

Mn-Fe 普鲁士蓝类似物制备 费托合成催化剂及其性能研究

郭祥贺^{1,2}, 刘广波², 李冰爽², 杨胜男², 李琢¹, 于建强^{1*}

(1. 青岛大学化学化工学院, 山东 青岛 266000;

2. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 山东 青岛 266000)

摘要: 锰是铁基费托合成催化剂的常用助剂, 其引入方式是影响催化性能的重要因素。以 Mn-Fe 普鲁士蓝类似物为前驱体, 经简单焙烧制备了核壳型 Mn-FeC_x@C 催化剂, 通过考察助剂锰质量分数对催化剂结构性质及催化性能的影响, 研究锰质量分数对催化剂结构变化规律和催化剂构效关系的影响。结果表明, 锰的引入改变了催化剂 FeC_x 活性相的生成和表面性质, 并在一定程度上降低了催化剂活性, 增加了产物低碳烃的烯烷比, 当锰质量分数为 2% 时, 低碳产物烯烷比可达 4.8。锰的引入对催化剂 FeC_x 活性相结构的影响是引起反应性能变化的主要原因。

关键词: 费托合成; 铁碳化合物; 普鲁士蓝类似物; 低碳烯烷; 烯烷比

中图分类号: TQ9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)02-0204-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.02.041

Preparation of Fischer-Tropsch synthesis catalysts from Mn-Fe prussian blue analogues and study on their performance

GUO Xiang-he^{1,2}, LIU Guang-bo², LI Bing-shuang², YANG Sheng-nan², LI Zhuo¹, YU Jian-qiang^{1*}

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266000, China;

2. Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266000, China)

Abstract: Manganese is a commonly used promoter for iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst, and its adding mode is an important factor affecting the performance of the catalyst. Mn-FeC_x@C catalyst with a core-shell structure is prepared through simple calcination with Mn-Fe prussian blue analogue as precursor. The influence of manganese content on the structure and catalytic performance of the catalyst is studied. It is indicated that the addition of manganese has changed the formation and surface properties of FeC_x active phase, reduced the activity of catalyst to a certain extent and increased the olefin-alkane ratio of lower hydrocarbons. The olefin-alkane ratio in lower hydrocarbons can reach 4.8 when manganese content is 2%. The effect of manganese on the active phase structure of catalyst FeC_x may be the main reason for the change of reaction performance.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis; iron carbide; prussian blue analogue; light olefins; olefin-alkane ratio

费托合成是一种将合成气转化成一系列高附加值产品的方法, 基于我国富煤贫油少气的能源特点, 可以利用煤基气化而得的合成气通过费托合成得到低碳烯烃等产物。铁基催化剂具有产物分布宽、产物分布易于调控、可操作范围广、经济性高的特点而被广泛用于费托合成过程中^[1]。为了调节催化剂

的催化性能, 通常加入助剂进行改性。其中锰作为助剂不仅可以作为电子助剂为铁相提供电子进而促进铁系还原, 还可以作为结构助剂促进活性相的分散, 具有提高催化剂反应活性、低碳烯烃选择性的优点。Fe-Mn 催化剂的反应性能研究现状见表 1。

表 1 Fe-Mn 催化剂的反应性能研究现状

文献	Mn 质量分数 (以 Fe 计)/%	反应条件	CO 转化率/ %	产物选择性/%				
				CO ₂	CH ₄	C ₂ ⁰ -C ₄ ⁰	C ₂ ⁻ -C ₄ ⁻	C ₃ ⁺
[8]	20	300℃, 0.1 MPa, V(H ₂)/V(CO)=3	15.00	61.19	12.24	2.8(乙烷)	23.77	—
[9]	10	300℃, 2.0 MPa, V(H ₂)/V(CO)=1, GHSV=6000 h ⁻¹	30.70	36.30*	5.60	8.7	30.50	55.3
[10]	7	250℃, 1.5 MPa, V(H ₂)/V(CO)=2, GHSV=2000 h ⁻¹	45.10	19.20*	12.00	10.5	33.20	44.2
[11]	50	250℃, 0.1 MPa, V(H ₂)/V(CO)=2, GHSV=1200 h ⁻¹	38.30	10.40	20.30	20.7	21.60	27.0
[12]	5	280℃, 1.9 MPa, V(H ₂)/V(CO)=2, GHSV=750 h ⁻¹	45.70	10.10*	5.80	2.3	18.40	73.4

