

MOFs 基复合光催化剂用于光催化还原二氧化碳进展

张 磊¹ , 高 波¹ , 王付立¹ , 闫晓东¹ , 剡雪丽² , 董韵炜² , 张诗悦² , 师进文² , 刘茂昌² , 敬登伟²
(1. 湛江南海西部石油勘察设计有限公司 , 广东 湛江 524057 ;
2. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室 , 陕西 西安 710049)

摘 要: 利用清洁可再生的太阳能将二氧化碳 (CO₂) 光催化还原为高附加值化学品是实现碳中和的有效途径。本文概述了近年来金属有机框架材料 (MOFs) 基复合光催化剂在设计、合成和 CO₂ 还原等方面的研究进展。重点介绍了这些光催化剂的组成、对 CO₂ 的吸附能力以及相应的光催化应用。此外,还给出了 MOFs 基复合光催化剂在光催化 CO₂ 转化中的应用机遇、挑战和未来前景,旨在为利用太阳能实现 CO₂ 的高效利用提供一种绿色和可持续的策略。研究表明 MOFs 具有特殊的电子能带结构、优异的 CO₂ 吸附能力和可调制的光吸收能力,将 MOFs 与金属纳米颗粒、半导体材料或光捕获分子偶联来制备复合材料,在光催化还原 CO₂ 中显示出优异的性能。

关键词: 太阳能; 金属有机框架材料; MOFs 基复合光催化剂; 光催化; CO₂ 还原; 可见光
中图分类号: TH49 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6339 (2023) 05-0408-06

Progress of MOFs-based Composite Photocatalysts for Photocatalytic Reduction of CO₂

ZHANG Lei¹ , GAO Bo¹ , WANG Fu-li¹ , YAN Xiao-dong¹ , YAN Xue-li² , DONG Yun-wei² ,
ZHANG Shi-yue² , SHI Jin-wen² , LIU Mao-chang² , JING Deng-wei²
(1. Survey & Design Co., Ltd. CONHW , Zhanjiang 524057 , China; 2. State Key Laboratory
of Multiphase Flow for Power Engineering , Xi'an Jiaotong University , Xi'an 710049 , China)

Abstract: Photocatalytic reduction of carbon dioxide (CO₂) to high value-added chemicals using clean and renewable solar energy is an effective way to achieve carbon neutrality. This review summarizes recent research progress in the design, synthesis, and CO₂ reduction of MOFs-based composite photocatalysts. The composition, CO₂ adsorption capacity and corresponding photocatalytic applications of these photocatalysts are highlighted. In addition, the application opportunities, challenges and future prospects of MOFs-based composite photocatalysts in photocatalytic CO₂ conversion are also given, aiming to provide a green and sustainable strategy for the efficient utilization of CO₂ by utilizing solar energy. The research shows that MOFs have special electronic band structures, excellent CO₂ adsorption capacity, and tunable light absorption capacity. Coupling MOFs with metal nanoparticles, semiconductor materials or light capture molecules to prepare composite materials shows good performance in photocatalytic reduction of CO₂.

Key words: solar energy; metal organic frameworks; MOFs-based composite photocatalysts; photocatalysis; reduction of CO₂; visible light

收稿日期 2023-03-18 修订稿日期 2023-05-25

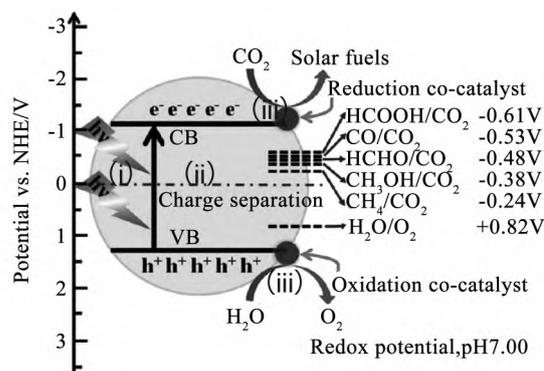
作者简介: 张磊 (1982~), 本科, 高级工程师, 研究方向为二氧化碳捕集及利用工程。

