



Design, Synthesis, and Application of MOF-on-MOF-Derived Carbon Nanotubes for Photocatalytic Alcohol Oxidation

S. Daliran*¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Chemistry, Lorestan University, Khorramabad, Iran

Received: 2026-06-10

Revised: 2026-07-15

Accepted: 2026-08-10

Abstract: In this study, a novel composite carbon nanotube material, designated as PCN/ZIF-CNT, was synthesized for the first time from a PCN-600(Ni)@ZIF-67(Co, Cu) precursor. The metal-organic framework (MOF) ZIF-67 was initially grown on a nickel-porphyrinic MOF, PCN-600(Ni), which contains iron oxide nodes. This hierarchical structure was subsequently subjected to controlled pyrolysis under a mixed acetylene/hydrogen atmosphere at 800 °C, yielding a composite structure of carbon nanotubes embedded with multimetallic nanoparticles (Co, Ni, Fe, Cu). The successful formation was confirmed by various techniques, including XRD, SEM, TEM, and elemental analysis. Photoluminescence (PL) studies revealed a significant decrease in the emission intensity of the final composite compared to its precursor, providing strong evidence for efficient charge transfer and effective suppression of charge carrier (electron-hole) recombination within the architecture. This material was then employed as a photocatalyst for the selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde under visible-LED-light irradiation. Under optimized conditions, benzaldehyde was obtained with a yield of approximately 99% and high selectivity. The photocatalytic performance remained stable over four consecutive reaction cycles, demonstrating robustness. This exceptional performance is attributed to the unique composite structure, where the carbon nanotubes provide pathways for rapid charge transport, and the encapsulated multimetallic nanoparticles serve as highly active catalytic sites.

Keywords: Metal-Organic Frameworks, Heterogeneous catalyst, Carbon Nanotubes, Hybrids, Photooxidation of alcohol

Corresponding Author. Email: daliran.s@lu.ac.ir

How to Cite This Article:

Daliran S. Design, Synthesis, and Application of MOF-on-MOF-Derived Carbon Nanotubes for Photocatalytic Alcohol Oxidation. Nanomeghyas. 2026;(0):e738423 (In Persian). doi: 10.22034/ns.2026.2091265.1433



This is an open access article under the CC-BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

طراحی، سنتز و کاربرد نانولوله‌های کربنی مشتق‌شده از ساختار MOF-on-MOF در اکسایش فوتوکاتالیستی الکل

صبا دلیران^{*}

^۱گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه لرستان، خرم آباد

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۵/۱۹

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۵/۰۴/۲۴

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۳/۲۰

چکیده: در این پژوهش، برای اولین بار یک نانولوله کربنی کامپوزیتی با نام PCN/ZIF-CNT از پیش‌ساز PCN-600(Ni)@ZIF-67(Co, PCN-600(Ni) روی ZIF-67(Co) سنتز شد. ابتدا Cu سنتز شد. ابتدا ZIF-67(Co) روی PCN-600(Ni) رشد داده شد و سپس با اعمال پیرولیز در اتمسفر هیدروژن/استیلن در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، کامپوزیتی از نانولوله‌های کربنی حاوی نانوذرات چندفلزی (کبالت، نیکل، آهن و مس) تشکیل شد. تکنیک‌های شناسایی‌های مختلف مانند پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ‌های الکترونی SEM و TEM به همراه آنالیز عنصری تشکیل موفقیت آمیز این نانوساختار را تأیید می‌کند. مطالعات طیفی فوتولومینسانس کاهش قابل توجه شدت نشر نمونه کامپوزیت نهایی را در مقایسه با پیش‌ساز نشان داد، که گواه بارز انتقال بار کارآمد و مهار مؤثر نوترکیبی حامل‌های بار در این ساختار است. سپس این ساختار بعنوان فوتوکاتالیست برای اکسایش گزینی بنزیل الکل به بنزالدهید در حضور نور مرئی مورد استفاده قرار گرفت. تحت شرایط بهینه، بنزالدهید با بازده حدود ۹۹ درصد و گزینش‌پذیری بالا حاصل شد و عملکرد فوتوکاتالیست پس از چهار چرخه متوالی بدون افت محسوس، پایداری خود را نشان داد. این عملکرد فوق العاده را می‌توان به ساختار منحصر به فرد کامپوزیت، متشکل از نانولوله‌های کربنی که مسیرهایی برای انتقال سریع بار فراهم می‌کنند و نانوذرات فلزی محصورشده که به عنوان مراکز فعال عمل می‌نمایند، نسبت داد.

واژگان کلیدی: چارچوب‌های فلز-آلی، کاتالیست ناهمگن، ساختارهای هیبریدی، نانولوله‌های کربنی، فوتو اکسایش گزینشی بنزیل الکل

نویسنده مسئول: daliran.s@lu.ac.ir

نحوه استناد به این مقاله: دلیران صبا. طراحی، سنتز و کاربرد نانولوله‌های کربنی مشتق‌شده از ساختار MOF-on-MOF در اکسایش فوتوکاتالیستی الکل. Nanomeghyas. 1405();e738423. doi: 10.22034/ns.2026.2091265.1433

این مقاله تحت مجوز دسترسی آزاد CC-BY منتشر شده است (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



۱- مقدمه

اکسایش انتخابی الکل‌های بنزلی به آلدئیدهای مربوطه، از واکنش‌های مهم در سنتز مواد شیمیایی با ارزش افزوده بالا محسوب می‌شود. آلدئیدها در صنایع داروسازی، عطر و مواد شیمیایی کاربرد گسترده‌ای دارند [۱،۲]. روش‌های سنتی اکسایش الکل‌ها اغلب شامل استفاده از اکسیدان‌های قوی و خطرناک (مانند کرومیم یا پرمنگنات) می‌باشد که با مشکلات جدی از جمله تولید پسماند‌های سمی، شرایط واکنش نامطلوب و گزینش‌پذیری پایین مواجه هستند [۳]. در این راستا، فوتوکاتالیست‌ها به عنوان یک راهکار سبز و پایدار با استفاده از نور مرئی به عنوان منبع انرژی پاک، جایگزین امیدوارکننده‌ای برای روش‌های سنتی و گرمایی است [۴،۵].