收稿日期: 2021-03-01; 修回日期: 2021-12-16

作者简介: 郭祥贺(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为费托合成催化剂的制备及应用, 2532002267@qq.com; 于建强(1969-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为能源催化材料的制备与应用, 通讯联系人, jianquy@qdu.edu.cn。

续表

文献	Mn 质量分数 (以 Fe 计)/%	反应条件	CO 转化率/ %	产物选择性/%				
				CO ₂	CH ₄	C ₂ ⁰ -C ₄ ⁰	C ₂ ⁼ -C ₄ ⁼	C ₅ ⁺
[13]	50	300℃、P=0.1 MPa、V(H ₂)/V(CO)=2	87.00	—	20.00	—	46.00	—
[14]	18	280℃、20 MPa、V(H ₂)/V(CO)=1、GHSV=3000 h ⁻¹	81.37	47.60	9.89	—	20.33	—
[15]	1	340℃、2.0 MPa、V(H ₂)/V(CO)=1、GHSV=5000 h ⁻¹	92.34	—	7.50	2.5	25.00	65.0
[16]	3	270℃、1.0 MPa、V(H ₂)/V(CO)=1.0	22.10	9.10*	19.30	15.0	27.00	38.7

注: * 表示产物烃类选择性不包括 CO₂; — 表示作者未提供相关数据。

目前铁碳化物为铁基催化剂在费托合成中的活性相^[2], 铁基催化剂的制备大多经过铁锰氧化物制备, 反应器内进行还原, CO 气氛下渗碳形成活性相铁碳化物这一过程。近年来, 采用 MOF 材料作为前驱体制备铁基催化剂并将其应用于费托合成已有报道^[3-6], 而普鲁士蓝类似物 (PBA, prussian blue analogue) 作为一种类似 MOF 的含碳材料作为前驱体应用在费托合成中却鲜有报道。PBA 的每个晶胞以 Fe—C≡N—M (M 为 Fe、Co、Ni、Cu、Mn) 交替连接^[7], 相较于传统浸渍、共沉淀等方式, 这种结构更方便引入助剂锰并直接得到活性相而提供了方便。因此, 笔者通过 PBA 热解法合成出一系列不同锰质量分数的核壳结构催化剂 Mn-FeC_x@C, 并直接用于费托合成来考察 PBA 作为前驱体制备的催化剂的催化性能, 并探究了锰质量分数对催化剂催化性能的影响。

1 材料与仪器

1.1 材料

亚铁氰化钠、九水硝酸铁、硝酸锰溶液 (50%), 国药集团上海化学试剂有限公司生产; 高纯氩气, 青岛德海科技伟业技术有限公司生产; 合成气 H₂/CO/N₂ (体积比为 45/45/10), 青岛德海科技伟业技术有限公司生产。

1.2 仪器

SK-G06163 型真空/气氛管式炉, 天津市中环实验电炉有限公司生产; 高压固定微反应器, 天津大学北洋化工实验设备公司生产; 美国 FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜 (TEM); 德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线扫描衍射仪 (XRD); 美国 Agilent Technologies GC-7890A 型气相色谱仪; 美国 Agilent Technologies GC-7820A 型气相色谱仪; 德国 STA449F5 Jupiter 热重分析仪; 美国 Thermo Scientific DXR 型拉曼光谱谱仪 (Raman); 美国 Thermo ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪

(XPS)。

2 实验方法

2.1 铁锰普鲁士蓝类似物 (FeMn-PBA) 的合成

分别配制 0.3、0.4 mol/L 与 0.6 mol/L 的亚铁氰化钠、硝酸铁和硝酸锰溶液 500 mL, 按 $n(\text{Mn})/n(\text{Fe})$ 分别为 0%、2%、4%、6%、8% 各取 15 mmol 亚铁氰化钠与一定量的硝酸铁与硝酸锰的混合溶液, 用蠕动泵分别以 0.1 mL/min 的速度滴加至 30℃ 恒温水浴锅内盛有 20 mL 去离子水的烧杯中, 不断搅拌并滴加完毕后, 封口动态老化 24 h。洗涤、干燥、研磨后得蓝色粉末状前驱体样品, 分别记为 FeMn-PBA-0、FeMn-PBA-2、FeMn-PBA-4、FeMn-PBA-6、FeMn-PBA-8。

