

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.05.006

MOF-808@ANFs 气凝胶的制备及其对 CEES 的催化降解

石磊¹, 刘红岩², 姜楠¹, 宋俊², 庄旭品¹

(1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 为实现对芥子气模拟物去污, 开发柔性防护织物。利用磷酸处理对芳纶纳米纤维(ANFs)表面改性, 利用水热法实现 MOF-808 在 ANFs 表面的原位生长, 利用冰模板技术制备 MOF-808@ANF 气凝胶材料, 研究 MOF-808 的负载量对其结构和对芥子气模拟物 2-氯乙基乙基硫醚(CEES)降解性能的影响。结果表明: MOF-808 负载量可达 125.56%, 比表面可达 408.267 m²/g, MOF-808@ANF 气凝胶对 CEES 具有良好的降解效果, 24 h 内降解率可达到 90.97%, 半衰期为 30.11 min; 同时具有良好的结构稳定性和隔热性能。

关键词: MOF-808; 芳纶纳米纤维; 气凝胶; 芥子气

中图分类号: TS195.59; TB34

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2024)05-0038-07

Preparation of MOF-808@ANFs aerogels and its catalytic degradation of CEES

SHI Lei¹, LIU Hongyan², JIANG Nan¹, SONG Jun², ZHUANG Xupin¹

(1. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to realize decontamination of chemical warfare agents(CWAs), the flexible protective fabrics is developed. The surface modification of ANFs was performed using phosphoric acid treatment, the in-situ growth of MOF-808 on the surface of ANFs was realized hydrothermal method, and the MOF-808@ANF aerogel materials were prepared by ice template technique. The effect of the loading of MOF-808 on its structure and degradation properties of CEES were investigated. The results show that the loading of MOFs can reach 125.56% and the specific surface can reach 408.267 m²/g. The MOF-808@ANF aerogel has good degradation effect on mustard simulants, reaching 90.97% degradation rate within 24 h with a half-life of 30.11 min, and also has good structural stability and thermal insulation properties.

Key words: MOF-808; aramid nanofiber; aerogel; mustard gas

化学战剂(CWAs)会对环境和人类皮肤造成巨大威胁, 导致永久性肌肉侵蚀甚至死亡^[1-2]。其中, 芥子气(HD)^[3-4]是一种容易生产和作用持久的起疱剂, 会引起严重的皮肤糜烂、呼吸道和眼睛的刺激, 在环境中长期存在, 难以降解, 这对环境和人类构成了重大威胁^[5]。研究表明, 活性炭^[6]和金属氧化物^[7]等多孔吸附材料可以吸收 CWAs, 目前基于活性炭吸附技术的防护材料具有良好的防护性能, 然而仍存在二次污染、透气性有限、易断裂、后处理繁琐等问题^[8-9]。因此, 人们迫切需要一种可有效去除化学战剂的防护材料。

金属有机框架(MOFs)是由金属离子和有机配体组成的结晶性多孔材料, 其具有孔隙结构丰富、比表面积高、功能和结构可调整等特点^[10-12], 最近已被报道用于降解芥子气。基于 Zr 基的 MOFs 可以在环境温度下有效催化芥子气及其模拟物 2-氯乙基乙基硫醚(CEES)的水解, 如 MOF-808、UiO-66-NH₂ 和 NU-1000, 均具有较好的降解芥子气的效果^[13-14]。由于锆离子具有较高的价态和较高的配位数, 并且和氧原子形成的共价键强度较高^[15], 因此与其他 MOFs 相比, Zr-MOFs 往往具有较强的热稳定性, 在水相和气相中可以保持

收稿日期: 2023-01-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52273059); 天津市科技计划项目(20jcyj00250)

通信作者: 石磊(1985-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为纳米纤维材料。E-mail: shilei@tiangong.edu.cn

结构稳定完整,甚至可以耐受酸性水溶液^[10],这使得Zr-MOFs在降解化学毒剂方面具有广阔的应用前景。然而MOFs常态下呈粉末状,将其直接用于化学战剂的降解是不实际的,单独使用时容易出现团聚现象,降低催化活性,阻碍MOFs性能的发挥,因此通常需要将其整合到织物上^[16]。已有许多研究通过原子层沉积(ALD)法^[17]、热压法或静电纺丝混纺^[18-19]等方法成功将MOFs整合到织物上,然而这些MOF织物仍存在工艺复杂、对化学战剂的渗透性强、防护性能差和隔热性能差等缺陷,对化学战剂的防护存在限制。因此,制备具有结构稳定性、隔热性和化学战剂降解的防护材料具有重要意义。