0 引言

化石燃料的快速消耗导致二氧化碳(CO_2)的过度排放,进而形成温室效应造成全球变暖^[1-2]。近年来,人们致力于探究 CO_2 的捕获、储存和利用^[3]。其中将 CO_2 转化为有机物作为工业原料极具应用前景^[4]。目前可用作 CO_2 化学转化的方法有电催化,生物质转化,光催化等^[4-9]。其中利用清洁和可再生的太阳能将 CO_2 光催化还原为高附加值化学品是解决能源和环境问题的一种非常有前景的途径^[10-12]。光催化 CO_2 还原可以利用无尽的太阳能作为唯一的能源,将 CO_2 和 H_2O 直接转化为碳氢化合物太阳能燃料,如甲酸,甲醇,甲烷,轻烃或燃料前体^[13]。

如图1所示,光催化还原 CO_2 过程包括几个主要步骤:光捕获、载流子(电子和空穴)分离,以及 CO_2 吸附和转化。首先,光催化剂在吸收大于禁带宽度的光照射后被激发产生大量的电子和空穴对。基于此光催化剂应尽可能多地吸收光,以促进太阳能的利用。相较于紫外线(UV)射线($\lambda < 400\text{ nm}$)只占整个太阳能的4%左右,可见光($400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$)占比可达太阳能的53%左右。因此开发可见光驱动的催化剂有利于提高太阳能化学转化的能量效率^[14]。其次,光生电子和空穴对被分离并迁移到光催化剂表面。进一步将这些电子从光催化剂表面转移出去有助于加速电子空穴对的分离,同时防止光生电荷的重新组合。异质结或电子捕获的形成可以提高光电子的利用效率^[15]。第三, CO_2 分子吸附在活化的光催化剂表面位置进行还原,增加可利用位置表面可以提高 CO_2 还原效率。光催化剂暴露的活性表面位点可以增加 CO_2 分子的吸附能,降低还原反应的能量势垒,从而促进 CO_2 的转化过程^[16]。催化活性位点周围 CO_2 分子的富集也可以加速还原过程。传统的光催化剂主要有贵金属^[17-18]、半导体^[5,7]以及光敏剂^[19],但由于吸光性差,光生载流子容易复合, CO_2 吸附能力差,稳定性差等因素,因此需要开发新一代的 CO_2 光催化还原剂。

金属有机框架(MOFs)具有大的表面积、可调的结构和高孔隙率,其应用已拓展至很多方面,如催化、吸附分离、药物运输、传感、离子交换、光吸收和能量转换等多方面^[20-30]。在捕获光催化 CO_2 还原应用方面,鉴于MOFs是由分子构建模块组成的模块化构造,并且所得结构的多样性极大,可实现所需特性所需的化学和几何优化^[31]。MOFs具备将 CO_2



(i) 光吸收 (ii) 电子从VB激发到CB (iii) 电子迁移到催化剂表面, H_2O 被空穴(h^+)氧化, CO_2 被多个电子(e^-)还原^[14]。

图1 在半导体上发生的光催化还原 CO_2 的基本步骤

光催化转化为高价值化学品的特殊优势,如良好的 CO_2 捕获能力,通过在活性位点周围浓缩/富集 CO_2 分子;可调控的光捕获能力;可优化的载流子分离以及均匀分布的催化活性位点^[32-33]。将MOFs同传统的催化剂如金属纳米颗粒、半导体材料或光捕获分子偶联来制备复合材料是一种有效提高光催化还原 CO_2 活性的途径。该策略集中了传统催化剂和MOFs在光催化还原 CO_2 的优点,进一步有效调控活性位点,加速载流子的分离和迁移以及增强催化剂对可见光的吸收。

本文介绍了基于MOFs复合物的光催化 CO_2 还原系统的研究进展。MOFs同其他物质结合形成复合物作为光催化剂,探究金属纳米粒子,半导体以及光敏剂同MOFs复合作为 CO_2 还原剂的方案以及各组分的作用。

