



Electrochemical synthesis of metal-organic frameworks: an overview

Amin Rostamzadeh¹|Amin Moghaddasfar¹|Ghodsi Mohammadi Ziarani²|Alireza Badiei^{1*}

School of Chemistry, College of Sciences, University of Tehran, Tehran, Iran¹

Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran²

Received: 2026-05-24

Revised: 2026-08-11

Accepted: 2026-09-12

Abstract: Electrochemical synthesis, as a novel and environmentally friendly approach, allows chemical reactions to occur through the application of an electric potential. This method has gained significant interest from researchers due to its ability to synthesize a wide range of materials, especially metal-organic frameworks (MOFs). This review introduces the fundamental principles of electrochemical synthesis and explores the roles of various components in the electrochemical cell that impact the synthesis process. Furthermore, recent advances in the electrochemical synthesis of MOFs are summarized, and the influence of this method on their properties, how it differs from other synthesis routes, and the factors affecting the synthesis are thoroughly discussed.

Keywords: Electrochemical synthesis, metal-organic framework, anodic electrosynthesis, cathodic electrosynthesis, green

Corresponding Author. Email: abadiei@ut.ac.ir

How to Cite This Article:

Badiei A., Rostamzadeh A., Moghaddasfar A., Mohammadi Ziarani G. Electrochemical synthesis of metal-organic frameworks: an overview. Nanomeghyas. 2026;():e741936 (In Persian). doi: 10.22034/ns.2026.2070568.1406



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

مروری بر سنتز الکتروشیمیایی چارچوب های فلز آلی

امین رستم زاده^۱ | امین مقدس فر^۱ | قدسی محمدی زیارانی^۲ | علیرضا بدیعی^{۱*}

^۱دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

^۲گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۶/۲۱

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۵/۰۵/۲۰

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۳/۰۳

چکیده: سنتز الکتروشیمیایی به عنوان یکی از رویکردهای نوین و سبز، قابلیت انجام واکنش های شیمیایی را از طریق اعمال پتانسیل الکتریکی فراهم می سازد. این روش، توجه بسیاری از پژوهشگران را برای سنتز طیف وسیعی از مواد به ویژه چارچوب های فلز آلی (MOFs) به خود جلب کرده است. در این مقاله مروری تلاش شده است تا اصول پایه ای الکتروسنتز معرفی و نقش اجزایی از سل الکتروشیمیایی که در سنتز موثر هستند مورد بررسی قرار گیرد؛ همچنین پیشرفت های اخیر در الکتروسنتز چارچوب های فلز آلی گردآوری و تاثیر این روش روی خواص این ساختارها، تفاوت آن با دیگر روش های سنتز MOF ها و عوامل موثر در سنتز مورد بررسی قرار گرفته است.

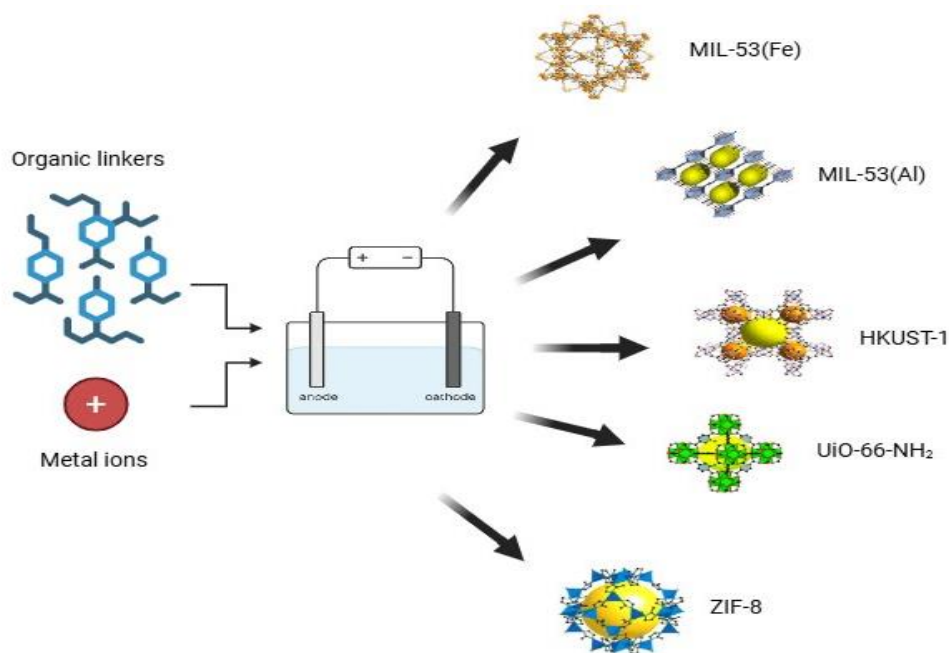
واژگان کلیدی: سنتز الکتروشیمیایی، چارچوب فلز آلی، الکتروسنتز آندی، الکتروسنتز کاتدی، سبز

نویسنده مسئول: abadiei@ut.ac.ir

نحوه استناد به این مقاله: بدیعی علیرضا، رستم زاده امین، مقدس فر امین، محمدی زیارانی قدسی. مروری بر سنتز الکتروشیمیایی چارچوب های فلز آلی. Nanomeghyas. 1405();e:741936. doi: 10.22034/ns.2026.2070568.1406

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

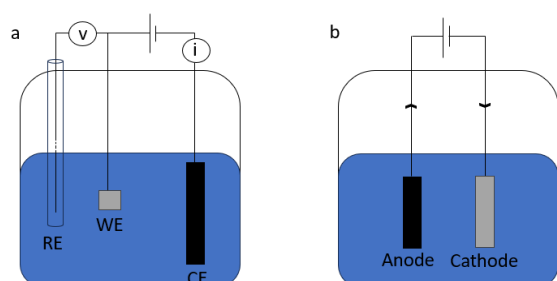




۱- مقدمه

طریق یک مدار خارجی به سمت کاتد می روند و روی سطح کاتد، باعث کاهش گونه ای می شوند که راحت- تر کاهش می یابد [۳و۴].

در سیستم های الکتروشیمیایی پتانسیل ثابت الکترودها به طریق دیگری نیز نامگذاری می شوند؛ الکترودی که واکنش اصلی روی آن رخ می دهد الکتروده کار $(WE)^2$ نامیده می شود؛ دیگری، الکتروده کمکی $(CE)^3$ است که مدار سل الکتروشیمیایی را کامل می کند. آخرین، الکتروده مرجع $(RE)^4$ است که پتانسیل آن معلوم است و همانطور که از نام آن پیداست به عنوان مرجعی برای کنترل و اندازه گیری پتانسیل سیستم الکتروشیمیایی استفاده می شود. شمای ساده دو نوع سیستم در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. شمای سل سه الکترودی (a) و دو الکترودی (b)

سنتز الکتروشیمیایی، یا الکترو سنتز، روشی برای تهیه مواد است که در آن از انرژی الکتریکی به عنوان نیروی محرکه سنتز استفاده می شود. شکل گیری این روش به سال های ابتدایی قرن نوزدهم باز میگردد؛ جایی که هامفری دیوی^۱ برای اولین بار فرآیند الکترولیز را کشف کرد. از ابتدای قرن بیستم، این روش توجه بسیاری را به خود معطوف داشته است [۱] و در زمینه های بسیاری چون شیمی آلی، شیمی معدنی، داروسازی و علم مواد دارای کاربرد بسیار است [۲]. یک واکنش الکتروشیمیایی به طور معمول به دو الکتروده نیاز دارد، آند که واکنش اکسایش و کاتد که واکنش کاهش روی آن انجام می شود؛ این دو الکتروده از طریق یک واکنش الکتروشیمیایی به طور معمول به دو الکتروده نیاز دارد، آند که واکنش اکسایش و کاتد که واکنش کاهش روی آن انجام می شود؛ این دو الکتروده از طریق الکترولیت با هم در تماس اند؛ الکترولیت ماده ایست که قابلیت انتقال بار الکتریکی از طریق یون ها را دارد. الکترودها به یک منبع جریان مستقیم متصل اند، کاتد به قطب منفی و آند به قطب مثبت منبع اتصال دارد؛ گونه ای که راحت تر اکسید می شود روی سطح آند الکترون یا الکترون های خود را آزاد می کند، این الکترون ها از

