文章编号：1001-3555(2020)04-0293-11

镍掺杂对 Fe 催化剂上 CO_2 加氢制烃影响的理论计算研究

梁志铭[1]，聂小娃[1*]，郭新闻[1*]，宋春山[2]
(1. 精细化工国家重点实验室 PSU-DUT 联合能源研究中心 大连理工大学化工学院，辽宁 大连 116024，中国；
2. EMS 能源研究所 PSU-DUT 联合能源研究中心 美国宾夕法尼亚州立大学，宾州 16802，美国)

摘要：为研究镍掺杂对铁基催化剂上二氧化碳加氢生成 C_1 和 C_2 烃类产物的影响，应用密度泛函理论进行了相关计算. 在 Fe(110)和 Ni-Fe(110)表面上，CH^* 物种是最有利的生成 CH_4 和 C_2H_4 的 C_1 物种(CH_x^*)，其最可能的生成路径为 $CO_2 \rightarrow HCOO^* \rightarrow HCO^* \rightarrow CH^*$. 尽管 CO_2 直接解离为 CO^* 在动力学上相较于加氢生成 $HCOO^*$ 和 $COOH^*$ 是较为有利的，但 CO^* 进一步加氢生成 HCO^* 在能量上是不利的，其倾向于逆向解离回到 CO^*. CH^* 物种可以通过三步加氢反应生成 CH_4 或者经 C—C 耦合及两步加氢生成 C_2H_4. 在 Fe(110)表面上，对甲烷和乙烯产物选择性起决定作用的基元反应能垒之间差异仅为 0.10 eV，因此两者选择性相近. 在将 Ni 原子引入 Fe(110)表面后，生成甲烷与乙烯的选择性差异变大，导致乙烯的选择性提高. 计算结果表明，添加少量金属 Ni 能够促进 CO_2 转化为 CH^*，及两个 CH^* 物种发生 C—C 耦合和进一步加氢转化为乙烯.

关键词：二氧化碳加氢；烃类；Ni-Fe 双金属催化剂；密度泛函理论；反应机理
中图分类号：O643.32 **文献标志码**：A

两个世纪以来，化石燃料包括煤炭、石油和天然气的利用所带来的工业发展成果对全球经济飞速增长和社会高速发展起着举足轻重的作用[1-2]. 但凡事都有正反两面，人类社会在享受其带来繁荣的同时，也面临着它所带来的危机和挑战. 人类活动引起的温室气体尤其是 CO_2 的大量排放所导致的温室效应使得全球生态环境逐渐恶化，包括冰川融化、海平面上升、气候带北移等. 值得注意的是，CO_2 并非一无是处，它完全可以被看作是一种丰富的碳源，为生产含碳增值产品和原料提供了一种替代选择[3-5]. 从长远的角度看，通过化学方法将 CO_2 加氢制取高附加值的化工产品具有重大意义[6].

与费托合成(FTS)相似，CO_2 加氢转化中低碳烃类的生成也是通过 C—C 键的形成来实现；但是采用传统的 FTS 催化剂(包括 Fe 和 Co)，CO_2 加氢反应得到的烃类选择性较低[7-12]. 同时与 Co 基催化剂相比，Fe 基催化剂除了价格优势以外，还在逆水煤气变换反应(RWGS)上有着更高的活性[13]. 虽然 Fe 催化剂具有良好的 CO_2 加氢性能，但单一的 Fe 催化剂在选择性和活性方面远远不能满足反应要求[8,14-16]. 因此众多科研工作者都认为 Fe 基催化剂在将 CO_2 和 H_2 转化为烃类这一方面有巨大的潜力，并且已经做了大量的努力和尝试，包括寻找合适的载体，添加助催化剂和第二种活性组分.

Song 等[17-21]在近年来的研究中发现，在 Fe 基催化剂中添加少量的第二活性金属组分，主要包括 Co、Ni、Cu 和 Pd，再加入 K 助催化剂的结构导向作用，使得 CO_2 的转化率和烃类产量得到了显著的提升. 值得一提的是，甲烷和 C_2 及以上烃类在产物中的分布比例随着 Fe 基催化剂中第二活性金属组分添加量的改变而变化[20]. 在测试 Fe、Ni、Cu 和 Pd 的单一金属催化剂时，只有 Fe 催化剂上的产物中存在 C_2 及以上烃类[17,19,22]. 然而当 Fe-M(M = Co，Ni，Cu 和 Pd)双金属催化剂中第二金属组分的添加量达到合适值时，不论是 CO_2 的转化率和 C_2^+ 烃类都得到了显著的提升. 其中尤为引人注目的是，在催化性能类似的催化剂中 Fe-Ni 双金属催化剂中 Ni 的最佳添加量是最小的[23].

为了在分子层面上揭示镍的引入对铁基催化剂上二氧化碳加氢反应的影响，我们通过系统的密度

收稿日期：2020-06-22；**修回日期**：2020-07-12.
基金项目：国家自然科学基金面上项目(21872012)(National Natural Science Foundation of China (21872012)).
作者简介：梁志铭(1995-)，男，硕士，研究方向为二氧化碳加氢制烃，E-mail：1059947069@mail.dlut.edu.cn (Liang Zhi-ming(1995-)，Male，Master，Research subject：CO_2 hydrogenation to hydrocarbons，E-mail：1059947069@mail.dlut.edu.cn).
* 通讯联系人，E-mail：niexiaowa@dlut.edu.cn；E-mail：guoxw@dlut.edu.cn.

泛函理论(DFT)计算分别研究了单金属 Fe(110)和 Ni-Fe(110)表面上反应物的吸附、优势中间体以及表面上生成 C_1和 C_2烃类的反应途径.

1 计算方法和模型

1.1 计算方法

自旋极化的密度泛函理论(DFT)计算在 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)计算程序上进行. 计算得到的 Fe 催化剂的磁矩是 2.2 μB, 与实验值相近. 结合投影缀加波(PAW)[24], 用广义梯度近似(GGA)和 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)赝势[25]计算交换-相关能. 在计算过程中, 平面波基组的截断能设定为 400 eV. 电子自洽相互作用能量和所有原子受力的收敛标准分别为 10^{-5} eV 和 0.03 eV/Å. 同时 Monkhorst-Pack 体系中的 k-points 设置为 3×3×1. 为避免 z 轴方向上重复周期表面的互相影响, 一个 15 Å 的真空层被构建于表面上方. 在搜索过渡态时, 采用了 CI-NEB(Climbing Image Nudged Elastic Band)方法, 并对所有过渡态的虚频和振动方向都进行了检验.

1.2 计算模型

根据之前的文献报道, Fe(110)表面不仅具有更低的表面能, 而且在典型的 CO_2加氢反应条件下也更容易暴露[26-27]. 因此我们构建了 p(3×3), 且包含 4 个原子层的 Fe(110)表面, 用其模拟 Fe 表面在 CO_2加氢反应中的活性组分[23,26-29]. Nørskov 等人计算了过渡金属的完美表面在混杂其他过渡金属后表面的分离能, 结果表明在 Fe 金属中加入 Pd、Ni 或 Co 时, 分离能较低. 这说明当 Fe 金属表面掺杂 Pd、Ni 或 Co 时, 这 3 种金属倾向于占据 Fe 金属表面的表层位置, 而非内层位置. 因此, 我们采取用一个 Ni 原子取代 Fe(110)表面一个 Fe 原子的方式来表示 Ni-Fe 双金属催化剂, 该表面标记为 Ni-Fe(110).

