



# 碳化铁模型催化体系的表面科学研究进展

王璇<sup>1</sup>, 韩笑<sup>1,2,3</sup>, 魏格格<sup>1,2,3</sup>, 于欣<sup>1,3\*</sup>

1. 中国科学院山西煤炭化学研究所煤炭高效低碳利用国家重点实验室, 太原 030001

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 中科合成油技术股份有限公司, 北京 101409

\*通讯作者, E-mail: yuxin@sxicc.ac.cn

收稿日期: 2025-09-30; 接受日期: 2025-12-11; 网络版发表日期: 2025-12-25

国家重点研发计划(编号: 2022YFB4101200)资助项目

**摘要** 铁基费托合成催化剂因其低成本、可调控性强以及对低 $H_2/CO$ 比气体的适应能力, 在煤炭间接液化过程中应用广泛。然而其真实活性相长期存在争议, 越来越多的证据表明碳化铁是催化反应的关键结构单元。由于碳化铁的结构演化涉及原子尺度的重构、碳的扩散与表面电子态变化, 传统粉末催化剂表征方法难以提供原位且精细的结构信息。近年来, 通过表面科学研究方法构建并表征的模型催化剂体系, 为探究碳化铁的结构特征、形成机制与反应路径提供了新的研究途径。本文综合分析了近年在Au、Cu、Si、 $SiO_2$ 等载体上以及Fe单晶表面构建的Fe碳化物模型结构, 系统讨论了利用表面科学技术围绕费托合成铁基催化剂开展基础研究的主要进展与关键结论。

**关键词** 碳化铁, 费托合成, 表面科学

## 1 引言

费托合成(Fischer-Tropsch synthesis, FTS)是将合成气( $CO$ 和 $H_2$ )转化为液体烃类和含氧化合物的催化过程, 作为煤、天然气、生物质等一次能源的高效利用路径, 在能源应用领域的碳中和策略中扮演关键角色<sup>[1~3]</sup>。在现有工业应用中, 铁基催化剂由于其低成本、可调控性强以及对低 $H_2/CO$ 比气体的适应能力, 在煤炭间接液化过程中应用广泛<sup>[4~6]</sup>。

在费托铁基催化剂活性相的研究中, 早期普遍认为金属态Fe是费托合成反应的活性相<sup>[7]</sup>, 但随着在反应条件下进行的原位表征技术的发展, 人们逐步认识

到Fe在费托合成反应初期会迅速与 $CO$ 反应形成不同结构的碳化铁, 包括 $\epsilon-Fe_5C$ 、 $\chi-Fe_3C_2$ 、 $\theta-Fe_3C$ 、 $Fe_7C_3$ 等<sup>[8~11]</sup>, 这些独特的碳化铁物相可能在 $CO$ 解离、C-C偶联以及特定费托合成产物的生成等过程中扮演着重要的角色<sup>[12,13]</sup>, 其表面重构、C原子位置、Fe原子的配位状态变化均会显著影响催化路径<sup>[14~17]</sup>。de Smit等<sup>[9]</sup>系统地研究了费托合成反应条件对多种碳化铁物相的稳定性、反应活性的影响, 引入了碳化学势作为影响碳化铁物相转变的关键描述符, 研究发现, 碳化学势、动力学因素以及熵的影响共同作用于碳化铁的物相转变过程中。由于传统催化剂的研究方法中, 铁基催化剂在真实反应条件下存在复杂的结构演化行为,

引用格式: Wang X, Han X, Wei G, Yu X. Progress in surface sciences of iron carbide-based model catalysts. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 166–176, doi: 10.1360/SSC-2025-0194

同时难以判断反应过程中载体、电荷传递与颗粒大小的影响<sup>[18]</sup>, 因此, 想要建立铁基催化剂中不同组分、结构与反应性能之间的构效关系十分困难。

基于超高真空系统的表面科学技术的发展为研究构效关系提供了新途径<sup>[19,20]</sup>。超高真空腔体可以提供稳定的原位/准原位的表征环境, 而采用结构规整单一、易于调控的模型催化剂则有利于建立明确的构效关系<sup>[6,21]</sup>。近年来, 研究者将先进表面科学技术应用于费托合成铁基催化剂的研究中<sup>[22]</sup>, 致力于探索在传统粉末催化剂体系中难以厘清的科学问题。这些研究通过直接采用Fe(110)<sup>[23~25]</sup>等金属铁单晶, 或构建Fe在Au(111)<sup>[26,27]</sup>、Cu(100)<sup>[28,29]</sup>、Si(111)<sup>[30]</sup>等模型表面上的薄层结构, 通过不同碳化条件制备了碳化铁薄膜, 结合扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)、X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、低能电子衍射(low energy electron diffraction, LEED)等表征手段, 从原子尺度上表征了碳化铁结构, 研究了铁的碳化过程, 探索了碳化铁表面重构结构的生成与转化以及CO吸附解离的动力学路径等问题。本文总结了模型碳化铁催化剂的晶体结构、碳化机理、CO活化与链增长机理等研究结果, 归纳了当前使用表面科学手段围绕铁基催化剂开展研究的关键进展与挑战, 并进一步提出了未来的研究方向。

## 2 铁基模型催化剂的结构研究

在研究费托合成中的活性相——碳化铁的过程中, 不同类型碳化铁晶体结构至关重要。与传统粉末催化剂相比, 模型体系具有形貌有序、结构明确、变量可控等特点, 通过谱学和扫描探针技术, 可以获得原子和分子尺度的催化性质相关的信息, 如吸附、扩散、反应和催化剂结构变化。早期关于铁基催化剂的模型体系的研究, 大多围绕金属铁与不同类型的氧化铁的生长机制与晶体结构来开展<sup>[31~36]</sup>。Weiss和Ritter<sup>[32]</sup>以Pt(111)单晶为基底, 研究了不同氧化铁的生长模式与表面结构, 通过改变Fe层厚度与氧化条件(O<sub>2</sub>压力与氧化温度), 成功获得了FeO(111)、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面, 为不同类型氧化铁表面的制备提供了重要的参考方法。随后一些学者围绕不同氧化铁表面的表面重构与还原过程开展了研究, 不仅发现Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)与Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)在适当的条件下可以互相转

化<sup>[37]</sup>, 还获得了多种不同的重构表面, 如部分还原的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[35,38~40]</sup>和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>表面<sup>[41]</sup>, 并探讨了这些重构表面的形成机理与原子结构。除此之外, 还有部分研究探索了不同氧化铁薄膜表面与其他金属之间的强金属-载体相互作用(strong metal support interaction, SMSI), 如Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>与金属Pt<sup>[31,42,43]</sup>以及FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与金属Cu<sup>[33,44]</sup>等。

具有规则结构的碳化铁薄膜近年来才逐渐出现, Guo等<sup>[23]</sup>利用Fe(110)单晶内部碳析出过程以及通过气相环境补充碳源, 制备出了Fe<sub>3</sub>C(102)表面, 并把低温STM (10 K)和密度泛函理论(density functional theory, DFT)相结合, 确认了畴界处存在三角铁原子活性位点。