در سال‌های اخیر، فوتوکاتالیست‌های متنوعی با هدف بهبود بازده فرآیندهای تبدیل انرژی نوری و تصفیه آلاینده‌ها مورد بررسی گسترده قرار گرفته‌اند. از جمله این مواد می‌توان به نیمه‌هادی‌های معدنی متداول مانند TiO_2 [۶] و نیز کامپوزیت‌های هیبریدی پیشرفته‌تر نظیر $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ [۷] اشاره کرد. در این میان، چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) به عنوان دسته‌ای نوین و بسیار امیدبخش از مواد متخلخل، توجه قابل توجهی را به خود جلب کرده‌اند. چارچوب‌های فلز-آلی از جمله مهم‌ترین و انقلابی‌ترین مواد سنتزی در شیمی مدرن محسوب می‌شوند، به گونه‌ای که جایزه نوبل شیمی سال ۲۰۲۵ به دلیل توسعه این مواد به سه دانشمند برجسته در این حوزه اعطا گردید. MOFs از اتصال گره‌های فلزی یا خوشه‌های معدنی به لیگاند‌های آلی تشکیل شده‌اند و ساختارهای بلوری با تخلخل بالا، سطح ویژه فوق‌العاده زیاد و قابلیت تنظیم دقیق شیمیایی و ساختاری را ارائه می‌دهند. این ویژگی‌ها آن‌ها را به گزینه‌هایی ایده‌آل برای طراحی کاتالیست‌های موثر با سایت‌های فعال قابل دسترسی و قابل تنظیم تبدیل کرده است. نمونه‌هایی مانند-MIL-101(Cr) [۸] کارایی بالای این مواد را در جذب و کاتالیز نشان داده‌اند. با این حال، علیرغم مزایای چشمگیر، بسیاری از MOFs به‌طور ذاتی از پایداری نوری و الکترونیکی محدود برخوردارند که در کاربردهای فوتوکاتالیستی به عنوان یک چالش جدی ظاهر می‌شود [۹،۱۰]. این ضعف اغلب به بازده کوانتومی پایین و کاهش عملکرد در چرخه‌های متوالی منجر می‌گردد.

یکی از راهبردهای موثر برای غلبه بر این چالش، تبدیل کاتالیست‌های مبتنی بر چارچوب فلز-آلی به کامپوزیت‌های کربنی پایدار از طریق فرآیند پیرولیز کنترل شده است. این فرآیند نه تنها پایداری مکانیکی و شیمیایی ماده را به شدت افزایش می‌دهد، بلکه با ایجاد هدایت الکتریکی بالا، انتقال بار را تسهیل می‌کند [۱۱،۱۲]. تحقیقات نشان داده است که نانولوله‌های کربنی (CNTs) می‌توانند به عنوان بسترهایی برای انتقال الکترون‌های برانگیخته عمل کرده و به طور مؤثری از نوترکیبی آن‌ها (الکترون/حفره) جلوگیری کند [۱۳]. همچنین، به دام اندازی نانوذرات فلزی درون این

ساختارهای کربنی از کلوخه‌شدن آن‌ها جلوگیری کرده و سایت‌های فعال بیشتری را برای واکنش‌های هدف فراهم می‌آورد [۱۴]. با این حال، سنتز درجا نانولوله‌های کربنی و کنترل همزمان یکپارچگی و پراکندگی فلزات در ساختار نهایی چالش برانگیز است. رویکرد-MOF "on-MOF" که در آن یک چارچوب فلز-آلی ثانویه بر روی چارچوب فلز-آلی اولیه رشد داده می‌شود، یک راهکار نوین برای ایجاد ساختارهای هیبریدی با ترکیب شیمیایی و تخلخل کنترل شده است [۱۵]. این معماری می‌تواند به عنوان یک پیش‌ساز ایده‌آل برای سنتز کامپوزیت‌های کربنی پیچیده با خواص هم افزایی عمل کند [۱۶]. به عنوان نمونه، هان و همکاران با استفاده از رشد ZIF-67 بر روی InOF-1 و پیرولیز آن، ساختار ناهمگن کربنی نیتروژن دوطرفه شده و چندفلزی سنتز کردند که عملکرد بالایی در کاهش فوتوکاتالیستی دی اکسید کربن نشان داد [۱۷]. در مطالعه‌ای دیگر، وانگ و همکاران با سنتز کامپوزیت ZIF-8@ZIF-67 و کربونیزاسیون آن، موفق به تولید نانولوله‌های کربنی شدند و نشان دادند که حضور فلز، علاوه بر نقش کاتالیزوری در رشد CNTها، از تجمع نانوذرات جلوگیری می‌کند [۱۸]. این یافته‌ها نشان می‌دهد که معماری MOF-on-MOF با فراهم سازی توزیع همگن گونه‌های فلزی در یک محیط کربنی متخلخل، راهی مؤثر برای غلبه بر چالش‌های سنتز درجای نانولوله‌های کربنی و کنترل یکپارچگی ساختار نهایی ارائه می‌دهد.

در این مطالعه، یک روش دو مرحله‌ای برای سنتز نانوکاتالیست پیشرفته‌ای با پایه کربنی گزارش شده است. در مرحله اول، یک پیش‌ساز چارچوب فلز-آلی هیبریدی از طریق رشد ZIF-67 بر روی PCN-600(Ni) سنتز شد. در مرحله بعد، این پیش‌ساز تحت عملیات پیرولیز کنترل شده در اتمسفری از گازهای آرگون، هیدروژن و استیلن قرار گرفت تا به صورت درجا به نانولوله‌های کربنی چند فلزی PCN/ZIF-CNT تبدیل شود. در ادامه، عملکرد این کامپوزیت نانولوله کربن-فلزی به عنوان یک فوتوکاتالیست کارآمد در اکسایش انتخابی بنزیل الکل به آلدئید تحت تابش نور مرئی و در شرایط ملایم مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاکی از دستیابی به بازده و گزینش‌پذیری قابل توجه همراه با پایداری کاتالیست در استفاده مجدد بود. این عملکرد استثنایی را می‌توان به ساختار یکپارچه کامپوزیت، توزیع یکنواخت سایت‌های فعال فلزی و تخلخل موثر را به طور همزمان فراهم می‌کند، نسبت داد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و ابزارها

مواد شامل ۲-متیل ایمیدازول، پروپونیک اسید، پیرول، ۴-متیل فرمیل بنزوات، تری فلوئورواستیک اسید، دی‌متیل فرماید، کلرید نیکل، کبالت نیترات ۶ آبه، مس نیترات ۳ آبه، استات آهن، اتانول، متانول، استون و بنزیل

اضافه شد. واکنش به مدت ۱۲ ساعت تحت همزدن مداوم قرار گرفت. محصول جامد حاصل با سانتریفیوژ در ۹۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳ دقیقه جمع‌آوری شده و جهت خالص‌سازی، سه بار با اتانول شستشو داده شد. در نهایت، نمونه در آون خلاء در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۲ ساعت خشک شد تا پودر بنفش‌رنگ PCN/ZIF حاصل گردد.

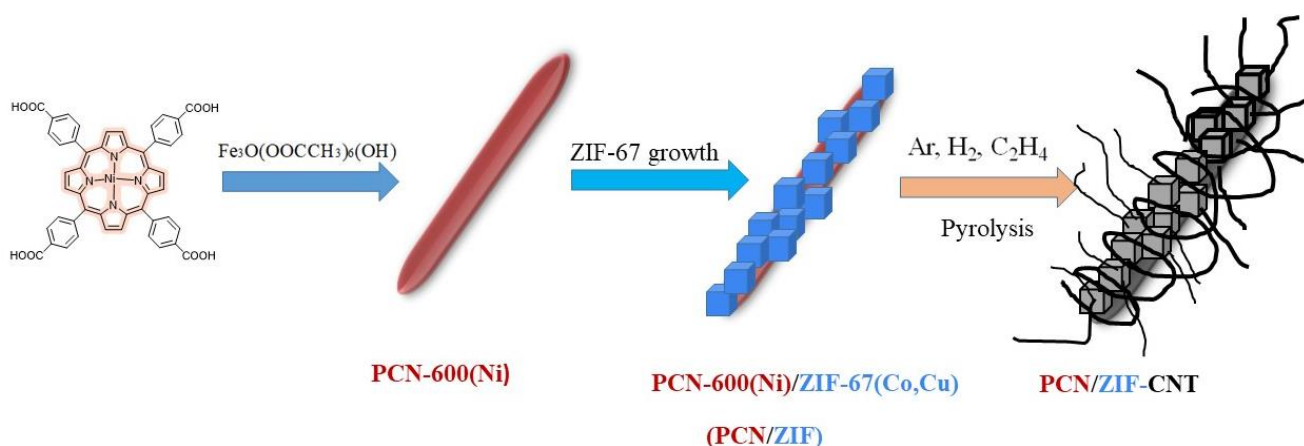
۲-۳- سنتز نانولوله‌های کربنی بر روی بستر PCN/ZIF