² Working electrode

³ Counter electrode

⁴ Reference electrode

¹ Humphry Davy

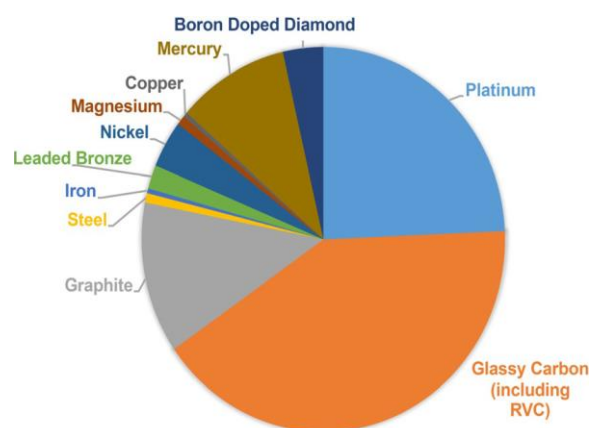
پتانسیل منفی هومو در الکتروود بالا تر از لومو واکنش دهنده قرار می گیرد و الکترون از الکتروود به واکنش دهنده می رود و کاهش رخ می دهد، در آند نیز با اعمال پتانسیل مثبت لومو الکتروود پائین تر از هومو واکنش دهنده قرار می گیرد و با انتقال الکترون به الکتروود،

جدول ۱. ویژگی الکتروود ها [۶]

الکتروود	مزایا	معایب	کاربرد
پلاتین	- پایداری - کیمیایی و الکتریکیمیایی - مقاوم در برابر خوردگی - پنجره - شفافیت - گسترده آندی و کاتدی	گران بودن	- واکنش های تولید اکسیژن (OER) - اکسید کردن ترکیبات آلی برای تولید کربن دی اکسید
جیوه	- پنجره کاتدی - بسیار خوب	- سمی بودن - جستجو - اکسید شدن در واکنش های کاتدی	- کارهای تجزیه ای مثال - پالاروگرافی - واکنش های افزایش بین مولکولی، حلقه زایی و تیر شدن
تاقو ذرات طلا	- رسانایی الکتریکی عالی - مقاومت - کیمیایی - آماده سازی ساده		بیوکاتالیز و بیوشیمی
کربن شیشه ای	- مقاوم در برابر خوردگی و اکسید شدن - مساندات سطح بالا		هیدروکربوکسیل دار کردن لیمن ها
تاقو لوله کربنی	- رسانایی بالا - مساندات سطح بالا		بیوالکتروکاتالیز آنزیمی
اکسید قلع - ایندیم (ITO)	- رسانایی بالا - شفافیت نوری - پایا - هزینه تولید پایین - چسبندگی خوب به سطوح مختلف	- کنشال - الکترون کند	- کاربرد های الکترونیک - زیست حسگر ها

اکسایش رخ می دهد. استفاده از الکتریسیت به عنوان عامل پیش برنده واکنش، الکتروود را نسبت به روش های متداول سنتز مواد که از عوامل اکسند و کاهنده خطرناک برای انجام واکنش های ردوکس^۳ استفاده می کنند، تبدیل به روشی سبز تر کرده است. همچنین این روش ها به طور معمول تحت شرایط دما و فشار محیط عمل می کنند که این باعث صرفه جویی در انرژی می شود [۷ و ۹]. کنترل پذیری دیگر مزیت آنهاست، زیرا می توان با تغییر عواملی چون اختلاف پتانسیل، جریان و زمان واکنش مسیر سنتز را برای رسیدن به محصول دلخواه کنترل کرد [۱۰].

انتخاب الکتروود کار در رسیدن به بازدهی و گزینش پذیری بالا در الکتروود سنتز بسیار مهم است؛ یک الکتروود کار مناسب باید رسانای خوب جریان الکتریکی باشد، در گستره وسیعی از پتانسیل ها قابل استفاده باشد، در شرایط مختلف پایدار باشد و انتقال بار سریعی داشته باشد. علاوه بر این موارد، یک الکتروود مناسب باید مساحت سطح بالایی داشته باشد زیرا این عامل میزان انتقال جرم را افزایش می دهد. موادی که به طور معمول به عنوان الکتروود کار مورد استفاده قرار می گیرند شامل الکتروود های فلزی نظیر پلاتین، جیوه، نقره، طلا، اکسید قلع - ایندیم (ITO)، الکتروود های کربنی مثل کربن شیشه ای، گرافیت، نانو لوله های کربنی و در نهایت سیلیکای متخلخل هستند [۵ و ۶]. مزایا، معایب و کاربرد این الکتروود ها در جدول ۱ آورده شده است. شکل ۲ میزان استفاده از الکتروود های مختلف را در سنتزهای الکتروشیمیایی نشان می دهد.



شکل ۲. میزان استفاده از الکتروود های مختلف (آند و کاتد) در سنتزهای الکتروشیمیایی بین سال های ۲۰۰۰ تا ۲۰۱۷ [۴۰]

روش های الکتروشیمیایی برای تهیه طیف گسترده ای از مواد مناسب هستند؛ در این روش ها عامل واکنش های اکسایش-کاهش پتانسیل الکتریکی است و داد و ستد الکترون ها بین گونه های درگیر در واکنش و سطح الکتروود ها موجب انجام واکنش می شود؛ به بیان دقیق تر زمانی که در آند الکترون از اربیتال هومو^۱ واکنش دهنده به اربیتال لومو^۲ الکتروود وارد می شود واکنش اکسایش و زمانی که در کاتد الکترون از هومو الکتروود به لومو واکنش دهنده منتقل می شود واکنش کاهش رخ می دهد. انجام این واکنش ها بستگی به تراز های انرژی اربیتال های مولکولی دارد و الکترون از تراز ی که در سطح بالاتری قرار دارد به سطح پائین تر منتقل می شود؛ این تراز ها را می توان با اعمال پتانسیل به الکتروود ها کنترل کرد، با اعمال

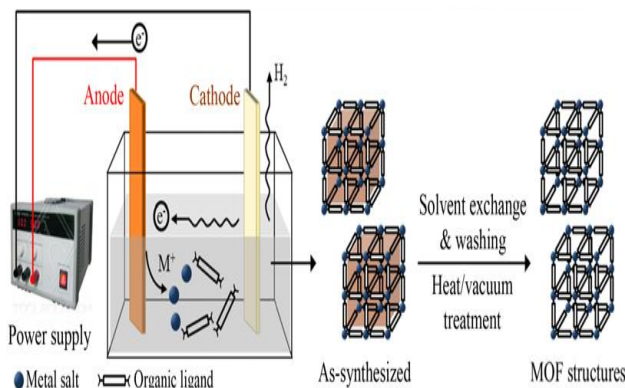
^۳ Redox

^۱ Highest occupied molecular orbital

^۲ Lowest unoccupied molecular orbital

۱-۲ الکترو سنتز آندی

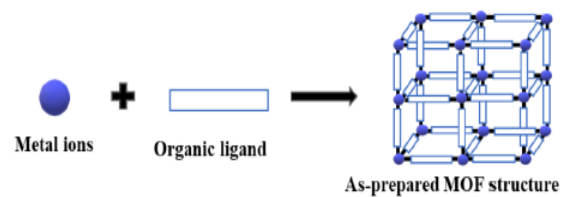
در این روش پتانسیل به الکتروند آند که منبع فلز است اعمال می شود؛ فلز، اکسید شده و وارد محلول که حاوی اتصال دهنده آلی است می شود و در نزدیکی سطح آند چارچوب فلز آلی سنتز می شود. الکترو سنتز آندی دو مزیت عمده دارد؛ (۱) آند منبع فلز است و نیازی به استفاده از نمک نیست (۲) می توان با تغییر شرایط الکتروشیمیایی نظیر پتانسیل اعمالی از حالت های اکسایش مختلف فلز بهره جست که این امر میزان کنترل روی خواص چارچوب فلز آلی را افزایش می دهد [۱۲ و ۱۸]. الکترو سنتز آندی به طور معمول با سیستم دو الکترودی و بدون الکتروند مرجع انجام می شود؛ بنابراین شکل سل الکتروشیمیایی و فاصله بین الکترودها برای داشتن جریان یکنواخت حین فرآیند ضروری است. این روش اولین بار توسط مولر و همکاران برای سنتز HKUST-1 استفاده شد [۱۷] و تا به امروز بیشترین مطالعات انجام شده بر روی آن مربوط به سنتز همین ساختار بوده است [۲۳-۱۹]. شمایی از این روش در شکل ۴ مشاهده می شود. عوامل مختلفی روی خواص چارچوب های فلز آلی حین سنتز تاثیر می گذارند که از مهم ترین آنها می توان به نوع حلال، پتانسیل اعمالی، زمان سنتز و غلظت الکترولیت اشاره کرد. به طور معمول در الکترو سنتز آندی از حلال های پروتیک یا ترکیبی از آنها با هم یا با حلال آپروتیک استفاده می شود؛ علت این است که حلال های پروتیک برای واکنش های تولید هیدروژن در کاتد مناسب اند و این امر از کاهش یون های فلزی جلوگیری می کند [۱۸].



