



DOI: 10.22034/ijche.2021.261027.1077

DOR: 20.1001.1.17355400.1400.20.115.5.8

## همنهشت و مشخصه‌یابی نانوساختار چارچوب فلز آلی UiO-66

عاطفه درویش نارنج<sup>۱</sup>، منصور جهانگیری<sup>۲\*</sup>، رضا ضرغامی<sup>۳</sup>

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان

۳- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه تهران

پیام نگار: mjahangiri@semnan.ac.ir

### چکیده

هدف از مقاله حاضر، همنهشت و مشخصه‌یابی نانوساختار چارچوب فلز آلی UiO-66 است؛ این همنهشت با استفاده از زیرکونیوم تتراکلراید، ترفتالیک اسید، ان‌وان-دی متیل فرمامید و کلروفرم انجام شد. UiO-66 همنهشت‌شده با تجزیه‌های XRD، FT-IR، FESEM و BET مشخصه‌یابی شد. در منحنی XRD، پیک‌های مشخصه در زوایای ۲θ برابر ۷/۴، ۸/۵ و ۲۵/۸ درجه مشاهده شد که همنهشت موفق نانوذرات بلورین UiO-66 را تأیید می‌کند. تجزیه FT-IR، تشکیل گروه‌های عاملی مشخصه OH در  $3428\text{ cm}^{-1}$  کشش نامتقارن O-C-O در  $1566\text{ cm}^{-1}$  کشش متقارن O-C-O در  $1399\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی پیوند Zr-O چارچوب در  $1082\text{ cm}^{-1}$  را در ساختار UiO-66 نشان داد. نتایج تجزیه FESEM، تشکیل بلورهای منفرد مکعبی UiO-66 با ریخت‌شناسی هشت‌ضلعی را نشان داد و نانوذرات در محدوده ۳۰ تا ۶۰ نانومتر مشاهده شد. منحنی جذب-واجذب نیتروژن UiO-66 از نوع I بود و مساحت سطح ویژه BET، حجم حفره کل و میانگین قطر حفره‌ها به ترتیب برابر با  $9/1130\text{ m}^2/\text{g}$ ،  $1/1129\text{ cm}^3/\text{g}$  و  $4/0425\text{ nm}$  حساب شد که مساحت سطح بزرگ و حجم حفره زیاد UiO-66 را تأیید می‌کند.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۹/۱۷

تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۱/۰۱

شماره صفحات: ۵۳ تا ۶۱

**کلیدواژه‌ها:** چارچوب فلز آلی،

نانوذرات بلوری، ریخت‌شناسی

هشت‌ضلعی، UiO-66

### ۱. مقدمه

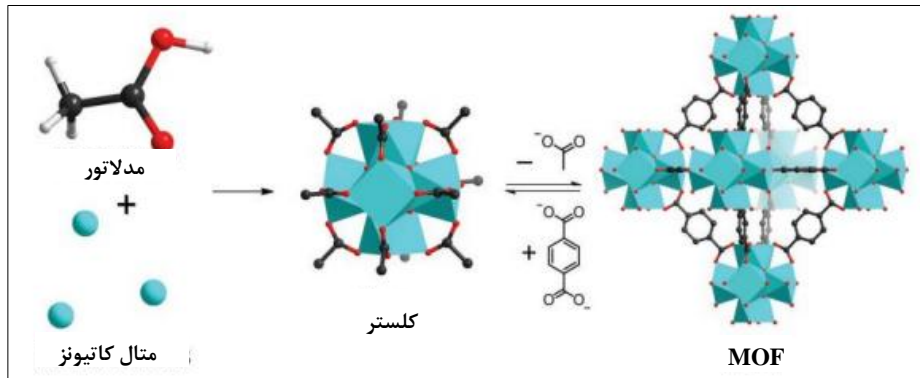
چارچوب‌های فلزی آلی (MOF)<sup>۱</sup>، مواد میکرومتخلخل متشکل از گره‌های<sup>۲</sup> معدنی هستند که به‌وسیله پیوندهای فلزی آلی متصل شده‌اند؛ این‌ها از ترکیب یون‌های فلزی مختلف با پیونددهنده‌های آلی در یک حلال مناسب تهیه می‌شوند و شبکه‌های بلوری سه‌بعدی تشکیل می‌دهند. MOF‌های بر پایه فلزات سنگین،

مانند  $\text{Ce}^{4+}$ ،  $\text{Zr}^{4+}$  و  $\text{Ti}^{4+}$  در زمینه‌های مختلف استفاده شده‌اند [۱ و ۲]. شکل (۱)، طرح‌واره‌ای از همنهشت MOF با افزودن تعدیل‌کننده<sup>۴</sup> را نشان می‌دهد. در این روش، یک تعدیل‌کننده (مانند یک کربوکسیلیک اسید) با کاتیون‌های فلزی<sup>۵</sup>، تشکیل خوشه<sup>۶</sup> می‌دهد؛ سپس در واکنش این خوشه‌ها با پیونددهنده‌های آلی، MOF تشکیل می‌شود [۳].

\* سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

1. Metal Organic Frameworks  
2. Nodes  
3. Linkers

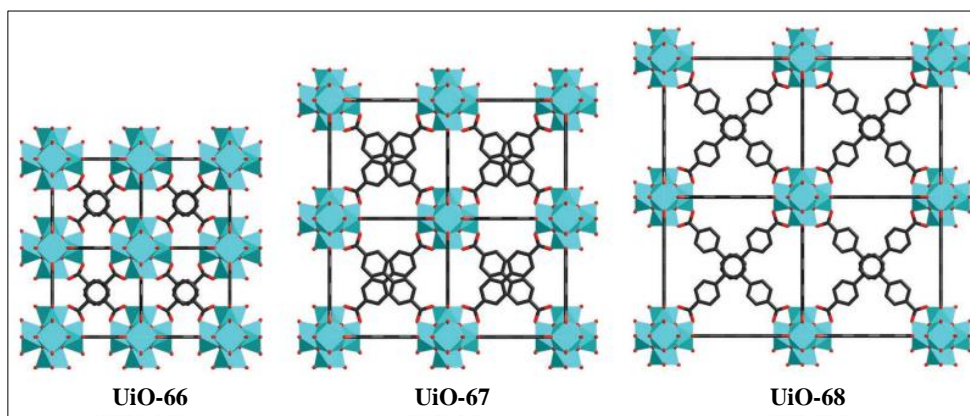
4. Modulator  
5. Metal Cations  
6. Cluster



شکل ۱. طرح‌واره‌ای از هم‌نهشت MOF با افزودن تعدیل‌کننده [۳].

