



DOI: 10.22034/ijche.2022.313360.1148



DOR: 20.1001.1.17355400.1401.21.124.3.1



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

## An Overview on the Use on Metal-Organic Frameworks as Photocatalysts for Reducing Carbon Dioxide

A. Larimi<sup>1\*</sup>, A. A. Asgharinezhad<sup>2</sup>, M. Esmailpour<sup>2</sup>

1- Assistant Professor of Chemical Engineering, Niroo Research Institute

2- Assistant Professor of Chemistry, Niroo Research Institute

Email: alarimi@nri.ac.ir

### Abstract

*At present, the emission of carbon dioxide from the combustion of fossil fuels into the atmosphere is one of the biggest concerns for the future. In this regard, the development of clean energy produced from sunlight is one of the appropriate solutions for energy supply in the future. The process of photocatalytic reduction of carbon dioxide is a relatively new method that, collects and stores solar energy to value-added materials, while reduces the negative effects of greenhouse gases through the consumption of carbon dioxide. So far, various semiconductors have been used as photocatalysts in this process. Metal-organic frameworks with unique properties such as band and electron structure, adjustable light absorption and high carbon dioxide absorption are of great interest. In this study, different aspects of these materials and methods to improve their performance, such as the use of optical sensitizers, combination with conventional semiconductors, the use of molecular catalysts and functionalization with amine groups for adsorption of Carbon dioxide has been investigated.*

Received: 3 November 2021

Accepted: 17 January 2022

Page Number: 43-56

### Keywords:

Carbon Dioxide Reduction,  
Energy Conversion,  
Metal-Organic  
Frameworks,  
Photocatalyst

### Please Cite this Article Using:

Larimi, A., Asgharinezhad, A. A., Esmailpour, M., "An Overview on the Use on Metal-Organic Frameworks as Photocatalysts for Reducing Carbon Dioxide", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 21, No. 124, pp. 43-56, In Persian, (2023).



DOI: 10.22034/ijche.2022.313360.1148



DOR: 20.1001.1.17355400.1401.21.124.3.1



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

## مروری بر استفاده از چارچوب‌های آلی - فلزی به عنوان فوتوکاتالیست برای احیای دی‌اکسیدکربن

افسانه‌سادات لاریمی<sup>۱\*</sup>، علی‌اکبر اصغری‌نژاد<sup>۲</sup>، محسن اسماعیل‌پور<sup>۲</sup>

۱- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه نیرو

۲- استادیار شیمی، پژوهشگاه نیرو

پیام‌نگار: alarimi@nri.ac.ir

### چکیده

در حال حاضر، ورود و انتشار بی‌رویه دی‌اکسیدکربن حاصل از احتراق سوخت‌های فسیلی به جو یکی از بزرگ‌ترین نگرانی‌ها درباره آینده است. در این راستا، توسعه انرژی‌های پاک مبتنی بر نور خورشید یکی از راه‌کارهای مناسب برای تأمین انرژی در آینده است. فرایند احیای فوتوکاتالیستی دی‌اکسیدکربن روشی نسبتاً نوین است که علاوه بر جمع‌آوری و ذخیره‌سازی انرژی خورشید در مواد با ارزش افزوده، از راه مصرف دی‌اکسیدکربن اثرات منفی گازهای گلخانه‌ای را نیز کاهش می‌دهد. تاکنون نیمه‌رساناهای مختلفی به‌عنوان فوتوکاتالیست در فرایند مذکور استفاده شده‌اند. چارچوب‌های آلی-فلزی با ویژگی‌های یگانه‌ای مانند ساختار نواری و الکترونی، قابلیت تنظیم میزان جذب نور و جذب بالای دی‌اکسیدکربن، بسیار مورد توجه‌اند. در این مطالعه جنبه‌های مختلف این مواد و راه‌های بهبود عملکرد آن‌ها مانند استفاده از حساس‌کننده‌های نوری، ترکیب با نیمه‌رساناهای متداول، استفاده از کاتالیست‌های مولکولی و عامل‌دار کردن با گروه‌های آمینی برای جذب بالاتر دی‌اکسیدکربن بررسی شده است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۸/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۲۷

شماره صفحات: ۴۳ تا ۵۶

### کلیدواژه‌ها:

احیای دی‌اکسیدکربن،

تبدیل انرژی،

چارچوب آلی - فلزی،

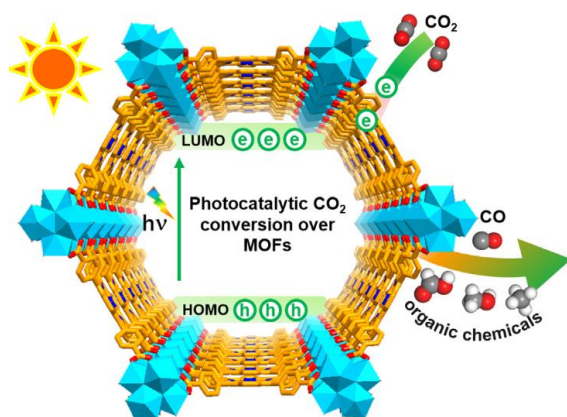
فوتوکاتالیست

\* تهران، پژوهشگاه نیرو، گروه پژوهشی شیمی و فرایند

استناد به مقاله:

لاریمی، ا. س.، اصغری‌نژاد، ع.، ا.، اسماعیل‌پور، م.، "مروری بر استفاده از چارچوب‌های آلی - فلزی به‌عنوان فوتوکاتالیست برای احیای دی‌اکسیدکربن"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست‌ویکم، شماره ۱۲۴، صص. ۴۳-۵۶، (۱۴۰۱).

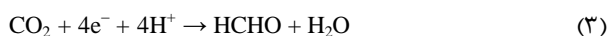
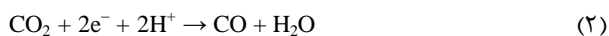
گسترش بازه جذب نور و ارتقای بازده تبدیل انرژی در طول دهه‌های گذشته به دست آمده است. با این حال، راندمان احیای فوتوکاتالیستی دی‌اکسیدکربن هنوز پایین است. علاوه بر این، کنترل گزینش‌پذیری فوتوکاتالیستی مواد شیمیایی با ارزش افزوده بالا تاکنون چالش برانگیز بوده است؛ بنابراین توسعه سامانه‌های فوتوکاتالیستی کارآمد، که دارای قابلیت جذب نور گسترده، جداسازی کارآمد بارهای تولیدشده، مکان‌های فعال فراوان و ظرفیت بالای جذب CO<sub>2</sub> هستند، برای حل چالش‌های فوق بسیار مهم است.



شکل ۱. تبدیل فوتوکاتالیستی CO<sub>2</sub> به مواد شیمیایی آلی در حضور چارچوب آلی - فلزی [۷].

Figure 1. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction into organic chemicals over MOFs [7].

محصولات حاصل از احیای دی‌اکسیدکربن می‌توانند مواد شیمیایی آلی مانند اسید فرمیک، متانول، متان، هیدروکربن‌های سبک و یا CO باشند. در ادامه برخی از رایج‌ترین مراحل احیای CO<sub>2</sub> در محیط‌های آبی آورده شده است [۹]:



## ۱. مقدمه

قرن بیست و یکم، دوران نگرانی شدید جامعه جهانی نسبت به انتشار بیش از حد گاز CO<sub>2</sub> است [۱]. توسعه و پیشرفت صنعت جهانی، منجر به تقاضای بیشتر انرژی و در پی آن استفاده بیشتر از سوخت‌های فسیلی به عنوان منابع تأمین انرژی شده است؛ لذا افزون بر چالش‌های زیست‌محیطی، کمبود انرژی نیز باید مد نظر باشد [۲]. دستیابی به راه حلی جامع، نکته بحث‌برانگیز بسیاری از تحقیقات است. یکی از راهکارهای نسبتاً جامع که قابلیت هم‌زمان تأمین سوخت و کاهش CO<sub>2</sub> را دارد، استفاده از انرژی خورشید برای تبدیل CO<sub>2</sub> به سوخت است [۳]. اگرچه CO<sub>2</sub> باعث بروز مشکلاتی جدی در محیط زیست می‌شود، اما نباید فراموش کرد که این منبع کربن در دسترس، ایمن، فراوان و قابل تولید است. از این رو، حذف هم‌زمان CO<sub>2</sub> و تبدیل آن به محصولات با ارزش افزوده امتیازی بسیار ایده‌آل است [۴]. به عنوان مثال، تولید سوخت با استفاده از احیای CO<sub>2</sub> می‌تواند به عنوان یک فرایند احتراق معکوس در نظر گرفته شود و تا زمانی که با راندمان قابل قبولی انجام شود، می‌تواند بسیار جذاب باشد [۵-۶].

