

MOF衍生Co-C/FeO_x复合材料的 制备及其催化CO₂还原性能探究

蔡静宇^{1,2}, 张春妮¹, 肖龙强^{1,2*}, 赵玉来¹

(1.福州大学石油化工学院,福建福州350108; 2.清源创新实验室,福建泉州362801)

摘要:以MOFs为模板,通过水热合成、高温煅烧制备得到Co-C/FeO_x复合材料,在300℃、0.2 MPa条件下探究了其对CO₂的催化还原性能。通过调控Co-C和FeO_x的质量比探究CO₂还原产物的分布,结果表明,当Co-C和FeO_x质量比为1:4时,CO₂转化率为28.8%,C₂H₆和C₃H₈的选择性提高至28.6%。FeO_x的引入促进了中间体CO*的生成,Co-C和FeO_x两者的结合使CO₂还原兼顾了CO₂转化率与C₂₊产物的选择性。该研究不仅为CO₂选择性还原为多碳产物提供了一种有效策略,还展示了以MOFs为前驱体合成的碳负载金属/金属氧化物复合材料在催化中的应用潜力。

关键词:二氧化碳;选择催化还原;碳氢化合物;MOF衍生物;双金属

中图分类号:O643.38

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)01-0153-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.028

Preparation of MOF-derived Co-C/FeO_x composite and study on its catalytic performance for CO₂ reduction

CAI Jing-yu^{1,2}, ZHANG Chun-ni¹, XIAO Long-qiang^{1,2*}, ZHAO Yu-lai¹

(1.College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2.Qingyuan Innovation Laboratory, Quanzhou 362801, China)

Abstract: Co-C/FeO_x composite is prepared via hydrothermal synthesis and high temperature calcination by using MOFs as templates. Its catalytic performance for CO₂ reduction at 300°C and 0.2 MPa is investigated. The distribution of the products from CO₂ reduction is explored by adjusting the mass ratio of Co-C and FeO_x in the composite. It is found that the conversion rate of CO₂ reaches 28.8% and the selectivity of C₂H₆ and C₃H₈ is improved to 28.6% when the mass ratio of Co-C and FeO_x is 1:4. The addition of FeO_x can promote the formation of CO* intermediate. The combination of Co-C and FeO_x makes the CO₂ reduction process take into account both the CO₂ conversion and the selectivity of C₂₊ products. This study provides an effective strategy for the selective reduction of CO₂ to multi-carbon products, and also discloses the application potential of carbon-supported metal/metal oxide composites synthesized with MOFs as precursors in catalysis.

Key words: carbon dioxide; selective catalytic reduction; hydrocarbon; MOF derivatives; bimetal

工业的快速发展导致CO₂排放量日益增加,对大气和海洋造成了严重危害^[1-2]。鉴于C₂₊产物比C₁化合物具有更高的经济价值和能量密度,利用可再生能源H₂将CO₂转化为有价值的C₂₊,有利于减少对化石燃料的依赖并减轻大气中高CO₂浓度的负面影响,是解决气候变暖和能源危机的理想方式^[3]。一般来说,CO₂氢化成烃是先通过逆水煤气变换(RWGS)将CO₂初始还原成CO,然后经费托合成(FTS)^[4-8]、碳-碳偶联将CO氢化成C₁和C₂₊^[9-13]。相较于C₁产物CO和CH₄而言,C₂₊的合成更加困难,因为CO₂在热力学上处于低能态,同

时碳-碳偶联存在较高的动力学障碍,因此催化剂表面的链生长受到Anderson-Schulz-Flory(ASF)分布的限制^[14-15]。高附加值C₂₊产品制备过程中选择性和活性的平衡问题仍是一个重要挑战。

Ru基、Co基和Fe基催化剂是FTS中的典型材料。Ru基催化剂昂贵和稀缺的特性限制了其在工业的进一步应用^[16]。Co基催化剂通常需要较高的压力和H₂、CO比例,且产物以氢化产物为主,C₂₊选择性较低^[17],而低成本的Fe基催化剂在CO₂加氢制C₂₊方面表现出优异的选择性,但反应需要在较高的温度下进行^[18]。将Co基和Fe基材料复合形