هم‌شبکه، UiO-67 و UiO-68، نیز با کشیدگی پیونددهنده‌ها هم‌نهشت می‌شوند (شکل (۲) [۳]). برای ترسیم شکل‌های (۱) و (۲) می‌توان با استفاده از مفاهیم مکانیک کوانتم و مکانیک آماری، مدل‌سازی در مقیاس مولکولی را انجام داد و با نرم‌افزارهایی نظیر گرومکس، گوسین، لمپس و غیره معادلات را حل و شبیه‌سازی کرد. در این راستا، ساختار هندسی، پیشنهاد و بهینه‌سازی می‌شود، سپس با اعمال توابع مناسب انرژی پتانسیل، انرژی ساختار هندسی بهینه‌سازی می‌شود و بعد از تثبیت حالت پایدار از نظر ساختار هندسی و کمینه‌شدن انرژی، می‌توان اشکال مشابه شکل‌های (۱) و (۲) را به دست آورد. برای اطلاعات بیشتر می‌توان به این مراجع رجوع کرد [۴-۷].

با این وجود، بسیاری از MOFها در حضور آب ناپایدار هستند؛ در نتیجه سودمندی آن‌ها به شدت محدود می‌شود. UiO-66 یک شکل رایج از Zr-MOFهاست که در برابر آب و حرارت بالا مقاوم است [۱]. شکل (۲) نمایی از ساختارهای UiO-66، UiO-67 و UiO-68 را نشان می‌دهد. UiO-66 از اتصال ۱۲ خوشه<sup>۱</sup>  $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(COO)_{12}]$  و پیونددهنده‌های خطی دی‌کربوکسیلات<sup>۱</sup> ساخته شده است. در داخل خوشه<sup>۱</sup> هشت وجهی، شش رأس به وسیله  $Zr^{4+}$  اشغال شده و هشت وجه مثلثی<sup>۲</sup> به‌طور متناوب با چهار  $\mu_3-OH$  و چهار  $\mu_3-O$  پوشیده شده‌اند. علاوه بر این، هسته<sup>۳</sup>  $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4]$  به وسیله ۱۲ کربوکسیلات، منقطع شده که خوشه‌های  $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(COO)_{12}]$  را تشکیل می‌دهند. دو ساختار



شکل ۲. نمایی از ساختارهای UiO-66، UiO-67 و UiO-68 [۳]

مشخصه يابی محصول همهنشت شده مانند FT-IR, XRD, FESEM و BET برای حصول اطمینان از تشکیل محصول مطلوب، بررسی خواهد شد.

## ۲. روش آزمایشگاهی

### ۲-۱ مواد

در همهنشت MOF از زیرکونیوم تتراکلراید ( $ZrCl_4$ )<sup>۹</sup> (با درصد خلوص ۹۹٪) استفاده شد که از شرکت ریدل-دهاین<sup>۱۰</sup> آلمان تهیه شده است. هم چنین از ترفتالیک اسید ( $C_8H_6O_4$ )<sup>۱۱</sup> ( $H_2BDC$ ) با درصد خلوص ۹۸٪، ان وان-دی متیل فرمامید ( $C_3H_7NO$ )<sup>۱۲</sup> (DMF)، با درصد خلوص ۹۹٪ و کلروفرم ( $CHCl_3$ )<sup>۱۳</sup> (با درصد خلوص ۹۹٪) استفاده شده که هر سه از شرکت مرک آلمان تهیه شده اند.

### ۲-۲ روش همهنشت نانوذرات

ابتدا ۵۲/۰ گرم از زیرکونیوم تتراکلراید ( $ZrCl_4$ ) و ۳۷/۰ گرم از ترفتالیک اسید ( $H_2BDC$ )، هر کدام به صورت جداگانه به بشر حاوی ۳۰ میلی لیتر دی متیل فرمامید (DMF) منتقل شد. سپس هر دو بشر بر روی استیتر قرار داده و به مدت ۲۰ دقیقه با دور ۲۵۰ rpm اختلاط انجام شد تا به خوبی در هم منحل شود. به این دلیل که انحلال پذیری  $ZrCl_4$  در DMF کم است، برای انحلال بهتر، به مدت ۵ دقیقه از حمام مافوق صوت (با توان ۳۵۵ وات در ولتاژ ۲۴۰ ولت، فرکانس ۵۰ هرتز، دارای تایمر ۵ تا ۱۵ دقیقه و با قابلیت تنظیم دما در محدوده ۴۰ تا ۶۰ درجه سلسیوس) استفاده شد. لازم به ذکر است که ظرفیت حمام مافوق صوت استفاده شده ۶ لیتر بود که در انجام آزمایشها به اندازه دو سوم حجم آن، آب ریخته شد. پس از حل شدن  $ZrCl_4$  و  $H_2BDC$  در DMF، هر دو محلول به یک اتوکلاو تفلونی با حجم ۱۵۰ میلی لیتر منتقل شد و پس از بستن درب آن، اتوکلاو به مدت ۲۴ ساعت درون آن با دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار گرفت تا محتویات درون آن گرم و همهنشت انجام شود. بعد از گذشت ۲۴ ساعت، اتوکلاو از آن خارج شد و پس از خنک شدن به مدت ۲ الی ۳ ساعت در دمای محیط، مواد درون ظرف تفلونی