1 金属纳米颗粒/MOF 复合材料

金属纳米粒子具备局域表面等离子体共振(LSPR)效应,可以通过吸引活性中心暴露不饱和位点进而提高光催化性能。Choi等人将一种 CO_2 -CO转换光催化剂 $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{BPYDC})\text{Cl}$ (BPYDC为2,2'-联吡啶-5,5'-二甲酸酯)共价连接在Zr基MOF-UiO-67上得到 $\text{Re}_n\text{-MOF}$ (n 为ReTC在MOF孔隙中的密度)然后进一步将该MOF与立方纳米银复合得到 $\text{Ag@Re}_n\text{-MOF}$,从而使光催化 CO_2 转化的活性显著提高^[34]。如图2a所示, ReTC 同UiO-67的共价连接阻止反应的二聚失活,通过控制 ReTC 的密度,发现 $\text{Re}_3\text{-MOF}$ 的光催化活性最高。在此基础上,将该类MOF包覆在AgNP上,AgNP在表面等离子体共振频率上的近表面电场比入射电磁场高几个数量级,在增强的电场中可定位具备光催化活性的Re中心,即通过等离子体效应来暴露活

性中心进行反应(图2b)。PPF-3是由 Co^{2+} 与4-羧基苯基卟啉(TCPP)配位形成的卟啉明轮骨架(PPF)纳米片。Chen等人通过PVP辅助溶剂热的方式合成PPF-3,PVP作为结构导向,可使得该MOF沿C轴方向生长,呈片状结构^[35]。Au/PPF-3的高 CO_2 还原能力源于(i)Au NP不仅可以拓展光吸收范围,还具备LSPR效应,有利于 Co^{2+} 的光生电荷迁移;(ii)PPF-3具备支柱成层的结构,有利于 CO_2 的捕获。Guo等人通过将Ag NP放置于不同浓度MIL-101(Cr)溶液中通过普通还原法制备不同

粒径(80 nm,150 nm,400 nm,800 nm)的AgNP@MIL-101(Cr)复合催化剂(图2c)^[36]。AgNP@MIL-101(Cr)混合催化剂之所以具备光催化活性是因为Ag NP能够拓展光吸收范围,促进光吸收,MIL-101(Cr)具有较大的比表面积以及多孔结构可增加光电流,外加Ag同MIL-101(Cr)具备合适的带位置,进而发生光生电荷的转移,使得光生电子和空穴的分离效率得到极大提升,因此二者的协同作用使得催化活性大幅度提升(图2d)。

