



فصلنامه علمی
سال یازدهم شماره ۲، شماره پیاپی ۴۲ تابستان ۱۴۰۵
Vol. 11, No. 2 Issue No. 42
Summer 2026, Quarterly
صفحه ۳۳-۴۵

Iran Polymer Technology;
Research and Development

مهندسی هدمند چارچوب‌های فلز-آلی متخلخل برای کاهش و تبدیل فتوکاتالیزگری کربن دی‌اکسید

مأنده عطوفی کاشانی، راحیل شکوهیان، وحید صفری فرد*
تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده ...

نور خورشید به عنوان منبع انرژی پاک و تجدیدپذیر، می‌تواند نقش مؤثری در تبدیل گاز گلخانه‌ای کربن دی‌اکسید (CO_2) به محصولات باارزش افزوده بالا از طریق فرایند فتوکاتالیزگری ایفا کند. این رویکرد نه تنها از دیدگاه اقتصادی حائز اهمیت است و امکان تولید سوخت‌های شیمیایی و مواد اولیه صنعتی را فراهم می‌آورد، بلکه به عنوان راهکار جذاب و پایداری برای مقابله با انتشار بی‌رویه CO_2 که عامل اصلی گرمایش زمین و تغییرات اقلیمی است، محسوب می‌شود. در این میان، فتوکاتالیزگرهای مبتنی بر پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل (Porous Coordination Polymers) (PCPs) یا چارچوب‌های فلز-آلی (Metal-Organic Frameworks) (MOFs) به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی همچون تخلخل بسیار بالا، سطح ویژه قابل توجه و ساختار شیمیایی قابل تنظیم، قابلیت استثنایی در زمینه احیای فتوکاتالیزگری CO_2 از خود نشان داده‌اند. در این مطالعه مروری، پیشرفت‌های اخیر حاصل شده در طراحی منطقی فتوکاتالیزگرهای مبتنی بر MOF شامل سه دسته اصلی مواد MOF خالص، کامپوزیت‌های برپایه MOF و مشتقات حاصل از MOF، به طور سازمان‌یافته خلاصه‌سازی و دسته‌بندی شده‌اند. همچنین، راهبردهای اصلاحی نوینی که برای بهبود عملکرد فتوکاتالیزگری این ترکیبات توسعه یافته‌اند، از جمله راهبردهایی برای اصلاح پیوند و گره‌های فلزی، تشکیل لایه‌های فلز-آلی و کامپوزیت‌سازی، به طور ویژه برجسته شده‌اند تا چارچوبی جامع برای طراحی نسل بعدی فتوکاتالیزگرهای کارآمد در مسیر کاهش CO_2 فراهم آید.

واژه‌های کلیدی:

کاهش فتوکاتالیزگری
 CO_2 ،
چارچوب‌های فلز-آلی
(MOFs)،
کامپوزیت‌های پیشرفته،
مواد مشتق شده از MOF،
انتقال بار.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

vsafarifard@iust.ac.ir

۱ مقدمه

بسیاری از MOFها، رفتاری شبیه نیمه‌رسانا دارند و قابلیت استفاده به عنوان فتوکاتالیزگر را پیدا کرده‌اند.

در حوزه کاهش فتوکاتالیزگری CO_2 ، فتوکاتالیزگرهای مبتنی بر MOF به دلیل امکان تنظیم دقیق گره‌های فلزی و لیگاند‌های آلی، از مکان‌های فعال مؤثر و مسیرهای مناسب انتقال بار، برخوردارند. افزون بر این، تخلخل زیاد MOFها ظرفیت جذب CO_2 را افزایش می‌دهد و تنظیم اندازه منافذ و شیمی سطحی آنها، امکان طراحی هوشمندانه فتوکاتالیزگرهای کارآمدتر را فراهم می‌کند. به همین دلیل، توسعه فتوکاتالیزگرهای MOF-محور برای کاهش CO_2 ، به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است [۵-۸].

اگرچه پیشرفت‌هایی در افزایش فعالیت فتوکاتالیزگرهای مبتنی بر MOF حاصل شده، اما چالش‌هایی مانند کنترل دقیق گزینش‌پذیری در تشکیل محصولات بارزش همچنان باقی است. تاکنون مقالات مروری مختلفی با تمرکز بر محصولات نهایی یا گروه‌های خاصی از MOFها (مانند MOFهای دوفلزی)، منتشر شده‌اند [۹].

با این حال، با توجه به پیشرفت‌های اخیر، نیاز به جمع‌بندی جامع از عملکرد فتوکاتالیزگرهای جدید برپایه MOF شامل فعالیت نوری، گزینش‌پذیری و پایداری به شدت احساس می‌شود. از سوی دیگر، اگرچه MOFها با تنوع ساختاری بالای خود، امکان طراحی مکان‌های فعال مناسب و تنظیم سطوح انرژی را فراهم می‌کنند، اما راهنمای طراحی اصولی برای ساخت فتوکاتالیزگرهای کارآمد، هنوز در مراحل ابتدایی است. بنابراین در این مطالعه، رویکردهای مختلف اصلاح و طراحی فتوکاتالیزگرهای مبتنی بر MOF بررسی شده‌اند تا رابطه بین ساختار و عملکرد بهتر درک شود.

در این مقاله، فتوکاتالیزگرهای MOF در سه گروه اصلی دسته‌بندی می‌شوند: MOFهای خالص، کامپوزیت‌های برپایه MOF و مواد مشتق‌شده از MOF. در ادامه این مقاله، در هر بخش ابتدا سازوکار فتوکاتالیزگری توضیح داده شده، سپس روش‌های اصلاحی پیشرفته و در نهایت عملکرد هر دسته جمع‌بندی می‌شود. در پایان نیز چالش‌ها و چشم‌اندازهای آینده برای توسعه فتوکاتالیزگرهای کارآمدتر ارائه شده است.

۲ اصول کاهش فتوکاتالیزگری کربن دی‌اکسید بر روی

مواد مبتنی بر MOF

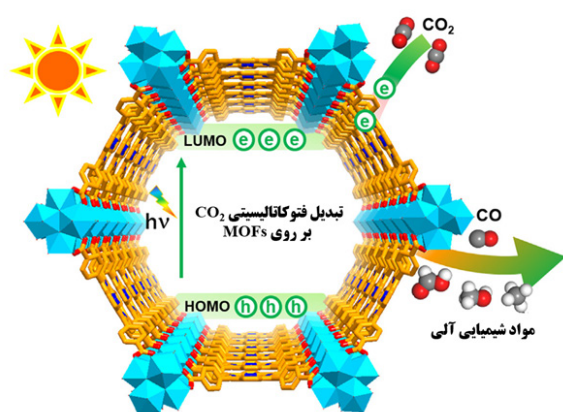
۲-۱ سازوکار کاهش فتوکاتالیزگری CO_2

فرایند کاهش فتوکاتالیزگری CO_2 بر روی فتوکاتالیزگرهای نیمه‌رسانا به‌طور کلی شامل سه مرحله اصلی است: جذب نور و ایجاد جفت الکترون-حفره (e^-/h^+) به ترتیب در نوار

انتشار کنترل‌نشده کربن دی‌اکسید (CO_2) که عمدتاً از سوزاندن سوخت‌های فسیلی ناشی می‌شود، یکی از مهم‌ترین عوامل تشدید تغییرات اقلیمی در جهان است. برای مقابله با این مشکل، راهکارهایی مانند جذب، ذخیره‌سازی و استفاده مجدد از CO_2 پیشنهاد شده‌اند. تبدیل CO_2 به مواد و سوخت‌های باارزش، علاوه بر نقش مثبت در کاهش آلودگی، می‌تواند به تأمین مواد اولیه صنعتی نیز کمک کند. با این حال، بزرگ‌ترین مانع این فرایند، انرژی بالای لازم برای شکستن پیوند C=O در مولکول CO_2 است که آنتالپی پیوندی آن به ۸۰۵ کیلوژول بر مول می‌رسد [۱]. در میان فناوری‌های موجود، واکنش کاهش فتوکاتالیزگری (CO_2 Reduction Reaction) (RRCO_2) که قادر است انرژی خورشیدی را مستقیماً به انرژی شیمیایی تبدیل کند، رویکردی بسیار امیدبخش به شمار می‌آید. در این میان، ساخت فتوکاتالیزگرهای کارآمد، نقشی کلیدی در بهبود کارایی این فرایند دارد. عملکرد فتوکاتالیزگرها عمدتاً توسط توانایی جذب نور، انتقال بار و واکنش‌های سطحی تعیین می‌شود؛ اما با وجود پیشرفت‌های گسترده، فعالیت و انتخاب‌پذیری فتوکاتالیزگری در CO_2RR هنوز برای پاسخ‌گویی به نیازهای فعلی کافی نیست. از این رو، توسعه سامانه‌های پیشرفته‌تر فتوکاتالیزگری برای کاهش CO_2 ، ضروری است [۲،۳]. در سال‌های اخیر، پلیمرهای کنوردیناسیونی متخلخل یا چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان دسته‌ای از مواد متخلخل و بلوری، متشکل از گره‌های فلزی و لیگاند‌های آلی، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. ویژگی‌هایی مانند تخلخل بالا، مجاری منظم و امکان طراحی ساختارهای متنوع، موجب شده است که این مواد در کاربردهایی نظیر جداسازی گاز، کاتالیز، حسگری و تبدیل انرژی، عملکرد چشمگیری داشته باشند (شکل ۱) [۴]. طبق مطالعات اخیر،



شکل ۱ MOFها و کاربردهای آن [۴].