9. Zirconium Tetrachloride
10. Riedel-De Haën
11. Terephthalic Acid
12. N,N-Dimethyl Formamide
13. Chloroform

MOFها در مقایسه با مواد معدنی میکرومتخلخل مرسوم مانند زئولیتها، به دلیل قابلیت کنترل ساختار و عامل دار کردن منافذ، قابلیت طراحی با انعطاف پذیری بیشتری دارند [۲ و ۸]. به عنوان مثال، حسن<sup>۱</sup> و همکارانش [۹] در سال ۲۰۱۶، MOFهای بر پایه  $Zr$  UiO-66 و UiO-66 عامل دار شده (با  $SO_3H$  و  $NH_2$ ) را همهنشت کردند و حذف جذبی داروی پر کاربرد سدیم دیکلوفناک<sup>۲</sup> (DCF) را برای اولین بار با MOFها بررسی کردند و نتایج جذب دارو برای این دو جاذب، با کربن فعال<sup>۳</sup> (AC) مقایسه شد. همهنشت UiO-66 و  $NH_2$ -UiO-66 طبق روش گزارش شده<sup>۴</sup> کاوکا<sup>۴</sup> و همکارانش [۱۰]، ولی با اصلاح کوچکی انجام شد. همهنشت  $SO_3H$ -UiO-66 نیز با توجه به روش همهنشت حلال گرمایی<sup>۵</sup> گزارش شده<sup>۵</sup> و همکارانش [۱۱] انجام شد. در مجموع، جاذبهای UiO-66 بدون گروه عاملی و عامل دار شده، از نظر جنبش شناسی و ظرفیت جذب، عملکرد بسیار بهتری نسبت به AC داشتند که ظرفیت UiO-66 را برای جذب DCF اثبات می کند [۹].

در پژوهشی دیگر، آقاجان زاده<sup>۶</sup> و همکارانش [۱۲] در سال 2018، UiO-66 و  $NH_2$ -UiO-66 را همهنشت و به عنوان مواد جاذب مؤثر و با سمیت سلولی کم<sup>۸</sup> گزارش و جاذبهای همهنشت شده را مشخصه يابی کردند. تصاویر FESEM، حاکی از ذرات بلوری گرد با شکل منظم برای UiO-66 است و اندازه متوسط آنها نیز در حدود ۱۰۰ نانومتر است. وجود پیکهای تیز در الگوهای XRD نمونهها نیز نشان دهنده درجه خوب بلوری بودن در آنهاست.

MOFها به دلیل ظرفیت جذب بالا، امکان عامل دار کردن سطح با گروههای عاملی، جنبش شناسی جذب سریع، احیای آسان و قابلیت استفاده مجدد، به عنوان جاذبهای مؤثر شناخته شده اند. انتخاب UiO-66 نیز در همین راستا بوده است. با توجه به ویژگیهای منحصر به فرد UiO-66 از جمله پایداری ساختاری، آب گریزی و مقاوم بودن نسبت به محیطهای آبی، این MOF می تواند برای حذف آلایندههای دارویی از پسابها استفاده شود [۲]. هدف مطالعه حاضر، همهنشت نانوذرات UiO-66 اسن. هم چنین تجزیههای مربوط به

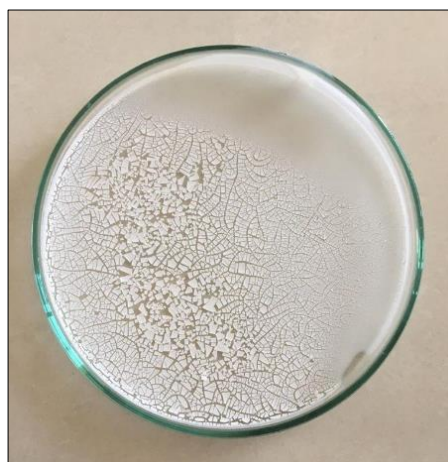
1. Hasan
2. Diclofenac Sodium
3. Activated Carbon
4. Cavka
5. Solvothermal
6. Foo
7. Aghajanzadeh
8. Low cytotoxic

منحنی پراش پرتو ایکس نمونه هم‌نهشت‌شده در شکل (۴) نشان داده شده است. وجود پیک‌هایی با توزیع باریک و شدت زیاد در منحنی XRD حاکی از شدت بلوری بودن ذرات است و بنابراین، درجه بلوری بودن ذرات بالاست [۱۳]. علاوه بر این، پیک‌های مشخصه و قوی در زوایای ۲θ برابر ۴/۷، ۵/۸ و ۸/۲۵ درجه مشاهده می‌شود که این زاویه‌ها به ترتیب به بازتاب از صفحه‌های بلوری متناسط یعنی [۱۱۱]، [۲۰۰] و [۲۴۴] مربوط هستند [۱۶-۱۴]. هم‌چنین، پیک‌های مشخصه و ضعیف‌تر در زوایای ۲θ برابر ۱۷/۱ و ۳۰/۸ درجه مشاهده می‌شود که این زاویه‌ها به ترتیب به بازتاب از صفحه‌های بلوری [۰۰۴] و [۱۱۱] مربوط هستند. در مجموع، این پیک‌ها با پیک‌های الگوهای XRD که قبلاً برای UiO-66 گزارش شده‌اند، مطابقت دارد [۱۷ و ۱۸]. علاوه بر این، یک پیک ضعیف در زاویه ۲θ برابر ۱/۱۲ درجه مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به حضور پیونددهنده‌های قطری در برهم‌کنش قوی بین پیونددهنده و قسمت معدنی در چارچوب فلزی UiO-66 نسبت داد [۱۴]. بنابراین، نتایج نشان می‌دهد که UiO-66 با موفقیت هم‌نهشت شده و در ساختار آن، ناخالصی وجود ندارد.