2.2 催化剂的制备

分别将 FeMn-PBA-0、FeMn-PBA-2、FeMn-PBA-4、FeMn-PBA-6、FeMn-PBA-8 5 种前驱体均匀铺于石英舟内并移至气氛管式炉内, 逐渐由室温升至 450℃ 并保持 4 h, 之后缓慢降至室温, 整个过程保持 Ar 氛围。焙烧后得黑色样品, 分别记为 FM-0@C、FM-2@C、FM-4@C、FM-6@C、FM-8@C。

2.3 FM-x@C (x=0, 2, 4, 6, 8) 催化剂费托性能评价

催化剂的评价在高压固定床反应器中进行。分别称取 0.5 g FM-x@C (x 分别为 0、2、4、6、8) 催化剂, 与适当的石英砂混合后装填在反应器中, 控制反应压力为 2 MPa、反应温度为 290℃、空速为 4 800 h⁻¹, 气体、液相产物分别通过气相色谱进行分析。

3 结果与分析

3.1 热重分析

不同锰质量分数的催化剂前驱体的热重分析结果如图 1 所示。

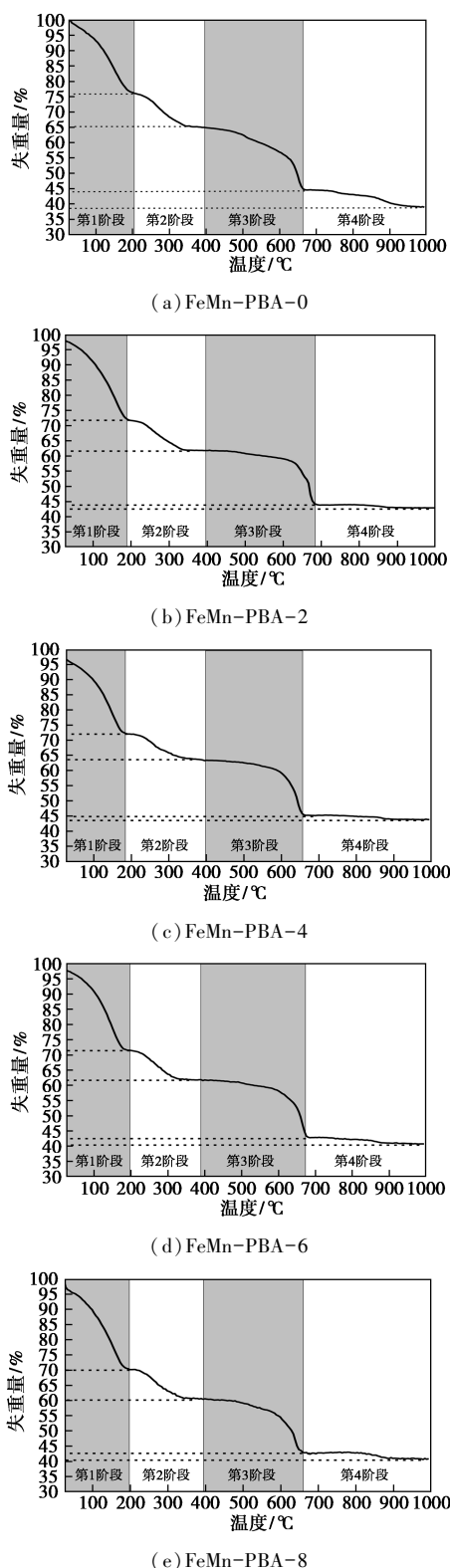


图 1 不同锰质量分数催化剂前驱体的热重分析

由图 1 中可以看出,5 个样品的失重曲线可分为 4 个阶段,对 5 种催化剂的 4 个阶段分别进行积分,各阶段对应面积占总失重面积比例如表 2 所示。由表 2 中可以看出,第 1 阶段(<200℃)为 PBA 结构中部分物理吸附物种的脱除;第 2 阶段(200 ~