在实验中只有当催化剂中的 Ni 负载量较低(即原子比例为 Ni/(Ni+Fe) = 0.03)时才能够获得最佳 C_2^+ 烃类选择性. 因此, 我们只考虑了 Ni 含量较低的情况[17]. 在表面计算中, 最下方两个原子层中的原子都被固定于它们在平衡体结构中的初始位置上, 同时最上面的两个原子层和吸附物均被放开, 进行结构优化. 被吸附物在表面上的吸附能(E_{ads})通过公式 $E_{ads} = E_{adsorbate\text{-}catalyst} - E_{catalyst} - E_{adsorbate}$ 进行计算, 其中 $E_{adsorbate\text{-}catalyst}$代表催化剂表面和被吸附物种的总能量, $E_{catalyst}$表示催化剂表面的能量, $E_{adsorbate}$表示被吸附物在气相中的能量. E_{ads}的值越负, 说明表面与被吸附物之间的相互作用越强. 基元反应的活化能(E_{act})由 $E_{act} = E_{TS} - E_{reactant}$定义, 其中 E_{TS}代表过渡态的能量, $E_{reactant}$代表相关反应物吸附态的能量. 反应热(E_{rxn})由 $E_{rxn} = E_{product} - E_{reactant}$定义, 其中 $E_{product}$代表产物吸附于催化剂表面的能量.

2 结果与讨论

2.1 CO_2加氢反应中生成 C_1物种的反应机理

2.1.1 Fe(110) 我们之前的工作已考虑了晶面对 Fe 催化剂上 CO_2分子吸附和加氢行为的影响, 发现 CO_2分子在 Fe(110)表面上, 易于解离生成 $CO^* + O^*$, 而不是加氢生成 $COOH^*$ 中间体或 $HCOO^*$ 中间体[26]. 而且, CO_2加氢生成 $COOH^*$ 这一基元反应的能垒约 1.2 eV 与加氢生成 $HCOO^*$ 的能垒(约 0.5 eV)相比[26], 在动力学上是十分困难的. 因此, CO^* 和 $HCOO^*$ 可能是 Fe(110)表面上 CO_2加氢的关键中间体. 我们对 CO_2经由"CO^*"和"$HCOO^*$"中间体生成 C_1物种所有可能路径下的全部基元反应都进行了全面研究, 反应能线图如图 1 所示, 其中所涉及基元反应的过渡态构型如图 2 所示, 活化能垒与反应热如表 1 所示.

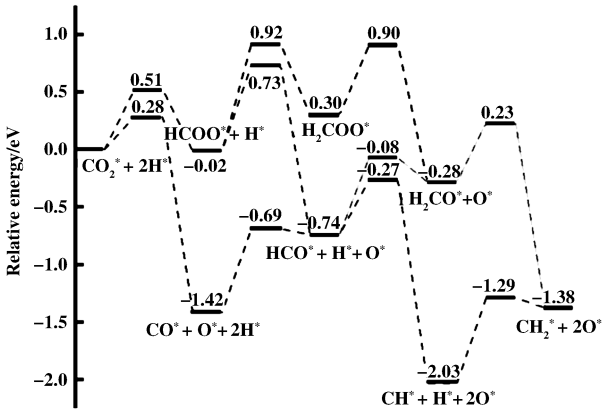


图 1 Fe(110)表面上, CO_2经由"CO^*"和"$HCOO^*$"中间体转化为 C_1物种的反应能线图

Fig.1 Energy profiles of CO_2 conversion to C_1 species via the "CO^*" and "$HCOO^*$" pathways on pure Fe(110) surface

在"CO^*"路径中, CO_2解离形成 CO^* 的能垒只有 0.28 eV, 且该反应为放热反应, 反应热为 −1.42 eV, 这表明该反应极易发生. CO^* 之后可以克服一个0.73 eV的能垒加氢生成HCO^* 中间体,