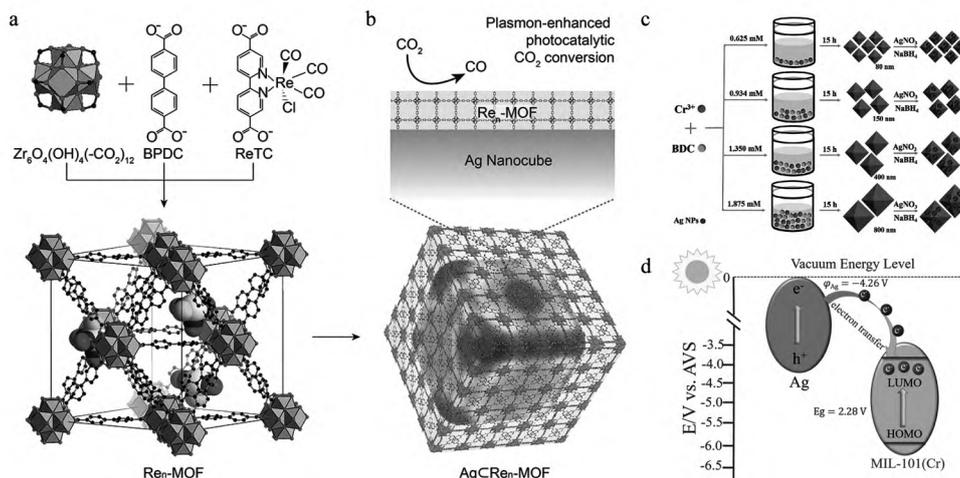


图2 (a) $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(-\text{CO}_2)_{12}$ 二级结构单元与BPDC和ReTC连接体相结合,形成Re-MOF。显示了从单晶X射线衍射中确定的 Re_3 -MOF的结构。12个配位的Zr基金属团簇由21个BPDC和3个ReTC连接体以面心立方阵列相互连接。原子标记方案:C,黑色;O,红色;Zr,蓝色多面体;Re,黄色;Cl,绿色;为清晰起见,省略了H原子;(b)涂在Ag纳米立方体上的Re-MOF用于增强 CO_2 的光催化转化^[34];(c)不同尺寸的MIL-101(Cr)-Ag混合纳米催化剂的合成过程示意图;(d)MIL-101(Cr)-Ag混合体中电子转移过程的示意图^[36]。

2 MOFs/半导体复合材料

半导体光催化剂具备优异的光催化活性,而MOFs具备优良的 CO_2 捕获性能,故将二者构建成为复合物可有效提高 CO_2 的光催化还原能力。Su等人通过一步溶剂热法制备了 $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}@ \text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 纳米复合物。优异的光催化性能可能源于(i) $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}$ 具备优异的光催化活性;(ii) $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}$ 的掺入可在一定范围内拓展光吸收范围;(iii)半导体同MOFs形成异质结结构,使得光生载流子有效分离,避免复合,延长寿命^[37]。MOF(Zn)-1是由两个独立的6配位Zn(II)中心通过羟基和配位体中的羧酸盐和三氮唑盐基团连接而成。该类材料在紫外可见光照射下发生反应如下: $\text{CO}_2+4\text{H}^++4\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4+2\text{H}_2\text{O}$ ($E=-0.24\text{ eV vs. NHE at pH7}$)。鉴于价带能量(0.06 eV)高于还原能级,故MOF(Zn)-1

具备还原 CO_2 的热力学条件。 Cu_2O 纳米颗粒具备一定的光催化活性,但是其稳定性有待提升。沉积在MOF(Zn)-1中的 Cu_2O NPs在ZnO还原中心附近既是半导体又是助催化剂,二者之间并无电荷转移,故 $\text{Cu}_2\text{O}@ \text{MOF}(\text{Zn})-1$ 的高活性源于其本身的自活性。Xie等人结合 gC_3N_4 和铜卟啉MOF的两种二维(2D)材料制备了 $\pi-\pi$ 堆叠杂化光催化剂^[38]。这种混合光催化剂表现出优异的将 CO_2 还原为 C_2H_6 的能力,选择性达44%,对总烃(C_2H_6 和 CH_4)的选择性高达71%。2D-MOF的节点位点被确定为对 C_2H_6 的产生至关重要,并且阐明了光催化过程中的自重构:初始 $\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{COO})_4$ 节点被重构为部分还原 $\text{Cu}_2^{1+\delta}(\text{COO})_3$ 。这种重构加强了原位产生的CO的捕获和双Cu位点的协同作用,从而实现了高效的CC偶联形成 C_2H_6 (图3)。

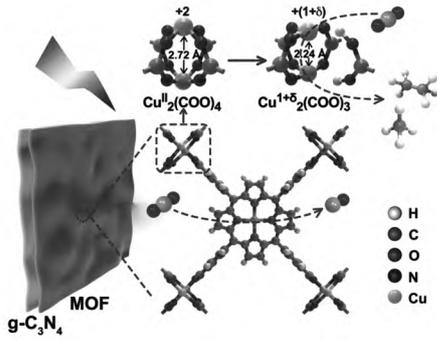


图3 在光催化还原 CO_2 过程中桨轮铜节点的自构建^[39]