شکل ۲ طرح‌واره‌ای که کاهش فتوکاتالیزگری CO₂ به CO و مواد شیمیایی آلی را بر روی MOF‌ها نشان می‌دهد [۱۳].

LLCT (Linker Charge Transfer)، به مکان‌های فعال منتقل می‌شوند. در نهایت، این الکترون‌های پرانرژی فرایند کاهش را با مولکول CO₂ انجام می‌دهند و حفره‌ها نیز توسط اهداکننده‌های الکترون، مصرف می‌شوند. مقدار نوار ظرفیت، تعیین‌کننده ترمودینامیک واکنش‌های کاهش است.

۲-۲ انواع فتوکاتالیزگرهای برپایه MOF به‌منظور کاهش CO₂

در سال‌های اخیر، مواد مبتنی بر چارچوب‌های فلز-آلی به‌دلیل مزایایی مانند سطح ویژه بالا، ساختار قابل‌تنظیم، تعداد زیاد حفره‌های در دسترس و توانایی جذب مؤثر CO₂، به‌گزینه‌هایی جذاب برای کاهش فتوکاتالیزگری CO₂ تبدیل شده‌اند. بسته به ویژگی‌های ساختاری، این مواد در سه گروه اصلی دسته‌بندی می‌شوند: MOF‌های خالص، کامپوزیت‌های MOF و مشتقات MOF. سازوکار کاهش CO₂ در هر دسته متفاوت است و به‌صورت جداگانه بررسی می‌شود. گره‌ها و اتصال‌دهنده‌ها در MOF‌های خالص می‌توانند به‌عنوان مکان‌های فعال برای CO₂RR عمل کنند. در این دسته از ترکیبات، الکترون‌های تولیدشده توسط نور با انرژی کافی، واکنش کاهش با CO₂ را انجام می‌دهند. در این میان، حفره‌های تولیدشده توسط نور با اهداکنندگان الکترون، واکنش می‌دهند تا کل فرایند به پایان برسد. کامپوزیت‌های MOF از ترکیب MOF خالص با موادی مانند نانوذرات فلزی (NPs) (Metal Nanoparticles)، نیمه‌رساناها و مواد کربنی تولید می‌شوند. این مواد افزودنی این توانایی را دارند که در حفره‌های MOF قرار گیرند یا اتصالات ناهمگون با آن تشکیل دهند. در این ساختارها، مسیرهای اضافی برای انتقال بار ایجاد شده و جدایش الکترون-حفره،

رسانش و ظرفیت، انتقال الکترون‌ها و حفره‌های جداشده به سطح فعال، کاهش CO₂ به محصولات مورد نظر برای جلوگیری از بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها، استفاده از اهداکنندگان الکترون (Electron Donors) ضروری است. موادی مانند آب، متانول، تری‌اتانول‌آمین (Triethanol-amine) (TEOA) یا تری‌اتیل‌آمین (Triethylamine) (TEA) با مصرف حفره‌ها، کارایی فرایند را افزایش می‌دهند [۱۱، ۱۰، ۲]. محصولات CO₂RR شامل CO، CH₄، متانول و سایر ترکیبات آلی ارزشمند هستند که هرکدام از مسیرهای متفاوتی با پتانسیل‌های ترمودینامیکی مشخص، به‌دست می‌آیند. برای این‌که کاهش CO₂ رخ دهد، باید لبه نوار رسانش نیمه‌رسانا (The Conduction Band Minimum) (CBM) بالاتر از پتانسیل کاهش محصول هدف، باشد.

برای ساخت فتوکاتالیزگرهای کارآمد مبتنی بر MOF، راهبردهای متنوعی برای تنظیم فاصله شکاف انرژی (Bandgap)، بهینه‌سازی انتقال بار و افزایش تعداد مکان‌های فعال، توسعه یافته‌اند. از عوامل تعیین‌کننده عملکرد فتوکاتالیزگر، شکاف انرژی است که محدوده جذب نور را مشخص می‌کند. کاهش شکاف انرژی، موجب جذب بخش بزرگ‌تری از نور خورشید می‌شود. فتوکاتالیزگرهای فعال در ناحیه مرئی (با شکاف انرژی کمتر از ۳/۲ الکترون‌ولت)، به‌دلیل سهم بیشتر نور مرئی از طیف خورشیدی (~۴۵٪)، عملکرد بهتری نشان می‌دهند [۱۲]. برای ارتقای عملکرد، استفاده از حساس‌کننده‌های نوری (Photosensitizers) مانند کمپلکس‌های روتنیوم پلی‌پیریدین (Ruthenium Polypyridine Compounds) رایج است. این مواد با بهبود جذب نور و هم‌ترازی مناسب سطوح انرژی HOMO و LUMO با ساختار نواری نیمه‌رسانا، موجب افزایش کارایی کاهش CO₂ می‌شوند.

بسیاری از MOF‌های نیمه‌رسانا دارای نوار رسانش بالاتر از پتانسیل کاهش CO₂ هستند و می‌توانند فتوکاتالیزگرهای کارآمدی باشند. با تابش نور، الکترون‌ها و حفره‌ها در نوار رسانش (The Conduction Band) (CB) و نوار ظرفیت (The Valence Band) (VB) - متناظر با پایین‌ترین اوربیتال‌های مولکولی خالی (The Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (LUMO) و بالاترین اوربیتال مولکولی پر شده (The Highest Occupied Molecular Orbital) (HOMO) - ایجاد می‌شوند (شکل ۲) [۱۳]. سپس الکترون‌های برانگیخته از طریق سازوکارهایی مانند، انتقال بار لیگاند به فلز (Linker-to-Metal Charge Transfer) (LMCT)، فلز به فلز (Metal-to-Metal Charge Transfer) (MMCT) یا لیگاند به لیگاند (Linker-to-Linker Charge Transfer) (LLCT)، انتقال بار ایجاد شده و جدایش الکترون-حفره،

ترکیب $\text{NH}_2\text{-MIL-125-Ti}$ که در آن لیگاندها دارای گروه‌های آمینی هستند، یک شکاف انرژی کاهش یافته دارد. این ویژگی محدوده جذب نور را از ناحیه فرابنفش (MIL-125-Ti) به ناحیه مرئی گسترش می‌دهد و محصول اصلی کاهش در این سامانه، آنیون فرمات (HCOO^-) است [۲۰]. این راهبرد سپس به دیگر MOF‌های شناخته شده نیز تعمیم داده شد. برای مثال، مجموعه UiO-6x ($8 \times x = 6$) که به پایداری حرارتی و شیمیایی بالا معروفند، پس از عامل‌دار شدن با گروه‌های آمینی، کاهش محسوسی در شکاف انرژی نشان دادند. به عنوان نمونه، $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Zr}$ شکاف انرژی $2/75$ الکترون‌ولت را نشان داد، در حالی که این مقدار برای UiO-66-Zr بدون گروه آمینی، $3/5$ الکترون‌ولت بود [۱۱].

۲-۳ اتصال‌دهنده‌های MOF خالص دارای سایر گروه‌های عاملی

با توجه به ماهیت واکنش کاهش CO_2 ، وارد کردن گروه‌های عاملی مختلف به چارچوب‌های فلز-آلی می‌تواند با ایجاد محیط‌های شیمیایی ویژه در اطراف مراکز فلزی کاتالیتی، نقش مهمی در بهبود عملکرد فتوکاتالیزگری ایفا کند. ژانگ (Zhang) و همکاران نشان دادند که تغییر محیط‌های کئوردیناسیونی در Co-MOF ‌ها می‌تواند انتخاب‌پذیری تولید CO را به شدت تحت تأثیر قرار دهد. در مقایسه با MOF‌های دارای اتصال‌دهنده $\mu\text{-Cl}$ (مانند MAF-X27-Cl)، نمونه‌های حاوی اتصال‌دهنده $\mu\text{-OH}$ (مانند MAF-X27-OH) در مجاورت مکان‌های فعال کبالت، انتخاب‌پذیری CO را تا $98/2\%$ افزایش دادند. اتصال‌دهنده‌های $\mu\text{-OH}$ با فراهم کردن پروتون موضعی، شکستن پیوند C-O را تسهیل کرده، همچنین با ایجاد پیوند هیدروژنی قوی، کمپلکس اولیه Co-CO_2 را پایدار می‌کنند؛ عواملی که در نهایت موجب عملکرد برتر آن‌ها می‌شود [۱۹].

۳-۳ اتصال‌دهنده‌های با پیوند گسترده بالا

اتصال‌دهنده‌های آلی با سامانه‌های π -مزدوج گسترده، علاوه بر ایجاد شکاف انرژی کوچک‌تر، می‌توانند فرایند انتقال بار را نیز در MOF‌ها تسهیل کنند. برای مثال، گروه سو (Su) گزارش کرد که چارچوب Zr-MOF مبتنی بر آنتراسن (NNU-28) دارای جذب وسیع در ناحیه مرئی و کارایی بالایی تولید حامل‌های نوری است [۲۱]. جالب آن‌که هر دو جزء آنتراسنی و خوشه‌های اکسوزیرکونیوم (Zr_6O) در این ساختار به عنوان مراکز فعال فتوکاتالیزگری عمل کرده، نرخ تولید فرمات را به $1 \text{ mmol MOF}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ $183/3 \mu\text{mol}$ رساندند.

