

## سنتز نانوساختار متخلخل چارچوب آلی-فلزی بر پایه زیرکونیوم به منظور تخریب عوامل آلاینده شیمیایی

مسعود خزایی<sup>۱</sup>، محمد مهدی نژاد نوری<sup>۲</sup>، مهدی حسن‌زاده<sup>۳\*</sup>، محمد رضایی<sup>۱</sup>

۱ دانشجوی دکتری، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

۲ دانشیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

۳ استادیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

تاریخ دریافت:

۹۸/۱۲/۱۲

تاریخ پذیرش:

۹۹/۰۷/۰۶

محققان با توجه به آثار شدید و زیانبار عوامل شیمیایی بر سلامت انسان و محیط زیست، همواره بدنبال روش‌های موثر پاکسازی و رفع آلودگی بوده اند. در این پژوهش نانوساختارهای چارچوب آلی-فلزی برپایه زیرکونیوم (UiO-66) به دو روش ژل پایه (زیروژل) و حلالی-حرارتی (آئروژل) سنتز شد. مورفولوژی، ساختار کریستالی، خصوصیات تخلخل و سطح مخصوص و همچنین رفتار آنها در برابر تجزیه دی متیل متیل فسفونات (DMMP) به عنوان شبه عامل اعصاب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، ایزوترم جذب گاز نیتروژن (BET) و کروماتوگرافی گازی-طیف سنج جرمی (GC-MS) ارزیابی شد. نتایج بدست آمده نشان‌دهنده سنتز آئروژل و زیروژل UiO-66 با توزیع اندازه یکنواخت و ساختار کریستالی بوده است که بیانگر سنتز موفقیت‌آمیز ترکیبات مذکور می‌باشد. همچنین زیروژل UiO-66 سطح مخصوص و حجم حفرات بیشتری نسبت به نانوکریستال UiO-66 (آئروژل) نشان داد. بررسی‌های عملکرد رفع آلودگی نانوساختارهای چارچوب آلی-فلزی سنتز شده نشان داد که زیروژل UiO-66 با زمان نیمه عمر ۲۸/۶ دقیقه، خاصیت کاتالیستی بهتری در مقایسه با آئروژل UiO-66 داشته است، بطوریکه در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه و دمای محیط، حدود ۸۰٪ از عامل آلاینده UiO-66 هیدرولیز شده است.

چارچوب آلی-فلزی، سطح ویژه، دی‌متیل‌متیل فسفونات، هیدرولیز

واژگان کلیدی

## Synthesis of Porous Zirconium-based Metal-Organic Framework Nanostructure for Detoxification of Chemical Pollutants

M. Khazaei<sup>1</sup>, M. Mehdi Nezhad Nori<sup>1</sup>, M. Hasanzadeh<sup>2\*</sup>, M. Rezaei<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Textile Engineering, Yazd University, Yazd, Iran

### Abstract

Due to the severe and harmful effects of chemical pollutants on human health and the environment, researchers have always been looking for effective ways for detoxification of chemical pollutants. In this study, zirconium-based metal-organic framework (UiO-66) nanostructures were synthesized in two gel-based (xerogel) and solvothermal (aerogel) methods. Morphology, crystalline structure, porosity and specific surface area as well as their behavior against degradation of dimethyl methylphosphonate (DMMP) as nerve agent simulant were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> adsorption isotherms (BET) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed the synthesis of aerogel and xerogel UiO-66 with uniform size distribution and crystalline structure indicating the successful synthesis of these compounds. UiO-66 xerogel also showed higher specific surface area and pore volume than UiO-66 nanocrystals (aerogel). The degradation performance of the synthesized metal-organic framework nanostructures showed that the UiO-66 xerogel with a half-life of 28.6 min had better catalytic properties than the UiO-66 aerogel at 120 min and ambient temperature, as about 80% of DMMP is hydrolyzed.

### Keywords

Metal-organic framework, Specific surface area, Dimethyl methylphosphonate, Hydrolysis

