

χ -Fe₅C₂ 与 θ -Fe₃C 在逆水煤气变换中的结构演变规律

孙泽平^{1,2}, 梁瑞康^{1,2}, 魏子都², 张超^{1,2}, 相宏伟^{2,3}, 武建兵^{1,*}, 刘兴武^{2,*}

(1. 山西大学 化学化工学院, 山西 太原 030006; 2. 中科合成油技术股份有限公司, 北京 101407;

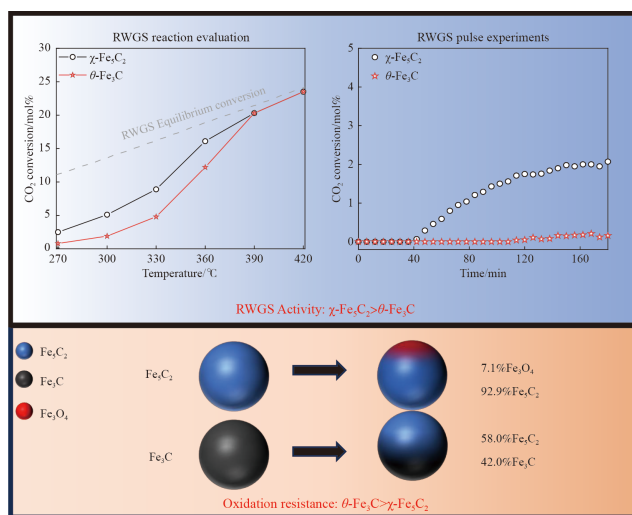
3. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤炭高效低碳利用全国重点实验室 山西 太原 030001)

摘要: 铁基催化剂在 CO₂/H₂ 气氛中常经历动态的碳化与氧化相变, 其活性相识别及稳定性调控仍是影响其工业应用的关键问题。本工作采用气固渗碳法分别制备高纯度的单相 χ -Fe₅C₂ (Hägg 碳化物) 与 θ -Fe₃C (cementite), 通过 XRD、穆斯堡尔谱(MES)系统确认其结构纯度。利用固定床反应 (H₂/CO₂ = 1, 0.1 MPa, 270–420 °C)、脉冲实验 (270 °C) 及原位 XRD (10% CO₂/He, 340 °C) 等手段, 深入探讨两者在逆水煤气变换(RWGS)反应中的活性表现与结构演变路径。结果表明, χ -Fe₅C₂ 具有更高的 RWGS 活性, 但在反应过程中更易氧化; θ -Fe₃C 则表现出较强的抗氧化稳定性, 但其 RWGS 活性较低。在含 H₂ 的 RWGS 工况下, θ -Fe₃C 可部分转化为 χ -Fe₅C₂; 而 10% CO₂ 气氛下, 两者均直接氧化为 Fe₃O₄, 未观察到碳化铁相间转变。上述结果揭示了 χ -Fe₅C₂ 与 θ -Fe₃C 在不同气氛下的演变机制差异, 为铁基费托及 RWGS 催化剂的相结构调控与运行稳定性优化提供了实验依据。

关键词: χ -Fe₅C₂; θ -Fe₃C; RWGS 反应; 原位 XRD

中图分类号: TQ426

文献标识码: A



Structural evolution regulation of χ -Fe₅C₂ and θ -Fe₃C in the reverse water-gas shift reaction

SUN Zeping^{1,2}, LIANG Ruikang^{1,2}, WEI Zidu², ZHANG Chao^{1,2}, XIANG Hongwei^{2,3},
WU Jianbing^{1,*}, LIU Xingwu^{2,*}

¹ College of Chemistry & Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030001, China;

² Synfuels China Co., Ltd., Beijing 101407, China;

³ State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China

Abstract: Iron-based catalysts often undergo dynamic carburization and oxidation phase transitions in a CO₂/H₂ atmosphere. The identification of the active phase and the control of stability remain key challenges affecting their industrial application. This study employed a gas-solid carburization method to prepare high-purity single-phase χ -Fe₅C₂ (Hägg carbide) and θ -Fe₃C (cementite), with their structural purity systematically confirmed by XRD and Mössbauer spectroscopy (MES). Using techniques including fixed-bed reactor tests (H₂/CO₂=1, 0.1 MPa, 270–420 °C), pulse experiments (270 °C) and *in situ* XRD (10% CO₂/He, 340 °C), the catalytic performance and structural evolution pathways of these carbides in the reverse water-gas shift (RWGS) reaction were thoroughly investigated. The results indicate that χ -Fe₅C₂ exhibits higher RWGS activity but is more susceptible to oxidation during the reaction. In contrast, θ -Fe₃C demonstrates stronger

Received: 2025-10-24; Revised: 2025-11-28

Foundation items: Supported by the National Natural Science Foundation of China (22072079, 22172183, 22572210), Beijing Natural Science Foundation (L255001), Shanxi Province Basic Research Program (202403011241005).

国家自然科学基金面上项目(22072079, 22172183, 22572210), 北京市自然科学基金(L255001)和山西省基础研究计划(202403011241005)资助

*Corresponding author. Tel: 13754879626, 18610129709, E-mail: wujianbing@sxu.edu.cn, liuxingwu@sxicc.ac.cn.

DOI: 10.3724/2097-213X.2025.JFCT.0035 CSTR: 32157.14.2097-213X.2025.JFCT.0192 Associated Data DOI: 10.57760/sciencedb.j00124.00331

anti-oxidation stability but lower RWGS activity. Under RWGS conditions with H₂, θ -Fe₃C can partially transform into χ -Fe₅C₂. However, in 10% CO₂ atmosphere, both carbides are directly oxidized to Fe₃O₄, with no observed phase transformation between the iron carbides. These findings reveal the differences in the evolution mechanisms of χ -Fe₅C₂ and θ -Fe₃C under different atmospheres, providing experimental basis for the regulation of phase structure and optimization of operational stability in iron-based Fischer-Tropsch and RWGS catalysts.

Key words: χ -Fe₅C₂; θ -Fe₃C; RWGS reaction; *in situ* XRD

煤、生物质、天然气等含碳资源可通过费托合成过程高效转化为液体燃料与基础化学品,进而精细加工为塑料、橡胶、纤维等高附加值产品,是实现碳资源高效利用与价值提升的重要路径^[1-5]。目前,广泛应用的费托催化剂主要包括 Fe 基、Co 基与 Ru 基体系。其中,Fe 基催化剂因原料丰富、成本低廉、适应温区宽泛,且具备协同水煤气变换(WGS)反应能力,在煤、CO₂、甲醇等 C1 平台向液体燃料和低碳烯烃转化中展现出独特优势^[6-9]。然而,铁基催化剂的费托反应过程、活性相结构及催化机理极为复杂^[10-12],这为理性设计和性能优化带来了巨大挑战。

铁基费托催化剂的复杂性主要源于其在多气氛耦合(CO、H₂、CO₂、H₂O)条件下同时发生还原、渗碳与氧化三类动态过程:在还原性气氛中易生成金属铁或碳化铁,在氧化性气氛中又可能转化为氧化铁,从而形成氧化铁-金属铁-碳化铁等多相共存状态^[11]。该动态“碳化-氧化-重构”过程不仅影响催化剂的短期活性,也决定其长期稳定性与产物选择性。

尽管目前文献普遍报道的活性相主要包括 Fe₂C、Fe₇C₃、Fe₅C₂ 和 Fe₃C 等^[13-15],并且铁基催化剂在费托反应过程中失活的主要原因之一就是活性相被氧化^[16-20],但由于反应条件下物相结构的动态演变与复杂性,关于各物相本征活性、稳定性及其在真实反应环境中的演变路径仍尚不明确。Smit 等^[21]将 XRD、XAFS、Raman 等多种表征手段联用,对 Fe₂O₃ 的渗碳及费托过程结构变化进行研究,绘制出不同碳势和温度下的碳化铁演变图,发现随着温度降低、反应压力增加、CO 浓度增加、水分压增加时,碳势会增大,高碳势和低碳势下预处理的 Fe₂O₃ 在费托反应中的结构变化会有不同表现。Peter 等^[22]在模型 FeC_x 样品上进行原位 XAFS 研究,在 350 °C、H₂O/CO 比为 1.15 的条件下,碳化铁发生表面氧化并生成 FeO_(1-x)。通过控制表面 H₂O 浓度,FeC_x@FeO_(1-x) 核壳结构可稳定内部 FeC_x 以防止其被氧化,但该结构对温度变化高度敏感。Ding 等^[23]采用 MES、XPS、DRIFTS、H₂&CO-TPD 等多种表征技术,对沉淀铁基费托合