نمونه‌های پودری بنفش‌رنگ PCN/ZIF در یک بوتله آلومینایی قرار داده شده و به داخل کوره لوله‌ای با قابلیت کنترل اتمسفر انتقال یافت. فرآیند تولید نانولوله با افزایش دمای کوره تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت جریان گاز آرگون با دبی ۱۰۰ sccm آغاز شد. در این دما و به مدت ۶۰ دقیقه جریان گازهای هیدروژن (۱۰۰ sccm) و استیلن (۵/۵ sccm) به صورت همزمان به راکتور وارد شدند. در این شرایط، مکان‌های فلزی موجود در ساختار به عنوان کاتالیست عمل نموده و منجر به رشد نانولوله‌های کربنی بر روی سطح بستر شدند. پس از اتمام زمان واکنش، جریان گازهای هیدروژن و استیلن قطع شد و نمونه سنتز شده (PCN/ZIF-CNT) به آهستگی و تحت جریان گاز آرگون تا دمای اتاق سرد شد (طرح ۱).

الکل می‌باشند. همه این مواد از شرکت مرک (Merck) آلمان یا سیگما-آلدیج تهیه شده‌اند. طیف FT-IR ترکیبات به وسیله اسپکتروفتومتر TENSOR 27 ساخت شرکت BRUKER کشور آلمان و با استفاده از قرص KBr به دست آمده است. دستگاه سانتریفیوژ مدل ۵۸۱۰ اپندرف (آلمان) برای جداسازی و شستشوی محصولات استفاده شد. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-EDX) مدل MIRA3 و ساخت کشور چک، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل JEM-100C با ولتاژ شتابدهندگی ۱۰۰ keV، طیف سنجی فوتولومینسانس با استفاده از دستگاه Perkin Elmer مدل LS55 و دستگاه الگوی پراش اشعه ایکس PXRD مدل x'pert pro MPD ساخت کشور هلند جهت آنالیز و تعیین ساختار استفاده شدند. پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) تعیین شد. از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مدل VARIAN CP-3800 ساخت آمریکا که مجهز به دریچه تزریق از نوع split/splitless و ستون کاپیلاری CP-VF-5ms (۰/۲۵mm × m) با ضخامت فاز ساکن ۰/۲۵ μm و آشکارساز اسپکترومتر جرمی (MS) مدل SATURN 2000 استفاده شدند.

۲-۲- تهیه هیبرید PCN/ZIF

۴۰ میلی‌گرم از PCN-600(Ni) که به روش گزارش شده در مرجع [۱۹] سنتز شده بود، در ۲۰ میلی‌لیتر متانول به مدت ۲۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک پراکنده شد. سپس، یک محلول متانولی حاوی ۰/۹ میلی‌مول (۰/۲۶۲ گرم) نیترات کبالت ۶ آبه، ۰/۴۵ میلی‌مول (۰/۱۰۹ گرم) نیترات مس ۳ آبه، ۷/۴۴ میلی‌مول (۰/۶۱۲ گرم) از ۲-متیل‌ایمیدازول به مخلوط فوق



طرح ۱- مراحل سنتز CNT-ZIF/PCN

۴-۲- روش عمومی اکسایش بنزیل الکل‌ها در حضور کاتالیزور PCN/ZIF-CNT

کاتالیست PCN/ZIF-CNT (۱۰ میلی گرم) و بنزیل الکل (۵/۰ میلی مول) را در دمای محیط و حلال (۳ تا ۵ میلی لیتر)، تابش نور مرئی و گاز اکسیژن (بادکنک حاوی اکسیژن) تحت واکنش قرار می‌دهیم. پیشرفت واکنش توسط TLC (مخلوط)

اتیل استات و n-هگزان با نسبت ۷:۳ دنبال و همچنین محصول به دست آمده با دستگاه کروماتوگرافی گازی-جرمی (GC-MS) تایید شد. پس از اتمام واکنش، کاتالیست از مخلوط واکنش جدا شده و چندین مرتبه با استون شستشو داده شده و بعد از خشک شدن مجدداً مورد استفاده قرار می‌گیرد.

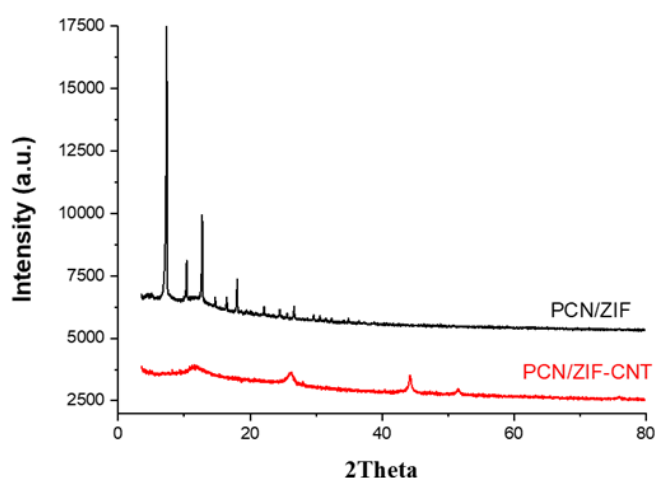
۳- نتایج و بحث

۱-۳- شناسایی کاتالیست

کاتالیزور PCN/ZIF-CNT همانطور که در طرح ۱ نشان داده شده است، سنتز شد. یک چارچوب مزو حفره PCN-600(Fe) تهیه شده به روش حلال گرمایی، شامل اتصال‌دهنده‌های Ni-TCPP (Ni(II) مزو-تترا(۴-کربوکسی فنیل)پورفیرین) حاوی فلز آهن به عنوان الگو استفاده شد. سپس چارچوب فلز-آلی دو فلزی ZIF-67 از طریق کئوردیناسیون ۲-متیل ایمیدازول با یون‌های کبالت (II) و مس (II) روی چارچوب فلز-آلی پورفیرینی رشد داده شد تا پیش‌ساز PCN/ZIF حاصل شود. سپس تحت فرآیند حرارتی این پیش‌ساز در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد تحت اتمسفر استیلن/هیدروژن/آرگون، ماده نهایی PCN/ZIF-CNT بدست آمد طرح ۱.