## ۱- مقدمه

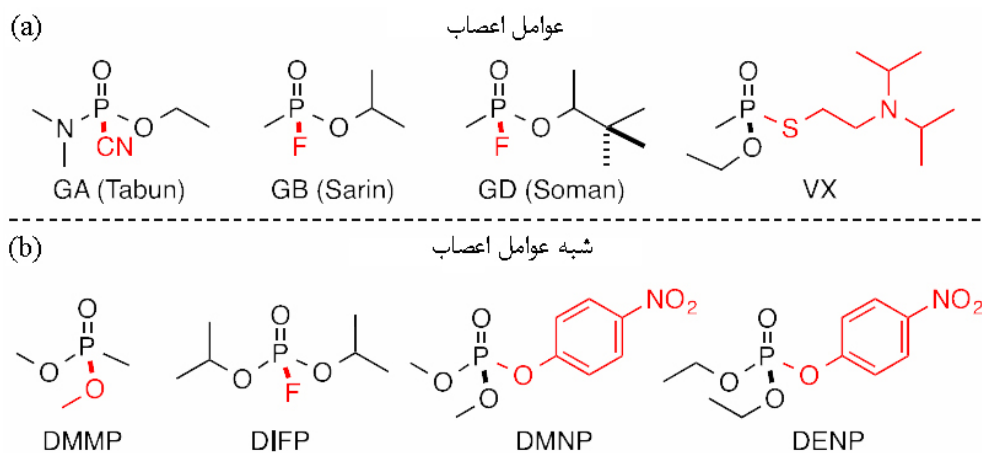
حذف و تجزیه عوامل آلاینده شیمیایی در فاز مایع و بخار در شرایط دما و فشار محیط برای محققان و صنایع نظامی اهمیت فراوانی دارد. در سال‌های اخیر تلاش‌های علمی زیادی به منظور یافتن روش‌های موثر و بی‌خطر برای رفع آلودگی‌های شیمیایی صورت گرفته است. در بین روش‌های مختلف ارائه شده توسط محققان، بهره‌گیری از مواد با قابلیت جذب فیزیکی و شیمیایی عوامل آلاینده بسیار مورد توجه قرار گرفته است. ترکیباتی نظیر زئولیت‌ها [۲۰ و ۲۱]، کربن فعال [۳]، نانوذرات اکسیدفلزی [۴-۷] و چارچوب‌های آل-فلزی (MOFs) [۸-۱۰] بعنوان مواد کارآمد جهت رفع و دفع آلودگی‌های ناشی از عوامل شیمیایی توسط محققان پیشنهاد شده است. در این بین چارچوب‌های آل-فلزی بدلیل برخورداری از خواص شیمیایی و فیزیکی منحصر بفرد نظیر دانسیته پایین، سطح مخصوص بالا، تخلخل زیاد و حجم حفره‌های بزرگ بیشتر استقبال شده است. این خصوصیات باعث شده است تا این ترکیبات گزینه مناسبی برای بکارگیری در بسیاری از کاربردها از جمله جذب [۱۱ و ۱۲]، ذخیره‌سازی انرژی [۱۳ و ۱۴]، جداسازی [۱۵]، کاتالیست [۱۶]، حسگر [۱۷]، دارورسانی [۱۸ و ۱۹] و سلامت [۲۰] باشد.

در سال‌های اخیر چارچوب‌های آل-فلزی برپایه آلومینیوم، روی، آهن، مس و زیرکونیوم با تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌های شیمیایی نظیر فنول‌ها، الکل‌ها و عوامل شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در میان انواع مختلف چارچوب‌های آل-فلزی ارائه شده توسط محققان، ترکیبات برپایه زیرکونیوم که با نام متداول UiO شناخته می‌شوند، در زمینه رفع آلودگی و پاکسازی عوامل شیمیایی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. این ترکیبات ضمن قدرت جذب بالا به دلیل تخلخل و سطح مخصوص بسیار بالا، کاتالیست‌های بسیار سریع و موثری در فرایند تخریب شیمیایی عوامل اعصاب به شمار می‌روند [۲۱-۲۷]. عوامل اعصاب یکی از مهمترین و کشنده‌ترین عوامل شیمیایی محسوب می‌شوند که اثرات شدید و سریعی در سلامت انسان و حیوان دارند. بطور معمول برای مطالعه و بررسی واکنش‌های شیمیایی، بجای

استفاده از عوامل شیمیایی، از شبیه‌ساز آزمایشگاهی یا شبه‌عامل که کم‌خطرتر از عوامل شیمیایی هستند، استفاده می‌شود [۲۸]. دی متیل متیل فسفونات (DMMP) به عنوان شبه عامل عصبی معرفی شده است و از عملکرد آنزیم استیل کولین استراز (ACHE) جلوگیری بعمل می‌آورد. این ترکیب با جرم مولکولی ۱۲۴/۰۸ g/mol و نقطه جوش ۱۸۱ درجه سلسیوس در تحقیقات دانشمندان مورد استفاده قرار گرفته است [۲۹]. از این شبه عامل بعنوان پیش‌ساز عامل اعصاب سارین (Sarin) استفاده می‌شود. شکل ۱ ساختار شیمیایی برخی از عوامل اعصاب و شبه عوامل را نشان داده است.

چارچوب‌های آل-فلزی علاوه بر قابلیت خنثی‌سازی ترکیبات شیمیایی سمی، قادر به تخریب عوامل شیمیایی از طریق واکنش هیدرولیز می‌باشند. بطور مثال، در تحقیقاتی که توسط Mondloch و همکارانش [۳۰] صورت گرفت، چارچوبی آل-فلزی برپایه زیرکونیوم موسوم به NU-1000 با سطح ویژه بسیار بالا و لیگاند درشت سنتز شده و تخریب شبه‌عامل دی متیل نیتروفسیل فسفات (DMNP) و عامل اعصاب سومان (Soman) در محلول را بررسی کردند. Lopez- Maya و همکارانش [۳۱] نیز با تزریق آلکوکسیدیلتیوم به ساختار چارچوب آل-فلزی، بهبود خاصیت کاتالیستی این ترکیبات را برای هیدرولیز عوامل اعصاب و عوامل کلردار در محلول آبی گزارش کردند. خاصیت کاتالیستی چارچوب‌های آل-فلزی برپایه زیرکونیوم برای تجزیه موثر و سریع عوامل شیمیایی اعصاب در فاز مایع و توانایی این ساختارها جهت شکستن پیوندهای C-Cl، P=O در محلول محققان را به بررسی امکان حذف و فیلتراسیون کاتالیستی عوامل شیمیایی علاقه‌مند ساخت. امکان ساخت فیلتر کاتالیستی که توانایی تبدیل مواد سمی آل-فسفردار به ترکیبات غیرسمی را داشته باشد، می‌تواند منجر به تولید نسل جدیدی از مواد سم‌زدا شود.