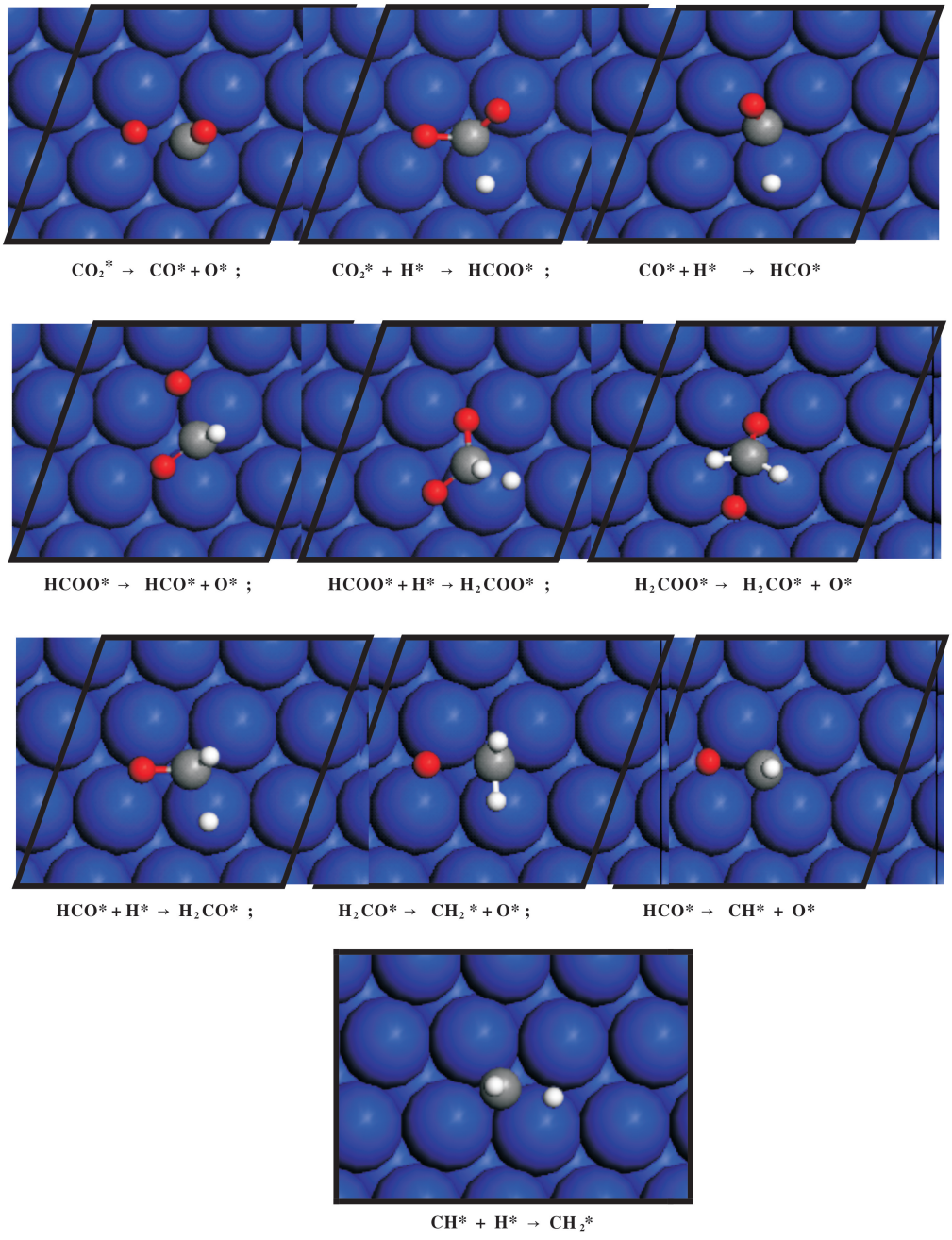


图 2 Fe(110)表面上由 CO_2 转化生成 C_1 物种反应路径上所有可能基元反应的相关过渡态结构

（蓝色：铁，灰色：碳，红色：氧，白色：氢）

Fig.2 Optimized structures of transition states associated with all possible elementary steps examined in reaction pathways for C_1 species formation from CO_2 conversion on the Fe(110) surface

(blue = iron, gray = carbon, red = oxygen, white = hydrogen)

同时该反应为吸热反应，反应热为 0.67 eV. CO^* 通过加氢生成 COH^* 则极为困难，因为该反应的能垒为 1.95 eV. 同时 CO^* 解离为 $C^* + O^*$ 也需要克服一个 1.74 eV 的高能垒. 因此，HCO^* 是 CO^* 加氢的优势中间体. 随后 HCO^* 可以解离为 $CH^* + O^*$，该反应的能垒只有 0.47 eV，而且这一反应为强放热反应，反应热为−1.29 eV. 接下来，CH^* 可以克服一个 0.74 eV 的能垒，通过继续加氢形成 CH_2^* 物种，同时这一吸热反应的反应热为 0.66 eV. 在这一路径上，我们还考察了 HCO^* 加氢生成 H_2CO^* 物种，但

表 1 Fe(110)表面上 CO_2经由“CO^*”和“$HCOO^*$”中间体转化为 C_1物种路径上所考察基元反应的反应能(E_{rxn})和活化能垒(E_{act}).

Table 1 Reaction energy (E_{rxn}) and activation barrier (E_{act}) associated with all elementary steps examined of CO_2 conversion to C_1 species via the “CO^*” and “$HCOO^*$” pathways on pure Fe(110) surface

Elementary Steps	Fe(110)	
	E_{act}/(eV)	E_{rxn}/(eV)
$CO_2^* \rightarrow CO^* + O^*$	0.28	−1.42
$CO_2^* + H^* \rightarrow HCOO^*$	0.51	−0.02
$CO^* + H^* \rightarrow HCO^*$	0.73	0.67
$HCOO^* \rightarrow HCO^* + O^*$	0.75	−0.73
$HCOO^* + H^* \rightarrow H_2COO$	0.93	0.31
$H_2COO^* \rightarrow H_2CO^* + O^*$	0.60	−0.58
$HCO^* + H^* \rightarrow H_2CO^*$	0.67	0.46
$H_2CO^* \rightarrow CH_2^* + O^*$	0.52	−1.09
$HCO^* \rightarrow CH^* + O^*$	0.47	−1.29
$CH^* + H^* \rightarrow CH_2^*$	0.74	0.66

该反应具有相对更高的能垒(0.67 eV vs. 0.47 eV),也是吸热反应,反应热为 0.46 eV. HCO^*中的氧原子若要加氢生成 $HCOH^*$需克服一个 1.66 eV 的能垒,所以不必考虑这一路径. 因此,CO_2经由“CO^*”中间体生成 C_1物种的一个可能路径为 $CO_2^* \rightarrow CO^* \rightarrow HCO^* \rightarrow CH^* \rightarrow CH_2^*$.

在“$HCOO^*$”路径上,$HCOO^*$可以克服一个 0.93 eV的能垒加氢生成 H_2COO^*中间体,反应热为 0.31 eV. $HCOO^*$也可以克服一个 1.69 eV 的能垒加氢生成 $HCOOH^*$物种,反应热为 1.41 eV,因此难以发生. 相比之下,$HCOO^*$解离为 HCO^*和 O^*在热力学和动力学上则更为有利,该反应的能垒和反应热分别为 0.75 和−0.73 eV. 在生成了 HCO^*中间体之后,“CO^*”路径和“$HCOO^*$”路径相重叠,将会按照同样的路径由 HCO^*解离生成 CH^*,再由 CH^*加氢生成 CH_2^*物种. 因此 Fe(110)表面上 CO_2转化为 C_1物种的可能路径分别为 $CO_2^* \rightarrow CO^* \rightarrow HCO^* \rightarrow CH^* \rightarrow CH_2^*$和 $CO_2^* \rightarrow HCOO^* \rightarrow HCO^* \rightarrow CH^* \rightarrow CH_2^*$. 由于 CH_2^*物种在 Fe(110)表面上并不稳定,其解离为 $CH^* + H^*$的能垒仅为 0.08 eV,所以 CH^*物种被认为是最重要的 C_1单体.

2.1.2 Ni-Fe(110) 在 Ni-Fe(110)表面上,通过对相同框架内所有相关基元反应步骤的计算和平行对比,CO_2转化为关键 C_1物种可能经历反应路径如图 3 所示,所涉及基元反应的反应能垒及反应热别和过渡态构型如表 2 和图 4 所示. 为考察镍的影响,

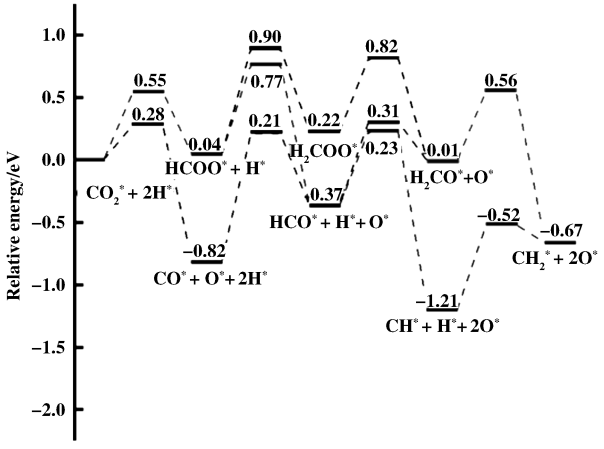


图 3 Ni-Fe(110)表面上,CO_2经由“CO^*”和“$HCOO^*$”中间体转化为 C_1物种的能线图

Fig.3 Energy profiles of CO_2 conversion to C_1 species via the “CO^*” and “$HCOO^*$” pathways on the Ni-Fe(110) surface