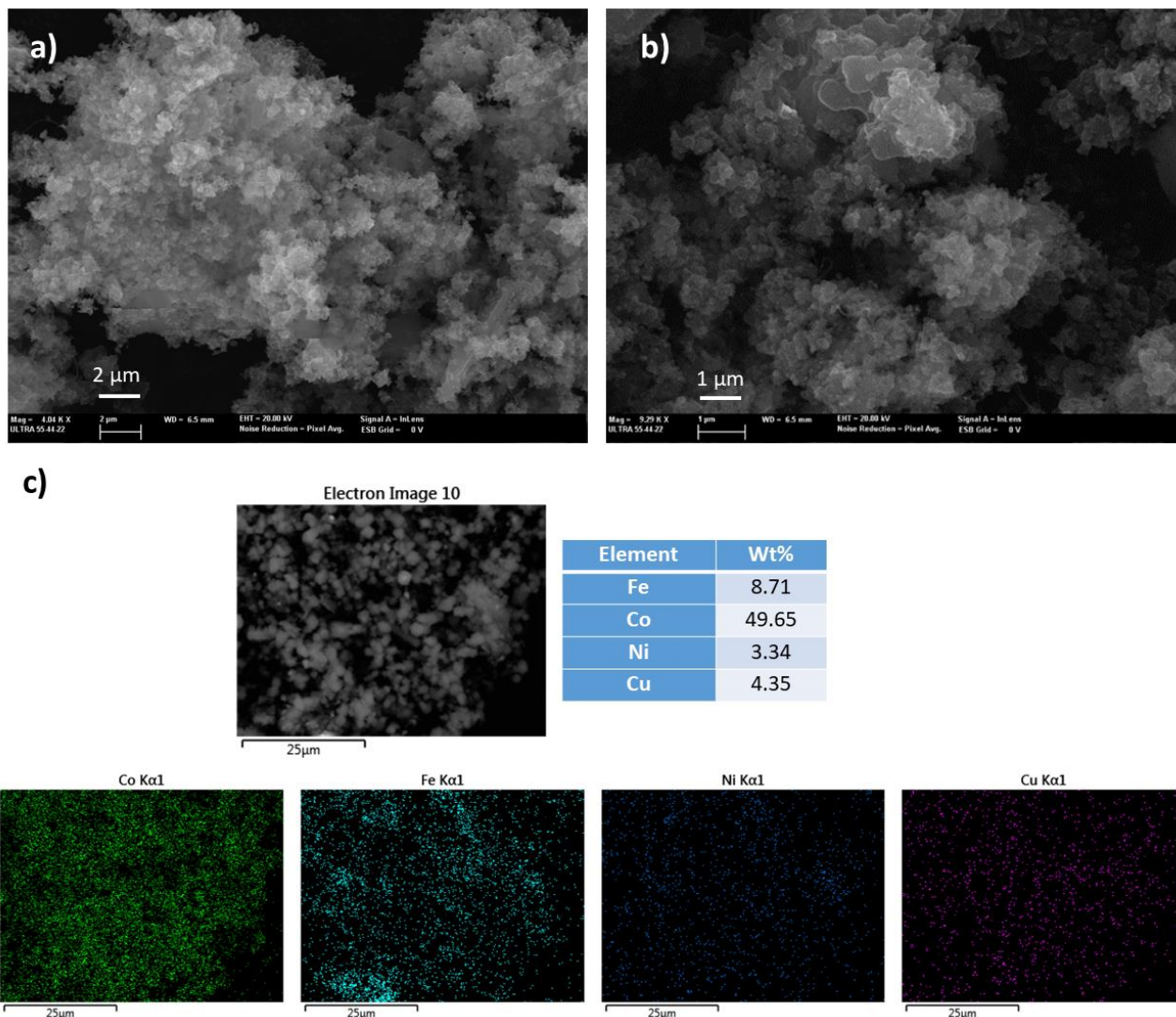
در الگوی پراش پرتو ایکس (PXR) مربوط به پیش‌ساز هیبریدی PCN/ZIF (طرح ۲)، پیک‌های مشاهده‌شده در زوایای $2\theta = 7.4^\circ$ ، 10.4° ، 13.1° ، 14.7° ، 16.4° و 18.1° درجه (در محدوده ۵ تا ۲۰ درجه)، تشکیل موفقیت‌آمیز ساختار هیبریدی حاوی هر دو فاز بلوری PCN-600 و ZIF-67 را تأیید می‌کنند. در مقابل، الگوی پراشی نمونه پیرولیز

شده (PCN/ZIF-CNT) حاکی از تشکیل یک ساختار آمورف کربنی است که با یک پیک پهن در حدود ۲۶ درجه (مربوط به صفحه‌ی (۰۰۲) کربن گرافیتی) همراه می‌باشد. این پیک، مؤید حضور نانولوله‌های کربنی و بستر کربنی گرافیتی شده است [۲۰-۲۲]. علاوه بر این، پیک‌های تیز اضافی در زوایای $2\theta = 20.2^\circ$ ، 44.2° و 51.5° درجه به ترتیب به صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) نانوذرات فلزی تشکیل‌شده نسبت داده شدند که پیرولیز کامل پیش‌سازهای فلز-آلی در طول فرآیند کربنیزاسیون را به روشنی تأیید می‌کنند (طرح ۲).