### ۳-۱-۲ تجزیه طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

در شکل (۵)، طیف مادون قرمز UiO-66 هم‌نهشت‌شده آورده شده است. در طیف UiO-66 یک نوار شدید و گسترده در  $3428 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به حضور گروه OH، ناشی از آب بین بلوری و آب متراکم‌شده‌ای که به صورت فیزیکی در داخل حفره‌ها جذب شده، مشاهده می‌شود. نوار مشاهده‌شده در  $2924 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای کششی C-H است. نوار  $1566 \text{ cm}^{-1}$  را نیز می‌توان به کشش نامتقارن O-C-O در ساختار UiO-66 اختصاص داد. نوارهایی در حدود  $1506$  و  $1526 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب نمایانگر ارتعاش معمول موجود در پیوند C=C و C-C حلقه‌های بنزن ترفتالیک‌اسید در ساختار MOF است که با نوار  $1566 \text{ cm}^{-1}$  هم‌پوشانی شده است. بارزترین پیک در  $1399 \text{ cm}^{-1}$  کشش متقارن O-C-O در ساختار UiO-66 را نشان می‌دهد. نوار در حدود  $1082 \text{ cm}^{-1}$  ارتعاش کششی پیوند Zr-O چارچوب را به نمایش می‌گذارد. پیک‌های  $809$ ،  $748$  و  $620 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش C-H و OH در لیگاند ترفتالیک‌اسید است.

کمی هم زده شد تا کاملاً یکنواخت شود. سپس مواد حاصل از هم‌نهشت در دور  $3200 \text{ rpm}$  و به مدت ۵ دقیقه سانتیفریوژ شد تا ماده هم‌نهشت‌شده ته‌نشین شود و مایع اضافی (DMF) از رسوب جدا، سپس از ظرف خارج شود. در مرحله بعد، به رسوب سانتیفریوژ‌شده، دوباره DMF اضافه شد و به مدت ۲ ساعت بر روی استیرر قرار گرفت تا اگر مواد جامدی وجود دارد که هنوز حل نشده، در این مرحله درون DMF حل شود و حفره‌ها خالی (آزاد) شوند. پس از این مرحله، سانتیفریوژ تکرار شد. بعد از انجام سانتیفریوژ دوم و خالی کردن مایع اضافی، رسوب ته‌نشین‌شده در کلروفورم غوطه‌ور شد. سپس مواد حاصل، به بشر منتقل شد و به مدت ۵ شبانه‌روز در دمای محیط بر روی استیرر در دور  $250 \text{ rpm}$  قرار داده شد تا ماده هم‌نهشت‌شده فعال شود. بعد از گذشت ۵ شبانه‌روز مجدداً یک مرحله سانتیفریوژ انجام شد و دوباره به ماده ته‌نشین‌شده، کلروفورم افزوده شد و بعد از غوطه‌ور شدن رسوب در کلروفورم، ظرف حاوی رسوب و کلروفورم درون آن در دمای  $125$  درجه سلسیوس قرار داده شد. بعد از گذشت ۲۴ ساعت، رسوب نهایی خشک شد. در شکل (۳)، UiO-66 هم‌نهشت‌شده و فعال‌شده با کلروفورم بعد از خشک‌شدن نشان داده شده است.



شکل ۳. UiO-66 هم‌نهشت‌شده و فعال‌شده با کلروفورم بعد از خشک‌شدن.