بهبود می‌یابد. همچنین، ادغام نانوذرات پلاسمونیک مانند Au و Ag باعث افزایش چشمگیر جذب نور و بهبود عملکرد فتوکاتالیزگری می‌شود [۱۴-۱۷]. مشتقات نیمه‌رسانای MOF نیز به عنوان فتوکاتالیزگرهای مؤثر گزارش شده‌اند. این مواد معمولاً نسبت به MOF اصلی مادر، پایداری بالاتری دارند و عملکرد خوبی در فعالیت و چرخه‌پذیری از خود نشان می‌دهند. ساختارهای متنوع مشتقات MOF، امکان ایجاد ناهم‌جوشی‌های نیمه‌رسانا را فراهم می‌کند که می‌توانند باعث ارتقای جذب نور و انتقال بار شوند [۱۸، ۱۹].

۲-۲ MOF‌های خالص برای کاهش فتوکاتالیزگری CO_2

انواع مختلفی از چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان فتوکاتالیزگرهای مؤثر برای کاهش CO_2 گزارش شده‌اند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که عملکرد فتوکاتالیزگرهای نیمه‌رسانای مبتنی بر MOF به طور چشمگیری تحت تأثیر نوع لیگاندها و یا گروه‌های فلزی قرار می‌گیرد. این اثرگذاری عمدتاً از سه مسیر حاصل می‌شود؛ مسیر اول بهبود جذب نور از طریق افزایش سطح انرژی نوار رسانش (CB) (Conduction Band) یا کاهش سطح انرژی نوار ظرفیت (VB) (Valence Band) است که با اصلاح ساختار MOF به کمک لیگاندها یا گروه‌های فلزی مناسب، امکان‌پذیر است. به عنوان نمونه، وارد کردن لیگاندهای عامل‌دار و مراکز فلزی حساس‌کننده به نور مانند داربست‌های پورفیرینی یا PS های مبتنی بر یون‌های Ru/Ir/Cu ، جذب نور مرئی را تقویت کرده، فعالیت CO_2RR تحت نور مرئی را افزایش می‌دهد [۷]. مسیر دوم، تقویت انتقال و جدایش بار از طریق عامل‌دار کردن لیگاندها و گروه‌های فلزی و مسیر سوم، افزایش ظرفیت جذب CO_2 با اصلاح شیمی سطح حفره‌ها از طریق تغییر نوع لیگاند یا گره فلزی، است. بر همین اساس، این بخش به مرور راهبردهای طراحی فتوکاتالیزگرهای MOF خالص برای CO_2RR شامل استفاده از اتصال‌دهنده‌های دارای گروه‌های عاملی (Linkers with Functional Groups)، اتصال‌دهنده‌های کانژوگه (Conjugated Linkers)، متالولیگاندها (Metalloligands)، گره‌های فلزی مختلط (Mixed-Metal Nodes) و گره‌های فلزی عامل‌دار شده (Functional Metal Nodes)، می‌پردازد. علاوه بر این، توسعه لایه‌های فوق‌نازک فلز-آلی (MOLs) نیز به عنوان نسل جدیدی از فتوکاتالیزگرها، عملکرد قابل توجهی نشان داده است [۸].

۳ راهبردهای اصلاح پیوند در MOF خالص

۳-۱ اتصال‌دهنده‌های دارای گروه‌های آمینی

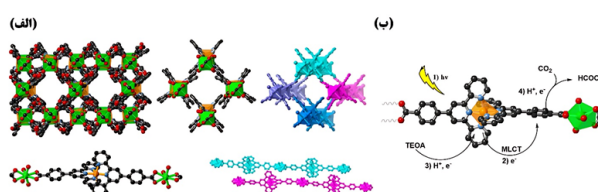
در یکی از نخستین گزارش‌ها، گروه لی (Li) نشان داد که

ساختار MOF تثبیت می‌شوند، پایداری آن‌ها به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و در نتیجه فعالیت آن‌ها از نمونه‌های همگن، فراتر می‌رود [۷,۲۶].

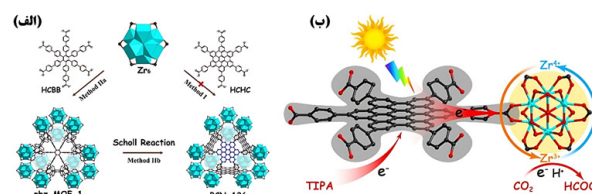
به‌عنوان نمونه، داربست‌های فلز-پورفیرین (اتصال پورفیرین به یون فلزی) در نقش اتصال‌دهنده، می‌توانند بدون نیاز به حسگر نوری اضافی، بازده کاهش CO_2 را بهبود دهند. گروه هوانگ (Huang) گزارش کرد که MOF مبتنی بر پورفیرین مس نسبت به نمونه فاقد مس، عملکرد بالاتری دارد. تحلیل FTIR و آزمون‌های جذب CO_2 نشان دادند که حضور یون مس، جذب شیمیایی CO_2 و فعال‌سازی آن را تقویت می‌کند [۲۷].

علاوه بر ساختارهای مبتنی بر فلز-پورفیرین، سایر لیگاندهای دارای فلز، شامل یون‌ها و خوشه‌های فلزی همراه با لیگاندهای آلی نیز به‌عنوان اتصال‌دهنده در MOF‌ها به کار گرفته شده‌اند؛ در این میان، کمپلکس‌های روتنیوم-پلی‌پیریدین به‌دلیل توان ردوکس بالا و طول عمر زیاد حالت‌های برانگیخته، از شناخته‌شده‌ترین سامانه‌ها برای کاربرد به‌عنوان حسگر نوری یا کاتالیزور همگن در کاهش CO_2 هستند. حماده (Hmadeh)، قدار (Ghaddar) و همکاران با استفاده از گونه نوری فعال روتنیوم(II) مشتق از ترپیریدین، ساختار جدید AUBM-4 را سنتز کردند (شکل ۵). جذب قوی نور مرئی و وجود حالت MLCT با طول عمر بالا موجب جدایی کارآمد بار و نرخ تبدیل $\text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ ۳۶۶ برای تولید فرمیک اسید شد [۲۸,۲۹].

اگرچه افزودن یک نوع متالولیگاند می‌تواند بهبود چشمگیری در جذب نور و انتقال بار ایجاد کند، محدودیت‌هایی همچون اشباع بودن گره‌های فلزی و در دسترس نبودن کامل مکان‌های فعال، همچنان وجود دارند. اتصال هم‌زمان چند نوع کمپلکس فلزی از طریق روش‌های پسانتزی می‌تواند راهکاری مؤثر برای افزایش بیشتر کارایی CO_2RR باشد. مطالعات گروه لین (Lin) نمونه‌ای از این رویکرد را ارائه کردند. آن‌ها ساختار $\text{Hf}_{12}\text{-Ru}$ را پس از سنتز با بخش‌های $\text{M}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{X}$ و M (با Re یا Mn) عامل دار کردند و مجموعه $\text{Hf}_{12}\text{-Ru-M}$ را ساختند (شکل ۶) [۳۰].



شکل ۵ الف) ساختار بلوری AUBM-4: نمای در راستای محور X، ب) سازوکار پیشنهادی برای کاهش نوری کربن‌دی‌اکسید بر روی AUBM-4 تحت تابش نور مرئی [۲۸,۲۹].



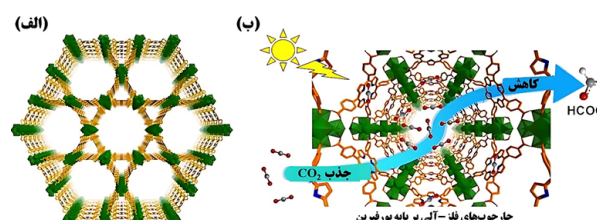
شکل ۳ الف) طرح‌واره‌ای از آماده‌سازی PCN-136، ب) سازوکار محتمل برای کاهش فتوکاتالیزگری CO_2 بر روی PCN-136 تحت تابش نور مرئی [۲۲].

گسترش جذب نور مرئی همچنین از طریق ادغام واحدهای π -مزدوج بزرگ‌تر مانند هگزابنزوکورون (Hexabenzocoronene) در MOF حاصل شده است. برای نمونه، ژو (Zhou) و لان (Lan) با استفاده از راهبرد حلقوی‌سازی پس از سنتز و تبدیل تک‌بلور به تک‌بلور، موفق به ساخت PCN-136 از چارچوب اولیه pbz-MOF-1 شدند (شکل ۳) [۲۲,۲۳]. PCN-۱۳۶ عملکرد به‌مراتب بهتری در کاهش CO_2 به فرمات نسبت به ساختار اولیه خود، نشان داد.

پورفیرین‌ها، به‌عنوان ماکروحلقه‌های π -مزدوج با توان جذب نوری بالا، نقش قابل توجهی در طراحی فتوکاتالیزگرهای MOF دارند. جیانگ (Jiang) و همکاران با معرفی PCN-222-Zr (بر پایه پورفیرین) گزارش کردند که این ساختار به‌دلیل وجود تله‌های الکترونی با طول عمر بالا، بازترکیب $\text{e}^- - \text{h}^+$ را مهار کرده، عملکرد بهتری نسبت به پورفیرین آزاد در کاهش CO_2 به فرمات ارائه می‌دهد (شکل ۴) [۲۴,۲۵].