乙炔(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)分子作为一种含有一个非常活泼的碳-碳双键的不饱和烃, 在铁基催化剂作用下, 极易分解释放出高活性的碳原子, 与铁相互作用形成不同结构的碳化铁。Mannie等<sup>[26]</sup>以Au(111)为衬底沉积少量铁形成铁岛, 通过室温下C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>暴露使铁岛边缘碳解离并扩散, 再经两步闪蒸退火(523和773 K)去除残余铁, 制备了高结晶度单层Fe<sub>x</sub>C<sub>y</sub>薄膜, STM表征显示Fe<sub>x</sub>C<sub>y</sub>形成具有莫尔条纹的稳定结构, 且碳优先在铁岛边缘解离并向内扩散。通过控制暴露C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>和沉积铁的顺序, 也可对碳化铁的组成产生影响。Gubo等<sup>[45]</sup>通过在乙炔气氛中蒸发铁的方式, 在Cu(100)表面成功制备了多层FCC (100) Fe<sub>4</sub>C薄膜(图1), 该薄膜表面由Fe<sub>2</sub>C组成, 而体相由交替的Fe和Fe<sub>4</sub>C<sub>2</sub>组成Fe<sub>4</sub>C的化学计量比。

除了C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>之外, 原子碳也是碳源的一种良好选择。碳在过渡金属表面具有很强的吸附能力, 因此原子碳在过渡金属表面易发生重构, 该现象已在Ni(111)<sup>[46]</sup>、FCC Co<sup>[47]</sup>等多种体系中被观测到。在铁基催化剂中, Li等<sup>[27]</sup>在Au(111)上沉积多层铁形成具有bcc结构的铁岛后, 分别用原子碳和乙烯作为碳源制备了结构规则的碳化铁, STM表征显示碳位于bcc铁晶格的间隙位置, 形成了与Fe(110)表面类似的(2 × 2)重构结构。中科合成油团队与其合作者<sup>[24]</sup>针对以Cu(100)单晶为衬底负载碳化铁薄膜体系进行了系统性的研究, 这个体系的制备参考了Nandula等<sup>[48]</sup>利用DFT理论计算研究Ni(111)和Co(0001)表面形成表面碳化物的工作。该工作量化了碳原子与金属原子的键长、键能及电子分布, 发现Ni(111)与Co(0001)形成的表面碳化物中碳原子以平面四配位方式结合于4个金属原子中心, 其结合能与石墨态碳相当, 从而赋予碳化物极高的热力学

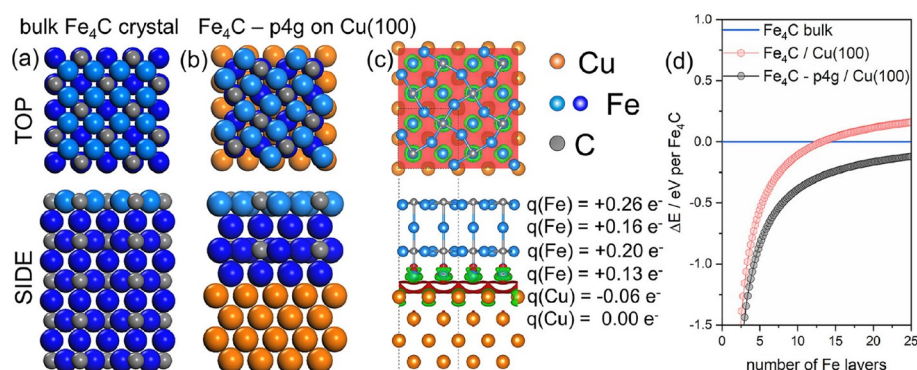


图1 (网络版彩图)模拟的体相 $\text{Fe}_4\text{C}$ 结构(a)和 $\text{Cu}(100)$ 表面的2层 $\text{Fe}_4\text{C}$ 结构(b)的俯视图和侧视图. (c) 铜-铁界面处的电荷分布, 其中红色表示电子密度增加, 绿色表示电子密度降低, 同时展示了铜和铁的计算电荷. (d) 相对形成能( $\Delta E$ )随着层数的变化情况, 黑色表示 $\text{p4g}$ 重构的 $\text{Fe}_4\text{C}$ , 红色表示 $\text{Cu}(100)$ 表面未重构的 $\text{Fe}_4\text{C}$  [45]

**Figure 1** (Color online) Top and side view of simulated (a)  $\text{Fe}_4\text{C}$  bulk structures and (b) 2 layers of  $\text{Fe}_4\text{C}$  on  $\text{Cu}(100)$ . (c) Charge distribution at the Cu-Fe interface where red indicates increased and green reduced electron density, along with calculated charges for Cu and Fe. (d) Layer-dependent relative formation energies ( $\Delta E$ ) for  $\text{p4g}$ -reconstructed (black) and unreconstructed  $\text{Fe}_4\text{C}$  on  $\text{Cu}(100)$  in red [45].

稳定性. 计算结果显示, 一方面碳原子与相邻的4个过渡金属原子形成的几何格局产生了局部的二维 $\pi$ 电子, 这种 $\pi$ 电子结构大幅降低了体系的总能量, 加强了金属-碳键的结合强度; 另一方面, 该电子结构的形成需要从相邻空位的四金属单元( $\text{M}_4$ 空位)中借取电子, 导致相邻的金属表面电子重排, 从而驱动表面原子形成特殊的 $\text{p4g}(2 \times 2)$ 时钟式重构. 这一化学键合模型不仅解释了观察到的碳化物结构和稳定性, 还预言了其他过渡金属或主族元素(如硼、氮等)可以形成类似的高稳定性二维表面合金(碳化物、硼化物、氮化物等), 这些结果为表面碳化铁模型体系的构建提供了重要的启示.

基于Nandula等 [48] 的研究成果, Rodríguez等 [28] 利用 $\text{Cu}(100)$ 单晶为基底, 在沉积多层Fe后使用乙烯进行碳化, 并在超高真空中进行退火处理, 成功制备了具有规整 $\text{p4g}(2 \times 2)$ 结构的 $\text{Fe}_2\text{C}$ 表面, 并在LEED中观察到了特征性的 $\text{p4g}$ 结构衍射斑(图2a). 进一步的研究结果显示, 这一结构完全由表面碳形成, 未观察到次表层碳(体相)的证据, 表明表面 $\text{Fe}_2\text{C}$ 层作为“碳陷阱”阻碍了碳原子向体相扩散. 同时还发现, C的存在极大地增强了Fe薄膜的稳定性, 当继续向表面沉积Fe后, C原子自发向表面迁移形成表面 $\text{Fe}_2\text{C}$ , 并使得下层薄膜继续维持面心立方(FCC)结构. 在这一基础上, Gubo等 [22,29] 围绕这一体系采用STM获得了 $\text{Fe}_2\text{C}$ 、 $\text{Co}_2\text{C}$ 表面的原子分辨图像(图2b), 通过角分辨XPS (angle resolved-

XPS, AR-XPS)表征定量分析出所制得薄膜的表面 $\text{Fe}:\text{C}$ 、 $\text{Co}:\text{C}$ 比例为2, 通过STM与AR-XPS结合进一步证实了 $\text{Fe}_2\text{C}$ 与 $\text{Co}_2\text{C}$ 表面的 $\text{p4g}(2 \times 2)$ 结构.