3 MOFs/石墨烯复合材料

还原氧化石墨烯 (rGO) 具有良好的导电性,有利于光生电荷的传输。rGO 作为半导体光催化剂的载体,能够提高催化剂对反应物分子的吸附能力,改善催化剂的光学性质,增强催化剂对可见光的吸收,促进光生电子从半导体到 rGO 表面的迁移,抑制电子和空穴的复合,有效地避免半导体自身的团聚和光蚀现象^[40]。将 rGO 同 MOFs 构建复合物对于提高 CO_2 还原能力有很大意义。Zhao 等人通过一步法制备 $\text{rGO}@ \text{NH}_2\text{-MIL-125}$, 光催化还原 CO_2 转化为甲酸甲酯 (MF)^[41]。在 $\text{rGO}@ \text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 中, $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 多面体均匀分散在褶皱状的 rGO 上,有效避免自身团聚发生。在紫外光照射下, $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 可以吸收光子能量,然后被激发产生电子空穴对。 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 的最高占据分子轨道 (LUMO) 中的电子由于其优异的电子迁移率而转移到 rGO 表面,而空穴可以保留在 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 的 HOMO 上,故光生载流子的复合被抑制。 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 较大的比表面积和氨基的存在能够有效地分离光生载流子。作为电子导体,呈蜂窝状的 rGO 本身并不参与光生电子和空穴的生成。

rGO 的引入提供了更大范围的载流子运动,可以有效地抑制光生电子与空穴的复合。鉴于氨基功能和 rGO 掺入的协同作用,使得光诱导载流子的有效空间分离和转移,进而提高 $\text{rGO}@ \text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 的光活性。光生空穴可以将甲醇氧化成甲醛,形成 H^+ 。 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 的 LUMO 比 $\text{E}^0(\text{CO}_2/\text{HCOOH})$ 低 0.61 V, 并能在 H^+ 存在下将 CO_2 还原成甲酸。最后, MF 不仅可以通过甲酸和甲醇的酯化反应生成,还可以通过 Tishchenko 反应的甲醛二聚反应生成 (图 4a)。

Zhu 等人制备了呈叶片状,厚度为 4.2 ± 0.3 nm 的 2D-MOF—— $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 作为助催化剂,以 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 作为光敏剂,TEOA 为电子供体,在可见光作用下进行光催化 CO_2 还原反应转化为 CO 和 H_2 ^[42]。该反应机理如图 4b 所示, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 在可见光作用下激发光生载流子变成 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$, 光生电子接近其 π^* 轨道进而跃迁到 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的导带位置,而光生空穴在 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的 HOMO 位置同 TEOA 的电子结合形成氧化剂。在 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 中 Ni-N₄ 单元富含电子,发生如下反应: $\text{CO}_2 + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{COOH}^*$, $\text{COOH}^* + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$, 完成 CO_2 还原为 CO。 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 在反应中具有以下作用: (i) $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 具备优良的导电性,可捕获电子,可作为 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 所产生电子的电子库,避免光生载流子的复合; (ii) $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的比表面积大 ($630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$),对 CO_2 具备高吸附性,进而提供还原 CO_2 的催化位点; (iii) 整个 MOF 孤立的 Ni-N₄ 单元不仅能够促进有效的电荷转移,而且还能够降低 COOH^- 等中间体的形成能,从而为 CO_2 还原提供高活性催化位点。这三者的协同作用使 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 在该反应体系中作为助催化剂对催化性能有极大提升。

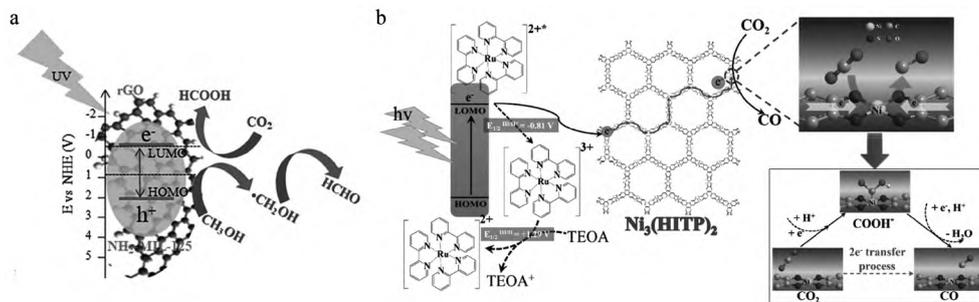


图4 (a) $\text{rGO}@ \text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 催化剂光催化还原 CO_2 的可能机制示意图^[41]; (b) $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 在可见光照射下将 CO_2 还原为 CO 的光催化机制^[42]