یافتن راهکارهای موثر برای رفع و تخریب این مواد شیمیایی ممنوعه برای تجهیزات حفاظت انفرادی (مانند فیلتراسیون و تخریب کاتالیستی عوامل منتشر شده و تخریب توده مواد انبار شده) حفاظت از طریق پوشش لباس، تجهیزات و ساختمان‌ها بسیار ضروریست. از اینرو در این



شکل ۱: ساختار شیمیایی (a) عوامل اعصاب و (b) شبه عوامل عصبی



## ۲- تجربیات

## ۲-۱- مواد

زیر کونیوم کلرید ( $ZrCl_4$ ) (IV)، زیر کونیوم کلرید اکسید ( $ZrCl_2O$ ) و بنزن دی کربوکسیلیک اسید (ترفتالیک اسید، BDC)، از شرکت Merck آلمان تهیه گردید. حلال‌های اتانول، N-N-دی‌متیل فرم‌امید (DMF)، اسید کلریدریک (۳۷٪ HCl) و اسید استیک ساخت شرکت Merck آلمان نیز مورد استفاده قرار گرفت. همچنین جهت ارزیابی عملکرد کاتالیستی ترکیبات سنتز شده در محیط مایع، از دی‌متیل متیل فسفونات (DMMP) به عنوان شبه عامل اعصاب و N-متیل-مورفولین استفاده شد.

## ۲-۲- روش‌ها

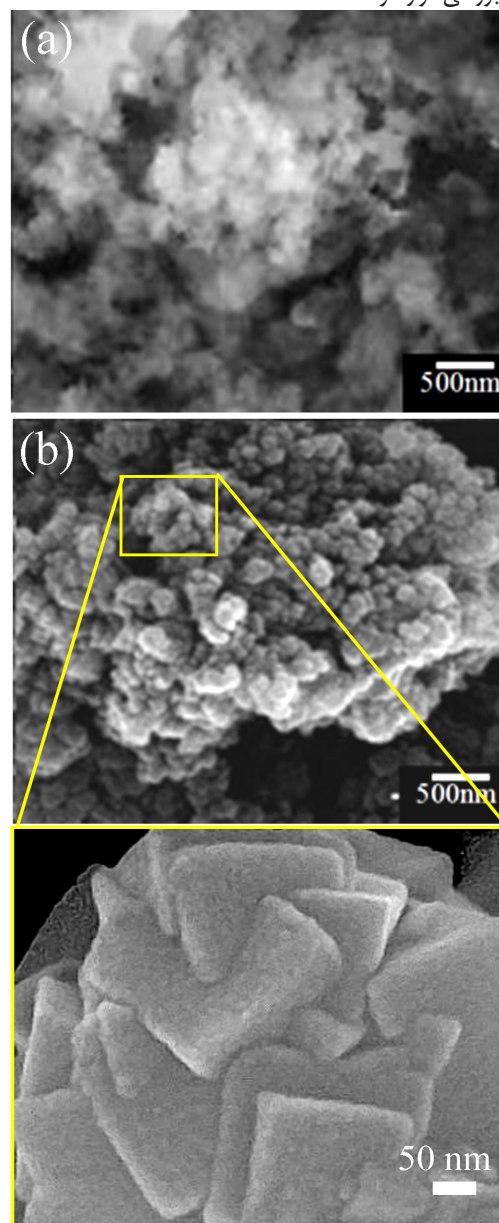
در این مطالعه سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی زیر کونیوم (UiO-66) به دو صورت آنروژل (UiO-66-a) به روش حلالی-حرارتی و زیروژل (UiO-66-x) به روش ژل پایه تهیه شدند. برای سنتز زیروژل UiO-66، ابتدا مقدار ۰٫۳۲۶ گرم زیر کونیوم کلرید اکسید ۸ آبه و ۰٫۱۶۹ گرم ترفتالیک اسید به داخل ظرفی حاوی ۷ میلی لیتر DMF ریخته و ۰٫۲ میلی لیتر اسید استیک و ۰٫۵ میلی لیتر اسید کلریدریک به آن اضافه شد. ترکیب فوق به مدت ۲۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم زده شد تا محلول کلوتیدی شیری رنگ تشکیل شود. سپس محلول مورد نظر در داخل آون در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس و به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد. در ادامه عملیات شستشو برای جدا شدن مواد اولیه واکنش نداده و تخلیه مواد اضافی انجام شد. این فرایند با افزودن حلال DMF و هم زدن و همگن سازی مجدد ژل و حرارت دهی در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت (دو مرتبه) و با استفاده از حلال اتانول در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد (۱ مرتبه) انجام شد. در پایان هر مرحله حلال بوسیله سانتریفیوژ به مدت ۴ دقیقه در ۵۰۰۰ rpm جدا شد. در نهایت ژل به دست آمده در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس خشک شد.