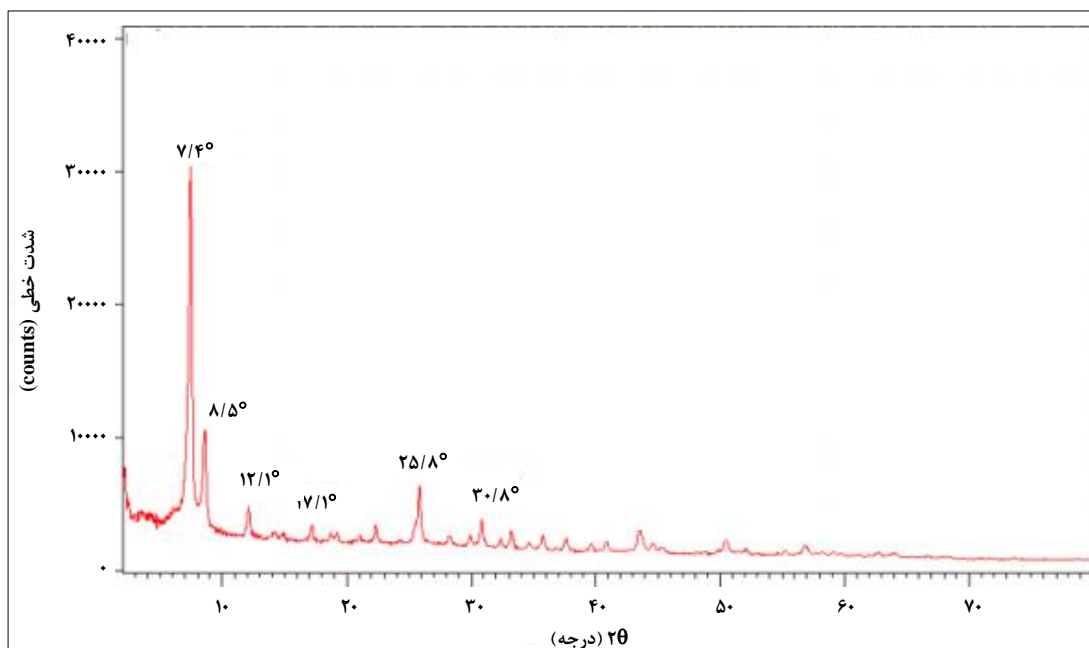
### ۳ نتایج و بحث

#### ۳-۱-۳ شناسایی و مشخصه‌یابی ماده هم‌نهشت‌شده

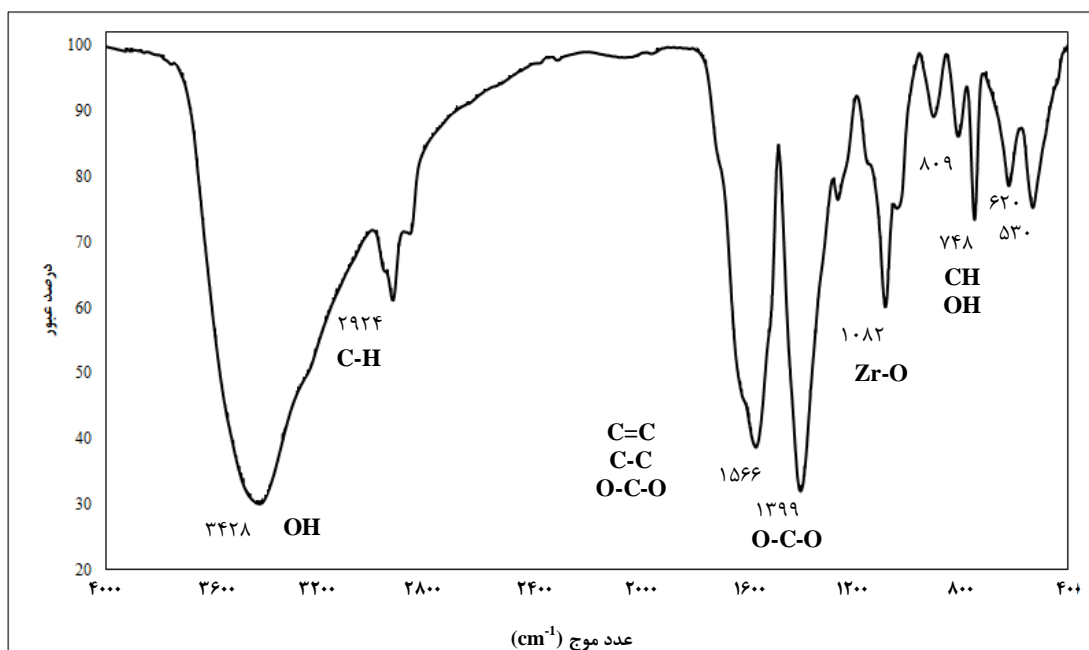
#### ۳-۱-۲ تجزیه پرتو ایکس (XRD)

مشاهده نمی‌شود که به وضوح عدم وجود DMF را در چارچوب UiO-66 تأیید می‌کند. بنابراین، طیف مادون قرمز نشان می‌دهد که UiO-66 با موفقیت همنهشت شده است [۱۹ و ۱۴ و ۱۳].

در فرکانس‌های پایین، حالت‌های ناشی از خمش OH و CH با حالت‌های Zr-O ترکیب می‌شوند (نوارهای عمده در ۶۲۰، ۷۴۸ و  $530\text{ cm}^{-1}$ ). همچنین، هیچ نوار مشخصی در حدود  $1658\text{ cm}^{-1}$



شکل ۴. منحنی پراش پرتو ایکس UiO-66 همنهشت شده.

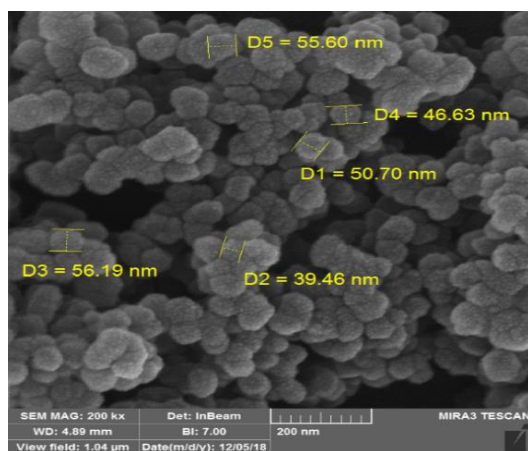


شکل ۵. طیف مادون قرمز UiO-66 همنهشت شده.

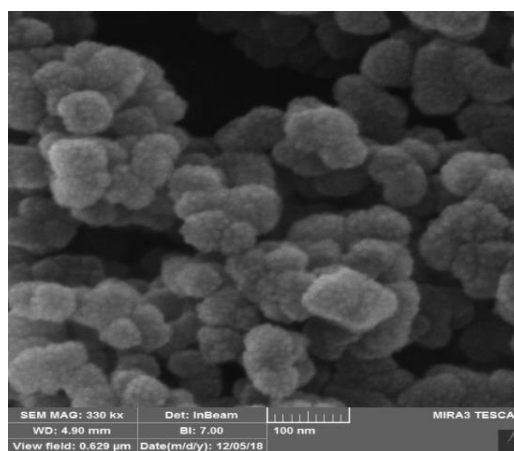
در کنار هم قرار گرفته‌اند؛ به گونه‌ای که مرز ذرات به‌وضوح مشخص نیست. ذرات UiO-66 اکثراً به صورت بلورهای مکعبی هستند؛ با این حال، در بعضی از ذرات، شکل ذره کمی از حالت مکعبی خارج شده و حالت کروی متمایل به مکعبی به خود گرفته است [۱۳ و ۱۶]. اندازه تعدادی از ذرات بر روی تصویر مشخص شده که در محدوده ۳۹ تا ۵۷ نانومتر متغیر و در مجموع کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر است که در تعریف نانومواد صدق می‌کند [۱۴ و ۱۸]. علاوه بر این، با دقت در تصاویر FESEM، به‌ویژه در بزرگ‌نمایی ۱۰۰ نانومتر، تخلخل ذرات UiO-66 نیز مشاهده می‌شود.

