

石墨烯限域调控 Fe 原子的电子性质和 CO 活化机理

罗丹¹, 王建欣¹, 路宽², 王敏¹, 畅通¹

(1. 运城学院应用化学系, 运城盐湖生态保护与资源利用厅市共建山西省重点实验室, 运城 044000;
2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

摘要 基于密度泛函理论(DFT), 研究了缺陷石墨烯限域调控 Fe 原子的结构、电子性质、CO 吸附和活化性能, 揭示了 Fe 原子不同配位环境对费托活化性能的影响. 结果显示, Fe 掺杂单原子缺陷石墨烯($\text{Fe}_c@graphene$)和 Fe 掺杂二原子缺陷石墨烯($\text{Fe}_{2c}@graphene$)的结合能分别为-7.49 和-6.50 eV, 表明 $\text{Fe}_c@graphene$ 的结构更稳定. 由于 $\text{Fe}_c@graphene$ 的态密度(DOS)向左偏移值大于 $\text{Fe}_{2c}@graphene$ (1.5 eV > 0.8 eV), $\text{Fe}_c@graphene$ 结构的能量更低, 所以结构更稳定. CO 在 $\text{Fe}_c@graphene$ 和 $\text{Fe}_{2c}@graphene$ 的吸附能分别为-1.43 和-1.69 eV, 表明 CO 更稳定地吸附在 $\text{Fe}_{2c}@graphene$ 上. $\text{Fe}_c@graphene$ 和 $\text{Fe}_{2c}@graphene$ 的 *d* 带中心值分别为-1.26 和-0.83 eV; 能带带隙分别为 0.45 和 0.01 eV, *d* 带中心越接近费米能级, 带隙越小, 越有利于物种吸附, 所以 CO 更容易吸附在 $\text{Fe}_{2c}@graphene$ 上. $\text{Fe}_{2c}@graphene$ -CO 带隙增加 0.25 eV, 而 $\text{Fe}_c@graphene$ -CO 带隙降低 0.04 eV; $\text{Fe}_c@graphene$ -CO 和 $\text{Fe}_{2c}@graphene$ -CO 的集成晶体轨道哈密顿布居(ICOHP)值分别为-1.99 和-2.50 eV, 表明 $\text{Fe}_{2c}@graphene$ 与 CO 之间的相互作用更强, 而强相互作用不利于 CO 活化. 在 $\text{Fe}_c@graphene$ 和 $\text{Fe}_{2c}@graphene$ 结构中, CO 活化的最佳路径为 $\text{CO}^* \rightarrow \text{CHO}^* \rightarrow \text{CH}^* + \text{O}^*$, 有效能垒分别为 2.53 和 3.50 eV, CO 在 $\text{Fe}_c@graphene$ 上更容易活化. 因此, 活性中心 Fe 原子的三配位结构更稳定且有利于提高费托活性.

关键词 缺陷石墨烯; 铁原子; 电子性质; 一氧化碳吸附及活化

中图分类号 O643.3 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250299

Electronic Properties and CO Activation Mechanism of Fe Atom Modulated by Graphene Confinement

LUO Dan^{1*}, WANG Jianxin¹, LU Kuan², WANG Min¹, CHANG Tong^{1*}

(1. Shanxi Key Laboratory of Ecological Protection and Resources Utilization of Yuncheng Salt Lake, Department of Applied Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China;

2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract Using the density functional theory (DFT), the comprehensive and in-depth exploration was conducted into the structure, electronic properties, CO adsorption and activation performance of Fe atoms modulated by graphene confinement to reveal the influence of different coordination environment of Fe active centers on Fischer-Tropsch

收稿日期: 2025-10-15. 网络首发日期: 2025-12-08.

联系人简介: 罗丹, 女, 博士, 讲师, 主要从事理论计算方面的研究. E-mail: luodan@ycu.edu.cn

畅通, 男, 博士, 副教授, 主要从事理论计算方面的研究. E-mail: changtong@ycu.edu.cn

基金项目: 山西省应用基础研究项目(批准号: 202403021212036, 202303021211188, 202303021222243)、运城市基础研究项目(批准号: YCKJ-2023049)、来晋奖励项目(批准号: QZX-2023012)和运城学院博士科研启动项目(批准号: YQ2023025)资助.

Supported by the Applied Basic Research Program of Shanxi Province, China (Nos. 202403021212036, 202303021211188, 202303021222243), the Basic Research Program of Yuncheng, China (No. YCKJ-2023049), the Reward Program for Coming to Shanxi, China (No. QZX-2023012) and the Yuncheng University Doctoral Research Launch Project, China (No. YQ2023025).

(FT) performance. The binding energies of Fe-doped single-atom defect graphene ($\text{Fe}_c\text{@graphene}$) and Fe-doped di-atom defect graphene are -7.49 and -6.50 eV, respectively, which indicates that $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ structure exhibits greater stability compared to the $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$. The density of states (DOS) of $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ exhibits the more significant left-shift compared to that of $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$, with values of 1.5 and 0.8 eV, respectively. The greater left-shift indicates that the $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ structure possesses lower energy, and the higher stability. The adsorption energies of CO on $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ and $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ are -1.43 and -1.69 eV, respectively, which reflects that CO adsorption on $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ is more stable than that of $\text{Fe}_c\text{@graphene}$. The d band center values of $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ and $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ are -1.26 and -0.83 eV, respectively, while their energy band gaps are 0.45 and 0.01 eV, respectively. The closer the d -band center is to the Fermi level, and the smaller the band gap, which is more conducive to the adsorption of species. Thus, compared with $\text{Fe}_c\text{@graphene}$, CO has a higher propensity to be adsorbed onto $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$. The band gap of $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ -CO increases by 0.25 eV, while $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ decreases by 0.04 eV; the antibonding component of $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ -CO is more than that of $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ -CO, and the integrated crystal orbital Hamilton population (ICOHP) values are -1.99 and -2.50 eV. These suggest that the interaction between $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ and CO is stronger, while strong interaction is unfavorable for CO activation. On the $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ and $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$, the most favorable pathway for CO activation follows the sequence: $\text{CO}^* \longrightarrow \text{CHO}^* \longrightarrow \text{CH}^* + \text{O}^*$, with an effective energy barrier of 2.53 and 3.50 eV, respectively. It is easier for CO activation on $\text{Fe}_c\text{@graphene}$. Therefore, the three-coordination structure of the active center Fe is more stable and beneficial for enhancing FTS activity.