表 2 Ni-Fe(110)表面上 CO_2经由“CO^*”和“$HCOO^*$”中间体转化为 C_1物种路径上所考察基元反应的反应能(E_{rxn})和活化能垒(E_{act})

Table 2 Reaction energy (E_{rxn}) and activation barrier (E_{act}) associated with all elementary steps examined of CO_2 conversion to C_1 species via the “CO^*” and “$HCOO^*$” pathways on Ni-Fe(110) surface

Elementary Steps	Fe(110)	
	E_{act}/(eV)	E_{rxn}/(eV)
$CO_2^* \rightarrow CO^* + O^*$	0.28	−0.82
$CO_2^* + H^* \rightarrow HCOO^*$	0.55	0.04
$CO^* + H^* \rightarrow HCO^*$	1.03	0.45
$HCOO^* \rightarrow HCO^* + O^*$	0.73	−0.41
$HCOO^* + H^* \rightarrow H_2COO$	0.86	0.18
$H_2COO^* \rightarrow H_2CO^* + O^*$	0.59	−0.23
$HCO^* + H^* \rightarrow H_2CO^*$	0.68	0.36
$H_2CO^* \rightarrow CH_2^* + O^*$	0.57	−0.65
$HCO^* \rightarrow CH^* + O^*$	0.60	−0.83
$CH^* + H^* \rightarrow CH_2^*$	0.69	0.54

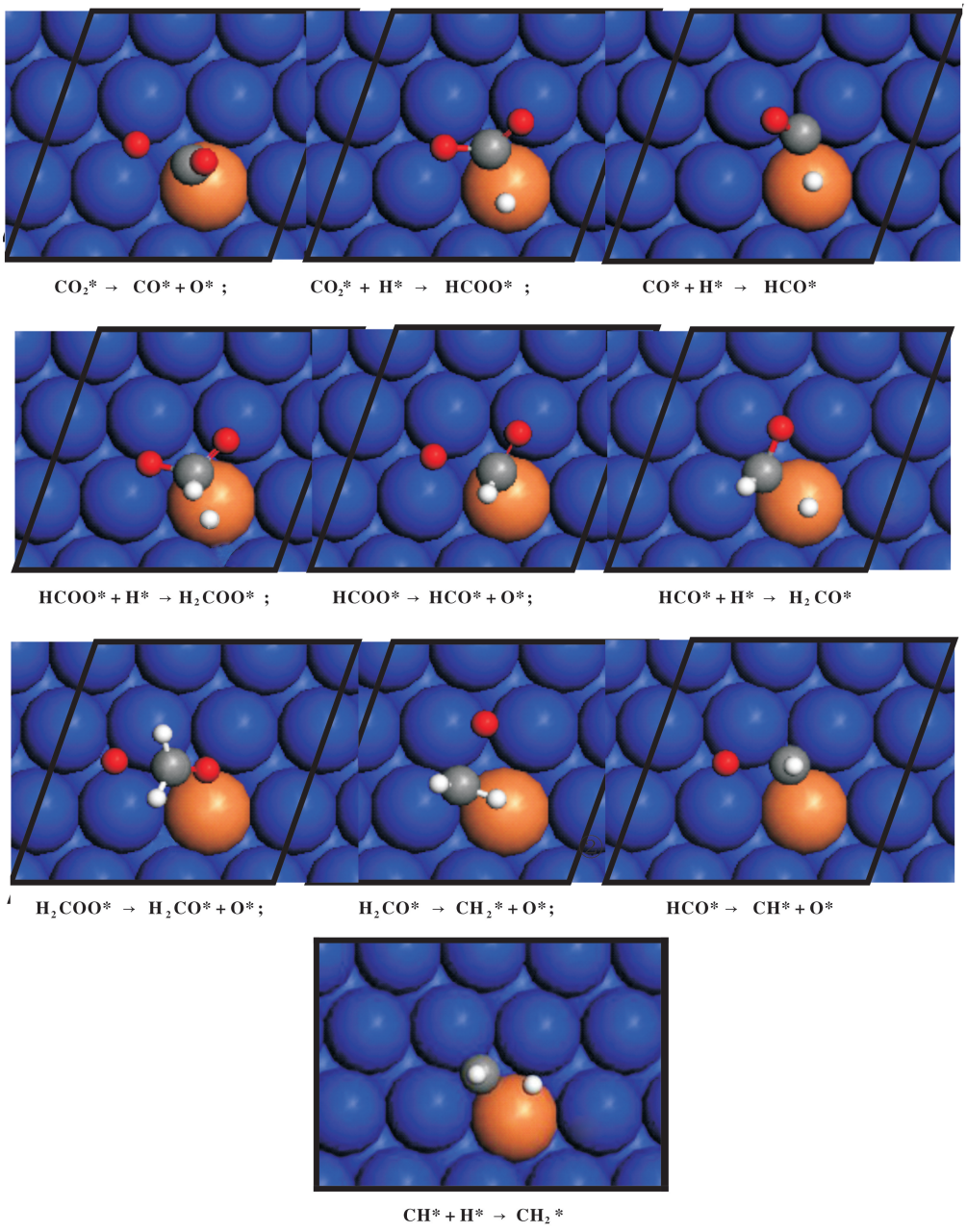


图 4 在 Ni-Fe(110)表面上由 CO_2转化生成 C_1物种反应路径上关键基元反应的相关过渡态结构

（蓝色：铁，橙色：镍，灰色：碳，红色：氧，白色：氢）

Fig.4 Optimized structures of transition states associated with key elementary steps examined in reaction pathways for C_1 species formation from CO_2 conversion on the Ni-Fe(110) surface

(blue = iron, orange = nickel, gray = carbon, red = oxygen, white = hydrogen)

被吸附物均被放置在引入镍原子后稳定的活性位点上. 考虑到 Fe(110)表面上形成 C^*, COH^* 和 $HCOOH^*$ 物种所需克服的能垒过高，在 Ni-Fe(110)表面上，只计算了主要反应路径上所有可能的基元反应. 结果表明，在将 Ni 原子引入 Fe(110)表面后，虽然基元反应的能垒有所变化，但从能量上看，CO_2转化中的 C_1关键物种在 Ni-Fe(110)表面上依然由 $CO_2^* \rightarrow CO^* \rightarrow HCO^* \rightarrow CH^* \rightarrow CH_2^*$ 和 $CO_2^* \rightarrow HCOO^* \rightarrow HCO^* \rightarrow CH^* \rightarrow CH_2^*$ 两个路径生成. 与此同时，CH^* 物种依旧是有利的 C_1单体，尽管在 Ni-Fe(110)表面上 CH_2^* 物种解离为 CH^* 和 H^* 的能垒从 0.08 升高至 0.15 eV，但 CH_2^* 物种在

表面上依旧不稳定，易于分解成 CH^* 再进行后续转化. 从 Fe(110)表面和 Ni-Fe(110)表面上 CO_2^* 转化为 CH^* 的整个过程来看，“$HCOO^*$”路径的有效能垒分别为 0.73 和 0.77 eV，“CO^*”路径的有效能垒分别为 0.73 和 1.03 eV. 这表明 Ni 的引入对 CO_2 加氢生成关键 C_1 物种，即 CH^* 物种，并无显著影响，尤其是“$HCOO^*$”路径. 同时，反应的最优能量路径和关键物种表面覆盖度对反应路径和动力学的影响还需在未来的研究中通过微动力学模型计算等来进一步确认.