本文采用溶剂热法将MOF-808在芳纶纳米纤维(ANFs)上原位生长,并通过冰模板技术进一步制备出MOF-808@ANF气凝胶,将其用于化学战剂防护材料。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

原料及试剂:八水氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 99%)、均苯三甲酸(H_3BTC , 98%)、氢氧化钠(NaOH, 分析纯)、无水甲酸(分析纯)、2-氯乙基硫醚(CEES, 99%)、阿拉丁试剂(中国)有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.5%)、甲醇(99.5%)、叔丁醇(TBA, 分析纯)、乙腈(色谱级),天津开瑞思精细化工有限公司;封闭型异氰酸酯(B-MDI),按照文献[20]合成。

仪器:Gemini SEM500型场发射扫描电镜,德国卡尔蔡司公司;K-Alpha型X射线衍射仪、Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪,英国塞默飞世尔公司;STA 449F5型热重分析仪,德国耐驰公司;岛津GC2010plus型气相色谱仪,日本岛津仪器有限公司;TPS 2500S型热导仪,瑞典Hot disk公司;ASAP2460型全自动比表面及孔隙度分析仪,美国麦克默瑞提克公司;I7型热红外成像仪,美国菲力尔公司;CMT6103型电子万能试验机,美国美特斯公司。

1.2 MOF-808@ANFs复合材料的制备

1.2.1 芳纶纳米纤维的制备

碱处理:称取一定量的NaOH溶于蒸馏水中,配制成质量分数为15%的碱溶液;将提前剪好的芳纶短纤(AMFs)按照1:250的浴比加入到配制好的碱溶液中,在恒温80℃下处理4h,然后抽滤、水洗至中性。

机械处理:将碱处理后的纤维调为质量分数0.04%的溶液,利用纳米纤维素仪处理30个循环得到均匀分散的芳纶纳米纤维分散液,纤维直径为50~200 nm,记

为ANFs。

1.2.2 磷酸预处理

将芳纶纳米纤维在40℃下用质量分数为20%的磷酸(PA)溶液处理2h,然后用去离子水反复冲洗,并且将其置换为N,N-二甲基甲酰胺(DMF)体系。

1.2.3 MOF-808在芳纶纳米纤维上原位生长

称取0.1065 g(0.3 mmol)八水氧氯化锆和0.07 g(0.3 mmol)均苯三甲酸(H_3BTC),将其溶于盛有DMF/甲酸(15 mL/15 mL)的烧杯中,再加入0.1065 g的芳纶纳米纤维(与 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 质量比为1:1),超声分散30 min。通过控制加入的原料质量得到具有金属盐与芳纶不同质量比($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$:ANFs分别为1:2、1:1和2:1)的试样,标志为试样MOF-808@ANFs-1、MOF-808@ANFs-2和MOF-808@ANFs-3。更改原料质量时,保持每一试样加入的 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 与 H_3BTC 的摩尔比为1:1。

将上述分散液倒入100 mL反应釜中,置于120℃烘箱中反应12h;将其冷却至室温,并分别用DMF、甲醇、水各清洗3次,去除未反应完的原料和溶剂。

1.3 气凝胶的制备

采用冰模板技术制备MOF@ANFs气凝胶。首先取一小部分试样,称得其质量,再将其置于烘箱中干燥2h,称得其干燥后质量,则可计算得出其固含量数值。将MOF@ANF与叔丁醇和水溶液(质量比为1:10)混合配置为质量分数为0.3%的分散液,然后再加入0.1%(占ANFs质量)的B-MDI,超声10 min使混合溶液分散均匀。将制备好的分散液放入-55℃冰箱中冷冻,再移至真空冷冻干燥机中干燥48h,得到MOF-808@ANFs气凝胶样品。将气凝胶样品放入真空烘箱在100℃下真空干燥12h,以完成MOFs的活化。

1.4 CEES降解性能测试

采用CEES模拟剂来研究对芥子气的催化降解性能:先将体积为20 mL的玻璃瓶在70℃下干燥12h,再放入40 mg的MOF-808@ANFs气凝胶,将5 μ L CEES引入玻璃瓶中,在室温条件下放置于黑暗中进行降解,分别在10 min、20 min、30 min、1 h、6 h、10 h和24 h向玻璃瓶中加入2 mL乙腈萃取反应产物进行气相色谱测试。根据线下峰面积的平方根(x)与CEES质量浓度(y , mg/L)的线性方程 $y = 0.004x + 0.0557$ ($R^2 = 0.9938$),计算CEES的质量浓度,再根据式(1)计算CEES降解率。

$$\eta = (1 - \rho/\rho_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为CEES的降解率(%); ρ 为降解后CEES质量浓度(mg/L); ρ_0 为CEES初始质量浓度(mg/L)。