شکل ۴. الکترو سنتز آندی [۵۰]

جاریان و همکاران [۲۴] اثر نسبت های مختلف آب/تانول را روی دو ساختار CuBTC و ZnBTC بررسی کردند؛ آن ها دریافتند که هر چه میزان آب بیشتر باشد، سائز کریستال ها بزرگتر می شود که علت آن می تواند هیدراته شدن فلز ها و پائین آمدن سرعت جدا شدن هیدروژن از اتصال دهنده آلی باشد که این دو عامل موجب کند شدن تشکیل کریستال ها و در نهایت بزرگ شدن اندازه آن می شود. همچنین این گروه در پژوهشی چارچوب فلز آلی NiBTC [۲۵] را روی فوم نیکل به صورت یک لایه نازک سنتز کردند که در این کار

چارچوب های فلز-آلی دسته ای از مواد بلوری متخلخل هستند که از اتصال واحد های معدنی و آلی بوجود آمده اند؛ بخش معدنی شامل یون ها یا خوشه های فلزی است که توسط یک اتصال دهنده آلی به یکدیگر متصل شده اند. بسته به نوع فلز و اتصال دهنده آلی به کار رفته می توان انواع مختلفی از این ساختار ها را سنتز کرد. شکل ۳ نحوه تشکیل این ساختار ها را نشان می دهد. چارچوب های فلز-آلی به دلیل تخلخل منحصر بفردشان کاربرد های زیادی در زمینه های مختلف چون ذخیره و جداسازی گاز ها، ذخیره و تبدیل انرژی، کاتالیز و دارورسانی پیدا کرده اند [۱۱ و ۱۲].



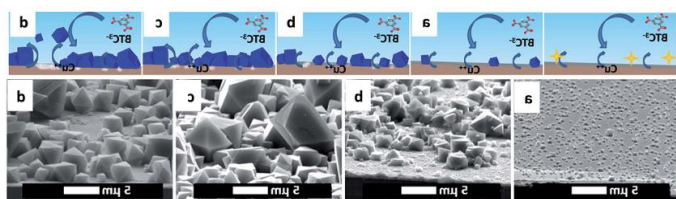
شکل ۳. چگونگی تشکیل چارچوب های فلز آلی [۱۳]

روش های مختلفی برای سنتز چارچوب های فلز-آلی وجود دارد، روش های سولوترمال، مکانوشیمیایی، سونوشیمیایی، سنتز به کمک امواج مایکرو و الکتروشیمیایی از مهم ترین آنها هستند؛ در این بین، الکترو سنتز روشی سبز برای تهیه این ساختار ها محسوب می شود؛ در مقایسه با دیگر روش ها، الکترو سنتز در بسیاری از مواقع نیازی به استفاده از نمک های فلزی به عنوان پیش ماده واحد معدنی ندارد، در دما و فشار محیط انجام می شود و زمان سنتز در آن کم است [۱۳]. برای اولین بار در سال ۲۰۰۵، کمپانی BASF از این روش برای سنتز چارچوب فلز-آلی HKUST-1 استفاده کرد. در این کار الکتروند مس هم به عنوان کاتد و هم به عنوان آند استفاده شد؛ یون های مس (II) در آند به وجود آمدند و در محلول الکترولیت با اتصال دهنده بنزن ۵،۳،۱-تری کربوکسیلات چارچوب فلز-آلی را تشکیل دادند [۱۴]. در این مقاله، روش های مستقیم سنتز چارچوب های فلز آلی و عوامل موثر در آن ها، شامل پتانسیل اعمالی، حلال واکنش و زمان سنتز مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- سنتز الکتروشیمیایی چارچوب های فلز آلی

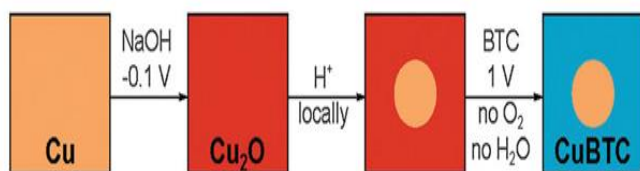
به طور کلی دو روش برای الکترو سنتز مستقیم چارچوب های فلز آلی وجود دارد؛ الکترو سنتز آندی و کاتدی. همانطور که از نام آنها پیداست ساختار ها بر روی سطح الکتروند های آند و کاتد تشکیل می شوند.

دهنده وقتی در سطح الکتروود به یک غلظت بحرانی می رسند شروع به تشکیل هسته ها روی سطح می کنند؛ در مرحله دوم این هسته ها شروع به تشکیل بلور هایی در حد میکرومتر در کنار و بالای خود می کنند، به این مرحله «رشد جزیره ای» گفته می شود؛ در مرحله سوم که «رشد درونی» نامیده می شود روند قبلی ادامه پیدا می کند و یک لایه درونی تشکیل می شود؛ در نهایت مرحله چهارم که «گسستن» نام دارد رخ می دهد، در این مرحله بخش هایی از لایه تشکیل شده به دلیل پیوند سست چارچوب فلز آلی با سطح الکتروود از آن جدا می شود.



شکل ۵. مکانیسم الکترو سنتز آندی. (a) هسته زایی. (b) رشد جزیره ای. (c) رشد درونی. (d) گسستن. [۲۹]

شافر و همکاران [۳۰] مکانیسمی برای تشکیل CuBTC ارائه دادند؛ مس طی اکسایش دو مرحله ای ابتدا به مس (I) و سپس به مس (II) اکسید می شود؛ حضور اکسیژن محلول به اکسایش بهتر کمک می کند و CuBTC روی سطح الکتروود فقط در مکان هایی که Cu_2O وجود دارد تشکیل می شود. برای فهمیدن این موضوع آنها ابتدا سطح یک ورقه مس را در حضور NaOH به Cu_2O تبدیل کردند (شکل ۶)، سپس در مرکز ورقه یک قطره HCl قرار دادند که باعث شد بخشی از سطح ورقه به قطر ۱ سانتی متر دوباره تبدیل به مس شود؛ این ورقه را وارد سیستم الکتروشیمیایی بدون حضور اکسیژن کردند و مشاهده شد که CuBTC فقط در مکان هایی که Cu_2O حضور داشت تشکیل شد و محلی که فقط مس بود بدون تغییر باقی ماند.



شکل ۶. نحوه تشکیل CuBTC روی ورقه مس [۳۰]

به غیر از HKUST-1، چارچوب های فلز آلی دیگری مثل MIL-100(Fe)، ZIF-8 و MIL-53(Al) به روش الکترو سنتز آندی تهیه شدند [۳۱ و ۳۲]. گسکان و همکاران ساختار های ZIF-8 و MIL-53(Al) را سنتز کردند و شرایط بهینه در تهیه آن را مورد مطالعه قرار دادند. ZIF-8 در حلال ها و الکترولیت های مختلفی تهیه شد که در بین

هم از مخلوط آب/اتانول استفاده شد و در درصدهای آب بالای ۳۰، افزایش سایز کریستال ها مشاهده شد. هارتمن و همکاران [۲۳] ساختار HKUST-1 را با دو حلال اتانول و آب/اتانول ۵۰:۵۰ سنتز کردند؛ محصولی که در اتانول تنها بوجود آمد سطح ویژه بالاتری داشت؛ علت تشکیل HKUST-1 با مساخت سطح ویژه پائین قرارگیری الکترولیت در حفرات آن بود در حالیکه در حلال اتانول تنها این اتفاق کمتر رخ می داد.

پتانسیل اعمالی هم مانند حلال می تواند روی اندازه کریستال ها تاثیر گذار باشد. هر چه پتانسیل بیشتر باشد سرعت اکسید شدن فلز در آند بیشتر و در نتیجه سرعت هسته زایی کریستال های چارچوب فلز آلی افزایش می یابد که این بر روی اندازه آن ها موثر است [۱۲]. کائو و همکاران [۲۶] ساختار $\text{Zn}_3(\text{BTC})_2$ را به صورت فیلم سنتز کردند. در این مطالعه پتانسیل های بین ۰/۵ تا ۲ ولت در زمان های یکسان مورد بررسی قرار گرفت و با توجه به نتایج با افزایش پتانسیل فیلم شکل گرفته روی آند ضخیم تر و چگال تر می شود و نقص های ساختار کمتر می شود؛ علت این است که با افزایش پتانسیل سرعت تولید یون های روی (II) در سطح آند افزایش می یابد و از طرفی هم مهاجرت اتصال دهنده آلی به سمت آند به علت افزایش میدان الکتریکی بیشتر می شود؛ در نتیجه هسته زایی در نواحی بیشتری رخ می دهد و کمبود مواد اولیه هم وجود ندارد. پتانسیل های بالا همیشه هم نتیجه مطلوب به همراه ندارند؛ لستری و همکاران [۲۷] چارچوب فلز آلی $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2$ را در پتانسیل های ۱۳ تا ۱۷ ولت در زمان، غلظت الکترولیت و حلال یکسان سنتز کردند. مشاهده شد که در پتانسیل ۱۵ ولت بیشترین میزان محصول بدست می آید و با افزایش پتانسیل این مقدار کم می شود. ژانگ و همکاران [۲۸] ساختار IRMOF-3 را سنتز کردند. در این کار ورقه روی به عنوان آند و ورقه مس به عنوان کاتد استفاده شد و اتصال دهنده هم $\text{NH}_2\text{-BDC}$ بود. پتانسیل ایده آل برای رسیدن به بیشترین نظم بلوری ۶ ولت بود؛ در ولتاژ های پائین تر از آن فلز روی به میزان کمی اکسید می شد و مقدار یون های آن در سطح آند کم بود؛ در ولتاژ های بالا نیز این یون ها بیشتر تمایل به تشکیل ZnO که این هم باعث ناکافی بودن مقدار آن ها روی سطح آند می شد.