成催化剂的还原与渗碳行为进行研究,在氢气气氛中,铁物相的相变过程为 α -Fe₂O₃→Fe₃O₄→FeO→ α -Fe,且该过程在催化剂体相和表层均会发生。所有还原态铁物种均能发生渗碳反应,但其渗碳能力顺序为 α -Fe>FeO>Fe₃O₄。在费托合成反应过程中,碳化铁与 Fe(II)氧化物物种会达到平衡状态,不会出现 α -Fe 中间态。催化剂表层还原态铁物相向碳化铁(尤其是 Fe₅C₂)的转化,对促进烃类物种的生成具有积极作用。Zhu 等^[24]使用原位 XRD 观察 α -Fe 在 $n(\text{H}_2):n(\text{CO}_2)=3$ 条件下的结构演变,首先发生表面渗碳与氧化,随后氧物种迁移并引发催化剂体相氧化,最终达到渗碳-氧化平衡,稳定期最终形成相组成为 Fe₃O₄@(Fe₃O₄+Fe₅C₂) 的核壳结构。

面对复杂的费托过程,可以从复杂的多相体系中分离出单一物相进行模型化研究。Claeys 等^[25]基于 Fe₃O₄ 与 Fe₅C₂ 在磁学性质上的差异,设计了相变实验,通过在 CO₂ 或 H₂O 气氛中氧化 Fe₅C₂,原位观测其相变行为,发现 H₂O 的氧化能力强于 CO₂。郭天雨等^[26]以 H₂O 体积分数(4.36%、1.68%、0.56%)为变量研究了单一相 Fe₅C₂ 的氧化过程,发现含 H₂O 的 He 气氛能够氧化 Fe₅C₂ 并减小其晶粒粒径,H₂O 含量越高氧化速率越快。目前,针对无助剂、无载体的单一相碳化铁在氧化气氛中的结构演变研究报道仍然较少,特别是不同碳化铁相在可控氧化气氛下的行为对比更为缺乏。H₂O 与 CO₂ 均是费托反应中引起催化剂相变的重要氧化性气氛,但 CO₂ 的氧化速率明显低于 H₂O。因此,相较于以 H₂O 为反应气的 WGS 反应,研究以 CO₂ 为反应气的 RWGS 反应更容易捕捉到不同碳化铁在氧化过程中的行为差异,从而为理解活性相演变提供清晰窗口。

总体而言,目前仍缺乏针对 χ -Fe₅C₂ 与 θ -Fe₃C 两种典型碳化铁在相同氧化气氛下的结构演变对比研究,尤其是在 CO₂ 主导的 RWGS 工况下的氧化/相变行为尚不明确。考虑到 RWGS 反应气氛中 CO₂/H₂ 比对碳势与氧势具有竞争性调控作用,因此,对 χ -Fe₅C₂ 与 θ -Fe₃C 在 RWGS 与仅 CO₂ 条件下的结构演变进行系统比较,将为揭示其稳

定性差异与活性本征提供关键视角。本工作选择单一相的 χ -Fe₅C₂ 与 θ -Fe₃C 作为模型体系, 借助固定床 RWGS 评价、脉冲实验与 CO₂ 氧化原位 XRD, 系统揭示两者在不同反应气氛下的结构变化规律, 构建“碳化铁相-反应气氛-稳定性”三元关系, 为铁基催化剂的相工程与反应窗口调控提供实验依据。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

使用管式炉制备催化剂, 所用石英管的尺寸为 15 mm×230 mm, 通过质量流量计来控制原料气体流量, 未特别说明, 所有反应气体流量均为 100 mL/min。

χ -Fe₅C₂ 具体制备过程: 纯 H₂ 气氛下 0.5 g Fe₂O₃ 在 300 °C 还原 12 h 后降至室温, 切换组分为 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 4:1$ 的合成气, 升温至 185 °C, 碳化 24 h 后降至室温, 切换纯 Ar, 升温至 350 °C, 保持 5 h 后降至室温, 得到 χ -Fe₅C₂, 转移至手套箱或者钝化处理保存。

θ -Fe₃C 具体制备过程: 纯 H₂ 气氛下 0.5 g Fe₂O₃ 在 300 °C 还原 12 h 后降至室温, 切换组分为 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 4:1$ 的合成气, 升温至 185 °C, 碳化 24 h 后降至室温, 切换纯 Ar, 升温至 550 °C, 保持 1 h 后降至室温, 得到 θ -Fe₃C, 转移至手套箱或者钝化处理保存。

钝化条件为室温下使用组分为 0.5% O₂-99.5% N₂ 的钝化气处理 10 h, 气体流量 20 mL/min。

RWGS 固定床反应后的催化剂用 χ -Fe₅C₂-Spent-1、 θ -Fe₃C-1 命名; RWGS 脉冲反应后的催化剂用 χ -Fe₅C₂-Spent-2、 θ -Fe₃C-2 命名。

1.2 催化剂表征

样品物相结构由 Bruker AX-D8 X 射线粉末衍射仪 (Co K α , $\lambda=0.179$ nm) 表征, 管电压 40 kV, 管电流 35 mA, 数据采集角度为 20°–90°, 步长 0.05°, 停留时间 0.4 s。使用德国 FAST 公司的 MR-351 Mössbauer 谱仪, 使用透射模式配置和 ⁵⁷Co(铷基质)放射源, 在室温 (25 °C) 下以等加速模式采集数据, 以确定铁物相的含量。速度标尺使用标准 α -Fe 箔在室温下进行校准, 所有同质异能位移均相对于该标准给出。采集到的谱图使用 MossWinn 软件通过最小二乘法进行拟合。样品的形貌和晶格条纹通过美国 FEI 公司 Talos F200A 型透射电子显微镜进行分析。样品经乙醇超声分散后滴覆于

多孔碳膜铜网载体, 红外灯照射 15 min 去除溶剂残留后进行观测, 加速电压为 200 kV。样品织构信息使用 Micromeritics Tristar II 3020 物理吸附仪在 -196 °C 下进行测试, 测试前, 约 200 mg 样品在 200 °C 及高真空 ($<10^{-3}$ Pa) 下脱气处理 10 h, 以去除其表面吸附的杂质。采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型在相对压力 (p/p_0) 为 0.05–0.30 计算样品的比表面积。通过 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型由吸附支数据计算孔容与孔径分布。拉曼散射光谱 (Raman spectra) 分析用于催化剂表面信息, 使用美国 Thermo Fisher 公司生产的 DXRxi 型显微拉曼成像光谱仪进行。采用 532 nm 激光激发, 高性能 EMCCD 探测器测试。

