

山西煤化所在含碳资源的催化转化研究中获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/12727.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

当前，化石燃料在全球一次能源需求的占比中较大。含碳资源的催化转化是世界范围内经济增长和能源结构调整

过程中面临的主要挑战，也是未

来通过“负排放”技术（即CO₂

的捕获与转化）实现全球“碳中和”目标的重要技术路径之一。考虑到经济效益和产业化，含碳资源的大规模转化需要廉价且高效的非贵金属型过渡金属催化剂。

近年来，中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室研究员温晓东团队利用量子力学及分子轨道理论相结合的方法，系统研究铁、钴、镍、钼等廉价过渡金属在催化含碳分子转化过程中不同碳化学势（ μ_C ）下形成的碳物种所导致的催化剂结构、形貌、电子性质和催化性能的影响（图1），并取得了一系列成果。近期，发表的研究综述基于研究团队已有成果，总结和讨论了该领域近年来的基础研究进展，展望了目前存在的难题和未来的发展。

以Fe在费托合成过

程中的碳化为例，该综述从碳化铁团

簇结构开始，讨论了Fe_xC_y各种可能的稳定结构和Fe-Fe、Fe-C键长、Fe原子磁矩、电荷、内聚能随团簇尺寸、Fe/C比例的变化规律。研究人员进一步结合实验中的认知，讨论了基于密度泛函理论（DFT）和分子动力学（MD）模拟的体相Fe各个晶面上的渗碳过程。研究发现碳化深刻影响催化剂的各种性质。基于DFT、原子热力学理论和Wulff构造，研究人员揭示了Fe不同表面碳化过程中的 μ_C 、Fe原子电荷、d带中心、表面能、颗粒形貌、表面反应能垒等随碳化程度的变化情况；基于MD的动态模拟，讨论了不同反应条件下碳化对Fe的晶格密堆积方式、表面重构和催化活性的调控机制（图2）。在关于Co、Ni、Mo等过渡金属的讨论中，研究人员比较了不同金属碳化过程的特征。该研究的主要结论如下：

（1）碳对过渡金属物相的调控：研究人员开发了基于量子力学的结构预测方法；结合原子热力学，引入碳势描述不同反应条件（温度、压力、反应气氛）对催化剂结构的影响，建立了金属碳化物热力学相图，为实现物相可控提供了热力学理论基础和相关指导。

（2）碳对过渡金属表面结构的调控：研究人员利用量子力学对表面能进行精确计算；结合原子热力学引入碳势，使用Wulff形貌构造原理，“原位条件下”动态揭示了过渡金属表面形貌随碳势的演化趋势，该预测方法可预测任意化学环境（温度、压强、反应物覆盖度）下，催化剂颗粒形貌的变化情

况。该研究思路也进一步扩

展至表面O物种、表面吸附物种（CO、H₂

、助剂金属等)对形貌的调控研究中,并实现了从理论层面系统预测表面结构的热力学相图。

(3) 碳对过渡金属表面反应的调控:通过探索过渡金属碳化物种表面,该研究发现表面碳覆盖度对反应产物的影响不能小觑,碳不仅通过调控表面配位环境调控反应物种的吸附(如改变表面金属/C、C/H、C/O比例),而且表面碳进一步参与含碳物种的转化过程,进而碳势影响反应产物的生成。

(4) 碳对过渡金属催化剂体系的设计思路:实验和理论表明,渗碳过程伴随催化剂颗粒形貌及各个表面暴露比例的变化,渗碳过程改变了催化剂的电子性质,使金属表面更加富电子,进而对相应反应进行调控。因此,形成了从气相碳势-表面碳势-体相碳势的联动,构成了相互牵引和关联的碳势循环,也便形成了碳势过渡金属催化剂体系的调控机制和理论基础。

研究人员在铁基催化剂方面(活性物相调控、甲烷生成机理、活性表面稳定性的调控等理论研究)的研究成果为中科合成油铁基费托合成工业催化剂的开发提供了依据和理论基础,该催化剂已应用于百万吨级高温铁基浆态床煤炭间接液化商业项目。该研究团队在钼基催化剂方面(表面终结结构调控、表界面电子迁移机制及反应机理的理论研究等)的理论研究为新型低温制氢高效催化剂的开发及机理分析提供了理论基础。

