DOI:10.11918/202603056

金属-有机框架材料在光催化二氧化碳还原中的应用

段 娇,师景辰,乔雨宸,杨雪梅

(哈尔滨工业大学(深圳) 理学院, 广东 深圳 518055)

摘 要: 在当今“碳中和”大背景下,利用光能驱动二氧化碳(CO_2)催化还原是实现绿色可持续发展的重要途径之一。金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)材料是一类由金属离子/簇与双齿或多齿有机配体构成的晶态多孔材料,其具有高结构稳定性、结构可调性及后修饰的便利性。通过对金属节点和有机配体的修饰或将 MOFs 与其他活性材料复合,可针对性便捷调控其性能,以调节满足 CO_2 光还原的需求。本综述根据光催化 MOFs 材料的结构特性与改性策略,重点总结了用于 CO_2 还原的 MOFs 光催化剂材料最新进展;阐述了不同的 MOFs 改性手段,如金属位点和有机配体修饰、异质结构建、单/双原子引入及量子点封装等;着重探讨了单纯 MOFs 体系中能带结构、光生电荷分离行为及反应微环境的影响机制;最后展望了 MOF 基光催化材料未来研究的发展方向。

关键词: 金属-有机框架材料;光催化;二氧化碳还原;结构修饰;异质结构

中图分类号: O643.36;TQ03 **文献标志码**: A **文章编号**: 0367-6234(2026)08-0027-15

Applications of metal-organic framework materials in photocatalytic carbon dioxide reduction

Duan Jiao, Shi Jingchen, Qiao Yuchen, Yang Xuemei

(School of Science, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, Guangdong, China)

Abstract: Under the current background of “carbon neutrality”, using light energy to drive the catalytic reduction of carbon dioxide (CO_2) is one of the important approaches to achieve green and sustainable development. Metal-organic frameworks (MOFs) are a class of crystalline porous materials composed of metal ions/clusters and bidentate or polydentate organic ligands, which possess high structural stability, structural tunability, and convenience of post-modification. By modifying metal nodes and organic ligands or compositing MOFs with other active materials, their properties can be specifically and conveniently regulated to meet the requirements of CO_2 photoreduction. Based on the structural characteristics and modification strategies of photocatalytic MOF materials, this review primarily summarized the latest progress of MOF photocatalyst materials used for CO_2 reduction and elaborated on different MOF modification methods, such as the modification of metal sites and organic ligands, the construction of heterostructures, the introduction of single/dual atoms, and the encapsulation of quantum dots; it emphatically discussed the influencing mechanisms of band structure, photogenerated charge separation behavior, and reaction microenvironment in pure MOF systems and finally prospected the development directions for future research of MOF-based photocatalytic materials.

Keywords: metal-organic framework material; photocatalysis; carbon dioxide reduction; structural modification; heterostructure

二氧化碳(CO_2)是大气的一种成分,工业革命以来由于人类活动的影响,导致 CO_2 体积分数急剧上升,破坏了地球上原有的碳循环平衡[1-2]。因此,人类应该采取措施来降低大气中的 CO_2 体积分数[3-5]。通过光能促使 CO_2 转变成可用资源这一方式被视为颇具前途的方向之一[6-7]。1979 年,Inoue 等[8]发现 TiO_2、ZnO、CdS 等半导体粉末可在紫外光照射下,将水溶液中的 CO_2 还原为甲醛、甲醇、甲酸等有机物,这一发现标志着人工光合成研究领域的诞生。

传统无机半导体材料可在光照下产生电子-空穴对来引发光催化氧化还原反应[9-13]。但大多数

收稿日期: 2026-03-13;**录用日期**: 2026-03-24;**网络首发日期**: 2026-04-28
网络首发地址: https://link.cnki.net/urlid/23.1235.T.20260428.1437.002
基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金(2025A1515012880)
作者简介: 段 娇(2002—),女,硕士研究生;杨雪梅(1993—),女,副教授,博士生导师
通信作者: 杨雪梅,yangxuemei@hit.edu.cn

材料只能通过紫外光激发,并且紫外光在太阳光谱中所占比例很小,极大阻碍了实际应用发展。CO_2 还原过程中,直线形 C═O 具有 750 kJ·mol^{-1}高键能值,难以直接断开[14],借助多质子耦合电子转移(proton-coupled electron transfer, PCET),可以实现对 CO_2 的有效催化转化,这样能更容易地避免较大的势垒,并且减少不稳定中间体的形成[15]。传统无机半导体,其光生电子-空穴对在皮秒到纳秒的时间跨度里极易复合,远快于 CO_2 还原所需的微秒到毫秒级的表面反应时间[16]。且无机光催化材料表面吸附 CO_2 能力较差,制约了反应物的富集以及转换效率[17-18]。所以亟需开发兼具宽光谱响应、高效载流子分离效率和具有优异 CO_2 吸附性能的新型光催化材料。

金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)材料是由金属离子或金属簇与双齿或多齿有机配体经由配位键自组装而成的多孔晶态物质[19],其具备较高比表面积及孔隙率的特征。溶剂热法是实验室研究时最常用的一种合成方法,即在密封容器内把金属盐和有机配体放在溶剂里加热到自生压力,通过配位自组装形成晶体。其他合成方式还有微波辅助法,电化学法,机械化学法,溶胶-凝胶法等。MOFs 作为光催化剂的优势表现在,MOFs 中的共轭有机配体和金属氧簇可以作为吸光单元捕获可见光。例如,含卟啉、联吡啶、苯环等结构的配体可在可见光区产生吸收并形成激发态;芳香化合物在 250 nm 以上通常具有强吸收,通过取代基调控可将其吸收带红移至 300 nm 乃至可见光区[20];含钛氧簇或锆氧簇的 MOFs 在紫外区有吸收;引入铁、钴等金属簇也能扩展光吸收范围[21]。

如图 1 所示,MOFs 的光催化机制可以简要概括为:在光照射下,MOFs 的金属簇或有机配体吸收光;光吸收后电子从配体的最高占据轨道(HOMO)跃迁到金属节点的最低未占分子轨道(LUMO),形成配体-金属电荷分离态[20,22];光生电子被转移到金属节点,形成还原活性中心。这些还原性金属中心将电子传递给吸附在 MOFs 孔道中的 CO_2 分子,将其还原为甲酸根($HCOO^-$)、CO、CH_4、CH_3OH、C_2H_4 或 CH_3COCH_3 等产物,其中将 CO_2 还原为 CO 和 HCOOH 是两电子的还原过程,但是将 CO_2 还原为更有价值的产品,如 CH_4、CH_3OH、C_2H_4 和 CH_3COCH_3 则涉及多个 PCET 过程,分别需要 8 电子、6 电子、12 电子和 16 电子。MOFs 的优势在于其刚性框架结构可以有效抑制载流子复合,促进电荷分离,从而延长载流子寿命[23]使得更有可能完成多个 PCET 过程。同时,MOFs 的大比表面积适合作为光催化剂的载体,有序孔道有利于进行反应物传质,与此同时还可以通过物理吸附或与路易斯酸/碱性位点相互作用的方式富集 CO_2 分子[24],诱导其构型弯曲、削弱 C═O 键,提升还原反应效率[25]。综上,MOFs 凭借其结构和功能的可调性,在光催化 CO_2 还原领域展现出显著优势。对 MOFs 进行功能化设计能够在光催化反应过程中起到积极作用来升高催化活性和产物选择性。

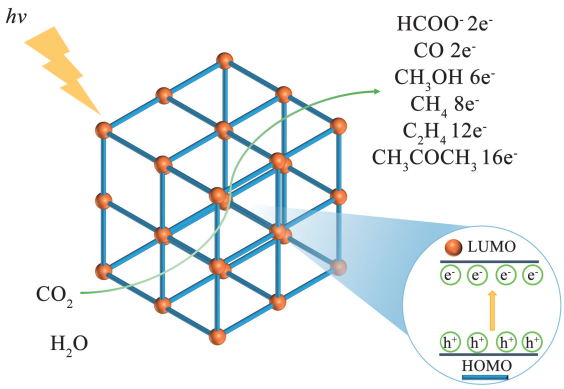


图 1 MOFs 光催化 CO_2 还原示意

Fig. 1 Schematic diagram of CO_2 reduction by MOF photocatalyst

1 金属节点与有机配体的修饰

金属节点作为氧化还原活性中心,直接影响光生载流子的产生与传输;有机配体则主要决定 MOFs 的光捕获能力、能带结构及与 CO_2 的相互作用。因此,对二者的修饰是调控 MOFs 光催化性能的关键策略[20]。

1.1 修饰金属节点

催化中心的电子结构是决定光催化性能的关键。Sun 等[26]以结构明确的 Zn-MOF 为平台,通过后合成交换法,在保持主体骨架完整性的前提下,构筑了具有不同配位微环境的钴活性中心(Co-OAc, Co-Br, Co-CN),如图 2 所示。这些材料在结构、光吸收及能带水平方面高度相似,但钴位点的配位微环境各不相同。通过实验与理论计算结果,证实了钴位点自旋态具有可控调节的特性,其顺序为 Co-OAc > Co-Br > Co-CN。高自旋态的 Co(Ⅱ)拥有更多的单电子和更扩展的电子云,这有利于与

CO_2 分子的 LUMO 轨道发生更有效的轨道重叠和电子转移,以及削弱 CO_2 中稳定的 C═O 键,使其更容易弯曲和活化。在光催化 CO_2 还原反应中,具有最高自旋态钴位点的 Co-OAc 表现出优异的光催化 CO 生成性能,产率高达 2 325.7 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$明显高于其他两种催化剂。