۴-۳ متالولیگاندها

استفاده از متالولیگاندها (Metalloligands) به‌عنوان اتصال‌دهنده‌های موجود در چارچوب‌های فلز-آلی، راهبردی پیشرفته برای بهبود عملکرد فتوکاتالیزگرهای MOF به شمار می‌رود. این کمپلکس‌های فلزی می‌توانند دو نقش اصلی را بر عهده داشته باشند: جذب‌کننده نور و مرکز فعال واکنش‌های ردوکس. افزون بر این، زمانی که این کاتالیزورهای مولکولی در

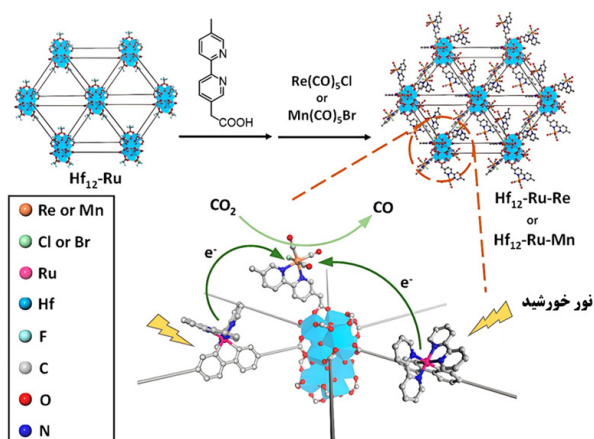


شکل ۴ الف) طرح‌واره‌ی شبکه سه‌بعدی PCN-222 با مجاری بزرگ در راستای محور C، ب) طرح‌واره‌ی PCN-222 به‌عنوان فتوکاتالیزگر برای کاهش CO_2 به HCOOH [۲۴].

۴ اصلاح گره‌های فلزی در MOF های خالص

۴-۱ گره‌های فلزی مخلوط

جایگزینی یا وجود ترکیب فلزات مختلف در گره‌های فلزی MOF ها می‌تواند اثر چشمگیری بر شکاف انرژی آن‌ها داشته باشد و انتخاب فلز مناسب، نقشی کلیدی در افزایش جذب نور و بهبود عملکرد فتوکاتالیزگری ایفا می‌کند [۳۱]. بر اساس محاسبات نظری، استفاده از فلزاتی با اوربیتال‌های d نسبتاً پراکنده و نیمه‌پر، راهکاری امیدبخش برای کاهش شکاف انرژی و بهبود بازده نوری این مواد است. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده، MOF های با فلزات ناهمگن قادرند طیف گسترده‌ای از واکنش‌های نوری را -از جذب و تبدیل CO_2 تا فرایندهای مرتبط با فتوسنتز مصنوعی- به‌طور مؤثر انجام دهند. این پژوهش‌ها نشان می‌دهند که چگونه مهندسی دقیق در مقیاس مولکولی می‌تواند راه‌حلی نوآورانه برای چالش‌های مهم انرژی و محیط‌زیست ارائه دهد. استفاده از این رویکردها امکان تبدیل نور خورشید و CO_2 -به‌عنوان گازی گلخانه‌ای و مضر- به سوخت‌ها و مواد شیمیایی ارزشمندی مانند HCOOH و CH_4 را فراهم می‌کند و گامی مؤثر در جهت ایجاد چرخه کربنی پایدار بردارد.

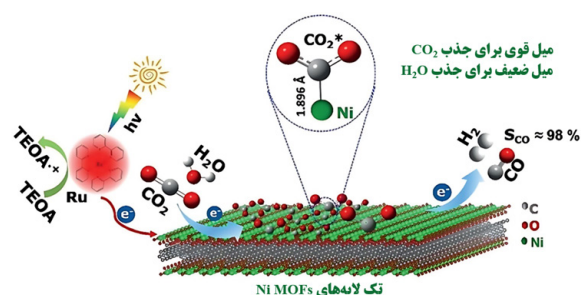


شکل ۶ طرح‌واره سنتز $\text{Hf}_{12}\text{-Ru-M}$ ($\text{M} = \text{Re}$ یا Mn) از طریق تبادل مونوکربوکسیلیک اسید با $\text{Hf}_{12}\text{-Ru}$ و کاهش CO_2 با انرژی خورشیدی [۳۰].

در این ساختار، واحدهای $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ به‌عنوان حسگر نوری و کمپلکس‌های $\text{M}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{X}$ به‌عنوان کاتالیزور عمل می‌کردند. $\text{Hf}_{12}\text{-Ru-Re}$ توانست CO_2 را تحت نور مرئی با مقدار برابر ۸۶۱۳ و انتخاب‌پذیری ۹۸٪ به CO کاهش دهد، در حالی که نمونه Mn انتخاب‌پذیری کم‌تری برای CO داشت و تا حدی به سمت تولید HCOOH پیش رفت.

جدول ۱ تأثیر گروه‌های فلزی مختلف بر عملکرد MOF های با گروه فلزی مختلط در فرایندهای فتوکاتالیزتی.

نام MOF	ترکیب فلزی	عملکرد و کاربرد اصلی	نکات کلیدی و برتری	مرجع
PCN-250- Fe_2Mn	Fe_2Mn	فتوکاتالیزگر کاهش CO به CO_2	بالاترین نرخ تولید CO ($211/51 \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$) در بین مجموعه PCN-250؛ انتقال بار کارآمد و فعال‌سازی بهتر CO_2 .	[۳۲]
PCN-250- Fe_2M	Fe_2M ($\text{M} = \text{Zn, Ni, Co}$)	فتوکاتالیزگر کاهش CO به CO_2	فعالیت و انتخاب‌پذیری بالاتر از نمونه تک‌فلزی (PCN-250-Fe_3).	[۳۳]
$\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{-MOF-74}$	Ni/Mg	جذب CO_2 و فتوکاتالیزگر کاهش CO_2	افزایش ظرفیت جذب CO_2 به $110 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ؛ ایجاد اثر هم‌افزایی برای تشکیل واسطه کلیدی.	[۳۴]
NNU-31-Zn	Fe_2Zn	فتوسنتز مصنوعی کامل (کاهش CO_2 و اکسایش H_2O)	وسیع‌ترین محدوده جذب نور؛ بالاترین بازده در تولید هم‌زمان CO و O_2 .	[۳۴]
NNU-31- Fe_2M	($\text{M} = \text{Co, Ni}$) Fe_2M	فتوسنتز مصنوعی کامل (کاهش CO_2 و اکسایش H_2O)	قابلیت انجام واکنش اکسایش-کاهش کامل.	[۳۴]



شکل ۷ سازوکار پیشنهادی برای تبدیل فتوکاتالیزگری CO به CO بر روی MOFهای نیکل تحت تابش نور مرئی، با استفاده از $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ به عنوان حساس‌کننده نوری و TEOA به عنوان دهنده الکترون [۳۶].

غلظت NaOH سنتز کردند (Ni-MOL-010 و Ni-MOL-100). در Ni-MOL-010 تنها مکان NiI نااشباع کئوردیناسیونی بود، در حالی که در Ni-MOL-100 هر دو NiI و Ni₂ در سطح فعال بودند. محاسبات DFT نشان داد که فاصله مطلوب بین این دو مکان می‌تواند انرژی آزاد فعال‌سازی (ΔG) مرحله تعیین‌کننده سرعت را کاهش دهد. در نتیجه، Ni-MOL-100 عملکرد بسیار بالاتری با نرخ تولید $31/61 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ و تبدیل ۱۰۰٪ به CO ارائه کرد [۳۷]. در مجموع، توسعه نیمه‌های MOF برای کاهش فتوکاتالیزگری CO₂ از طریق راهبردهای اصلاحی مانند اصلاح لیگاندهای آلی با گروه‌های عاملی، ساخت گره‌های فلزی ناهمگن، معرفی گره‌های فلزی با عملکرد ویژه و نانومقیاس‌سازی به ساختارهای لایه‌ای (MOLs) دنبال شده است. این راهبردها امکان طراحی فتوکاتالیزگرهایی با بازده بالا، انتخاب‌پذیری مناسب و سازگار با انرژی خورشیدی را فراهم می‌کنند.

۶ کامپوزیت MOF برای کاهش کاتالیزوری کرن دی اکسید

۶-۱ کامپوزیت نانوذره فلزی / MOF

ادغام نانوذرات فلزی پلاسمونی (Plasmonic Metal NPs) با MOFها، به دلیل توانایی آنها در افزایش جذب نور و انتقال الکترون‌های برانگیخته‌ی ناشی از تشدید پلاسمون سطحی موضعی (Localized Surface Plasmon Resonance) (LSPR)، رویکردی مؤثر برای تقویت عملکرد فتوکاتالیزگری است. فلزاتی مانند Ag، Au و Pt معمولاً برای این هدف استفاده می‌شوند. به عنوان نمونه، گروه دوان (Duan's Group) نانوکامپوزیتی از صفحات نازک PPF-3_1 (یک MOF پورفیری) را گزارش کردند که نانوذرات طلا، از طریق برهم‌کنش الکترواستاتیکی روی آن تثبیت شده بودند. این ساختار که با نام Au/PPF-3_1A معرفی شد، به دلیل جذب نوری تقویت‌شده و مکان‌های

۴-۲ گره‌های فلزی عامل‌دار شده

علاوه بر راهبرد آلائیدن فلزی، انتخاب گونه‌های فلزی عامل‌دار به عنوان گره‌های فلزی نیز رویکرد مهمی برای طراحی فتوکاتالیزگرهای کارآمد بر پایه MOF در کاهش CO₂ محسوب می‌شود. پلی‌اکسومتالات‌ها (POMs) (Polyoxometalates) به عنوان مجموعه‌ای از اکسیدهای فلزی شامل W،V،Mo،Nb،Ta و W، به دلیل ظرفیت ردوکس بالا، پایداری شیمیایی-ترمودینامیکی مناسب و ویژگی‌های نوری برجسته، گزینه‌ای بسیار مناسب برای ادغام در ساختار MOFها هستند. ترکیب MOFها با POMها می‌تواند مزایای هر دو را تقویت کرده، به بهبود قابل توجه عملکرد فتوکاتالیزگری، منجر شود.