2.1.3 Fe(110)和 Ni-Fe(110)上 CH_4 的生成　作为在单一 Fe 金属催化剂和 Ni-Fe 双金属催化剂表面上的主要产物之一，我们对两个表面上 CH_4 的生成进行了研究. CH^* 和 CH_2^* 加氢在 Fe(110)表面上的能垒分别为 0.74 和 0.77 eV；在 Ni-Fe(110)表面上两步反应的能垒分别为 0.69 和 0.62 eV，均较为适中. 而 CH_3^* 加氢生成 CH_4 在两个表面上需要分别克服一个 1.25 和 1.18 eV 的能垒，表明 CH_3^* 加氢生成 CH_4 速率较慢. 与 Fe(110)表面相比，Ni-Fe(110)表面上由于从 CH^* 到 CH_4 加氢所经历的三步基元反应的能垒都表现出轻微的降低，这说明在 Ni-Fe(110)表面上 CH_4 的生成速率也会有略微升高. 此外，CH^* 物种除了可以通过一系列加氢反应生成 CH_4 外，还可通过 C—C 耦合反应形成 C—C 键，故也被认为是生成 C_2 烃类的关键 C_1 物种. 因此，CH^* 物种在 C—C 耦合反应和加氢反应两方面的活性差异即可用来评价催化剂对 CH_4 和 C_2^+ 烃类两种产物选择性的相对差异.

2.2 C_2 物种中 C—C 耦合和 C—H 键的形成机理

根据之前的文献报道[28,30-33]，Fe 基催化剂上的碳链增长机理中，CO^* 物种的双聚反应和插入反应与 CH_x^* 物种间的耦合反应相比是不利的，因此我们只考虑了 3 种 C_1 单体，包括 CH^*，CH_2^* 和 CH_3^*，这些物种的 C—C 耦合在 Fe(110)表面和 Ni-Fe(110)表面上所有基元反应的过渡态结构如图 5 所示.

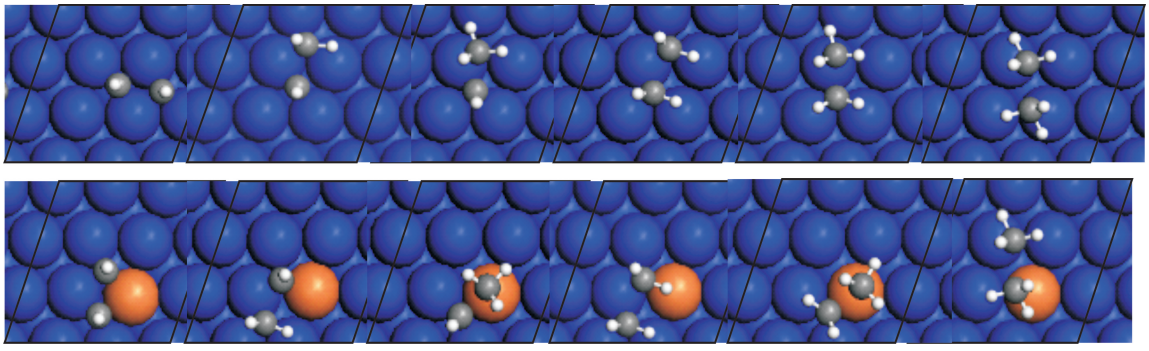


图 5 Fe(110)和 Ni-Fe(110)表面上形成 C_2 物种的 C—C 耦合基元反应中过渡态的结构

（蓝色：铁，橙色：镍，灰色：碳，白色：氢）

Fig.5 Optimized structures of transition states associated with individual elementary steps for C—C coupling in the formation of C_2 species on Fe(110) and Ni-Fe(110) surface

(blue = iron, orange = nickel, gray = carbon, red = oxygen, white = hydrogen)

2.2.1 Fe(110)　在 Fe(110)表面上，CH^* 和 CH_2^* 物种通常稳定在 4-fold hollow 位点，CH_3^* 物种从能量上看，更偏向于吸附在 3-fold hollow 位点. 在 $CH^* + CH^*$，$CH^* + CH_2^*$，和 $CH_2^* + CH_2^*$ 3 个基元反应的初始态中，所有的单体都分别被放置在相邻的两个 4-fold hollow 位点上. 在 $CH^* + CH^*$ 和 $CH^* + CH_2^*$ 这两个耦合反应的过渡态中，CH^* 物种会停留在它原来的 4-fold hollow 位点上，同时 CH_2^* 物种会向 bridge 位点移动. 当 CH_2^* 与另一个 CH_2^* 反应时，其中一个也会停留在最初的 4-fold hollow 位点上，而另一个移向 bridge 位点进而形成 C—C 键. 当 CH_3^* 与 CH^* 或 CH_2^* 反应时，过渡态结构显示出 CH_3^* 物种会向 top 位点迁移，与此同时，CH^* 或 CH_2^* 物种停留在 4-fold hollow 位点上. 在 CH_3^* 物种相互耦合的反应中，反应物从最初的 3-fold hollow 位相互靠近并通过旋转调整出适当的角度进而形成 C—C 键，如图 5 所示. Fe(110)表面上 C_2 形成涉及的所有可能 C—C 耦合反应的反应热（E_{rxn}），能垒（E_{act}）及 C—C 原子间距（$d_{C—C}$）均在表 3 中列出.

表 3 Fe(110)表面和 Ni-Fe(110)表面上 C—C 耦合反应，CH_x^*及 $C_2H_x^*$物种加氢反应的反应热(E_{rxn})，活化能(E_{act})和对应过渡态构型中的碳原子间或碳氢原子间距离($d_{C—C}/d_{C—H}$)

Table 3 Reaction energies (E_{rxn}), activation barriers (E_{act}) and C—C distances ($d_{C—C}$) or C—H distances ($d_{C—H}$) of the transition states associated with all C—C coupling reactions, CH_x^* and $C_2H_x^*$ species hydrogenation reactions on Fe(110) and Ni-Fe(110) surfaces