به منظور سنتز نانو کریستال‌های UiO-66 (آنروژل) مقدار ۰٫۰۵۳ گرم زیر کونیوم کلرید و ۰٫۰۳۴ گرم ترفتالیک اسید به داخل ظرفی حاوی ۷ میلی لیتر DMF ریخته و به خوبی هم زده شد. سپس محلول مورد نظر در داخل آون در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس و به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد. در ادامه عملیات شستشو ۲ مرتبه با حلال DMF و ۱ مرتبه با متانول انجام گرفت و به وسیله سانتریفیوژ از حلال جدا شد. کریستال‌های UiO-66 به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد به منظور خروج باقیمانده حلال در داخل آون حرارت داده شدند.

## ۲-۳- تجهیزات

از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips XL-30 ساخت کشور هلند به منظور مطالعه مورفولوژی چارچوب‌های

پژوهش سعی شده با توجه به اهمیت نانوساختارهای چارچوب آلی-فلزی برپایه زیر کونیوم، بعلت بر خورداری از پایداری شیمیایی، تخلخل و سطح مخصوص بسیار بالا و همچنین رفتار کاتالیستی در مواجهه با ترکیبات آلاینده شیمیایی، ترکیب چارچوب آلی-فلزی UiO-66 سنتز شده و ضمن مشخصه‌یابی ساختاری، عملکرد آن جهت رفع آلودگی و تخریب شبه عامل مورد بررسی و ارزیابی قرار گیرد. مطابق بررسی‌های صورت گرفته، خصوصیات نهایی چارچوب‌های آلی-فلزی تحت تاثیر پارامترهای مختلفی نظیر روش سنتز، شرایط آن و پیش ماده‌های بکار گرفته شده می باشد. در این مطالعه برای نخستین بار اثر دو فرم زیروژل و آنروژل چارچوب آلی-فلزی UiO-66 و ویژگی‌های ساختاری آن نیز بر عملکرد تخریب شبه عامل DMMP مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات (a) زیروژل و (b) آنروژل UiO-66

میکروسکوپی زیروژل UiO-66 نشان دهنده ساختاری متراکم و فشرده همراه با تخلخل بالا و حفرات میان ذره ای می باشد. به منظور بررسی ساختار کریستالی نانوساختارهای سنتز شده، الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نانوساختار سنتز شده تهیه شد و نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک های مشاهده شده در ناحیه  $2\theta$  حدود ۷ تا ۱۰ درجه، نشان دهنده ساختار کریستالی مکعبی UiO-66 است. پیک های مشاهده شده در زوایای  $7/4^\circ$  و  $8/6^\circ$  درجه مربوط به ساختار کریستالی UiO-66 و به ترتیب صفحات کریستالی (۱۱۱) و (۲۰۰) می باشد که با الگوهای ارائه شده در مطالعات پیشین مطابقت دارد [۲۶].

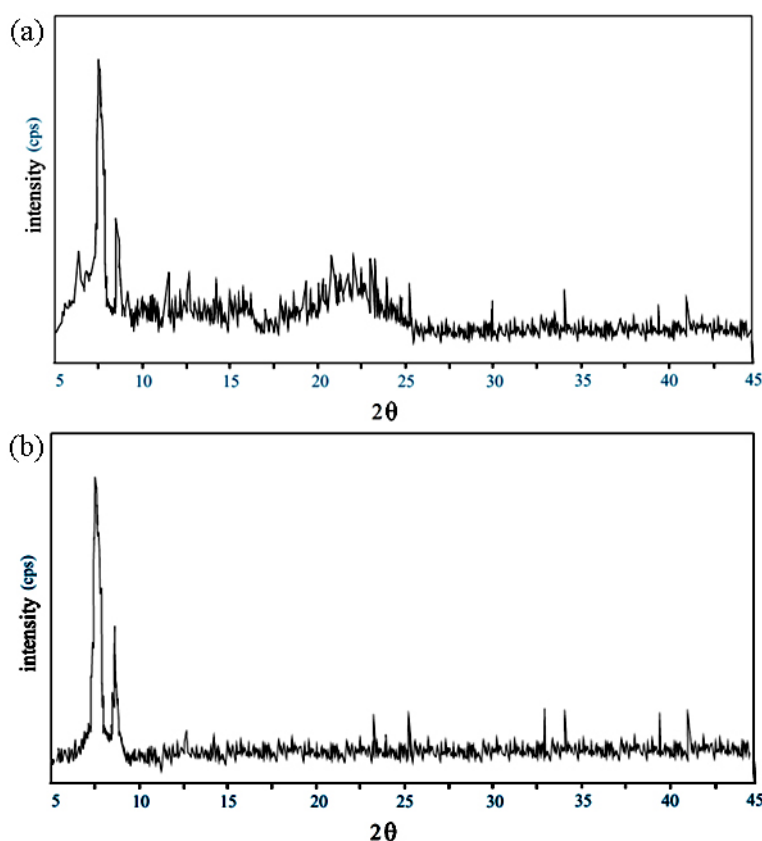
ایزوترم های جذب گاز  $N_2$  در دمای ۷۷ کلوین جهت بررسی نوع و میزان تخلخل و همچنین سطح ویژه نانوساختارهای UiO-66 سنتز شده انجام شد و در شکل ۴ آورده شده است. این نمودارها مقدار گاز نیتروژن جذب شده را بر حسب فشار نسبی گاز نیتروژن نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، ایزوترم جذب چارچوب آلی-فلزی سنتز شده، مطابق طبقه بندی آیوپاک، یک ایزوترم نوع I را نشان می دهد که دلالت بر وجود یک شبکه میکرومتخلخل با منافذ در ابعاد چندنانومتر دارد. با توجه به شکل ۴ می توان گفت که در نمونه سنتز شده مقداری از گاز نیتروژن در فشارهای نسبی بالا جذب شده است که نشان دهنده وجود تعداد