400℃)为结晶水脱除及部分 C/N 键的断裂及脱除;第 3 阶段(400~650℃)主要为结构中 N 的脱除,并且 FeC_x 在此阶段形成;第 4 阶段(650~1000℃)失重量较小,生成稳定的 FeC_x 结构^[17-18]。通过图 1 及表 2 可以看出,几种样品在第 1 阶段脱水量基本一致,在第 2、3 阶段,FeMn-PBA-0 具有最低的失重比例(54.12%),在第 4 阶段同比其他样品具有最高的失重比例(14.82%),当加入助剂锰后,FeMn-PBA-2 在第 2、3 阶段的失重比例最高(65.9%),第 4 阶段比例最低(5.18%),随着锰质量分数的提高,在第 2、3 阶段的失重比例逐渐降低,而第 4 阶段的比例逐渐升高。说明助剂锰的引入促进了 PBA 结构在 650℃之前的低温脱碳,并且脱碳能力随着锰质量分数的提高而减弱。

表 2 各催化剂前驱体在不同阶段脱除量

催化剂前驱体	占总脱除量百分比				
	FeMn-PBA-0	FeMn-PBA-2	FeMn-PBA-4	FeMn-PBA-6	FeMn-PBA-8
第 1 阶段(<200℃)	31.06	28.92	29.59	30.04	30.99
第 2 阶段(200~400℃)	10.40	10.66	10.64	10.01	9.81
第 3 阶段(400~650℃)	43.72	55.24	54.01	53.86	52.56
第 4 阶段(650~1000℃)	14.82	5.18	5.76	6.08	6.64

3.2 XRD 表征

不同 Mn 质量分数的各催化剂的 XRD 图如图 2 所示。

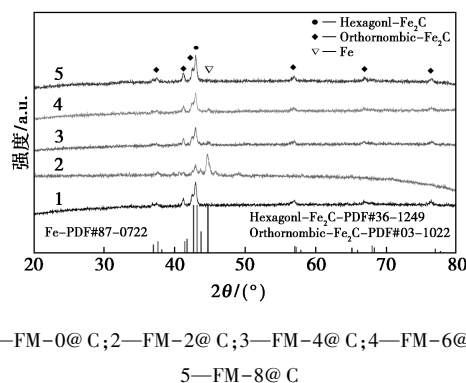


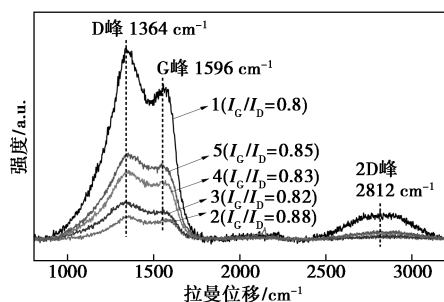
图 2 不同 Mn 质量分数的各催化剂的 XRD 图

由图 2 中可以看出,所有催化剂均表现 Fe_2C 相,因为 C 原子进入 Fe 原子之间间隙方式不同, Fe_2C 又分为 Hexagonal- Fe_2C ($\epsilon-Fe_2C$) 与 Orthorhombic- Fe_2C ($\eta-Fe_2C$),其中 37.98、41.8、42.76、57.07、68.34、76.97°分别对应 $\eta-Fe_2C$ (PDF #36-1249) 的(011)、(020)、(111)、(121)、(301)、(131)面,43.23°对应于 $\epsilon-Fe_2C$ (PDF#03-1022) 的

(101)面,在 44.88° 的特征峰归于 $\alpha\text{-Fe}$ (PDF#87-0722) 的 (110) 面,在引入助剂锰的催化剂中通过 XRD 并未检测到锰的相关衍射峰,这是由于锰高度分散的原因。锰的加入使催化剂中出现 $\alpha\text{-Fe}$ 的相关衍射峰,随着锰质量分数的增加,Fe 衍射峰强度呈现出先增高后降低的趋势,当锰质量分数为 2% 时 Fe_2C 的衍射峰强度最低, $\alpha\text{-Fe}$ 的衍射峰强度最高。结合催化剂的热重分析,说明锰的引入促进了 PBA 结构中 C 的脱除,质量分数为 2% 的锰的引入导致 FeMn-PBA 结构中碳脱除量最大,随着锰质量分数提高至 4%、6%、8% 时,对结构内 C 脱除促进作用减弱,使催化剂表现出越来越高的 Fe_2C 衍射峰强度。