在各种铁的碳化物中,  $\text{Fe}_2\text{C}$ 是一种典型的八面体碳化物, 由于动力学能垒和热力学不稳定性的限制, 在低温和高温费托合成中都较难直接观测到 $\text{Fe}_2\text{C}$ 的存在. 实际上, 理论研究表明, 在不同的碳化铁中, CO在 $\text{Fe}_2\text{C}$ 表面的解离和加氢势垒是最低的 [49]. 因此, 制备稳定的 $\text{Fe}_2\text{C}$ 主导的催化剂, 特别是在较高温度下, 在费托合成反应中是一种挑战. 前述在金属单晶表面, 通过控制乙烯暴露量和超高真空中退火处理的方式, 实现了 $\text{Fe}_2\text{C}$ 结构的可控制备, 为进一步探索 $\text{Fe}_2\text{C}$ 相在费托合成反应中的关键作用打下了坚实的基础.

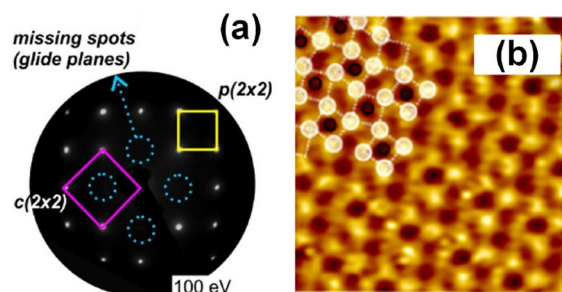


图2 (网络版彩图)具有 $\text{p4g}(2 \times 2)$ 结构的 $\text{Fe}_2\text{C}$ 表面的(a) LEED衍射图案和(b) 原子级分辨STM图像 [22,28]

**Figure 2** (Color online) (a) LEED pattern and (b) atomically-resolved STM images of  $\text{p4g}(2 \times 2)$   $\text{Fe}_2\text{C}$  surface [22,28].

### 3 模型铁基催化剂碳化机理研究

在一般工业条件下, 铁基催化剂通常在合成气( $\text{CO}$ 和 $\text{H}_2$ )氛围下发生碳化从而实现活化, 生成多种具有费托合成活性的碳化铁物相, 这一过程在粉末催化剂体系中十分复杂, 而模型催化剂体系为研究铁基催化剂的碳化机理提供了新的思路与全新的微观尺度视角.

通常来说, 最为简单的铁基模型催化剂是低指数面的铁单晶(如 $\text{Fe}(100)$ 、 $\text{Fe}(110)$ 等), 但这些表面在氧气气氛下活性较高, 且易含硫和碳等杂质难以清除, 在实验过程中也易被深度碳化, 难以保持在最佳状态, 对碳化机理的研究造成了困难. 一种有效防止过度碳化的方式是在贵金属(如 $\text{Au}(111)$ 表面)负载铁薄膜, 通过外延生长的方式可获得足够平坦的表面. 该方法在许多催化体系如 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等体系中都取得了成功<sup>[50]</sup>. Weiss和Ranke<sup>[51]</sup>也使用该方法研究了氧化铁薄膜的表面化学性质和催化活性.

在碳化机理研究方面, Mannie等<sup>[26]</sup>针对乙烯碳化 $\text{Au}(111)$ 单晶为基底的铁岛形成碳化铁的过程及原子结构进行了研究, 结果显示, 乙烯可在室温下与单层 $\text{Fe}$ 岛发生反应,  $\text{C}$ 原子在 $\text{Fe}$ 岛边缘由乙烯解离产生, 并向内扩散, 插入铁薄膜与 $\text{Au}(111)$ 基底之间, 形成部分碳化区域. 将这一结构经过退火处理, 发现原本的 $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{C}_y$ 岛屿逐渐转化为高度有序的 $\text{Fe}_x\text{C}_y$ 六方结构, 所获得的原子分辨STM图像显示晶格常数为 $0.315 \pm 0.005 \text{ nm}$  (图3). 这一结构虽不能与任何已知的碳化铁物相匹配, 但其清晰的表面晶格和可控构筑特征使其成为研究铁基费托合成表面反应机制的理想模型.

贵金属表面负载的铁膜厚度在碳化铁的形成过程中同样扮演着重要的角色, Li等<sup>[27]</sup>以 $\text{Au}(111)$ 单晶为衬底, 原子碳和乙烯为碳源制备多层碳化铁的过程中发现, 在较少铁层数时, 铁受 $\text{Au}(111)$ 基底的影响, 形成更加紧密的FCC结构, 使得碳化较难发生. 这一结果揭示了疏松的晶体结构对碳化过程的有利性. 随着铁薄膜厚度的增加, 在 $\text{Fe}/\text{Au}(111)$ 表面观测到了明显的从密排FCC结构到BCC结构转变的过程<sup>[52-54]</sup>.

Han等<sup>[24]</sup>针对铁结构影响碳化铁形成这一问题, 通过在 $\text{Cu}(100)$ 表面控制沉积铁薄膜的厚度, 分别获得了FCC- $\text{Fe}(100)$ 和BCC- $\text{Fe}(110)$ 表面, 进一步研究了 $\text{CO}$

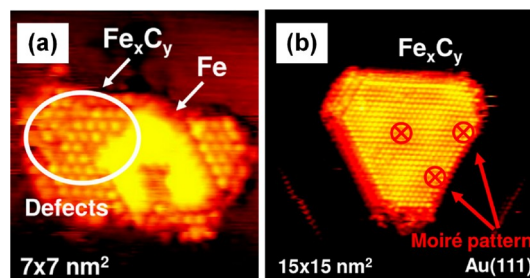


图3 (网络版彩图)  $\text{Au}(111)$ 表面在室温下碳化后形成的 $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{C}_y$ 岛屿(a)与退火后形成的高度有序 $\text{Fe}_x\text{C}_y$ 结构(b)的STM图<sup>[26]</sup>

Figure 3 (Color online) STM images of (a)  $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{C}_y$  island on  $\text{Au}(111)$  after carburization at room temperature and (b) the ordered  $\text{Fe}_x\text{C}_y$  after annealing [26].

在不同密堆积模式(FCC/BCC)的铁薄膜上的解离与重结合行为. 研究显示, 在FCC- $\text{Fe}(100)$ 表面,  $\text{CO}$ 解离后形成的 $\text{C}$ 和 $\text{O}$ 停留于表面, 分别形成 $\text{Fe}_2\text{C}$ 与 $\text{Fe}_2\text{O}$ 表面; 而在BCC- $\text{Fe}(110)$ 表面,  $\text{CO}$ 解离后生成的 $\text{C}$ 原子自发向次表层迁移, 而 $\text{O}$ 原子则停留于表面, 形成氧化铁层覆盖碳化铁层的结构. 这一解离构型的差异导致了随后在升温过程中 $\text{C}$ 、 $\text{O}$ 原子重结合动力学路径的区别: 在FCC- $\text{Fe}$ 中,  $\text{O}$ 原子在表面迁移至 $\text{C}$ 原子区域后与 $\text{C}$ 结合, 在约750 K形成 $\text{CO}$ 脱附峰; 而在BCC- $\text{Fe}$ 表面, 次表层 $\text{C}$ 原子直接与表面 $\text{O}$ 原子结合形成 $\text{CO}$ , 这一过程能垒更低因而导致更低的 $\text{CO}$ 脱附温度(图4). 这一结果同样证明了BCC- $\text{Fe}$ 的晶体结构更有利于 $\text{C}$ 的扩散, 体现了铁基催化剂的晶体结构对表面反应的巨大影响. 在模型体系中围绕 $\text{C}$ 原子扩散机制开展的研究, 为深入理解实际催化剂体系中的复杂碳化现象提供了关键微观信息, 如Niu等<sup>[55]</sup>在粉末铁基催化剂(BCC结构)的碳化实验中发现, 在单一 $\text{CO}$ 气氛中进行碳化可得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 包覆 $\text{Fe}_5\text{C}_2$ 的复合核壳型结构, 而在模型体系中所观察到的BCC- $\text{Fe}$ 薄膜上 $\text{C}$ 原子向次表层扩散的行为, 正是该核壳结构形成过程的2D简化模型. 不同维度实验结果之间的良好一致性, 不仅显著提升了结论的可信度, 也彰显了表面模型体系在实际催化研究中的重要价值.