گروه لان (Lan)، پلی‌اکسومتالات‌های Zn-ε-Keggin را بر روی چارچوب‌های متالوپورفیرینی سوار کردند و دو ساختار NNU-13 و NNU-14 را توسعه دادند [۳۵]. افزودن این خوشه‌ها، توان کاهش‌دهندگی قوی‌تری به سامانه بخشید و در کنار خواص نوری متالوپورفیرین‌ها، NNU-13 توانست انتخاب‌پذیری ۹۶٪ برای تولید CH₄ (با نرخ $117/3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) از CO₂ نشان دهد.

۵ لایه‌های فلز-آلی

کاهش ابعاد MOFها به ساختارهای لایه‌ای نازک (Metal-Organic Layers) یا MOLها-که تنها از چند لایه کئوردیناسیونی تشکیل شده‌اند- می‌تواند اثر محصورشدگی کوانتومی در راستای درون‌صفحه‌ای ایجاد کند. این ویژگی سبب افزایش سرعت انتقال جرم و الکترون، افزایش چشمگیر سطح ویژه و در دسترس بودن تعداد زیادی جایگاه فعال می‌شود. در نتیجه، MOLها معمولاً عملکرد فتوکاتالیزگری بهتری نسبت به MOFهای حجیم نشان می‌دهند.

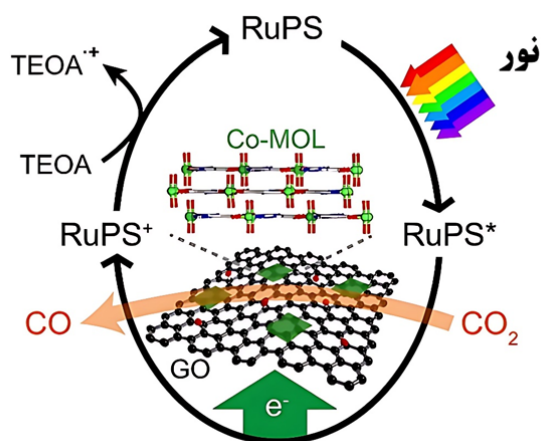
به تازگی گروه لین (Lin)، فتوکاتالیزگر تک‌لایه Ni₂OH₂BDC (Ni-MOLs) را با روش فراصوت و فرایند انجماد-آبی تهیه کرد (شکل ۷). تصاویر AFM ضخامت تقریبی ۱ نانومتر را -معادل تک‌لایه کئوردیناسیونی- نشان دادند. این لایه‌های فوق‌نازک، به دلیل کاهش فاصله انتقال بار در راستای عمودی، جدایش بار مؤثرتری نسبت به Ni-MOF حجیم داشتند. نتایج محاسبات DFT نیز بیانگر تمایل جذب قوی CO₂ و جذب ضعیف آب در Ni-MOL بود؛ موضوعی که موجب فعالیت و انتخاب‌پذیری بالا حتی در شرایط رقیق CO₂ شد [۳۶]. مهندسی صفحات بلوری نیز راهبردی کلیدی برای کنترل مکان‌های فعال در MOLهاست. لو (Lu)، ژونگ (Zhong) و همکاران دو MOL با صفحات (۱۰۰) و (۰۱۰) را با تغییر

عملکرد را نشان داد. عملکرد عالی این سامانه به جدایش مؤثر بار و انتقال الکترون از TiO_2 به مکان‌های فعال Cr، نسبت داده شد [۴۲].

۶-۳ کامپوزیت MOF-مواد کربنی

مواد کربنی مانند گرافن و نانولوله‌های کربنی (Carbon Nano-tubes) (CNTs) به دلیل رسانایی بالا و قابلیت انتقال سریع الکترون، به طور گسترده در کامپوزیت‌های مبتنی بر MOF به کار گرفته می‌شوند. این مواد با کاهش باز ترکیب الکترون-حفره و ایجاد مسیرهای انتقال مؤثر، عملکرد فتوکاتالیزگری را به طور چشمگیری بهبود می‌دهند. به طوری که، برهم کنش‌های $\pi-\pi$ میان لایه‌های گرافن و ساختارهای دو بعدی لایه‌ای فلز-آلی (2D MOFs) (Metal-Organic Layers)، موجب پایداری این لایه‌های نازک و افزایش تعداد مکان‌های فعال می‌شود. ژانگ (Zhang) و همکارانش با بهره‌گیری از روش قالبی ساده، MOF های فوق نازک مبتنی بر Co و Cd را روی اکسید گرافن، تثبیت کردند. MOF های ساخته شده، ضخامت یک نانوخت ۱/۵ نانومتری داشتند که معادل سه لایه ی کثوردیناسیونی فلزی است (شکل ۹) [۴۳]. طیف‌های XPS و رامان نشان‌دهنده برهم کنش قوی بین Co-MOL و GO است که انتقال بار و مواجهه‌ی مکان‌های فعال را افزایش می‌دهد. در سامانه کاهش CO_2 ، از حساس کننده نوری RuPS استفاده شد و GO به عنوان پل الکترونی، الکترون‌ها را از RuPS به Co-MOL منتقل کرد. نتیجه این ساختار نرخ تولید CO برابر با $1.8 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ و گزینش پذیری ۹۵٪ بود.

۶-۴ کامپوزیت‌های MOF با برهم کنش میزبان و مهمان



شکل ۹ سازوکار فتوکاتالیزگری پیشنهادی با استفاده از Co-MOL@GO به عنوان کاتالیزور [۴۳].

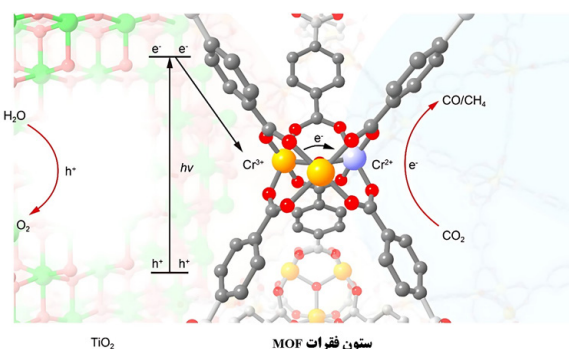
فعال بیشتر، توانست تحت نور مرئی، نرخ تولید HCOOH را به مقدار $42/7 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ برساند [۳۸].

۶-۲ کامپوزیت MOF-نیمه‌هادی

فتوکاتالیزگرهای متنوعی بر پایه کامپوزیت‌های MOF /نیمه‌هادی برای کاهش فتوکاتالیزگری CO_2 بررسی شده‌اند. این کامپوزیت‌ها بسته به نوع نیمه‌هادی به سه دسته اصلی تقسیم می‌شوند: کامپوزیت‌های MOF/سولفید فلزی، MOF/اکسید فلزی و MOF/پروسکایت [۳۹،۴۰].

نیمه‌هادی‌های سولفید فلزی مانند CdS و MoS_2 به دلیل جذب مؤثر نور مرئی و موقعیت مناسب نوار رسانش، گزینه‌های بسیار کارآمدی برای کاهش CO_2 هستند. به همین دلیل، ترکیب آن‌ها با MOF ها، مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته است. برای مثال، گروه زان (Zan) با استفاده از راهبرد حلال دوگانه و رشد درجا (In Situ Growth)، نانوذرات CdS را در ساختار Cr-MIL-101 جای دادند و کامپوزیت $\text{CdS}/\text{Cr-MIL-101}$ را توسعه دادند [۴۱]. در این ساختار، نانوذرات CdS عمدتاً داخل حفره‌ها توزیع شده بودند، اما با افزایش مقدار CdS ، بخشی از آن نیز روی سطح قرار گرفت. بررسی ساختار نوار CdS و Cr-MIL-101 نشان داد که این ترکیب شرایط ایجاد پیوند ناهمگون نوع II را فراهم کرده، انتقال بار مؤثر بین دو جزء را تضمین می‌کند.

نیمه‌هادی‌های اکسید فلزی نیز به طور گسترده در ساخت کامپوزیت‌های MOF/نیمه‌هادی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. دنگ (Deng) و همکارانش، TiO_2 را به عنوان پرکاربردترین نیمه‌هادی اکسید فلزی، به صورت کنترل شده در دو نوع مزوحفره‌ی Cr-MIL-101، رشد دادند (شکل ۸). مقدار TiO_2 ، تعیین کننده این بود که نانوذرات در حفره I (۲۹ آنگستروم) یا II (۳۴ آنگستروم)، شکل بگیرند. کامپوزیت‌های TiO_2 -in-MOF تحت شرایط گاز-جامد CO_2 را به CO و CH_4 تبدیل کردند و نمونه دارای ۴۲٪ TiO_2 با نرخ $1.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ، بالاترین



شکل ۸ مسیر انتقال الکترون در کامپوزیت TiO_2 -in-MOF [۴۲].