此外,该综述还展望了该领域的发展方向,包括:(1)发展原位模拟方法,实现对反应条件下催化剂真实结构的有效模拟。考虑到实际催化过程复杂的条件变化,因此发展出可描述催化体系(甚至混合)物相动态变化的理论方法,如密度泛函紧束缚(DFTB)、反应力场(ReaxFF)和基于机器学习的势函数等,已成为动态理论研究的重要方向;(2)进行基于数据驱动的反应位点统计分析。在多数的含碳物种催化转化过程中,活性中心复杂多变,无明确的活性位点结构,使反应机理仍存在争议,因此发展出具有统计学意义的活性中心识别方法(即数据驱动的理论建模方法),其是解决该问题的技术手段之一,因此需针对特定的催化反应体系对数据信息进行有效积累,从而实现数据高效利用;(3)进一步发展原位表征手段,获取催化剂在真实工况下的原子尺度信息。亟需在原位或反应条件下发展先进的实验表征技术,进而实现在原子水平上深入理解碳与过渡金属的相互作用机制,而这些技术的发展有望通过发展理论方法、建模工具、数据技术等并结合先进表征方法的共同进步和集成实现。

相关研究成果发表在ACS

Catalysis上,山西煤化所副研究员刘星辰为论文第一作者,温晓东为论文通讯作者。

[论文链接](#)

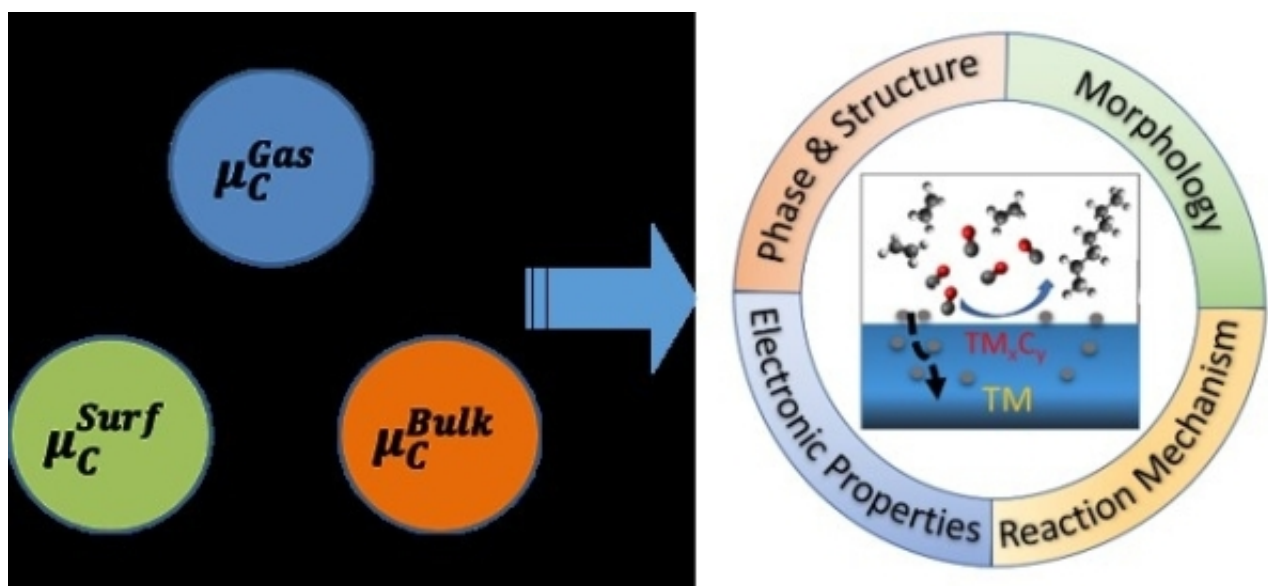


图1.含碳分子气氛产生的高气相碳势与催化剂表面、体相碳势之间的平衡效应可导致过渡金属催化剂在催化过程中的（部分）碳化现象，并影响催化剂的活性结构、形貌、电子结构、催化活性及产物选择性等