除采用金属单晶衬底外,  $\text{SiO}_2$ 因其具有良好的提高铁基催化剂稳定性的作用, 是铁基费托合成催化剂中使用最为广泛的添加剂之一<sup>[56]</sup>.  $\text{Fe}-\text{SiO}_2$ 相互作用在弱化铁的还原和碳化中具有非常重要的作用<sup>[57-59]</sup>. Zhou等<sup>[30]</sup>使用 $\text{Si}(111)$ 单晶基底, 通过近常压XPS (near

ambient pressure-XPS, NAP-XPS)与STM相结合, 研究了载体的氧亲和性对铁的碳化路径的影响. 在干净Si(111)单晶表面和氧化后形成的SiO<sub>2</sub>表面沉积少量铁, 形成表面铁纳米颗粒, 并通过退火控制不同表面上的铁纳米颗粒大小一致. 随后在近常压CO气氛下(约1 mbar)研究了Fe在Si与SiO<sub>2</sub>表面的碳化行为(图5). 结

果表明, Si(111)表面可与CO解离产生的O原子发生反应, 形成SiO<sub>x</sub>物种, 从而减少Fe表面氧化层的覆盖, 促进CO解离和C原子的嵌入, 碳化起始温度低至100℃, 而在SiO<sub>2</sub>表面则无法有效清除CO解离产生O物种, 直到150℃碳化过程才发生. 这一结果表明, 较高氧亲和性的载体可以通过转移表面氧的方式促进CO解离和

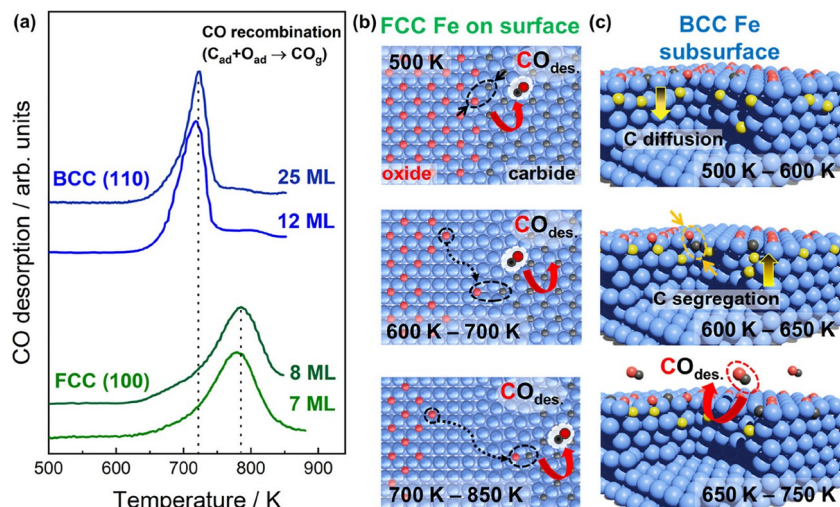


图4 (网络版彩图) (a) FCC-Fe(100)与BCC-Fe(110)表面吸附CO后的TPD实验结果. (b) FCC-Fe(100)表面C、O重结合机理示意图. (c) BCC-Fe(110)表面C、O重结合机理示意图<sup>[24]</sup>

Figure 4 (Color online) (a) TPD curves recorded during heating of presaturated CO on FCC(100) and BCC(110) Fe at RT. (b) Schematic diagram of surface atomic O and C diffusion and recombination of FCC-Fe(100). (c) Schematic diagram of surface atomic O and C diffusion and recombination of BCC-Fe(100) [24].

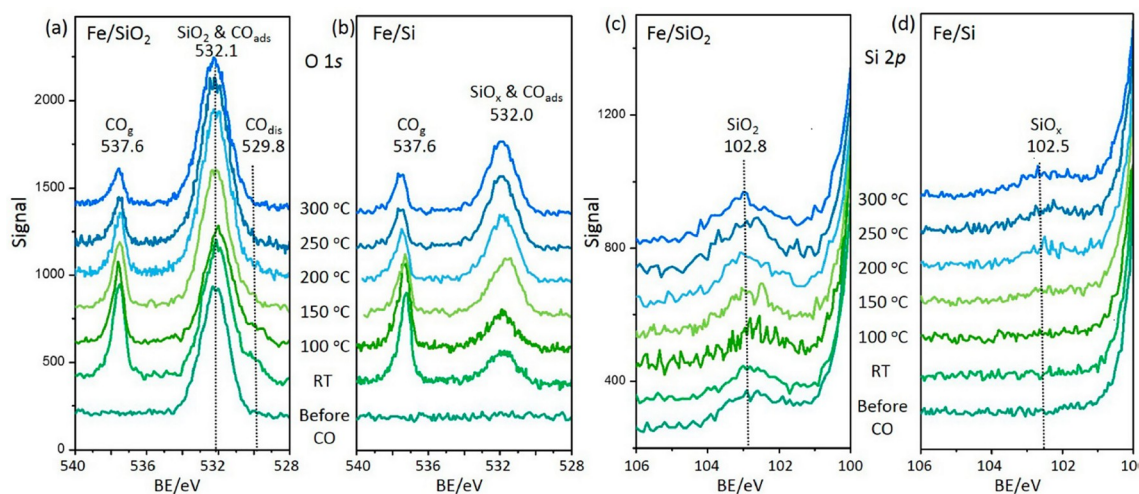


图5 (网络版彩图)不同表面经1 mbar CO气氛处理后(从室温逐步升至300℃)的O 1s和Si 2p原位XPS信号. (a) Fe/SiO<sub>2</sub>和(b) Fe/Si的O 1s. (c) Fe/SiO<sub>2</sub>和(d) Fe/Si的Si 2p<sup>[30]</sup>

Figure 5 (Color online) O 1s and Si 2p XPS signals during the *in situ* NAP experiment in a 1 mbar CO atmosphere stepwise from RT to 300°C. O 1s signals of (a) Fe/SiO<sub>2</sub> and (b) Fe/Si. Si 2p signals of (c) Fe/SiO<sub>2</sub> and (d) Fe/Si [30].