收稿日期:2023-03-20;修回日期:2023-11-03

基金项目:福建省自然科学基金(2022J05128);福建省中青年教育科研项目(JAT200003);清源创新实验室重点项目(00221003)

作者简介:蔡静宇(1991-),男,博士,讲师,硕士生导师,研究方向为催化及导热材料,jycj1991@fzu.edu.cn;肖龙强(1988-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为催化材料及电子化学品的的设计合成,xiaolq@fzu.edu.cn。

成双金属催化剂有望结合两者的优点进而打破 ASF 分布^[19-20]。然而,目前 Co-Fe 双金属催化剂仍然存在反应条件苛刻(通常压力>1 MPa)、活性低、C₂₊ 选择性低、催化机理不明晰等问题,催化剂结构、体系亟需进一步优化。

金属-有机框架(MOF)材料由金属离子和有机配体组成,集结构可调、高孔隙率、高比表面积等优点于一身^[21-22]。将 MOFs 作为前驱体能制备得到金属高度分散的碳基复合材料,同时碳基质与金属之间存在相互作用,能有效抑制金属烧结^[23-25]。笔者通过水热合成法制备 Co-MOF-74/FeO_x 复合材料,并对其进行高温煅烧得到 Co-C/FeO_x 复合材料。通过 X 射线衍射、红外光谱、电镜等方法对其进行结构表征,探究了 300℃、0.2 MPa 条件下其对 CO₂ 的催化还原性能,并提出可能的反应机理。

1 材料和方法

1.1 材料

六水合硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O]、九水合硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O]、2,5-二羟基对苯二甲酸、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙醇(EtOH),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;高纯二氧化碳(99.999%)、高纯氢气(99.999%)、高纯甲烷(99.999%)、一氧化碳(99.5%),福建久策气体集团有限公司生产;实验用水为去离子水。

1.2 分析测试仪器

X 射线衍射仪(XRD),D8 Advance 型,德国 Bruker 公司生产;红外光谱仪(FT-IR),NEXUS 670 型,美国 Thermo Nicole 生产;扫描电子显微镜(SEM),JSM-6700F 型,日本电子株式会社生产;全自动物理化学吸附仪,ASAP 2020 型,美国麦克默瑞提克仪器有限公司生产;透射电子显微镜(TEM),Tecnai G2F20 型,美国 FEI 公司生产。

1.3 Co-C 和 FeO_x 复合材料的合成

(1)混合溶液的配制。按 N,N-二甲基甲酰胺、无水乙醇、水体积比 1:1:1 配置 70 mL 混合溶液,将一定比例的六水合硝酸钴、九水合硝酸铁和 2,5-二羟基对苯二甲酸溶解于混合溶液中,搅拌 0.5 h 得到混合溶液。

(2)水热合成。将混合溶液倒入 100 mL 的微波反应釜中,以 300 W 功率升温到 130℃ 并保温 60 min,反应结束后自然冷却至室温。

(3)洗涤沉淀。用无水 N,N-二甲基甲酰胺和无水甲醇洗涤沉淀,离心 3 次。

(4)真空烘干。在 150℃ 真空烘干 1 d。

(5)煅烧。将真空烘干过的 Co-MOF-74 和 FeO_x 复合材料(0.3 g)转移到陶瓷舟皿,并放入管式炉中。缓慢通入 N₂ 1 h 后以 2℃/min 的速率从室温加热至 600℃ 并保持 1 h。自然冷却至室温的样品分别标记为 Co-C、Co-C/FeO_x(4:1)、Co-C/FeO_x(1:1)、Co-C/FeO_x(1:4) 和 FeO_x。

1.4 分析测试方法

X 射线衍射(XRD)分析:设备设置铜靶(Cu K_α,λ=0.154 06 nm)射线,光栅为镍制,工作电压为 4 kV,工作电流为 40 mA,扫描步长为 0.02°,扫描范围 2θ 为 5~80°;傅里叶红外光谱(FT-IR)分析:设置扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm⁻¹,按质量比 100:1 混合溴化钾和样品粉末,烘烤、研磨后压成透明薄片;扫描电子显微镜(SEM)分析:导电胶上放置少量粉末,在扫描加速电压为 5 kV 下进行测试;比表面积(BET)分析:采用 N₂ 静态吸附法,对预处理后的样品在-196℃ 下进行吸附-脱附测定;透射电子显微镜(TEM)分析:测试前用乙醇超声分散样品,将样品滴在铜网上,干燥后进行测试。