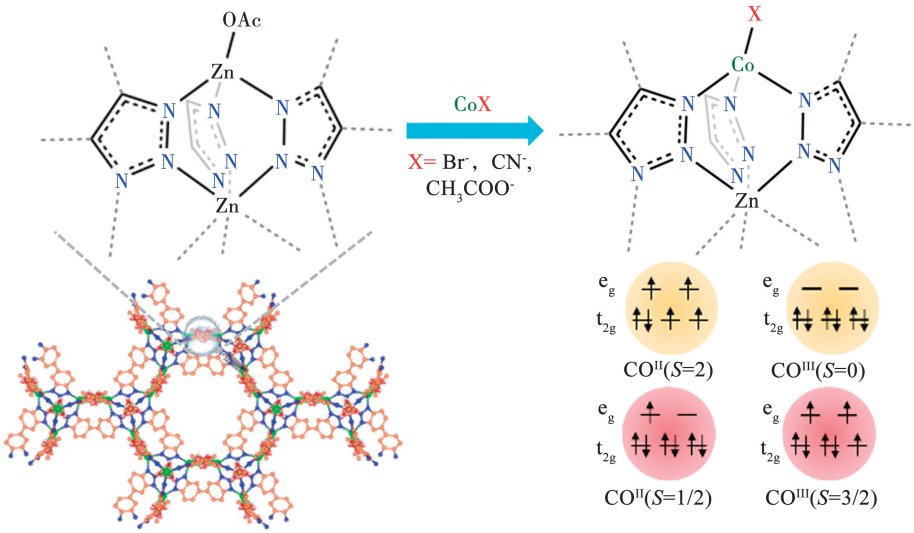


图 2　通过后合成交换策略合成具有不同钴自旋态的配合物[26]

Fig. 2　Synthesis of complexes with different cobalt spin states via post-synthetic exchange strategy[26]

抑制电子-空穴复合对光催化效率与活性至关重要。如图 3 所示,Zhao 等[27]提出“不对称分子内电子隔间”设计策略,设计了一种名为 Cu-MOF-NK1(BF_4^-)的新型 MOF。其中含 BF_4^- 的 Cu2 环与无阴离子的 Cu1 环共同构成了不对称 Cu 环结构,这种结构形成了电子梯度和强局部电场。不对称的结构设计将电子和空穴隔开,延长了该催化剂的光激发态寿命,使其能够进行六电子还原反应并在低 CO_2(CO_2 体积分数为 0.15)下实现了 110.2 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ 的 CH_3OH产率和 91% 的选择性。值得注意的是,缺电子的 Cu2 环因其强局域正电场的微环境,有效极化了 CO_2 分子,降低了吸附能垒,同时稳定了 *COOH等关键中间体,从而提升了反应选择性与产率。根据以上研究可知电子的数量对催化性能具有决定性作用,未来研究应聚焦于多碳产物的选择性生成。

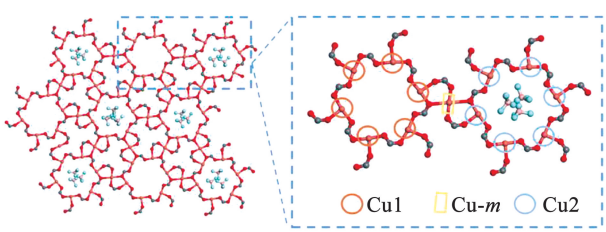
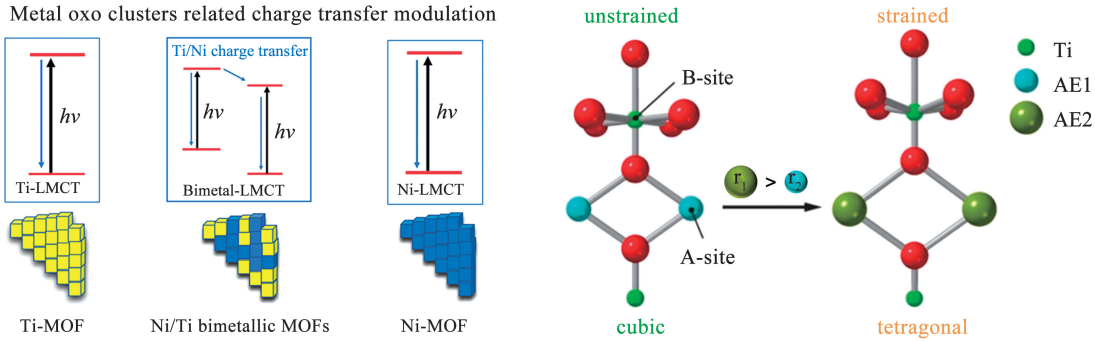


图 3　Cu-MOF-NK1(BF_4^-)的局部铜层结构[27]

Fig. 3　Local structure of copper layer in Cu-MOF-NK1(BF_4^-)[27]

此外,将双金属引入光催化 MOFs 也是一种系统性、多维度的性能提升策略[13]。例如,Ce-MOF 具有优异的氧还原性质,然而其在水溶液中稳定性差,这严重制约了它的实际应用。通过引入 Ti^{4+} 形成 Ce/Ti 双金属簇[28],显著提升了框架材料在水相光催化条件下的化学稳定性,这归功于其中的Ti-O键加固了整个金属氧簇的结构。进一步,Chen 等[29]通过调整 Ni/Ti 双金属 MOF 中 Ni^{2+}/Ti^{4+} 的摩尔比,实现了金属氧聚类成分的梯度调制(图 4(a))。与 Ti-MOF 和 Ni-MOF 相比,Ni/Ti 双金属 MOF 表现出可调节的物理化学性能和更优异的光催化活性。Gómez-Oliveira 等[30]提出了一种簇应变工程策略,该策略通过引入更大尺寸的金属离子,在框架的金属-氧簇内部制造可控的结构扭曲,改变金属中心的配位几何和电子结构,最终调控其光催化性能。以钛-有机框架 MUV-10 为模型,提出了簇应变工程的概念验证。用更大的碱土金属阳离子(Sr^{2+}、Ba^{2+})替换 Ca^{2+},诱导 Ti_2M_2 簇发生可预测的扭曲和立方晶系到四方晶系的晶胞转变,同时保持整体连接性。如图 4(b)所示,这种局部应变改变了Ti-O配位几何结构。受控的结构扭曲增强了配体到金属的电荷转移,促进了 Ti^{3+} 活性位点的生成,并增强了光催化 CO_2 甲烷化。



(a) Ti/Ni金属氧簇相关的电荷转移模型[29]　　(b) 阳离子尺寸效应的局部应变示意[30]

图 4　MOFs 中金属氧簇的改变[29-30]

Fig. 4　Changes of metal-oxo clusters in MOFs[29-30]

1.2　修饰有机配体

除了金属节点的调控,有机配体的选择与修饰同样对 MOFs 的光催化性能起着决定性作用。在 MOFs 中引入共轭结构能够显著拓宽光吸收范围至可见光区[31],并通过其高效的 π 电子离域通道促进光生电荷的分离与快速传输。Fang 等[32]设计了一种名为 PCN-601 的 MOF,该 MOF 由反应性镍氧簇节点和吡唑基团连接的捕光金属卟啉配体组成。与传统 MOFs 催化剂中的羧酸螯合基团相比,PCN-601 中的吡唑基团具有更大的 π-π 共轭体系,并与镍氧节点产生更高的 π-d 轨道重叠。这种设计不仅扩大了光吸收范围,还将催化活性物种整合到坚固的框架中,从而调和了 MOF 基光催化剂稳定性和反应性之间的冲突。又如图 5 所示,Zeng 等[33]采用一系列 π-π 共轭逐渐扩大的卟啉配体(TBCP、TBML、TML、TM、TNP),与 Zr_6 簇构筑了拓扑结构相同的 MOF。随着配体共轭程度增加,MOF 光吸收范围从可见区延伸至近红外区,同时借助配体到金属簇的电荷转移机制,显著促进了光生电子-空穴对的分离。另一方面,Wang 等[34]利用具有聚集诱导发光特性的四苯基吡嗪(PTTBPC)作为配体,与稳定的锆氧簇配位,构建了具有 scu 拓扑及双重互穿框架的 Zr-MOF。该结构中,PTTBPC 赋予材料优异的光捕获与光激发能力。

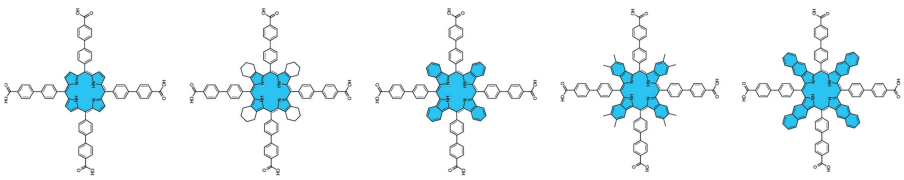


图 5　配体(TBCP、TBML、TML、TM、TNP)的结构示意[33]

Fig. 5　Schematic diagram of structure of ligands (TBCP, TBML, TML, TM, and TNP) [33]

在 MOFs 的有机配体中引入不同取代基,可通过诱导效应与共轭效应调控配体分子轨道的能量分布,从而实现 MOFs 带隙的精确调控[35]。例如,在 UiO-66 中引入 $-NH_2$,形成 NH_2-UiO-66,可在约 420 nm 处新增吸收带,实现可见光驱动的光催化反应[36]。或是将 PCN-808 中的甲氧基替换为氨基,氨基的引入不仅增强了材料在可见光区的光吸收能力,还提高了亲水性[37]。此外,官能团的修饰还能调控 MOFs 中的光诱导动态过程。如图 6 所示,Ye 等[38]以 MIL-101(Fe)为模型体系,通过对其有机配体进行氨基或硝基官能团修饰,系统研究了官能团与羧酸根之间的静电相互作用对光诱导脱配位激发态行为的影响。研究发现,官能团的引入可显著调控激发态的寿命,其变化范围涵盖近3 个数量级。其中,氨基通过氢键与羧酸根产生吸引作用,降低了电荷回传的能垒,从而缩短激发态寿命;硝基则因与羧酸根之间存在静电排斥,提升了电荷回传的能垒,显著延长了激发态寿命。

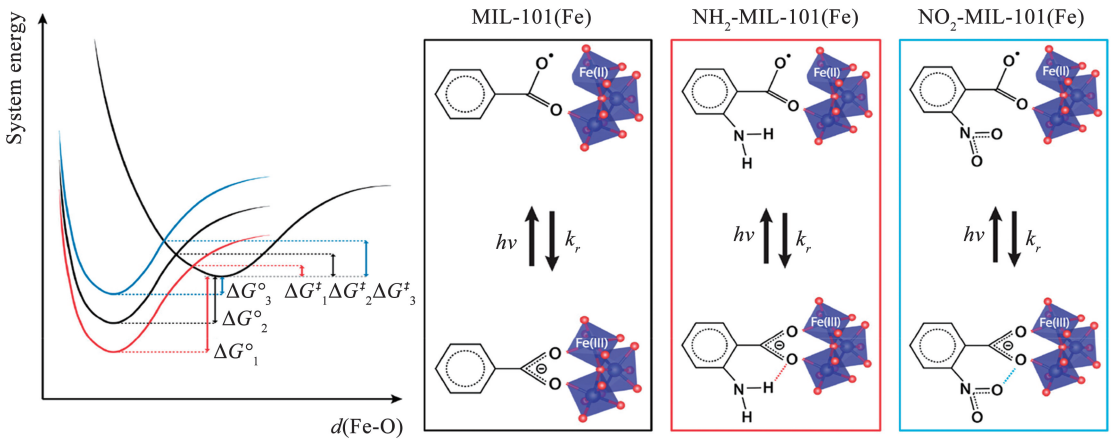


图 6　不同功能化 MIL-101(Fe)的组分及其光诱导配体解离机理示意[38]