Keywords Defect graphene; Fe atom; Electronic property; CO adsorption and activity

目前,对无硫、无氮且无杂质清洁燃料的迫切需求源于有限石油资源的加速枯竭,以及环境污染问题的日益严重。费托合成(FTS)是一项来自二氧化碳、生物质及其它资源转化而得的合成气高效且经济地转化为清洁燃料的关键技术^[1-3]。

铁基催化剂凭借成本低廉、水煤气变换活性高、产物多样性好和操作温度范围广等优良性能被广泛应用于费托合成反应^[4,5]。在合成气($\text{CO} + \text{H}_2$)条件下,铁基催化剂的组成十分复杂,随着环境的改变在氧化铁、碳化铁和金属铁之间动态转化^[6,7]。在费托合成反应前, Fe_2O_3 会被还原为体心立方结构的金属铁($\alpha\text{-Fe}$),导致催化剂在反应初期呈现金属特性。在 513 K 条件下,金属铁催化剂进行费托合成反应时,穆斯堡尔光谱证实了金属铁的存在^[8],但是,金属铁容易被碳化。

铁基催化剂通常负载在较大比表面积的二氧化硅(SiO_2)和氧化铝(Al_2O_3)等氧化物载体上^[9,10]。但是, SiO_2 和 Al_2O_3 作为载体时会生成硅酸铁和铝酸铁,这些物质不易被还原,且表现出催化惰性。碳材料由于热稳定性好、较大的比表面积和优异的导电性等,成为调控金属载体相互作用的理想载体^[11,12]。其中,碳纳米管被用作费托合成生成低碳烯烃和长链烃的高选择性催化剂载体,但由于金属纳米颗粒在纳米管内外的沉积方式不同,导致催化活性存在差异^[13,14]。另一种碳载体——石墨烯在费托合成反应中表现出优异的性能^[15-17]。Ma等^[18]发现,石墨烯负载金属催化剂后,有利于金属氧化物还原,促使金属锚定在石墨烯上形成活性中心,从而影响催化剂的性能。Li等^[19]发现,由于无缺陷石墨烯与Fe之间的强相互作用,阻碍合成气在活性位点的吸附与活化。然而,缺陷石墨烯由于更大的比表面积、与Fe相互作用减弱以及暴露更多活性位点等优势,展现出更高的费托合成活性。此外,Wang等^[20]制备得到石墨烯包裹的Hägg碳化物催化剂,通过石墨烯层的保护,提高了催化剂的稳定性,铁物种不易被氧化或相变;限制水煤气变换(WGS)反应,从而减少 CH_4 和 CO_2 的生成;还显著提高了碳效率和长链烃类的选择性,为实现更环保和经济的FTS过程提供了新的可能性。

铁原子的不同配位环境对催化剂的性能存在影响。Fan等^[21]调节不同配位环境和活性位点密度得到 $\text{Fe-N}_x\text{C}_y\text{-C}(x=2\sim 4, y=0\sim 2)$ 单原子催化剂,发现其会影响 CO_2 还原反应的活性。Yang等^[22]发现,通过改变热解温度合成了具有不同配位数的单原子铁基催化剂,有利于提升磺胺甲恶唑的降解活性。Qiao等^[23]以 MgO 为模板,碳源/金属盐/配体源的混合前驱体在高温热解后,得到介孔石墨烯负载的单原子催化剂,表明配位环境的变化可以显著改变中心金属原子Mo对于 OOH^* 的吸附能力,从而调控反

应的活性和选择性. 通过改变单原子催化剂的配位数能有效地调控材料的电子结构和催化性能, 而对于费托合成铁基催化剂, 改变Fe原子的配位环境对费托活性影响的研究存在不足. 活性中心配位数在催化过程中有着关键作用, 深入探究其对费托活性的影响至关重要.

本文采用密度泛函理论研究了缺陷石墨烯负载Fe原子生成两种配位结构, 计算了掺杂结构的电子性质, 考察了反应物CO在掺杂结构的吸附及活化; 并探究了缺陷石墨烯负载铁原子的结构和性能, 明确了铁催化剂配位数与费托性能间的构效关系, 为催化剂的设计提供了理论指导.

1 理论方法和模型

1.1 计算方法

催化剂的结构、电子性质和活化性能均采用密度泛函理论(Density functional theory, DFT), 由Vienna *ab initio* simulation package (VASP) 软件计算^[24,25]. 电子交换相关能用广义梯度近似(GGA)的PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函计算. 离子与价电子之间的势能用投影缀加波(PAW)方法描述^[26-28]. 平面波截断能设为500 eV, 离子弛豫计算所受的力为0.2 eV/nm, 电子自洽迭代循环精度为 10^{-4} eV(表S1, 见本文支持信息). 由于金属铁是磁性材料, 采用自旋极化方法来计算. 选择CI-NEB方法搜索过渡态^[29], 并通过振动频率分析来验证过渡态与单个虚频的相关性. 真空层选择2 nm来阻止层间相互作用.

1.2 计算模型

石墨烯是一种二维材料, 其结构类似于具有 sp^2 杂化的六角形晶格. 采用 $13 \times 13 \times 1$ 的K点对石墨烯单胞进行计算, 优化的晶胞参数为 $a=b=0.2468$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, C—C键长为0.1425 nm, 与文献[30]报道一致. 采用 4×4 超胞作为模型, $5 \times 5 \times 1$ 的K点进行计算(表S1), 优化后的稳定结构如图1所示.

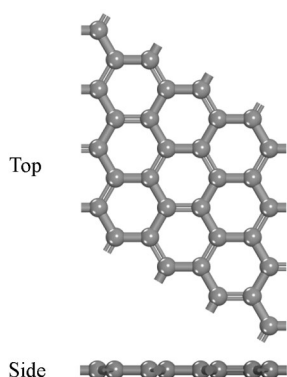


Fig. 1 Top and side views of structures of graphene

掺杂结构和过渡态采用 $5 \times 5 \times 1$ 的K点进行计算, 电子性质采用 $7 \times 7 \times 1$ 的K点进行计算.