Reactions	Fe(110)			Ni-Fe(110)		
	E_{rxn}/eV	E_{act}/eV	$d_{C—C}/d_{C—H}$/Å	E_{rxn}/eV	E_{act}/eV	$d_{C—C}/d_{C—H}$/Å
$CH^* + CH^* \rightarrow CHCH^*$	0.08	0.83	1.96	−0.18	0.63	1.96
$CH^* + CH_2^* \rightarrow CHCH_2^*$	0.47	0.96	1.95	−0.02	0.73	1.99
$CH^* + CH_3^* \rightarrow CHCH_3^*$	0.44	1.57	1.94	0.18	1.39	2.01
$CH_2^* + CH_2^* \rightarrow CH_2CH_2^*$	−0.01	0.83	2.05	−0.46	0.47	2.07
$CH_2^* + CH_3^* \rightarrow CH_2CH_3^*$	0.22	1.38	2.05	−0.03	1.07	2.04
$CH_3^* + CH_3^* \rightarrow CH_3CH_3^*$	0.12	2.73	2.06	−0.16	2.74	2.13
$CH^* + H^* \rightarrow CH_2^*$	0.66	0.74	1.48	0.54	0.69	1.52
$CH_2^* + H^* \rightarrow CH_3^*$	0.25	0.77	1.61	−0.01	0.62	1.74
$CH_3^* + H^* \rightarrow CH_4$	0.35	1.25	1.56	0.09	1.18	1.58
$CHCH^* + H^* \rightarrow CHCH_2^*$	1.07	1.15	1.51	0.69	0.85	1.29
$CHCH_2^* + H^* \rightarrow CH_2CH_2^*$	0.17	0.55	1.60	0.10	0.62	1.72

在 Fe(110)表面上除 CH_2^*物种间的耦合反应外，所有的耦合反应都是吸热的. CH^*物种与 CH^*、CH_2^*和 CH_3^*发生耦合反应所需要克服的能垒分别为 0.83、0.96 和 1.57 eV，同时两个 CH^*互相耦合的反应热是相对较低的. 对于 CH_2^*物种，它与 CH_2^*和 CH_3^*发生耦合反应的活化能垒分别为 0.83 和 1.38 eV，反应热分别为−0.01 和 0.22 eV. 这些结果表明 CH_2^*物种之间的耦合反应似乎更容易发生. 然而 CH_2^*物种在 Fe(110)表面上并不稳定，倾向于解离为 $CH^* + H^*$. 两个 CH_3^*单体之间的 C—C 耦合反应的反应能垒是 2.73 eV，说明该反应在动力学上受阻. 因此，不论是热力学上还是动力学上，通过将所有 C—C 耦合反应进行对比，生成 C_2烃类的关键反应步骤最有可能是 CH^*物种间的耦合反应生成 CH-CH^*. 因此，我们继续研究了后续的 CH-CH^*物种通过两步加氢反应生成乙烯的反应过程(见表 3). $CHCH^*$加氢生成 $CHCH_2^*$的反应热是 1.07 eV，需要克服的能垒是 1.15 eV. $CHCH_2^*$进一步加氢的产物即为乙烯，这一基元反应的反应热为 0.17 eV，需要克服一个 0.55 eV 的能垒.

2.2.2 Ni-Fe(110)　在 Ni-Fe(110)表面上，两个 C_1单体也同样被放置在了两个相邻的 4-fold hollow 位点或 3-fold hollow 位点，并且其中一个位点中包含一个 Ni 原子. 和 Fe(110)表面上的过渡态形成过程类似，过渡态的结构如图 5 所示，基元反应的反应热(E_{rxn})、反应能垒(E_{act})和过渡态中两个 C 原子间的距离($d_{C—C}$)也在表 3 中列出. 在 Ni-Fe(110)表面上的所有 C—C 耦合反应中，除 CH^*与 CH_3^*耦合是吸热反应以外，其余均为放热反应，这表明在 Fe(110)表面引入 Ni 原子后，使得这些基元反应在热力学上更加有利. 与此同时，大部分的 C—C 耦合反应能垒以及 C_2物种进一步加氢形成新的 C—H 键的反应能垒都有所降低，这表明在 Fe 催化剂加入少量 Ni 原子后在动力学上也是有利的. 对于 CH^*物种而言，两个 CH^*单体的耦合反应需克服 0.63 eV的能垒，反应热为 − 0.18 eV. 当 CH^*与 CH_2^*或 CH_3^*反应时，所需克服的能垒均有所提高，分别为 0.73 和 1.39 eV. 两个 CH_2^*互相耦合的基元反应，活化能垒为 0.47 eV，反应热为 0.46 eV. CH_2^*与 CH_3^*发生耦合反应能垒为 1.07 eV. 两个 CH_3^*单体相互耦合的反应能垒为 2.74 eV，说明其在 Ni-Fe(110)表面上也是动力学受阻的. 与 Fe(110)上的情况类似，Ni-Fe(110)表面上 C—C 耦合反应的过渡态结构中显示 $d_{C—C}$的范围均在

1.9~2.2 Å 之间. 这些计算结果均显示在 Ni-Fe(110)表面通过两个 CH^* 或 CH_2^* 单体互相耦合得到 $CHCH^*$ 或 $CH_2CH_2^*$ 在热力学和动力学两方面都更加有利. 然而在反应过程中, 即便是在 Ni-Fe(110)上, CH_2^* 物种依然不够稳定, 如图 3 所示, 其易于分解生成 CH^*. 这也导致在 Ni-Fe(110)表面上最优势的 C—C 耦合反应依然是 CH^* 单体间直接耦合, 反应所形成的 $CHCH^*$ 在之后的加氢反应中, 先生成 $CHCH_2^*$, 再生成 $CH_2CH_2^*$(见表 3). 其中, $CHCH^*$ 第一步和第二步加氢的反应热分别为 0.69 和 0.10 eV, 所需克服的能垒分别为 0.85 和 0.62 eV. 与这两个基元反应在 Fe(110)上的数据相比对, 不难发现在引入 Ni 原子后, 此类基元反应的能垒和反应热均有所降低, 进一步说明了适量 Ni 的引入对 C_2 烯烃合成具有促进作用.

2.3 对 CH_4 和 C_2H_4 选择性的比较

正如前文所讨论的, CH^* 物种在表面上是继续加氢还是发生 C—C 耦合反应直接影响了产物的最终走向是 CH_4 还是 C_2H_4, 这也表明了 CH^* 物种是 CO_2 转化为 C_1 和 C_2 烃类的最关键中间体. 为评估 CH_4 和 C_2H_4 在 Fe(110)表面的相对选择性, CH^* 物种沿两条路径继续转化的反应能线图如图 6(a) 所示. 如若要生成 CH_4, 反应速率最慢的步骤为 CH_3^* 加氢生成 CH_4 这一基元反应, 其能垒为 1.25 eV. 对