3.3 拉曼表征

不同锰质量分数催化剂的拉曼光谱如图 3 所示。



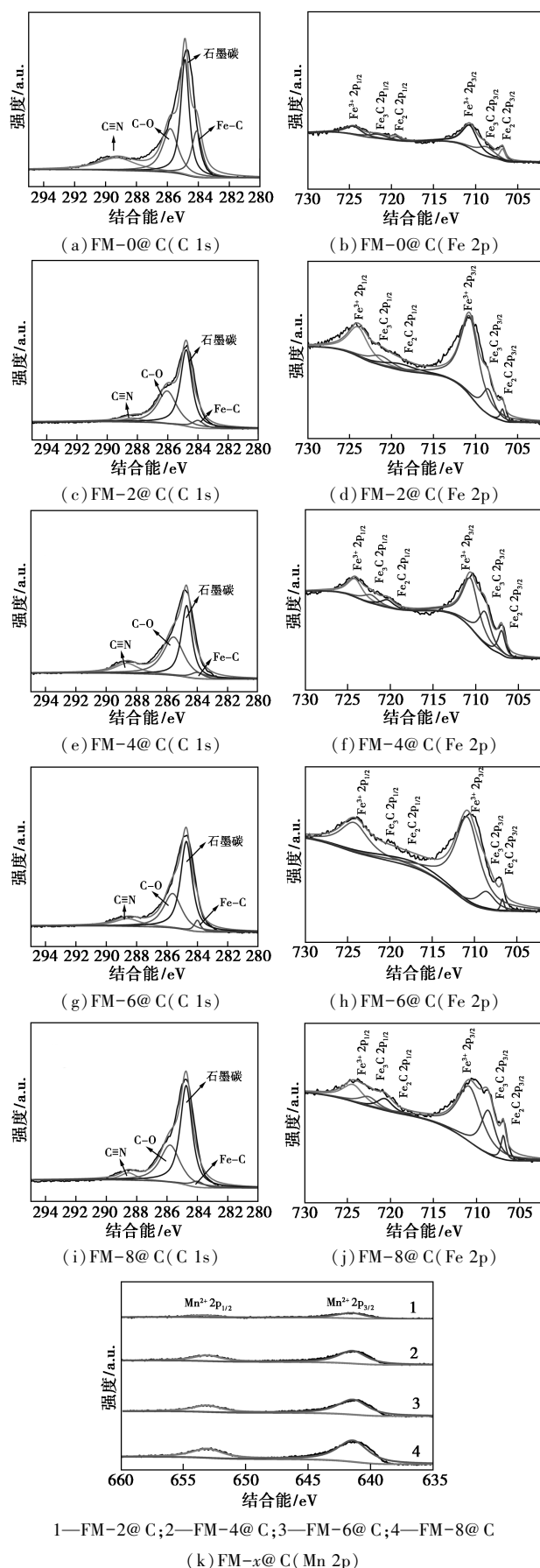
1—FM-0@C; 2—FM-2@C; 3—FM-4@C; 4—FM-6@C;
5—FM-8@C

图 3 不同锰质量分数催化剂的拉曼光谱

由图 3 中可以看出, D 峰 (1364 cm^{-1}) 表示 C 原子晶格缺陷, G 峰 (1596 cm^{-1}) 表示 C 原子 sp^2 杂化的面内伸缩振动, 2D 峰 (2812 cm^{-1}) 由双振动拉曼散射造成, 表示为 D 峰的二阶峰。峰强度反映催化剂质量分数的大小, 可以看出 FM-0@C 催化剂具有最高的碳质量分数, 但当引入助剂锰时会降低催化剂的含碳质量分数, 并且含碳质量分数随着锰质量分数的提高而提高。 I_G/I_D 值越大代表催化剂的石墨化程度越高^[19], 助剂锰的引入会提高 I_G/I_D 值, 其中 FM-2@C 石墨化程度最高, 当提高 Mn 质量分数时, 石墨化程度出现先降低然后逐渐升高的趋势。催化剂的拉曼结果与热重、XRD 表征结果相互印证, 也证明锰的加入促进 PBA 结构中 C 的脱除。