آلی-فلزی سنتز شده استفاده شد. همچنین به منظور اندازه گیری مساحت سطح و تخلخل، از دستگاه BET مدل BELSORP-MINI II ساخت شرکت BEL کشور ژاپن استفاده شد. الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه پراش پرتو ایکس شرکت Philips (PW 1730) با استفاده از پرتونگاری  $Cu K\alpha$  انجام شد. همچنین جهت ارزیابی میزان تبدیل شبیه ساز دی متیل متیل فسفونات از دستگاه کروماتوگراف گازی- طیف سنج جرمی (GC-MS) ساخت شرکت واترز آمریکا و آنالیز مشاهده یون انتخابی (SIM) استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مطالعه ساختاری

در این مطالعه، مورفولوژی نانوساختارهای سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفت. شکل ۲ تصویر میکروسکوپی نانوذرات آنروژل و زیروژل چارچوب آلی-فلزی سنتز شده را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود، نانوکریستال UiO-66 با ساختار مکعبی شکل و متوسط اندازه ذرات ۲۰۰ نانومتر با توزیع نسبتاً یکنواخت شکل گرفته شده است. همچنین عدم حضور فازهای دیگر بجز کریستال های UiO-66، نشان دهنده شست و شوی مناسب ترکیبات و حذف کامل مواد واکنش نداده و خلوص ذرات سنتز شده است. این درحالیست که تصویر



شکل ۳: الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات (a) زیروژل و (b) آنروژل UiO-66

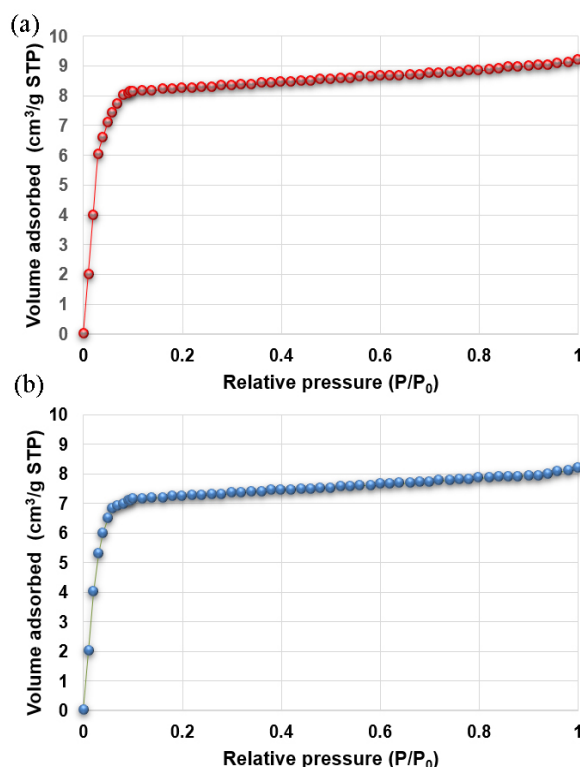
دلیل کوچکتر بودن اندازه ذرات آن‌ها و همچنین وجود حفرات میان ذره ای می‌تواند باشد [۳۲-۳۴].

### ۳-۲- بررسی خواص عملکردی

به منظور بررسی عملکرد نانوساختارهای سنتز شده در برابر عوامل و گازهای شیمیایی، ۲۰ میلی‌گرم از دو نانوساختار سنتز شده به

زیادی از میکرو حفرات در کنار مزو حفرات است.

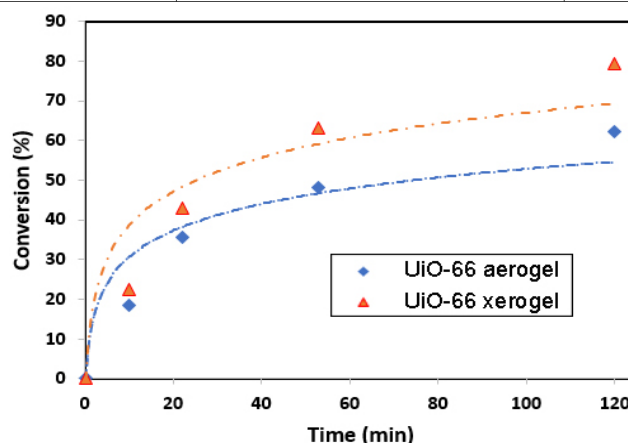
سطح مخصوص و خواص تخلخل نانوساختارهای سنتز شده در جدول ۱ آورده شده است. همانطور که از جدول مشخص است چارچوب آلی-فلزی سنتز شده به روش ژل پایه (زیروژل) از سطح مخصوص نسبتاً بیشتری در حدود  $1382 \text{ m}^2/\text{g}$  نسبت به نانوکریستال‌های UiO-66 (آئروژل) برخوردار است، که این به