مکانیسم الکترو سنتز آندی چارچوب های فلز آلی توسط فرانسائر و همکاران [۲۹] بررسی شده است. آنها برای مطالعه این مکانیسم ساختار HKUST-1 را سنتز کردند؛ در این کار برخلاف اکثر الکترو سنتز های آندی که در سیستم دو الکترودی انجام می شود در سیستم سه الکترودی صورت گرفت؛ وایفر سیلیکونی پوشیده شده با مس، فویل پلاتین و نقره/نقره کلرید به ترتیب الکتروود های کار، مخالف و مرجع بودند. آنها مکانیسم تشکیل چارچوب فلز آلی را در چهار مرحله توضیح دادند؛ شکل ۵ مراحل این مکانیسم را نشان می دهد. در مرحله اول که «هسته زایی» نامیده می شود یون های فلزی و اتصال

آنها ترکیب DMS/MTBS علی رغم رسانایی پائین، بیشترین بازده را داشت؛ همچنین مشخص شد که دما تاثیر چندانی بر روی اندازه ذرات یا مورفولوژی آنها ندارد. شرایط بهینه برای MIL-53(Al) حلال دی متیل فرمامید/آب با نسبت ۹:۱ با الکترولیت پتاسیم کلرید و دمای ۹۰ درجه سانتی گراد گزارش شد.

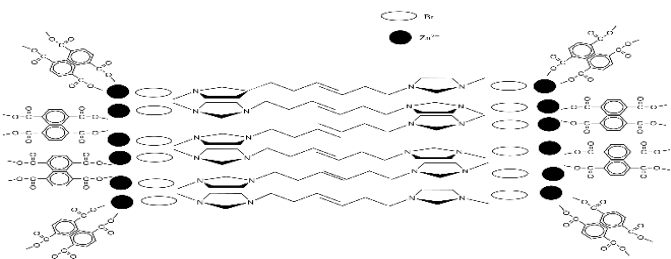
همانطور که پیش تر اشاره شد روش های الکتروشیمیایی نسبت به روش های متداول سنتز چارچوب های فلز آلی مزایای متعددی دارند و برای بررسی این مزایا مطالعات زیادی صورت گرفته است. اقبال و همکاران [۳۴] ساختار Mn-DABC را به دو روش الکتروسنتز آندی و سولوترمال سنتز کردند و آن دو را با هم مقایسه کردند؛ الکتروسنتز در دما و فشار محیط انجام شد و مدت زمان واکنش دو ساعت بود در حالیکه سنتز سولوترمال در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد و طی زمان ۲۲ ساعت انجام شد. هر دو ساختار جهت جذب کربن دی اکسید و هیدروژن مورد آزمایش قرار گرفتند که میزان جذب برای نمونه الکتروشیمیایی کمی بالاتر بود. هوانگ و همکاران [۳۳] نیز چارچوب فلز آلی بر پایه مس را به دو روش الکتروسنتز و سولوترمال تهیه کردند و خواص کاتالیستی آن را برای اکسایش الکل ها، آلدئید ها و کتون ها مورد مطالعه قرار دادند؛ در این مورد هم هر دو ساختار تا حد زیادی عملکرد کاتالیستی شبیه به هم داشتند و مزیت روش الکتروشیمیایی به سولوترمال زمان و شرایط واکنش بود.

چارچوب های فلز آلی را می توان به صورت نانومواد دو بعدی روی سطوح مختلف تهیه کرد. لئو و همکاران [۴۳] ساختار $Cu_3(HHTP)_3$ را روی مس سنتز کردند. در این کار از الکتروده های مس به عنوان آند و کاتد استفاده شد. با اعمال پتانسیل، یون های مس وارد محلول می شوند و همزمان آمونیاک به محلول اضافه می شود تا هیدروژن اتصال دهنده آلی که اینجا ۲،۳،۴،۶،۷،۱۰،۱۱-هیدروکسی تری فنیل (HHTP) است را جدا کند. میدان الکتریکی به وجود آمده در سیستم باعث مهاجرت HHTP به سمت آند و تشکیل ساختار روی آن می شود.

چارچوب های فلز آلی به دلیل ساختار متخلخل شان توجه بسیاری را در کاتالیز واکنش های مختلف به خود اختصاص داده اند. لیانگ و همکاران [۴۴] ساختار MOF-5 را در محیط مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازول برم (BmimBromine) که نقش عامل قالب را دارد انجام دادند و ویژگی های آن را با ساختار سنتز شده به روش سولوترمال مقایسه و عملکرد آن در واکنش های آزادسازی هیدروژن HER^1 را بررسی کردند. شکل ۷ نحوه تشکیل ساختار را حول مایع یونی نشان می دهد. در این کار از الکتروده های روی به عنوان آند و ورقه تیتانیوم به عنوان کاتد استفاده شد.

اتصال دهنده آلی ۴،۱- بنزن دی کربوکسیلات درون حلال دی متیل فرمامید حل شد؛ سپس نمک نیترات روی شش آبه به محلول اضافه شد تا کمبود یون های روی در ابتدای واکنش را جبران کند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM^2 نشان داد که چارچوب فلز آلی سنتز شده دارای مورفولوژی گل مانند است در حالیکه MOF-5 تهیه شده به روش سولوترمال مورفولوژی مکعبی دارد همین امر باعث بالاتر بودن سطح ویژه محصول الکتروشیمیایی و بیشتر بودن حفرات الکترونی روی سطح آن نسبت به محصول سولوترمال می شود که در نهایت موجب بهتر بودن فعالیت کاتالیستی آن می گردد.

از معایب چارچوب های فلز آلی در کاربرد های کاتالیستی، می توان به کم بودن میزان انتقال جرم میان میکرو حفرات آن ها و در دسترس نبودن نواحی فعال اشاره کرد. برای حل این مشکل می توان ساختار هایی با مزو حفره سنتز کرد؛ این امر با به وجود آوردن نقص های بلوری در چارچوب فلز آلی می تواند رخ دهد. کانگ و همکاران [۴۶] ساختار MFM-100 را در محیط مایع یونی ۱-کتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترا فلوئورو بورات ($OmimBF_4$) سنتز کردند.



شکل ۷. شمای تشکیل MOF-5 حول مایع یونی

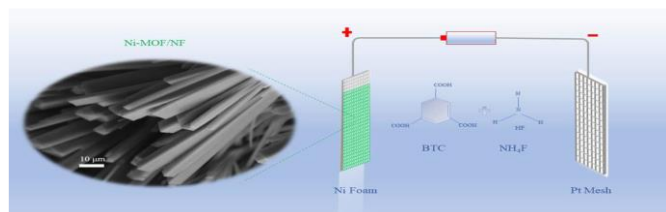
چهار نمونه توسط این گروه تهیه شد، نمونه a با روش سولوترمال و بدون مایع یونی و نمونه های b و c و d به روش الکتروشیمیایی سنتز شدند. میزان مایع یونی در این نمونه ها به ترتیب ۱، ۱۰ و ۵۰ درصد از حلال واکنش بود. آنالیز کریستالوگرافی پرتو ایکس پودری $PXRD^3$ و تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل های ۸ و ۹) نشان می دهد که نمونه های a و b دارای بیشترین بلورینگی و اندازه کریستال های بزرگتری هستند در حالیکه نمونه های c و d که میزان مایع یونی در محیط سنتز آن ها بیشتر بود کریستال های کوچک تر و دارای نقص بیشتری دارند. دلیل آن این است که وقتی غلظت مایع یونی در محیط زیاد باشد از آنجائیکه یک عامل قالب است می تواند نقش یک محافظ را بازی کند و در فرآیند هسته زایی بلور ها اختلال ایجاد کند. آن ها این چهار نمونه را در

² Scanning electron microscopy

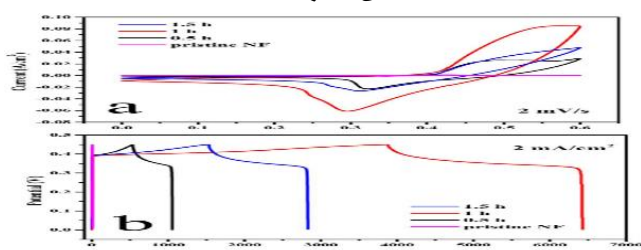
³ Powder X-ray diffraction

¹ Hydrogen evolution reaction

را در پتانسیل های اعمالی دارد که این نشان دهنده بیشتر بودن ظرفیت آن است. همچنین بیشتر بودن زمان دشارژ برای این نمونه در آنالیز شارژ/دشارژ گالوانو استات (شکل ۱۱b) بیشتر بودن ظرفیت این نمونه را تأیید می کند. این نتایج نشان می دهد که بیشتر بودن زمان سنتز می تواند باعث از بین رفتن خواص الکتروشیمیایی محصول شود.