Fig. 6　Schematic diagram of composition and photoinduced ligand dissociation mechanism of differently functionalized MIL-101(Fe) [38]

Wang 等[39]在 UiO-67 羧基邻位引入甲基和三氟甲基,相较于三氟甲基,甲基不仅能提升 CO_2 吸附能力和还原电位,还可减少电荷复合、增强光电流响应。为了进一步研究取代基效应,Zhang 等[40]采用对称性降低策略,设计合成了 6 种具有不同电子效应取代基的四连接配体,构建了柱层式 Zr-MOF(NKM-668),并保留了六苯基苯结构单元。再通过 Scholl 反应将其转化为具有大型纳米石墨烯共轭结构的 pNKM-668 系列 MOF。该工作同时在 MOFs 中引入系统性取代基与大型共轭结构,实现了带隙的大范围精准调控,其带隙可在1.84 eV至 3.25 eV之间调控,跨度达 1.41 eV。这些研究共同表明,通过对 MOFs 配体进行精准的官能化修饰,可在结构保持的基础上系统调控其光物理、表面性质及催化性能。

1.3　引入缺陷

原始 MOFs 存在电荷迁移率低、可见光捕获能力弱等问题,制约其光催化性能。引入缺陷可提升光催化 CO_2 还原性能[41]。缺陷能提供不饱和配位活性位点,调控电子结构,增强中间体吸附与耦合能力,促进 C—C 偶联,实现高效、高选择性生成多碳产物[42-43]。

Zr-MOF 结构的有序性、可调性、骨架刚性赋予了这种材料广泛应用前景[44-45]。Zhao 等[46]通过调节甲酸用量控制 UiO-67 的连接体缺陷,在合成过程中加入 200 μL 甲酸的 UiO-67-200 表现出最高产率。UiO-67-200 暴露的配体缺陷表现出路易斯酸的特性,可以有效活化 CO_2 分子。这种适当的缺陷结构增强了配体到金属的电荷转移过程,进而促进了光生电子在 HOMO 与 LUMO 之间的分离与迁移。如图 7 所示,Yin 等[47]利用高配位数 Zr^{4+} 金属簇与羧酸配体的强配位作用,以及 Zr_6 簇的可变连接性,促进了缺失配体缺陷的引入。这一策略允许光敏化配体与催化配体的比例在框架内被灵活调节,从而构筑出兼具结构刚性与组成柔性的柱撑层状 Zr-MOF 平台。选用三苯胺(PS1)、吩噁嗪(PS2)、吩噻嗪(PS3)作为光敏剂与金属(Fe/Co/Ni/Zn)卟啉(MTCPP)作为催化单元,其中 Zr-PS3-$FeTCPP_{0.43}$ 表现出最优性能,缺失的 FeTCPP 的缺陷位点被 -OH 占据因此保持了 MOF 结构的完整,并且将二维层结构连接为三维结构。值得注意的是,缺失的 FeTCPP 保持了光敏剂产生的光生电子与催化位点消耗电子之间的平衡,获得了最佳性能且具有良好的稳定性。同样地,Li 等[48]利用 Zr-MOF(NKM-908)中的 Zr_6 簇结构,移除原有端位-OH^-/OH_2 配体并在配位不饱和空位中引入具有催化活性的M-Salen单元,构建了人工设计的金属活性位点。

由于 CO_2 活化能垒高、C—C 偶联位点不足,将其选择性光还原为多碳产物是一项重要但极具挑战的任务。He 等[42]合成了含铜双位点的缺陷型 Cu_3-MOF,从而产生靶向 Cu 点缺陷。Cu 空位位点作为钳状中心,在其合成过程中可原位吸附 CO_2。刻蚀产生的铜双位点对 CO_2 吸附具有特殊选择性,

并催化促进后续光还原为 C_2H_4 的 C—C 偶联反应。目前，光催化 CO_2 还原为 C_3 产物还鲜有报道。从 CO_2 到 CH_3COCH_3 是一个需要 16 电子的还原过程，在动力学和热力学上都极具挑战。Zhang 等[43]在缺陷型 UiO－66－NH_2 的 Zr_6 簇节点引入 Cu^{2+}，在 CuN_2O_2 单元中，Cu^{2+} 位点作为捕获位点，通过电子-空穴分离来捕获电子，形成用于 CO_2 还原的活性 Cu^+ 位点。其中 CuN_2O_2 单元中的两个氨基吸附 CO_2，并与铜离子协同作用，形成一个三原子催化位点，两个氨基基团各自与一个 CO_2 分子相互作用形成还原中间体[49]。与铜位点结合的去氧化的 $^*CO$ 与固定在氨基上的 $^*CH_3$ 相互作用，形成关键中间体 $^*CO$-CH_3，该中间体再与第三个还原中间体相互作用生成 C_3 产物。该机制实现了 CO_2 至 C_3 产物的高选择性光催化还原（选择性高达 97%），最终丙酮产率高达 70.9 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$。该报道为多电子、多步 C—C 耦合过程提供了明确的三原子位点设计模型。缺陷工程基于 MOFs 有序稳定的结构，在不破坏原有结构的基础上构筑活性催化中心。这些人工设计的缺陷不仅为催化反应提供了活性中心，还提升了光敏剂与催化中心之间的能量与电子转移效率。更重要的是，这些缺陷位点能够局部调控电子结构，通过增强对反应关键中间体的吸附，促进 C—C 偶联。

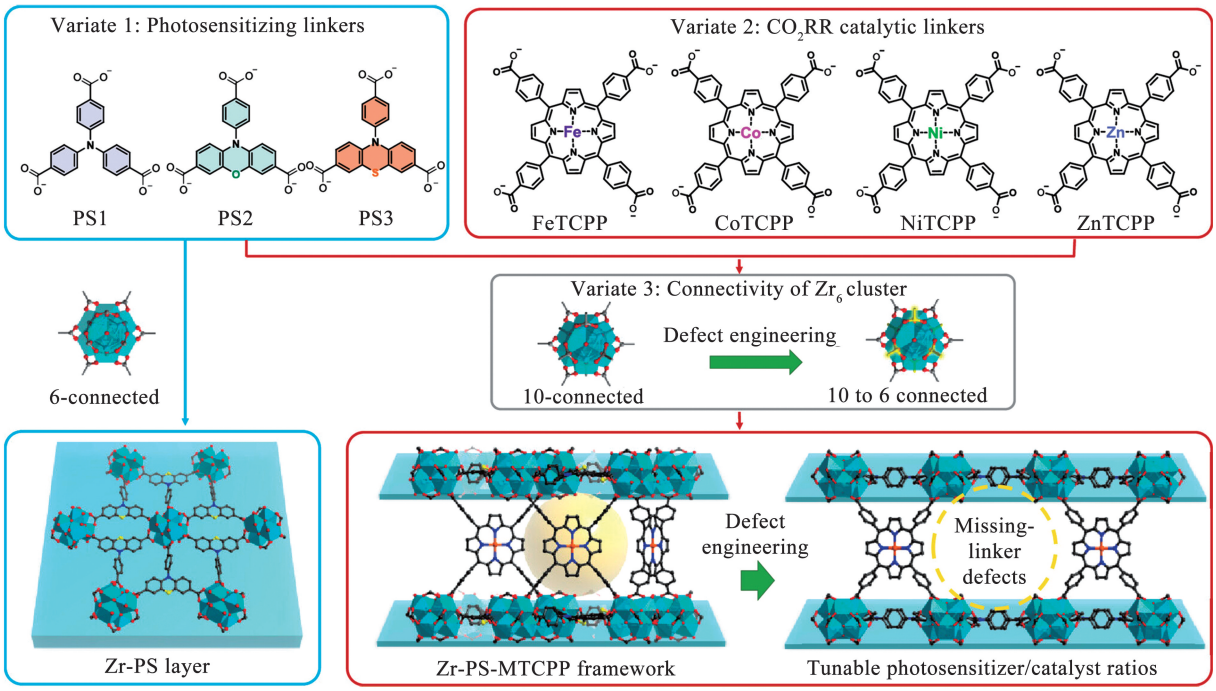


图 7　混合配体锆基金属-有机框架的设计[47]

Fig. 7　Design of mixed-ligand zirconium-based metal-organic framework[47]

上述对 MOFs 光催化性能优化和调控手段的核心机制可归纳为 3 类：载流子分离动力学、能带结构与反应微环境的协同调控。在载流子分离机制中，自旋极化、离子交换、金属间电荷转移或缺陷陷阱有效抑制了电子-空穴复合，促进了多电子向活性中心积累。能带调控机制中，可系统性窄化带隙并调节能带位置，增强光吸收能力，从而提升催化效率。在反应微环境机制中，通过精准设计活性中心的配位原子、构筑双金属簇、引入官能团调控分子内相互作用，优化了活性中心的电子密度与底物亲和性。MOFs 光催化 CO_2 还原性能的提升依赖于这 3 种机制的协同优化。多策略协同是当前 MOFs 光催化设计的趋势，如将大 π 共轭配体与超快电荷分离机制的界面进行结合。但是，策略的选择需与目标产物相匹配：C_1 产物对活性位点要求相对简单，而 C_{2+} 产物则需要空间临近的双/三原子位点以稳定 C—C 耦合中间体。表 1 总结了这 3 种调控机制的策略和性能优化因素。