1.3 RWGS 反应固定床评价

催化剂 RWGS 反应评价采用固定床微型反应器进行评价。将 50 mg 催化剂与 100 mg 石英砂 (40–60 目) 均匀混合后填充于内径 10 mm 的石英反应腔体中, 反应器配备不锈钢测温套管以确保反应温度监控精度。标准反应条件设定为: 反应温度 270–420 °C (梯度 30 °C)、体系压力 0.1 MPa、合成气 $n(\text{H}_2):n(\text{CO}_2):n(\text{Ar}) = 48:48:4$ 、反应空速 (GHSV)=12000 mL/(g·h)。Ar 作内标校正进样和检测过程中的体积波动, 提高分析准确度, 气相产物通过安捷伦科技有限公司 7890B 型气相色谱系统进行在线分析, 常规气体 (H₂、CO₂ 和 CO) 组成由 PLOT/Q、5A 分子筛和 Haysep Q 色谱柱联用系统, 并结合热导检测器 (TCD) 测定。一般反应后的气相尾气只包括 H₂、CO₂、CO 和极少量 CH₄。这里只考虑 RWGS 反应, CO₂ 转化率采用下面公式计算:

$$\text{CO}_2 \text{ 转化率: } x_{\text{CO}_2} = \frac{\frac{n_{\text{CO}_2, \text{inlet}}}{n_{\text{Ar, inlet}}} - \frac{n_{\text{CO}_2, \text{outlet}}}{n_{\text{Ar, outlet}}}}{\frac{n_{\text{CO}_2, \text{inlet}}}{n_{\text{Ar, inlet}}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $n_{\text{CO}_2, \text{inlet}}$ 、 $n_{\text{CO}_2, \text{outlet}}$ 代表原料气和尾气中 CO₂ 物质的量, 单位: mol; $n_{\text{Ar, inlet}}$ 、 $n_{\text{Ar, outlet}}$ 代表原料气和尾气中 Ar 物质的量, 单位: mol。

单位比表面积 CO₂ 转化速率:

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{\text{GHSV} \times y_{\text{CO}_2} \times x_{\text{CO}_2}}{V_m} \times 100\% \quad (2)$$

式中: GHSV 代表反应空速, 单位: mL/(g·h); y_{CO_2} 代表反应气中 CO₂ 的体积分数; x_{CO_2} 为 CO₂ 转化率; V_m 是标准状况下的气体摩尔体积。

1.4 RWGS 脉冲实验

通过脉冲实验观察 χ -Fe₅C₂ 和 θ -Fe₃C 在 RWGS 反应中的细微差异。将 5 mg 的单相碳化铁催化剂装入尺寸 1 mm × 100 mm 的石英毛细管内, 使用容量为 1000 μ L 的定量环进行脉冲实验, 利用电磁阀自动切气, 填充反应气 60 s, He 吹扫 300 s, 反应气组分为 $n(\text{H}_2):n(\text{CO}_2):n(\text{Ar}) = 48:48:4$, 填充流量 5 mL/min, He 气流量 5 mL/min, 首先通氦气升温至 270 $^{\circ}\text{C}$, 在常压下正式进行脉冲实验, 通过质谱记录观察 CO₂ 的消耗信号, 脉冲反应持续进行 3 h, 通过 CO₂ 峰面积的变化计算 CO₂ 转化率, 选择 Ar 作内标, 利用惰气反应前后物质的量不变的特点来校准反应体积, 进而准确定量前后的 CO₂ 的峰面积变化, 即可得到 CO₂ 转化率。

1.5 CO₂ 氧化原位 XRD 实验

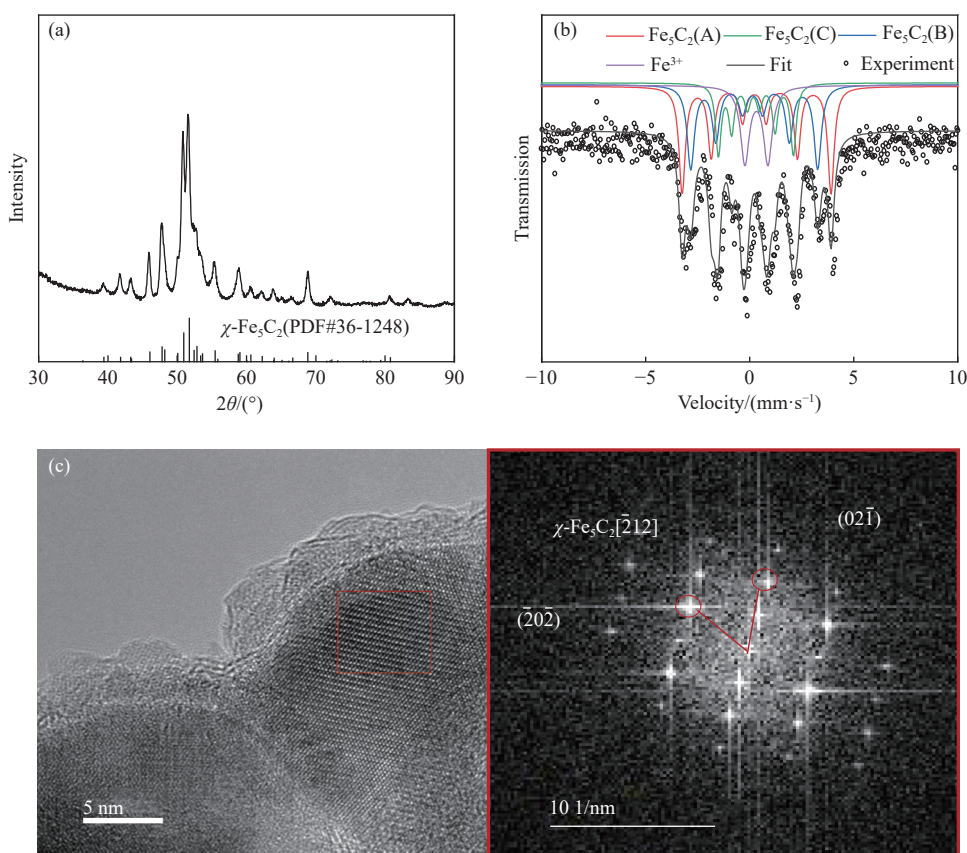
通过原位 XRD 来观察 χ -Fe₅C₂ 和 θ -Fe₃C 在 CO₂ 氧化气氛下的结构变化。使用 250 mg 催化剂进行原位 XRD 实验, 实验条件为 340 $^{\circ}\text{C}$ 、0.1 MPa、原料气为 10% CO₂-90% He, 实际流量为 20 mL/min。仪器型号为 XRK900, Co K α 辐射, $\lambda = 0.179$ nm, 工

作电压 35 kV, 工作电流 40 mA, 测试参数设置为连续扫描模式, 步长 0.05 $^{\circ}$, 停留时间 0.4 s, 2 θ 测试为 35 $^{\circ}$ –85 $^{\circ}$ 。

2 结果与讨论

2.1 反应前催化物相表征

钝化 χ -Fe₅C₂ 的结构表征见图 1。通过 XRD 表征(图 1(a))确认合成的 χ -Fe₅C₂ 的衍射峰位置与 Fe₅C₂ 标准卡片(PDF#36-1248)一致, 穆斯堡尔谱表征结果(图 1(b))可以用 Fe₅C₂(A)、Fe₅C₂(B)、Fe₅C₂(C) 三个六线谱亚谱以及超精细铁(Fe³⁺)进行拟合, 与文献报道的 χ -Fe₅C₂ 谱图一致^[27]。谱图中未观察到任何其他物相的谱峰, 证明合成碳化铁为单相 χ -Fe₅C₂。采用选区电子衍射(SAED)来确定合成材料的晶体结构(图 1(c)), 图示为沿 $[\bar{2}12]$ 晶带轴拍摄的高分辨 TEM 图像, 证实了该颗粒的单晶性质。标记的两个斑点分别标定为 (202) 和 (02 $\bar{1}$) 晶面族, 两组晶面间距分别为 2.07 和 2.13 $\text{\AA}$, 夹角 66.1 $^{\circ}$, 与 χ -Fe₅C₂ 标准卡片(PDF#36-1248)中的理论值 2.08 和 2.18 $\text{\AA}$, 夹角 67 $^{\circ}$ 吻合, 证实了 χ -Fe₅C₂ 物相的存在。



(a): XRD; (b): MES; (c): TEM.