1.5 测试与表征

采用 SEM 观察样品形貌;用傅里叶变换红外光谱仪分析化学结构;用 X 射线衍射仪进行晶体的物相分析和结构分析;用 TGA 从室温升至 800 °C 分析负载量;用全自动比表面及孔隙度分析仪(BET)分析样品的比表面积和孔隙率;用 GC 监测去污情况;用热红外成像仪和热导仪进行隔热测试;用电子万能试验机进行压缩测试。

2 结果与讨论

2.1 芳纶纳米纤维磷酸处理分析

由于芳纶纳米纤维(ANFs)具有化学惰性,难以使 MOF-808 在芳纶纤维上有效附着,为此,本文首先用 PA 溶液处理 ANFs。图 1 为 ANFs 使用 PA 处理前后的红外光谱图。

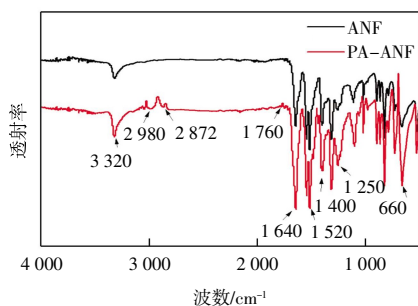


图 1 PA 处理前后芳纶纤维的红外光谱

Fig.1 Infrared spectra of aramid fiber before and after PA treatment

由图 1 可以看出:3 320 cm^{-1} 处为酰胺基团中 N—H 的伸缩振动;1 640 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动(酰胺 1 带);1 520 cm^{-1} 处为 N—H 的面内弯曲振动(酰胺 2 带);1 250 cm^{-1} 处为 C—N 的伸缩振动(酰胺 3 带);660 cm^{-1} 处为 N—H 平面弯曲峰。与未改性的 ANFs 相比,改性后的 ANFs 纤维在 3 320、2 980、2 872 和 1 760 cm^{-1} 处的特征吸收峰,表明处理后 ANFs 表面出现羟基和羧基^[21]。

以上变化可以通过 PA 处理对芳纶的改性机理解释:芳纶中的酰胺键具有强给电子能力,增强了苯环上邻位和对位—H 的反应活性。在处理过程中,一些—OH 通过亲电取代反应引入到苯环上,因而在红外光谱中 3 320 cm^{-1} 处形成—NH₂ 和—OH 的缔合峰。同时,少量的酰胺基团会发生水解反应产生更多的极性氨基。另外,羧基和羟基引入,有利于提高其表面活性,为 MOFs 提供生长点,从而提高 MOFs 在纤维表面的负载量。

2.2 MOF-808@ANFs 气凝胶形貌与结构分析

2.2.1 表面形貌

利用水热法研究了 MOF-808 在 ANFs 的表面生长情况,并利用冰模板法制备了气凝胶。气凝胶的 SEM 和实物如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,纤维表面光滑,纤维直径约在 50~200 nm;由图 2(b)和图 2(c)的对比可以发现,相同水热条件下,MOF-808 未经 PA 处理的 ANFs 表面负载量较少,而经 PA 处理后,MOF-808 的负载量显著提高,在 ANFs 表面形成了高密度的 MOF-808 层;图 2(d)为 MOF-808@ANFs 气凝胶实物图,其密度仅为 3.1 mg/cm^3 ,表现出轻质特性。

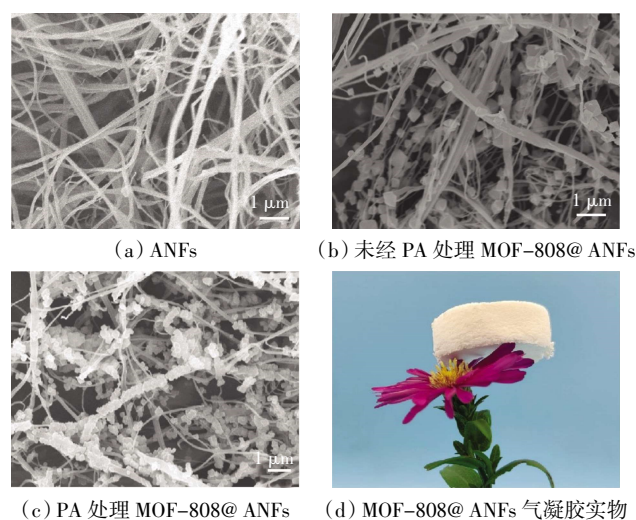


图 2 气凝胶 SEM 图和实物

Fig.2 SEM and physical images of aerogel

在分散液质量分数为 0.3% 的条件下,通过调控 MOFs 前驱液与 ANFs 的配比,研究前驱液用量对 MOF-808@ANFs 结构的影响,如图 3 和表 1 所示。