شکل ۴: نمودار تخلخل سنجی جذب گاز نیتروژن نانوذرات (a) زیروژل و (b) آئروژل UiO-66

جدول ۱: مشخصات تخلخل سنجی نانوساختارهای سنتز شده

| نمونه         | سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | میانگین حجم حفرات ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) |
|---------------|------------------------------------|----------------------------------------------|
| UiO-66 آئروژل | ۱۱۸۶                               | ۰/۳۹                                         |
| UiO-66 زیروژل | ۱۳۸۲                               | ۰/۴۵                                         |



شکل ۵: نمودار تغییرات میزان تبدیل DMMP با زمان در محیط واکنش و فشار و دمای محیط در مجاورت کاتالیست زیروژل و آئروژل UiO-66. منحنی خط تیره نتیجه برازش داده‌ها با مدل سینتیک درجه اول است

داخل ظرفی حاوی ۵ میلی‌لیتر متیل مورفولین و ۰/۵ میلی لیتر آب افزوده شد. در ادامه ۲۰ میکرولیتر دی متیل متیل فسفونات (DMMP) به محلول فوق افزوده شد و در زمان های مختلف از محلول فوق، نمونه‌هایی برای اندازه‌گیری میزان هیدرولیز و تخریب گازهای شیمیایی جدا شد. در نهایت با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی - طیف سنج جرمی، میزان هیدرولیز و تخریب بدست آمد.

شکل ۵ نمودار تغییرات میزان تبدیل دی متیل متیل فسفونات را در محیط واکنش و در مجاورت نانوساختارهای چارچوب آلای-فلزی UiO-66 نشان داده است. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه برای نانوکریستال‌های UiO-66 میزان تبدیل شبه‌عامل DMMP، ۶۲/۳۷ درصد مشاهده شد و در همین زمان برای زیروژل UiO-66، ۷۹/۲۵ درصد بوده است که نشان دهنده بهتر بودن خواص کاتالیستی زیروژل UiO-66 برای تجزیه شبه‌عامل اعصاب دی متیل متیل فسفونات (DMMP) است. زمان‌های نیمه عمر بدست آمده از منحنی‌های تغییرات غلظت با زمان نیز برای نانوکریستال‌های UiO-66 برابر با ۶۰/۵ دقیقه و برای زیروژل UiO-66، ۲۸/۶ دقیقه به دست آمده است. بررسی سینتیک واکنش نیز باتوجه به منابع مطالعاتی و همچنین نمودارهای بدست آمده از نوع درجه اول است (منحنی خط تیره در شکل ۵). نتایج بدست آمده در مطابقت با نتایج بدست آمده توسط سایر محققان بوده است. بطور مثال در مطالعه که توسط کاتر و همکارانش [۳۵] به منظور بررسی تخریب کاتالیستی شبه عامل اعصاب دی متیل نیتروفنیل فسفات (DMNP) با استفاده از UiO-66 انجام شد، زمان نیمه عمر ۴۵ دقیقه بدست آمد. در ادامه بررسی‌ها [۳۶]، این محققان توانستند با کاهش اندازه ذرات UiO-66 و ایجاد تغییرات ساختاری، زمان نیمه عمر تجزیه این شبه عامل را به ۳۵ دقیقه کاهش دهند. بررسی های سایر محققان در اصلاح ترکیبات MOF و همچنین تنظیم شرایط واکنش، منجر به دستیابی به نتایج قابل توجه گردید. جدول ۲ خلاصه‌ای از پیشرفت های صورت گرفته در تجزیه عوامل شیمیایی و شبه عوامل توسط چارچوب های آلای-فلزی را ارائه کرده است.

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق تاثیر دو فرم آثروژل و زیروژل چارچوب آلای-فلزی بر پایه زیرکونیوم (UiO-66) بر رفتار و عملکرد آن در رفع آلودگی و تخریب شبه عامل دی متیل متیل فسفونات (DMMP) مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی‌های مورفولوژی چارچوب‌های آلای-فلزی سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دهنده سنتز آثروژل و زیروژل UiO-66 با توزیع اندازه یکنواخت و بوده است. همچنین ساختار کریستالی ترکیبات سنتز شده در الگوهای پراش پرتو ایکس ارزیابی شد. همچنین بررسی ایزوترم‌های جذب گاز نیتروژن حاکی از وجود یک شبکه میکرومتخلخل با منافذ در ابعاد چندنانومتر و سطح مخصوص بالایی در حدود  $1382 \text{ m}^2/\text{g}$  برای زیروژل UiO-66 داشته است. ارزیابی خواص عملکردی نانوساختارهای سنتز شده در تخریب دی متیل متیل فسفونات نشان دهنده هیدرولیز شبه عامل در محیط واکنش و در مجاورت آثروژل و زیروژل UiO-66 بوده است. نتایج بدست آمده نشان داد که میزان تبدیل DMMP در مجاورت زیروژل UiO-66 در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه حدود ۸۰٪ و بیش از آثروژل UiO-66 بوده است. همچنین زیروژل UiO-66 با زمان نیمه عمر ۲۸/۶ دقیقه، خاصیت کاتالیستی بهتری در مقایسه با آثروژل UiO-66 (سنتز شده با روش حلالی-حرارتی) نشان داد. این برتری به دلیل افزایش سطح مخصوص در زیروژل UiO-66 در مقایسه با نانوکریستال‌های UiO-66 است.