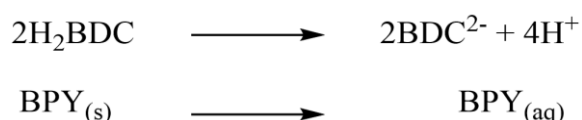
شکل ۱۰. شمای سنتز Ni-MOF [۴۵]



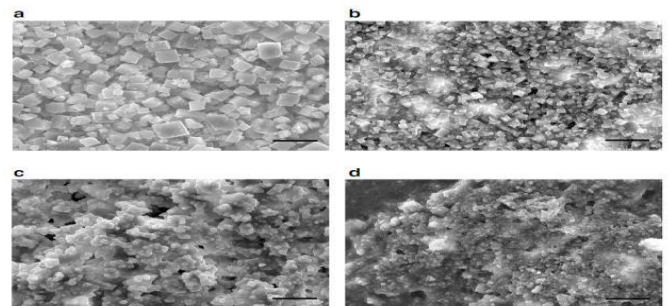
شکل ۱۱. منحنی ولتاژتی چرخه ای (a) و شارژ/دشارژ گالوانو استات (b) [۴۵]

مالیک و همکاران [۴۹] ساختار Zn-BTC را سنتز و خواص فوتوکاتالیستی و حسگری آن را بررسی کردند. آن ها از یک سیستم دو الکترودی که هر دو الکترود روی بودند به همراه تری مسیک اسید و الکترولیت سدیم کلرید استفاده کردند. سیستم برای مدت ۳ ساعت تحت پتانسیل ۳۰ ولت قرار گرفت. چارچوب فلز آلی سنتز شده آلودگی متیلن بلو را در محیط آبی به میزان ۹۶ درصد برطرف کرد؛ همچنین به عنوان حسگر لومینسانس، ترکیبات نیترو آروماتیک را شناسایی کرد.

لستری و همکاران [۴۷] MOF-508b را که ساختاری حاوی دو اتصال دهنده آلی ترفتالیک اسید و ۴، ۴- بای پیریدین است سنتز کردند. برای این کار ابتدا ترفتالیک اسید را در دی متیل فرمامید و ۴، ۴- بای پیریدین را در متانول حل و سپس این دو محلول را به یکدیگر اضافه کردند؛ دو ورقه روی به عنوان آند و کاتد درون سیستم قرار گرفتند و سنتز برای مدت ۲ ساعت و در دمای اتاق انجام شد. مکانیسم پیشنهاد شده برای این واکنش به شرح زیر است:

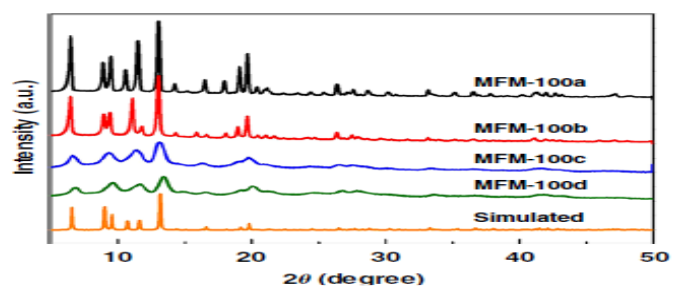


واکنش های اکسایش الکل ها مقایسه کردند و نمونه های c و d که بیشترین نقص را داشتند، بالاترین بازدهی را در اکسایش الکل ها به آلدهید ها از خود نشان دادند. در الکتروسنتز این ساختار ها از فویل مس به عنوان آند و کاتد استفاده شد و اتصال دهنده آلی بی فیل-۳، ۳، ۵، ۵-تترا کربوکسیلیک اسید بود.



شکل ۸. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی MFM-100.

ساختار سنتز شده به روش سولوترمال. (a) ۱ درصد مایع یونی. (b) ۱۰ درصد مایع یونی. (c) ۵۰ درصد مایع یونی (d) [۴۶]



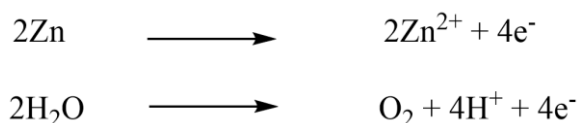
شکل ۹- الگوی PXRD ساختار MFM-100 [۴۶]

لیو و همکاران [۴۵] ساختار Ni-MOF را روی فوم نیکل تهیه و از آن به عنوان الکترود در ابر خازن استفاده کردند. برای سنتز این ساختار ابتدا اتصال دهنده آلی تری مسیک اسید درون اتانول حل شد و سپس محلول آبی آمونیوم فلورید که الکترولیت واکنش است به آن اضافه شد. فوم نیکل که آند و پلاتین که کاتد بود درون محلول واکنش قرار گرفت و تحت پتانسیل ۲ ولت، سه بار در زمان های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه چارچوب فلز آلی سنتز شد. شمای سنتز و محصول میله ای شکل Ni-MOF/NF را در شکل ۱۰ مشاهده می کنید. آنالیز های ولتاژتی چرخه ای (CV) و شارژ/دشارژ گالوانو استات (GCD) رفتار الکتروشیمیایی ساختار های سنتز شده در زمان های مختلف را تعیین کردند. شکل ۱۱a منحنی ولتاژتی چرخه ای برای همه محصولات و فوم نیکل را نشان می دهد؛ همانطور که مشاهده می شود Ni-MOF سنتز شده در زمان ۶۰ دقیقه بیشترین تغییرات جریان

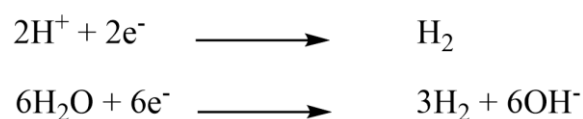
¹ Cyclic voltammetry

² Galvanostat charge/discharge

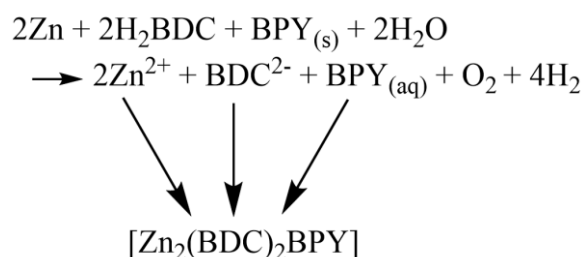
آند:



کاتد:



واکنش کلی:

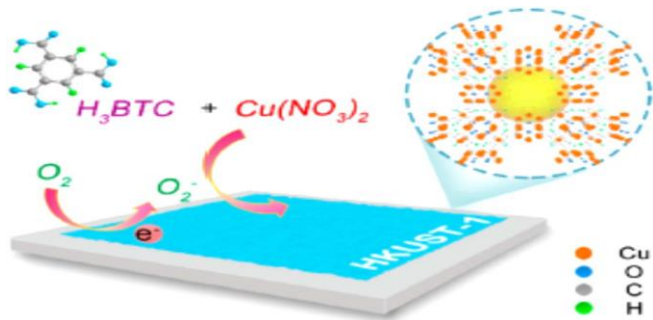


۲-۲ الکتروستنتز کاتدی:

در این روش برخلاف الکتروستنتز آندی، پیش ماده فلزی به صورت نمک فلز به همراه اتصال دهنده آلی و پرو باز^۱ در محلول وجود دارد. پرو باز موادی نظیر یون نیترات، تری اتیل آمونیوم و آب هستند و نقش آنها این است که در کاتد کاهش می یابند و به یک باز تبدیل می شوند؛ سپس هیدروژن اسیدی متصل کننده را جدا می کنند تا آن به همراه فلز ساختار را تشکیل دهد. این روش اولین بار توسط دینکا و همکاران [۳۵] برای سنتز MOF-5 به کار برده شد. در این کار $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ پیش ماده فلز و BDC اتصال دهنده بود و محلول آب/دی متیل فرمامید با نسبت ۱۰۰:۱ حلال واکنش بود؛ با اعمال پتانسیل کاتدی مولکول های آب در سطح الکتروود گرفتن الکترون به یون هیدروکسید احیا می شوند، این یون هیدروژن اتصال دهنده را جدا می کند و در نهایت MOF-5 روی کاتد تشکیل می شود. الکتروستنتز کاتدی روشی مناسب برای سنتز چارچوب های فلز آلی به صورت فیلم بر روی بستر های مختلف است. لی و همکاران [۳۶] این کار را برای ساختارهای ZIF-67، ZIF-8 و ZIF-CoZn انجام دادند. این مطالعه در یک سیستم سه الکتروودی انجام شد، فوم نیکل الکتروود کار، سیم پلاتینی الکتروود کمکی و نقره/نقره کلرید الکتروود مرجع بودند. برای تهیه

ساختار بدست آمده با MOF-5b سنتز شده به روش سولوترمال [۴۸] در جذب کربن دی اکسید مورد مقایسه قرار گرفت؛ ظرفیت جذب برای این دو ساختار به ترتیب ۲,۵۱mmol/g و ۱,۷۸mmol/g بود. جدول ۲ سایر چارچوب های فلز آلی سنتز شده به روش الکتروستنتز آندی به همراه شرایط واکنش را نشان می دهد.

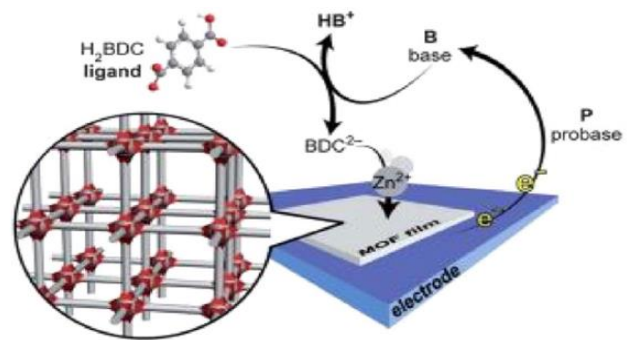
^۱ Pro-base



شکل ۱۳. الکتروستنتز کاتدی چارچوب فلز آلی HKUST-1 [۱۳]

چارچوب های فلز آلی پتانسیل خوبی را برای به کار برده شدن در کامپوزیت های مختلف دارند؛ احسانی و همکاران [۴۱] ساختار $\text{Cu}(\text{btc})_{0.5}\text{DMF}$ را سنتز و سپس از طریق الکتروپلیمریزه کردن آن با پلی اورتو آمینو فنول (POAP)، نانوکامپوزیتی تهیه کردند که به عنوان الکتروود در شبه خازن ها استفاده می شود. در این کار آن ها از گرافیت به عنوان الکتروود کار و کمکی و از نقره/نقره کلرید به عنوان الکتروود مرجع استفاده کردند. سنتز در حلال آب/دی متیل فرمامید با نسبت ۱:۱۰۰ و تحت پتانسیل ۱٫۷- ولت انجام شد. نانوکامپوزیت تهیه شده از چارچوب فلز آلی در مقایسه با الکتروود پلی اورتو فنول تنها دارای محل های فعال بیشتر برای واکنش های فارادیک و ظرفیت ویژه بالاتر بود. فتوحی و همکاران [۴۲] همین ساختار را روی فولاد ضدزنگ آندایز شده سنتز کردند و از آن برای تشخیص متامفتامین استفاده کردند. آن ها از نمک نیترات مس به عنوان منبع فلز، ۵،۴،۲،۱-بنزن تری کربوکسیلیک اسید به عنوان اتصال دهنده آلی و سدیم نیترات به عنوان پرو باز استفاده کردند. جدول ۳ دیگر چارچوب های فلز آلی سنتز شده به روش الکتروستنتز کاتدی را نشان می دهد.

این ساختار ها از نمک های نیترات کبالت و نیترات روی به همراه اتصال دهنده ۲-متیل ایمیدازول استفاده شد. حلال واکنش آب/متانول با نسبت ۵:۹۵ بود و آب نقش پروباز را بازی می کرد و پتانسیل اعمالی ۵- ولت بود. لو و همکاران [۳۷] هم ساختار های ZIF-8 و ZIF-67 را به صورت فیلم روی گرافیت پیرولیتی سنتز کردند. آنها از نمک های کلرید کبالت و کلرید روی به عنوان پیش ماده فلزی استفاده کردند و واکنش در حلال متانول و با اعمال پتانسی ۷- ولت انجام شد. در این کار برخلاف بیشتر الکتروستنتز های کاتدی از پروباز استفاده نشد؛ در واقع عامل پیش برنده واکنش اکسیژن بود که در کاتد با گرفتن یک الکترون به یون سوپر اکسید تبدیل می شد و با کبالت و روی تشکیل کمپلکس سوپر اکسو می داد و این کمپلکس با تعویض لیگاند محصول مورد نظر را تشکیل می داد. همین گروه چارچوب های فاز آلی بر پایه مس HKUST-1 و MOF-14 را نظیر کار قبلی در حضور اکسیژن بر روی گرافیت پیرولیتی سنتز کردند [38].



شکل ۱۲. شمای کلی الکتروستنتز کاتدی [۱۲]

آرول و همکاران [۳۹] میکروذرات HKUST-1 را روی کامپوزیت کربن شیشه ای /نانولوله کربنی تهیه کردند و شرایط بهینه سنتز را مورد بررسی قرار دادند. نمک نیترات مس و تری مسیک اسید پیش ماده ها، تری اتیل آمین هیدروکلرید (TEAH) الکترولیت و دی متیل فرمامید حلال واکنش بود. مکانیسم پیشنهادی تشکیل HKUST-1 بدین صورت است که ابتدا یون هیدروکسید بر اثر کاهش نیترات به نیتريت به وجود می آید، سپس این یون با بالا بردن pH محیط موجب جدا شدن هیدروژن تری مسیک اسید و در نهایت تشکیل ساختار می شود. مشخص شد که ولتاژ های کمتر از ۱٫۳- ولت و زمان های بیشتر از ۵ دقیقه موجب آگلومره شدن محصول می شود؛ همچنین این سنتز در ولتاژ یکسان با غلظت های ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی مولار الکترولیت انجام و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص کرد که غلظت های بالای الکترولیت (۱۵ میلی مولار) موجب تشکیل میکروساختار های توده ای می شود.

expanding from water electrolysis to dual-value-added products. *EScience*, 100333.

[2] Quílez-Bermejo, J., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., Celzard, A., & Fierro, V. (2025). Progress and perspectives in the electrochemical synthesis of carbon nanomaterials. *Carbon*, 120151.

[3] Frontana-Urbe, B. A., Little, R. D., Ibanez, J. G., Palma, A., & Vasquez-Medrano, R. (2010). Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry. *Green Chemistry*, 12(12), 2099–2119.

[4] Xia, L., Yu, L., Hu, D., & Chen, G. Z. (2017). Electrolytes for electrochemical energy storage. *Materials Chemistry Frontiers*, 1(4), 584–618.

[5] Kale, M. B., Borse, R. A., Gomaa Abdelkader Mohamed, A., & Wang, Y. (2021). Electrocatalysts by electrodeposition: recent advances, synthesis methods, and applications in energy conversion. *Advanced Functional Materials*, 31(25), 2101313.

[6] Brachi, M., El Housseini, W., Beaver, K., Jadhav, R., Dantanarayana, A., Boucher, D. G., & Minter, S. D. (2023). Advanced electroanalysis for electrosynthesis. *ACS Organic & Inorganic Au*, 4(2), 141–187.

[7] Wallace, L. (2014). Electrochemical methods for synthesis of energetic materials and remediation of waste water. *Green Energetic Materials*, 259–280.

[8] Payamifar, S., Behrouzi, L., & Marjani, A. P. (2024). The electrochemical coupling reactions of organic halides compound in a valuable and practical manner for CC and C–heteroatom formation: an overview. *Arabian Journal of Chemistry*, 17(8), 105822.

[9] Zhang, Q., Ondus, J., Sherif, K., Mills, J., Bahadori, A., Smith, J., & Hwu, S.-J. (2021). Electrochemical synthesis of decavanadates-containing inorganic complex and inorganic-organic hybrid in aqueous solutions. *Polyhedron*, 209, 115459.