مختلف مانند مواد کربنی، اکسیدهای فلزی و نانوذرات فلزی شناخته می‌شوند. این مواد مشتق شده معمولاً مورفولوژی و تخلخل ساختار اصلی مادر را حفظ می‌کنند؛ این ویژگی منحصربه‌فردی است که انتقال جرم و بار را در واکنش‌های کاتالیزوری تسهیل کرده، در نهایت موجب بهبود چشمگیر عملکرد فتوکاتالیزگری می‌شود. از آن‌جا که MOFها در نوع گره فلزی و لیگاند‌های آلی تنوع بالایی دارند، امکان طراحی طیف گسترده‌ای از کاتالیزورهای نوری مشتق شده (شامل نانوذرات فلزی، اکسیدها، سولفیدها و ساختارهای ناهمگن ترکیبی) فراهم است. به‌طور کلی، تبدیل MOF به نانوذرات فلزی در جو بی‌هوازی مانند N_2 یا Ar انجام می‌شود که در طی آن، لیگاند‌های آلی تجزیه شده، عمدتاً کربن گرافیتی ناقص تشکیل می‌شود. اگر عملیات حرارتی در حضور اکسیژن انجام شود، اکسیدهای فلزی تشکیل می‌شوند. همچنین در MOFهای کربوسیلیاتی، حتی در جو بی‌هوازی نیز امکان تولید هم‌زمان اکسیدهای فلزی و مواد کربنی وجود دارد. سولفیدهای فلزی نیز غالباً از طریق سولفیددار کردن فاز مایع یا سولفیددار کردن حرارتی MOFها تهیه می‌شوند [۴۷، ۴۸].

۷-۱ مشتقات اکسیدی

اکسیدهای کبالت (CoO_x) به دلیل هزینه کم و پایداری بالا، توجه زیادی در زمینه تبدیل CO_2 به CO جلب کرده‌اند؛ ژانگ (Zhang) و همکاران با کلسینه کردن MOF نوع Co-NDC دارای ساختار نانوصفحه‌ای، موفق به سنتز صفحات سلسله‌مراتبی Co_3O_4 شدند. این نانوصفحات متشکل از نانوذرات ۱۰ تا ۲۰ نانومتری بوده و تخلخل ساختار اصلی مادر را نیز حفظ کرده‌اند [۴۹]. این کاتالیزور تحت تابش نور مرئی و با استفاده از حساس‌کننده نوری $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ و عامل قربانی الکترون دهنده TEOA، نرخ تولید CO برابر $39/70 \mu mol \cdot h^{-1}$ و گزینش‌پذیری ۷۷/۳٪ را ارائه داد.

۷-۲ مشتقات سولفیدی

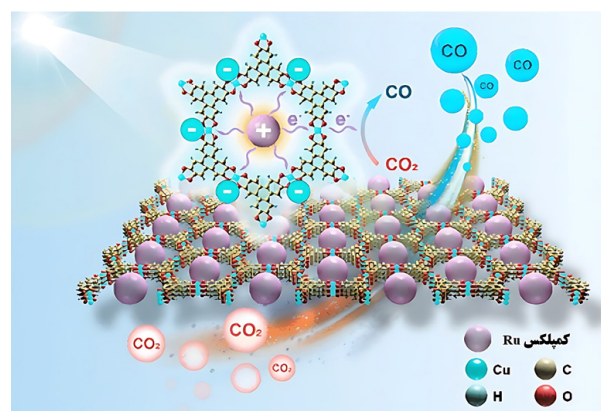
سولفیدهای فلزی به عنوان نیمه‌هادی‌های فعال در نور مرئی، معمولاً از طریق سولفیده شده مایع MOFها، تولید می‌شوند. افزودن مرحله تبادل یونی می‌تواند منجر به تشکیل ساختارهای ناهمگن کارآمدتر با انتقال بار بهبود یافته شود. گروه لی (Li) با سولفیددار کردن MIL-۶۸ منگنز، هتروساختار p-n از MnS/In_2S_3 را به دست آوردند که به شکل نانولوله‌های دارای سطح ویژه بالا، خودآرایی شدند. این کاتالیزور بدون حساس‌کننده نوری، نرخ $58 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ را برای تولید CO ارائه کرد [۵۰].

قابلیت تنظیم بالای حفره‌های MOFها امکان قرار دادن گونه‌های مهمان نظیر کاتالیزورهای مولکولی و حساس‌کننده‌های نوری را فراهم کرده، منجر به بهبود چشمگیر جذب نور و انتقال بار می‌شود. نمونه برجسته، سامانه $Ru@Cu-HHTP$ و $H-HHTP$ (۳، ۶، ۷، ۱۰، ۱۱-هگزا هیدروکسی تریفنیلن $(P=2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene)$) است که در آن یک MOF آنیونی ($Cu-HHTP$) نقش میزبان و کمپلکس $[Ru(phen)_3]^{2+}$ ، نقش مهمان را دارد (شکل ۱۰) [۴۴، ۴۵]. برهم‌کنش الکترواستاتیکی قوی بین میزبان و مهمان، موجب انتقال بار کارآمد و در نهایت فعالیت عالی در کاهش CO_2 به CO شد؛ این نتایج به صورتی است که تحت نور آزمایشگاهی نرخ تولید $130 mmol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ با گزینش‌پذیری ۹۲/۹٪ و تحت نور خورشید به صورت طبیعی، نرخ تولید $69/5 mmol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ با گزینش‌پذیری ۹۱/۳٪ را نشان داد.

پلی‌اکسومتالات‌ها (POMs) نیز در برخی MOFها تثبیت شده‌اند. در سامانه $UiO-67@PW_{12}$, $CpRh$ ، یک POM از نوع Keggin و کمپلکس $CpRh$ به‌طور هم‌زمان در حفره‌ها قرار گرفتند. تحلیل تابع توزیع جفت (Pair Distribution Function) (PDF) و NMR موقعیت این گونه‌ها را مشخص کرد. اگرچه POM برای پذیرش الکترون مناسب نبود، اما به عنوان ذخیره‌کننده پروتون عمل کرد و منجر به بهبود چشمگیر تولید $HCOOH$ نسبت به سامانه فاقد POM شد [۴۶].

۷ مواد مشتق شده از MOF برای کاهش فتوکاتالیزگری CO_2

چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان ترکیبات هیبریدی آلی-معدنی، پیش‌ماده‌ها یا قالب‌های بسیار مناسبی برای تولید مواد عملکردی



شکل ۱۰ طرح‌واره‌ی کاهش فتوکاتالیزگری CO_2 به CO روی $Ru@Cu-HHTP$ [۴۵].

۷-۳ مشتقات نانوذرات فلزی

نانوذرات فلزی مشتق شده از MOF نیز عملکرد بسیار خوبی در CO_2RR دارند. یک گروه پژوهشی با تولید نانو ساختار Fe@C (نانوذرات آهن با لایه کربنی فوق نازک)، توانستند به لطف تقویت پلاسمون-فتون و تسهیل واجذب CO ، عملکرد این کاتالیزور را افزایش دهند [۵۱]. ژونگ (Zhong) و همکاران نیز از طریق اصلاح حرارتی MOF و اوره، کاتالیزورهای نوری $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ فلز را ساختند. نیتروژن موجود در $\text{g-C}_3\text{N}_4$ به تثبیت مراکز تک اتمی کمک کرده، نمونه $\text{Co-C}_3\text{N}_4$ با نرخ تولید CO به میزان $394/4 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ بهترین عملکرد را نشان داد [۵۲].

۷-۴ ساختارهای توخالی مشتق شده از MOF

ساختارهای توخالی به دلیل جذب نور قوی تر، حفره فراوان و طول مسیر انتشار کوتاه، عملکرد فتوکاتالیزگری را بهبود می دهند. MOFها به عنوان قالب، کنترل دقیق شکل و اندازه این ساختارها را ممکن می سازند. وانگ (Wang) و همکاران با استفاده از ZIF-67، ساختارهای چندپوسته Co_3O_4 تولید کردند که تحت نور مرئی و بدون PS، نرخ تولید $46/3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ CO داشتند [۵۳].