1.5 Co-C 和 FeO_x 复合物的 CO₂ 还原性能实验

将合成的 Co-C 和 FeO_x 复合物(50 mg)置于高压反应釜中,通入混合气体 V(H₂):V(CO₂)=4:1 并于 0.2 MPa、300℃ 反应 8 h 后,通过岛津气相色谱仪(GC-2014)测试 Co-C 和 FeO_x 复合物催化下的 CO₂ 的转化率以及 CO、CH₄、C₂H₆ 和 C₃H₈ 的产率。

2 结果与讨论

2.1 制备不同钴、铁摩尔比的复合物

用相同摩尔量的 2,5-二羟基对苯二甲酸作为配体,加入表 1 所示不同摩尔比的六水合硝酸钴、九

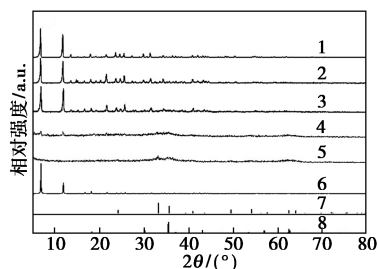
表 1 煅烧前驱体的合成原料用量

催化剂	煅烧前驱体	n(配体)/ mmol	n(六水合 硝酸钴)/ mmol	n(九水合 硝酸铁)/ mmol
Co-C	Co-MOF-74	2	6.0	0
Co-C/FeO _x	Co-MOF-74/FeO _x (4:1)	2	4.8	1.2
Co-C/FeO _x	Co-MOF-74/FeO _x (1:1)	2	3.0	3.0
Co-C/FeO _x	Co-MOF-74/FeO _x (1:4)	2	1.2	4.8
FeO _x	FeO _x (未煅烧)	2	0	6.0

水合硝酸铁,制备得到5种Co-C和FeO_x材料用作CO₂还原催化剂。

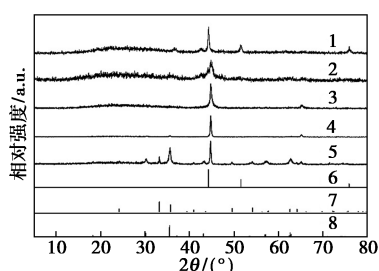
2.2 前驱体Co-MOF-74/FeO_x(未煅烧)和煅烧后Co-C/FeO_x复合材料的XRD表征

Co-MOF-74和FeO_x(未煅烧)复合材料、Co-C和FeO_x复合材料的XRD图如图1所示。



1—Co-MOF-74;2—Co-MOF-74/FeO_x(4:1);
3—Co-MOF-74/FeO_x(1:1);4—Co-MOF-74/FeO_x(1:4);
5—FeO_x(未煅烧);6—Co-MOF-74(拟合);
7—Fe₃O₄标准卡片;8—Fe₂O₃标准卡片

(a) Co-MOF-74和FeO_x(未煅烧)复合材料的XRD图



1—Co-C;2—Co-C/FeO_x(4:1);3—Co-C/FeO_x(1:1);
4—Co-C/FeO_x(1:4);5—FeO_x(未煅烧);
6—Co标准卡片;7—Fe₃O₄标准卡片;8—Fe₂O₃标准卡片