铁原子掺杂石墨烯的结合能(E_b , eV)计算如下:

$$E_b = E_{\text{Fe@graphene}} - E_{\text{Fe}} - E_{\text{graphene}} \quad (1)$$

式中: E_{Fe} (eV) 为铁原子的能量; E_{graphene} (eV) 为缺陷石墨烯的能量; $E_{\text{Fe@graphene}}$ (eV) 为铁原子掺杂缺陷石墨烯的能量.

CO在掺杂结构的吸附能(E_{ads} , eV)计算如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Fe@graphene-CO}} - E_{\text{CO}} - E_{\text{Fe@graphene}} \quad (2)$$

式中: E_{CO} (eV) 为CO的能量; $E_{\text{Fe@graphene-CO}}$ (eV) 为CO吸附在掺杂结构的能量.

2 结果与讨论

2.1 缺陷石墨烯结构和铁原子掺杂缺陷石墨烯结构

功能化石墨烯已被广泛研究, 通过调控性能将其应用在气体传感器、超导体和超导电容器等领域. 调控石墨烯的方法: 通过高能原子/离子轰击产生空位, 并用所需的掺杂剂填充空位^[31]. 缺陷石墨烯结构和Fe原子掺杂缺陷石墨烯结构如图2所示. 缺陷石墨烯结构主要有两种: 石墨烯失去一个碳原子(Graphene-C)和失去两个碳原子(Graphene-2C)[图2(A)和(B)], 结构与实验的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)照片一致^[32]. Graphene-C缺陷为十二边形结构, 缺陷原子间的最远距离为0.448 nm, 最近距离为0.216 nm. Graphene-2C缺陷为十四边形结构, 缺陷原子间的最远距离为0.740 nm, 最近距离为0.196 nm. 结果表明, Graphene-2C缺陷空间比Graphene-C缺陷更为广阔. Graphene-C和Graphene-2C缺陷结构对石墨烯磁性的调控至关重要, 它也是B原子、N原子、稀有金属原子和过渡金属原子的理想捕获点^[30,33]. 由于Fe原子的半径大于C原子, Fe原子掺杂在缺陷石墨烯上, 导致Fe原子凸出二维平

面. Graphene-2C 的缺陷空间大于 Graphene-C, Fe 原子掺杂 graphene-C 形成的三配位催化剂 ($\text{Fe}_c\text{@graphene}$) 的凸出高于四配位催化剂 ($\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$). $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 结构中 3 个 Fe—C 键长均为 0.176 nm [图 2(C)], $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 结构中 4 个 Fe—C 键长分别为 0.203 和 0.185 nm [图 2(D)], 结果显示, 周期性结构中 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 为以 Fe 原子为中心的高对称结构, $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 为短对角线对称的结构. 根据式 (1) 计算掺杂结构的结合能可得, $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 的结合能大于 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ ($-7.49 \text{ eV} > -6.50 \text{ eV}$), $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 的结构更稳定.

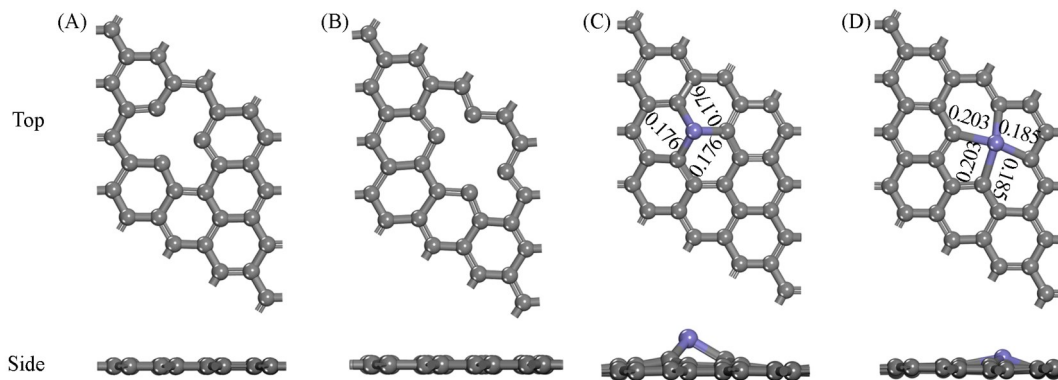


Fig. 2 Top and side views of structures of graphene-C(A), graphene-2C(B), $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ (C) and $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ (D)

C atoms are gray, Fe atom is blue.

2.2 掺杂结构的电子性质

功函数作为电子从材料表面逸出的能垒, 与材料性能相关. Hyungtak 等^[34]研究发现, 在 WO_3 中掺杂稀土金属 Y, 能够降低功函数, 从而增强光电化学活性. Fe^{3+} 掺杂的 Bi_2MoO_6 高效光催化剂, 有效降低催化剂的表面功函数, 提高了光催化固氮性能^[35]. 如图 3(A) 和 (B) 所示, $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 和 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 的功函数分别为 3.77 和 4.37 eV. 石墨烯的功函数为 4.49 eV^[36], 铁原子掺杂缺陷石墨烯, 能够降低功函数. 金属因失去电子而活化, 电子在金属中束缚越强, 功函数越大, 电子越难以从金属中逸出, 导致活化性能降低. $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 的功函数低于 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$, $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 的活化性能可能低于 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$.

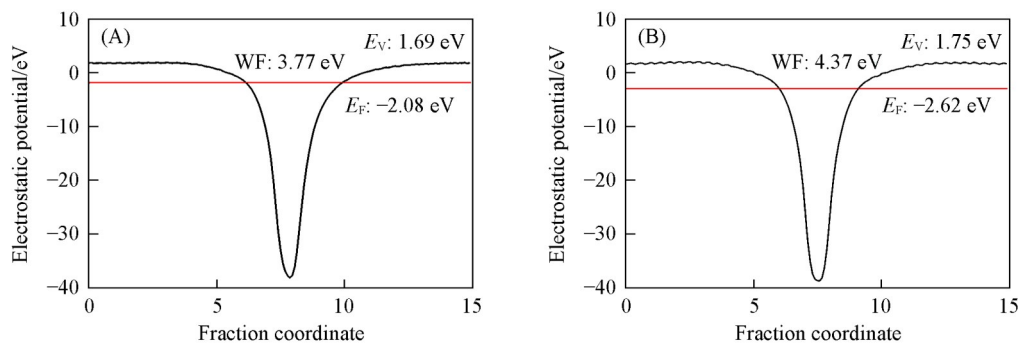


Fig. 3 Work function(WF) of $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ (A) and $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ (B)

E_V : vacuum level; E_F : Fermi level.