4 结论与展望

近年来,在光催化 CO₂ 还原领域中,MOFs 基复合光催化剂的合成取得了显著的进展。光催化剂对 CO₂ 还原的催化性能的改善主要依赖于光捕获的改善、活性位点的增加、CO₂ 的高吸收率和有效的载流子分离。基于 MOFs 出色的 CO₂ 捕获能力,在 CO₂ 还原独具优势。将 MOFs 与金属纳米颗粒、半导体或光敏剂分子结合来有效改善光催化活性。但是 MOFs 基复合光催化剂材料在实际使用过程中仍需进一步应对一些挑战。(i) MOFs 材料在水溶液中由于金属组分受到水分子的侵蚀使得光催化活性降低,因此其稳定性尚待优化^[43-44]; (ii) MOFs 基复合光催化剂的光催化 CO₂ 还原需要某些条件,例如存在牺牲剂的有机溶剂,这对环境不友好,也不是最终目标; (iii) MOFs 光催化还原 CO₂ 的机理尚不清楚。应进行先进的表征(如瞬态吸收技术和原位表征)和密度泛函理论计算,以深入理解结构-活性关系,这对于合理设计具有最佳结构的 MOFs 基光催化剂以实现优异性能的 CO₂ 还原具有重要意义。

参考文献

- [1] McNutt M. Time's up, CO₂ [J]. *Science*, 2019, 365 (6452): 411.
- [2] 裴克毅, 孙绍增, 黄丽坤. 全球变暖与二氧化碳减排 [J]. *节能技术*, 2005(3): 239-243.
- [3] 刘海波, 谢敏, 张春伟, 等. 超临界 CO₂ 循环性能评价指标体系研究展望 [J]. *节能技术*, 2023, 41(1): 52-59.
- [4] 邵磊, 多增森, 柴嘉启, 等. 抽蓄-风-光-火联合系统日前优化调度研究 [J]. *电网与清洁能源*, 2023, 39(6): 108-114.
- [5] 周全, 毛锐, 文旭, 等. 计及电动汽车和碳捕集的电网调控系统低碳优化调度 [J]. *大电机技术*, 2023(4): 83-90.
- [6] 康丽虹, 贾燕冰, 谢栋, 等. 考虑混氢天然气的综合能源系统低碳经济调度 [J]. *电网与清洁能源*, 2023, 39(7): 108-117.
- [7] Chen X, Cao Y, Li F, et al. Anzyme-assisted Microbial Electrosynthesis of Poly(3-hydroxybutyrate) via CO₂ Bioreduction by Engineered *Ralstonia Eutropha* [J]. *ACS Catal*, 2018, 8(5): 4429-4437.
- [8] 吴继岩, 张怀垠, 马鑫, 等. 双碳量约束下主动配电网网架规划方法设计 [J]. *电网与清洁能源*, 2022, 38(4): 117-123.
- [9] 李晓微, 孙宇, 许宪祝. TiO₂/C 复合毫米球的制备及可见光催化活性研究 [J]. *节能技术*, 2014, 32(6): 538-540, 547.
- [10] Stanley PM, Haimerl J, Shustova NB, et al. Merging Molecular Catalysts and Metal-organic Frameworks for Photocatalytic Fuel Production [J]. *Nature Chemistry*, 2022, 14(12): 1342-1356.
- [11] Wu Q J, Liang J, Huang Y B, et al. Thermo-, Electro-, and Photocatalytic CO₂ Conversion to Value-added Products over Porous Metal/Covalent Organic Frameworks [J]. *Acc Chem Res*, 2022, 55(20): 2978-2997.
- [12] Gong E, Ali S, Hiragond CB, et al. Solar Fuels: Research and Development Strategies to Accelerate Photocatalytic CO₂ Conversion into Hydrocarbon Fuels [J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(3): 880-937.
- [13] Wang S, Wang X. Multifunctional Metal-organic Frameworks for Photocatalysis [J]. *Small*, 2015, 11(26): 3097-3112.