(b) Co-C和FeO_x复合材料的XRD图

图1 Co-MOF-74和FeO_x(未煅烧)复合材料、Co-C和FeO_x复合材料的XRD图

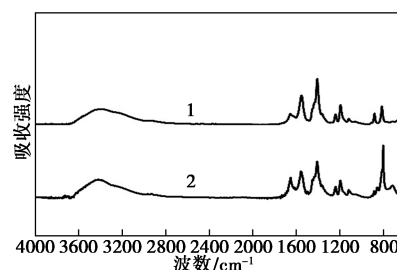
从图1(a)中可以看出,Co-MOF-74在2θ约为6.7°和11.6°的位置显示出较强的X射线衍射峰,与模拟值相近,说明成功合成了具有良好晶型的Co-MOF-74。此外,Co-MOF-74/FeO_x(4:1)和Co-MOF-74/FeO_x(1:1)都具有与Co-MOF-74相似的X射线衍射峰,说明FeO_x的引入对Co-MOF-74晶型没有造成明显的影响。当铁离子与钴离子的摩尔比为4:1时,所得到的样品Co-MOF-74/FeO_x(1:4)中Co-MOF-74的衍射峰强度大幅降低,并且出现对应于Fe₂O₃和Fe₃O₄的微弱衍射峰,说明样品中的铁离子并没有参与MOF-74框架的形成,而是单独形成铁氧化物。

从图1(b)中可以看出,Co-MOF-74煅烧得到的产物Co-C在2θ为44.2、51.4°和75.6°处观察到

对应于立方相Co的特征衍射峰,分别归属于(111)、(200)和(220)晶面,说明样品主要以单质钴形式存在。此外,在24.6°处还观察到1个微弱的衍射峰,归属于石墨碳的(002)晶面。XRD分析结果表明,制得的样品Co-C是钴和碳的复合物材料。随着铁离子引入量增加,逐渐出现对应于FeO_x(Fe₂O₃和Fe₃O₄)的衍射峰,表明FeO_x中主要是铁氧化物,Co-C/FeO_x(4:1)、Co-C/FeO_x(1:1)、Co-C/FeO_x(1:4)均为Co-C和FeO_x复合材料。

2.3 前驱体Co-MOF-74和FeO_x(未煅烧)复合材料的FT-IR和SEM表征

Co-MOF-74和Co-MOF-74/FeO_x(1:4)的红外光谱图如图2所示。



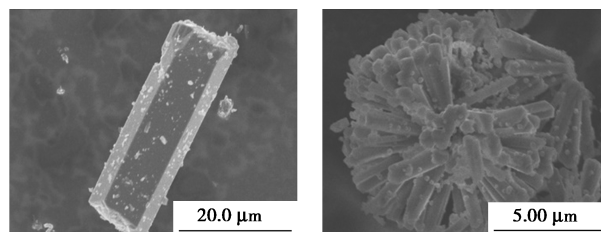
1—Co-MOF-74;2—Co-MOF-74/FeO_x(1:4)

图2 Co-MOF-74、Co-MOF-74/FeO_x(1:4)的红外光谱图

从图2中可以看出,Co-MOF-74在1600、1580、1500和1450 cm⁻¹处出现4个强度不等的红外吸收峰,为配体上苯环的特征吸收峰。Co-MOF-74/FeO_x(1:4)样品中也可以观察到这4个特征峰,此外在570 cm⁻¹处还存在对应于Fe—O的振动峰,进一步确认了铁氧化物的引入,并且没有破坏原先Co-MOF-74的基本架构。

Co-MOF-74、Co-MOF-74/FeO_x(4:1)、Co-MOF-74/FeO_x(1:1)、Co-MOF-74/FeO_x(1:4)、FeO_x(未煅烧)的SEM表征结果如图3所示。

从图3(a)~图3(e)中可以看出,纯Co-MOF-74主要显示出六棱组的棒状形貌。随着铁氧化物的加入,Co-MOF-74/FeO_x(4:1)中Co-MOF-74的棒直径和长度降低,并且伴随着球状铁氧化物产生,



(a) Co-MOF-74

(b) Co-MOF-74/FeO_x(4:1)

