficient elimination of formaldehyde over Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst at room temperature[J]. *J Environ Chem Eng*, 2020, **8**(4): 104041.
- [164] KOVALCHUK V I, KUZNETSOV B N. Hydrocarbon synthesis from CO and H<sub>2</sub> on (Fe + Pt) SiO<sub>2</sub> catalysts[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1995, **102**(2): 103–110.
- [165] LI S, KRISHNAMOORTHY S, LI A, MEITZNER G D, IGLESIA E. Promoted iron-based catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis: Design, synthesis, site densities, and catalytic properties[J]. *J Catal*, 2002, **206**(2): 202–217.
- [166] HE Y, ZHAO P, GUO W, YANG Y, HUO C F, LI Y W, WEN X D. Hägg carbide surfaces induced Pt morphological changes: A theoretical insight[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(17): 6726–6738.
- [167] LU Y, CAO B, YU F, LIU J, BAO Z, GAO J. High selectivity higher alcohols synthesis from syngas over three-dimensionally ordered macroporous Cu-Fe catalysts[J]. *ChemCatChem*, 2014, **6**(2): 473–478.
- [168] ZHAO S, LIU X W, HUO C F, LI Y W, WANG J, JIAO H. The role of potassium promoter in surface carbon hydrogenation on Hägg carbide surfaces[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2015, **493**: 68–76.
- [169] ZHAO S, LIU X W, HUO C F, LI Y W, WANG J, JIAO H. Potassium promotion on CO hydrogenation on the χ-Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>(111) surface with carbon vacancy[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2017, **534**: 22–29.
- [170] ZHAO S, LIU X W, HUO C F, WEN X D, GUO W, CAO D, JIAO H. Morphology control of K<sub>2</sub>O promoter on Hägg carbide (χ-Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>) under Fischer-Tropsch synthesis condition[J]. *Catal Today*, 2016, **261**: 93–100.
- [171] ZHAO S, LIU X W, HUO C F, WEN X D, GUO W, CAO D, JIAO H. Highly activated K-doped iron carbide nanocatalysts designed by computational simulation for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**(35): 14371–14379.
- [172] HE Y, ZHAO P, LIU J, GUO W, YANG Y, LI Y W, WEN X D. Suppression by Pt of CO adsorption and dissociation and methane formation on Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>(100) surfaces[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, **20**(39): 25246–25255.