مطابق شکل (۱)، به طور معمول، فرایند احیای دی‌اکسیدکربن مبتنی بر نور عمدتاً شامل سه مرحله اصلی زیر است [۷-۹]:

(۱) جذب نور: برای دستیابی به استفاده حداکثری از انرژی خورشیدی، نیاز به فوتوکاتالیست‌های فعال در نور مرئی است؛ زیرا حدود ۵۳ درصد از کل انرژی خورشیدی را نور مرئی و تنها ۴ درصد از آن را پرتو ماورای بنفش تشکیل می‌دهد.

(۲) جداسازی و انتقال حامل بار تولیدشده. به طور کلی، ابتدا بر اثر تابش نور در فوتوکاتالیست جفت‌الکترون-حفره تشکیل می‌شود، سپس به سطح مشترک فوتوکاتالیست‌ها مهاجرت می‌کند و متعاقباً در فرایندهای احیا و اکسیداسیون شرکت می‌کند.

(۳) جذب و فعال شدن مولکول‌های دی‌اکسیدکربن و آغاز واکنش. در این راستا، افزایش غلظت دی‌اکسیدکربن جذب شده و مکان‌های فعال در دسترس فوتوکاتالیستی می‌تواند فرایند احیا را تسریع کند.

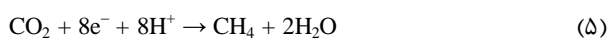
با در نظر گرفتن جنبه‌های فوق، پیشرفت چشم‌گیری در زمینه

## Archive of SID

متانول و استالدهید [۱]، مونوکسید کربن، متان و اتان [۳۰] و اسیدهای آلکینیل کربوکسیلیک<sup>۳</sup> [۵] به دست آورد. در حقیقت، گزینش‌پذیری محصول مهم‌ترین جنبه در شیمی فرایند احیای CO<sub>2</sub> است؛ بنابراین بهینه‌سازی و تنظیم سیستم کاتالیستی مشخص‌کننده محصول نهایی در پایان فرایند است [۲۹]. هر یک از این محصولات به‌نوبه خود جذاب هستند و می‌توانند به‌طور مستقیم و یا غیرمستقیم به‌صورت سوخت یا سایر محصولات شیمیایی مفید به کار روند [۳۰].

### ۲. چارچوب‌های آل-فلزی به‌عنوان فوتوکاتالیست

چارچوب‌های آل-فلزی دسته‌جالبی از مواد هیبریدی بلورین متخلخل هستند که از بی‌نهایت چارچوب‌های منظم تشکیل شده از یون‌های فلزی (یا کلاسترها) در مرکز و اتصال‌دهنده‌های آل<sup>۴</sup> به‌عنوان پل ارتباطی ساخته شده‌اند. پیوندها و انشعابات ذکر شده می‌توانند در اندازه، شکل، ترکیب، هندسه و انشعاب آن‌ها متفاوت باشد و منجر به طیف گسترده‌ای از مواد متخلخل بلورین شود [۲۳]. این مواد به‌دلیل تنظیم‌پذیری<sup>۵</sup> بالا، به یکی از مهم‌ترین موضوعات در زمینه‌های متنوع تبدیل شده است. به‌طور کلی تحقیقات در این زمینه را به پنج دسته می‌توان تقسیم‌بندی کرد: ۱- مطالعه بر روی شیمی کلاستر<sup>۶</sup>، ۲- مطالعه بر روی لیگاندهای آل و سنتز آن‌ها، ۳- مطالعات بر روی ارزیابی ساختار و رفتار جذب با استفاده از روش‌های شبیه‌سازی یا آزمایشی، ۴- مطالعه در مورد تحولات بین‌رشته‌ای از تحقیقات بر روی ساختارهای آل-فلزی با زمینه‌های مرتبط با آن و ۵- مطالعه بر روی پتانسیل چارچوب‌های آل-فلزی در کاربردهای مختلف [۳۱]. تمامی این جنبه‌ها در تولید چارچوب‌های آل-فلزی برای احیای CO<sub>2</sub> بسیار حائز اهمیت هستند. وجود ترکیبات بی‌شمار از انشعابات و پیوندهای آل منجر به تنوع در هندسه، اندازه و عملکرد و سبب شده است تا بیش از ۲۰۰۰۰ نوع از این دست مواد وجود داشته باشد [۳۲]. بنابراین، انتخاب هوشمند نوع چارچوب آل-فلزی اولین گام مهم برای داشتن فوتوکاتالیست کارآمد است. در این امر موردهای سوم و چهارم، راهنمای مسیر برای رسیدن به برنامه مورد نظر یا به عبارتی



تا به امروز، چندین کاتالیست غیرآلی مانند نیمه‌هادی‌هایی هم‌چون TiO<sub>2</sub> [۱۰]، TiO<sub>2</sub> بهبودیافته [۱۵-۱۱]، ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [۱۶]، Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> [۱۷]، HNB<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [۱۸]، ZnO، GaP، SiC، WO<sub>3</sub> [۱۹]، زئولیت‌های ترکیب‌شده با فلز [۲۲-۱۹] و سیلیکای متخلخل [۲۴-۲۳] برای تبدیل و احیای CO<sub>2</sub> استفاده شده است. در حال حاضر به‌دلیل نبود یک کاتالیست کاملاً کارآمد، تعداد کمی از فرایندهای جذب و تبدیل CO<sub>2</sub> در مقیاس بزرگ صنعتی استفاده می‌شوند؛ لذا محققان در تلاش برای ابداع کاتالیست‌های ناهمگن مناسب هستند [۲۷-۲۴]. به‌عنوان نمونه، چارچوب‌های آل-فلزی<sup>۱</sup> با بهره‌مندی از سطح وسیع، ساختارهای قابل تنظیم و تخلخل بالا به‌عنوان گونه‌ای نسبتاً جدید از کاتالیست‌ها در دهه اخیر نظر بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است که موضوع اصلی پژوهش حاضر است.

چارچوب‌های آل-فلزی در طیف گسترده‌ای از کاربردهای کاتالیستی مانند تخریب آلاینده‌ها، تولید هیدروژن و احیای کربن دی‌اکسید استفاده شده‌اند [۲۸]. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های این مواد، ظرفیت بالای مهندسی در آن‌ها است؛ چنان‌که می‌توان فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها را با اصلاح لیگاندها، استفاده از حساس‌کننده‌ها<sup>۲</sup> و اتصال با نیمه‌هادی‌ها افزایش داد [۳۳-۲۹]. ایده حذف CO<sub>2</sub> -تبدیل هم‌زمان CO<sub>2</sub> از سال ۲۰۱۲ مطرح شده است [۳۰]. برخی محققان در تلاش برای تبدیل CO<sub>2</sub> به سوخت‌های مفید یا مواد شیمیایی با ارزش افزوده هستند [۲۷-۲۶]. از سوی دیگر، برخی صرفاً بر روی تبدیل کامل دی‌اکسیدکربن به مواد بی‌اثر یا جذب کامل آن فارغ از اهمیت و ارزش محصولات فرایند تمرکز دارند [۵]. تشخیص این مهم که کدام‌یک از رویکردها یا محصولات صحیح است بسیار پیچیده است. از این رو بسیاری از عوامل شامل مصرف انرژی، ارزش افزوده، نرخ تبدیل، کارایی و دوستی با محیط زیست باید در نظر گرفته شوند تا بتوان انتخاب موجهی داشت [۲۵]. در کل، می‌توان محصولات متنوعی از تبدیل و احیای CO<sub>2</sub> هم‌چون،

1. Metal-Organic Framework (MOF)
2. Sensitizer

3. Alkynyl Carboxylic Acids  
4. Organic Ligands  
5. Tunability  
6. Cluster Chemistry

گروه‌های عاملی به‌کاررفته، پراکندگی سایت‌های فعال و غیره توجه بسیاری یافته است [۵۰]. سنتز مستقیم و اصلاح پس از سنتز<sup>۷</sup> دو روی کرد برای کنترل دقیق اندازه حفره‌ها و ایجاد ویژگی‌های مورد نظر است [۵۱]. جای‌گزینی مولکول‌های حلال هماهنگ با لیگاند‌های بسیار قطبی به‌عنوان یک روی کرد مؤثر برای اصلاح رفتار جذب در نظر گرفته می‌شود.