طرح ۲- الگوی PXR برای ساختارهای برپایه PCN

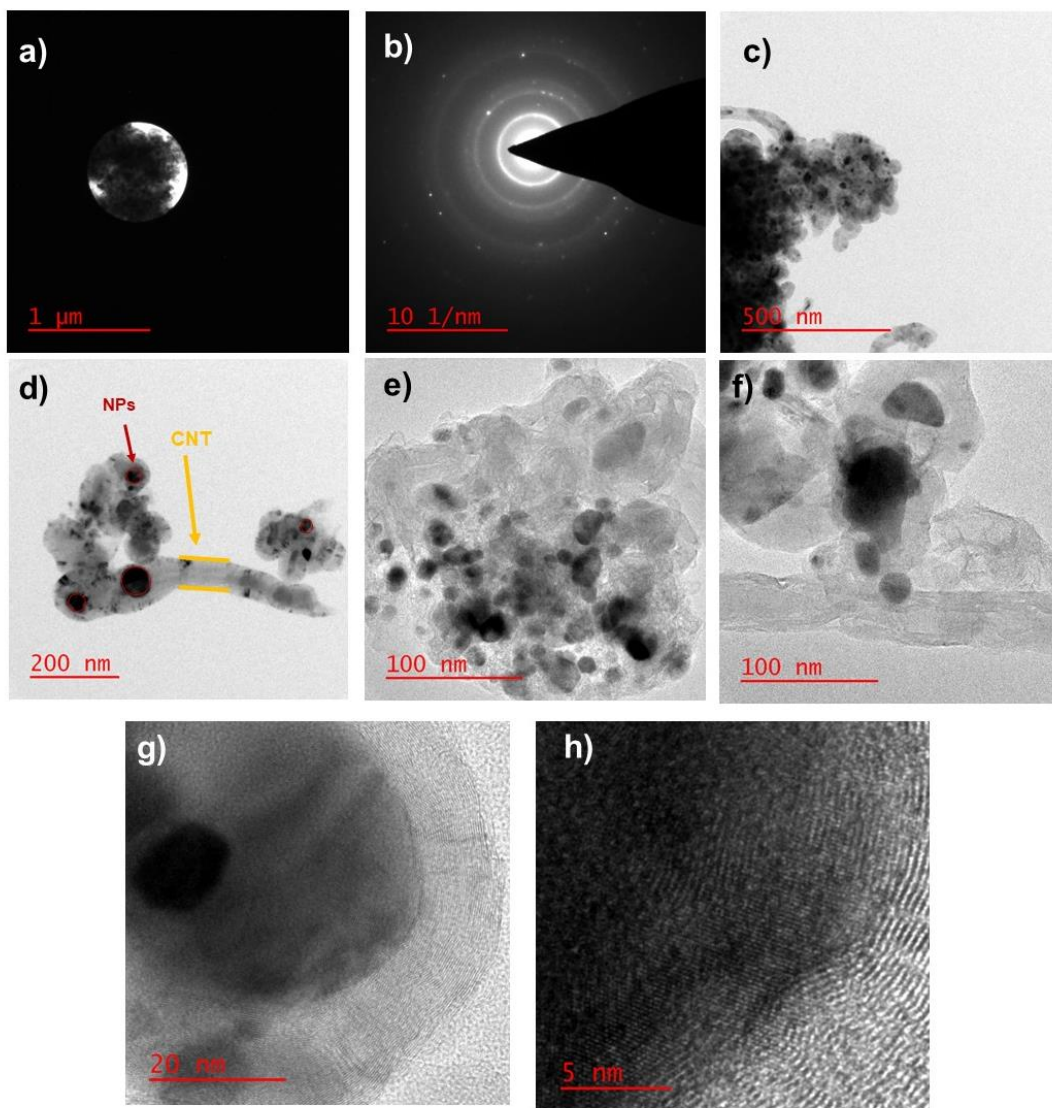
نتایج آنالیزهای SEM و TEM ساختار نانوکامپوزیت PCN/ZIF-CNT را تأیید می‌کنند. تصاویر SEM (طرح ۳) یک ساختار میله‌ای شکل را نشان می‌دهند که از مرکز به صورت شعاعی رشد کرده‌اند. همچنین، آنالیز عنصری EDX درصد وزنی و توزیع یکنواخت چهار فلز مورد نظر را در سرتاسر بستر کربنی نشان می‌دهد. درصد وزنی عناصر بصورت زیر می‌باشد: آهن (Fe) ۸/۷۱ درصد، کبالت (Co) ۴۹/۶۵ درصد، نیکل (Ni) ۳/۳۴ درصد و مس (Cu) ۴/۳۵ درصد.



طرح ۳- تصاویر SEM/EDX از نانولوله های کربنی PCN/ZIF-CNT

مسیرهای بالقوه برای انتقال سریع جرم و بار عمل می کنند. همچنین، ذرات محصور شده در درون حفره نانولوله (دایره های قرمز رنگ) که به طور کامل توسط دیواره های کربنی احاطه شده اند، به وضوح دیده می شوند. در تصاویر با وضوح بالا (g) و (h)، فاصله بین صفحات گرافیتی در دیواره نانولوله حدود ۰/۳۴ نانومتر (۴/۳ آنگستروم) است و با فاصله استاندارد صفحات گرافیت مطابقت دارد. شماتیک ترسیم شده در این تصاویر، موقعیت نانوذرات فلزی را درون لوله و همچنین جهت رشد لوله ها را به صورت شماتیک نشان می دهد. وجود این نانوذرات فلزی نه تنها به عنوان سایت های فعال کاتالیزوری عمل می کنند، بلکه نقش کلیدی در کاتالیز رشد نانولوله ها رشد از نوک در طی فرآیند پیرولیز ایفا می نمایند.

به منظور بررسی دقیق ساختار درونی و نحوه توزیع نانوذرات فلزی در کامپوزیت نهایی، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. تصاویر مربوطه در طرح ۴ ارائه شده اند. در تصاویر (a) و (b)، الگوی پراش الکترونی ناحیه انتخاب شده (SAED) شامل حلقه های پراش پهن است که نشان دهنده ماهیت چندبلوری و نیمه گرافیتی دیواره نانولوله ها می باشد. در تصاویر (c) تا (f)، تشکیل انبوهی از نانولوله های کربنی چنددیواره با قطر متوسط ۵۰ نانومتر به وضوح قابل مشاهده است. نانولوله ها دارای ساختاری لوله ای دراز، با دیواره های نسبتاً صاف و نسبت ابعادی بالا هستند و به صورت درهم تنیده اما با توزیع نسبتاً یکنواخت در سطح بستر کربنی رشد کرده اند. حفره های داخلی لوله ها (با فلش ها نشان داده شده اند) به عنوان



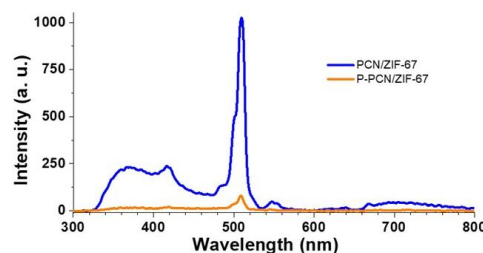
طرح ۴- تصاویر TEM ساختارهای قبل و بعد از رشد نانولوله کربنی

سپس فوتولومینسانس ساختارها مورد بررسی قرار گرفت. شدت فوتولومینسانس PCN/ZIF-CNT (نمودار نارنجی رنگ در طرح ۵a) به طور قابل توجهی کمتر از پیش ماده PCN/ZIF (نمودار آبی رنگ در طرح ۵a) است. این کاهش/خاموشی نشان می‌دهد که ساختار نانولوله کربنی (CNT) مسیری کارآمد برای تخلیه الکترون‌های برانگیخته شده نوری از نوار رسانش فراهم می‌کند و به طور موثر نوترکیبی حامل‌های بار را مانع می‌شود (۵b). جداسازی و مهاجرت کارآمد این الکترون‌ها به طور قابل توجهی عملکرد فوتوکاتالیستی این ماده را افزایش می‌دهد.