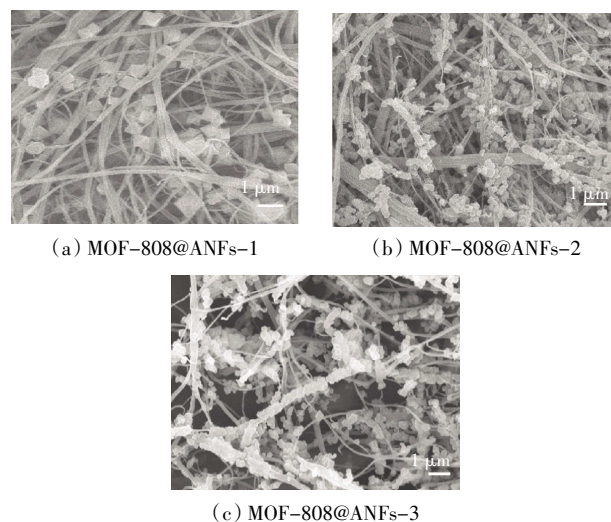


图 3 气凝胶 SEM 图

Fig.3 SEM images of aerogels

表1 MOF-808的负载量

Tab.1 Loading mass of MOF-808

样品	反应前质量/g	反应后质量/g	负载量/%
MOF-808@ANFs-1	0.159 8	0.192 5	20.46
MOF-808@ANFs-2	0.159 8	0.264 7	65.64
MOF-808@ANFs-3	0.159 8	0.360 3	125.56

由图3可以看出,随着加入前驱液的增加,MOF-808的负载量明显提高。由表1可见,MOF-808@ANFs-1气凝胶、MOF-808@ANFs-2气凝胶和MOF-808@ANFs-3气凝胶中MOFs的负载量分别为20.46%、65.64%、125.56%。

2.2.2 TGA 曲线

图4所示为气凝胶的TGA曲线。

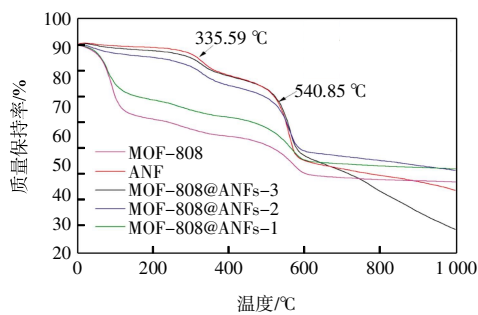


图4 气凝胶的TGA曲线

Fig.4 TGA curves of aerogels

图4中,在MOF-808@ANFs气凝胶材料中主要观察到3个阶段:复合材料在100 °C之前的整体质量下降是由于水和溶剂的去除;335.59 °C时,Zr—O配位键分解以及H₃BTC开始分解成二氧化碳;温度达到540.85 °C,MOF-808骨架完全坍塌,芳纶骨架开始发生分解,直至1000 °C,MOF-808@ANFs-1气凝胶、MOF-808@ANFs-2气凝胶和MOF-808@ANFs-3气凝胶质量保持率分别为52.56%、52.38%和30.01%。可见负载越大质量损失越大,与上述所得质量负载情况相符。