在 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 和 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 结构中, 铁原子和缺陷石墨烯之间存在电子转移 (黄色阴影代表电子的积累, 而青色阴影则表示电子的流失). 如图 4(A) 和 (B) 所示, 在 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 和 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 结构中, Fe 原子周围被青色阴影覆盖, 与 Fe 原子相近的 C 原子周围被黄色阴影覆盖, 结果表明, Fe 原子失去电子, 而相邻的 C 原子得到电子. 在 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 结构中, Fe 原子向周围 C 原子转移 0.68 e, C1, C2, C3 平均得到电子 0.20 e, 更外层 C4, C5, C6, C7, C8, C9 得到 0.08 e. 在 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 结构中, Fe 原子向周围 C 原子转移 0.77 e, C1, C2, C3, C4 平均得到电子为 0.15 e, 更外层 C5, C6, C7, C8 得到

0.17 e. 结果显示, 在 $\text{Fe}_c@graphene$ 和 $\text{Fe}_{2c}@graphene$ 结构中, Fe 原子向临近 C 原子共转移 0.60 e, 而向更外层电子转移数不同. 在 $\text{Fe}_c@graphene$ 结构中, Fe 原子凸出石墨烯平面, 向更外层的 C 原子转移电子少, Fe 原子与次外层 C 原子相互作用弱; 而在 $\text{Fe}_{2c}@graphene$ 结构中, Fe 原子与更外层的 C 原子相互作用强.

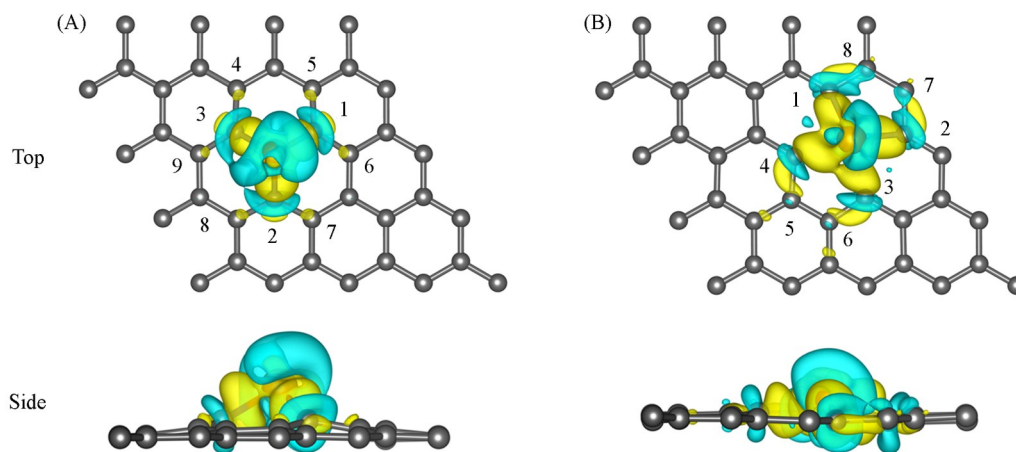


Fig. 4 Deformed charge density of $\text{Fe}_c@graphene$ (A) and $\text{Fe}_{2c}@graphene$ (B)

Graphene-C, Graphene-2C, $\text{Fe}_c@graphene$ 和 $\text{Fe}_{2c}@graphene$ 结构的态密度(DOS)如图 5(A)和(B)所示, Fe 原子掺杂导致 Graphene-C 和 Graphene-2C 缺陷结构的 DOS 向左偏移. 由于 Fe 原子轨道的混合导致 DOS 左移, 掺杂结构的电子密度能量低于缺陷结构, 增加了掺杂结构的稳定性. 此外, $\text{Fe}_c@graphene$ 的 DOS 向左偏移值大于 $\text{Fe}_{2c}@graphene$ (1.5 eV > 0.8 eV), 且 $\text{Fe}_c@graphene$ 的 DOS 更远离费米能级(E_F), 因此, $\text{Fe}_c@graphene$ 的结构更稳定.

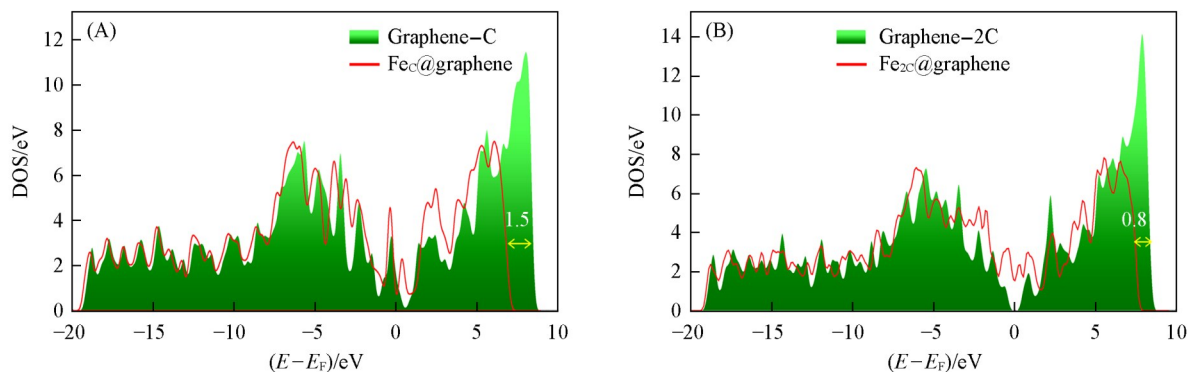


Fig. 5 DOSs of graphene-C, $\text{Fe}_c@graphene$ (A) and graphene-2C, $\text{Fe}_{2c}@graphene$ (B)

$E-E_F$ represents the energy difference between the electron energy (E) and E_F .