图 1 χ -Fe₅C₂ 的结构表征

Fig. 1 Structural characterization of χ -Fe₅C₂

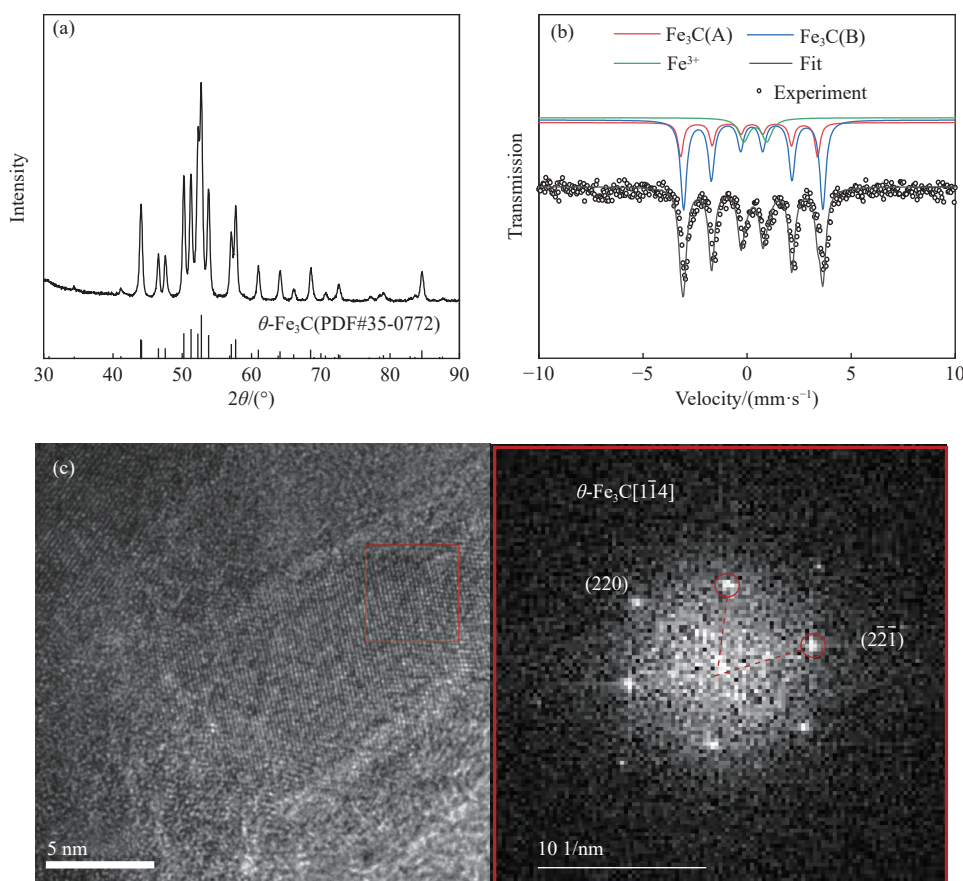
钝化 θ -Fe₃C 的结构表征见图 2。通过 XRD 表征 (图 2(a)) 确认合成的 θ -Fe₃C 的衍射峰位置与 θ -Fe₃C 标准卡片 (PDF#35-0772) 一致, 穆斯堡尔谱表征结果 (图 2(b)) 呈现出典型的 θ -Fe₃C 特征^[27]。可以用两个六线谱亚谱 Fe₃C(A) 和 Fe₃C(B) 以及超精细铁 (Fe³⁺) 进行拟合, 谱图中未观察到任何其他物相的谱峰, 证明合成碳化铁为纯相的 θ -Fe₃C。图 2(c)) 为沿 [1 $\bar{1}$ 4] 晶带轴拍摄的高分辨 TEM 图像。标记的两个斑点分别标定为 (22 $\bar{1}$) 和 (220) 晶面族, 两组晶面间距分别为 1.79 和 2.02 Å, 夹角 74.6°, 与 θ -Fe₃C 标准卡片 (PDF#35-0772) 中的理论值 1.85 和 2.03 Å, 夹角 76° 接近, 证实了 θ -Fe₃C 物相的存在。

在铁碳化合物体系中, 若采用 H₂ 还原气氛, 易造成过度还原并形成金属 Fe 物相。Fe 物相活泼, 在随后的反应中更易发生氧化和碳化, 从而改变材料的相结构并干扰对 χ -Fe₅C₂ 和 θ -Fe₃C 本征行为的观察。为规避这个影响, 在实验流程中有意不采用还原预处理, 而是保留了钝化后形成的薄层氧化铁。其氧化和碳化能力均弱于 Fe, 在观

察研究目标 χ -Fe₅C₂ 和 θ -Fe₃C 的本征结构变化时影响更小。通过图 1 和图 2 的 XRD 谱图能看出钝化后的 χ -Fe₅C₂ 和 θ -Fe₃C 的特征峰与 PDF 卡片完全对应, 说明钝化过程并未导致可检测的体相结构变化, 后续 RWGS 反应评价及原位 XRD 实验均采用未经活化的钝化碳化铁进行实验。

2.2 χ -Fe₅C₂ 与 θ -Fe₃C 的 RWGS 过程研究

RWGS 反应的 $\Delta H = 41.2$ kJ/mol, 是吸热反应, CO₂ 转化率随着反应温度的升高而增加, 实际反应过程中催化剂结构可能也会随温度变化改变, 因此, 通过设计变温反应, 了解 χ -Fe₅C₂ 与 θ -Fe₃C 的 CO₂ 转化率差异和结构差异, 反应前后氮气物理吸附表征结果显示, χ -Fe₅C₂ 和 θ -Fe₃C 的比表面积和孔结构信息相近, 反应前比表面积分别为 37.2 和 29.3 m²/g, 孔容分别为 0.07 和 0.06 m³/g, 孔径分别为 6.2 和 5.5 nm; 反应后比表面积分别为 36.9 和 30.3 m²/g, 孔容分别为 0.07 和 0.06 m³/g, 孔径分别为 5.6 和 5.5 nm, 反应前后孔结构无明显差异, 可以排除其对催化活性的影响。



(a): XRD; (b): MES; (c): TEM.

图 2 θ -Fe₃C 的结构表征

Fig. 2 Structural characterization of θ -Fe₃C

具体的 CO₂ 转化率见图 3, 两种碳化铁单位比面积的 CO₂ 转化速率见表 1, 发现在 270–360 °C 的升温过程中, χ -Fe₅C₂ 的 CO₂ 转化率大于 θ -Fe₃C, 390 和 420 °C 时, 两种催化剂的 CO₂ 转化率相同, 可能有两个原因: 一是两种碳化铁都完全氧化变成了 Fe₃O₄, 导致了相同的 CO₂ 转化率; 二是此时的反应条件达到了 RWGS 反应的热力学平衡转化率。通过 HSC 6.0 计算了 390 及 420 °C 条件下 RWGS 反应的热力学平衡转化率分别为 21.4% 和 24.1%, 这个结果与实际 CO₂ 转化率相近(20.3% 和 23.5%)。为验证猜想, 升温实验结束后立即进行降温反应, 发现降至 390 °C 时两种催化剂的转化率依然一致, 但在低于 360 °C 时, 两种催化剂的 CO₂ 转化率仍存在差异, CO₂ 转化率保持 χ -Fe₅C₂ > θ -Fe₃C, 这个结果说明, 两种催化剂没完全被氧化为 Fe₃O₄, 390 和 420 °C 的 CO₂ 转化率相同说明此时到了 RWGS 反应的热力学平衡转化率。对比升温 and 降温过程中两种催化剂自身在相同温度下的单位比面积的 CO₂ 转化速率能够发现, 360 °C 及以下时碳化铁单位比面积的 CO₂ 转化速率均不同, 降温过程相比升温过程普遍更高, 这个结果明确说明催化剂的结构发生了变化。此外还发现降温