۸ خلاصه و چشم انداز

در این مطالعه مروری، پیشرفت های اخیر در طراحی منطقی فتوکاتالیزگرهای مبتنی بر چارچوب های فلز-آلی (MOFs)

برای واکنش کاهش CO_2 بررسی شده است که شامل MOFهای خالص، کامپوزیت های MOF و مواد مشتق شده از MOF می شود؛ راهبردهایی مانند عامل دار کردن لیگاندها، انتخاب گره های فلزی مناسب، نانومقیاس سازی ساختارها و ادغام MOFها با نانوذرات فلزی، نیمه هادی ها، مواد کربنی، کاتالیزورهای مولکولی و حساس کننده های نوری، با بهبود جذب نور، جدایش حامل های بار و انتقال مؤثر الکترون، عملکرد فتوکاتالیزگری را ارتقا داده اند. این سامانه ها به دلیل قابلیت تنظیم بالا، سطح ویژه زیاد، جذب مناسب CO_2 و کنترل انتخاب پذیری، نسبت به فتوکاتالیزگرهای سنتی مزیت رقابتی دارند، هرچند محصولات آن ها عمدتاً به CH_4 ، CO و HCOOH محدود بوده، در تولید محصولات C_2+ نسبت به سامانه های غیر-MOF، ضعیف تر عمل می کنند. همچنین چالش هایی مانند جذب نوری ناکافی، وابستگی به حلال های آلی و اهداکننده های الکترون قربانی، پایداری کم در محیط آبی و رقابت با واکنش تولید هیدروژن همچنان پابرجاست. توسعه سامانه های پایدار در آب که بتوانند اکسایش آب و کاهش CO_2 را همزمان انجام دهند، همراه با کنترل دقیق مکان های فعال و انتخاب پذیری هدفمند برای محصولات C_2+ ، از مسیرهای مهم آینده به شمار می رود و استفاده از فنون درجا، محاسبات DFT و استفاده از روش های مبتنی بر یادگیری ماشین می تواند به درک عمیق تر رابطه ساختار-عملکرد و طراحی منطقی تر فتوکاتالیزگرهای مبتنی بر MOF کمک کند.

مراجع

- Kondratenko E.V., Mul G., Baltrusaitis J., Larrazábal G.O., Pérez-Ramírez J.J.E., Science e., Status and Perspectives of CO₂ Conversion Into Fuels and Chemicals by Catalytic, Photocatalytic and Electrocatalytic Processes, *Energy & Environmental Science*, 6, 3112–3135, **2013**.
- Wang H., Zhang L., Chen Z., Hu J., Li S., Wang Z., Liu J., Wang X.J.C.S.R., Semiconductor Heterojunction Photocatalysts: Design, Construction, and Photocatalytic Performances, *Chemical Society Reviews*, 43, 5234–5244, **2014**.
- Yu S., Wilson A.J., Kumari G., Zhang X., Jain P.K.J.A.E.L., Opportunities and Challenges of Solar-Energy-Driven Carbon Dioxide to Fuel Conversion With Plasmonic Catalysts, *ACS Energy Letters*, 2, 2058–2070, **2017**.
- Ding M., Cai X., Jiang H.-L., Improving MOF Stability: Approaches and Applications, *Chemical Science*, 10, 10209–10230, **2019**.
- Sun D., Gao Y., Fu J., Zeng X., Chen Z., Li Z.J.C.C., Construction of A Supported Ru Complex on Bifunctional MOF-253 for Photocatalytic CO₂ Reduction Under Visible Light, *Chemical Communications*, 51, 2645–2648, **2015**.
- Reddy D.A., Kim Y., Gopannagari M., Kumar D.P., Kim T.K.J.S.E., Fuels, Recent Advances in Metal–Organic Framework-Based Photocatalysts for Hydrogen Production, *Sustainable Energy & Fuels*, 5, 1597–1618, **2021**.
- Luo Y.-H., Dong L.-Z., Liu J., Li S.-L., Lan Y.-Q.J.C.C.R., From Molecular Metal Complex to Metal–Organic Framework: The CO₂ Reduction Photocatalysts With Clear and Tunable Structure, *Coordination Chemistry Reviews*, 390, 86–126, **2019**.
- Ding M., Flaig R.W., Jiang H.-L., Yaghi O.M.J.C.S.R., Carbon Capture and Conversion Using Metal–Organic Frameworks and MOF-Based Materials, *Chemical Society Reviews*, 48, 2783–2828, **2019**.
- Rhimi B., Liu Z., Zhou M., Shi W., Jiang Z., Emerging Trends in Metal Organic Framework Based Materials for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction, *Coordination Chemistry Reviews*, 537, 216706, **2025**.
- Hisatomi T., Kubota J., Domen K.J.C.S.R., Recent Advances in Semiconductors for Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting, *Chemical Society Reviews*, 43, 7520–7535, **2014**.
- Ikreedeeh R.R., Tahir M.J.J.o.C.U., A Critical Review in Recent Developments of Metal–Organic–Frameworks (MOFs) With Band Engineering Alteration for Photocatalytic CO₂ Reduction to Solar Fuels, *Journal of CO₂ Utilization*, 43, 101381, **2021**.
- Crake A., Christoforidis K.C., Kafizas A., Zafeiratos S., Petit C.J.A.C.B.E., CO₂ Capture and Photocatalytic Reduction Using Bifunctional TiO₂/MOF Nanocomposites Under UV–Vis Irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 210, 131–140, **2017**.
- Li D., Kassymova M., Cai X., Zang S.-Q., Jiang H.-L., Photocatalytic CO₂ Reduction Over Metal–Organic Framework-Based Materials, *Coordination Chemistry Reviews*, 412, 213262, **2020**.
- Liang Z., Qu C., Guo W., Zou R., Xu Q.J.A.M., Metal–Organic Frameworks: Pristine Metal–Organic Frameworks and Their Composites for Energy Storage and Conversion, *Advanced Materials*, 30, 1870276, **2018**.
- Cui Y., Li B., He H., Zhou W., Chen B., Qian G.J.A.o.c.r., Metal–Organic Frameworks as Platforms for Functional Materials, *Accounts of Chemical*, 49, 483–493, **2016**.
- Wu H., X. Kong Y., Wen X., Chai S.P., Lovell E.C., Tang J., Ng Y.H.J.A.C.I.E., Metal–Organic Framework Decorated Cuprous Oxide Nanowires for Long-Lived Charges Applied in Selective Photocatalytic CO₂ Reduction to CH₄, *Angewandte Chemie International Edition*, 60, 8455–8459, **2021**.
- Becerra J., Nguyen D.-T., Gopalakrishnan V.-N., Do T.-O.J.A.A.E.M., Plasmonic Au Nanoparticles Incorporated in the Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF-67) for the Efficient Sunlight-Driven Photoreduction of CO₂, *ACS Applied Energy Materials*, 3, 7659–7665, **2020**.
- Hussain M.Z., Yang Z., Huang Z., Jia Q., Zhu Y., Xia Y.J.A.S., Recent Advances in Metal–Organic Frameworks Derived Nanocomposites for Photocatalytic Applications in Energy and Environment, *Advanced Science*, 8, 2100625, **2021**.
- Li X.-X., Liu J., Zhang L., Dong L.-Z., Xin Z.-F., Li S.-L., Huang-Fu X.-Q., Huang K., Lan Y.-Q.J.A.A.M., Interfaces, Hydrophobic Polyoxometalate-Based Metal–Organic Framework for Efficient CO₂ Photoconversion, *Applied Materials & Interfaces*, 11, 25790–25795, **2019**.
- Fu Y., Sun D., Chen Y., Huang R., Ding Z., Fu X., Li Z.J.A.C., An Amine-Functionalized Titanium Metal–Organic Framework Photocatalyst With Visible-Light-Induced Activity for CO₂ Reduction, *Angewandte Chemie*, 51, 3364–3367, **2012**.
- Chen D., Xing H., Wang C., Su Z.J.J.o.M.C.A., Highly Efficient Visible-Light-Driven CO₂ Reduction to Formate by