过渡金属 d 轨道电子结构的状态, 对于反应物的吸附有直接的影响. Zhong 等^[37]研究发现, Mn 掺杂导致催化剂 Zn_2GeO_4 晶格变化, 引起 d 带中心上移, 促进 CO_2 吸附. 此外, 在该催化剂上构筑氧空位缺陷, 降低 Mn 原子配位数, 进一步导致 Mn 位点 d 带中心上移并优化了其对于 CO_2 的吸附. $\text{Fe}_c@graphene$ 和 $\text{Fe}_{2c}@graphene$ 的 d 带中心值分别为 -1.26 和 -0.83 eV, 可见, $\text{Fe}_{2c}@graphene$ 结构中 Fe 原子的 d 带中心上移值高于 $\text{Fe}_c@graphene$. 因此, 反应物 CO 可能更容易吸附在 $\text{Fe}_{2c}@graphene$ 上.

能带是材料中电子状态的描述, 其中, 带隙的大小与材料的性能密切相关. Xu 等^[38]研究发现, H 的吸附能与不同层数的 $\text{TiO}_2(110)$ 带隙存在线性关系: 带隙越小, 氢吸附能力越强, 氧越容易活化. 在 $\text{TiO}_2(110)$ 中引入 Pt 后, 带隙进一步减小, CH_4 吸附和活化能力随之增强. $\text{Fe}_c@graphene$ 和 $\text{Fe}_{2c}@graphene$ 的能带分别如图 6(A) 和 (B) 所示, 在 $\text{Fe}_c@graphene$ 的电子结构中, 价带与导带之间存在显著的禁带区域, 其带隙宽度为 0.45 eV. 而对于 $\text{Fe}_{2c}@graphene$, 价带和导带出现了电子重叠现象, 其带隙仅为

0.01 eV. 结果显示, 由于 $\text{Fe}_{2\text{C}}@\text{graphene}$ 带隙小, 其存在促进CO分子吸附的可能性.

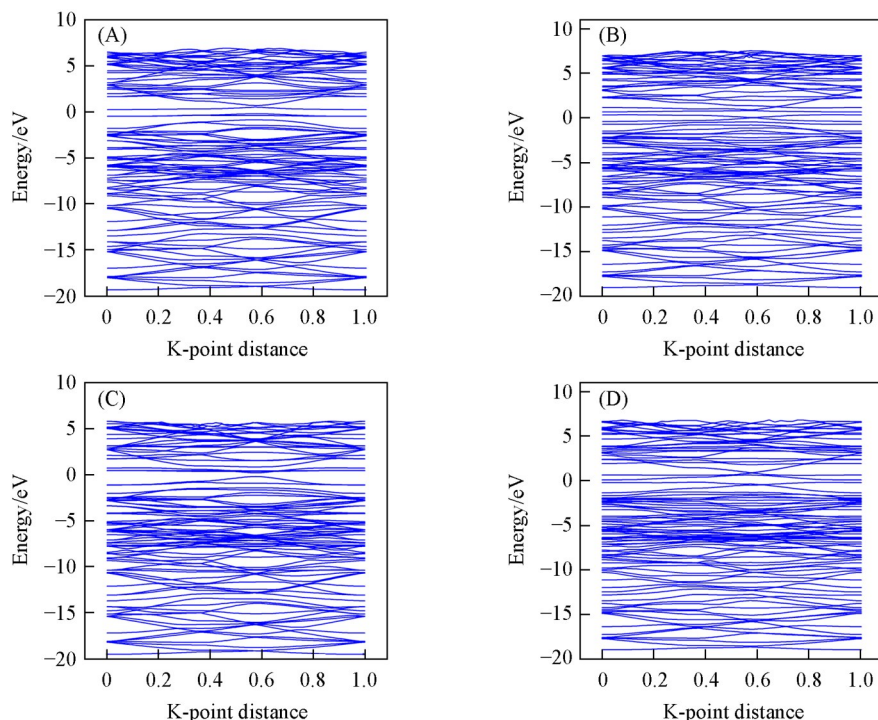


Fig. 6 Band structures of $\text{Fe}_{\text{C}}@\text{graphene}$ (A), $\text{Fe}_{2\text{C}}@\text{graphene}$ (B), $\text{Fe}_{\text{C}}@\text{graphene-CO}$ (C) and $\text{Fe}_{2\text{C}}@\text{graphene-CO}$ (D)

2.3 掺杂结构的CO吸附

在费托合成反应中, 合成气中的CO作为反应物, 其吸附过程至关重要. 图7展示了CO在 $\text{Fe}_{\text{C}}@\text{graphene}$ 和 $\text{Fe}_{2\text{C}}@\text{graphene}$ 催化剂上的吸附结构及吸附能. CO在催化剂上不同吸附位点的结果表明, 在 $\text{Fe}_{\text{C}}@\text{graphene}$ 结构中, CO垂直吸附在Fe原子的结构最稳定, 吸附能为-1.43 eV; 而在 $\text{Fe}_{2\text{C}}@\text{graphene}$ 结构中, CO倾斜吸附在Fe原子上稳定性最高, 吸附能为-1.69 eV, 可见, CO在 $\text{Fe}_{2\text{C}}@\text{graphene}$ 吸附强于 $\text{Fe}_{\text{C}}@\text{graphene}$. Yu^[39]研究发现, 单原子Sc, Ti, Y, Zr和Hf掺杂的 Ti_2CO_2 催化剂, CO吸附越强越不利于CO和 N_2O 反应.

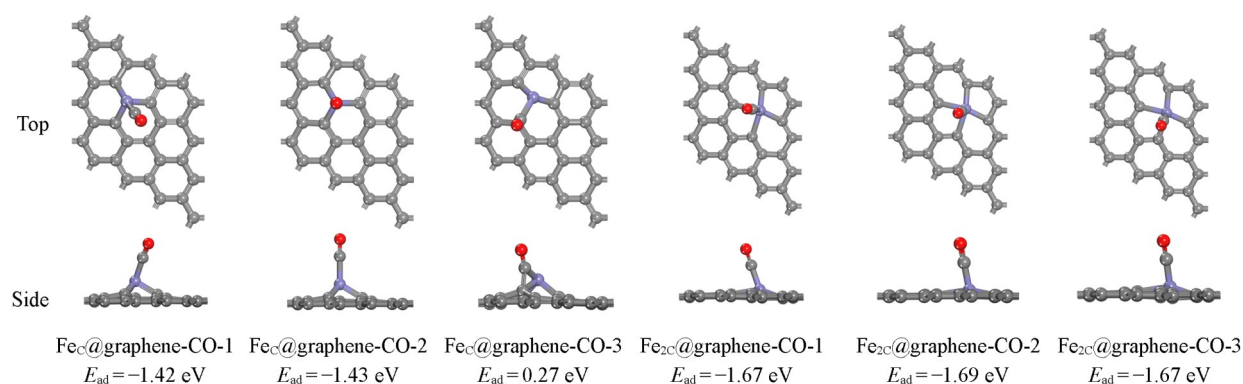


Fig. 7 Top and side views of structures of $\text{Fe}_{\text{C}}@\text{graphene-CO}$ and $\text{Fe}_{2\text{C}}@\text{graphene-CO}$

C atoms are gray; Fe atom is blue; O atom is red.