过程比升温过程中 χ -Fe₅C₂ 与 θ -Fe₃C 的单位比面积的 CO₂ 转化速率更加接近。

反应后的催化剂进行了 XRD 表征, 观察图 4 能够发现, χ -Fe₅C₂-Spent-1 和 θ -Fe₃C-Spent-1 都不再是单一碳化铁物相, χ -Fe₅C₂ 经过连续升温降温过程后发生氧化, 利用 TOPAS 定量分析物相组成为 92.9% χ -Fe₅C₂ 和 7.1% Fe₃O₄, 没有生成其他碳化铁物相, 而 θ -Fe₃C 没有发生氧化, 在经历升温降温反应后, θ -Fe₃C 向 χ -Fe₅C₂ 相变, 最终物相组成为 42.0% θ -Fe₃C 和 58.0% χ -Fe₅C₂。结合 XRD 表征结果, 通过对比 300–360 °C 的单位比表面积 CO₂ 转化速率, 发现 χ -Fe₅C₂ 经过反应后损失部分 χ -Fe₅C₂, 增加 Fe₃O₄ 后单位比表面积 CO₂ 转化速率增加, 说明 Fe₃O₄ 相比 χ -Fe₅C₂ 更利于 RWGS 反应; θ -Fe₃C 经过反应后损失部分 θ -Fe₃C, 增加 χ -Fe₅C₂, 但单位比表面积 CO₂ 转化速率明显上升, 说明 χ -Fe₅C₂ 比 θ -Fe₃C 更容易进行 RWGS 反应。Smit 等^[21] 和 Ma 等^[28] 的研究认为, 碳化学势(μ_C)是碳化铁发生相变的核心驱动因素, μ_C 升高(碳供应增加)会降低 θ -Fe₃C 稳定性, 推动其相变为碳含量更高的 χ -Fe₅C₂, 而温度和反应气氛是影响 μ_C 的关键因素。

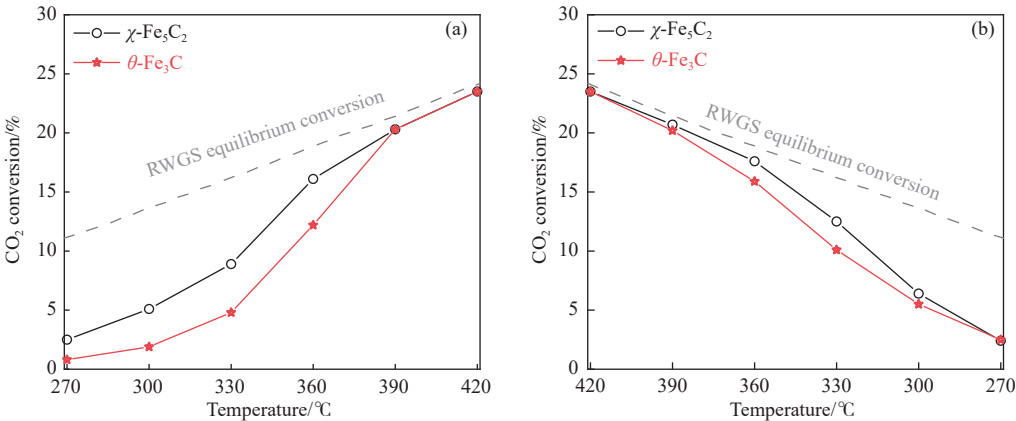


图 3 χ -Fe₅C₂ 和 θ -Fe₃C 在升温(a)及降温(b) RWGS 过程中的 CO₂ 转化率

Fig. 3 CO₂ conversion over χ -Fe₅C₂ and θ -Fe₃C catalysts during the heating (a) and cooling (b) stages of the RWGS reaction

表 1 χ -Fe₅C₂ 和 θ -Fe₃C 在升温及降温 RWGS 过程中的 CO₂ 比活性

Table 1 CO₂ area-specific activity over χ -Fe₅C₂ and θ -Fe₃C catalysts during the heating and cooling stages of the RWGS reaction

Reaction stage	Temperature /°C	Specific activity (CO ₂ conversion) / (mmol·m ⁻² ·h ⁻¹)		Reaction stage	Temp. /°C	Specific activity (CO ₂ conversion) / (mmol·m ⁻² ·h ⁻¹)	
		χ -Fe ₅ C ₂	θ -Fe ₃ C			χ -Fe ₅ C ₂	θ -Fe ₃ C
Heating process	270	17.3	7.0	Cooling process	270	19.6	21.9
	300	35.3	16.7		300	44.2	48.3
	330	61.5	42.1		330	86.4	88.6
	360	111.3	107.1		360	121.7	139.5
	390	140.3	178.2		390	143.1	177.3
	420	162.4	206.2		420	162.4	206.2

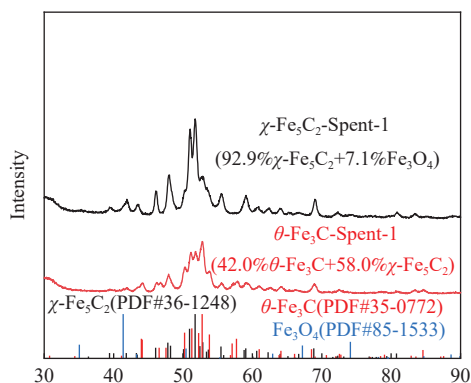


图4 χ -Fe₃C₂ 和 θ -Fe₃C 经过 RWGS 后的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of χ -Fe₃C₂ and θ -Fe₃C after the RWGS reaction

θ -Fe₃C 在 550 °C 下制备形成, 进行 RWGS 反应的温度低于 550 °C, 低温会导致 μ_C 升高, 使 θ -Fe₃C 向 χ -Fe₃C₂ 相变; 另一方面, 在 RWGS (CO₂ + H₂) 反应氛围下, 会发生 Boudouard 反应 (2CO $\rightleftharpoons$ C + CO₂) 和 CO 加氢反应 (CO + H₂ $\rightleftharpoons$ C + H₂O), 均是 μ_C 增加的反应, 因此, θ -Fe₃C 向 χ -Fe₃C₂ 相变。

为探究反应后碳化铁催化剂的表面状态变化, 对碳化铁进行 Raman 表征。如图 5(a) 和 (b) 所示, 反应前两个碳化铁在 1350 和 1580 cm⁻¹ 处均有显著的宽峰, 分别代表 D 积炭峰和 G 积炭峰, 反应后在积炭特征峰处的峰强度无明显改变, 能够说明反应前后碳化铁的积炭无明显变化, 即积炭在本研究中不是改变催化剂活性和相变过程的主要因素, 此外, χ -Fe₃C₂ 和 θ -Fe₃C 经过变温 RWGS 反应后在 670 cm⁻¹ 附近出现特征峰, 对应 Fe₃O₄, 说明经过变温 RWGS 反应后两种催化剂的表面都发生了氧化。基于以上实验和表征结果, 说明 Fe₃O₄ 的生成是促进 RWGS 速率提高的主要结构因素之一, 但界面效应等可能贡献尚不能完全排除, 有待

后续进一步研究。

2.3 χ -Fe₃C₂ 和 θ -Fe₃C 的 RWGS 脉冲实验

脉冲实验和固定床实验的反应气供应方式不同, 固定床反应器是持续供气, 而脉冲实验定量供气, 惰气持续吹扫, 在催化剂表面上反应分子状态是截然不同的, 在脉冲反应中反应气和碳化铁极短的接触时间更能反应两种碳化铁的结构变化, 脉冲实验相比直接通气的固定床反应更能放缓催化剂的氧化过程, 质谱采集产物信号相比色谱也有更及时的响应速度, 在 270 °C 下对 χ -Fe₃C₂ 和 θ -Fe₃C 进行 RWGS 脉冲实验, 每次脉冲间隔 6 min, 通过质谱读取 CO₂ 的信号, 并以 Ar 为内标进行体积校正, 计算得到 χ -Fe₃C₂ 和 θ -Fe₃C 的 CO₂ 的转化率变化, 具体转化率变化见图 6(a), 研究发现, 第七次脉冲 (反应进行 42 min) 时 χ -Fe₃C₂ 开始转化 CO₂, 并持续增加, 反应进行到 180 min 时 CO₂ 转化率为 2.1%, 而 θ -Fe₃C 在第 19 次脉冲 (反应进行 114 min) 时 θ -Fe₃C 开始转化 CO₂, 转化率缓慢增加, 180 min 时 CO₂ 转化率为 0.2%, 这个结果说明 χ -Fe₃C₂ 比 θ -Fe₃C 更容易发生 RWGS 反应。另外, 观察图 6(b) 和 (c) χ -Fe₃C₂ 和 θ -Fe₃C 在 RWGS 脉冲反应中的 CO 峰面积变化, 也能够看出 χ -Fe₃C₂ 的 CO 峰面积响应值在变大, 而 θ -Fe₃C 的 CO 峰面积响应值无明显变化, CO 是发生 RWGS 反应的产物, 说明两个碳化铁在 RWGS 反应上存在差异, 这个结论与图 6(a) 的 CO₂ 转化率变化趋势一致。进一步对脉冲 180 min 后的催化剂进行 XRD 表征, 结果见图 7, 发现 χ -Fe₃C₂-Spent-2 经过 180 min 脉冲反应后的物相组成为 71.2% χ -Fe₃C₂ 和 28.8% Fe₃O₄, 而 θ -Fe₃C-Spent-2 的物相组成为 98.5% θ -Fe₃C 和 1.5% Fe₃O₄, XRD 表征结果说明, χ -Fe₃C₂ 比 θ -Fe₃C 更容易氧化。