对铁的碳化, 这一发现表明了载体对铁基费托合成催化剂碳化过程的巨大影响。

#### 4 反应物活化与链增长机理研究

相比真实催化剂体系, 模型催化剂体系在阐明反应机理与分子活化过程中具有显著优势. 研究者借助模型铁基催化剂, 深入探讨了碳化铁表面CO的活化及链增长机制. Gubo等<sup>[22]</sup>构建了在Cu(100)基底上的铁薄膜表面、饱和碳化铁( $\text{Fe}_2\text{C}$ )表面和不饱和铁碳化铁( $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{C}$ )表面, 用以研究表面原子碳对CO吸附和解离反应的影响(图6). 通过在100 K下预吸附CO并进行升温, 实验证实, 在纯铁表面, CO在275~300 K区间发生解离, 产生约0.5单层(monolayer, ML)的解离产物(其中O原子和C原子各占0.25 ML). 当温度进一步升高至500 K后, STM显示表面形成分离的碳化物与氧化物岛状结构, 反映出C和O的扩散行为及其后续反应路径. 相比之下, 饱和碳化物 $\text{Fe}_2\text{C}$ 表面吸附的CO则主要以分子形式脱附, 几乎不发生解离. 在后续实验中也观察到, 在 $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{C}$ 混合表面上, 在室温下CO仅在Fe区域吸附, 而 $\text{Fe}_2\text{C}$ 区域几乎未观察到CO. 上述现象表明, 由于 $\text{Fe}_2\text{C}$ 表面已完全饱和, 表面原子碳占据了CO解离所需的四配位空位, 因而阻碍了CO分子的解离吸附途径. 这一结果表明, 完全碳饱和的碳化铁表面对于CO吸附是不利的, 具有费托合成活性的碳化铁物相很可能为表面碳未饱和的碳化铁.

Li等<sup>[27]</sup>在制备的不饱和 $\text{Fe}_x\text{C}_y$ 表面进行CO吸附发现, 虽然这一不饱和碳化铁表面在500 K下对氢气( $\text{H}_2$ )

基本不吸附, 表现为惰性, 但对预吸附的一层CO分子却在160~300 K的低温范围内即发生明显的裂解反应. XPS分析显示, 随着温度升高, C 1s中碳化物C的成分增加、O 1s中 $\text{FeO}_x$ 的特征峰增强, 说明在 $\text{Fe}_x\text{C}_y$ 表面确实发生了CO解离, 并向其中引入了额外的碳与氧(图7).

除CO活化机理的研究外, 在链增长机理的探索方面, Guo等<sup>[23]</sup>采用原位STM直观地揭示了乙烯在碳化铁表面的链增长过程. 该团队利用 $\text{Fe}(110)$ 单晶内部碳析出以及通过气相环境补充碳源, 制备出了 $\text{Fe}_3\text{C}(102)$ 表面, 在乙烯气氛下, 通过STM在表面上原位观察到了乙烯聚合的链增长过程(图8). 在原位STM下观察发现, 乙烯聚合一般发生在相邻的碳化物晶体边界处的铁原子位点上. 这主要是由于晶体边界附近的碳化铁表面富含碳缺陷, 从而成为了乙烯分子的活化位点. 乙烯分子首先在该位点吸附并转化为表面固定的乙基中间体( $\text{CHCH}_3$ ), 作为链增长的起始物; 随后新的乙烯分子通过插入此金属-碳键的方式不断延伸聚合链. 这一实验为烯聚合严格遵循Arlman-Cossee插入机理提供了直接的分子级证据(图9), 该机制假设乙烯在链生长过程中直接插入金属-碳键, 这一假设一直未从微观和时空尺度上从实验中获得直观的可视化证据.

通过上述研究结果不难看出, 不饱和的碳化铁物相在费托合成反应中至关重要. 不饱和碳化铁表面具有可被CO解离产物或链增长单体进一步“填充”的碳空位, 其活性碳原子可能位于次表面间隙或表面层的间隙位点, 在费托合成过程中, 这些位点可动态容纳新增的碳原子, 同时为费托合成过程中的链增长提供

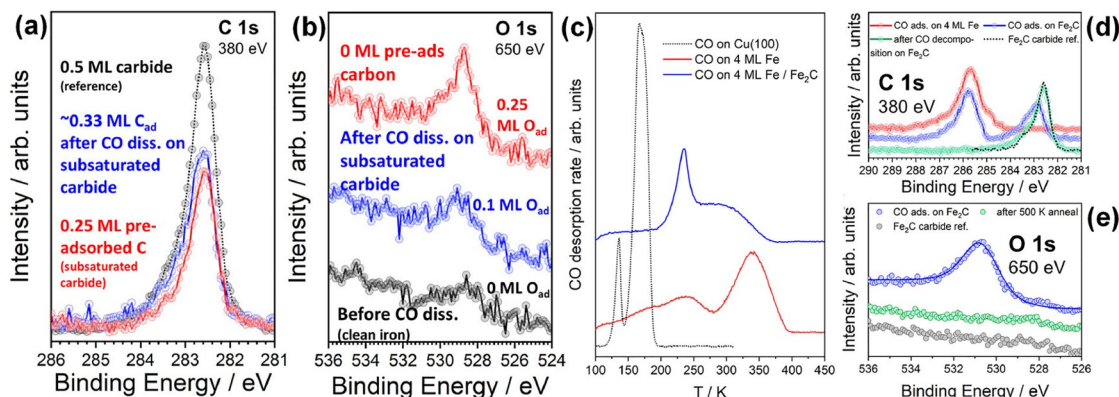


图 6 (网络版彩图) (a, b) 不饱和碳化铁和(c~e)  $\text{Fe}_2\text{C}$ 表面CO吸附<sup>[22]</sup>

Figure 6 (Color online) CO adsorption on (a, b) subsaturated iron carbide and (c~e)  $\text{Fe}_2\text{C}$  surface <sup>[22]</sup>.

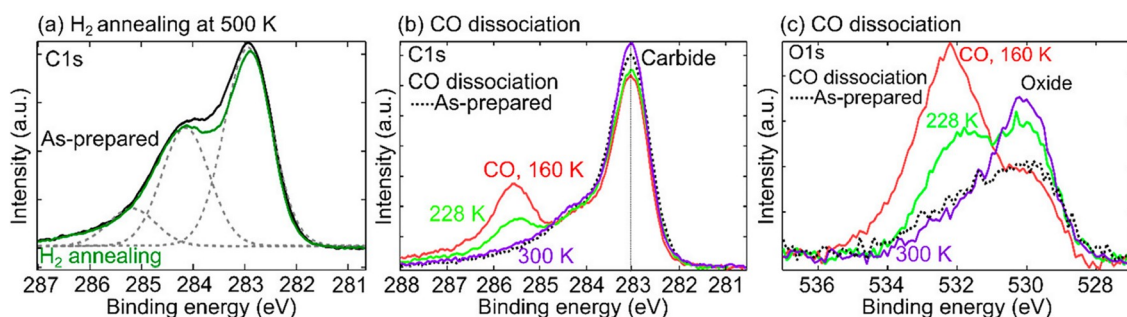


图 7 (网络版彩图) (a) 碳化铁在氢气氛围(温度500 K、压力 $2 \times 10^{-6}$  mbar)中退火后的C 1s XPS. (b, c) 从160至300 K逐步加热预吸附CO的表面后的C 1s和O 1s XPS<sup>[27]</sup>

Figure 7 (Color online) (a) Overlapped C 1s XPS spectra after annealing of the as-prepared iron carbide sample in hydrogen at 500 K and  $2 \times 10^{-6}$  mbar. (b, c) C 1s and O 1s core level spectra after heating a CO-precovered surface in steps from 160 to 300 K<sup>[27]</sup>.