图6(C)和(D)是CO分别吸附在 $\text{Fe}_{\text{C}}@\text{graphene}$ 和 $\text{Fe}_{2\text{C}}@\text{graphene}$ 上的能带. $\text{Fe}_{\text{C}}@\text{graphene-CO}$ 的带隙为0.41 eV, $\text{Fe}_{2\text{C}}@\text{graphene-CO}$ 的带隙为0.26 eV. 在 $\text{Fe}_{\text{C}}@\text{graphene}$ 结构中, CO吸附导致HOMO能级增加0.02 eV, LUMO能级减小0.02 eV, 带隙降低0.04 eV. 在 $\text{Fe}_{2\text{C}}@\text{graphene-CO}$ 结构中, CO吸附导致HOMO能级减小0.15 eV, LUMO能级增加0.10 eV, 从而导致带隙增加0.25 eV. $\text{Fe}_{2\text{C}}@\text{graphene-CO}$ 的HOMO能级降低且LUMO能级升高, 带隙增大, 导致电子跃迁困难, 增强其与CO的吸附稳定性, 使得

CO分子难以被活化.

CO吸附在 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 和 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 上的部分电子态密度(PDOS)分别如图8(A)和(B)所示. 在能量区间内, 交叠的峰表示吸附结构中两个相近原子的成键和反键情况. 在 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ -CO的PDOS中, Fe-3d轨道和C-2p轨道存在交叠, 其中成键作用主要在-7.5 eV处, 而0.5和3.0 eV的能量位置分别对应反键作用. 在 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ -CO的PDOS中, 成键作用主要在-6.2 eV处, 而反键作用主要在4.2 eV处. $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ -CO的反键PDOS多于 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ -CO, CO吸附在 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 更稳定.

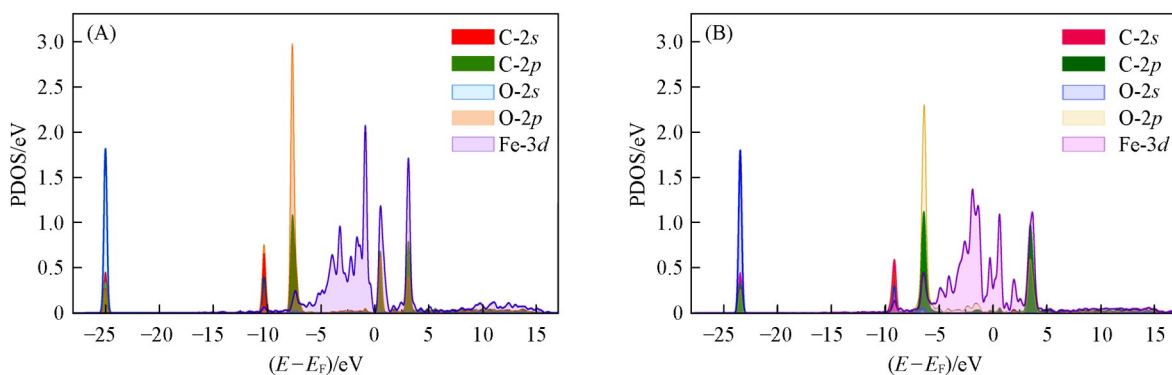


Fig. 8 PDOSs of $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ -CO(A) and $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ -CO(B)

$\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 和 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 催化剂吸附CO后, Fe与CO成键的强弱影响CO吸附和活化. 通过晶体轨道哈密顿布居(Crystal orbital Hamilton population, COHP)分析, 如图9(A)和(B)所示, 在费米能级以下($E - E_F < 0$ eV), $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ -CO的成键成分低于 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ -CO, $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ -CO的Fe—C键具有更高的稳定性, 所以CO能更稳定地吸附. 此外, $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ -CO和 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ -CO的ICOHP值(能量从最低能级积分到费米能级)分别为-1.99和-2.50 eV. Fe—C键的成键强度为 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ -CO > $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ -CO, $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 与CO之间的相互作用更强.

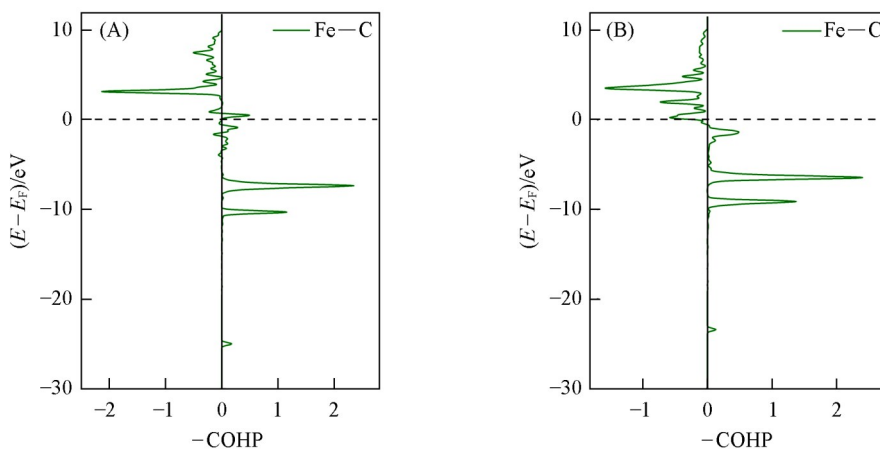


Fig. 9 -COHP of $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ -CO(A) and $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ -CO(B)

2.4 CO活化反应机理

在费托合成反应过程中, 反应物CO的活化有两种机理: (1) 直接解离生成C*和O*; (2) H助解离生成中间物种CHO*或COH*, CHO*继续解离生成CH*和O*, COH*解离生成C*和OH*^[40,41].