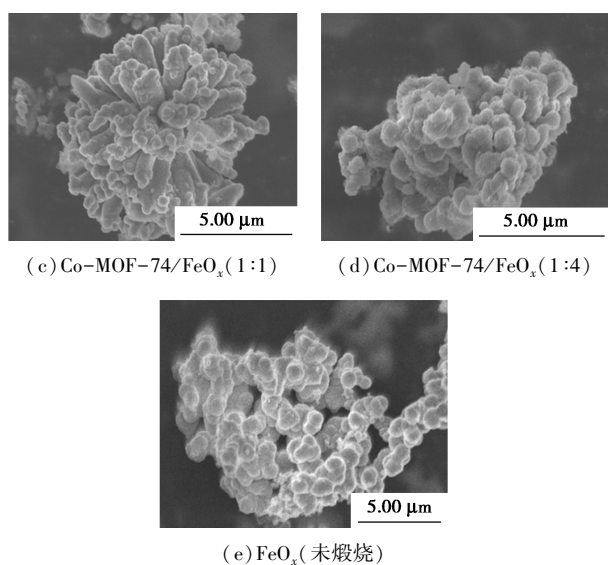
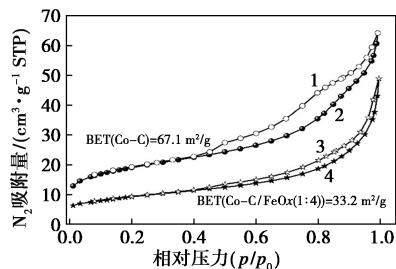


图 3 Co-MOF-74、Co-MOF-74/FeO_x(4:1)、Co-MOF-74/FeO_x(1:1)、Co-MOF-74/FeO_x(1:4)、FeO_x(未煅烧)的 SEM 图

说明铁金属的存在抑制了 Co-MOF-74 的生长。当前驱体溶液中只有铁离子存在时,所得到的固体只显示出球状 FeO_x 的存在。

2.4 Co-C 和 FeO_x 复合材料的 N₂ 吸附-脱附和 TEM 表征

高温煅烧后的 Co-C 和 Co-C/FeO_x(1:4) 催化剂的 N₂ 吸附-脱附表征结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,Co-C 的比表面积约为 67.1 m²/g,滞后环为 H2 型,说明孔结构以介孔为主。Co-C/FeO_x(1:4) 的比表面积约为 33.2 m²/g,滞后环为 H3 型,说明铁氧化物的加入使催化剂的比表面积变小,这是由于球形颗粒负载在间隙碳材料基体的孔隙中。



1—Co-C N₂ 脱附;2—Co-C N₂ 吸附;
3—Co-C/FeO_x(1:4) N₂ 脱附;4—Co-C/FeO_x(1:4) N₂ 吸附

图 4 Co-C 和 Co-C/FeO_x(1:4) 的吸附-脱附曲线

Co-C/FeO_x(4:1) 和 Co-C/FeO_x(1:4) 催化剂的 TEM 表征结果如图 5 所示。从图 5(a) 和图 5(b) 中

可以看出,催化剂 Co-C/FeO_x(4:1) 结构为球状颗粒负载在棒状基底上,在高分辨透射电镜(HRTEM)中可以观察到 0.243、0.206 nm 和 0.205 nm 的晶格条纹间距,对应于 Fe₃O₄(222)、Co(111) 晶面,可以判断出该催化剂形貌为球状 Fe₃O₄ 附着在棒状 Co-C 上。从图 5(c) 和图 5(d) 中可以看出,Co-C/FeO_x(1:4) 样品中能观察到更多对应于铁氧化物(Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄) 晶面的晶格条纹间距,且样品形貌以球状为主,这是因为 Co-C/FeO_x(1:4) 样品中存在大量 FeO_x 所导致。