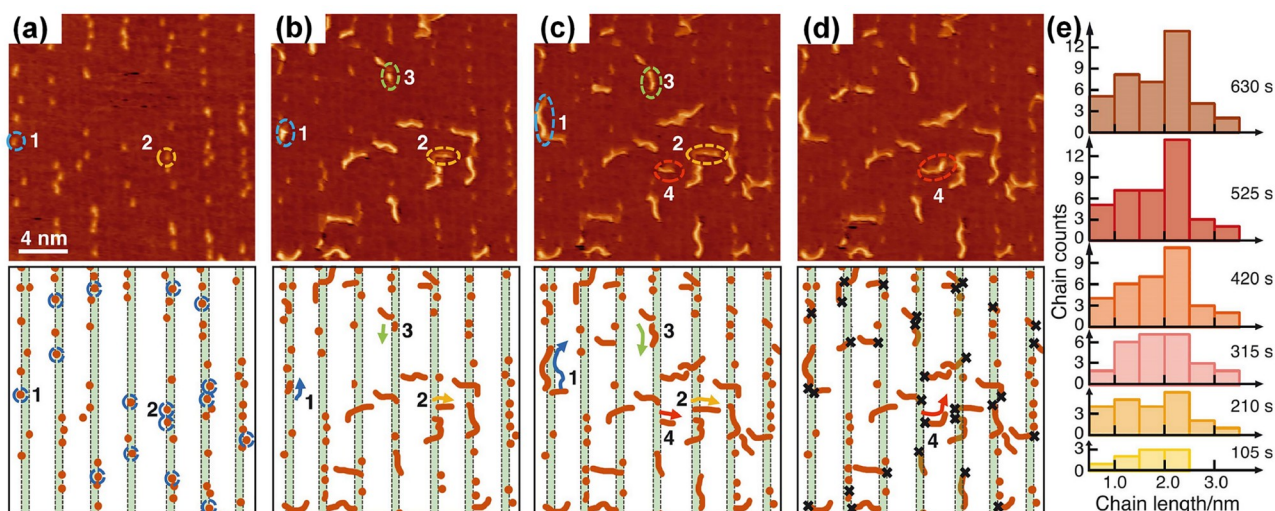


图 8 (网络版彩图) 乙烯气氛下, 原位STM观察到碳化铁表面乙烯聚合的链增长过程. 室温下碳化Fe(110)表面暴露 $1 \times 10^{-8}$  mbar  $C_2H_4$  (a) 35 s, (b) 245 s, (c) 385 s, (d) 420 s的STM图像, 及其相应的示意图(底部). (e) 原位形成聚合物链的长度分布<sup>[23]</sup>

Figure 8 (Color online) *In-situ* STM images of chain growth on the carburized Fe(110) after exposure to ethylene at room temperature (RT). STM images of the carburized Fe(110) surface under  $1 \times 10^{-8}$  mbar  $C_2H_4$  at RT were continuously recorded at (a) 35 s, (b) 245 s, (c) 385 s, and (d) 420 s, respectively, along with the corresponding schematic structures (bottom). (e) Statistical length distribution of *in situ* formed polymer chains<sup>[23]</sup>.

“碳种”, 从而促进后续C-C偶联反应.

## 5 总结与展望

尽管近年来基于模型催化剂体系的表面科学研究在揭示碳化铁活性结构、反应路径与构效关系方面取得了显著进展, 但仍有诸多关键科学问题尚未得到完全解决, 未来相关研究仍需在以下4个方面持续推进.

### (1) 原位/准原位手段下的动态表征

目前大多数的围绕铁基催化剂开展的表面科学研

究仍局限于超高真空下的静态表征, 难以反映真实反应条件下 $Fe_xC_y$ 相的演化动态. 因此, 需要进一步利用适用于高压、高温环境的STM表征技术, 实时观察在反应温度下和CO、 $H_2$ 等气氛下碳化铁表面重构机制、气体分子吸附行为以及原子尺度的表面反应机理等, 从而从微观层面实现对铁基催化剂的动态表征.

### (2) 多物种协同吸附研究

碳化铁表面的CO、 $H_2$ 、 $CH_x$ 、 $C_2H_y$ 等多种中间体的协同吸附行为对反应路径具有显著影响, 但目前的相关研究尚缺乏系统性. 未来研究者应设计共吸附

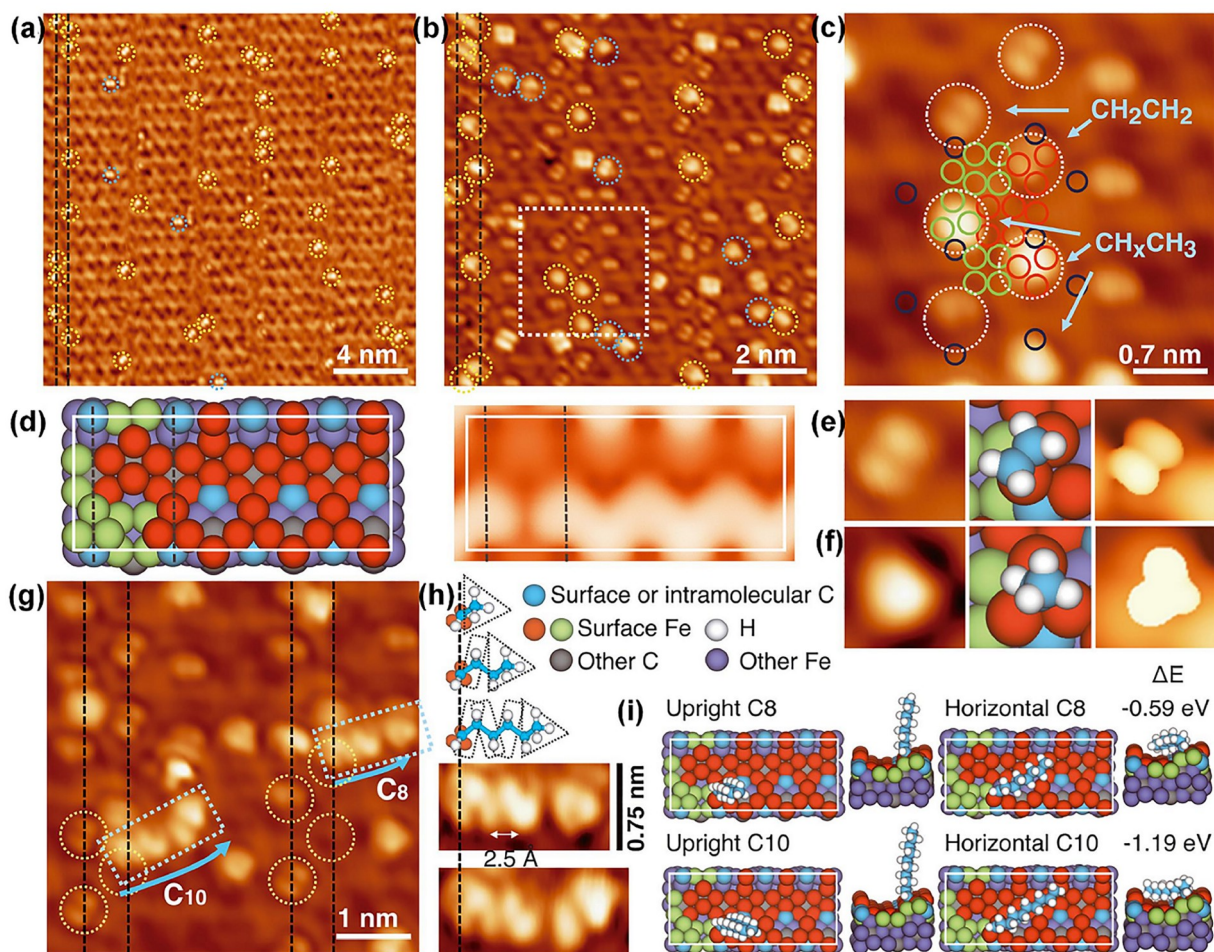


**图 9** (网络版彩图)碳化Fe(110)表面在室温下暴露于乙烯后获得的低温LT-STM. (a, b) 表面分别暴露0.12和0.6 L  $C_2H_4$ 后STM. (c) 图(b)中白色虚线框图放大STM. (d) 边界处的几何模型(左图)及其对应的模拟STM图(右图). 单个 $C_2H_4$  (e)和 $CH_3CH_3$  (f)分子的放大STM, 及其计算结构模型(中)和模拟STM(右). (g) 生长的短PE链的LT-STM. (h) 从C2到C10的聚合物链在边界处生长的示意图, 及C8和C10链的STM. (i) C8和C10链在铁碳化物层上的几何模型和吸附能差( $\Delta E$ )<sup>[23]</sup>