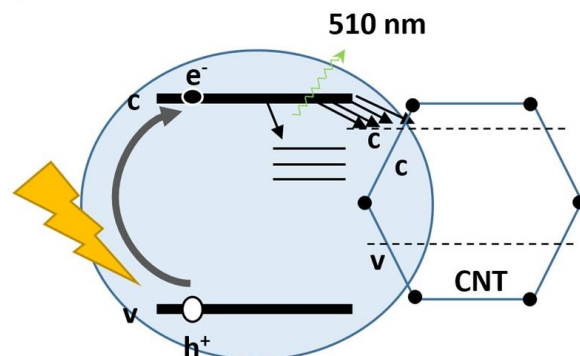
۳-۲- بررسی فعالیت کاتالیستی PCN/ZIF-CNT

بررسی فوتوکاتالیستی اکسیداسیون بنزیل الکل به بنزالدئید با استفاده از PCN/ZIF-CNT نشان داد که این کاتالیست عملکرد کاتالیستی چشمگیری در اکسیداسیون فوتوکاتالیستی بنزیل الکل به بنزالدئید دارد. همان‌طور که در جدول ۱ آمده است، این کاتالیست تحت تابش نور مرئی و با استفاده از اکسیژن مولکولی (۱ اتمسفر) به عنوان اکسیدان سبز و حلال استونیتریل، بازده فوق العاده (بیش از ۹۹ درصد تبدیل و گزینش‌پذیری) از خود نشان داد. نتایج حاصل از ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های مختلف در اکسیداسیون بنزیل الکل به بنزالدئید نشان می‌دهد که عملکرد کاتالیست PCN/ZIF-CNT با بازده فوق العاده ۹۹ درصد (ردیف ۶ و ۷) نسبت به سایر کاتالیست‌ها برتری واضحی نشان می‌دهد. کاتالیست‌های PCN-600(Ni) و ZIF-67(Co) به تنهایی به ترتیب تنها ۶۰ و ۴۵ درصد بازده دارند (ردیف ۲ و ۳). ترکیب فیزیکی این دو کاتالیست ZIF-67(Co)@PCN-600(Ni) با ۶۵ درصد بازده (ردیف ۴) نشان می‌دهد که صرف مخلوط کردن مواد منجر به عملکرد مطلوب نمی‌شود. افزایش مقدار PCN/ZIF-CNT از ۵ به ۱۰ میلی‌گرم، بازده را از ۸۱ درصد به بیش از ۹۹ درصد افزایش می‌دهد (ردیف ۵ به ۶). افزایش بیشتر به ۱۵ میلی‌گرم تغییری در بازده ایجاد نمی‌کند (ردیف ۷)، که نشان‌دهنده نقطه بهینه ۱۰ میلی‌گرم برای مقدار کاتالیست است. تأثیر پارامترهای دیگر واکنش از جمله حذف نور مرئی (ردیف ۸) بازده را به ۱۵ درصد کاهش می‌دهد. حذف جو اکسیژن (ردیف ۹) بازده را به ۷۵ درصد می‌رساند. این نتایج تأیید می‌کند که هر دو عامل نور و اکسیژن برای دستیابی به حداکثر بازده ضروری هستند. مقایسه کارایی کاتالیست با شرایط بدون استفاده از آن (ردیف ۱)، نشان‌دهنده کارایی بالای کاتالیست می‌باشد.

a)

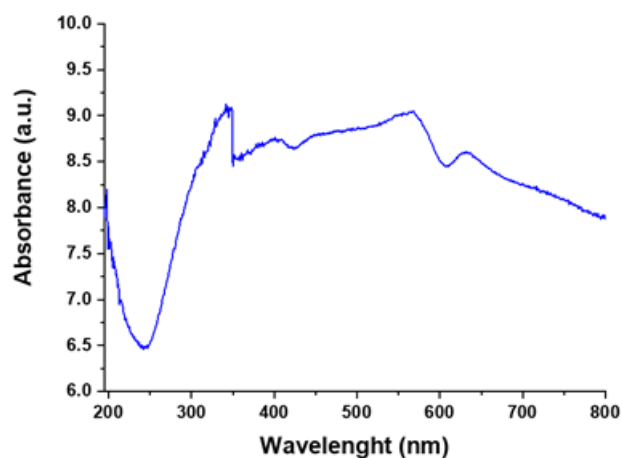


b)



طرح ۵- آنالیز فوتولومینسانس ساختارهای قبل و بعد از رشد نانولوله کربنی (a) و مکانیسم پیشنهادی الکترون‌های تهیج شده در ساختار (b)

همچنین، طیف جذب UV-Vis نمونه PCN/ZIF-CNT طرح ۶ جذب قوی و گسترده‌ای در محدوده مرئی (۸۰۰-۳۰۰ نانومتر) را نشان می‌دهد که ماکزیم آن در حدود ۵۵۰ نانومتر واقع شده است. با استفاده از رابطه Tauc و رابطه $E_g = 1240/\lambda$ این برونمایی داده‌ها، گاف انرژی نوری این ماده ۱/۶۷ الکترون ولت محاسبه شد. این مقدار گاف انرژی برای کاربردهای فوتوکاتالیستی بسیار مناسب است.

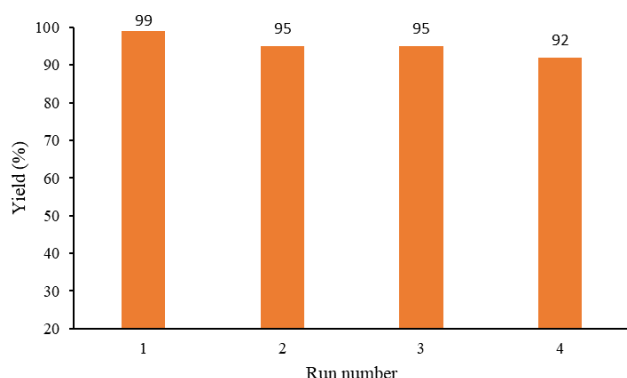


طرح ۶- طیف UV/Vis حالت جامد PCN/ZIF-CNT

جدول ۱- بهینه سازی اکسیداسیون کاتالیستی بنزیل الکل به بنزالدهید در شرایط مختلف

<chem>c1ccccc1CO</chem> $\xrightarrow[\text{Condition}]{\text{Cat.}}$ <chem>c1ccccc1C=O</chem>						
ردیف	کاتالیست	میزان کاتالیست بر حسب (mg)	نور مرئی	جو اکسیژن	زمان (h)	بازده (%)
۱	-	-	+	+	۲۴	-
۲	PCN-600(Ni)	۱۰	+	+	۱۲	۶۰
۳	ZIF-67(Co)	۱۰	+	+	۱۲	۴۵
۴	ZIF-67(Co)@PCN-600(Ni) :	۱۰	+	+	۱۲	۶۵
۵	PCN/ZIF-CNT	۵	+	+	۱۲	۸۱
۶	PCN/ZIF-CNT	۱۰	+	+	۱۲	>۹۹
۷	PCN/ZIF-CNT	۱۵	+	+	۱۲	>۹۹
۸	PCN/ZIF-CNT	۱۰	-	+	۱۲	۱۵
۹	PCN/ZIF-CNT	۱۰	+	-	۱۲	۷۵

شرایط واکنش: بنزیل الکل (۰/۵ میلی مول)، جو اکسیژن (۱ اتمسفر)، حلال (۳ تا ۵ میلی لیتر)، نور مرئی و دمای اتاق



طرح ۷- استفاده از فوتوکاتالیست PCN/ZIF-CNT تا چهار مرتبه

مقایسه عملکرد کاتالیست سنتز شده در این پژوهش با سایر کارهای گزارش شده، برتری چشمگیر آن را به وضوح نشان می‌دهد (جدول ۲). کاتالیست هیبریدی PCN/ZIF-CNT با دستیابی به بازده عالی و گزینش پذیری بیش از ۹۹ درصد به سمت بنزالدهید، ضمن استفاده از مقدار کاتالیست کمتر (۱۰ میلی گرم) و غلظت بالاتر واکنش دهنده (۰/۵ میلی مول)، تحت تابش نور مرئی LED (به عنوان یک منبع نور پایدار، کم مصرف و ایمن) عملکردی برتر از خود نشان داده است. در مقابل، سیستم‌های گزارش شده پیشین نه تنها بازده تبدیل کمتری داشته‌اند، بلکه از منابع نوری پرتوان‌تر (مانند لامپ زنون) و استفاده کرده‌اند. این برتری‌های فعالیت ویژه بالاتر، صرفه جویی در مصرف کاتالیست و قابلیت مقیاس پذیری بهتر سیستم پیشنهادی را تأیید می‌کند و گامی مؤثر به سوی توسعه فوتوکاتالیست‌های کارآمد و کاربردی تحت نور مرئی به شمار می‌رود.