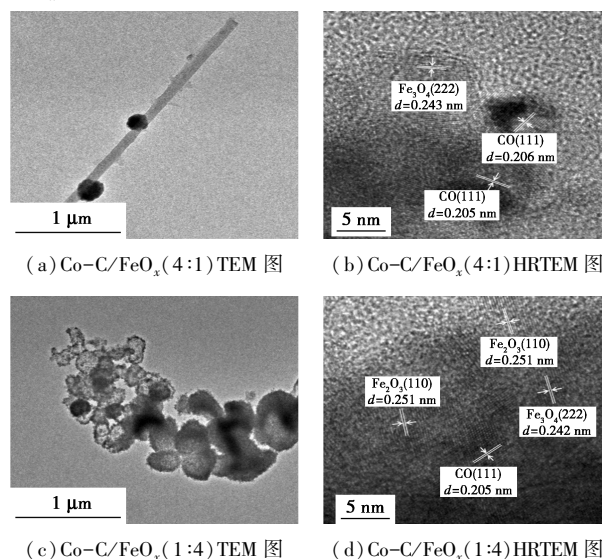


图 5 Co-C/FeO_x(4:1)、Co-C/FeO_x(1:4) 的 TEM 和 HRTEM 图

2.5 Co-C 和 FeO_x 复合材料催化还原 CO₂ 性能评价

Co-C 和 FeO_x 复合材料催化还原 CO₂ 性能评价结果如表 2 所示。

表 2 不同钴、铁摩尔比 Co-C/FeO_x 复合催化剂的二氧化碳转化率

催化剂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆
	转化率/ %	选择性/ %	选择性/ %	选择性/ %	选择性/ %
FeO _x	26.3	40.3	39.4	14.2	6.5
Co-C/FeO _x (1:4)	28.8	6.9	64.5	18.5	10.1
Co-C/FeO _x (1:1)	31.6	4.1	77.2	12.1	6.6
Co-C/FeO _x (4:1)	38.5	2.1	83.9	9.5	4.5
Co-C	42.7	1.3	88.6	6.7	3.4

由表 2 可知,FeO_x 催化 CO₂ 还原转化率为 26.3%,随着复合物中 Co-C 含量增加,CO₂ 转化率逐渐提高,当仅用 Co-C 作为催化剂时,CO₂ 转化

率提高到 42.7%。CO₂ 还原产物以 CH₄ 为主 (88.6%), CO 和 C₂₊ 选择性分别仅为 1.3% 和 10.1%, 这是因为 Co-C 的逆水煤气变换 (RWGS) 活性不足导致 CO₂ 甲烷化成为主要反应^[26]。FeO_x 比例越高转化成 CO 越多、CH₄ 越少。值得一提的是, 随着 FeO_x 含量的增加, CO₂ 还原产物 C₂H₆ 和 C₃H₈ 的选择性先增加后减少, 当 Co-C 和 FeO_x 质量比为 1:4 时, C₂₊ 的选择性最高为 28.8%。然而当使用 FeO_x 时, C₂₊ 的选择性没有进一步增加, 反而下降到 20.7%, 表明样品中 Co-C 和 FeO_x 的比例与 C₂₊ 的选择性有重要关系。

2.6 Co-C/FeO_x 复合材料的可能催化机理

一般催化 CO₂ 还原生成 CO、CH₄ 和 C₂₊ 需要经过多步加氢、脱氧和碳-碳偶联等过程^[27]。CO₂ 在 Co-C/FeO_x 复合材料上的还原机理如图 6 所示。

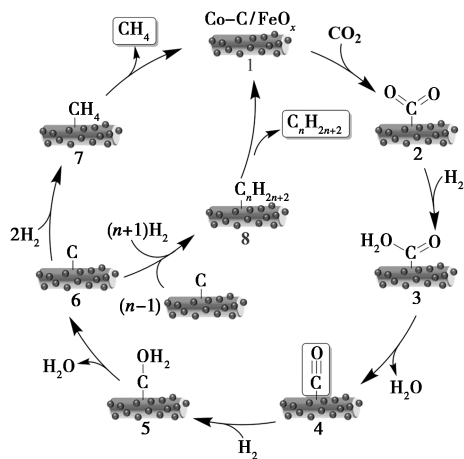


图 6 Co-C/FeO_x 复合材料催化 CO₂ 还原的可能机理

首先 CO₂ 吸附在催化剂 Co-C/FeO_x 复合材料上 (状态 2), 通过加氢、脱水后得到吸附态的 CO* (状态 4), 根据催化剂中组分不同, CO 可以直接逸出催化剂表面, 也可能继续加氢、脱水再加氢生成 CH₄ (状态 7), 或者经过碳-碳偶联产生 C₂₊ (状态 8), 产物逸出后催化剂再生。样品 Co-C 的 CO₂ 转化率较高且只有少量 CO 在状态 4 下逸出, 绝大部分继续反应到状态 7 和状态 8, 且产物以 CH₄ 为主, 这与文献^[28]中报道的钴基催化剂有利于 CO₂ 甲烷化相符, 这主要是 CO₂ 分子在 Co 表面吸附缓慢从而使其能深度加氢。而 FeO_x 的引入使得 CO 的选择性大幅提高, 这是由于 CO₂ 在 Fe 表面吸附较弱、分解势垒较低^[29]。同时 C₂₊ 选择性也提高, 当 Co-C 和 FeO_x 质量比为 1:4 时 C₂₊ 的选择性最高, 说明 FeO_x 对于调节 CO₂ 还原产物类型、提高 C₂₊ 起到