چارچوب‌های آلی - فلزی چندعاملی که با ترکیب پیوندهای ناهمگن در یک بلور تشکیل می‌شود، می‌تواند نمونه‌ای با گزینش‌پذیری بالا برای جذب CO<sub>2</sub> باشد [۵۲]. گزینش CO<sub>2</sub>، ظرفیت و جذب CO<sub>2</sub> نیز می‌تواند با بهبود سایت‌های باز و فعال فلزی با استفاده از فلزهای گران‌بهای هم‌چون پلاتین افزایش یابد [۵۳]. علاوه بر موضوع اصلاح سطح، تجزیه و تحلیل رفتارهای دینامیکی CO<sub>2</sub> در طیف گسترده‌ای از دما و فشار، در حضور چارچوب‌های آلی - فلزی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است [۵۴]. تبدیل و احیای فوتوکاتالیستی CO<sub>2</sub>، یک فرایند شیمیایی است که باید بهینه‌سازی شود. از این رو شرایط عملیاتی مانند دما، فشار، غلظت، زمان واکنش، شدت تابش و غیره باید با دقت فراوانی بهینه شود. در این روش نباید فراموش کرد که هدف نهایی از این تحقیقات، توسعه فناوری جذب و تبدیل CO<sub>2</sub> در مقیاس صنعتی است؛ بنابراین همه شرایط عملیاتی و روند کلی فرایند باید معقول و در مقیاس صنعتی امکان‌پذیر باشد [۲۵].

در این راستا تحقیقات آقای یانزه فو و همکاران<sup>۸</sup> یکی از اقدامات پیش‌گام در زمینه تبدیل فوتوکاتالیستی دی‌اکسیدکربن است. در این تحقیق از MOF عامل‌دار شده به‌وسیله NH<sub>2</sub> برای تخریب CO<sub>2</sub> تحت نور مرئی برای اولین بار استفاده شد. با توجه به تجارب گذشته در استفاده از MOF ها در تجزیه آب و تخریب رنگ، این گروه تحقیقاتی تصمیم به استفاده از چارچوب آلی - فلزی برای تخریب CO<sub>2</sub> گرفتند. آن‌ها از NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) به‌عنوان کاتالیست در تحقیقاتشان استفاده کردند. منطق اصلی در چنین انتخابی، ظرفیت بالای Ti در تبدیل فوتوکاتالیستی CO<sub>2</sub> است. افزون بر این، هدف از عامل‌دار کردن به کمک NH<sub>2</sub> ایجاد حساسیت به نور مرئی است. NH<sub>2</sub> بر ساختار MOF تأثیر نمی‌گذارد و علاوه بر افزایش حساسیت نسبت به نور، جذب CO<sub>2</sub> را بهبود می‌بخشد. محصول غالب در این فرایند و در حضور تری‌اتانول‌آمین<sup>۹</sup> به‌عنوان گونه فداشونده طبق

به مورد پنجم خواهد بود. روش‌های آزمایشگاهی تنها روش برای بررسی اثربخشی چارچوب‌های آلی - فلزی مختلف نیست، بلکه روش‌های محاسباتی، به‌خصوص شبیه‌سازی مولکولی مانند نظریه عملکرد دینامیک مولکولی می‌توانند شناخت بسیار خوبی را نسبت به انتخاب چارچوب آلی - فلزی مناسب برای هر کاربرد در اختیار ما قرار دهد [۳۳-۳۸].

ثابت شده است که چارچوب‌های آلی - فلزی نیمه‌هادی‌هایی با انرژی شکاف باند<sup>۱</sup> در محدوده ۵/۵-۱ الکترون ولت هستند که در واقع از تفاوت بین بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال‌شده<sup>۲</sup> و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی پرنشده<sup>۳</sup> حساب می‌شود [۲۸]. تاکنون بر اساس تحقیقات مختلف، طیف گسترده‌ای از این ترکیبات نظیر MOF-5 [۳۹]، گروه UiO<sup>۴</sup> [۴۰-۴۳]، گروه MIL<sup>۵</sup> [۴۴-۴۷]، گروه PCN<sup>۶</sup> [۲۶] و غیره شناسایی و طبقه‌بندی شده است. در واقع مطالعات پیرامون رفتار فوتوکاتالیستی MOF ها یک موضوع نسبتاً جدید است و هر چارچوب آلی - فلزی می‌تواند دارای رفتار فوتوکاتالیستی منحصره‌فرد خود باشد که هنوز شناخته نشده است [۴۸]. هنگامی که لیگاند‌های پیونددهنده چارچوب آلی - فلزی تحت تابش نور قرار می‌گیرند به‌صورت آنتن عمل می‌کنند و انرژی نور را دریافت و مراکز فلزی را از راه انتقال بار از لیگاند به فلز فعال می‌کنند [۲۸].

### ۳. چارچوب‌های آلی - فلزی برای احیای فوتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن

براساس آنچه اشاره شد، چارچوب‌های آلی - فلزی دارای خواص بسیار جذابی است که سبب شده است آن‌ها را به‌عنوان یک گزینه مناسب برای جذب و تبدیل CO<sub>2</sub> مطرح کند [۳۲]. در تمامی این سال‌ها تحقیقات نشان داده‌اند که چارچوب‌های آلی - فلزی به‌طور معمول در فشار بالا، فعالیت کاتالیستی مناسبی را از خود نشان می‌دهند، این در حالی است که در فشارهای پایین، کاتالیست‌های سنتی مانند زئولیت‌ها و کربن فعال عملکرد بهتری نسبت به چارچوب‌های آلی - فلزی از خود نشان می‌دهند [۴۹]. بهبود و دست‌کاری در خواص چارچوب‌های آلی - فلزی با تغییر در هندسه،

1. Band Gap
2. Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)
3. Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)
4. Universitetet i Oslo
5. Matériaux De l'Institut Lavoisier
6. Porous Coordination Network

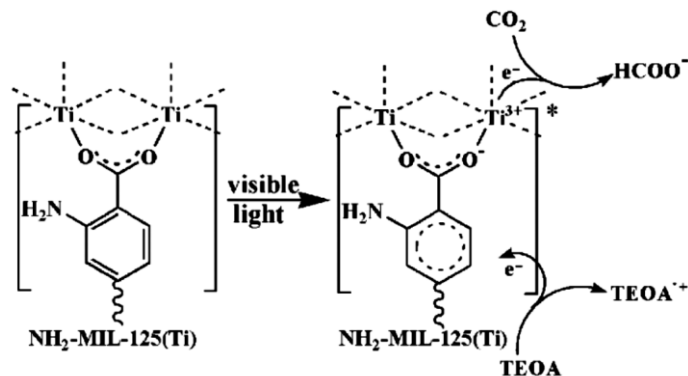
7. Post-Synthetic Modification  
 8. Yanghe Fu et al.  
 9. Triethanolamine (TEOA)

Archive of SID

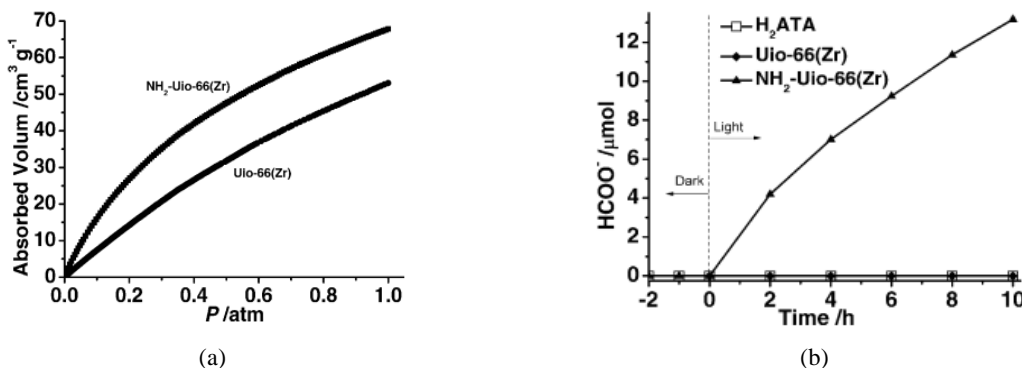
برای کاتالیست  $\text{NH}_2\text{-UiO-66(Zr)}$  در مقایسه با  $\text{UiO-66(Zr)}$  افزایش یافت (شکل (۳-a)). به دلیل این که مولکول‌های آروماتیک عامل دار شده با مولکول‌های قطبی هم‌چون،  $\text{OH}$ ،  $\text{NH}_2$  و  $\text{COOH}$  فعل و انفعالات بیشتری را با  $\text{CO}_2$  از خود نشان می‌دهند، این نتیجه معقول است. مطابق شکل (۳-b)، تولید فرمات در حضور  $\text{TEOA}$  به شکل قابل ملاحظه‌ای تحت نور مرئی برای کاتالیست  $\text{UiO-66(Zr)}$  عامل دار با  $\text{NH}_2$  افزایش یافته است. افزون بر این، ایشان دریافتند که تعویض اتصال دهنده آلی ۲-آمینوترفتالات آنیون<sup>۲</sup> با ۵،۲-دی‌آمینوترفتالات<sup>۳</sup> در  $\text{NH}_2\text{-UiO-66(Zr)}$  می‌تواند عملکرد فوتوکاتالیستی احیای دی‌اکسیدکربن را بهبود بخشد. سازوکار این فرایند مطابق شکل (۴) است [۲۷].