**Figure 9** (Color online) LT-STM images of the carburized Fe(110) after exposure to ethylene at RT. (a, b) At 0.12 and 0.6 L  $C_2H_4$  molecules preferentially adsorb on the surface, respectively. (c) Zoom-in STM image of the white dashed box in (b). (d) Boundary geometric model (left) and its corresponding simulated STM image (right). Enlarged STM images of an individual  $C_2H_4$  molecule (e) and  $CH_3CH_3$  (f), along with their calculated structure models (middle) and simulated STM images (right). (g) LT-STM image of grown short PE chains. (h) Schematic illustrations of the polymer chain growth at the boundary from C2 to C10 and the experimental STM images of C8 and C10. (i) Geometric models and calculated adsorption energy differences ( $\Delta E$ ) of upright and horizontal C8 and C10 chains on the iron carbide overlayer [23].

实验, 同时结合DFT模拟, 深入探讨各物种在不同 $FeC_x$ 结构上的共吸附协同效应、活性位点、稳定性及吸附构型等.

### (3) 多相结构与缺陷位点的构建

实验发现,  $Fe_xC_y$ 表面的费托合成反应环节(如链增长、CO裂解)优先发生在晶体边界、台阶边缘或结构错配等具有缺陷位的区域. 未来可通过设计具有特定晶界、台阶、缺陷结构的 $Fe_xC_y$ 表面, 结合原位STM/原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)技

术, 系统探究这些非理想结构对反应活性的影响, 进一步揭示实际催化剂中活性位点的本征性质.

### (4) 模型体系向真实体系的过渡

目前多数模型体系仍与实际的工业催化剂存在较大差距, 特别是在结构的复杂性(助剂、多相共存)和反应气压方面, 因此存在众所周知的“材料鸿沟”与“压力鸿沟”. 为了进一步扩展表面科学的应用边界, 未来有必要发展从表面科学向实际催化体系的过渡模型, 如构建具有复杂结构的模型、发展接近实际反应气氛

的具有较高气压的表征技术, 以提升研究结果的普适性与可推广性.

表面科学技术在解析铁基催化剂碳化行为与反应路径方面已展现强大能力, 未来应进一步突破实验技

术边界、丰富结构类型、增强反应条件模拟真实度, 进而推动表面科学研究为催化活性的本征理解与催化剂的精准设计提供深入且可靠的理论模型与指导方向.

## 参考文献

- 1 Schulz H. *Appl Catal A-Gen*, 1999, 186: 3–12
- 2 Amin M, Usman M, Kella T, Khan WU, Khan IA, Hoon Lee K. *Front Chem*, 2024, 12: 1462503
- 3 Zhai P, Li Y, Wang M, Liu J, Cao Z, Zhang J, Xu Y, Liu X, Li YW, Zhu Q, Xiao D, Wen XD, Ma D. *Chem*, 2021, 7: 3027–3051
- 4 Xiang HW, Yang Y, Li YW. *Sci Sin Chim*, 2014, 44: 1876–1892 (in Chinese) [相宏伟, 杨勇, 李永旺. 中国科学: 化学, 2014, 44: 1876–1892]
- 5 Chun DH, Rhim GB, Youn MH, Deviana D, Lee JE, Park JC, Jeong H. *Top Catal*, 2020, 63: 793–809
- 6 Zhang Q, Deng W, Wang Y. *J Energy Chem*, 2013, 22: 27–38
- 7 Zhang J, Abbas M, Chen J. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 3626–3636
- 8 de Smit E, Weckhuysen BM. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 2758–2781
- 9 de Smit E, Cinquini F, Beale AM, Safonova OV, van Beek W, Sautet P, Weckhuysen BM. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 14928–14941
- 10 Zhang Q, Kang J, Wang Y. *ChemCatChem*, 2010, 2: 1030–1058
- 11 de Smit E, Swart I, Creemer JF, Hoveling GH, Gilles MK, Tylliszczak T, Kooyman PJ, Zandbergen HW, Morin C, Weckhuysen BM, de Groot FMF. *Nature*, 2008, 456: 222–225
- 12 Gracia JM, Prinsloo FF, Niemantsverdriet JW. *Catal Lett*, 2009, 133: 257–261
- 13 Ozbek MO, Niemantsverdriet JWH. *J Catal*, 2014, 317: 158–166
- 14 Zhang J, Abbas M, Zhao W, Chen J. *Catal Sci Technol*, 2022, 12: 4217–4227
- 15 Zhao H, Liu JX, Yang C, Yao S, Su HY, Gao Z, Dong M, Wang J, Rykov AI, Wang J, Hou Y, Li WX, Ma D. *CCS Chem*, 2021, 3: 2712–2724
- 16 Wang P, Chiang FK, Chai J, Dugulan AI, Dong J, Chen W, Broos RJP, Feng B, Song Y, Lv Y, Lin Q, Wang R, Filot IAW, Men Z, Hensen EJM. *Nature*, 2024, 635: 102–107
- 17 Janbroers S, Louwen JN, Zandbergen HW, Kooyman PJ. *J Catal*, 2009, 268: 235–242
- 18 Qian F, Wang M, Wei Z, Cai Y, Sun Z, Liang R, Liu G, Qing M, Wang H, Liu J, Liu XW, Yang Y, Wen XD. *Nat Commun*, 2025, 16: 8044
- 19 Sauer J, Freund HJ. *Catal Lett*, 2015, 145: 109–125
- 20 Giannakakis G, Flytzani-Stephanopoulos M, Sykes ECH. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 237–247
- 21 Zhao Y, Li S, Sun Y. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 24920–24931
- 22 Gubo R, Rodríguez DG, Wang H, Ren P, Xiao H, Li X, Pang XQ, Yu X, Xu J, Wen XD, Yang Y, Li YW, Niemantsverdriet JWH, Weststrate CJ. *ACS Catal*, 2024, 14: 14721–14732
- 23 Guo W, Yin J, Xu Z, Li W, Peng Z, Weststrate CJ, Yu X, He Y, Cao Z, Wen X, Yang Y, Wu K, Li Y, Niemantsverdriet JW, Zhou X. *Science*, 2022, 375: 1188–1191
- 24 Han X, Ren P, García Rodríguez D, Wang H, Yu X, Zhou X, Xu J, Wen XD, Yang Y, Li YW, Niemantsverdriet JWH, Weststrate CJ, Gubo R. *ACS Nano*, 2025, 19: 11120–11132
- 25 Sieben B, Bonzel HP. *Surf Sci*, 1993, 282: 246–254
- 26 Mannie GJA, Lammich L, Li YW, Niemantsverdriet JWH, Lauritsen JV. *ACS Catal*, 2014, 4: 3255–3260
- 27 Li Y, Li Z, Ahsen A, Lammich L, Mannie GJA, Niemantsverdriet JWH, Lauritsen JV. *ACS Catal*, 2019, 9: 1264–1273
- 28 Rodríguez DG, Gleeson MA, Lauritsen JV, Li Z, Yu X, Hans Niemantsverdriet JW, Kees-Jan Weststrate CJ. *Appl Surf Sci*, 2022, 585: 152684
- 29 Gubo R, Ren P, Yu X, Zhang T, Wen X, Yang Y, Li YW, (Hans) Niemantsverdriet JW, (Kees-Jan) Weststrate CJ. *Appl Surf Sci*, 2023, 626: 157245
- 30 Zhou X, Mannie GJA, Yin J, Yu X, Weststrate CJ, Wen X, Wu K, Yang Y, Li Y, Niemantsverdriet JW. *ACS Catal*, 2018, 8: 7326–7333
- 31 Willinger MG, Zhang W, Bondarchuk O, Shaikhutdinov S, Freund H, Schlögl R. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 5998–6001
- 32 Weiss W, Ritter M. *Phys Rev B*, 1999, 59: 5201–5213