表 1　MOFs 光催化 CO_2 还原的调控策略

Tab. 1　Regulation strategies of CO_2 reduction by MOF photocatalyst

调控类型	调控手段	性能优化原因
电荷分离	后合成离子交换	强内建电场促进电荷分离,延长光生载流子寿命
	双金属簇构筑	不同金属离子之间形成梯度能级,促进电荷分离
	阳离子同价取代	局域应变增强配体到金属的电荷转移
	配位基团替换	超快电子转移抑制复合,提供充足电子
	对称性降低策略	六苯并蔻平面形成高效电子传输网络
	创造不饱和金属活性位点	缺陷位作为电子富集中心,抑制复合
能带结构	选用茚作为有机配体	茚的离域 π 共轭结构增强光吸收
	掺杂金属含量梯度变化	带隙随金属含量先窄化后宽化
	逐步扩展 π－π 共轭体系	带隙窄化,实现高效近红外光吸收
	官能团修饰	将瞬态解离态的寿命在 20 ~ 200 μs 范围内调节
	取代基电子效应和离域 π 共轭	离域 π 键增强光吸收,给电子取代基使电子云更均匀分布
反应微环境	掺杂金属离子	更强的电负性改变活性位点的电子密度
	后合成交换法	高自旋态增强电荷分离,降低 CO_2 吸附能垒
	后合成离子交换	梯度静电势的改变影响微观反应环境
	双金属簇构筑	局域配位环境差异改变了活性位点的电子态密度和氧化还原能力
	缺陷工程 + 后合成金属化	NH_2-Cu-NH_2 位点实现三步 C—C 耦合的几何和电子协同

2　构筑异质结构

单一的 MOFs 虽然具备高比表面积和结构可调的优势,但光生载流子复合快、光吸收范围有限及导电性较差等问题限制了其发展和进一步应用。构筑异质结构不仅可以弥补单一 MOFs 的不足还可以整合不同材料的优势,实现光吸收的增强、提高电荷分离效率以及优化反应活性[50]。

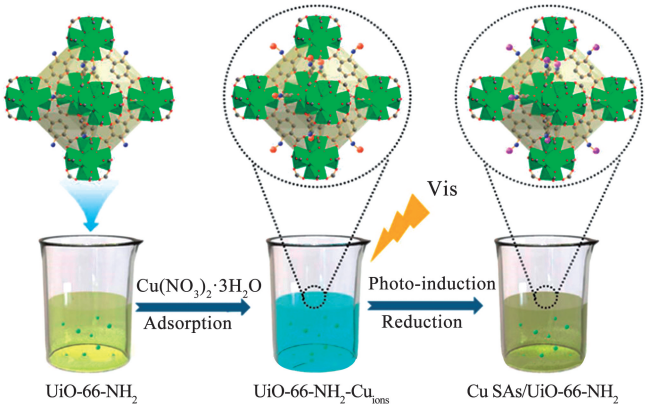
2.1　引入单/双原子

单原子催化剂(single-atom catalysts, SAs)具有独特电子结构以及配位不饱和特性[51-52],可有效活化 CO_2 分子[53],但其高表面能易导致团聚失活[54]。在 MOFs 中嵌入原子催化活性位点,可在不损害其持久稳定性和可重复使用性的情况下,大幅提高催化剂的活性[55-56]。

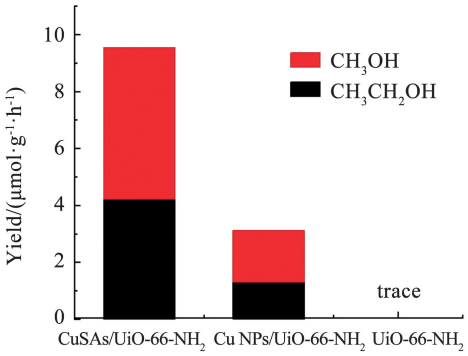
煅烧可将 MOFs 转化为金属氧化物/碳复合材料并用作单原子催化剂,但往往以结构坍塌为代价,导致有序孔道消失、比表面积骤降[57],丧失 MOFs 的独特性质。针对这一问题,Wang 等[58]用离子交换与后处理氢还原相结合的方法将 Ru 单原子植入具有[$Mo_8O_{26}(im)_2$]$^{4-}$结构的规整 Mo-MOF 中。Ru 的掺杂能级与 Mo^{5+} 缺陷能级同时引入 Mo-MOF 的能带结构,使其可见光吸收范围扩展至 700 nm。Zhang 等[59]则以 PCN-222 为载体,通过后合成修饰将 Fe^{3+} 引入卟啉配体中,形成 Fe@ PCN-222 单原子催化剂。卟啉环的刚性空腔通过空间限域锚定 Fe 原子,抑制其团聚,同时提供独特的微环境,从而调控中间体的吸附与转化。又如 Ma 等[60]利用 Zr-MOF 中 Zr_6 氧簇上的-O/OH_x 位点来锚定外来金属离子,在原子级分散的基础上,通过选择性化学反应,精确替换或调整单原子周围的配位原子,从而创造出一系列具有不同电子特性的催化位点,并通过后合成修饰调控单原子的配位环境。

如图 8(a)所示,Wang 等[61]开发了一种光诱导方法,将活化的 UiO-66-NH_2 与 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 混合吸附后,在乙醇/水溶液中用 300 W 氙灯(λ > 400 nm)可见光照射 1 h,再经洗涤干燥在 UiO-66-NH_2 载体上实现了 Cu 单原子的形成(Cu SAs/UiO-66-NH_2)。该催化剂应包含具有高气体吸附能力的原始 MOF 和原子水平的均匀金属活性位点。值得注意的是,所开发的 Cu SAs/UiO-66-NH_2 实现了太阳能驱动 CO_2 转化为甲醇和乙醇,产率分别为 5.3 和 4.2 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$。这些产率远高于原始 UiO-66-$NH_2$ 和 Cu 纳米颗粒/ UiO-66-NH_2 复合材料

(图 8(b))。受天然酶的启发,Zhou 等[62]通过将铁原子精确锚定在联吡啶功能化的 MOF 上合成了一种新型纳米片状的具有高密度 Fe-N 活性位点的 $Fe_{0.2}$/H-MOF-1 催化剂。Fe 位点通过同时降低 COOH 到 CO 转化的能垒并通过强 CO 吸附富集* CO/CO 来促进 C—C 偶联,从而加速 C_2H_4 生成。



(a) Cu SAs/$UiO\text{-}66\text{-}NH_2$的合成过程示意



(b) 甲醇和乙醇的产率比较

图 8 Cu SAs/UiO-66-NH_2 的合成及催化性能[61]

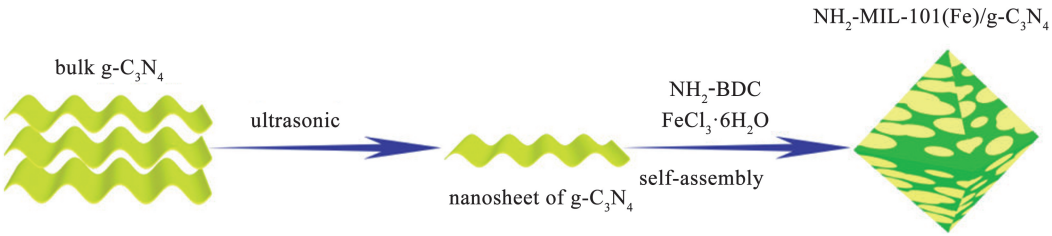
Fig. 8 Synthesis and catalytic performance of Cu SAs/UiO-66-NH_2[61]

双原子催化剂是具有协同位点的体系,可以克服单一活性位点在复杂多步反应中的局限性,实现对多步反应路径的接力催化,从而提升对高价值多碳产物的活性和选择性[63-64]。如 Deria 等[65]报道的一种由芘基配体构建的金属-有机框架(NU-1000),是一种具有优异稳定性、良好光吸收和介孔的代表性光敏 MOF[65]。进一步,Chen 等[66]通过光沉积法将 Cu 和 Au 活性位点同时引入 NU-1000 中得到复合材料 AuCu-NU-1000,记为 ACN。为深入探究反应机理,研究还合成了 AN(仅金修饰)和 CN(仅铜修饰)作为对比。与 NU-1000 相比,Au 的引入显著促进了 AN 在 300 ~ 400 nm 和 500 ~ 800 nm 范围内的光吸收,而 Cu 的引入仅略微增强了 300 ~ 400 nm 的光吸收。Cu 的掺杂增强了 Au 表面对 CO 的吸附能力,使两个 CO 在 Cu-Au 双金属位点上发生 C—C 耦合,生成 C_2 中间体。该中间体在同一活性位点上经过连续低能垒氢化,最终高选择性地生成乙烷并脱附。

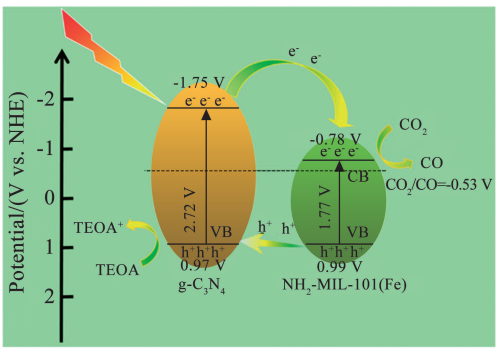
光催化 CO_2 还原技术还可与其他反应耦合,用于合成其他高价值化学品。Bao 等[67]报道了一种纳米花状双金属卟啉金属-有机框架超结构(Cu-TCPP(Co)-NF)作为高效的 NO_3^- 与 CO_2 的光催化共还原光催化剂用于尿素生产。系统研究表明,Cu 和 Co 中心分别作为驱动 NO_3^- 和 CO_2 还原的活性位点。纳米花结构的高孔容可改善光吸收,促进反应物富集和中间体生成。因此,Cu-TCPP(Co)-NF 上的 C—N 偶联过程得以促进,能垒降低且副反应被抑制,在无牺牲剂条件下实现了 2 459.8 $\mu g \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ 的尿素产率。