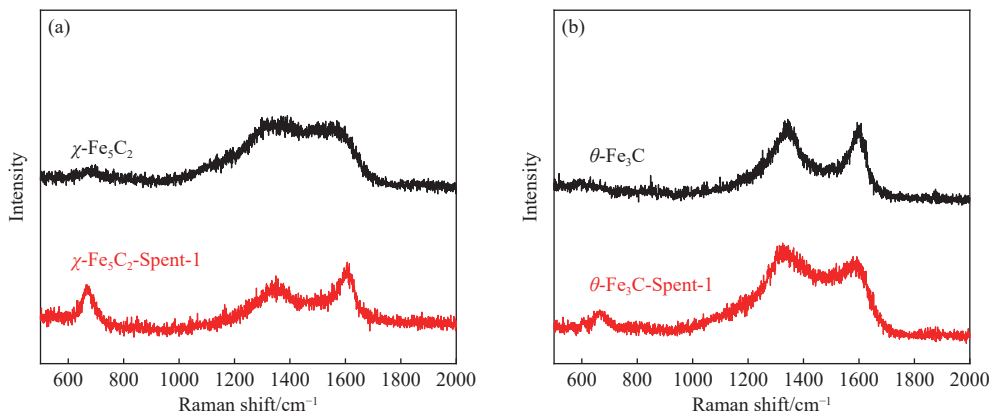


图5 (a) χ -Fe₃C₂ 和 (b) θ -Fe₃C 经过 RWGS 后的 Raman 谱图
Fig. 5 Raman spectra of (a) χ -Fe₃C₂ and (b) θ -Fe₃C after RWGS reaction

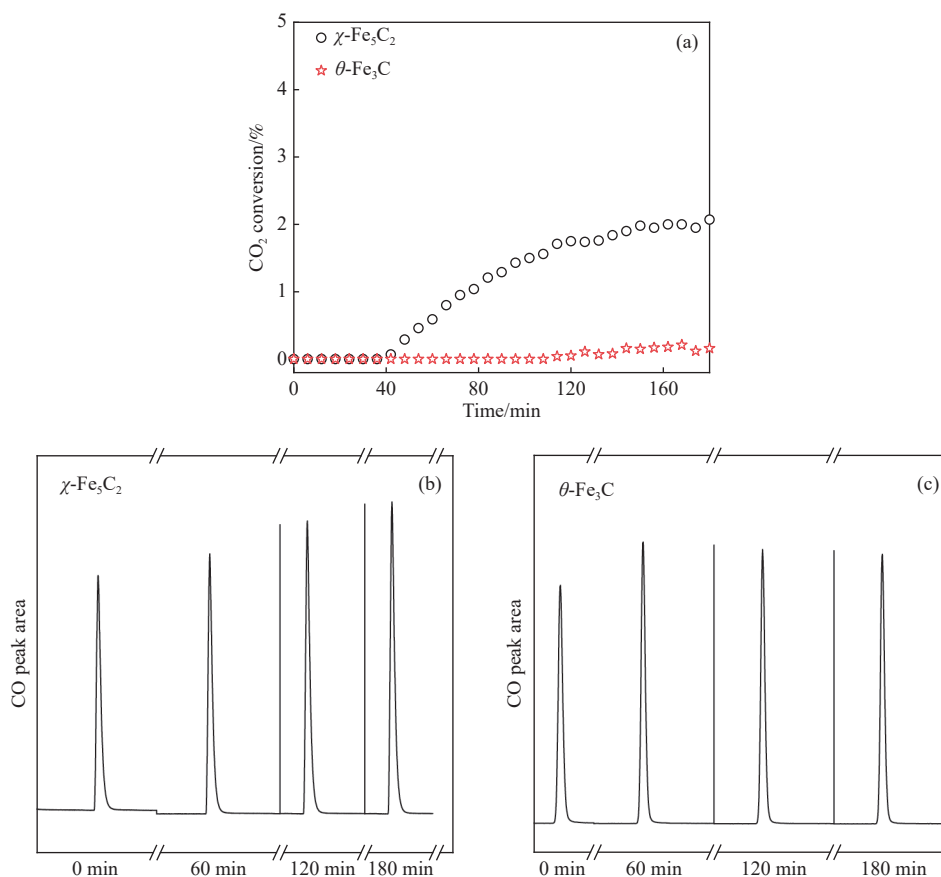


图 6 χ - Fe_5C_2 和 θ - Fe_3C 在 RWGS 脉冲实验的(a) CO_2 转化率和((b)、(c)) CO 峰面积
Fig. 6 (a) CO_2 conversion and ((b), (c)) CO peak area over χ - Fe_5C_2 and θ - Fe_3C during RWGS pulse experiments

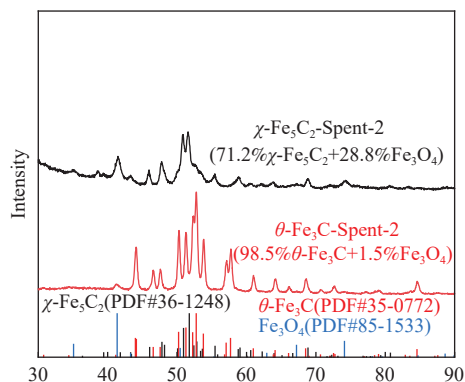


图 7 χ - Fe_5C_2 和 θ - Fe_3C 经过 RWGS 脉冲实验后的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of χ - Fe_5C_2 and θ - Fe_3C after RWGS pulse experiments

将两种碳化铁经由 RWGS 固定床和脉冲反应后的 XRD 结构进行比较, 发现 χ - Fe_5C_2 与 θ - Fe_3C 在固定床发生 RWGS 反应后或 RWGS 脉冲实验后, χ - Fe_5C_2 均变为 χ - Fe_5C_2 和 Fe_3O_4 , 而 θ - Fe_3C 在固定床反应后变为 χ - Fe_5C_2 , 而在脉冲实验变为 Fe_3O_4 , θ - Fe_3C 在两种反应器上的相变过程存在差异的可能原因是 μ_{C} 不同: 脉冲反应时, 是 θ - Fe_3C

被氧化成 Fe_3O_4 , 但碳供应不足, Fe_3O_4 无法及时相变为 χ - Fe_5C_2 ; 在固定床持续供气的反应模式下, 碳供应充足, θ - Fe_3C 经过氧化成 Fe_3O_4 , 再碳化成 χ - Fe_5C_2 。

2.4 χ - Fe_5C_2 和 θ - Fe_3C 在 CO_2 氧化气氛下的原位 XRD 实验

通过固定床评价实验和脉冲实验确认了 χ - Fe_5C_2 比 θ - Fe_3C 在 RWGS 反应中更容易被氧化, 在 RWGS 气氛包含 CO_2 和 H_2 , 其中, CO_2 是氧化气氛能导致催化剂被氧化, 但 CO_2 气氛是否是碳化气氛促使 θ - Fe_3C 相变为 χ - Fe_5C_2 是值得研究的, 基于此使用 10% CO_2 气氛在 340 °C 条件下对 χ - Fe_5C_2 和 θ - Fe_3C 进行原位 XRD 实验, 观察他们的物相演变规律, 结果见图 8。图 8(a) 是 χ - Fe_5C_2 的结构变化, 发现 χ - Fe_5C_2 随实验进行不断氧化为 Fe_3O_4 , 没有向其他碳化铁相变, 图 8(b) 是 θ - Fe_3C 的结构变化, 同样没有向其他碳化铁相变, 只发生缓慢氧化, 在反应进行到最后 (18.3 h) 时仍有 8.3% 的 θ - Fe_3C 存在。说明在 340 °C 条件下, 10% CO_2 -90% He 气氛不会促进 θ - Fe_3C 碳化形成 χ - Fe_5C_2 , 反应过