3.4 XPS 表征

不同 Mn 质量分数催化剂的 XPS 表征结果如图 4 所示。



1—FM-2@C; 2—FM-4@C; 3—FM-6@C; 4—FM-8@C
(k) FM-x@C (Mn 2p)

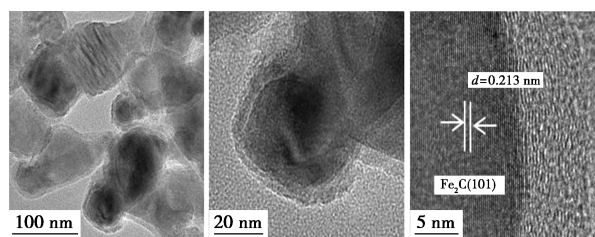
图 4 不同 Mn 质量分数催化剂的 XPS 表征

由图 4 中可以看出,对于 C 1s,在 283.6、284.6、286.4、289 eV 处分别对应 Fe—C、石墨碳、C—O、C≡N^[20],由于表面碳的不稳定性,会在与空气接触时部分 C 与空气中的 O 结合,形成 C—O 键,C≡N 的存在说明结构中 C≡N 未完全分解,Fe—C 键来自催化剂表面的 FeC_x。通过 Fe 2p 轨道能谱分析,Fe 在催化剂表面主要包含 3 种化学价态,在 706.1、720.6 eV 与 707.9、722.5 eV 的峰分别对应 Fe₂C 与 Fe₃C,在 710.4 eV 和 724.1 eV 处的峰表明催化剂表面存在铁氧化物,这是催化剂表面部分铁碳化合物被氧化导致^[21-22]。对于 Mn 2p 轨道能谱,在 641.5、653.5 eV 处的峰说明 Mn 在催化剂表面以 MnO 形式存在^[23]。

3.5 HRTEM 表征

催化剂的 HRTEM 表征结果如图 5 所示。

由图 5 可知,催化剂皆呈现出核壳结构,外层由石墨碳与无定形碳组成,内核由 FeC_x 组成。各催化



(e) FM-8@C

图 5 不同锰质量分数催化剂的 HRTEM

剂的粒径在 100 nm 左右,催化剂 FM-0@C 只有一种晶格条纹,晶格间距为 0.213 nm,对应于 Fe₂C 的 (101) 面;当加入助剂锰后,核内 FeC_x 的组成发生了规律性变化,锰质量分数为 2% 的催化剂 FM-2@C 只显示出 Fe(110) 面的晶格条纹,随着锰质量分数的提高 FM-4@C 在核内出现 Fe₂C(101) 与 Fe(110) 面的 2 种晶格条纹,而 FM-6@C 与 FM-8@C 核内又只出现了 Fe₂C(101) 面的晶格条纹。通过催化剂的 TGA、TEM、XRD、Raman 表征结果说明,在引入助剂锰时,锰质量分数越低越易于将结构中的 C 进行脱除,因此活性相 Fe₂C 难以形成。

3.6 性能评价

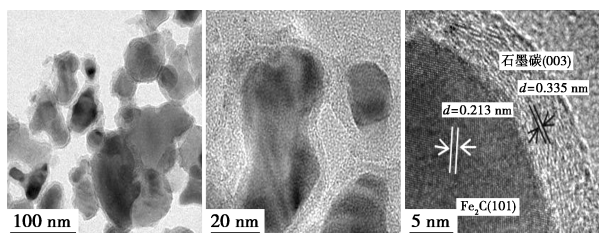
不同锰质量分数催化剂的费托合成反应 36 h 的性能评价结果如表 3 所示。

表 3 不同锰质量分数催化剂的费托合成性能评价结果

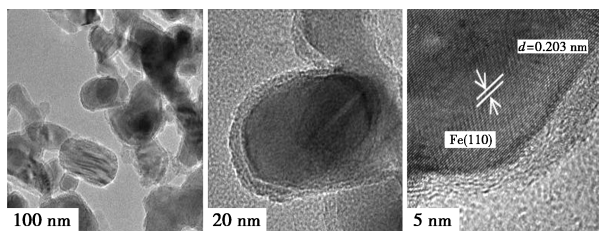
催化剂	CO 转化率/%	CO ₂ 选择性/%	产物选择性/%				烯烷比 (C ₂ -C ₄)
			CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₂ ⁻ -C ₄ ⁻	C ₃ ⁺	
FM-0@C	97.31	46.98	8.90	30.53	24.55	60.57	4.11
FM-2@C	37.06	40.09	6.98	29.30	24.86	63.72	5.60
FM-4@C	88.08	54.74	6.76	24.72	20.07	64.55	4.32
FM-6@C	93.04	52.25	7.84	28.75	23.66	63.93	4.65
FM-8@C	94.69	48.13	7.80	27.37	22.30	65.59	4.39