جدول ۲: مقایسه نیمه عمر هیدرولیز شبه عامل توسط چارچوب های آلای-فلزی مختلف

| چارچوب آلای-فلزی | شبه عامل / عامل | نیمه عمر (دقیقه) | مرجع      |
|------------------|-----------------|------------------|-----------|
| UiO-66           | DMNP            | ۴۵               | [۳۵]      |
| UiO-66           | DMNP            | ۳۵               | [۳۶]      |
| UiO-67           | DMNP            | ۴/۵              | [۳۶]      |
| MOF-199          | سارین           | ۶۰               | [۳۷]      |
| UiO-66 آثروژل    | DMMP            | ۶۰/۵             | این تحقیق |
| UiO-66 زیروژل    | DMMP            | ۲۸/۶             | این تحقیق |



## ۵- مراجع

- [1] G. W. Wagner and P. W. Bartram, "Reactions of VX, HD, and their simulants with NaY and AgY zeolites. Desulfurization of VX on AgY," *Langmuir*, vol. 15, no. 23, pp. 8113–8118, 1999.
- [2] V. V. Singh et al., "Multifunctional silver-exchanged zeolite micromotors for catalytic detoxification of chemical and biological threats," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 14, pp. 2147–2155, 2015.
- [3] S. Fichtner et al., "Decomposition of 2-chloroethylethylsulfide on copper oxides to detoxify polymer-based spherical activated carbons from chemical warfare agents," *J. Hazard. Mater.*, vol. 262, pp. 789–795, 2013.
- [4] M. Florent, D. A. Giannakoudakis, R. Wallace, and T. J. Bandosz, "Mixed CuFe and ZnFe (hydr)oxides as reactive adsorbents of chemical warfare agent surrogates," *J. Hazard. Mater.*, vol. 329, pp. 141–149, 2017.
- [5] M. Florent, D. A. Giannakoudakis, R. Wallace, and T. J. Bandosz, "Carbon Textiles Modified with Copper-Based Reactive Adsorbents as Efficient Media for Detoxification of Chemical Warfare Agents," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 32, pp. 26965–26973, 2017.
- [6] B. Maddah, H. Chamani, and M. Hasanzadeh, "On the Hydrogen Cyanide Removal from Air using Metal loaded Polyacrylonitrile Composite Nanofibers," *J. Chem. Heal. Risks*, vol. 7, no. 4, pp. 303–315, 2017.
- [7] ب. مداح، ع. یآوری پور، س. حسنی رمدانی، ح. حسینی، م. حسن‌زاده، بهبود جذب گاز سولفید هیدروژن در غشاهای نانولیفی پلی یورتان با استفاده از نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با نانوذرات اکسید فلزی، نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین، شماره ۳۰، ۲۱۳۸–۲۱۳۰، پاییز ۱۳۹۸.
- [8] R. Gil-San-Millan et al., "Chemical Warfare Agents Detoxification Properties of Zirconium Metal-Organic Frameworks by Synergistic Incorporation of Nucleophilic and Basic Sites," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 28, pp. 23967–23973, 2017.
- [9] S. Y. Moon et al., "Detoxification of Chemical Warfare Agents Using a Zr6-Based Metal-Organic Framework/Polymer Mixture," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 22, no. 42, pp. 14864–14868, 2016.
- [10] M. C. De Koning, M. Van Grol, and T. Breijjaert, "Degradation of Paraoxon and the Chemical Warfare Agents VX, Tabun, and Soman by the Metal-Organic Frameworks UiO-66-NH<sub>2</sub>, MOF-808, NU-1000, and PCN-777," *Inorg. Chem.*, 2017.
- [11] N. A. Khan, Z. Hasan, and S. H. Jung, "Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 244–245, pp. 444–456, 2013.
- [12] Q. Xia, H. Wang, B. Huang, X. Yuan, J. Zhang, and J. Zhang, "State-of-the-Art Advances and Challenges of Iron-Based Metal Organic Frameworks from Attractive Features, Synthesis to Multifunctional Applications," *Small*, vol. 15, p. 1803088, 2019.
- [13] Y. Zhao et al., "Metal Organic Frameworks for Energy Storage and Conversion," *Energy Storage Mater.*, 2015.
- [14] L. Wang, Y. Han, X. Feng, J. Zhou, P. Qi, and B. Wang, "Metal-organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 307, pp. 361–381, 2016.
- [15] H. Ren, J. Jin, J. Hu, and H. Liu, "Affinity between Metal-Organic Frameworks and Polyimides in Asymmetric Mixed Matrix Membranes for Gas Separations," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 30, pp. 10156–10164, 2012.
- [16] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, and J. T. Hupp, "Metal-organic frameworks issue Metal-organic framework materials as catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, pp. 1450–1459, 2009.
- [17] G. W. Peterson et al., "Multifunctional purification and sensing of toxic hydride gases by CuBTC metal-organic framework," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 14, pp. 3626–3633, 2015.
- [18] S. Beg et al., "Nanoporous metal organic frameworks as hybrid polymer-metal composites for drug delivery and biomedical applications," *Drug Discov. Today*, vol. 22, no. 4, pp. 625–637, 2017.
- [19] K. Sun et al., "Functionalization of mixed ligand metal-organic frameworks as the transport vehicles for drugs," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 486, pp. 128–135, 2017.
- [20] A. C. Mckinlay et al., "BioMOFs: Metal-Organic Frameworks for Biological and Medical Applications," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 49, no. 36, pp. 6260–6266, 2010.
- [21] G. W. Peterson et al., "Tailoring the Pore Size and Functionality of UiO-Type Metal-Organic Frameworks for Optimal Nerve Agent Destruction," *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 20, pp. 9684–9686, 2015.
- [22] M. A. Browe, A. Napolitano, J. B. DeCoste, and G. W. Peterson, "Filtration of chlorine and hydrogen chloride gas by engineered UiO-66-NH<sub>2</sub> metal-organic framework," *J. Hazard. Mater.*, vol. 332, pp. 162–167, 2017.
- [23] G. W. Peterson, J. J. Mahle, J. B. Decoste, W. O. Gordon, and J. A. Rossin, "Extraordinary NO<sub>2</sub> removal by the metal-organic framework UiO-66-NH<sub>2</sub>," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 21, pp. 6235–6238, 2016.
- [24] M. Aghajanzadeh, M. Zamani, and H. Molavi, "Preparation of Metal-Organic Frameworks UiO-66 for Adsorptive Removal of Methotrexate from Aqueous Solution," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 177–186, 2018.
- [25] M. Hasanzadeh, A. Simchia, and H. Shahriyari Far, "Nanoporous composites of activated carbon-metal organic frameworks for organic dye adsorption: Synthesis, adsorption mechanism and kinetics studies," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 81, pp. 405–414, 2020.
- [26] M. Hasanzadeh, A. Simchi, and H. S. Far, "Kinetics and adsorptive study of organic dye removal using water-stable nanoscale metal organic frameworks," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 233, no. October 2018, pp. 267–275, 2019.
- [27] G. W. Peterson, A. X. Lu, and T. H. Epps, III, "Tuning the Morphology and Activity of Electrospun Polystyrene/UiO-66-NH<sub>2</sub> Metal-Organic Framework Composites to Enhance Chemical Warfare Agent Removal," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 37, pp. 32248–32254, 2017.
- [28] س.ل. شریفی آل هاشم، م. صادقی، تهیه کامپوزیت نانو ذرات