۳-۱-۳ تجزیه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)

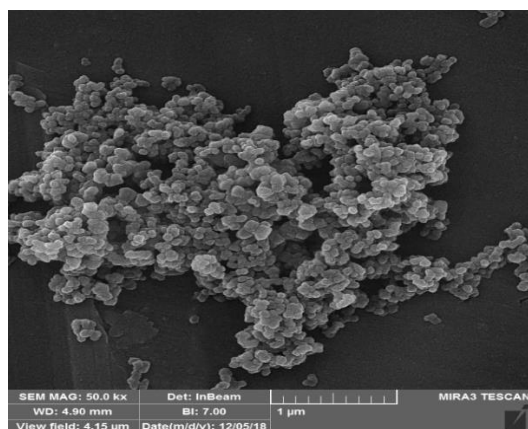
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مشخص کردن ریخت‌شناسی سطحی نانوذرات UiO-66 استفاده و نتایج آن در بزرگ‌نمایی‌های مختلف از ۱۰۰ nm تا ۱  $\mu\text{m}$  در شکل (۶-الف-ت) نشان داده شد. در تصاویر تعداد زیادی ذره پیداست که در کنار هم قرار گرفته‌اند و مرز اکثر ذرات مشخص است. تصاویر FESEM شواهدی را ارائه می‌دهد که UiO-66 از بلورهای منفرد مکعبی با ریخت‌شناسی هشت‌ضلعی و مرزهای واضح ساخته شده است که در کنار یکدیگر رشد کرده‌اند [۱۵ و ۲۰]. با این وجود، در قسمتهایی از تصویر، چندین ذره به صورت فشرده



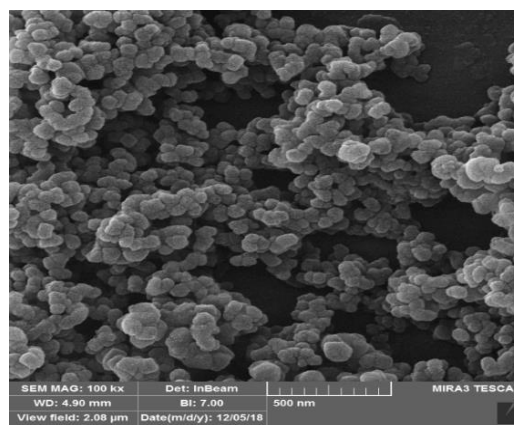
(ب)



(الف)



(ت)



(پ)

شکل ۶. تصاویر FESEM جاذب UiO-66 در بزرگ‌نمایی‌های (الف) ۱۰۰ nm، (ب) ۲۰۰ nm، (پ) ۵۰۰ nm و (ت) ۱  $\mu\text{m}$ .

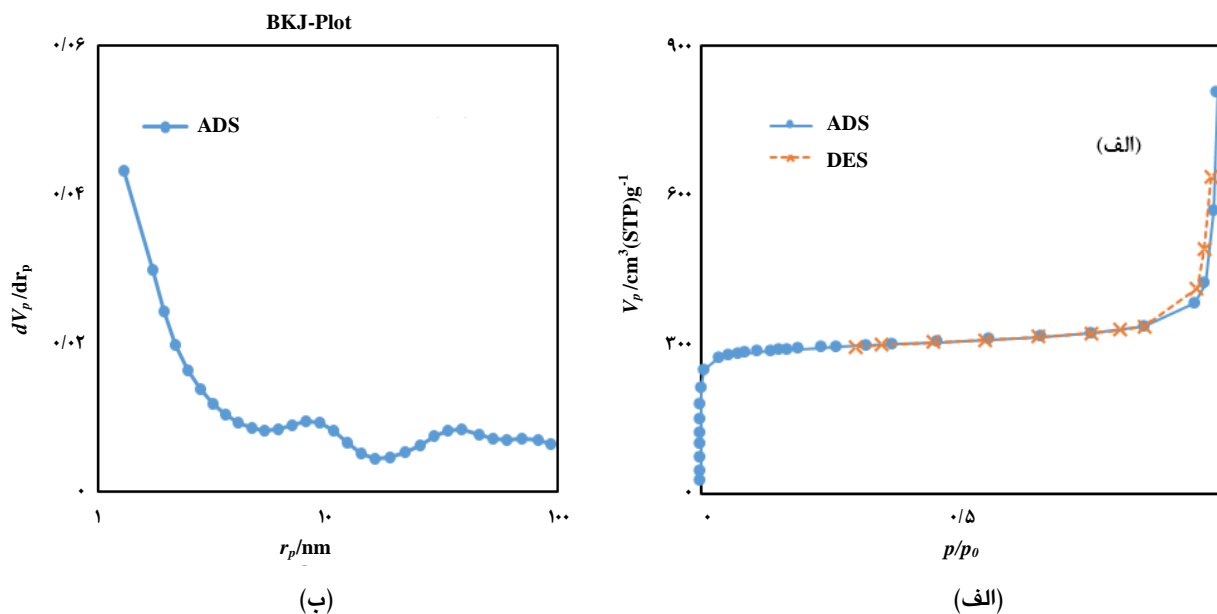
میانگین قطر حفره‌های (UiO-66) به ترتیب  $2/274 \text{ m}^2/\text{g}$ ،  $221/0 \text{ cm}^3/\text{g}$  و  $55/0 \text{ nm}$  بسیار بزرگ‌تر و قابل توجه هستند که علت آن را می‌توان به روش همنهشت متفاوت، مثلاً استفاده از کلروفورم برای فعال‌سازی UiO-66 اشاره کرد که در کار ژوانگ استفاده نشده است. البته در مواردی نیز عدد گزارش شده برای مساحت سطح ویژه بزرگ‌تر از  $9/1130 \text{ m}^2/\text{g}$  است؛ اما اختلاف مقادیر در مقایسه با کار ژوانگ، کم‌تر است (به‌عنوان مثال، مقادیر  $1551 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $1684 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [۱۶و۲۱].