شکل (۲) آنیون فرمات ( $\text{HCOO}^-$ ) است. در ادامه باید به این نکته اشاره کرد که فرمات می‌تواند کاربردهای صنعتی گسترده‌ای به‌ویژه در پیل‌های سوختی داشته باشد [۲۹]. با توجه به این که کارایی این کاتالیست رضایت‌بخش نیست، ولی پتانسیل چارچوب‌های آلی-فلزی را برای احیای  $\text{CO}_2$  نشان داد. یافته‌های این پژوهش، محققان زیادی را برای طراحی و بررسی بیشتر چارچوب‌های آلی-فلزی مؤثرتر برای احیای فوتوکاتالیستی  $\text{CO}_2$  تحریک کرد [۴۶].

دنگرانگ سان و همکاران<sup>۱</sup> عملکرد کاتالیست  $\text{NH}_2\text{-UiO-66(Zr)}$  را برای احیای فوتوکاتالیستی  $\text{CO}_2$  تحت نور مرئی بررسی کردند. آن‌ها بهبود چشم‌گیری در فعالیت  $\text{MOF}$  عامل دار شده با  $\text{NH}_2$  در مقایسه با  $\text{MOF}$  عاری از  $\text{NH}_2$  مشاهده کردند. افزون بر این، جذب  $\text{CO}_2$



شکل ۲. سازوکار تبدیل فوتوکاتالیستی  $\text{CO}_2$  بر روی  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ .  
Figure 2. Mechanism of photocatalytic conversion of  $\text{CO}_2$  on  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ .

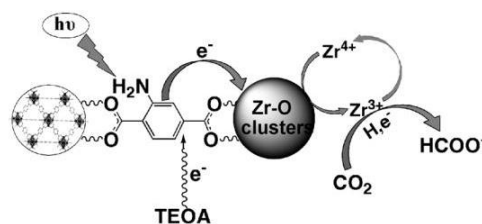


شکل ۳. (a) ایزوترم جذب دی‌اکسیدکربن بر روی  $\text{UiO-66(Zr)}$  و  $\text{NH}_2\text{-UiO-66(Zr)}$ ، (b) تولید  $\text{HCOO}^-$  برحسب زمان تابش برای  $\text{NH}_2\text{-UiO-66(Zr)}$  و  $\text{UiO-66(Zr)}$  [۲۷].

Figure 3. (a) Carbon dioxide adsorption isotherms on  $\text{UiO-66(Zr)}$  and  $\text{NH}_2\text{-UiO-66(Zr)}$ , (b)  $\text{HCOO}^-$  production in terms of irradiation time for  $\text{UiO-66(Zr)}$  and  $\text{NH}_2\text{-UiO-66(Zr)}$  [27].

1. Dengrong Sun et al.  
3. 2,5-Diaminoterephthalate (DTA)

2. Aminoterephthalate Anion (ATA)



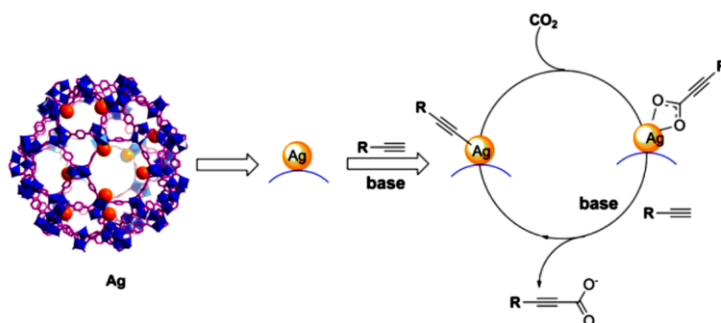
شکل ۴. سازوکار تبدیل فوتوکاتالیستی CO<sub>2</sub> بر روی [۲۷] NH<sub>2</sub>-UiO-66(Zr).

Figure 4. Mechanism of photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> on NH<sub>2</sub>-UiO-66(Zr) [27].

در تحقیقی دیگر لیو و همکاران<sup>۱</sup> برای نخستین بار یک روش خلاقانه و هوشمندانه برای تبدیل CO<sub>2</sub> ارائه کردند. آنان پیشنهاد دادند که کربوکسیلیک اسیدها از راه فعال‌سازی پیوند C-H پایه‌های آلکین CO<sub>2</sub> تولید شود. کربوکسیلیک اسیدها در شیمی پزشکی و سنتز مواد آلی کاربرد دارد. آنان در این پژوهش CO<sub>2</sub> را از راه

Ag@MIL-101(Cr) به‌عنوان چارچوب آلی-فلزی دوپ شده با نقره در فشار یک اتمسفر و دمای ۵۰ درجهٔ سلسیوس مطابق با شکل (۵) به کربوکسیلیک اسیدها تبدیل کردند. چنین فوتوکاتالیست‌هایی ظرفیت بسیار بالایی برای جذب و واکنش همزمان CO<sub>2</sub> دارند. این پژوهش ایدهٔ خوبی داشت؛ اما دارای چندین اشکال بود. MIL-101(Cr) حاوی مقدار چشم‌گیری Cr(III) است که از منظر محیط زیستی خطرناک است. علاوه بر این در تهیهٔ MIL-101(Cr) از هیدروفلوریک اسید استفاده می‌شود که مادهٔ مضر است. نتیجه لیو و همکاران در آن زمان تصمیم گرفتند تا چارچوب آلی-فلزی دیگری را برای این فرایند بررسی کنند و بر این اساس Ag@MIL-100(Fe) و Ag@UiO-66(Zr) را به‌عنوان کاتالیست جایگزین انتخاب کردند. این چارچوب آلی-فلزی، ایمن‌تر و سنتز آن در مقایسه با MIL-101(Cr) ساده‌تر بود. فعالیت Ag@MIL-101(Cr) مشابه با Ag@MIL-101(Cr) بود در حالی که در مورد Ag@UiO-66(Zr) فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتری از Ag@MIL-101(Cr) بود. سازوکار مرتبط با تبدیل CO<sub>2</sub> بر روی Ag@MIL-101(Cr) و Ag@MIL-100(Fe) مطابق با شکل (۵) است [۵].

دنگ و همکاران<sup>۲</sup> بر روی مجموعه‌ای از چارچوب‌های آلی-فلزی پایه‌آهنی کار کردند. برتری‌های استفاده از آهن، فراوانی و ایمنی آن است. آن‌ها مشاهده کردند که MIL-101(Fe)، MIL-100(Fe) و MIL-88(B) دارای فعالیت فوتوکاتالیستی برای تبدیل کردن CO<sub>2</sub> در حضور TEOA به‌عنوان گونهٔ فداشوندهٔ تحت تابش نور مرئی برای تولید فرمات به‌عنوان محصول واکنش برطبق سازوکار نشان داده شده در شکل (۶) هستند. برانگیخته شدن کلاسترهای Fe-O موجب انتقال الکترون از O<sup>2-</sup> به Fe<sup>3+</sup> به‌منظور تشکیل Fe<sup>2+</sup> می‌شود. در میان ۳ نمونهٔ ذکر شده، MIL-101(Fe)، بالاترین عملکرد فوتوکاتالیستی را به‌دلیل داشتن مراکز فعال غیراشباع کئوردیناسیونی نشان داد. کاملاً مشابه با نتایج پیشین، عامل‌دار کردن چارچوب آلی-فلزی با NH<sub>2</sub> موجب بهتر شدن عملکرد می‌شود [۲۴].