2.2.3 XRD 谱图

利用X射线衍射仪(XRD)对芳纶纤维上颗粒物的晶体结构进行了表征,如图5所示。

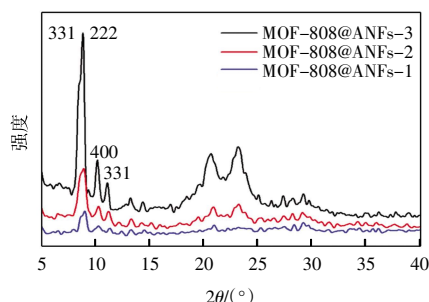


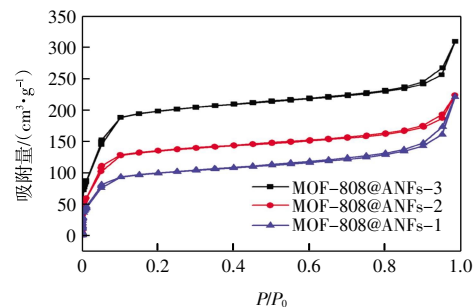
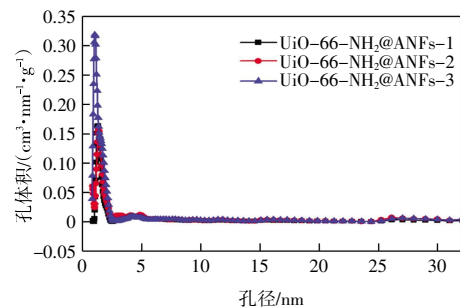
图5 MOF-808@ANFs气凝胶的XRD谱图

Fig.5 XRD spectra of MOF-808@ANFs aerogels

图5显示了原始不同质量比的MOF-808@ANFs的XRD对比图谱,可见MOF-808@ANFs在 $2\theta = 8.3^\circ$ 、 8.7° 、 10.0° 和 10.9° 处出现的衍射峰正对应于MOF-808的(311)、(222)、(400)和(331)晶面,与MOF-808晶体粉末的XRD图具有类似的峰位和峰强度,表明通过溶剂热法可在ANFs表面原位生长没有改变MOF-808晶体结构^[22]。

2.2.4 比表面积及其孔隙结构

通过N₂吸附-脱附等温线分析了样品的比表面积和孔隙率,如图6所示。

(a) 气凝胶N₂吸附-脱附等温线

(b) 气凝胶的孔径分布

图6 气凝胶比表面积及其孔隙结构分析

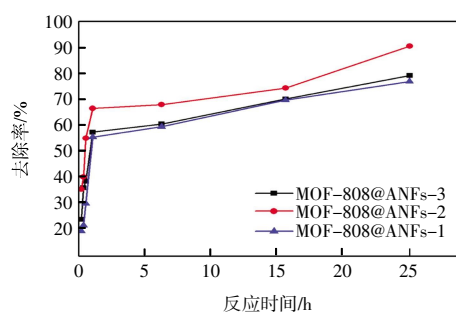
Fig.6 Analysis of specific surface area and pore structure of aerogels

图6(a)中,MOF-808@ANFs气凝胶属于Type-I型吸附-脱附等温线,说明MOF-808@ANFs气凝胶具有微孔/介孔结构。MOF-808@ANFs-1、MOF-808@ANFs-2和MOF-808@ANFs-3的比表面积分别为211.953、283.926和408.267 m²/g。由此可见,随着加入前驱液的增加,MOF-808@ANFs气凝胶的比表面积随着增加,样品MOF-808@ANFs-3产生了最大的N₂气体物理吸附能力,这与相应的SEM图(图3)和XRD分析(图5)一致。此外,3种样品的孔径分布也同样在图6(b)中给出,可以看到MOF-808平均孔径分别分布在1.9~2.3 nm,与之前报道的MOF-808粉末相似。由于化学战剂分子的典型尺寸为0.5~1.0 nm,因此芥子气很容易进入MOF-808@ANFs气凝胶的孔隙内部与更多位点结合。由此说明,MOF-808@ANFs气凝

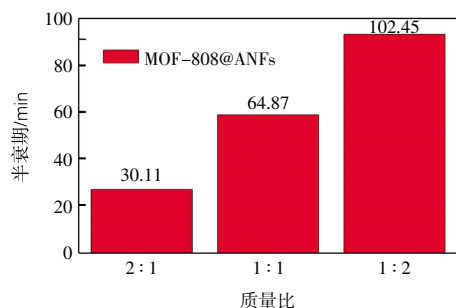
胶显示出了丰富的微孔/介孔结构,为 CEES 的去除提供了条件。

2.3 芥子气模拟剂降解性能

本文利用 CEES 为芥子气模拟剂,研究了 MOF-808@ANFs 气凝胶对化学战剂的降解性能,结果如图 7 所示。



(a) MOF-808@ANFs 气凝胶对 CEES 的降解效率



(b) MOF-808@ANFs 气凝胶对 CEES 降解的半衰期

图 7 MOF-808@ANFs 气凝胶对 CEES 的降解性能

Fig.7 Degradation performance of MOF-808@ANFs aerogels for CEES

由图 7 可知,降解 24 h 后,MOF-808@ANFs-1、MOF-808@ANFs-2、MOF-808@ANFs-3 对 CEES 的降解率分别为 78.24%、80.39%和 90.97%,降解的半衰期分别为 102.45、64.87 和 30.11 min,说明该材料对 CEES 有良好的降解效果,并随着 MOF-808 负载量的提高,降解效果越明显。