پس از مراحل بهینه سازی، اکسایش بنزیل الکل در حلال استونیتریل، در حضور ۱۰ میلی گرم کاتالیست و در دمای اتاق انجام شد. پیشرفت واکنش چندین بار توسط کروماتوگرافی لایه نازک در مخلوط اتیل استات و n-هگزان (با نسبت ۳ به ۷) کنترل گردید. پس از اطمینان از تبدیل کامل بنزیل الکل به بنزالدهید (با مشاهده عدم وجود لکه مربوط به ماده اولیه)، کاتالیست به کمک سانتریفیوژ جدا شد. از آنجا که در TLC هیچ اثری از بنزیل الکل مشاهده نشد و پس از تبخیر حلال تنها بنزالدهید به دست آمد، تبدیل/بازده تقریباً به طور کامل در نظر گرفته شد. به منظور تعیین خلوص محصول نهایی، نمونه به دستگاه کروماتوگرافی گازی-جرمی تزریق شد. طیف حاصل، حضور بنزالدهید و عدم حضور ترکیبات جانبی قابل توجه را تأیید نمود. خلوص محصول بر اساس مساحت پیک اصلی در کروماتوگرام گازی به صورت زیر محاسبه شد:

$$\text{مجموع مساحت تمام پیک‌ها} / \text{مساحت پیک} = (\%) \text{ خلوص} \\ \times 100 \quad (\text{بنزالدهید})$$

که نشان دهنده موفقیت آمیز بودن تبدیل الکل به آلدهید با خلوص بالا می‌باشد.

کاتالیست مورد استفاده در این واکنش، پس از جداسازی از مخلوط واکنش، چندین بار با حلال استون شست‌شو داده شد و سپس در آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک شد. این کاتالیست تا چهار بار مورد استفاده دوباره قرار گرفت و نتایج نشان می‌دهد نشان داد که فعالیت خود را بدون کاهش محسوس در عملکرد به خوبی حفظ می‌کند. نتایج حاصل از چهار بار استفاده کاتالیست در طرح ۷ نشان داده شده است.

جدول ۲- مقایسه عملکرد فوتوکاتالیستی در اکسایش بنزیل الکل به بنزالدهید تحت نور مرئی

ردیف	کاتالیست (میلی گرم)	شرایط واکنش	منبع نور	بازده (درصد)*	رفرنس
۱	Bi-TATB MOF (۲۰)	حلال هگزان و ۰/۲ میلی مول	لامپ زنون ۳۰۰ وات با فیلتر نور مرئی	۴۰	۲۳
۲	Au@Ag/BiOCl- OV (۵۰)	حلال استونیتریل و ۰/۱ میلی مول بنزیل الکل	لامپ زنون ۳۰۰ وات با فیلتر نور مرئی	۹۰	۲۴
۳	UiO-66-NH ₂ (۱۰۰)	حلال استونیتریل و ۰/۳ میلی مول بنزیل الکل و جو اکسیژن	لامپ زنون ۳۰۰ وات با فیلتر نور مرئی	۱۱/۱	۲۵
۴	ZnTi-LDHs (۲۰)	بنزیل الکل ۰/۱ میلی مول، بنزوتتری فلوراید (۱/۵ میلی لیتر)، اکسیژن (۱) (اتمسفر)	نور مرئی	۳۸٫۸	۲۶
۳	PCN/ZIF-CNT (۱۰)	حلال استونیتریل و ۰/۵ میلی مول بنزیل الکل	نور مرئی LED	۹۹	این پژوهش

* گزینش پذیری به سمت تولید بنزالدهید بالاتر از ۹۹ درصد است.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، یک نانوکامپوزیت چند فلزی پیشرفته مبتنی بر نانولوله های کربن با نام PCN/ZIF-CNT بصورت درجا از کنترل شده پیش ساز هیبریدی PCN-600(Ni)@ZIF-67(Co) سنتز شد. این نانوکاتالیست دارای ساختاری متشکل از نانولوله های کربنی چنددیواره رشد یافته و نانوذرات فلزی آهن، نیکل، مس و کبالت می باشد. نتایج حاصل از آنالیزهای مختلف شامل تشکیل موفقیت آمیز ساختار نانولوله های کربنی کامپوزیتی و بهبود چشمگیر در انتقال بار و ممانعت نوترکیبی حامل های بار را نشان دادند. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی این نانوکاتالیست در اکسایش بنزیل الکل به بنزالدهید تحت تابش نور مرئی و اکسیژن هوا، بازده تبدیل بیش از ۹۹٪ با گزینش پذیری بالا را نشان داد. علاوه بر آن، این فوتوکاتالیست نسبت به دیگر کاتالیست یا فوتوکاتالیست های گزارش شده کارایی بهتری از خود نشان داد. همچنین، استفاده از نور مرئی بعنوان منبع انرژی پاک و اکسیژن مولکولی بعنوان اکسیدان سبز و بدون استفاده از افزودنی در واکنش از دیگر مزایای کار گزارش شده می باشد. گفتنی ست که این کاتالیست قابلیت بازیافت و استفاده مجدد در حداقل چهار مرحله متوالی را بدون کاهش قابل توجه در فعالیت از خود نشان داد. این پایداری و کارایی بالا ناشی از ساختار منحصر به فرد کامپوزیت، شامل مسیرهای انتقال بار سریع توسط نانولوله های کربنی و سایت های فعال فلزی پراکنده و محصور شده در بستر کربنی است. در مجموع، این پژوهش نشان می دهد که طراحی و سنتز کامپوزیت های کربنی مشتق از پیش سازهای MOF-on-MOF می تواند راهکاری مؤثر برای توسعه کاتالیست های کارآمد، پایدار و قابل بازیافت در واکنش های اکسایش انتخابی تحت شرایط سبز باشد. همچنین می توان از چارچوب های فلز-آلی بعنوان پیش سازهای جدید برای تولید و سنتز نانولوله های کربنی مختلف بهره برد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی دانشگاه لرستان برای این پژوهش قدردانی می کنند.

مراجع

- [1] T. Mallat, A. Baiker, Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts, *Chemical Reviews*, 104, 3037-3058, 2024.
- [2] S. E. Davis, M. S. Ide, R. J. Davis, Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles, *Topics in Catalysis*, 55, 265-269, 2012.