注:反应条件:T=290℃,p=2.0 MPa,GHSV=4 800 h⁻¹。

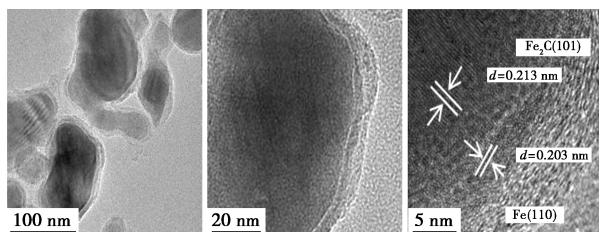
由表 3 中可以看出,催化剂 FM-0@C 具有最高的 CO 转化率,引入助剂锰后会降低 CO 转化率,但会随着锰质量分数的提高而提高。Fe₂C 衍射峰强度低的 FM-2@C 催化剂具有最低的 CO 转化率 (37.06%);随着 Fe₂C 衍射峰强度的逐渐升高,FM-4@C、FM-6@C、FM-8@C 催化剂的 CO 转化率也随之提高,分别为 88.08%、93.04%、94.69%,FM-0@C 与 FM-8@C 催化剂的 Fe₂C 衍射峰强度相似,CO 转化率上的差别来自于 FM-0@C 结构中较高的 C 质量分数在反应中对活性相起到的保护作用,



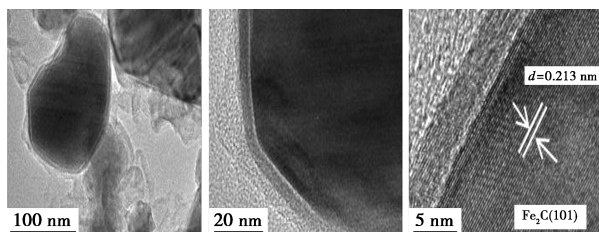
(a) FM-0@C



(b) FM-2@C



(c) FM-4@C



(d) FM-6@C

因此 CO 转化率最高(97.31%)。CO 转化率与催化剂 Fe_2C 质量分数呈正相关关系。Cao^[24] 认为 $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ 的(111)面与 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ 的(101)面对 CO 活化需要更低的活化能,因此利于 CO 的吸附与活化。此外,锰质量分数的提高未对产物碳数分布产生明显的影响,但提高了产物中低碳烃的烯烷比,并且烯烷比随着锰质量分数的降低而升高,FM-2@C 的烯烷比最高为 5.6。

4 结论

利用 PBA 为前驱体合成了一系列不同助剂锰质量分数的 $\text{FeC}_x\text{@C}$ 结构的催化剂,通过改变助剂锰的质量分数调控催化剂活性相,并通过催化剂的费托反应性能评价数据可知,锰的引入降低了催化剂的 CO 转化率,但提高了催化剂低碳烃的烯烷比,但 CO 转化率与烯烷比又会随着锰质量分数的提高分别呈现出提高与降低的趋势。进一步表征结果表明,助剂锰的添加会促进 PBA 中的碳在低温下的脱除,锰的质量分数影响反应活性相 Fe_2C 的生成,进而影响催化剂反应性能。