مگنزدی اکسید/ زئولیت AgY و بررسی واکنش آن با ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید و دی متیل متیل فسفونات، نشریه علوم و فناوری پدافند نوین، دوره ۳، شماره ۲، ۱۶۹-۱۷۸، تابستان ۱۳۹۱.

[۲۹] م. نجفی، س. منزوی، م. تقی زاده، بررسی خواص حسگری گرافن اکسید احیا شده با عوامل مختلف برای آشکارسازی دی متیل متیل فسفونات، نشریه علوم و فناوری پدافند نوین، دوره ۷، شماره ۴، ۲۶۹-۲۷۶، زمستان ۱۳۹۵.

[30] J. E. Mondloch et al., "DeStruction of chemical warfare agents using metal-organic frameworks," *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 5, pp. 512-516, 2015.

[31] E. López-Maya et al., "Textile/metal-organic-framework composites as self-detoxifying filters for chemical-warfare agents," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 23, pp. 6790-6794, 2015.

[32] Y. S. Seo, N. A. Khan, and S. H. Jhung, "Adsorptive removal of methylchlorophenoxypropionic acid from water with a metal-organic framework," *Chem. Eng. J.*, vol. 270, pp. 22-27, 2015.

[33] N. A. Khan, B. K. Jung, Z. Hasan, and S. H. Jhung, "Adsorption and removal of phthalic acid and diethyl phthalate from water with zeolitic imidazolate and metal-organic frameworks," *J. Hazard. Mater.*, no. 282, pp. 194-200, 2015.

[34] J. Qiu, Y. Feng, X. Zhang, M. Jia, and J. Yao, "Acid-promoted synthesis of UiO-66 for highly selective adsorption of anionic dyes: Adsorption performance and mechanisms," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 499, no. March, pp. 151-158, 2017.

[35] M. J. Katz et al., "Simple and compelling biomimetic metal-organic framework catalyst for the degradation of nerve agent simulants," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 2, pp. 497-501, 2014.

[36] E. Article, C. J. Stephenson, T. Hupp, and O. K. Farha, "Exploiting parameter space in MOFs: a 20-fold enhancement of phosphate-ester hydrolysis with," *Chem. Sci.*, vol. 6, pp. 2286-2291, 2015.

[37] G. W. Peterson and G. W. Wagner, "Detoxification of chemical warfare agents by CuBTC," *J. Porous Mater.*, vol. 21, no. November 2013, pp. 121-126, 2014.