- [3] G. Tojo, M. Fernández, Oxidation of Primary Alcohols to Carboxylic Acids, in *Organic Chemistry Series*, Springer, New York, 2006.
- [4] M. A. Fox, M. T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chemical Reviews*, 93, 341-357, 1993.
- [5] X. Lang, X. Chen, J. Zhao, Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations, *Chemical Society Reviews*, 43, 473-486, 2014.
- [6] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, 37-38, 1972.
- [7] J. Low, L. Zhang, T. Tong, B. Shen, Y. Yu, TiO₂/MXene Ti₃C₂ composite with excellent photocatalytic CO₂ reduction activity, *Journal of Materials Chemistry A*, 9, 3917-3924, 2021.
- [8] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, Metal-organic framework materials as catalysts, *Chemical Society Reviews*, 38, 1450-1459, 2009.
- [9] S. Daliran, A. R. Oveisi, Y. Peng, A. López-Magano, M. Khajeh, R. Mas-Ballesté, J. Alemán, R. Luque, H. Garcia, Metal-organic framework (MOF)-, covalent-organic framework (COF)-, and porous-organic polymers (POP)-catalyzed selective C-H bond activation and functionalization reactions, *Chemical Society Reviews*, 51, 7810-7882, 2022.
- [10] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C.-Y. Su, Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis, *Chemical Society Reviews*, 43, 6011-6061, 2014.

- nitrogen-doped carbon nanotube hollow porous carbon supported Pt as an efficient electrocatalyst for methanol oxidation, *Nanomaterials*, 11(10), 2491, 2021.
- [19] K. Wang, D. Feng, T.-F. Liu, J. Su, S. Yuan, Y.-P. Chen, M. Bosch, X. Zou, H.-C. Zhou, A Series of Highly Stable Mesoporous Metalloporphyrin Fe - MOFs, *Journal of the American Chemical Society*, 136, 13983–13986, 2014.
- [20] C. Jayaseelan, A. Abdul Rahuman, R. Ramkumar, P. Perumal, G. Rajakumar, A. Vishnu Kirthi, T. Santhoshkumar, S. Marimuthu, Effect of sub-acute exposure to nickel nanoparticles on oxidative stress and histopathological changes in Mozambique tilapia, *Oreochromis mossambicus*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 107, 220-228, 2014.
- [21] X. Wang, Z. Ma, L. Chai, L. Xu, Z. Zhu, Y. Hu, J. Qian, S. Huang, MOF derived N-doped carbon coated CoP particle/carbon nanotube composite for efficient oxygen evolution reaction, *Carbon*, 141, 643-651, 2019.
- [22] D. Zhong, P. Liu, Y. Liu, Y. Xu, Nitrogen-doped Zn/Fe@PCN derived from metal–organic frameworks activating persulfate to efficiently degrade rhodamine B, *Environmental Science and Pollution Research*, 31, 2228-2242, 2024.
- [23] F. Chu, Y. Hu, K. Zhang, X. Li, G. Zhao, X. Huang, G. Wang, Salt-templated porous melamine-based conjugated polymers for selective oxidation of amines into imines under visible light, *Journal of Colloid and Interface Science*, 634, 159-168, 2023.
- [11] S. Farid, S. Ren, C. Hao, MOF-derived metal/carbon materials as oxygen evolution reaction catalysts, *Inorganic Chemistry Communications*, 94, 57, 2018.
- [12] C. Singh, S. Mukhopadhyay, I. Hod, Metal–organic framework derived nanomaterials for electrocatalysis: recent developments for CO₂ and N₂ reduction, *Nano Convergence*, 8, 1-10, 2021.
- [13] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. S. Wong, Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes, *Advanced Materials*, 17, 17-29, 2005.
- [14] K. P. de Jong, J. W. Geus, Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications, *Catalysis Reviews*, 42, 481-510, 2000.
- [15] X. Liu, X.-H. Liu, X. Zhang, H. Wang, O. Zhao, Metal-organic frameworks and their derivatives for the electrochemical CO₂ reduction reaction: insights from molecular engineering, *Journal of Materials Chemistry A*, 12, 20578, 2024.
- [16] A. Bedair, F. K. Algethami, M. Hamed, F. R. Mansour, MOF-on-MOF heterostructures as emerging materials for advanced chemical sensing, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 201, 118869, 2026.
- [17] C. Han, X. Zhang, S. Huang, Y. Hu, Z. Yang, T.-T. Li, Q. Li, J. Qian, MOF-on-MOF-derived hollow Co₃O₄/In₂O₃ nanostructure for efficient photocatalytic CO₂ reduction, *Advanced Science*, 10, 2300797, 2023.
- [18] R. Wang, M. Lou, J. Zhang, Z. Sun, Z. Li, P. Wen, ZIF-8@ZIF-67-derived Co embedded into

OH groups, Applied Catalysis B: Environmental, 260, 118185, 2020.

[24] K. Shen, M. Wen, C. Fan, S. Lin, Q. Pan, Melamine-Based Porous Organic Polymers Supported Pd(II)-Catalyzed Addition of Arylboronic Acids to Aromatic Aldehydes, Catalysis Letters, 151, 2612-2621, 2021.

[25] J. Long, S. Wang, Z. Ding, S. Wang, Y. Zhou, L. Huang, X. Wang, Amine-functionalized zirconium metal-organic framework as efficient visible-light photocatalyst for aerobic organic transformations, Chemical Communications, 48, 11656-11658, 2012.

[26] J. Zou, Z. Wang, W. Guo, B. Guo, Y. Yu, L. Wu, Photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol over ZnTi-LDH: The effect of surface



Design, Synthesis, and Application of MOF-on-MOF-Derived Carbon Nanotubes for Photocatalytic Alcohol Oxidation

S. Daliran*¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Chemistry, Lorestan University, Khorramabad, Iran

Received: 2026-06-10

Revised: 2026-07-15

Accepted: 2026-08-10

Abstract: In this study, a novel composite carbon nanotube material, designated as PCN/ZIF-CNT, was synthesized for the first time from a PCN-600(Ni)@ZIF-67(Co, Cu) precursor. The metal-organic framework (MOF) ZIF-67 was initially grown on a nickel-porphyrinic MOF, PCN-600(Ni), which contains iron oxide nodes. This hierarchical structure was subsequently subjected to controlled pyrolysis under a mixed acetylene/hydrogen atmosphere at 800 °C, yielding a composite structure of carbon nanotubes embedded with multimetallic nanoparticles (Co, Ni, Fe, Cu). The successful formation was confirmed by various techniques, including XRD, SEM, TEM, and elemental analysis. Photoluminescence (PL) studies revealed a significant decrease in the emission intensity of the final composite compared to its precursor, providing strong evidence for efficient charge transfer and effective suppression of charge carrier (electron-hole) recombination within the architecture. This material was then employed as a photocatalyst for the selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde under visible-LED-light irradiation. Under optimized conditions, benzaldehyde was obtained with a yield of approximately 99% and high selectivity. The photocatalytic performance remained stable over four consecutive reaction cycles, demonstrating robustness. This exceptional performance is attributed to the unique composite structure, where the carbon nanotubes provide pathways for rapid charge transport, and the encapsulated multimetallic nanoparticles serve as highly active catalytic sites.

Keywords: Metal-Organic Frameworks, Heterogeneous catalyst, Carbon Nanotubes, Hybrids, Photooxidation of alcohol

Corresponding Author. Email: daliran.s@lu.ac.ir

How to Cite This Article:

Daliran S. Design, Synthesis, and Application of MOF-on-MOF-Derived Carbon Nanotubes for Photocatalytic Alcohol Oxidation. Nanomeghyas. 2026;():e738423 (In Persian). doi: 10.22034/ns.2026.2091265.1433



This is an open access article under the CC-BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).