[10] Yoshida, J.-i., Kataoka, K., Horcajada, R., & Nagaki, A. (2008). Modern strategies in electroorganic synthesis. *Chemical reviews*, 108(7), 2265–2299.

[11] Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2013). The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 341(6149), 1230444.

[12] Varsha, M., & Nageswaran, G. (2020). Direct electrochemical synthesis of metal organic frameworks. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(15), 155527.

[13] Yusuf, V. F., Malek, N. I., & Kailasa, S. K. (2022). Review on metal-organic framework classification, synthetic approaches, and influencing factors: applications in energy, drug delivery, and wastewater treatment. *ACS omega*, 7(49), 44507–44531.

[14] Zhang, L., Liand, F., & Luo, L. (2018). *Preparation methods of metal organic frameworks and their capture of CO₂*. Paper presented at the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.

[15] Atobe, M. (2014). Fundamental principles of organic electrochemistry: Fundamental aspects of electrochemistry dealing with organic molecules. *Fundamentals and Applications of Organic Electrochemistry*, 1–10.

جدول ۳. چارچوب های فلز آلی سنتز شده به روش الکترو سنتز کاتدی

نام ساختار	الکتروود	پتانسیل (V)	حلال	الکترولیت	رفرنس
ZIF-8	آلومینیوم اکسید	–	آب	–	[۵۸]
Cu-MOF	کربن شیشه ای	–۱.۳	دی متیل فرمامید	–	[۵۹]
Cu-MOF	کربن شیشه ای	–۰.۲۵	اتانول / آب	آمونیم سولفات	[۶۰]
Co-MOF	کربن شیشه ای	–۱.۳ تا –۱.۷	آب	KH ₂ PO ₄ / K ₃ P ₂ O ₇	[۶۱]

۳- نتیجه گیری

سنتز الکتروشیمیایی چارچوب های فلز آلی به عنوان یک روش سبز، مؤثر و قابل کنترل، جایگاه ویژه ای در بین روش های نوین سنتز MOF ها پیدا کرده است. این رویکرد با کاهش میزان استفاده انرژی، توانایی انجام در شرایط ملایم محیطی و عدم نیاز به عوامل اکسند و کاهنده خطرناک راهحلی پایدار و سازگار با محیط زیست ارائه می دهد. افزایش کنترل پذیری سنتز، امکان رشد فیلم های نازک و دو بعدی و بهره گیری از نواقص بلوری هدفمند برای بهبود خواص کاتالیستی، از جمله مزایای شاخص این روش هستند. همچنین، مقایسه ها با سنتزهای مرسوم نظیر سولوترمال، نشان دهنده مزیت های زمانی، اقتصادی و زیست محیطی الکترو سنتز است. بررسی دقیق دو مسیر اصلی الکترو سنتز آندی و کاتدی، تأثیر عوامل متعددی مانند پتانسیل اعمالی، نوع الکتروود، حلال و الکترولیت را در کنترل ویژگی های ساختاری و عملکردی MOF ها نشان می دهد؛ با این حال دیگر عوامل نظیر واکنش های جانبی و تغییرات pH بدلیل واکنش های آب در سطح الکتروود ها هنوز به طور دقیق بررسی نشده اند. در نهایت می توان گفت الکترو سنتز چارچوب های فلز آلی بدلیل قابلیت این روش در کنترل خواص ماده سنتز شده، جدیدتر بودن نسبت به روش های متداول، سادگی عملکرد و کاربردهای این ساختارها بخصوص با تأثیر بر حوزه انرژی و محیط زیست، نقش غیر قابل انکاری در تهیه MOF ها در آینده خواهد داشت.

۴- منابع

- [1] Wang, G., Chen, A., Chen, Y., Qiao, F., Wang, J., Yang, N., . . . Wen, Z. (2024). Advancements in electrochemical synthesis:

- [29] Campagnol, N., Van Assche, T. R., Li, M., Stappers, L., Dincă, M., Denayer, J. F., . . . Fransaer, J. (2016). On the electrochemical deposition of metal-organic frameworks. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(10), 3914–3925.
- [30] Schäfer, P., van der Veen, M. A., & Domke, K. F. (2016). Unraveling a two-step oxidation mechanism in electrochemical Cu-MOF synthesis. *Chemical Communications*, 52(25), 4722–4725.
- [31] Campagnol, N., Van Assche, T., Boudewijns, T., Denayer, J., Binnemans, K., De Vos, D., & Fransaer, J. (2013). High pressure, high temperature electrochemical synthesis of metal-organic frameworks: films of MIL-100 (Fe) and HKUST-1 in different morphologies. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(19), 5827–5830.
- [32] Martinez Joaristi, A., Juan-Alcañiz, J., Serra-Crespo, P., Kapteijn, F., & Gascon, J. (2012). Electrochemical synthesis of some archetypical Zn²⁺, Cu²⁺, and Al³⁺ metal organic frameworks. *Crystal Growth & Design*, 12(7), 3489–3498.
- [33] Huang, Z., Zhang, L., Hou, J., Xu, T., Song, B., Bai, X., . . . Guo, P. (2022). A high-efficient electrochemical synthesis of a low-nuclearity copper-cluster-based metal-organic framework for the size-selective oxidation of alcohols. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 9(18), 4722–4731.
- [34] Asghar, A., Iqbal, N., Noor, T., Kariuki, B. M., Kidwell, L., & Easun, T. L. (2021). Efficient electrochemical synthesis of a manganese-based metal-organic framework for H₂ and CO₂ uptake. *Green Chemistry*, 23(3), 1220–1227.
- [35] Li, M., & Dinca, M. (2011). Reductive electrosynthesis of crystalline metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 133(33), 12926–12929.
- [36] Li, Z., Cui, J., Liu, Y., Li, J., Liu, K., & Shao, M. (2018). Electrosynthesis of well-defined metal-organic framework films and the carbon nanotube network derived from them toward electrocatalytic applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(40), 34494–34501.
- [37] Zhang, Q., Wu, Z., Lv, Y., Li, Y., Zhao, Y., Zhang, R., . . . Hua, R. (2019). Oxygen-assisted cathodic deposition of zeolitic imidazolate frameworks with controlled thickness. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(4), 1123–1128.
- [38] Xiao, Y., Wu, Z., Zhang, Q., Li, P., Yu, H., & Lu, G. (2020). Oxygen-assisted cathodic deposition of copper-carboxylate metal-organic framework films. *Crystal Growth & Design*, 20(6), 3997–4004.
- [39] Arul, P., Gowthaman, N., John, S. A., & Tominaga, M. (2020). Tunable electrochemical synthesis of 3D nucleated microparticles like Cu-BTC MOF-carbon nanotubes composite: Enzyme free ultrasensitive determination of glucose in a complex biological fluid. *Electrochimica Acta*, 354, 136673.
- [40] Heard, D. M., & Lennox, A. J. (2020). Electrode materials in modern organic electrochemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(43), 18866–18884.
- [41] Naseri, M., Fotouhi, L., Ehsani, A., & Dehghanpour, S. (2016). Facile electrosynthesis of nano flower like metal-organic framework and its nanocomposite with conjugated polymer as a novel and
- [16] Leech, M. C., Garcia, A. D., Petti, A., Dobbs, A. P., & Lam, K. (2020). Organic electrosynthesis: from academia to industry. *Reaction chemistry & engineering*, 5(6), 977–990.
- [17] Müller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K., & Pastré, J. (2006). Metal-organic frameworks—prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry*, 16(7), 626–636.
- [18] Al-Kutubi, H., Gascon, J., Sudhölter, E. J., & Rassaei, L. (2015). Electrosynthesis of metal-organic frameworks: challenges and opportunities. *ChemElectroChem*, 2(4), 462–474.
- [19] Araújo-Cordero, A. M., Caddeo, F., Mahmoudi, B., Bron, M., & Wouter Maijenburg, A. (2024). Direct Electrochemical Synthesis of Metal-Organic Frameworks: Cu₃ (BTC) 2 and Cu (TCPP) on Copper Thin films and Copper-Based Microstructures. *ChemPlusChem*, 89(3), e202300378.
- [20] Zhang, F., Zhang, T., Zou, X., Liang, X., Zhu, G., & Qu, F. (2017). Electrochemical synthesis of metal organic framework films with proton conductive property. *Solid State Ionics*, 301, 125–132.
- [21] Pirzadeh, K., Ghoreyshi, A. A., Rahimnejad, M., & Mohammadi, M. (2018). Electrochemical synthesis, characterization and application of a microstructure Cu₃ (BTC) 2 metal organic framework for CO₂ and CH₄ separation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 35(4), 974–983.
- [22] Kumar, R. S., Kumar, S. S., & Kulandainathan, M. A. (2013). Efficient electrosynthesis of highly active Cu₃ (BTC) 2-MOF and its catalytic application to chemical reduction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 168, 57–64.
- [23] Hartmann, M., Kunz, S., Himsl, D., Tangemann, O., Ernst, S., & Wagener, A. (2008). Adsorptive separation of isobutene and isobutane on Cu₃ (BTC) 2. *Langmuir*, 24(16), 8634–8642.
- [24] Jabarian, S., & Ghaffarinejad, A. (2020). Simultaneous electrosynthesis of Cu-BTC and Zn-BTC metal-organic frameworks on brass. *New Journal of Chemistry*, 44(45), 19820–19826.
- [25] Jabarian, S., & Ghaffarinejad, A. (2019). Electrochemical synthesis of NiBTC metal organic framework thin layer on nickel foam: an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 29(5), 1565–1574.
- [26] Li, W.-J., Lü, J., Gao, S.-Y., Li, Q.-H., & Cao, R. (2014). Electrochemical preparation of metal-organic framework films for fast detection of nitro explosives. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(45), 19473–19478.
- [27] Lestari, W., Winarni, I., & Rahmawati, F. (2017). *Electrosynthesis of metal-organic frameworks (MOFs) based on nickel (II) and benzene 1, 3, 5-tri carboxylic acid (H₃BTC): An optimization reaction condition*. Paper presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
- [28] Wei, J.-Z., Wang, X.-L., Sun, X.-J., Hou, Y., Zhang, X., Yang, D.-D., . . . Zhang, F.-M. (2018). Rapid and large-scale synthesis of IRMOF-3 by electrochemistry method with enhanced fluorescence detection performance for TNP. *Inorganic Chemistry*, 57(7), 3818–3824.