程中详细的物相组成和晶粒尺寸通过 TOPAS 软件来定量计算, 绘制成图 9。图 9(a) 和 (b) 展现出 χ - Fe_5C_2 比 θ - Fe_3C 更容易发生氧化, χ - Fe_5C_2 在氧化

反应进行到 11 h 时, 已经完全转变为 Fe_3O_4 , 而 θ - Fe_3C 经过 11 h 氧化后组成为 30.3% θ - Fe_3C 和 69.7% Fe_3O_4 。

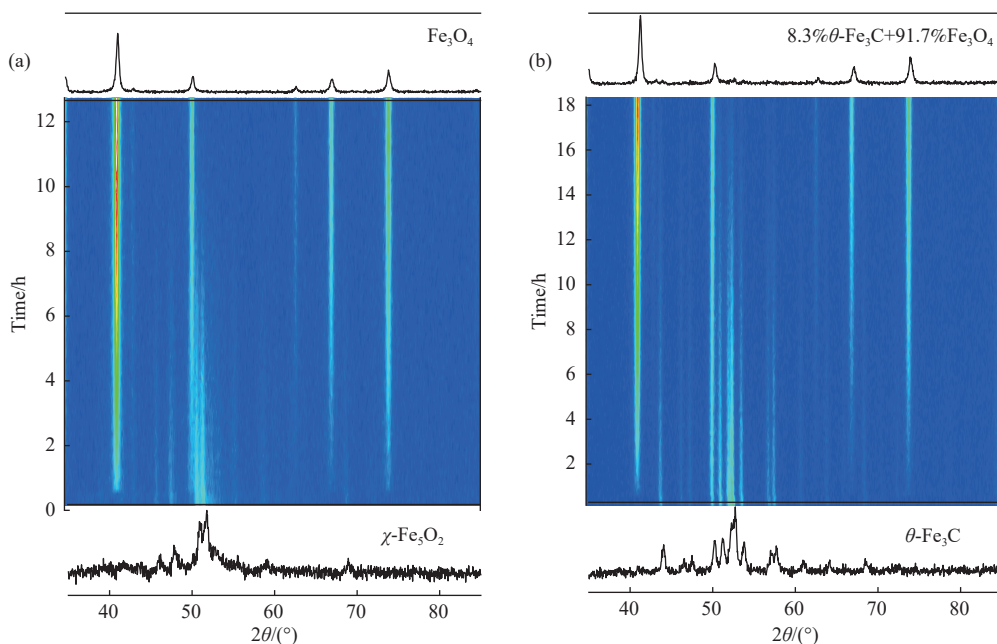


图 8 (a) χ - Fe_5C_2 和 (b) θ - Fe_3C 在 10% CO_2 -He 气氛下的原位 XRD 谱图
Fig. 8 *In situ* XRD patterns of (a) χ - Fe_5C_2 and (b) θ - Fe_3C in a 10% CO_2 and He mix atmosphere

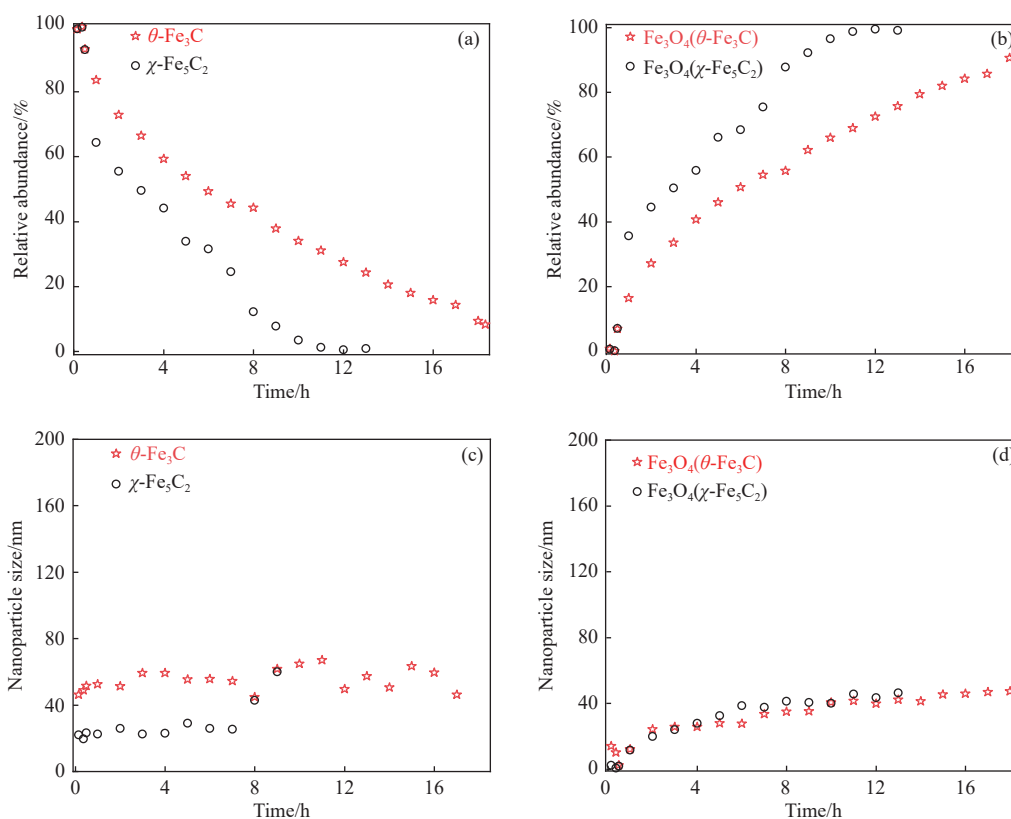


图 9 χ - Fe_5C_2 和 θ - Fe_3C 在 原位 XRD 实验的物相组成((a)、(b))及晶粒尺寸((c)、(d))
Fig. 9 Phase composition ((a), (b)) and grain size ((c), (d)) of χ - Fe_5C_2 and θ - Fe_3C during the *in situ* XRD experiment

图 9(c) 是 χ -Fe₃C₂ 和 θ -Fe₃C 在 原位 XRD 过程中催化剂的粒径变化, 发现 χ -Fe₃C₂ 和 θ -Fe₃C 的粒径随实验进行无明显改变, χ -Fe₃C₂ 晶粒尺寸为 20–30 nm, θ -Fe₃C 晶粒尺寸为 40–60 nm。值得注意的是, χ -Fe₃C₂ 和 θ -Fe₃C 被氧化生成 Fe₃O₄ 的晶粒尺寸增长趋势近似, 粒径不断增长, 反应 12 h 后粒径约 40 nm。

3 结 论

本研究以高纯单相的 χ -Fe₃C₂ 与 θ -Fe₃C 为模型体系, 系统探讨了两者在 RWGS 与 CO₂ 氧化气氛下的结构演变与反应行为, 获得以下主要结论。

在 H₂/CO₂ = 1 的 RWGS 工况下, χ -Fe₃C₂ 显著优于 θ -Fe₃C, 表现出更高的 CO₂ 转化率和更低的反应起始温度, 但其抗氧化能力较差, 易部分氧化为 Fe₃O₄; 而 θ -Fe₃C 活性较低, 但结构稳定性更强。

θ -Fe₃C 可在 RWGS 氛围下逐步转化为 χ -Fe₃C₂, 表明两者之间存在可逆的相变路径, 且该过程依赖于反应体系中的碳化驱动力; 然而, 在无 H₂ 的 CO₂ 气氛下, 两者均直接氧化为 Fe₃O₄, 未观察到相间转化行为。