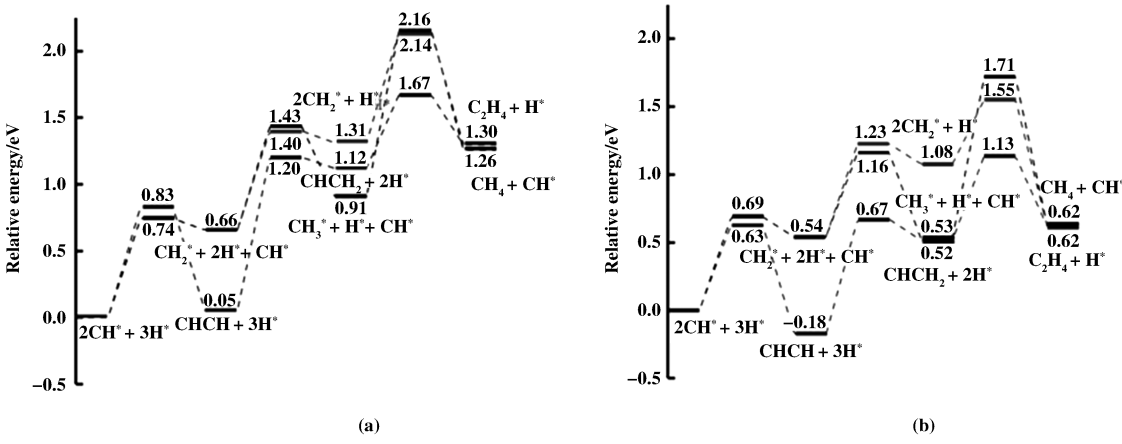


图 6(a) Fe(110)表面和(b) Ni-Fe(110)表面上, 关键物种 CH^* 继续转化生成 CH_4 或 C_2H_4 的反应能线图

Fig.6 Energy diagrams for CH_4 and C_2H_4 formation on (a) Fe(110) and (b) Ni-Fe(110) surfaces

于 C_2H_4 的生成, $CHCH^*$ 物种加氢生成 $CHCH_2^*$ 这一基元反应最为困难, 其能垒为 1.15 eV, 反应热为 1.07 eV. 这两个动力学上最为困难的基元反应在活化能垒上仅有 0.10 eV 的差异, 因此在 Fe(110)上, 甲烷和乙烷的选择性差异并不明显.

当在 Fe(110)表面引入 Ni 原子后, CH^* 物种通过三步加氢反应生成甲烷的过程中, 3 个基元反应中能垒最高的依然是 CH_3^* 加氢生成甲烷这一步骤, 为 1.18 eV. 另一方面, CH^* 物种经过与另一个 CH^* 单体发生 C—C 耦合反应, 再通过两步加氢反应合成乙烯的速率控制步骤也是 $CHCH^*$ 加氢生成 $CHCH_2^*$ 这一基元反应, 其活化能垒为 0.85 eV, 反应热为 0.69 eV. 这时, 决定 Ni-Fe(110)表面上 CH_4 和 C_2H_4 选择性的两个速控步骤的反应能垒之间的差值扩大到 0.33 eV, 说明铁基催化剂在引入少量镍后, 对 C_2H_4 产物的选择性是有所提高的.

与 Fe(110)表面上的计算结果相比较, 除 CH_3^* 单体间的相互耦合反应以外, Ni 的引入在一定程度上降低了 C—C 耦合反应的能垒(0.2~0.4 eV), 说明 C_2 物种的形成在 Ni-Fe(110)表面上更有利. 更重要的是, 生成乙烯的速率控制步骤($CHCH^* + H^* \rightarrow CHCH_2^* + {}^*$)的反应能垒随 Ni 原子的引入下降了 0.30 eV, 加快了乙烯的生成. 这些计算结果表明, C_2H_4 的选择性在引入 Ni 原子后得到加强, 因此少量 Ni 的引入对于改善 Fe 基催化剂活性和乙烯选择性是有利的.

3 结论

我们利用 DFT 计算探索了单一 Fe 金属催化剂和 Ni-Fe 双金属催化剂上生成 C_1 和 C_2 烃类的反应机理. 在 Fe(110)表面和 Ni-Fe(110)表面上, 最有利的 CH_x^* 单体是由 $CO_2^* \rightarrow CO^* \rightarrow HCO^* \rightarrow CH^*$

和 $CO_2^* \rightarrow HCOO^* \rightarrow HCO^* \rightarrow CH^*$ 两条路径得到的 CH^* 物种. 从 CO_2转化为 CH^* 的过程看，Ni 的引入对关键物种 CH^* 在表面的形成并没有明显的影响，尤其是 $HCOO^*$ 路径.

CH_2^* 物种被发现在 Fe(110) 和 Ni-Fe(110) 表面上并不稳定，容易解离为 CH^* 和 H^*，能垒分别为 0.08 和 0.15 eV. 在 CH_4的生成路径中，CH_3^* 加氢反应在两个表面上均为速率控制步骤. 通过计算所有可能的 C—C 耦合反应发现，生成乙烯的关键中间物种 $CHCH^*$ 主要通过 CH^*-CH^* 耦合反应得到. 在 Fe(110) 表面，甲烷生成路径上的速率控制步骤和乙烯生成路径上的速率控制步骤之间的能垒差异仅为 0.10 eV. 但在引入了一个 Ni 原子之后，这一差异被扩大至 0.33 eV. 这表明在引入少量 Ni 后，Fe 基催化剂对乙烯的选择性有所提高.

这些理论计算结果揭示了 Ni-Fe 双金属催化剂中适量的镍掺杂有利于 CO_2加氢反应过程中的 C—C 耦合反应和 C_2物种继续加氢，促进高附加值烃类产物的生成.

参考文献：

[1] Olah G, Goeppert A, Prakash, *et al.* Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons [J]. *J Org Chem*, 2008, **74**(2): 487-498.

[2] Jiang Z, Xiao T, Kuznetsov V, *et al.* Turning carbon dioxide into fuel [J]. *Biotechnol J*, 2010, **368**(1923): 3343-3364.

[3] Rodemerck U, Holeňa M, Wagner E, *et al.* Catalyst development for CO_2 hydrogenation to fuels [J]. *ChemCatChem*, 2013, **5**(7): 1948-1955.

[4] Song C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO_2 for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing [J]. *Catal Today*, 2006, **115**(1): 2-32.

[5] Centi G, Perathoner S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels [J]. *Catal Today*, 2009, **148**(3): 191-205.

[6] Trainham J, Newman J, Bonino A, *et al.* Whither solar fuels[J]. *Curr Opin Chem Eng*, 2012, **1**(3): 204-210.

[7] Visconti C, Martinelli M, Falbo L, *et al.* CO_2 hydrogenation to lower olefins on a high surface area K-promoted bulk Fe-catalyst [J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, **200**: 530-542.

[8] Al-Dossary M, Ismail A, Fierro J, *et al.* Effect of Mn loading onto MnFeO nanocomposites for the CO_2 hydrogenation reaction [J]. *Appl Catal B Environ*, 2015, **165**: 651-660.

[9] Pérez-Alonso F, Ojeda M, Herranz T, *et al.* Carbon dioxide hydrogenation over Fe-Ce catalysts[J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(9): 1945-1948.

[10] Dorner R, Hardy D, Williams F, *et al.* C_2-C_{5+} olefin production from CO_2 hydrogenation using ceria modified Fe/Mn/K catalysts [J]. *Catal Commun*, 2011, **15**(1): 88-92.

[11] Dorner R, Hardy D, Williams F, *et al.* Effects of ceria-doping on a CO_2 hydrogenation iron-manganese catalyst [J]. *Catal Commun*, 2010, **11**(9): 816-819.