2.2 构筑异质结

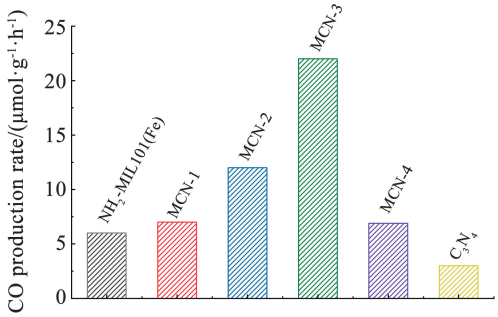
为解决 MOFs 带隙宽、光生载流子复合率高的问题,常将其与半导体构建异质结以实现可见光驱动催化[68]。异质结利用两组分间的能带差异,在界面形成内建电场,驱动电子与空穴定向迁移,能有效抑制复合。例如,聚合类石墨相氮化碳($g\text{-}C_3N_4$)可以与其他光催化剂形成异质结以改善电荷分离并实现高催化效率[10,12]。如图 9(a)所示,Dao 等[69]用溶剂热法和静电自组装相结合的方法构建了 NH_2-MIL-101(Fe)/$g\text{-}C_3N_4$ 异质结构光催化剂。该体系中,NH_2-MIL-101(Fe)提供高比表面积、有序孔道及不饱和金属位点,其框架中的氨基官能团可拓展可见光吸收并增强 CO_2 亲和性。与 $g\text{-}C_3N_4$ 杂化后,光生载流子的分离发生在 $g\text{-}C_3N_4$ 和 NH_2-MIL-101(Fe)之间,加快了电子转移速率。如图 9(b)所示,$g\text{-}C_3N_4$ 的导带比 NH_2-MIL-101(Fe)的导带具有更负的电位,因此电子从 $g\text{-}C_3N_4$ 迁移到 NH_2-MIL-101(Fe),促使电子在 NH_2-MIL-101(Fe)的导带上积累。MCN-3 光催化剂的 CO_2 至 CO 转化产率较原始 NH_2-MIL-101(Fe)提高了约 4 倍,较原始$g\text{-}C_3N_4$提高了约 7 倍(图 9(c))。



(a) NH_2-MIL-101(Fe)/g-C_3N_4异质结光催化剂的组装示意



(b) 光还原CO_2为CO的可能反应路径



(c) 光催化CO生成速率

图 9　NH_2-MIL-101(Fe)/g-C_3N_4 异质结光催化剂[69]

Fig. 9　NH_2-MIL-101(Fe)/g-C_3N_4 heterojunction photocatalyst [69]

将 MOFs 与金属半导体复合构筑异质材料,结合了金属半导体光催化剂和多孔 CO_2 吸附剂的优势。Li 等[70]发现 TiO_2 和 MIL-101(Cr)的能带匹配,通过溶剂热反应在 MIL-101(Cr)表面生长 TiO_2 纳米颗粒,成功构建了 II 型异质结。形成了空间上分离光生电子和空穴的有利结构。Liu 等[71]通过离子掺杂和原位生长策略制备了间接 Z 型异质结光催化系统。其中 p 型 ZIF-67CoCu 纳米立方体与 n 型 $Bi_4O_5Br_2$ 纳米片形成了间接 Z 型异质结,相较于单一的 ZIF-67CoCu 与 $Bi_4O_5Br_2$,其 CO_2 还原为 CO 性能分别约提升了 4 倍和 8 倍。

在半导体和 MOFs 之间掺杂其他元素可以进一步提高催化性能。Huang 等[72]通过简便的一锅溶剂热工艺开发了基于 NH_2-UiO-66 和 $HTiNbO_5$ 的高效可见光 Z-型异质结光催化剂(掺杂氮 NH-NU-3 和不掺杂氮 H-NU-3)。值得注意的是,N 掺杂 $HTiNbO_5$ 修饰的 MOFs 在 CH_4 形成方面显示出高选择性,这些额外的 N 位点可以形成电荷富集的界面,从而降低活化能垒。此外,电荷富集的界面将质子化反应途径的能量从吸热变为放热,从而改变了反应途径以产生 CH_4 而不是 CO。还可以在异质结间掺杂金属原子,Ren 等[73]通过在 Co 掺杂的 Bi_4WO_6 分级微花表面原位生长 Ce-MOF 纳米颗粒,构建了 S 型 Co-Bi_2WO_6@Ce-MOF 异质结构光催化剂。Co 掺杂增强了 Co-Bi_2WO_6@Ce-MOF 异质结的界面相互作用与内建电场,促进了光生载流子的迁移与分离。同时,掺杂诱导的氧空位拓宽了可见光响应,并优化了界面电子结构,从而强化 CO_2 的吸附活化,降低还原反应能垒。

构筑异质结构虽能够提升催化剂的性能,但要获得高质量的异质界面,往往需要复杂的多步合成、精确的表面修饰或苛刻的沉积条件,过程繁琐且难以放大。Cai 等[74]利用不同组分之间固有的、可调控的成核与生长动力学差异,在单一反应体系中实现组分的有序自组装和空间排布。如图 10 所示,通过 In^{3+} 与 NH_2-BDC、H_2TCPP 配体的竞争配位,将一定比例的 $In(NO_3)_3$ 与 NH_2-BDC、H_2TCPP 配体同时加入 N,N-二甲基甲酰胺溶剂中,通过溶剂加热得到具有氧化还原双活性位点的核壳异质结 M68N@In-TCPP 材料。由于 In(III)会先与 NH_2-BDC 配体反应快速形成内核 NH_2-MIL-68(In)(M68N),表面暴露的 In(III)位点会与 H_2TCPP 配体沿着内核 M68N 的表面生长形成薄层 In-TCPP 结构,最终形成 M68N@In-TCPP 异质结构。其中 M68N 内核的 In-O 位点催化水氧化生成 H_2O_2,而外覆 In-TCPP 薄层增强 CO_2 吸附与可见光吸收,促进 In-N 位点光催化 CO_2 还原为 HCOOH。在光照下,该催化剂实现 CO_2 还原产 HCOOH 速率 397.5 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$,同时水氧化产 H_2O_2 速率 321.2 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$。

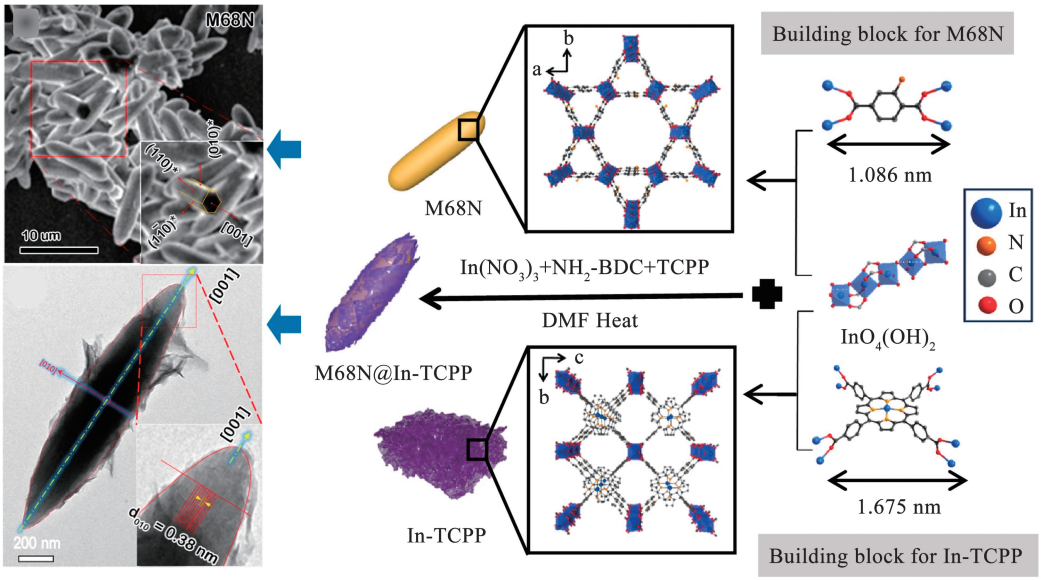


图 10　通过一锅法制备 M68N@In-TCPP 流程示意[74]

Fig. 10　Schematic diagram of process for preparing M68N@In-TCPP via one-pot method[74]

2.3　封装量子点

在光催化 CO_2 还原领域，金属卤化物钙钛矿（metal halide perovskites，MHPs）量子点（quantum dots，QDs）因其成本低、发射波长可调、光致发光量子产率高及优异的电荷输运性能而备受关注[75-76]。但是 MHPs QDs 稳定性差的固有缺陷严重制约了其实际应用。

MOFs 可作为理想模板将 MHP QDs 限域在纳米尺度，从而抑制颗粒团聚并提高其稳定性[77]。Wu 等[78]考虑到 MHP QDs 由于其离子晶体特性而具有快速的成核和生长动力学。如图 11 所示，采用顺序沉积路线将 $MAPbI_3$ QDs 封装到 Fe-卟啉基金属有机框架 PCN-221(Fe_X)的孔道中。将 $MAPbI_3$ QDs 封装在 PCN-221(Fe_X)孔道中不会改变其晶体结构，但显著增强了光捕获能力。稳态和时间分辨光致发光实验表明，封装的 $MAPbI_3$ QDs 中光生电子能够快速转移到 Fe 催化位点，实现了钙钛矿 QDs 与 Fe-卟啉基 MOF 之间高效的电荷分离。所得 $MAPbI_3$@PCN-221($Fe_{0.2}$)复合光催化剂在可见光驱动下，以水为牺牲还原剂，将 CO_2 还原为 CO 和 CH_4 表现出极高的光催化活性，比相应的 PCN-221($Fe_{0.2}$)高 38 倍。

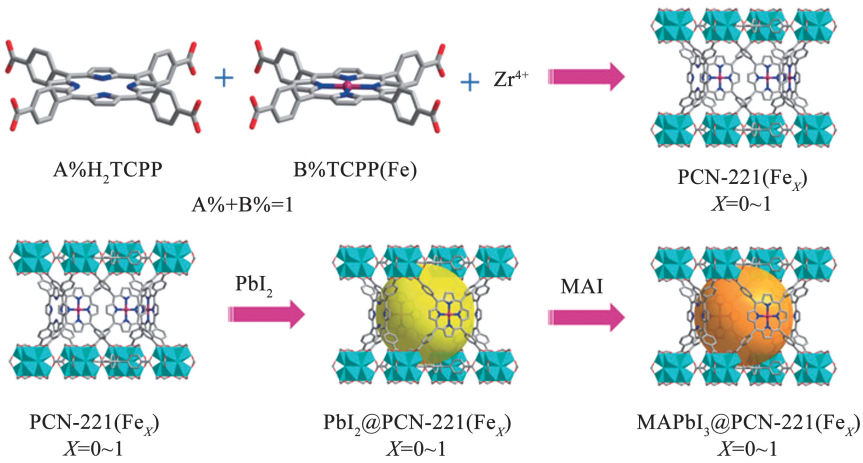


图 11　顺序沉积法合成 $MAPbI_3$@PCN-221(Fe_X)的示意[78]