2.4.1 CO直接解离 在 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 和 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 催化剂上, CO直接解离的结构见图S1和图S2(见本文支持信息), 能垒和反应热列于表S2(见本文支持信息).

在 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 结构中, $\text{CO}^* \rightarrow \text{C}^* + \text{O}^*$ 反应的能垒为4.21 eV, 反应热为3.81 eV. 在 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 结构中, CO^* 直接解离生成C*和O*的能垒为4.59 eV, 反应热为2.78 eV. 与 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 相比,

$\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 具有更低的反应能垒(4.21 eV < 4.59 eV), CO更易在 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 直接解离.

2.4.2 CO的H助解离 在 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 和 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 催化剂上, CO的H助解离结构如图S3和图S4(见本文支持信息)所示,反应的能垒和反应热列于表S2(见本文支持信息).

在 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 上,一种H助解离的路径: $\text{CO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CHO}^*$, 反应能垒为 1.80 eV, 反应热为 0.01 eV. 之后, CHO^* 解离反应为: $\text{CHO}^* \rightarrow \text{CH}^* + \text{O}^*$, 反应能垒为 2.52 eV, 反应热为 1.50 eV. 另一种H助解离路径为: $\text{CO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{COH}^*$, 反应能垒为 3.89 eV, 反应热为 1.45 eV. COH^* 解离生成 C^* 和 OH^* 物种的反应能垒为 3.03 eV, 反应热为 0.42 eV.

在 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 上,一种H助解离的路径为: CO^* 和 H^* 反应生成 CHO^* 中间物种. 该反应能垒为 0.97 eV, 反应热为 0.92 eV. CHO^* 解离为 CH^* 和 O^* 的反应能垒为 2.58 eV, 反应热为 1.30 eV. 另一种H助解离路径为: CO^* 和 H^* 反应生成 COH^* 中间物种, 反应能垒为 3.11 eV, 反应热为 1.86 eV. COH^* 解离为 C^* 和 OH^* 的反应能垒为 2.87 eV, 反应热为 2.26 eV.

在CO活化反应中,有效能垒为最高反应能垒与吸附态 CO^* 或 $\text{CO}^* + \text{H}^*$ 能量之间的差值. 在 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 和 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 催化剂上, CO直接和H助解离反应能垒如图10(A)和(B)所示. 在 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 结构中, CO活化的最佳路径为: $\text{CO}^* \rightarrow \text{CHO}^* \rightarrow \text{CH}^* + \text{O}^*$, 有效能垒最低为 2.53 eV. 该反应有效能垒低于CO直接解离(4.21 eV)和另一条H助解离路径(4.48 eV). 在 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 结构中, CO活化的最佳路径为 $\text{CO}^* \rightarrow \text{CHO}^* \rightarrow \text{CH}^* + \text{O}^*$, 有效能垒为 3.50 eV, 低于CO直接解离和另一条H助解离(4.59和4.74 eV). 在 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 和 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 催化剂上, CO的H助解离有效能垒低于直接解离, CO更易进行H助解离. 在 $\text{Fe}_c\text{@graphene-CO}$ 和 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene-CO}$ 结构中, H吸附会使 Fe-C 键长分别增加 0.007 nm(由 0.188 nm 增至 0.195 nm)和 0.016 nm(由 0.172 nm 增至 0.188 nm). 此外, H吸附会增加ICOHP值(图S5, 见本文支持信息), $\text{Fe}_c\text{@graphene-CO}$ 增加 0.42 eV(由 -1.99 eV 增至 -1.57 eV), $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene-CO}$ 增加 0.86 eV(由 -2.50 eV 增至 -1.64 eV). H吸附会削弱 Fe-C 键的成键强度, 降低CO与 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 及 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 之间的相互作用, 从而促进CO的活化. 因此, 与直接解离相比, CO更易进行H助解离. 通过对比 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 和 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 的CO活化有效能垒, $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 有更低的的有效能垒(2.53 eV < 3.50 eV), CO在 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 催化剂上更易活化.

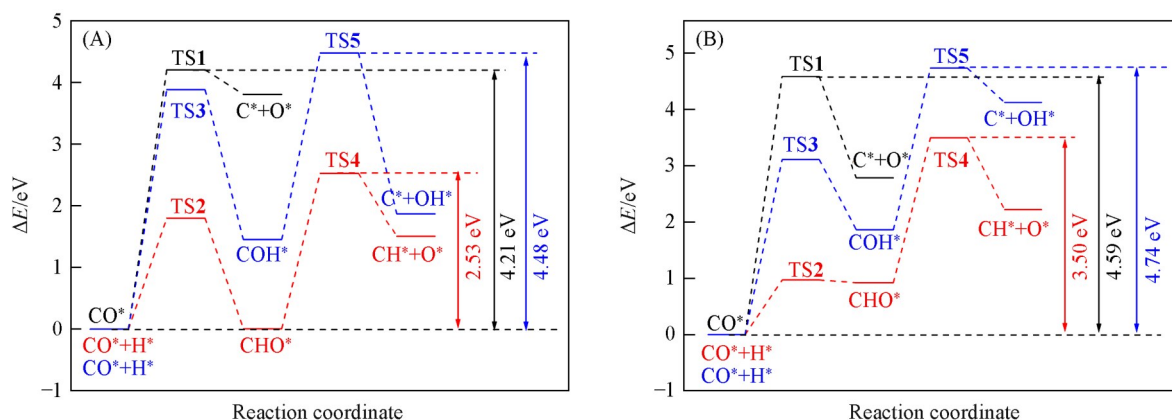


Fig. 10 Reaction barriers of CO direct and H assisted dissociation on $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ (A) and $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ (B)

3 结 论

通过DFT进行石墨烯限域调控Fe原子的结构、电子性质、CO吸附及活化性能研究. 结果显示, $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 的结构稳定性强于 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$. 由于Fe原子掺杂导致Graphene-C和Graphene-2C的DOS向左偏移, 且 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 的偏移值大于 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$, 所以 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 结构更稳定. CO在 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 和 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 上的吸附能排序为 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene-CO} > \text{Fe}_c\text{@graphene-CO}$. 与 $\text{Fe}_c\text{@graphene}$ 相比, $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 的 d 带中心上移值更大, 且带隙更小, 从而有利于CO吸附. PDOS和COHP结果显示, CO吸附在 $\text{Fe}_{2c}\text{@graphene}$ 上更稳定, Fe与CO相互作用更强, 而强相互作用不利于CO活化. 与

$\text{Fe}_{2\text{C}}@\text{graphene}$ 相比, CO 在 $\text{Fe}_{\text{C}}@\text{graphene}$ 上的活化有效能垒更低, 有利于 CO 活化. 因此, $\text{Fe}_{\text{C}}@\text{graphene}$ 结构更稳定且促进 CO 活化. 本研究揭示了铁原子配位数与费托反应活性间的关系, 为催化剂的设计提供理论依据.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250299>.