原位 XRD 显示, 在 340 °C、0.1 MPa、10% CO₂ 条件下, χ -Fe₃C₂ 在 11 h 内基本完成氧化, 而 θ -Fe₃C 在 18.3 h 后仍保留少量残余相, 进一步验证其氧化稳定性更高。

总体而言, χ -Fe₃C₂ 与 θ -Fe₃C 在 RWGS 反应中呈现出“高活性-低稳定性”与“低活性-高稳定性”的典型对比特征, 明确两者结构转化路径的气氛依赖性。该结果为铁基碳化物催化剂的稳定运行条件设计和结构可控调变提供了实验基础。

利益冲突声明

作者声明没有利益冲突。

参考文献

- [1] ZHAI P, LI Y W, WANG M, et al. Development of direct conversion of syngas to unsaturated hydrocarbons based on Fischer-Tropsch route[J]. Chem, 2021, 7(11): 3027–3051.
- [2] 黄格省, 李振宇, 王建国. 我国现代煤化工产业发展现状及对石油化工产业的影响[J]. 化工进展, 2015, 34(2): 295–302.
(HUANG Gesheng, LI Zhenning, WANG Jianming. Development status of coal chemical industry in China and its influence on petrochemical industry[J]. Chem Ind Eng Prog, 2015, 34(2): 295–302.)
- [3] TORRES GALVIS H M, DE JONG K P. Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: A review[J]. ACS Catal, 2013, 3(9): 2130–2149.
- [4] JIAO F, LI J J, PAN X L, et al. Selective conversion of

- syngas to light olefins[J]. Science, 2016, 351(6277): 1065–1068.
- [5] ZHONG L S, YU F, AN Y L, et al. Cobalt carbide nanoprisms for direct production of lower olefins from syngas[J]. Nature, 2016, 538(7623): 84–87.
- [6] 陈建刚, 相宏伟, 李永旺, 等. 费托法合成液体燃料关键技术研究进展[J]. 化工学报, 2003, 54(4): 517–522.
(CHEN Jiangang, XIANG Hongwei, LI Yongwang, et al. Advances in key techniques of Fischer-Tropsch synthesis for liquid fuel production[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2003, 54(4): 517–522.)
- [7] 相宏伟, 杨勇, 李永旺. 煤炭间接液化: 从基础到工业化[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(12): 1876–1892.
(XIANG Hongwei, YANG Yong, LI Yongwang. Coal indirect liquefaction: From fundamentals to industrialization [J]. Sci China Chem, 2014, 44(12): 1876–1892.)
- [8] ROMMENS K T, MARK S. Molecular views on Fischer-Tropsch synthesis[J]. Chem Rev, 2023, 123: 5798–5858.
- [9] CHEN Y P, WEI J T, DUYAR M S, et al. Carbon-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Chem Soc Rev, 2021, 50: 2337–2366.
- [10] SMIT E D, BERT M W. The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: On the multifaceted catalyst deactivation behaviour[J]. Chem Soc Rev, 2008, 37(12): 2758–2781.
- [11] WANG M R, SONG C S, GUO X W, et al. Understanding and tuning the effects of H₂O on catalytic CO and CO₂ hydrogenation[J]. Chem Rev, 2024, 124(21): 12006–12085.
- [12] KABIR O O, LIU X Y, DIANE H, et al. Synthesis, structure, and performance of carbide phases in Fischer-Tropsch synthesis: A critical review[J]. Fuel, 2021, 296: 120689.
- [13] ABHAYA K D, JIN Y M, LINDA M, et al. The nature of the active phase in iron Fischer-Tropsch catalysts[J]. Stud Surf Sci Catal, 2000, 130: 1139–1144.
- [14] CHANG Q, YANG Y, LI Y W, et al. Relationship between iron carbide phases (ϵ -Fe₂C, Fe₃C₃, and χ -Fe₃C₂) and catalytic performances of Fe/SiO₂ Fischer-Tropsch catalysts[J]. ACS Catal, 2018, 8: 3304–3316.
- [15] ZHAO H B, LI W X, MA D, et al. Synthesis of iron-carbide nanoparticles: Identification of the active phase and mechanism of Fe-Based Fischer-Tropsch synthesis[J]. CCS Chem, 2020, 2(3): 2712–2724.
- [16] SMIT E D, WECKHUYSEN B M. ChemInform abstract: The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: The multifaceted catalyst deactivation behavior[J]. Chem Inf Proc Int Conf, 2010, 40(19): 2758–2781.
- [17] LI S, ROBERTJO, MEITZNER G D. Structural analysis of unpromoted Fe-based Fischer-Tropsch catalysts using X-ray absorption spectroscopy[J]. Appl Catal A: Gen, 2001, 219(1): 215–222.
- [18] DUVENHAGE D J, ESPINOZA R L, COVILLE N J. Fischer-Tropsch precipitated iron catalysts: Deactivation studies[J]. Stud Surf Sci Catal, 1994, 88: 351–358.
- [19] BUKUR D B, OKABE K, ROSYNEK M P. Activation studies with a precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. I: Characterization Studies[J]. J Catal, 1995, 155(2): 353–365.
- [20] BARTHOLOMEW C H, STOKER M W, MANSKER L.

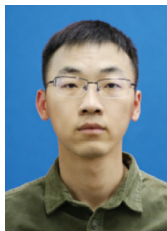
Effects of pretreatment, reaction, and promoter on microphase structure and Fischer-Tropsch activity of precipitated iron catalysts[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1999, 126: 265–272.

- [21] SMIT E D, PHILIPPE S, BERT M W, et al. Stability and reactivity of ϵ - χ - θ iron carbide catalyst phases in Fischer-Tropsch synthesis: controlling μC [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(42): 14928–14941.
- [22] PETER T, JEFFREY M, NIEMANTSVERDRIET J W. (Hans), et al. The effect of water on the stability of iron oxide and iron carbide nanoparticles in hydrogen and syngas followed by *in situ* X-ray absorption spectroscopy[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(13): 7367–7373.
- [23] DING M Y, YANG Y, WU B S et al. Study on reduction and carburization behaviors of iron phases for iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst[J]. *Appl Energy*, 2015, 160: 982–989.
- [24] ZHU J, SONG C S, GUO X W, et al. Dynamic structural evolution of iron catalysts involving competitive oxidation and carburization during CO_2 hydrogenation[J]. *Sci Adv*,

2022, 8(5): eabm3629.

- [25] CLAEYS M, STEEN E V, BOTHA T, et al. Oxidation of Hägg carbide during high-temperature Fischer-Tropsch synthesis: Size-dependent thermodynamics and *in situ* observations[J]. *ACS Catal*, 2021, 11(22): 13866–13879.
- [26] 郭天雨, 青明, 杨勇, 等. 原位 XRD 反应装置下 H_2O 对 Fe_3C_2 的物相 F-T 反应性能影响的研究[J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(1): 75–82.
(GUO Tianyu, QING Ming, YANG Yong, et al. *In situ* XRD study of the effect of H_2O on Fe_3C_2 phase and Fischer-Tropsch performance[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2020, 48(1): 75–82.)
- [27] LIU X W, LI Y W, WEN X D, et al. Mössbauer spectroscopy of iron carbides: From prediction to experimental confirmation[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 26184.
- [28] MA H, CAI Y, WEN X D, et al. Rational synthesis of iron carbide nanocatalysts for Fischer-Tropsch synthesis: The role of carbon chemical potential[J]. *J Am Chem Soc*, 2025, 147(45): 41452–41461.

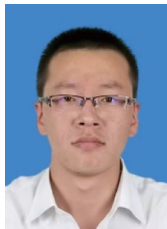
作者简介:



孙泽平(1995), 博士研究生, 研究方向为工业催化, E-mail: 202212910003@email.sxu.edu.cn。



刘兴武(1986), 博士, 高级工程师, 研究方向为多相催化, E-mail: liuxingwu@sxicc.ac.cn。



武建兵(1985), 博士, 副教授, 研究方向为碳—化学及多相催化, E-mail: wujianbing@sxu.edu.cn。