Fig. 11　Schematic diagram of synthesis of $MAPbI_3$@PCN-221(Fe_X) by sequential deposition method [78]

采用顺序沉积法在 MOFs 的孔道内生长钙钛矿可以使其化学和温度稳定性得到增强。然而，由于 MOFs 材料的微孔结构，显著的扩散阻力通常会阻碍钙钛矿前驱体渗透到 MOFs 基质中。Hou 等[79]通过原位合成方法设计制备了一种 Cu-BTC 封装的 CPB QDs 核壳 Z 型异质结。将预先制备好的 CPB QDs 分散在乙酸乙酯溶液中，随后将 Cu 盐和 1，3，5-苯三甲酸加入上述混合物中，持续搅拌 1 h 使

Cu-BTC生长,最终得到具有核壳结构的 CPB@ Cu-BTC 复合材料。在该核壳结构中,其 Cu-BTC 壳层有效隔绝了 CPB QDs 与水分子的直接接触,于是增强了其在水汽与光照环境下的稳定性;并且Cu-BTC 与 CPB 之间形成了紧密的界面耦合,诱导了电子由 Cu-BTC 向 CPB 的重新分布,这使Cu-BTC处于富电子状态的同时 CPB QDs 则呈现缺电子状态。这一协同效应不仅促使了 CPB@ Cu-BTC 复合材料表现出优异的 CO_2 催化还原性能(CO 产率达 47.8 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$,且具有高选择性),还增强了材料的循环稳定性。

在 MOFs 中构筑异质结构不仅弥补了单一 MOFs 的不足,还显著提升了其光催化性能。例如,将 MOFs 的高孔隙率与金属纳米颗粒的高催化活性结合以提升催化效率和稳定性;构建 MOF 基异质结,利用界面内建电场促进界面电子转移提高催化效率;MHP QDs 的引入增强了对光的吸收范围和强度,使得光催化反应更易进行。最后,总结了文中提到的各种光催化剂的性能,如表 2 所示。

表 2　MOF 基光催化剂在 CO_2 还原中的应用性能对比

Tab. 2　Performance comparison of MOF-based photocatalysts in CO_2 reduction

MOF 基光催化剂	光源	反应气氛	反应助剂	主要还原产物	产率/($\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)	选择性/%	参考文献
Co-OAc	300 W Xe 灯 $\lambda > 350$ nm	纯 CO_2	MeCN(25 mL)、BIH(25 mg)	CO	2 325.7	99	[26]
Cu-MOF-NK1(BF_4^-)	300 W Xe 灯 $\lambda > 420$ nm	体积分数 15% CO_2	无	CH_3OH	110.2	91	[27]
75% NT-MOF	300 W Xe 灯 $\lambda > 350$ nm	纯 CO_2	MeCN(3 mL)、TEA(1 mL)	CO	13.4	85	[29]
RuO_x@ MUV-10(Sr)	Hg-Xe 灯 AM 1.5G	$H_2:CO_2$ = 4:1 总压 0.15 MPa	无	CH_4	1 300.0	99	[30]
PCN-601	300 W Xe 灯 AM 1.5G	$CO_2:H_2O$ vapor =4:1 总压 0.10 MPa	无	CH_4	92.0	93	[32]
TNP-MOF	300 W Xe 灯 $\lambda > 730$ nm	纯 CO_2	MeCN(100 mL)、TEA (0.66 mL)	$HCOO^-$	6 630.0	100	[33]
pNKM-668-NH_2	300 W Xe 灯 $\lambda > 420$ nm	纯 CO_2	H_2O(5 mL)、TEA(0.75 mL)	$HCOO^-$	74.0	100	[40]
UiO-67-200	300 W Xe 灯 全光谱	纯 CO_2	H_2O(100 mL)	CO	12.3	100	[46]
Zr-PS3-$FeTCPP_{0.43}$	500W Xe 灯 全光谱	纯 CO_2	MeCN(100 mL)、TEA(1.4 mL)	CO	247.8	55	[47]
CoNKM-908	300 W Xe 灯 $\lambda > 420$ nm	纯 CO_2	MeCN(70 mL)、TEA (20 mL)、水(10 mL)	CO	1 920.0	100	[48]
Cu_3MOF-2	300 W Xe 灯 $\lambda > 420$ nm	空气	H_2O(5 mL)	C_2H_4	18.3	33	[42]
NH_2-Cu-NH_2 Cu-MOF	300 W Xe 灯 $\lambda > 420$ nm	纯 CO_2	DMF(6 mL)、H_2O(2 mL)	CH_3COCH_3	70.9	97	[43]
Cu SAs/UiO-66-NH_2	300 W Xe 灯 $\lambda > 400$ nm	纯 CO_2	H_2O(50 mL)、TEA(100 μL)	CH_3OH CH_3CH_2OH	5.3 4.2	56 44	[61]
$Fe_{0.2}$/H-MOF-1	300 W Xe 灯 $\lambda > 400$ nm	纯 CO_2	MeCN(40 mL)、TEA(1 mL)、H_2O(0.5 mL)、[Ru(bpy)$_3$]Cl(0.05 mmol)	CO C_2H_4	76 200.0 1 056.2	92 8	[62]

表 2(续)

MOF 基光催化剂	光源	反应气氛	反应助剂	主要还原产物	产率/($\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)	选择性/%	参考文献
AuCu-NU-1000	300 W Xe 灯 AM 1.5G	纯 CO_2	MeCN(4 mL)、 H_2O(1 mL)、 BIH(40 mg)	C_2H_6 CO	69.9 69.1	56 44	[66]
MCN-3	300 W Xe 灯 400 nm < λ < 780 nm	纯 CO_2	TEA(2 mL)	CO	132.8	100	[69]
1% ZIF-67CoCu(1:1)/$Bi_4O_5Br_2$	300 W Xe 灯 全光谱	纯 CO_2	MeCN(4 mL)、 H_2O(1 mL)、 BIH(10 mg)、 $Ru(phen)_{32}$(2 mg)	CO	6 469.9	97	[71]
NH-NU-3	300 W Xe 灯 400 nm < λ < 780 nm	纯 CO_2	H_2O(1.6 mL)	CO CH_4	10.3 10.3	50 50	[72]
CO_2BWO@25CM	300 W Xe 灯 全光谱	纯 CO_2	H_2O(5 mL)	CO CH_4	77.1 11.4	87 13	[73]
M68N@ In-TCPP	300 W Xe 灯 λ > 400 nm	纯 CO_2	H_2O(10 mL)	HCOOH	121.1	85	[74]
$MAPbI_3$@ PCN-221($Fe_{0.2}$)	300 W Xe 灯 λ > 400 nm	纯 CO_2	Ethyl acetate(5 mL)、 H_2O(0.05 mL)	CH_4 CO	325.0 104.0	76 24	[78]
CPB QDs/Cu-BTC	200 W Xe 灯 λ > 400 nm	纯 CO_2	MeCN(28 mL)、 H_2O(5 μL)	CO	47.8	100	[79]

根据文中提到的催化剂可以看出目前 MOFs 光催化 CO_2 还原反应主要还是以双电子还原产物为主。在生成同样 C_1 产物的催化剂中,复合 MOFs 材料相较于原始 MOFs 可以在不使用额外牺牲剂的情况下达到相似的产率。在 MOFs 中引入缺陷或复合其他材料可以实现 C_2 及 C_{2+} 产物的转化,特别是引入缺陷对多碳产物的合成有明显优势。在 MOFs 中引入单原子催化剂增加了反应的活性中心,尤其是负载双金属原子可以发挥协同作用促进 C—C 偶联反应,含有贵金属的原子催化剂性能更佳但是成本高昂。将 MOFs 与其他半导体催化剂构筑异质结,明显加快了电荷转移效率,提高了催化活性,且多数催化反应不需要光敏剂和牺牲剂的辅助。部分催化剂选择性较差,可能源于界面复合导致 MOFs 孔道结构畸变,削弱了其孔道的选择性效应。值得注意的是,研究报道的反应气氛多数为纯 CO_2,这与实际烟气或空气相差甚远,部分催化反应使用全光谱条件也与实际太阳能光照条件有所差异,其中产率优异的催化剂使用了价格高昂的贵金属助剂。因此,在未来的研究中或许更应关注实际条件和成本因素。

3 结 语

近年来,由于 MOFs 拥有高的比表面积和孔隙率、具有结构可调节性及对 CO_2 有吸附作用,因此 MOFs 在光催化 CO_2 还原领域的研究受到了广泛关注。本文重点总结了用于 CO_2 还原的 MOFs 催化剂进展,阐述了不同的 MOFs 改性手段并探讨了反应机制,最后展望了 MOFs 基光催化材料未来研究的发展方向。从本文可以看出,在金属簇和配体上进行修饰可以有效地提高 MOFs 的电子供应能力和光吸收能力,以提高 MOFs 的光催化活性,缺陷工程可以有效地调节反应途径,加速 C—C 耦合过程,有利于生成多碳产物。同时负载单/双原子金属催化剂不仅可以提高催化效率还可以提高对多碳产物的选择性。构筑异质结构以及封装量子点等方式都可以在 MOFs 中引入电荷转移中心从而提高光催化 CO_2 还原能力。采用不同的调控手段,如载流子分离动力学、能带结构与反应微环境的协同调控等,可对 MOFs 进行光催化性能进行改善。然而,目前报道的 MOFs 光催化剂的稳定性和选择性还不足以用于实际应用,而且大部分反应需要牺牲剂才能达到较高的产率。此外,在光催化 CO_2 还原研究中实验条件与实际光照及烟气环境相差较大,实验也常常忽略材料的制备成本和环境足迹。

基于上述综述内容,对未来 MOFs 基光催化 CO_2 还原领域的研究方向提出几点展望与浅见:

1)立足于当前人工智能迅猛发展的时代背景下,或可运用机器学习和人工智能系统来辅助优化新型功能材料的设计,以实现对目标 MOFs 特性的高效预判,以此节省尝试阶段所耗费的时间精力和