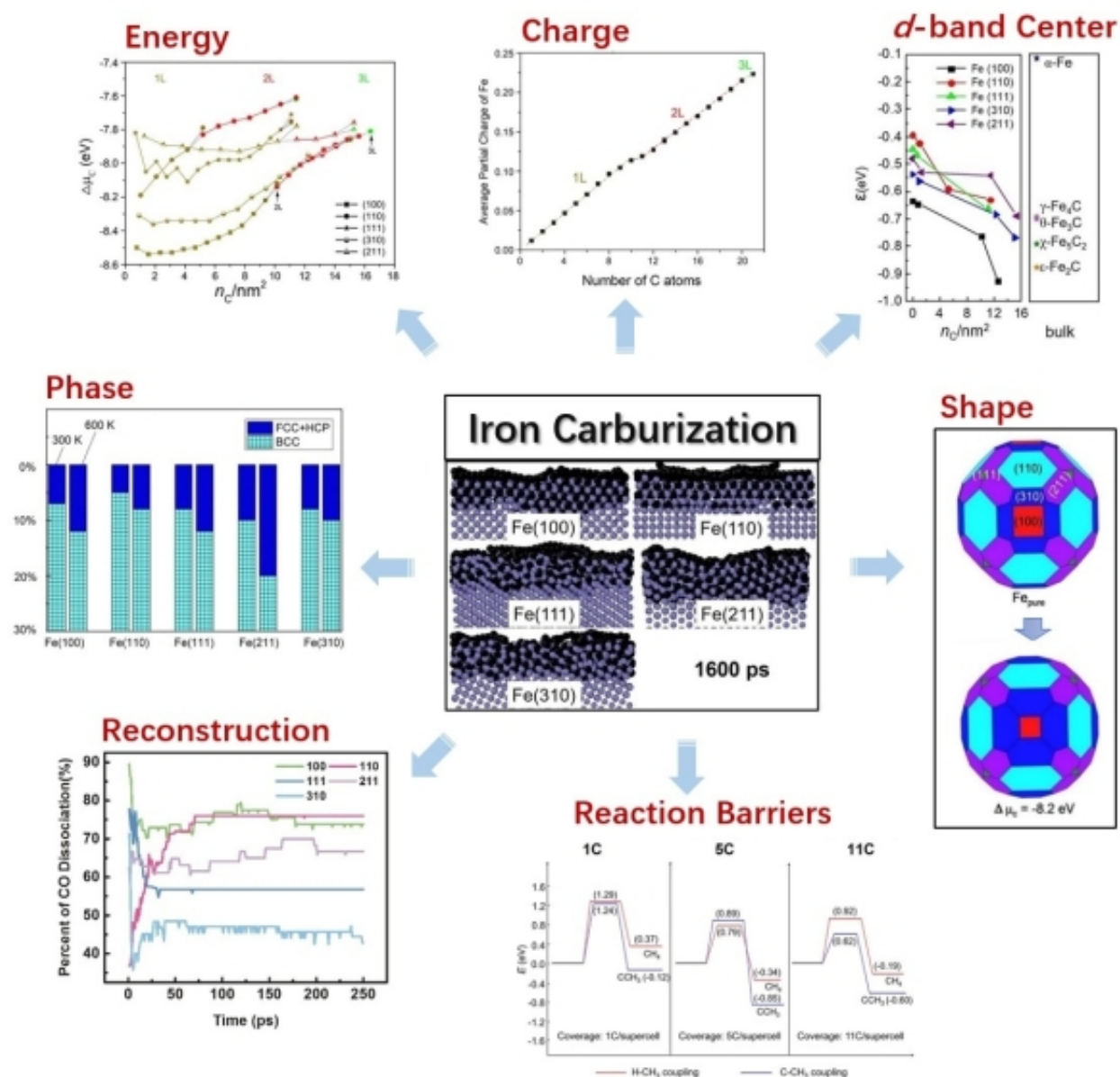


图2. Fe颗粒表面碳化导致的表面碳势、Fe原子电荷、d带中心、密堆积方式、颗粒形貌、表面重构以及表面反应能垒的变化

研究团队单位：山西煤炭化学研究所

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发