参 考 文 献

- [1] Fischer F., Tropsch H., *Brennst. Chem.*, **1923**, *4*, 276—285
- [2] Fischer F., Tropsch H., *Brennst. Chem.*, **1926**, *7*, 97—104
- [3] Brady R. C., Pettit R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 1287—1289
- [4] Venter J., Kaminsky M., Geoffroy G. L., Albert V. M., *J. Catal.*, **1987**, *103*, 450—465
- [5] Smit E. D., Weckhuysen B. M., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 2758—2781
- [6] Ramoshibidu P. M., Nico F., Michael C., Eric Van S., *J. Catal.*, **2012**, *289*, 140—150
- [7] Smit E. D., Cinquini F., Beale A. M., Safonova O. V., Van Beek W., Sautet P., Weckhuysen B. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 14928—14941
- [8] Niemantsverdriet J. W., Van Der Kraan A. M., Van Dijk W. L., Van Der Ban H. S., *J. Phys. Chem.*, **1980**, *84*, 3363—3370
- [9] Commereuc D., Chauvin Y., Hugue F., Basset J. M., Olivier D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1980**, *4*, 2154—2155
- [10] Zhang C., Yang Y., Teng B., Li T., Zheng H., Xiang H., Li Y., *J. Catal.*, **2006**, *237*, 405—415
- [11] Sun B., Xu K., Nguyen L., Qiao M., Tao F., *ChemCatChem*, **2012**, *4*(10), 1498—1511
- [12] Torres G. H. M., Bitter J. H., Davidian T., Ruitenbeek M., Dugulan A. I., Krijn P., De J. K. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 16207—16215
- [13] Schutle H. J., Graf B., Xia W., Muhler M., *ChemCatChem*, **2012**, *4*, 350—355
- [14] Abbaslou R. M. M., Soltan J., Dalai A. K., *Appl. Catal. A*, **2010**, *379*, 129—134
- [15] Cheng Y., Lin J., Xu K., Wang H., Yao X., Pei Y., Yan S., Qiao M., Zong B., *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 389—399
- [16] Wei Y., Luo D., Zhang C., Liu J., He Y., Wen X., Yang Y., Li Y., *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, *8*, 2883—2893
- [17] Zhang Z., Wei Y., Yu J., Ren M., Zhao C., Chen F., Zhang C., Jiang Y., Guo L., Sun S., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2024**, *12*, 17158—17166
- [18] Zhao H., Zhu Q., Gao Y., Zhai P., Ma D., *Appl. Catal. A*, **2013**, *456*, 233—239
- [19] Wei Y., Yan L., Ma C., Zhang C., Sun S., Wen X., Yang Y., Li Y., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2020**, *3*, 7182—7191
- [20] Zhang X. Q., Li Z., Sun W., Zhang Y. H., Li J. L., Wang L., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2024**, *121*(50), e2407624121
- [21] Wang J., Song Y. Y., Chen C., Zhao X., Fan W. L., *ACS Catal.*, **2023**, *13*, 15794—15810
- [22] Lin Y. F., Wang Y., Weng Z. L., Zhou Y., Liu S. Q., Ou X. W., Xu X., Cai Y. P., Jiang J., Han B., Yang Z. F., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*, 10032
- [23] Tang C., Jiao Y., Shi B. Y., Liu N. J., Xie Z. H., Chen X., Zhang Q., Qiao S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 9171—9176
- [24] Kresse G., Furthmüller J., *Comp. Mater. Sci.*, **1996**, *6*, 15—50
- [25] Kresse G., Furthmüller J., *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, 11169—11186
- [26] Blochl P. E., *Phys. Rev. B*, **1994**, *50*, 17953—17979
- [27] Kresse G., *Phys. Rev. B*, **1999**, *59*, 1758—1775
- [28] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*, 3865—3868
- [29] Henkelman G., Jonsson H., *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 9978—9985
- [30] Luo D., Ren P. J., Liu X. C., Gao R., Zhou Y. W., Guo W. P., Yang Y., Li Y. W., Wen X. D., *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 24037—24045
- [31] Majidi R., *Theor. Chem. Acc.*, **2017**, *136*, 109
- [32] Wang H. T., Wang Q. X., Cheng Y. C., Li K., Yao Y. B., Zhang Q., Dong C. Z., Wang P., Schwingschlögl U., Yang W., Zhang X. X., *Nano. Lett.*, **2012**, *12*, 141—144
- [33] Chen J. H., Li L., Cullen W. G., Williams E. D., Fuhrer M. S., *Nat. Phys.*, **2011**, *7*, 535—538
- [34] Shankara S. K., Ranveer S., Hyungtak S., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, *295*, 120269
- [35] Meng Q. Q., Lv C., Sun J. X., Hong W. Z., Xing W. N., Qiang L. S., Chen G., Jin X. L., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, *256*, 117781
- [36] Yu Y. X., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 8910—8917
- [37] Ma Z. F., Liu X., Wang X. S., Luo Z. G., Li W. R., Nie Y. H., Pei L., Mao Q. N., Wen X., Zhong J. S., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *468*, 143569
- [38] Zhang H. M., Zhang Z. Q., Liu Y. M., Fang X. Z., Xu J. W., Wang X., Xu X. L., *Phys. Chem. Lett.*, **2021**, *12*, 9188—9196
- [39] Yu Y. X., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2025**, *695*, 137799
- [40] Huo C. F., Li Y. W., Wang J. G., Jiao H. J., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 14108—14116
- [41] Zhang R. G., Liu F., Wang Q., Wang B. J., Li D. B., *Appl. Catal. A: General.*, **2016**, *525*, 76—84

(Ed.: Y, K, S)