conversion on Cu-based metal-organic framework for non-enzymatic glucose sensors. *Microchemical Journal*, 146, 479–485.

[54] Campagnol, N., Souza, E. R., De Vos, D. E., Binnemans, K., & Fransaer, J. (2014). Luminescent terbium-containing metal-organic framework films: new approaches for the electrochemical synthesis and application as detectors for explosives. *Chemical Communications*, 50(83), 12545–12547.

[55] Shi, E., Zou, X., Liu, J., Lin, H., Zhang, F., Shi, S., . . . Qu, F. (2016). Electrochemical fabrication of copper-containing metal-organic framework films as amperometric detectors for bromate determination. *Dalton Transactions*, 45(18), 7728–7736.

[56] Jee, H.-W., Paeng, K.-J., Myung, N., & Rajeshwar, K. (2020). Electrochemical deposition of a metal-organic framework and subsequent conversion to cobalt selenide. *ACS Applied Electronic Materials*, 2(5), 1358–1364.

[57] Xian, L., & LIANG, Z.-h. (2015). In situ electrochemical synthesis of MOF-5 and its application in improving photocatalytic activity of BiOBr. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(12), 3987–3994.

[58] Wei, R., Chi, H. Y., Li, X., Lu, D., Wan, Y., Yang, C. W., & Lai, Z. (2020). Aqueously cathodic deposition of ZIF-8 membranes for superior propylene/propane separation. *Advanced Functional Materials*, 30(7), 1907089.

[59] Ji, L., Wang, J., Wu, K., & Yang, N. (2018). Tunable electrochemistry of electrosynthesized copper metal-organic frameworks. *Advanced Functional Materials*, 28(13), 1706961.

[60] Shahrokhan, S., Sanati, E. K., & Hosseini, H. (2018). Direct growth of metal-organic frameworks thin film arrays on glassy carbon electrode based on rapid conversion step mediated by copper clusters and hydroxide nanotubes for fabrication of a high performance non-enzymatic glucose sensing platform. *Biosensors and Bioelectronics*, 112, 100–107.

[61] Yavuz, A., Erdogan, P. Y., Ozdemir, N., Zengin, H., Zengin, G., & Bedir, M. (2020). Effect of cathodic deposition potential on the performance of nanostructured cobalt-based film for asymmetric supercapacitor fabrication. *Solid State Sciences*, 99, 106074.

hybrid electrode material for highly capacitive pseudocapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 484, 314–319.

[42] Shokrollahi, M., Seidi, S., & Fotouhi, L. (2020). In situ electrosynthesis of a copper-based metal-organic framework as nanosorbent for headspace solid-phase microextraction of methamphetamine in urine with GC-FID analysis. *Microchimica Acta*, 187(10), 548.

[43] Liu, Y., Wei, Y., Liu, M., Bai, Y., Wang, X., Shang, S., . . . Liu, Y. (2021). Electrochemical Synthesis of Large Area Two-Dimensional Metal-Organic Framework Films on Copper Anodes. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(6), 2887–2891.

[44] Yang, H., Song, X., Yang, T., Liang, Z., Fan, C., & Hao, X. (2014). Electrochemical synthesis of flower shaped morphology MOFs in an ionic liquid system and their electrocatalytic application to the hydrogen evolution reaction. *RSC advances*, 4(30), 15720–15726.

[45] Cao, W., Liu, Y., Xu, F., Li, J., Li, D., Du, G., & Chen, N. (2019). In situ electrochemical synthesis of rod-like Ni-MOFs as battery-type electrode for high performance hybrid supercapacitor. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(5), 050503.

[46] Kang, X., Lyu, K., Li, L., Li, J., Kimberley, L., Wang, B., . . . Rudić, S. (2019). Integration of mesopores and crystal defects in metal-organic frameworks via templated electrosynthesis. *Nature communications*, 10(1), 4466.

[47] Ayu Setyowati, D., Wahyu Lestari, W., Adi Nugroho, R., Endah Saraswati, T., Budi Rahardjo, S., Krisyuningsih Krisnandi, Y., . . . Dendy, D. (2024). Electrochemical Synthesis of Metal-Organic Frameworks Based on Zinc (II) and Mixed Ligands Benzene-1, 4-Dicarboxylate (BDC) and 4, 4'-Bipyridine (Bpy) and its Preliminary Study on CO₂ Adsorption Capacities. *ChemistrySelect*, 9(36), e202402046.

[48] Bastin, L., Bárcia, P. S., Hurtado, E. J., Silva, J. A., Rodrigues, A. E., & Chen, B. (2008). A microporous metal-organic framework for separation of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ by fixed-bed adsorption. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(5), 1575–1581.

[49] Deepika, Heena, Kaur, M., Singh Dhaliwal, K., Kaur, H., & Kumar Malik, A. (2022). Novel electrochemical synthesis and characterization of Zn (II) metal organic framework for photocatalytic and sensing applications. *Journal of Fluorescence*, 32(4), 1565–1580.

[50] Lee, Y.-R., Kim, J., & Ahn, W.-S. (2013). Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(9), 1667–1680.

[51] Van Assche, T. R., Campagnol, N., Muselle, T., Terryn, H., Fransaer, J., & Denayer, J. F. (2016). On controlling the anodic electrochemical film deposition of HKUST-1 metal-organic frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*, 224, 302–310.

[52] Worrall, S. D., Mann, H., Rogers, A., Bissett, M. A., Attfield, M. P., & Dryfe, R. A. (2016). Electrochemical deposition of zeolitic imidazolate framework electrode coatings for supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 197, 228–240.

[53] Zhang, L., Liang, H., Ma, X., Ye, C., & Zhao, G. (2019). A vertically aligned CuO nanosheet film prepared by electrochemical



Electrochemical synthesis of metal-organic frameworks: an overview

Amin Rostamzadeh¹|Amin Moghaddasfar¹|Ghodsai Mohammadi Ziarani²|Alireza Badiei^{1*}

School of Chemistry, College of Sciences, University of Tehran, Tehran, Iran¹

Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran²

Received: 2026-05-24

Revised: 2026-08-11

Accepted: 2026-09-12

Abstract: Electrochemical synthesis, as a novel and environmentally friendly approach, allows chemical reactions to occur through the application of an electric potential. This method has gained significant interest from researchers due to its ability to synthesize a wide range of materials, especially metal-organic frameworks (MOFs). This review introduces the fundamental principles of electrochemical synthesis and explores the roles of various components in the electrochemical cell that impact the synthesis process. Furthermore, recent advances in the electrochemical synthesis of MOFs are summarized, and the influence of this method on their properties, how it differs from other synthesis routes, and the factors affecting the synthesis are thoroughly discussed.

Keywords: Electrochemical synthesis, metal-organic framework, anodic electrosynthesis, cathodic electrosynthesis, green

Corresponding Author. Email: abadiei@ut.ac.ir

How to Cite This Article:

Badiei A., Rostamzadeh A., Moghaddasfar A., Mohammadi Ziarani G. Electrochemical synthesis of metal-organic frameworks: an overview. Nanomeghyas. 2026;():e741936 (In Persian). doi: 10.22034/ns.2026.2070568.1406



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