成本消耗。

2)选择 MOFs 作为催化剂时,应重点考察金属节点与有机配体的结合特性、骨架结构稳定性及环境适应性等核心因素,以避免催化反应过程中出现稳定性不足的问题。

3)探索无需牺牲剂的可能性,例如构建光催化 CO_2 还原与高效氧化半反应的耦合体系,将水氧化反应、有机物的氧化降解与选择性氧化等过程相结合。

4)推动 MOFs 基催化剂从实验室研究走向实际应用,开发环境友好型工艺路线,并在设计阶段引入催化剂生命周期评估机制,以促进技术向绿色可持续方向发展。

最后,随着 MOFs 材料及其衍生光催化材料的持续发展与创新,凭借其结构与功能的可调性,MOFs 在光催化 CO_2 还原及其他催化领域潜力巨大,有望展现出广阔的应用前景。

参考文献

[1] IPCC 第六次评估报告第一工作组报告发布 [N]. 中国气象报, 2021-08-10(03)

[2] 张佳欣. 2023 年全球 CO_2 排放再创新高 [N]. 科技日报, 2023-12-06(02)

[3] Sadatshojaie A, Rahimpour M R. Chapter 1-CO_2 emission and air pollution (volatile organic compounds, etc.)-related problems causing climate change[M]//Figoli A, Li Y, Basile A. Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes. Amsterdam: Elsevier, 2020: 1

[4] Sun Sha, Zhang Mingming, Liu Liyun, et al. Synergistic governance efficiency of industrial pollution and CO_2 emissions under the digital economy[J]. Journal of Environmental Management, 2025, 374: 124148. DOI: 10.1016/j.jenvman.2025.124148

[5] Ghil M, Lucarini V. The physics of climate variability and climate change[J]. Reviews of Modern Physics, 2020, 92(3): 035002. DOI: 10.1103/RevModPhys.92.035002

[6] Gan Guangmei, Li Yuan, Zhang Gaoke. Advances in the design of plasmonic photocatalysts for enhanced photocatalytic CO_2 reduction [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 355: 129587. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.129587

[7] Mohtaram S, Sina Mohtaram M, Sabbaghi S, et al. Enhancement strategies in CO_2 conversion and management of biochar supported photocatalyst for effective generation of renewable and sustainable solar energy[J]. Energy Conversion and Management, 2024, 300: 117987. DOI: 10.1016/j.enconman.2023.117987

[8] Inoue T, Fujishima A, Konishi S, et al. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders [J]. Nature, 1979, 277(5698): 637. DOI: 10.1038/277637a0

[9] Mane P, Bagal I V, Bae H, et al. Recent trends and outlooks on engineering of $BiVO_4$ photoanodes toward efficient photoelectrochemical water splitting and CO_2 reduction: a comprehensive review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(94): 39796. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.146

[10] Ren Fuyan, Sun Zhen, Ma Tao, et al. Recent research progress in photocatalytic reduction of CO_2 using g-C_3N_4-based heterostructures [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2025, 53(1): 40. DOI: 10.1016/S1872-5813(24)60482-2

[11] Yang Kaihua, Yang Zhongzhu, Zhang Chang, et al. Recent advances in CdS-based photocatalysts for CO_2 photocatalytic conversion[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 418: 129344. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129344

[12] Zhang Ping, Li Ning, Li Longjian, et al. g-C_3N_4-Based photocatalytic materials for converting CO_2 into energy: a review [J]. Chemphyschem, 2024, 25(17): e202400075. DOI: 10.1002/cphc.202400075

[13] Nagaraju Myakala S, Cherevan A. Atomically precise cluster cocatalysts: missing link toward heterogenized photocatalytic systems [J]. ACS Nano, 2026, 20(1): 99. DOI: 10.1021/acsnano.5c15286

[14] Goldberg L, Mohler O C, Mcmath R R, et al. Carbon dioxide in the infra-red solar spectrum[J]. Physical Review, 1949, 76(12): 1848. DOI: 10.1103/PhysRev.76.1848

[15] Thammavongsy Z, Mercer I P, Yang J Y. Promoting proton coupled electron transfer in redox catalysts through molecular design[J]. Chemical Communications, 2019, 55(70): 10342. DOI: 10.1039/C9CC05139B

[16] Dimitriev O P. Dynamics of excitons in conjugated molecules and organic semiconductor systems[J]. Chemical Reviews, 2022, 122(9): 8487. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00648

[17] Hirakawa T, Kamat P V. Charge separation and catalytic activity of Ag@TiO_2 core-shell composite clusters under UV-irradiation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(11): 3928. DOI: 10.1021/ja042925a

[18] Habisreutinger S N, Schmidt-Mende L, Stolarczyk J K. Photocatalytic reduction of CO_2 on TiO_2 and other semiconductors [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2013, 52(29): 7372. DOI: 10.1002/anie.201207199

[19] Yaghi O M, Li Guangming, Li Hailian. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework[J]. Nature, 1995, 378(6558): 703. DOI: 10.1038/378703a0

[20] Dhakshinamoorthy A, Asiri A M, Garcia H. Metal-organic framework (MOF) compounds: photocatalysts for redox reactions and solar fuel production[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2016, 55(18): 5414. DOI: 10.1002/anie.201505581

[21] Wang Qi, Astruc D. State of the art and prospects in metal-organic framework (MOF)-based and MOF-derived nanocatalysis [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(2): 1438. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00223

[22] Huang Wenyuan, Zhang Ziyi, Xu Jingwen, et al. A versatile strategy for broadening light absorption to ultraviolet-visible region on Zr-based MOF photocatalysts for efficient CO_2 reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 507. DOI: 10.1016/j.cej.2025.160812

[23] Ikreedeegh R R, Tahir M. A critical review in recent developments of metal-organic-frameworks (MOFs) with band engineering alteration for photocatalytic CO_2 reduction to solar fuels[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2021, 43. DOI: 10.1016/j.jcou.2020.101381

[24] Zhou Hongcai, Long J R, Yaghi O M. Introduction to metal-organic frameworks[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 673. DOI: 10.1021/cr300014x

[25] Schoedel A, Ji Z, Yaghi O M. The role of metal-organic frameworks in a carbon-neutral energy cycle[J]. Nature Energy, 2016, 1(4): 16034. DOI: 10.1038/nenergy.2016.34

[26] Sun Kang, Huang Yan, Wang Qingyu, et al. Manipulating the spin state of Co sites in metal-organic frameworks for boosting CO_2 photoreduction[J]. J Am Chem Soc, 2024, 146(5): 3241. DOI: 10.1021/jacs.3c11446

[27] Zhao Qiao, Yang Shiqi, Zhang Shuo, et al. Single MOF based on asymmetric intramolecular electron compartments enables highly efficient photocatalytic CO_2 overall reaction to methanol[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2025: e20298. DOI: 10.1002/anie.

202520298

[28] Fan Zhen, Zhang Hao, Li Mei, et al. Bimetallic cluster metal-organic frameworks for rapid photocatalytic water splitting to produce hydrogen[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2026, 368(1): e70203. DOI: 10.1002/adsc.70203

[29] Chen Siyuan, Xu Xiulan, Gao Hongyi, et al. Fine-tuning the metal oxo cluster composition and phase structure of Ni/Ti bimetallic MOFs for efficient CO_2 reduction[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(17): 9200. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c03239

[30] Gómez-Oliveira E P, de Almeida V F, Castells-Gil J, et al. Inducing reactivity by cluster strain in titanium frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2026, 148(1): 734. DOI: 10.1021/jacs.5c16069

[31] Afreen N, Ahmad N, Kumar G, et al. Porphyrin-based metal-organic frameworks as sustainable photocatalysts for micropollutant degradation: a critical review on structure, mechanism and future perspectives[J]. ACS ES&T Water, 2025, 5(5): 2028. DOI: 10.1021/acsestwater.5c00013

[32] Fang Zhibin, Liu Tingting, Liu Junxue, et al. Boosting interfacial charge-transfer kinetics for efficient overall CO_2 photoreduction via rational design of coordination spheres on metal-organic frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(28): 12515. DOI: 10.1021/jacs.0c05530

[33] Zeng Jinyue, Wang Xiaoshuang, Xie Boru, et al. Large pi-conjugated metal-organic frameworks for infrared-light-driven CO_2 reduction[J]. J Am Chem Soc, 2022, 144(3): 1218. DOI: 10.1021/jacs.1c10110

[34] Wang Bolun, Li Wen, Liu Junmin, et al. Metal-modified Zr-MOFs with AIE ligands for boosting CO_2 adsorption and photoreduction[J]. Advanced Materials, 2025, 37(52): 2407154. DOI: 10.1002/adma.202407154

[35] Guo Xiangyang, Liu Lifang, Xiao Yu, et al. Band gap engineering of metal-organic frameworks for solar fuel productions[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, 435. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.213785

[36] Sun Dengrong, Fu YangheLiu, Wenjun, et al. Studies on photocatalytic CO_2 reduction over NH_2-UiO-66(Zr) and its derivatives: towards a better understanding of photocatalysis on metal-organic frameworks[J]. Chemistry-A European Journal, 2013, 19(42): 14279. DOI: 10.1002/chem.201301728

[37] Zhang Hao, Shi Yawen, Chen Ting, et al. Rational integration of amino functionalization and catalytic site modulation in Zr-MOFs for synergistic enhanced photocatalysis[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2025: e23106. DOI: 10.1002/anie.202523106

[38] Ye Qingyu, Herlinger I A, Fredin L A, et al. Tuning the lifetimes of photoinduced deligation in a metal-organic framework via linker functionalization[J]. J Am Chem Soc, 2025, 147(38): 34690. DOI: 10.1021/jacs.5c09921

[39] Wang Keke, Yan Bin, Zhou Bolin, et al. Acceleration of photoinduced electron transfer by modulating electronegativity of substituents in stable Zr-metal-organic frameworks to boost photocatalytic CO_2 reduction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(26): 33601. DOI: 10.1021/acsami.4c06191

[40] Zhang Hao, Li Cha, Lang Feifan, et al. Precisely tuning band gaps of hexabenzocoronene-based MOFs toward enhanced photocatalysis[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2025, 64(6): e202418017. DOI: 10.1002/anie.202418017

[41] Yu Shuwen, Li Conger, Zhao Shuke , et al. Recent advances in the interfacial engineering of MOF-based mixed matrix membranes for gas separation[J]. Nanoscale, 2024, 16(16): 7716. DOI: 10.1039/d4nr00096j