- [14] Alkhatib H, Garlisi C, Pagliaro M, et al. Metal-organic Frameworks for Photocatalytic CO₂ Reduction under Visible Radiation: a Review of Strategies and Applications [J]. *Catal Today*, 2020(340): 209-224.
- [15] Zhao S N, Song X Z, Song S Y, et al. Highly Efficient Heterogeneous Catalytic Materials Derived from Metal-organic Framework Supports/Precursors [J]. *Coord Chem Rev*, 2017(337): 80-96.
- [16] Bai Y, Dou Y, Xie L H, et al. Zr-based Metal-organic Frameworks: Design, Synthesis, Structure, and Applications [J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(8): 2327-2367.
- [17] Pan Y X, You Y, Xin S, et al. Photocatalytic CO₂ Reduction by Carbon-coated Indium-oxide Nanobelts [J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(11): 4123-4129.
- [18] Xiong Z, Lei Z, Kuang C C, et al. Selective Photocatalytic Reduction of CO₂ into CH₄ over Pt-Cu₂O/TiO₂ Nanocrystals: the Interaction between Pt and Cu₂O Cocatalysts [J]. *Appl Catal B*, 2017(202): 695-703.
- [19] Takeda H, Monma Y, Sugiyama H, et al. Development of Visible-light Driven Cu(I) Complex Photosensitizers for Photocatalytic CO₂ Reduction [J]. *Front Chem*, 2019(7): 418.
- [20] Zhang Y, Yuan S, Day G, et al. Luminescent Sensors based on Metal-organic Frameworks [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2018(354): 28-45.
- [21] Zhao X, Wang Y, Li D S, et al. Metal-organic Frameworks for Separation [J]. *Adv Mater*, 2018, 30(37): 1705189.
- [22] Zhao Y, Wang L, Fan N N, et al. Porous Zn(II)-based Metal-organic Frameworks Decorated with Carboxylate Groups Exhibiting High Gas Adsorption and Separation of Organic Dyes [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2018, 18(11): 7114-7121.
- [23] Wang J, Wang S. Activation of Persulfate (PS) and Peroxymonosulfate (PMS) and Application for the Degradation of Emerging Contaminants [J]. *Chem Eng J*, 2018(334): 1502-1517.
- [24] Pan Y, Sun K, Liu S, et al. Core-shell ZIF-8@ZIF-67-Derived CoP Nanoparticle-embedded n-doped Carbon Nanotube Hollow Polyhedron for Efficient overall Water Splitting