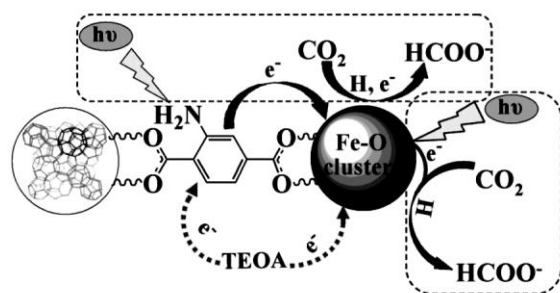


شکل ۵. سازوکار تبدیل فوتوکاتالیستی CO<sub>2</sub> بر روی Ag@MIL-101(Cr).

Figure 5. Mechanism of photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> on Ag@MIL-101(Cr).

1. Liu at al.

2. Dengke et al.

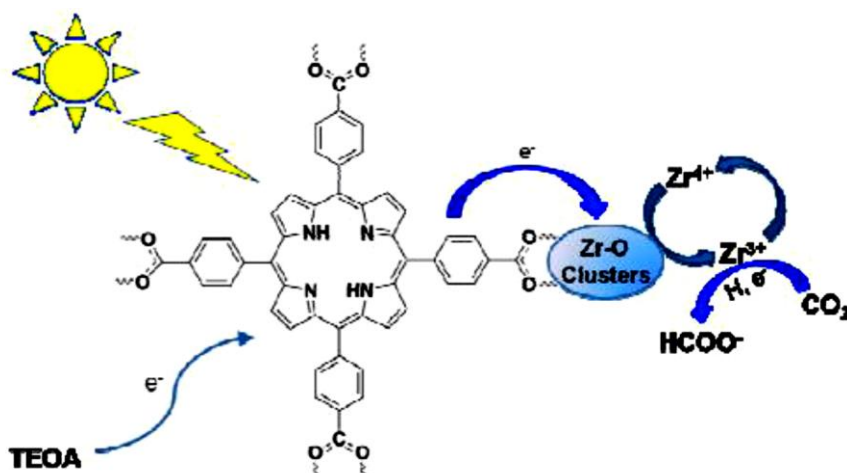


شکل ۶. سازوکار تبدیل فوتوکاتالیستی CO<sub>2</sub> بر روی چارچوب آلی- فلزی MIL پایه آهنی عامل دار شده با NH<sub>2</sub>.

Figure 6. Mechanism of photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> over NH<sub>2</sub>-functionalized iron-based MIL metal-organic frameworks.

در پژوهشی دیگر برای اولین بار چمبرز<sup>۳</sup> و همکاران از کاتالیست‌های پایه رودیم برای تبدیل CO<sub>2</sub> استفاده کردند. در این فرایند رودیم مولکولی در ساختار چارچوب آلی- فلزی به نام (پنتامیل سیکلوپنتادی آمین<sup>۴</sup> Cp\*<sup>+</sup>=) Cp\*<sup>+</sup>Rh@UiO-67 قرار گرفت که نقش مراکز فعال واکنش را داشته است. با این که فعالیت سیستم‌های واکنشی هتروژن و هموزن یکسان است؛ اما این گونه فرایندهای هتروژن سازی موجب افزایش پایداری و گزینش پذیری در مقایسه با سیستم‌های واکنشی هموزن می‌شود. مطابق شکل (۸) محصول عمده فرایند در حضور TEOA به عنوان گونه فداشونده فرمات بود.

چنان که پیش تر بیان شد، MIL و UiO مهم ترین چارچوب‌های آلی- فلزی در تبدیل فوتوکاتالیستی CO<sub>2</sub> هستند. زو و همکاران<sup>۱</sup> ایده متفاوتی را مطرح کردند که استفاده از PCN<sup>۲</sup>-222 به عنوان فوتوکاتالیست بود. PCN-222 (چارچوب آلی- فلزی متخلخل بر پایه Zr-پورفیرین آهن) به دلیل قدرت بالای به دام انداختن الکترون مانع از باز ترکیب شدن الکترون- حفره می‌شود. در نتیجه، PCN-222 از باز تولید محصولات بالاتری دارد. واکنش تحت تابش نور مرئی و در حضور TEOA به عنوان گونه فداشونده، انجام گرفت که به تولید فرمات بر طبق سازوکار ارائه شده در واکنش مطابق شکل (۷) انجامید [۲۶].



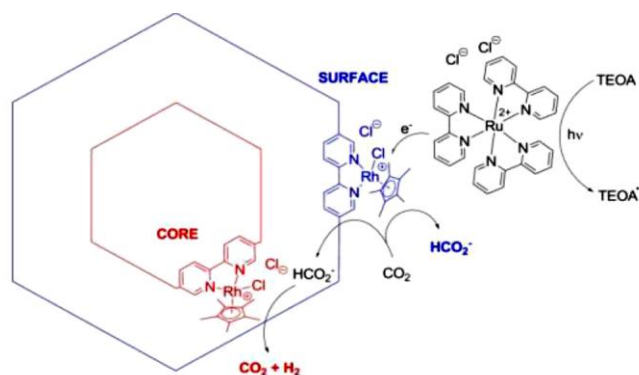
شکل ۷. سازوکار تبدیل فوتوکاتالیستی CO<sub>2</sub> بر روی PCN-222 [۲۶].

Figure 7. Mechanism of photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> on PCN-222 [26].

1. Xu et al.  
3. Chambers et al.

2. Porous Coordination Network  
4. Pentamethylcyclopentadiene



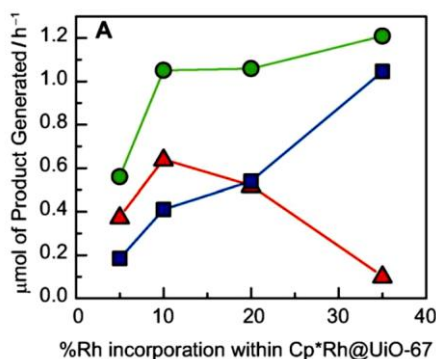


شکل ۸. سازوکار تبدیل فوتوکاتالیستی  $\text{CO}_2$  به فرمات در کاتالیست  $\text{Cp}^*\text{Rh@UiO-67}$  [۲۳].

Figure 8. Mechanism of photocatalytic conversion of  $\text{CO}_2$  to formate in  $\text{Cp}^*\text{Rh@UiO-67}$  catalyst [23].

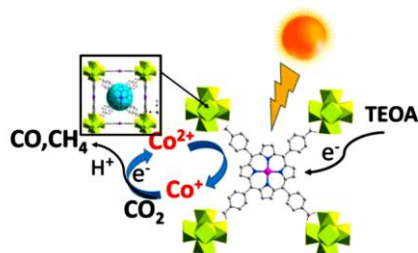
مطابق با شکل (۹) فرمات بیشترین میزان تولید را در بارگذاری تخمینی ۱۰٪ وزنی کاتالیست با عدد نوسازی  $45^1$  داشت. طبق نتایج، در غلظت‌های پایین از رودیم به‌عنوان مراکز فعال واکنشی موجود در حفره‌های چارچوب آلی-فلزی، گزینش‌پذیری بالاتری برای تولید فرمات حاصل شد؛ در حالی‌که در بارگذاری‌های بالا به‌دلیل واکنش‌های جانبی گزینش‌پذیری نسبت به این محصول کاهش یافت. دو دستاورد مهم این تحقیق عبارت بود از: (۱) ظرفیت بالای پیوندزدن مولکول‌های هموزن حساس‌کننده‌های نوری به‌عنوان فاز فعال در چارچوب‌های آلی-فلزی به‌منظور ایجاد کاتالیست‌های جامد ترکیبی. (۲) اهمیت بسیار بالای چگالی مراکز فعال واکنش در کاتالیست‌های جامد ترکیبی [۲۹].