重要作用^[30]。结合实验现象, 中间体 CO* 通过 RWGS 在 Co-C 上形成, 并进一步经由 FTS 在 FeO_x 上转化为 C₂H₆ 和 C₃H₈^[31]。

CO₂ 经 RWGS 和 FTS 生成 C₂₊ 的双金属活性位点如图 7 所示。

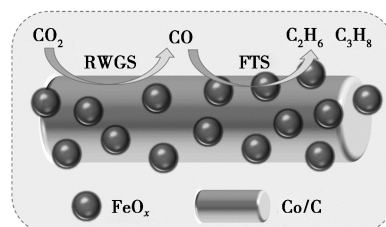


图 7 CO₂ 经 RWGS 和 FTS 生成 C₂₊ 的双金属活性位点

从图 7 中可以看出, Co-C 通过在 FTS 过程中加速中间体 CO* 的转化来提高 CO₂ 转化率。Co-C/FeO_x 双金属催化剂对 C₂₊ 的选择性更高, 并且 FeO_x 和 Co 位点之间的紧密接触有助于中间体 CO* 从 Co-C 位点溢出到 FeO_x 上^[32]。因此, Co-C 和 FeO_x 的适当比例是提高 CO₂ 转化率和 C₂₊ 选择性的关键。

3 结论

(1) 以 MOFs 为模板, 通过水热合成、高温煅烧制备得到 Co-C/FeO_x 复合材料, FeO_x 纳米颗粒能均匀地负载在 Co-C 棒上。

(2) 探究了 300℃、0.2 MPa 条件下 Co-C/FeO_x 复合材料对 CO₂ 的催化还原性能, Co-C 在催化 CO₂ 甲烷化具有 88.6% 的高选择性, FeO_x 的引入能促进中间体 CO* 的生成。

(3) 当 Co-C 和 FeO_x 质量比为 1:4 时, CO₂ 转化率为 28.8%, C₂H₆ 和 C₃H₈ 的选择性能提高至 28.6%。Co-C 和 FeO_x 两者的结合兼顾了 CO₂ 转化率与 C₂₊ 产物的选择性。

参考文献

- [1] 宋峰, 刘中军. 全球碳排放量 2018 年再创新高[J]. 生态经济, 2019, (2): 5-8.
- [2] Rehman A, Ma H, Ozturk I, et al. Sustainable development and pollution: The effects of CO₂ emission on population growth, food production, economic development, and energy consumption in Pakistan[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(12): 17319-17330.
- [3] Saeidi S, Amin N A S, Rahimpour M R. Hydrogenation of CO₂ to value-added products—A review and potential future developments [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2014, 5: 66-81.