- [J]. *J Am Chem Soc* 2018 ,140(7) : 2610–2618.
- [25] Kim H ,Yang S ,Rao SR ,et al. Water Harvesting from Air with Metal–organic Frameworks Powered by Natural Sunlight [J]. *Science* 2017 ,356(6336) : 430–432.
- [26] Kobielska PA ,Howarth AJ ,Farha OK ,et al. Metal–organic Frameworks for Heavy Metal Removal from Water [J]. *Coord. Chem. Rev.* 2018(358) : 92–107.
- [27] Li J ,Wang X ,Zhao G ,et al. Metal–organic Framework –based Materials: Superior Adsorbents for the Capture of Toxic and Radioactive Metal Ions [J]. *Chemical Society Reviews* , 2018 ,47(7) : 2322–2356.
- [28] Furukawa H ,Gandara F ,Zhang Y B ,et al. Water Adsorption in Porous Metal–organic Frameworks and Related Materials [J]. *J Am Chem Soc* 2014 ,136(11) : 4369–4381.
- [29] Fathieh F ,Kalmutzki M J ,Kapustin E A ,et al. Practical Water Production from Desert Air [J]. *Science Advances* , 2018 ,4(6) : 3198.
- [30] Amiin I S ,Liu X ,Pu Z ,et al. From 3D ZIF Nanocrystals to Co –N –x/C Nanorod Array Electrocatalysts for ORR , OER ,and Zn – air Batteries [J]. *Adv. Funct.* ,2018 ,28 (5) : 1704638.
- [31] Yu M H ,Space B ,Franz D ,et al. Enhanced Gas Uptake in a Microporous Metal–organic Framework via a Sorbate induced–fit Mechanism [J]. *J Am Chem Soc* ,2019 ,141(44) : 17703–17712.
- [32] Li R ,Zhang W ,Zhou K. Metal–organic –framework –based Catalysts for Photoreduction of CO₂ [J]. *Adv Mater* 2018 , 30(35) : 1705512.
- [33] Deng X ,Long R ,Gao C ,et al. Metal–organic Frameworks for Artificial Photosynthesis via Photoelectrochemical Route [J]. *Curr Opin Electrochem* 2019(17) : 114–120.
- [34] Choi KM ,Kim D ,Rungtaweeworanit B ,et al. Plasmon–enhanced Photocatalytic CO₂ Conversion within Metal–organic Frameworks under Visible Light [J]. *J Am Chem Soc* ,2017 ,139 (1) : 356–362.
- [35] Chen L ,Wang Y ,Yu F ,et al. A Simple Strategy for Engineering Heterostructures of Au Nanoparticle–loaded Metal–organic Framework Nanosheets to Achieve Plasmon –enhanced Photocatalytic CO₂ Conversion under Visible Light [J]. *J Mater Chem A* 2019 ,7(18) : 11355–11361.
- [36] Guo F ,Yang S ,Liu Y ,et al. Size Engineering of Metal–organic Framework Mil–101(cr) –ag Hybrids for Photocatalytic CO₂ Reduction [J]. *ACS Catal* ,2019 ,9 (9) : 8464 –8470.
- [37] Su Y ,Zhang Z ,Liu H ,et al. Cd_{0.2}Zn_{0.8}S@ UiO–66–NH₂ Nanocomposites as Efficient and Stable Visible–light–driven Photocatalyst for H₂ Evolution and CO₂ Reduction [J]. *Appl Catal B* 2017(200) : 448–457.
- [38] Li H ,Zhang H ,Liu W ,et al. Experimental Demonstration of Photocatalytic Hydrogen Production in Series with a Hydrogen Fuel Cell [J]. *J Chem Educ* 2023 ,100(3) : 1404–1409.
- [39] Xie S ,Li Y ,Sheng B ,et al. Self–reconstruction of Paddle–wheel Copper–node to Facilitate the Photocatalytic CO₂ Reduction to Ethane [J]. *Appl Catal B* 2022(310) : 121320.
- [40] Liang YT ,Vijayan BK ,Gray KA ,et al. Minimizing Graphene Defects Enhances Titania Nanocomposite–based Photocatalytic Reduction of CO₂ for Improved Solar Fuel Production [J]. *Nano Lett* 2011 ,11(7) : 2865–2870.
- [41] Zhao Y ,Cai W ,Chen J ,et al. A Highly Efficient Composite Catalyst Constructed from NH₂–MIL–125(Ti) and Reduced Graphene Oxide for CO₂ Photoreduction [J]. *Front Chem* , 2019(7) : 789.
- [42] Zhu W ,Zhang C ,Li Q ,et al. Selective Reduction of CO₂ by Conductive MOF Nanosheets as an Efficient co–catalyst under Visible Light Illumination [J]. *Appl Catal B* 2018(238) : 339–345.
- [43] Kalmutzki M J ,Diercks C S ,Yaghi O M. Metal–organic Frameworks for Water Harvesting from Air [J]. *Adv Mater* , 2018 ,30(37) : 1704304.
- [44] Burtch N C ,Jasuja H ,Walton K S. Water Stability and Adsorption in Metal–organic Frameworks [J]. *Chem Rev* ,2014 , 114(20) : 10575–10612.