[12] Dorner R, Hardy D, Williams F, *et al.* K and Mn doped iron-based CO_2 hydrogenation catalysts: Detection of $KAlH_4$ as part of the catalyst's active phase [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2010, **373**(1): 112-121.

[13] Guo L, Sun J, Ge Q, *et al.* Recent advances in direct catalytic hydrogenation of carbon dioxide to valuable C_2^+ hydrocarbons [J]. *J Mater Chem A*, 2018, **6**(46): 23244-23262.

[14] Kaiser P, Unde R, Kern C, *et al.* Production of liquid hydrocarbons with CO_2 as carbon source based on reverse water-gas shift and fischer-tropsch synthesis [J]. *Chem Ing Technol*, 2013, **85**(4): 489-499.

[15] Riedel T, Schaub G, Jun K W, *et al.* Kinetics of CO_2 hydrogenation on a K-promoted Fe catalyst[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, **40**(5): 1355-1363.

[16] Satthawong R, Koizumi N, Song C, *et al.* Bimetallic Fe-Co catalysts for CO_2 hydrogenation to higher hydrocarbons [J]. *J CO_2 Util*, 2013, **3/4**: 102-106.

[17] Satthawong R, Koizumi N, Song C, *et al.* Comparative study on CO_2 hydrogenation to higher hydrocarbons over Fe-based bimetallic catalysts[J]. *Top Catal*, 2013, **57**(6/9): 588-594.

[18] Ding F, Zhang A, Liu M, *et al.* CO_2 Hydrogenation to hydrocarbons over iron-based catalyst: Effects of physicochemical properties of Al_2O_3 supports[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, **53**(45): 17563-17569.

[19] Satthawong R, Koizumi N, Song C, *et al.* Light olefin synthesis from CO_2 hydrogenation over K-promoted Fe-Co bimetallic catalysts[J]. *Catal Today*, 2015, **251**: 34-40.

[20] Boreriboon N, Jiang X, Song C, *et al.* Higher hydrocarbons synthesis from CO_2 hydrogenation over K- and La-promoted Fe-Cu/TiO_2 catalysts[J]. *Top Catal*, 2018, **61**

(15/17): 1551-1562.

[21] Boreriboon N, Jiang X, Song C, *et al*. Fe-based bimetallic catalysts supported on TiO_2 for selective CO_2 hydrogenation to hydrocarbons[J]. *J CO_2 Util*, 2018, **25**: 330-337.

[22] Rao D, Zhang S, Li C, *et al*. The reaction mechanism and selectivity of acetylene hydrogenation over Ni-Ga intermetallic compound catalysts: A density functional theory study[J]. *Dalton Trans*, 2018, **47**(12): 4198-4208.

[23] Nie X, Wang H, Liang Z, *et al*. Comparative computational study of CO_2 dissociation and hydrogenation over Fe-M (M = Pd, Ni, Co) bimetallic catalysts: The effect of surface metal content[J]. *J CO_2 Util*, 2019, **29**: 179-195.

[24] Blöchl P. Projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*,1994, **50**(24): 17953-17979.

[25] Perdew J, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, **77**(18): 3865-3868.

[26] Wang H, Nie X, Chen Y, *et al*. Facet effect on CO_2 adsorption, dissociation and hydrogenation over Fe catalysts: Insight from DFT[J]. *J CO_2 Util*, 2018, **26**: 160-170.

[27] Wang T, Wang S, Luo Q, *et al*. Hydrogen adsorption structures and energetics on iron surfaces at high coverage[J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(8): 4181-4188.

[28] Nie X, Wang H, Janik M, *et al*. Mechanistic insight into C—C coupling over Fe-Cu bimetallic catalysts in CO_2 hydrogenation[J]. *J Phys Chem C*, 2017, **121**(24): 13164-13174.

[29] Nie X, Luo W, Janik M, *et al*. Reaction mechanisms of CO_2 electrochemical reduction on Cu(111) determined with density functional theory[J]. *J Catal*, 2014, **312**: 108-122.

[30] Peter C, Jennifer W, David W. Effect of Ag and Pd promotion on CH_4 selectivity in Fe(100) Fischer-Tröpsch catalysis[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, **19**(7): 5495-5503.

[31] John M, Tom Z. A first-principle study of chain propagation steps in the fischer-tropsch synthesis on Fe(100)[J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(35): 13681-13691.

[32] Zhao T, Chang J, Yoneyama Y, *et al*. Selective synthesis of middle isoparaffins via a two-stage Fischer-Tropsch reaction: Activity investigation for a hybrid catalyst[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, **44**(4): 769-775.

[33] Li T, Wen X, Li W,*et al*. Mechanisms of CO activation, surface oxygen removal, surface carbon hydrogenation, and C—C coupling on the stepped Fe(710) surface from computation[J]. *J Phys Chem C*, 2018, **122**(27): 15505-15519.

DFT Insight into the Effect of Ni Doping on Hydrocarbons Synthesis from CO_2 Hydrogenation over Fe Catalyst

LIANG Zhi-ming[1], NIE Xiao-wa[1*], GUO Xin-wen[1*], SONG Chun-shan[2]

(1. *State Key Laboratory of Fine Chemicals*, *PSU-DUT Joint Center for Energy Research*, *School of Chemical Engineering*, *Dalian University of Technology*, *Dalian*, *Liaoning* 116024, *China*; 2. *EMS Energy Institute*, *PSU-DUT Joint Center for Energy Research*, *The Pennsylvania State University*, *University Park*, *PA* 16802, *USA*)

Abstract: Density functional theory (DFT) calculations were performed to investigate the effect of Ni doping on C_1 and C_2 hydrocarbons production from CO_2 hydrogenation on the Fe catalyst. The CH^* species was found to be the most favorable monomeric CH_x^* species leading to both CH_4 and C_2H_4 formation on Fe(110) and Ni-Fe(110) surfaces. The plausible pathway went through $CO_2 \rightarrow HCOO^* \rightarrow HCO^* \rightarrow CH^*$. Although CO^* formation from direct dissociation of CO_2 was kinetically more favorable than CO_2 hydrogenation to $HCOO^*$ and $COOH^*$ intermediates on the two surfaces, the subsequent hydrogenation of CO^* to HCO^* was energetically detrimental, resulting in the reverse conversion of HCO^* to CO^* preferred. Further conversion of CH^* species led to either CH_4 via several hydrogenation steps or C_2H_4 through C—C coupling followed by two hydrogenation steps. On monometallic Fe(110), the barrier difference associated with the selectivity determining step was only 0.10 eV, suggesting similar selectivity to CH_4 and C_2H_4. In contrast, when a Ni atom was doped onto Fe(110), the selectivity difference became more pronounced, leading to an enhanced C_2H_4 production on Ni-Fe(110). These results revealed that adding a small amount of Ni could promote CH^* formation from CO_2 hydrogenation, C—C coupling of two CH^* species and the further hydrogenation of C_2 intermediates to ethylene.

Key words: CO_2 hydrogenation; hydrocarbons; Ni-Fe bimetallic catalysts; density functional theory; reaction mechanism