- [4] Hwang S M, Zhang C, Han S J, *et al.* Mesoporous carbon as an effective support for Fe catalyst for CO₂ hydrogenation to liquid hydrocarbons[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 37: 65–73.
- [5] Wei J, Ge Q, Yao R, *et al.* Directly converting CO₂ into a gasoline fuel[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1–9.
- [6] Wei J, Yao R, Ge Q, *et al.* Catalytic hydrogenation of CO₂ to isoparaffins over Fe-based multifunctional catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(11): 9958–9967.
- [7] Han Y, Fang C, Ji X, *et al.* Interfacing with carbonaceous potassium promoters boosts catalytic CO₂ hydrogenation of iron[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(20): 12098–12108.
- [8] Wei J, Yao R, Ge Q, *et al.* Precisely regulating Brønsted acid sites to promote the synthesis of light aromatics via CO₂ hydrogenation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 283: 119648.
- [9] Ye R P, Liao L, Reina T R, *et al.* Engineering Ni/SiO₂ catalysts for enhanced CO₂ methanation[J]. *Fuel*, 2021, 285: 119151.
- [10] Siakavelas G I, Charisiou N D, Alkhoris, *et al.* Highly selective and stable nickel catalysts supported on ceria promoted with Sm₂O₃, Pr₂O₃ and MgO for the CO₂ methanation reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119562.
- [11] Bukhari S N, Chong C C, Seitiabudi H D, *et al.* Ni/Fibrous type SBA-15: Highly active and coke resistant catalyst for CO₂ methanation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 229: 116141.
- [12] Chen Y, Zhang Y, Fan G, *et al.* Cooperative catalysis coupling photo-/photothermal effect to drive Sabatier reaction with unprecedented conversion and selectivity[J]. *Joule*, 2021, 5(12): 3235–3251.
- [13] Yao B, Ma W, Gonzalez-Cortes S, *et al.* Thermodynamic study of hydrocarbon synthesis from carbon dioxide and hydrogen[J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2017, 7(5): 942–957.
- [14] Lu Q, Rosen J, Zhou Y, *et al.* A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 1–6.
- [15] Henrici-Olive G, Olive S. The Fischer-Tropsch synthesis: Molecular weight distribution of primary products and reaction mechanism[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1976, 15(3): 136–141.
- [16] Eslava J L, Sun X, Gascon J, *et al.* Ruthenium particle size and cesium promotion effects in Fischer-Tropsch synthesis over high-surface-area graphite supported catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(5): 1235–1244.
- [17] Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 161(1–2): 59–78.
- [18] Calizzi M, Mutschler R, Patelli N, *et al.* CO₂ hydrogenation over unsupported Fe-Co nanoalloy catalysts[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(7): 1360.
- [19] Liu J, Song Y, Guo X, *et al.* Recent advances in application of iron-based catalysts for CO_x hydrogenation to value-added hydrocarbons[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(3): 731–754.
- [20] Saththawong R, Koizumi N, Song C, *et al.* Bimetallic Fe-Co catalysts for CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2013, 3: 102–106.
- [21] Liu C, Cundati T R, Wilson A K. CO₂ reduction on transition metal (Fe, Co, Ni, and Cu) surfaces: In comparison with homogeneous catalysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(9): 5681–5688.
- [22] Zhao Y, Zheng L, Jiang D, *et al.* Nanoengineering metal-organic framework-based materials for use in electrochemical CO₂ reduction reactions[J]. *Small*, 2021, 17(16): 2006590.
- [23] Chen Y, Wei J, Duyar M S, *et al.* Carbon-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(4): 2337–2366.
- [24] Luo Q X, Guo L P, Yao S Y, *et al.* Cobalt nanoparticles confined in carbon matrix for probing the size dependence in Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 369: 143–156.
- [25] Ning L I, Zhang C, Yong Y, *et al.* Low-cost preparation of carbon-supported cobalt catalysts from MOFs and their performance in CO hydrogenation[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2019, 47(4): 428–437.
- [26] Gnanamanii M K, Jacobs G, Hamdeh H H, *et al.* Hydrogenation of carbon dioxide over Co-Fe bimetallic catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(2): 913–927.
- [27] Senthamaraiannan T G, Lim D H. CO₂ Reduction to C₁ and C₂ compounds on sulfur-deficient mackinawite (FeS): A density functional theory study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(16): 7012–7021.
- [28] Yu W Z, Fu X P, Xu K, *et al.* CO₂ methanation catalyzed by a Fe-Co/Al₂O₃ catalyst[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105594.
- [29] Li X, Zhu Q L. MOF-based materials for photo- and electrocatalytic CO₂ reduction[J]. *EnergyChem*, 2020, 2(3): 100033.
- [30] Yuan X, Pu T, Gu M, *et al.* Strong metal-support interactions between nickel and iron oxide during CO₂ hydrogenation[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(19): 11966–11972.
- [31] Lu F, Chen X, Wang W, *et al.* Adjusting the CO₂ hydrogenation pathway via the synergic effects of iron carbides and iron oxides[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(23): 7694–7703.
- [32] Yao R, Wei J, Ge Q, *et al.* Structure sensitivity of iron oxide catalyst for CO₂ hydrogenation[J]. *Catalysis Today*, 2021, 371: 134–141. ■