- A New Anthracene-Based Zirconium MOF via Dual Catalytic Routes, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 2657–2662, **2016**.
22. Qin J.-S., Yuan S., Zhang L., Li B., Du D.-Y., Huang N., Guan W., Drake H.F., Pang J., Lan Y.-Q., Creating Well-Defined Hexabenzocoronene in Zirconium Metal–Organic Framework by Postsynthetic Annulation, *Journal of the American Chemical Society*, 141, 2054–2060, **2019**.
23. Qin J.-S., Yuan S., Zhang L., Li B., Du D.-Y., Huang N., Guan W., Drake H.F., Pang J., Lan Y.-Q.J.J.o.t.A.C.S., Creating Well-Defined Hexabenzocoronene in Zirconium Metal–Organic Framework by Postsynthetic Annulation, *Journal of the American Chemical Society*, 141, 2054–2060, **2019**.
24. Xu H.-Q., Hu J., Wang D., Li Z., Zhang Q., Luo Y., Yu S.-H., Jiang H.-L., Visible-Light Photoreduction of CO₂ in A Metal–Organic Framework: Boosting Electron–Hole Separation via Electron Trap States, *Journal of the American Chemical Society*, 137, 13440–13443, **2015**.
25. Xu H.-Q., Hu J., Wang D., Li Z., Zhang Q., Luo Y., Yu S.-H., Jiang H.-L.J.J.o.t.A.C.S., Visible-Light Photoreduction of CO₂ in A Metal–Organic Framework: Boosting Electron–Hole Separation via Electron Trap States, *Journal of the American Chemical Society*, 137, 13440–13443, **2015**.
26. Ryu U.J., Kim S.J., Lim H.-K., Kim H., Choi K.M., Kang J.K.J.S.R., Synergistic Interaction of Re Complex and Amine Functionalized Multiple Ligands in Metal–Organic Frameworks for Conversion of Carbon Dioxide, *Scientific Reports*, 7, 612, **2017**.
27. Liu Y., Yang Y., Sun Q., Wang Z., Huang B., Dai Y., Qin X., Zhang X.J.A.a.m., Interfaces, Chemical Adsorption Enhanced CO₂ Capture and Photoreduction Over a Copper Porphyrin Based Metal Organic Framework, *Applied Materials & Interfaces*, 5, 7654–7658, **2013**.
28. Zhang S., Li L., Zhao S., Sun Z., Hong M., Luo J.J.J.o.M.C.A., Hierarchical Metal–Organic Framework Nanoflowers for Effective CO₂ Transformation Driven by Visible Light, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 15764–15768, **2015**.
29. Zhang S., Li L., Zhao S., Sun Z., Luo J.J.I.C., Construction of Interpenetrated Ruthenium Metal–Organic Frameworks as Stable Photocatalysts for CO₂ Reduction, *Inorganic Chemistry*, 54, 8375–8379, **2015**.
30. Lan G., Li Z., Veroneau S.S., Zhu Y.-Y., Xu Z., Wang C., Lin W.J.J.o.t.A.C.S., Photosensitizing Metal–Organic Layers for Efficient Sunlight-Driven Carbon Dioxide Reduction, *Journal of the American Chemical Society*, 140, 12369–12373, **2018**.
31. Ojha N., Kumar S.J.A.C.B.E., Tri-Phase Photocatalysis for CO₂ Reduction and N₂ Fixation With Efficient Electron Transfer on a Hydrophilic Surface of Transition-Metal-Doped MIL-88A (Fe), *Applied Catalysis B: Environmental*, 292, 120166, **2021**.
32. Dong H., Zhang X., Lu Y., Yang Y., Zhang Y.-P., Tang H.-L., Zhang F.-M., Yang Z.-D., Sun X., Feng Y.J.A.C.B.E., Regulation of Metal Ions in Smart Metal-Cluster Nodes of Metal–Organic Frameworks With Open Metal Sites for Improved Photocatalytic CO₂ Reduction Reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 276, 119173, **2020**.
33. Guo S.-H., Qi X.-J., Zhou H.-M., Zhou J., Wang X.-H., Dong M., Zhao X., Sun C.-Y., Wang X.-L., Su Z.-M.J.J.o.M.C.A., A Bimetallic-MOF Catalyst for Efficient CO₂ Photoreduction From Simulated Flue Gas to Value-Added Formate, *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 11712–11718, **2020**.
34. Wang X., Yang G., Chai G., Nasir M.S., Wang S., Zheng X., Wang C., Yan W.J.I.J.o.H.E., Fabrication of Heterostructured UiO-66-NH₂/CNTs With Enhanced Activity and Selectivity Over Photocatalytic CO₂ Reduction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 30634–30646, **2020**.
35. Huang Q., Liu J., Feng L., Wang Q., Guan W., Dong L.-Z., Zhang L., Yan L.-K., Lan Y.-Q., Zhou H.-C.J.N.s.r., Multielectron Transportation of Polyoxometalate-Grafted Metalloporphyrin Coordination Frameworks for Selective CO₂-to-CH₄ Photoconversion, *National Science Review*, 7, 53–63, **2020**.
36. Han B., Ou X., Deng Z., Song Y., Tian C., Deng H., Xu Y.J., Lin Z.J.A.C.I.E., Nickel Metal–Organic Framework Monolayers for Photoreduction of Diluted CO₂: Metal□Node□Dependent Activity and Selectivity, *Angewandte Chemie International Edition*, 57, 16811–16815, **2018**.
37. Wang X., Su Y., Yang G., Chai G., Xu Z., Nasir M.S., Zheng X., Wang C., Yan W.J.I.J.o.H.E., Synthesis of Au/UiO-66-NH₂/Graphene Composites as Efficient Visible-Light Photocatalysts to Convert CO₂, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 11621–11635, **2021**.
38. Qiu Y.-C., Yuan S., Li X.-X., Du D.-Y., Wang C., Qin J.-S., Drake H.F., Lan Y.-Q., Jiang L., Zhou H.-C.J.J.o.t.A.C.S., Face-Sharing Archimedean Solids Stacking for the Construction of Mixed-Ligand Metal–Organic Frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, 141, 13841–13848, **2019**.
39. Xu G., Zhang H., Wei J., Zhang H.-X., Wu X., Li Y., Li C., Zhang J., Ye J.J.A.n., Integrating The g-C₃N₄ Nanosheet With B–H Bonding Decorated Metal–Organic Framework for CO₂ Activation and Photoreduction, *ACS Nano*, 12, 5333–5340, **2018**.

2018.

40. Wu Z., Guo S., Kong L.-H., Geng A.-F., Wang Y.-J., Wang P., Yao S., Chen K.-K., Zhang Z.-M.J.C.J.o.C., Doping [Ru(bpy)₃]⁺² Into Metal-Organic Framework to Facilitate the Separation and Reuse of Noble-Metal Photosensitizer During CO₂ Photoreduction, *Chinese Journal of Catalysis*, 42, 1790–1797, **2021**.
41. Li Q., Luo Y., Ding Y., Wang Y., Du H., Yuan R., Bao J., Fang M., Wu Y.J.D.T., Charge, Adsorption, Water Stability and Bandgap Tuning of an Anionic Cd(II) Porphyrinic Metal–Organic Framework, *Dalton Transactions*, 48, 8678–8692, **2019**.
42. Jiang Z., Xu X., Ma Y., Cho H.S., Ding D., Wang C., Wu J., Oleynikov P., Jia M., Cheng J.J.N., Filling Metal–Organic Framework Mesopores With TiO₂ for CO₂ Photoreduction, *Nature*, 586, 549–554, **2020**.
43. Wang J.-W., Qiao L.-Z., Nie H.-D., Huang H.-H., Li Y., Yao S., Liu M., Zhang Z.-M., Kang Z.-H., Lu T.-B., Facile Electron Delivery from Graphene Template to Ultrathin Metal-Organic Layers for Boosting CO₂ Photoreduction, *Nature Communications*, 12, 813, **2021**.
44. Qin J.-H., Xu P., Huang Y.-D., Xiao L.-Y., Lu W., Yang X.-G., Ma L.-F., Zang S.-Q.J.C.C., High Loading of Mn (ii)-Metalated Porphyrin in a MOF for Photocatalytic CO₂ Reduction in Gas–Solid Conditions, *Chemical Communications*, 57, 8468–8471, **2021**.
45. Huang N.-Y., He H., Liu S., Zhu H.-L., Li Y.-J., Xu J., Huang J.-R., Wang X., Liao P.-Q., Chen X.-M., Electrostatic Attraction-Driven Assembly of a Metal–Organic Framework With a Photosensitizer Boosts Photocatalytic CO₂ Reduction to CO, *Journal of the American Chemical Society*, 143, 17424–17430, **2021**.
46. Benseghir Y., Lemarchand A., Duguet M., Mialane P., Gomez-Mingot M., Roch-Marchal C., Pino T., Ha-Thi M.-H., Haouas M., Fontecave M.J.J.o.t.A.C.S., Co-Immobilization of a Rh Catalyst and a Keggin Polyoxometalate in the UiO-67 Zr-Based Metal–Organic Framework: in Depth Structural Characterization and Photocatalytic Properties for CO₂ Reduction, *Journal of the American Chemical Society*, 142, 9428–9438, **2020**.
47. Wang Q., Chen Y., Liu X., Li L., Du L., Tian G.J.C.E.J., Sulfur Doped In₂O₃-CeO₂ Hollow Hexagonal Prisms With Carbon Coating for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction, *Chemical Engineering Journal*, 421, 129968, **2021**.
48. Du Z.-Y., Yu Y.-Z., Li N.-F., Xue Y.-S., Xu L.-X., Mei H., Xu Y.J.S.E., Fuels, Polyoxometalate-Induced ‘Cage-With-in-Cage’ Metal–Organic Frameworks With High Efficiency Towards CO₂ Photoreduction, *Sustainable Energy & Fuels*, 5, 3876–3883, **2021**.
49. Ren J.-T., Zheng Y.-L., Yuan K., Zhou L., Wu K., Zhang Y.-W.J.N., Self-Templated Synthesis of Co₃O₄ Hierarchical Nanosheets from a Metal–Organic Framework for Efficient Visible-Light Photocatalytic CO₂ Reduction, *Nanoscale*, 12, 755–762, **2020**.
50. Tan J., Yu M., Cai Z., Lou X., Wang J., Li Z.J.J.o.C., Science I., MOF-Derived Synthesis of MnS/In₂S₃ pn Heterojunctions With Hierarchical Structures for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction, *Journal of Colloid and Interface Science*, 588, 547–556, **2021**.
51. Zhang H., Wang T., Wang J., Liu H., Dao T.D., Li M., Liu G., Meng X., Chang K., Shi L.J.A.M., Surface-Plasmon-Enhanced Photodriven CO₂ Reduction Catalyzed by Metal-Organic-Framework-Derived Iron Nanoparticles Encapsulated by Ultrathin Carbon Layers, *Adv. Mater.*, 28, 3703–3710, **2016**.
52. Gong Y.-N., Shao B.-Z., Mei J.-H., Yang W., Zhong D.-C., Lu T.-B.J.N.R., Facile Synthesis of C₃N₄-Supported Metal Catalysts for Efficient CO₂ Photoreduction, *Nano Research*, 15, 551–556, **2022**.
53. Wang L., Wan J., Zhao Y., Yang N., Wang D.J.J.o.t.A.C.S., Hollow Multi-Shelled Structures of Co₃O₄ Dodecahedron With Unique Crystal Orientation for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction, *Journal of the American Chemical Society*, 141, 2238–2241, **2019**.