مطرح‌شده به‌وسیلهٔ چمبرز یک سال بعد نیز با ژنف و همکاران<sup>۲</sup> استفاده شد. آن‌ها تک‌اتم‌های<sup>۳</sup> اشباع‌نشده کبالت را در MOF-525 پراکنده کردند. چارچوب آلی-فلزی توسعه‌یافته توانایی جذب و احیای نوری مولکول‌های  $\text{CO}_2$  را تحت تابش نور مرئی داشت. تک‌اتم‌های کبالت موجب جدایی کارآمد الکترون-حفره در چارچوب آلی-فلزی شدند. به‌کار گرفتن مراکز فعال اشباع‌نشده کبالت تضمین‌کنندهٔ تماس آن‌ها با مولکول‌های  $\text{CO}_2$  می‌شود و از کلوخه‌شدن آن‌ها جلوگیری می‌کند. بر طبق شکل (۱۰) در حضور  $\text{TEOA}$ ،  $\text{CO}$  و  $\text{CH}_4$  محصولات این فرایند بودند که تولید آن‌ها به ترتیب ۳/۱۳ و ۵/۹۶ برابر بیشتر از چارچوب آلی-فلزی اصلاح‌شده بود [۵۵].



شکل ۹. سرعت تولید فرمات (مثلث قرمز)، تولید هیدروژن (مربع آبی) و مجموع تولید محصولات (دایرهٔ سبز) برحسب بارگذاری کاتالیست رودیم [۲۹].

Figure 9. Production rate of Formate (red triangle), Hydrogen (blue square) and total product (green circle) versus the loading of the rhodium catalyst [29].



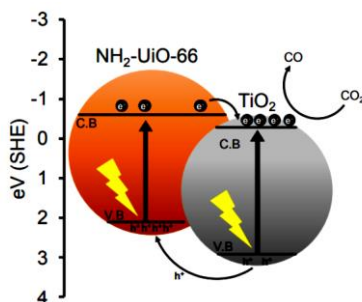
شکل ۱۰. سازوکار احیای CO<sub>2</sub> در حضور MOF-525-Co [۵۱].

Figure 10. CO<sub>2</sub> reduction mechanism in the presence of MOF-525-Co [51].

در مقایسه با TiO<sub>2</sub> در این فرایند بسیار ناچیز بوده است. برتری‌های استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی سطح ویژه در دسترس بالا، جلوگیری از کلوخه شدن TiO<sub>2</sub>، افزایش مراکز فعال واکنش، جذب قوی و جداسازی بارها در کنار جذب بهتر نور است که موجب جذب نور در ناحیه مرئی می‌شود. در این تحقیق نانوکامپوزیت‌های حاوی به طور متوسط ۲۰ درصد NH<sub>2</sub>-UiO-66 حدود یک و نیم برابر فعال تر از TiO<sub>2</sub> خالص بودند. در شرایط بهینه با مقدار برابر از هر دو جزء فعالیت نانوکامپوزیت ۱/۹ برابر بیشتر از TiO<sub>2</sub> خالص است که نتیجه خوبی محسوب می‌شود [۵۶].

الاه و همکاران<sup>۳</sup> بهبود جذب MIL-53 را با وارد کردن نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNTs) و نانوفیبرهای کربن (CNFs) به درون چارچوب آلی-فلزی بررسی کردند. با توجه به شکل (۱۲) آن‌ها به بهبود چشم‌گیری در جذب CO<sub>2</sub> دست یافتند. منطق پشت این مشاهدات افزایش سطح ویژه از راه به‌کارگیری CNT و CNF است. تنها هدف آن‌ها در این فرایند جذب CO<sub>2</sub> بدون تبدیل آن بوده است. به هر حال این ایده می‌تواند روش مناسبی برای استفاده در سیستم‌های احیای CO<sub>2</sub> نیز باشد [۵۷].

پژوهش‌های پیشین مشخص کرده‌اند که نیمه‌رساناهایی مانند TiO<sub>2</sub> ظرفیت بالایی برای احیای فوتوکاتالیستی CO<sub>2</sub> دارند. ترکیب کردن مواد خوب می‌تواند به نتایج فوق‌العاده‌ای منجر شود که این موضوع را کریک و همکاران<sup>۱</sup> انجام دادند. آن‌ها مادهٔ دومنظوره‌ای را برای جذب و تبدیل CO<sub>2</sub> با ترکیب کردن نانوصفحات TiO<sub>2</sub> و چارچوب آلی-فلزی NH<sub>2</sub>-UiO-66 با یکدیگر، ساختند. در واقع آن‌ها قابلیت بالای جذب چارچوب آلی-فلزی را در کنار خواص خوب فوتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub> در یک مجموعه به کار گرفتند. در چنین سیستم‌هایی چارچوب آلی-فلزی، جذب CO<sub>2</sub> را افزایش می‌دهد و دسترسی آن‌ها را به مراکز فعال واکنش از راه فضای حفره‌های خود تسریع می‌کند. طبق شکل (۱۱)، تنها محصول این سیستم جامد-گاز در حضور هیدروژن به‌عنوان گونهٔ فداشونده و تحت تابش نور فرابنفش-مرئی CO بود. چنان‌که پیش‌تر توضیح داده شد، سان و همکاران<sup>۲</sup> نشان دادند که NH<sub>2</sub>-UiO-66 ظرفیت بالایی برای تبدیل CO<sub>2</sub> دارد (شکل (۱۱)). اما این فرایند در سیستم جامد-گاز شکل گرفته و از این نظر با کار سان که از سیستم مایع-گاز استفاده کرده، متفاوت است. بنابراین نقش NH<sub>2</sub>-UiO-66 در تبدیل CO<sub>2</sub>



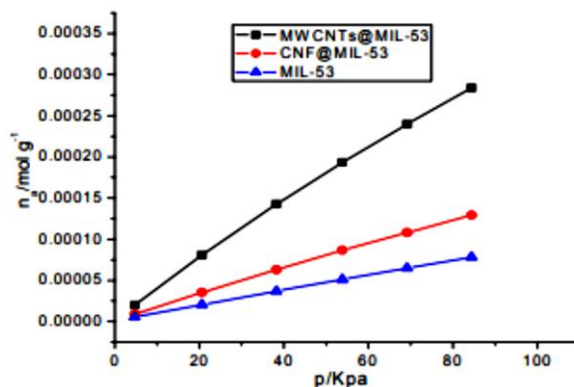
شکل ۱۱. سازوکار احیای CO<sub>2</sub> در حضور TiO<sub>2</sub>/NH<sub>2</sub>-UiO-66 [۵۶].

Figure 11. CO<sub>2</sub> reduction mechanism in the presence of TiO<sub>2</sub>/NH<sub>2</sub>-UiO-66 [56].

1. Crake et al.

2. Sun et al.

3. Ullah et al.



شکل ۱۲. نتایج جذب CO<sub>2</sub> بر روی MIL-53 اصلاح نشده و اصلاح شده با CNT و CNF [۵۷].

Figure 12. Results of CO<sub>2</sub> uptake on unmodified MIL-53 and CNT- and CNF- modified MIL-53 [57].

CO<sub>2</sub> to Hydrocarbon Fuels by Cu-Nanoparticle Decorated Graphene Oxide", Nano Letters, 14: pp. 6097–6103, (2014).

- [2] Izumi, Y., "Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond", Coordination Chemistry Reviews, 257: pp. 171–186, (2013).
- [3] Corma, A., Garcia, H., "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> for fuel production: Possibilities and challenges", Journal of Catalysis, 308: pp. 168–175, (2013).
- [4] Zhang, W., Mohamed, A. R., Ong, W. -J., "Z-Scheme Photocatalytic Systems for Carbon Dioxide Reduction: Where Are We Now?", Angewandte Chemie International Edition, 59: pp. 22894–22915, (2020).
- [5] Zhu, N. -N., Liu, X. -H., Li, T., Ma, J. -G., Cheng, P., Yang, G. -M., "Composite System of Ag Nanoparticles and Metal–Organic Frameworks for the Capture and Conversion of Carbon Dioxide under Mild Conditions", Inorganic Chemistry, 56: pp. 3414–3420, (2017).
- [6] White, J. L., Baruch, M. F., Pander, J. E., Hu, Y., Fortmeyer, I. C., Park, J. E., Zhang, T., Liao, K., Gu, J., Yan, Y., Shaw, T. W., Abelev, E., Bocarsly, A. B., "Light-Driven Heterogeneous Reduction of Carbon Dioxide: Photocatalysts and Photoelectrodes", Chemical Reviews, 115: pp. 12888–12935, (2015).
- [7] Li, D., Kassymova, M., Cai, X., Zang, S. -Q., Jiang, H. -L., "Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over metal-organic framework-based materials", Coordination Chemistry Reviews, 412: pp. 213262, (2020).
- [8] Ikreedeegh, R. R., Tahir, M., "A critical review in recent developments of metal-organic-frameworks (MOFs) with band engineering alteration for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to solar fuels", Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 43: pp. 101381, (2021).