- 33 Luo X, Yi Z, Ning Y, Fu Q. *J Phys Chem C*, 2023, 127: 19536–19543
- 34 Freindl K, Wojas J, Kwiatek N, Korecki J, Spiridis N. *J Chem Phys*, 2020, 152: 054701
- 35 Condon NG, Leibsle FM, Lennie AR, Murray PW, Parker TM, Vaughan DJ, Thornton G. *Surf Sci*, 1998, 397: 278–287
- 36 Davis EM, Zhang K, Cui Y, Kuhlbeck H, Shaikhutdinov S, Freund HJ. *Surf Sci*, 2015, 636: 42–46
- 37 Genuzio F, Sala A, Schmidt T, Menzel D, Freund HJ. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 29068–29076
- 38 Redondo J, Michalička J, Kraushofer F, Franceschi G, Šmid B, Kumar N, Man O, Blatnik M, Wrana D, Mallada B, Švec M, Parkinson GS, Setvin M, Riva M, Diebold U, Čechal J. *Adv Mater Inter*, 2023, 10: 2300602
- 39 Redondo J, Lazar P, Procházka P, Průša S, Mallada B, Čahlík A, Lachnitt J, Berger J, Šmid B, Kormoš L, Jelínek P, Čechal J, Švec M. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 14312–14318
- 40 Lewandowski M, Groot IMN, Qin ZH, Ossowski T, Pabisiak T, Kiejna A, Pavlovskaya A, Shaikhutdinov S, Freund HJ, Bauer E. *Chem Mater*, 2016, 28: 7433–7443
- 41 Kraushofer F, Meier M, Jakub Z, Hütner J, Balajka J, Hulva J, Schmid M, Franchini C, Diebold U, Parkinson GS. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14: 3258–3265
- 42 Zhang K, Shaikhutdinov S, Freund H. *ChemCatChem*, 2015, 7: 3725–3730
- 43 Qin ZH, Lewandowski M, Sun YN, Shaikhutdinov S, Freund HJ. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 10209–10213
- 44 Han X, Gubo R, Ren P, Pang X, Zhang S, Wei X, Qing M, Wang H, Wen XD, Li YW, Yang Y, Yu X. *Appl Surf Sci*, 2025, 687: 162227
- 45 Gubo R, Ren P, García Rodríguez D, Yu X, Zhang T, Wen X, Yang Y, Li YW, Niemantsverdriet JW, Weststrate CJ. *J Phys Chem C*, 2023, 127: 12811–12820
- 46 Klink C, Stensgaard I, Besenbacher F, Lægsgaard E. *Surf Sci*, 1995, 342: 250–260
- 47 Weststrate CJ, Kızılkaya AC, Rossen ETR, Verhoeven MWGM, Ciobîcă IM, Saib AM, Niemantsverdriet JWH. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 11575–11583
- 48 Nandula A, Trinh QT, Saeys M, Alexandrova AN. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 5312–5316
- 49 Huo CF, Li YW, Wang J, Jiao H. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 14713–14721
- 50 Gong J. *Chem Rev*, 2012, 112: 2987–3054
- 51 Weiss W, Ranke W. *Prog Surf Sci*, 2002, 70: 1–151
- 52 Allmers T, Donath M. *New J Phys*, 2009, 11: 103049
- 53 Bulou H, Scheurer F, Ohresser P, Barbier A, Stancu S, Quirós C. *Phys Rev B*, 2003, 69: 155413
- 54 Donati F, Fratesi G, Passoni M, Casari CS, Mairov A, Bottani CE, Trioni MI, Li Bassi A. *Phys Rev B*, 2011, 83: 153404
- 55 Niu L, Liu X, Zhou X, Huo C, Xu J, Wen X, Niemantsverdriet JW, Yang Y, Li Y. *J Catal*, 2022, 407: 97–103
- 56 van de Loosdrecht J, Botes FG, Ciobîcă IM, Ferreira AC, Gibson P, Moodley DJ, Saib AM, Visagie JL, Weststrate CJ, Niemantsverdriet JW. Fischer-Tropsch synthesis: catalysts and chemistry. In: *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2013. 525–557
- 57 Suo H, Wang S, Zhang C, Xu J, Wu B, Yang Y, Xiang H, Li YW. *J Catal*, 2012, 286: 111–123
- 58 Yang Y, Xiang HW, Tian L, Wang H, Zhang CH, Tao ZC, Xu YY, Zhong B, Li YW. *Appl Catal A-Gen*, 2005, 284: 105–122
- 59 Mogorosi RP, Fischer N, Claeys M, van Steen E. *J Catal*, 2012, 289: 140–150

## Progress in surface sciences of iron carbide-based model catalysts

Xuan Wang<sup>1</sup>, Xiao Han<sup>1,2,3</sup>, Gege Wei<sup>1,2,3</sup>, Xin Yu<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China

<sup>2</sup> University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

<sup>3</sup> Synfuels China Company Limited, Beijing 101409, China

\*Corresponding author (email: [yuxin@sxicc.ac.cn](mailto:yuxin@sxicc.ac.cn))

**Abstract:** Fe-based catalysts have the advantage that they are cheap and have favorable selectivity, with a low H<sub>2</sub>/CO ratio in Fischer-Tropsch synthesis. The active phase in iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts has long been under debate, increasing evidences suggest that iron carbide is the key structure in the catalytic reaction. Since the structural evolution of iron carbide involves atomic-scale reconstruction, carbon diffusion, and changes in surface electronic states, traditional characterization methods for powdered catalysts struggle to provide *in-situ* and detailed structural information. In recent years, model catalytic systems constructed and characterized through surface science research methods have offered new avenues for exploring the structural characteristics, formation mechanisms, and reaction pathways of iron carbide. This review systematically discusses the work of Fe carbide films grown on carriers such as Au, Cu, Si, SiO<sub>2</sub>, and on Fe single crystal surfaces in recent years, the main progress and key conclusions of fundamental research on iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis using surface science technologies.

**Keywords:** iron carbide, Fischer-Tropsch synthesis, surface science

**doi:** [10.1360/SSC-2025-0194](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0194)