[42] He Yuou, Zheng Wenyi, Liu Yong, et al. Direct air capture and photoconversion of CO_2 to ethylene by defect-tailored Cu_3-based metal-organic frameworks[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2025: e16438. DOI: 10.1002/anie.202516438

[43] Zhang Mengrui, Zhang Dan, Jing Xu, et al. Engineering NH_2-Cu-NH_2 triple-atom sites in defective MOFs for selective overall photoreduction of CO_2 into CH_3COCH_3[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2024, 63(18): e202402755. DOI: 10.1002/anie.202402755

[44] Gao Mengyang, Yang Guoxiang, Shen Bo, et al. Engineering zirconium metal-organic frameworks for selective photocatalytic CO_2 reduction to C1/C2 fuels: a critical review[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 526: 170896. DOI: 10.1016/j.cej.2025.170896

[45] Li Mei, Zhang Hao, Li Cha, et al. Zirconium-based metal-organic frameworks for photocatalytic CO_2 reduction[J]. Precision Chemistry, 2025, 3(8): 424. DOI: 10.1021/prechem.5c00009

[46] Zhao Xiaoxue, Xu Mengyang, Song Xianghai, et al. Tailored linker defects in UiO-67 with high ligand-to-metal charge transfer toward efficient photoreduction of CO_2[J]. Inorganic Chemistry, 2022, 61(3): 1765. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03690

[47] Yin Ya, Feng Shijia, Xu Xinyu, et al. Multivariate tuning of photosensitization in mixed-linker metal-organic frameworks for efficient CO_2 reduction[J]. J Am Chem Soc, 2025, 147(19): 16481. DOI: 10.1021/jacs.5c02940

[48] Li Mei, Li Cha, Shi Yawen, et al. Embedding metallosalen active sites in Zr-MOF for enhanced selective syngas production from CO_2 photoreduction[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2025, 64(39): e202510810. DOI: 10.1002/anie.202510810

[49] Wang Yinyin, Zhao Jiankang, Cao Cong, et al. Amino-functionalized Cu for efficient electrochemical reduction of CO to acetate[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(6): 3532. DOI: 10.1021/acscatal.2c05140

[50] Ma Zeren, Guan Bin, Guo Jiangfeng, et al. State of the art and prospectives of heterogeneous photocatalysts based on metal-organic frameworks (MOFs): design, modification strategies, and their applications and mechanisms in photodegradation, water splitting, and CO_2 reduction[J]. Catalysis Science & Technology, 2023, 13(15): 4285. DOI: 10.1039/d3cy00479a

[51] Bo Yanan, Gao Chao, Xiong Yujie. Recent advances in engineering active sites for photocatalytic CO_2 reduction[J]. Nanoscale, 2020, 12(23): 12196. DOI: 10.1039/D0NR02596H

[52] Lin Biyun, Lo Tsz W B. Engineering isolated and paired active metal sites on MOFs for photocatalytic CO_2 reduction[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2026, 549: 217329. DOI: 10.1016/j.ccr.2025.217329

[53] Yang Xiaofeng, Wang Aiqin, Qiao Botao, et al. Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis[J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(8): 1740. DOI: 10.1021/ar300361m

[54] Qiao Botao, Wang Aiqin, Yang Xiaofeng, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt_1/FeO_x[J]. Nature Chemistry, 2011, 3(8): 634. DOI: 10.1038/nchem.1095

[55] Liu Hongda, Cheng Min , Liu Yang , et al. Single atoms meet metal-organic frameworks: collaborative efforts for efficient photocatalysis[J]. Energy & Environmental Science, 2022, 15(9): 3722. DOI: 10.1039/d2ee01037b

[56] Fang Zhaohui, Yue Xiaoyang, Li Fang, et al. Functionalized MOF-based photocatalysts for CO_2 reduction[J]. Chemistry-A European Journal, 2023, 29(23): e202203706. DOI: 10.1002/chem.202203706

[57] Luo Zhenghui, Ma Ruijie, Xiao Yiqun, et al. A pyrrole-fused asymmetrical electron acceptor for polymer solar cells with approaching 16% efficiency[J]. Small Structures, 2021, 2(1): 2000052. DOI: 10.1002/sstr.202000052

[58] Wang Shuo, Zhang Jijie, Zong Mengya, et al. Energy level engineering: Ru single atom anchored on Mo-MOF with a $[Mo_8O_{26}(im)_2]^4$-structure acts as a biomimetic photocatalyst[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(13): 7960. DOI: 10.1021/acscatal.

2c01756
[59] Zhang Chengcheng, Yan Yingkui, Huang Hubiao, et al. Efficient and selective photocatalytic oxidation of CH_4 over Fe single-atom-incorporated MOFs under visible light[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(23): 15351. DOI: 10.1021/acscatal.3c03535
[60] Ma Xing, Liu Hang, Yang Weijie, et al. Modulating coordination environment of single-atom catalysts and their proximity to photosensitive units for boosting MOF photocatalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(31): 12220. DOI: 10.1021/jacs.1c05032
[61] Wang Gang, He Chunting, Huang Rong, et al. Photoinduction of Cu single atoms decorated on UiO-66-NH_2 for enhanced photocatalytic reduction of CO_2 to liquid fuels[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(45): 19339. DOI: 10.1021/jacs.0c09599
[62] Zhou Ting, Liu Hong, Xia Tixuan, et al. Optimizing * CO/CO supply by atomically dispersed Fe sites for high-rate CO_2-to-C_2H_4 conversion under visible light[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2025, 64(51): e202517013. DOI: 10.1002/anie.202517013
[63] Zhao Zhenhua, Huang Jiarun, Liao Peiqin, et al. Highly efficient electroreduction of CO_2 to ethanol via asymmetric C—C coupling by a metal-organic framework with heterodimetal dual sites[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(49): 26783. DOI: 10.1021/jacs.3c08974
[64] Shi Wenjie, Lu Tongbu. Recent advances in MOF-based dual-atom catalysts for CO_2 reduction[J]. Chemistry-A European Journal, 2025, 31(28): e202500636. DOI: 10.1002/chem.202500636
[65] Deria P, Mondloch J E, Tylianakis E, et al. Perfluoroalkane functionalization of NU-1000 via solvent-assisted ligand incorporation: synthesis and CO_2 adsorption studies[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(45): 16801. DOI: 10.1021/ja408959g
[66] Chen Di, Chu Bingxian, Li Fayan, et al. Synergistic catalysis by Cu single atoms and atomically Cu-doped Au nanoparticles in a metal-organic framework for photocatalytic CO_2 reduction to C_2H_6[J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, 147(26): 22705. DOI: 10.1021/jacs.5c04364
[67] Bao Tong, Tang Chencheng, Wu Yunuo, et al. Photocatalytic Co-reduction of CO_2 and nitrate over porphyrin metal-organic frameworks: dual atomic active site and nanostructure synergy enhances C—N coupling for urea production[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2025, 64(41): e202512615. DOI: 10.1002/anie.202512615
[68] Tahir M, Ajiwokewu B, Bankole A A, et al. MOF based composites with engineering aspects and morphological developments for photocatalytic CO_2 reduction and hydrogen production: A comprehensive review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109408. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109408
[69] Dao Xiaoyao, Xie Xiafei, Guo Jinhan, et al. Boosting photocatalytic CO_2 reduction efficiency by heterostructures of NH_2-MIL-101(Fe)/g-C_3N_4[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(4): 3946. DOI: 10.1021/acsaem.0c00352
[70] Li Xiaoxiao, Feng Xinya, Meng Delong, et al. Fabrication of TiO_2/MOF type II heterojunction by growth of TiO_2 on Cr-based MOF for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. Crystal Growth & Design, 2025, 25(4): 1182. DOI: 10.1021/acs.cgd.4c01530
[71] Liu Yao, Lü Luotian, Feng Han, et al. Improved CO_2 photoreduction activity and selectivity using an indirect Z-scheme heterojunction of ZIF-67 and $Bi_4O_5Br_2$ nanostructures[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(24): 27846. DOI: 10.1021/acsanm.3c05289
[72] Huang Wenyuan, Zhang Ziyi, Xu Jingwen, et al. Highly selective CO_2 conversion to CH_4 by a N-doped $HTiNbO_5$/NH_2-UiO-66 photocatalyst without a sacrificial electron donor[J]. JACS Au, 2025, 5(3): 1184. DOI: 10.1021/jacsau.4c00998
[73] Ren Jiale, Ma Qianfei, Sun Xiaofeng, et al. Interface-engineering enhanced photocatalytic conversion of CO_2 into solar fuels over S-type Co-Bi_2WO_6@Ce-MOF heterostructured photocatalysts[J]. J Colloid Interface Sci, 2025, 691: 137452. DOI: 10.1016/j.jcis.2025.137452
[74] Cai Zhongjie, Liu Hongwei, Dai Jiajun, et al. Sunlight-driven simultaneous CO_2 reduction and water oxidation using indium-organic framework heterostructures[J]. Nat Commun, 2025, 16(1): 2601. DOI: 10.1038/s41467-025-57742-5
[75] Li Yuemei, Hou Zhuangzhuang, Wan Xiaodong, et al. Halide perovskite-based heterostructures for photocatalytic CO_2 conversion[J]. Rare Metals, 2024, 43(11): 5453. DOI: 10.1007/s12598-024-02864-w
[76] Ali A, Khan A A, Ahmad I, et al. Strategic advances in perovskite oxide photocatalysts for efficient CO_2 reduction: challenges and future outlook[J]. Materials Today, 2026, 92: 857. DOI: 10.1016/j.mattod.2025.12.028
[77] Xiao Mu, Hao Mengmeng, Lyu Miaoqiang, et al. Surface ligands stabilized lead halide perovskite quantum dot photocatalyst for visible light-driven hydrogen generation[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(48): 1905683. DOI: 10.1002/adfm.201905683
[78] Wu Liyuan, Mu Yanfei, Guo Xiaoxuan, et al. Encapsulating perovskite quantum dots in iron-based metal-organic frameworks (MOFs) for efficient photocatalytic CO_2 reduction[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2019, 58(28): 9491. DOI: 10.1002/anie.201904537
[79] Hou Yuanming, Zhang Yanqing, Jiao Shilong, et al. High catalytic activity and stability of visible-light-driven CO_2 reduction via $CsPbBr_3$ QDs/Cu-BTC core-shell photocatalysts[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, 13(7): 5007. DOI: 10.1039/D4TA07190E

(编辑　赵丽莹)