#### ۴. نتیجه‌گیری

امروزه یکی از اساسی‌ترین چالش‌های جوامع بشری، ورود و انتشار بی‌رویه دی‌اکسیدکربن حاصل از احتراق سوخت‌های فسیلی به جو است؛ لذا در سال‌های اخیر محققان در تلاش برای توسعه انرژی‌های تجدیدپذیر بوده‌اند. در این میان احیای فوتوکاتالیستی دی‌اکسیدکربن به عنوان یکی از راهکارهای مناسب برای تأمین انرژی در آینده است که همزمان از راه مصرف دی‌اکسیدکربن اثرات منفی گازهای گلخانه‌ای را نیز کاهش می‌دهد. چارچوب‌های آلی-فلزی به دلیل دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فرد مانند ساختار نواری و الکترونی، قابلیت تنظیم بودن میزان جذب نور و نیز جذب بالای دی‌اکسیدکربن به عنوان فوتوکاتالیست در فرایند تبدیل دی‌اکسیدکربن به مواد با ارزش، توجه بسیاری به خود جلب کرده‌اند. با این حال، هم‌چنان سرعت احیای دی‌اکسیدکربن در حضور آن‌ها بسیار پایین و هم‌چنان راه زیادی برای دستیابی به فوتوکاتالیست‌های کارآمدتر در پیش است. در این مطالعه مروری علاوه بر ارزیابی جنبه‌های مختلف چارچوب‌های آلی-فلزی، راه‌های بهبود متنوعی مانند استفاده از حساس‌کننده‌های نوری، ترکیب کردن با نیمه‌رساناهای متداول مانند دی‌اکسید تیتانیوم، استفاده از کاتالیست‌های مولکولی و عامل‌دار کردن با گروه‌های آمینی برای جذب بالاتر دی‌اکسیدکربن بررسی شدند.

#### مراجع

- [1] Shown, I., Hsu, H. -C., Chang, Y. -C., Lin, C. -H., Roy, P. K., Ganguly, A., Wang, C. -H., Chang, J. -K., Wu, C. -I., Chen, L. -C., Chen, K. -H., "Highly Efficient Visible Light Photocatalytic Reduction of

- [9] Alkhatib, I. I., Garlisi, C., Pagliaro, M., Al-Ali, K., Palmisano, G., "Metal-organic frameworks for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction under visible radiation: A review of strategies and applications", *Catalysis Today*, 340: pp. 209–224, (2020).
- [10] Yui, T., Kan, A., Saitoh, C., Koike, K., Ibusuki, T., Ishitani, O., "Photochemical Reduction of CO<sub>2</sub> Using TiO<sub>2</sub>: Effects of Organic Adsorbates on TiO<sub>2</sub> and Deposition of Pd onto TiO<sub>2</sub>", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3: pp. 2594–2600, (2011).
- [11] Yang, C. -C., Yu, Y. -H., van der Linden, B., Wu, J. C. S., Mul, G., "Artificial Photosynthesis over Crystalline TiO<sub>2</sub>-Based Catalysts: Fact or Fiction?", *Journal of the American Chemical Society*, 132: pp. 8398–8406, (2010).
- [12] Nematollahi, R., Ghotbi, C., Khorasheh, F., Larimi, A., "Ni-Bi co-doped TiO<sub>2</sub> as highly visible light response nano-photocatalyst for CO<sub>2</sub> photo-reduction in a batch photo-reactor", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 41: pp. 101289, (2020).
- [13] Moradi, M., Khorasheh, F., Larimi, A., "Pt nanoparticles decorated Bi-doped TiO<sub>2</sub> as an efficient photocatalyst for CO<sub>2</sub> photo-reduction into CH<sub>4</sub>", *Solar Energy*, 211: pp. 100–110, (2020).
- [14] Moradi, M., Larimi, A., Khorasheh, F., Nematollahi, R., "Photocatalytic Reduction of Carbon dioxide to Renewable Methane using Titanium dioxide modified with Bismuth and Copper", *Journal of Applied Research of Chemical -Polymer Engineering*, 4: pp. 43–55, In Persian, (2020).
- [15] Nematollahi, R., Larimi, A., Ghotbi, C., Khorasheh, F., Moradi, M., "Methane production by CO<sub>2</sub> photo-reduction in the presence of TiO<sub>2</sub> modified by Nickel and Copper", *Applied Chemistry*, 16: pp. 37–48, In Persian, (2021).
- [16] Liu, Q., Zhou, Y., Kou, J., Chen, X., Tian, Z., Gao, J., Yan, S., Zou, Z., "High-Yield Synthesis of Ultralong and Ultrathin Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> Nanoribbons toward Improved Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> into Renewable Hydrocarbon Fuel", *Journal of the American Chemical Society*, 132: pp. 14385–14387, (2010).
- [17] Zhou, Y., Tian, Z., Zhao, Z., Liu, Q., Kou, J., Chen, X., Gao, J., Yan, S., Zou, Z., "High-yield synthesis of ultrathin and uniform Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> square nanoplates benefitting from photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into renewable hydrocarbon fuel under visible light", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 3: pp. 3594–3601, (2011).
- [18] Li, X., Pan, H., Li, W., Zhuang, Z., "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to methane over HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nanobelts", *Applied Catalysis A-general*, 413: pp. 103–108, (2012).
- [19] INOUE, T., FUJISHIMA, A., KONISHI, S., HONDA, K., "Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders", *Nature*, 277: pp. 637–638, (1979).
- [20] Matsuoka, M., Anpo, M., "Local structures, excited states, and photocatalytic reactivities of highly dispersed catalysts constructed within zeolites", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 3: pp. 225–252, (2003).
- [21] Tahir, M., Amin, N. S., "Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO<sub>2</sub> conversion to hydrocarbon fuels", *Energy Conversion and Management*, 76: pp. 194–214, (2013).
- [22] Kočí, K., Obalová, L., Lacný, Z., "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over TiO<sub>2</sub> based catalysts", *Chemical Papers*, 62: pp. 1–9, (2008).
- [23] Schoedel, A., Ji, Z., Yaghi, O. M., "The role of metal-organic frameworks in a carbon-neutral energy cycle", *Nature Energy*, 1: pp. 16034, (2016).
- [24] Wang, D., Huang, R., Liu, W., Sun, D., Li, Z., "Fe-Based MOFs for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction: Role of Coordination Unsaturated Sites and Dual Excitation Pathways", *ACS Catalysis*, 4: pp. 4254–4260, (2014).
- [25] Yuan, Z., Eden, M. R., Gani, R., "Toward the Development and Deployment of Large-Scale Carbon Dioxide Capture and Conversion Processes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55: pp. 3383–3419, (2016).
- [26] Xu, H.-Q., Hu, J., Wang, D., Li, Z., Zhang, Q., Luo, Y., Yu, S. -H., Jiang, H. -L., "Visible-Light Photoreduction of CO<sub>2</sub> in a Metal-Organic Framework: Boosting Electron-Hole Separation via Electron Trap States", *Journal of the American Chemical Society*, 137: pp. 13440–13443, (2015).
- [27] Sun, D., Fu, Y., Liu, W., Ye, L., Wang, D., Yang, L., Fu, X., Li, Z., "Studies on Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction over NH<sub>2</sub>-UiO-66(Zr) and Its Derivatives: Towards a Better Understanding of Photocatalysis on Metal-Organic Frameworks", *Chemistry – A European Journal*, 19: pp. 14279–14285, (2013).
- [28] Shen, L., Liang, R., Wu, L., "Strategies for engineering metal-organic frameworks as efficient photocatalysts", *Chinese Journal of Catalysis*, 36: pp. 2071–2088, (2015).
- [29] Chambers, M. B., Wang, X., Elgrishi, N., Hendon, C. H., Walsh, A., Bonnefoy, J., Canivet, J., Quadrelli, E. A., Farrusseng, D., Mellot-Draznieks, C., Fontecave, M., "Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction with Rhodium-based Catalysts in Solution and Heterogenized within Metal-Organic Frameworks", *ChemSusChem*, 8: pp. 603–608, (2015).
- [30] Izumi, Y., "Recent Advances (2012–2015) in the

- Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Fuels Using Solar Energy: Feasibility for a New Energy", In: *Advances in CO<sub>2</sub> Capture, Sequestration, and Conversion* (Vol. 1194). American Chemical Society: p. 1 (2015).
- [31] Zhou, H. -C. "Joe", Kitagawa, S., "Metal-Organic Frameworks (MOFs)", *Chemical Society Reviews*, 43: pp. 5415-5418, (2014).
- [32] Hiroyasu, F., E., C. K., Michael, O., M., Y. O., "The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks", *Science*, 341: p. 1230444, (2013).
- [33] Coudert, F. -X., Fuchs, A. H., "Computational characterization and prediction of metal-organic framework properties", *Coordination Chemistry Reviews*, 307: pp. 211-236, (2016).
- [34] Lu, S. -I., Liao, J. -M., Huang, X. -Z., Lin, C. -H., Ke, S. -Y., Wang, C. -C., "Probing adsorption sites of carbon dioxide in metal organic framework of [Zn(bdc)(dpds)]<sub>n</sub>: A molecular simulation study", *Chemical Physics*, 497: pp. 1-9, (2017).
- [35] Pillai, R. S., Jovic, H., Koza, M. M., Nouar, F., Serre, C., Maurin, G., Ramsahye, N. A., "Diffusion of Carbon Dioxide and Nitrogen in the Small-Pore Titanium Bis(phosphonate) Metal-Organic Framework MIL-91 (Ti): A Combination of Quasielastic Neutron Scattering Measurements and Molecular Dynamics Simulations.", *Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 18: pp. 2739-2746, (2017).
- [36] Prakash, M., Jovic, H., Ramsahye, N. A., Nouar, F., Damasceno Borges, D., Serre, C., Maurin, G., "Diffusion of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and Their Mixtures in the Porous Zirconium Based Metal-Organic Framework MIL-140A(Zr): Combination of Quasi-Elastic Neutron Scattering Measurements and Molecular Dynamics Simulations", *The Journal of Physical Chemistry C*, 119: pp. 23978-23989, (2015).
- [37] Huang, B., McGaughey, A. J. H., Kaviany, M., "Thermal conductivity of metal-organic framework 5 (MOF-5): Part I. Molecular dynamics simulations", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50: pp. 393-404, (2007).
- [38] Skoulidis, A. I., "Molecular Dynamics Simulations of Gas Diffusion in Metal-Organic Frameworks: Argon in CuBTC", *Journal of the American Chemical Society*, 126: pp. 1356-1357, (2004).
- [39] Alvaro, M., Carbonell, E., Ferrer, B., Llabrés i Xamena, F. X., Garcia, H., "Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF).", *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 13: pp. 5106-5112, (2007).
- [40] Gomes Silva, C., Luz, I., Llabrés i Xamena, F. X., Corma, A., García, H., "Water Stable Zr-Benzenedicarboxylate Metal-Organic Frameworks as Photocatalysts for Hydrogen Generation", *Chemistry-A European Journal*, 16: pp. 11133-11138, (2010).
- [41] Shen, L., Wu, W., Liang, R., Lin, R., Wu, L., "Highly dispersed palladium nanoparticles anchored on UiO-66(NH<sub>2</sub>) metal-organic framework as a reusable and dual functional visible-light-driven photocatalyst", *Nanoscale*, 5: pp. 9374-9382, (2013).
- [42] Long, J., Wang, S., Ding, Z., Wang, S., Zhou, Y., Huang, L., Wang, X., "Amine-functionalized zirconium metal-organic framework as efficient visible-light photocatalyst for aerobic organic transformations", *Chemical Communications*, 48: pp. 11656-11658, (2012).
- [43] Shen, L., Liang, S., Wu, W., Liang, R., Wu, L., "Multifunctional NH<sub>2</sub>-mediated zirconium metal-organic framework as an efficient visible-light-driven photocatalyst for selective oxidation of alcohols and reduction of aqueous Cr(vi)", *Dalton Transactions*, 42: pp. 13649-13657, (2013).
- [44] Dan-Hardi, M., Serre, C., Frot, T., Rozes, L., Maurin, G., Sanchez, C., Férey, G., "A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium (IV) Dicarboxylate", *Journal of the American Chemical Society*, 131: pp. 10857-10859, (2009).
- [45] Yan, B., Zhang, L., Tang, Z., Al-Mamun, M., Zhao, H., Su, X., "Palladium-decorated hierarchical titania constructed from the metal-organic frameworks NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) as a robust photocatalyst for hydrogen evolution", *Applied Catalysis B: Environmental*, 218: pp. 743-750, (2017).
- [46] Fu, Y., Sun, D., Chen, Y., Huang, R., Ding, Z., Fu, X., Li, Z., "An Amine-Functionalized Titanium Metal-Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO<sub>2</sub> Reduction", *Angewandte Chemie International Edition*, 51: pp. 3364-3367, (2012).
- [47] Shi, L., Wang, T., Zhang, H., Chang, K., Meng, X., Liu, H., Ye, J., "An Amine-Functionalized Iron (III) Metal-Organic Framework as Efficient Visible-Light Photocatalyst for Cr (VI) Reduction", *Advanced Science*, 2: pp. 1500006, (2015).
- [48] Laurier, K. G. M., Vermoortele, F., Ameloot, R., De Vos, D. E., Hofkens, J., Roeffaers, M. B. J., "Iron (III)-Based Metal-Organic Frameworks as Visible Light Photocatalysts", *Journal of the American Chemical Society*, 135: pp. 14488-14491, (2013).
- [49] Millward, A. R., Yaghi, O. M., "Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature", *Journal of the American Chemical Society*, 127: pp. 17998-17999, (2005).
- [50] Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., "Design and synthesis of an exceptionally stable and

- highly porous metal-organic framework", *Nature*, 402: pp. 276–279, (1999).
- [51] Morris, W., Leung, B., Furukawa, H., Yaghi, O. K., He, N., Hayashi, H., Houndonougbo, Y., Asta, M., Laird, B. B., Yaghi, O. M., "A Combined Experimental–Computational Investigation of Carbon Dioxide Capture in a Series of Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks", *Journal of the American Chemical Society*, 132: pp. 11006–11008, (2010).
- [52] Deng, H., Doonan, Ch. J., Furukawa, H., Ferreira, R. B., Towne, J., Knobler, C. B., Wang, B., Yaghi, O. M., "Multiple Functional Groups of Varying Ratios in Metal-Organic Frameworks", *Science*, 327: pp. 846–850, (2010).
- [53] Queen, W. L., Hudson, M. R., Bloch, E. D., Mason, J. A., Gonzalez, M. I., Lee, J. S., Gygi, D., Howe, J. D., Lee, K., Darwish, T. A., James, M., Peterson, V. K., Teat, S. J., Smit, B., Neaton, J. B., Long, J. R., Brown, C. M., "Comprehensive study of carbon dioxide adsorption in the metal–organic frameworks M2(dobdc) (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)", *Chemical Science*, 5: pp. 4569–4581, (2014).
- [54] Lin, L. -C., Kim, J., Kong, X., Scott, E., McDonald, T. M., Long, J. R., Reimer, J. A., Smit, B., "Understanding CO<sub>2</sub> Dynamics in Metal–Organic Frameworks with Open Metal Sites", *Angewandte Chemie International Edition*, 52: pp. 4410–4413, (2013).
- [55] Zhang, H., Wei, J., Dong, J., Liu, G., Shi, L., An, P., Zhao, G., Kong, J., Wang, X., Meng, X., Zhang, J., Ye, J., "Efficient Visible-Light-Driven Carbon Dioxide Reduction by a Single-Atom Implanted Metal–Organic Framework", *Angewandte Chemie International Edition*, 55: pp. 14310–14314, (2016).
- [56] Crake, A., Christoforidis, K. C., Kafizas, A., Zafeiratos, S., Petit, C., "CO<sub>2</sub> capture and photocatalytic reduction using bifunctional TiO<sub>2</sub>/MOF nanocomposites under UV–vis irradiation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 210: pp. 131–140, (2017).
- [57] Ullah, S., Shariff, A. M., Bustam, M. A., Elkhalfah, A. E. I., Murshid, G., Riaz, N., Shimekit, B., "Effect of Modified MIL-53 with Multi-Wall Carbon Nanotubes and Nanofibers on CO<sub>2</sub> Adsorption", *Applied Mechanics and Materials*, 625: pp. 870–873, (2014).