پراکندگی اندازه شعاع حفره‌ها با به‌کارگیری داده‌های مربوط به ایزوترم جذب و با استفاده از روش BJH<sup>۲</sup>، اندازه‌گیری می‌شود. منحنی پراکندگی اندازه شعاع حفره‌های UiO-66 در شکل (۷-ب) آورده شده است. با توجه به شکل، توزیع شعاع اکثر حفره‌ها کم‌تر از ۱۰ نانومتر است که نشان می‌دهد اکثر ذرات به‌صورت میکرومتخلخل یا مزومتخلخل هستند. با این وجود، در محدوده مشخص شده ذراتی با شعاع حفره بزرگ‌تر هم وجود دارند؛ بنابراین، با توجه به آن‌چه که در مورد نوع منحنی ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن نیز گفته شد، ماهیت اکثر ذرات همنهشت‌شده به‌صورت میکرومتخلخل است؛ با این وجود، ذرات مزومتخلخل و ماکرومتخلخل نیز در بین ذرات وجود دارد.

### ۳-۱-۴ تجزیه ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن (BET)

ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن برای UiO-66 همنهشت‌شده در شکل (۷-الف) نشان داده شده است. براساس تقسیم‌بندی آیوپاک برای ایزوترم‌ها، منحنی ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن برای UiO-66 همنهشت‌شده از نوع I می‌باشد؛ جذبی قابل توجه در فشار نسبی کم که به‌وسیله یک وضع نسبتاً ثابت افقی طولانی به فشار نسبی بالا امتداد یافته است. این ویژگی مشخصه ذرات میکرومتخلخل است. با این وجود، یک هیستریزیس<sup>۱</sup> بین منحنی‌های جذب و واجذب وجود دارد که ماهیت ذرات میکرومتخلخل را در ترکیب با برخی ذرات مزومتخلخل و ماکرومتخلخل نشان می‌دهد [۱۳و۱۴].

مساحت سطح ویژه، حجم حفره کل و میانگین قطر حفره‌های UiO-66 همنهشت‌شده در جدول (۱) نشان داده شده است. مساحت سطح ویژه با استفاده از روش BET حساب شده است. با توجه به جدول، مساحت سطح ویژه BET، حجم حفره کل و میانگین قطر حفره‌ها برای UiO-66 به ترتیب برابر با  $9/1130 \text{ m}^2/\text{g}$ ،  $1429/1 \text{ cm}^3/\text{g}$  و  $0.425/4 \text{ nm}$  است. این مساحت سطح بزرگ و حجم حفره زیاد، نشان‌دهنده این است که مواد UiO-66 می‌توانند جاذب‌هایی قوی باشند. این مقادیر در مقایسه با مقادیر گزارش‌شده ژوانگ<sup>۲</sup> و همکارانش [۲۰] برای مساحت سطح ویژه، حجم حفره کل و



شکل ۷. الف) منحنی ایزوترم جذب-واجذب UiO-66، ب) منحنی پراکندگی اندازه شعاع حفره‌های UiO-66.

1. Hysteresis

2. Zhuang

3. Barret-Joyner-Halenda

جدول ۱. مساحت سطح ویژه، قطر و حجم حفرات UiO-66.

حجم حفره کل ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	میانگین قطر حفرات (nm)	مساحت سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
۱۴۲۹/۱	۰۴۲۵/۴	۹/۱۱۳۰

همچون مساحت سطح بزرگ، حجم حفره زیاد و قابلیت اصلاح سطح برای کاربردهایی مانند جداسازی، ذخیره‌سازی، جذب، کاتالیزورهای ناهمگن و سنسورها ظرفیت خوبی را دارا هستند. همچنین، می‌توان در پژوهش‌های آتی از UiO-66 هم‌نهشت‌شده در حذف و جداسازی آلاینده‌های دارویی از پساب استفاده کرد.

#### مراجع

- [1] Ghosh, P., Colón, Y. J., Snurr, R. Q., "Water adsorption in UiO-66: the importance of defects", *Chemical Communications*, Vol. 50, pp. 11329-11331, (2014).
- [2] Jang, S., Song, S., Lim, J. H., Kim, H. S., Phan Bach, T., Ha, K. T., Park, S., Park, K. H., "Application of Various Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Catalysts for Air and Water Pollution Environmental Remediation", *Catalysts*, Vol. 10, p. 195, (2020).
- [3] Yuan, S., Feng, L., Wang, K., Pang, J., Bosch, M., Lollar, C., Sun, Y., Qin, J., Yang, X., Zhang, P., "Stable metal-organic frameworks: design, synthesis, and applications", *Advanced Materials*, Vol. 30, p. 1704303, (2018).
- [4] Alimohammady, M., Jahangiri, M., Kiani, F., Tahermansouri, H., "Molecular modeling,  $\text{pK}_a$  and thermodynamic values of asthma drugs", *Medicinal Chemistry Research*, Vol. 27(1), pp. 95-114, (2018).
- [5] Dowlatabadi, M., Jahangiri, M., Farhadian, N., "Prediction of chlortetracycline adsorption on the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticle using molecular dynamics simulation", *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, Vol. 37(14), pp. 3616-3626, (2019).
- [6] Eyni, H., Jahangiri, M., Kiani, F., Tahermansouri, H., "Investigation on solution  $\text{pK}_a$  and thermodynamic values of lamivudine and pefloxacin drugs by Ab initio and DFT method", *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 47(6), pp. 1079-1095, (2018).
- [7] Sharifi, F., Jahangiri, M., "Investigation of the stability of vitamin D in emulsion-based delivery systems", *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, Vol. 24(2), pp. 157-167, (2018).
- [8] Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework", *nature*, Vol. 402, pp. 276-279, (1999).
- [9] Hasan, Z., Khan, N. A., Jhung, S. H., "Adsorptive removal of diclofenac sodium from water with Zr-based metal-organic frameworks", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 284, pp. 1406-1413, (2016).