参考文献

- [1] Zhang Q H, Kang J C, Wang Y, *et al.* ChemInform abstract: Development of novel catalysts for fischer-tropsch synthesis; Tuning the product selectivity[J]. ChemInform, 2010, 42(1): 1030-1058.
- [2] Yang C, Zhao H B, Hou Y L, *et al.* Fe_3C_2 nanoparticles: A facile bromide-induced synthesis and as an active phase for fischer-tropsch synthesis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(38): 14-21.
- [3] Wezendonk T A, Santos V P, Nasalevich M A, *et al.* Elucidating the nature of Fe species during pyrolysis of the Fe-BTC MOF into highly active and stable Fischer-Tropsch catalysts[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(5): 3236-3247.
- [4] Oar-Arteta L, Valero-Romero M J, Wezendonk T, *et al.* Formulation and catalytic performance of MOF-derived Fe@C/Al composites for high temperature Fischer-Tropsch synthesis[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 8(2): 210-220.
- [5] Wang X, Zhang C, Chang Q, *et al.* Enhanced Fischer-Tropsch synthesis performances of Fe/h-BN catalysts by Cu and Mn[J]. Catalysis Today, 2019, 343: 1-10.
- [6] Wezendonk T, Warringa Q S E, Vera D C O S S, *et al.* Structural and elemental influence from various MOFs on the performance of Fe@C catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Faraday Discussions, 2017, 197: 225-242.
- [7] Wei J, Han C, *et al.* Chemical properties, structural properties, and energy storage applications of prussian blue analogues[J]. Small, 2019, 15(32): 1438-1446.
- [8] Al-Sayari, Saleh A. Catalytic conversion of syngas to olefins over Mn-Fe catalysts[J]. Ceramics International, 2014, 40(1): 723-728.
- [9] Xu J D, Zhu K T, Weng X F, *et al.* Carbon nanotube-supported Fe-Mn nanoparticles: A model catalyst for direct conversion of syngas to lower olefins[J]. Catalysis Today, 2013, 215: 86-94.
- [10] Li T Z, Wang H L, *et al.* Effect of manganese on the catalytic performance of an iron-manganese bimetallic catalyst for light olefin synthesis[J]. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22(4): 624-632.
- [11] Feyzi M, Irandoust M, Mirzaei A A. Effects of promoters and calcination conditions on the catalytic performance of iron-manganese catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(5): 1136-1143.
- [12] A D U M, B M B, C Z A, *et al.* Effect of the promoter presence in catalysts on the compositions of Fischer-Tropsch synthesis products-ScienceDirect[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 66: 298-310.
- [13] Arsalanfar M, Al F M. Fischer-Tropsch synthesis over the Fe-Mn/ Al_2O_3 catalyst: Modeling and optimization of light olefins using the RSM method[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(42): 18457.
- [14] Wang J, Xu Y, Ma G, *et al.* Directly converting syngas to linear α -olefins over core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@MnO}_2$ catalysts[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(50): 43578-43587.
- [15] Ma G Y, Wang X Z, Xu Y F, *et al.* Enhanced conversion of syngas to gasoline-range hydrocarbons over carbon encapsulated bimetallic FeMn nanoparticles[J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(8): 1-27.
- [16] Huang S, Liu C, Chen Y, *et al.* The effect of Mn on the performance of MCF-supported highly dispersed iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10(2): 502-509.
- [17] Claudia, Aparicio, Libor, *et al.* Thermal decomposition of Prussian blue under inert atmosphere[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2012, 110: 661-669.
- [18] Aparicio C, Filip J, Machala L. From Prussian blue to iron carbides: High-temperature XRD monitoring of thermal transformation under inert gases[J]. Powder Diffraction, 2017, 32(S1): S207-S212.
- [19] Ge H, Ye Z, Rui H. Raman spectroscopy of diesel and gasoline engine-out soot using different laser power[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 79(5): 79-85.
- [20] Li Y J, Li Z S. Atomically defined iron carbide surface for fischer-tropsch synthesis catalysis[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(2): 1264-1273.
- [21] Kuivila C S. Compositional aspects of iron Fischer-Tropsch catalysts: An XPS/reaction study[J]. Journal of Catalysis, 2015, 118(2): 299-311.
- [22] Tian Z, Wang C, Yue J, *et al.* Effect of a potassium promoter on the Fischer-Tropsch synthesis of light olefins over iron carbide catalysts encapsulated in graphene-like carbon[J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9(11): 1-19.
- [23] Biesinger M C, Payne B P, Grosvenor A P, *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(7): 2717-2730.
- [24] Cao J B, Song N. Role of C-Defective Sites in CO Adsorption over $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ and $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ Fischer-Tropsch Catalysts[J]. Chemistry-Asian Journal, 2020, 15(23): 1-27. ■