#### ۴. نتیجه‌گیری کلی

هدف از این پژوهش، هم‌نهشت و مشخصه‌یابی نانوساختار چارچوب فلز آلی UiO-66 است. نانوذرات به روش آزمایشگاهی تولید و سپس به منظور حصول اطمینان از هم‌نهشت موفق نانوذرات، تجزیه‌های مشخصه‌یابی XRD، FT-IR، FESEM و BET انجام شد. در منحنی XRD، پیک‌های مشخصه در زوایای  $2\theta$  برابر  $7/4$ ،  $8/5$  و  $25/8$  درجه مشاهده شد که هم‌نهشت موفق نانوذرات بلوری UiO-66 را تأیید می‌کند و علاوه بر این، وجود پیک‌هایی با توزیع باریک و شدت زیاد در منحنی XRD حاکی از شدت بالای بلوری بودن ذرات است. نوارهای حاصل از تجزیه FT-IR نیز تشکیل گروه‌های عاملی مشخصه OH در  $3428 \text{ cm}^{-1}$ ، کشش نامتقارن O-C-O در  $1566 \text{ cm}^{-1}$ ، کشش متقارن O-C-O در  $1399 \text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی پیوند Zr-O چارچوب در  $1082 \text{ cm}^{-1}$  را در ساختار UiO-66 تأیید کرد. تصاویر FESEM حاکی از تشکیل بلورهای منفرد مکعبی با ریخت‌شناسی هشت‌ضلعی و مرزهای واضح در ذرات UiO-66 است که در کنار یکدیگر رشد کرده‌اند. ذرات UiO-66 اکثراً به شکل مکعبی هستند؛ اما در بعضی از قسمت‌ها شکل ذره اندکی از حالت مکعبی خارج شده و شکل کروی پیدا کرده است. مطابق با تصاویر FESEM، اندازه ذرات در محدوده ۳۰ تا ۶۰ نانومتر است. علاوه بر این، منحنی ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن برای UiO-66 از نوع I است و یک هیستریزیس بین منحنی‌های جذب و واجذب وجود دارد که ویژگی مشخصه ذرات میکرومتخلخل در ترکیب با برخی ذرات مزومتخلخل و ماکرومتخلخل است. علاوه بر این، مساحت سطح ویژه BET، حجم حفره کل و میانگین قطر حفره‌های UiO-66 هم‌نهشت‌شده، به ترتیب برابر با  $9/1130 \text{ m}^2/\text{g}$ ،  $1/1429 \text{ cm}^3/\text{g}$  و  $4/0425 \text{ nm}$  است. بنابراین مطابق با نتایج حاصل، UiO-66 با موفقیت هم‌نهشت‌شده و هم‌نهشت این ماده می‌تواند به مقیاس‌های بزرگ‌تر نیز توسعه پیدا کند و علاوه بر آن، MOFها و به‌ویژه UiO-66 به دلیل ویژگی‌هایی



- [10] Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K. P., "A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, pp. 13850-13851, (2008).
- [11] Foo, M. L., Horike, S., Fukushima, T., Hijikata, Y., Kubota, Y., Takata, M., Kitagawa, S., "Ligand-based solid solution approach to stabilisation of sulphonic acid groups in porous coordination polymer Zr 6 O 4 (OH) 4 (BDC) 6 (UiO-66)", *Dalton transactions*, Vol. 41, pp. 13791-13794, (2012).
- [12] Aghajanzadeh, M., Zamani, M., Molavi, H., Manjili, H. K., Danafar, H., Shojaei, A., "Preparation of metal-organic frameworks UiO-66 for adsorptive removal of methotrexate from aqueous solution", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, Vol. 28, pp. 177-186, (2018).
- [13] Azhar, M. R., Abid, H. R., Periasamy, V., Sun, H., Tade, M. O., Wang, S., "Adsorptive removal of antibiotic sulfonamide by UiO-66 and ZIF-67 for wastewater treatment", *Journal of colloid and interface science*, Vol. 500, pp. 88-95, (2017).
- [14] Chen, C., Chen, D., Xie, S., Quan, H., Luo, X., Guo, L., "Adsorption behaviors of organic micropollutants on zirconium metal-organic framework UiO-66: analysis of surface interactions", *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 9, pp. 41043-41054, (2017).
- [15] Guan, T., Li, X., Fang, W., Wu, D., "Efficient removal of phosphate from acidified urine using UiO-66 metal-organic frameworks with varying functional groups", *Applied Surface Science*, Vol. 501, p. 144074, (2020).
- [16] Song, X., Yang, P., Wu, D., Zhao, P., Zhao, X., Yang, L., Zhou, Y., "Facile synthesis of metal-organic framework UiO-66 for adsorptive removal of methylene blue from water", *Chemical Physics*, Vol. 531, p. 110655, (2020).
- [17] Liu, T., Zheng, S., Yang, L., "Magnetic zirconium-based metal-organic frameworks for selective phosphate adsorption from water", *Journal of colloid and interface science*, Vol. 552, pp. 134-141, (2019).
- [18] Wang, K., Wu, J., Zhu, M., Zheng, Y.-Z., Tao, X., "Highly effective pH-universal removal of tetracycline hydrochloride antibiotics by UiO-66-(COOH) 2/GO metal-organic framework composites", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 284, p. 121200, (2020).
- [19] ElHusseini, E. A. A., Şahin, S., Bayazit, Ş. S., "Removal of carbamazepine using UiO-66 and UiO-66/graphene nanoplatelet composite", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, p. 103898, (2020).
- [20] Zhuang, S., Cheng, R., Wang, J., "Adsorption of diclofenac from aqueous solution using UiO-66-type metal-organic frameworks", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 359, pp. 354-362, (2019).
- [21] Lin, S., Reddy, D. H. K., Bediako, J. K., Song, M.-H., Wei, W., Kim, J.-A., Yun, Y.-S., "Effective adsorption of Pd (ii), Pt (iv) and Au (iii) by Zr (iv)-based metal-organic frameworks from strongly acidic solutions", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 5, pp. 13557-13564, (2017).