2.4 隔热性能分析

芳纶纳米纤维气凝胶作为一种超轻多孔材料,具有与环境空气相当的超低热导率和优异的隔热性能,由此可以推断,以芳纶气凝胶作为基底,MOF-808@ANFs 气凝胶复合材料也具有优异的隔热性能。将此样品置于加热源(200 °C)上来评估其隔热性能,并记录该样品表面不同时间的温度。图 8 所示为 MOF-808@ANFs-3 和 ANFs 气凝胶的红外热成像。

由图 8 可知,气凝胶表面温度远低于加热板温度,且温差随着时间的延长而有所增大。在 5 min 时,MOF-808@ANFs-3 气凝胶表面温度为 70.8 °C,芳纶纳米纤维气凝胶表面温度为 77.6 °C;随着时间延长,样

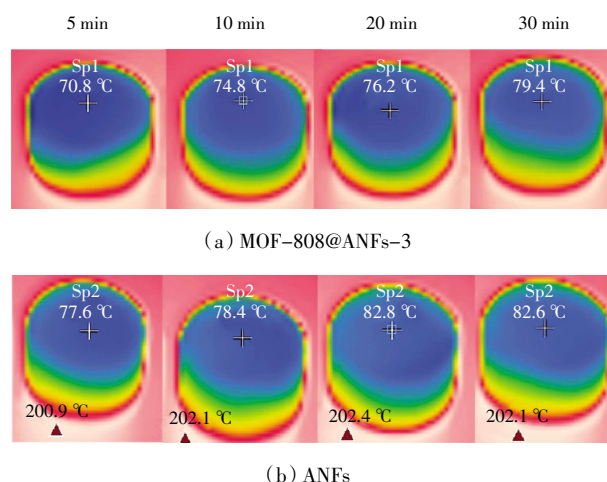


图 8 MOF-808@ANFs-3 与 ANFs 气凝胶红外热成像

Fig.8 Infrared thermal image of MOF-808@ANFs-3 and ANFs aerogels

品表面温度逐渐上升,直至 30 min 时,MOF-808@ANFs-3 气凝胶表面温度达到 79.4 °C,芳纶纳米纤维气凝胶表面温度达到 82.6 °C。众所周知,多孔材料的传热包括热传导,热辐射和热对流,热量由气凝胶材料的底部自下而上通过孔隙向上传递,具有更密集孔隙的 MOF-808@ANFs-3 气凝胶相对于芳纶纳米纤维气凝胶对热量的传递具有一定的阻隔效果,因此具有更良好的隔热效果,证实了 MOF-808@ANFs-3 气凝胶具有优异的隔热性能。

导热系数反映了隔热材料的导热能力,因此气凝胶的导热系数即可表明其隔热性能。本文通过测试气凝胶材料的导热系数进一步评估了气凝胶的隔热性能,如图 9 所示。

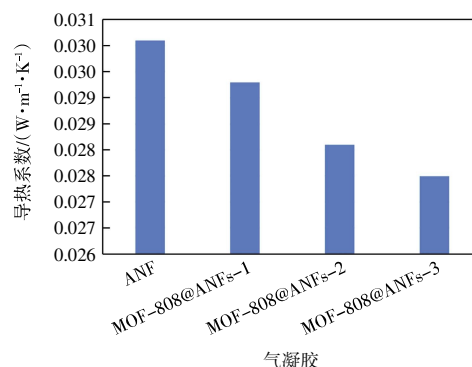


图 9 MOF-808@ANFs 气凝胶的热导率

Fig.9 Thermal conductivity of MOF-808@ANFs aerogels

由图 9 可以看出,MOF-808@ANFs-1、MOF-808@ANFs-2、MOF-808@ANFs-3 气凝胶的导热系数分别为 0.029 3、0.028 1 和 0.027 5 W/(m·K),明显低于芳纶纳米纤维气凝胶 0.030 1 W/(m·K)的热导率。由此可知,由于 MOF-808@ANFs 气凝胶内部的多空网络

结构,以及大量 MOFs 颗粒所引入的密集孔隙,使该材料在室温下具有较低的热导率,且随着 MOFs 负载量的增加,热导率越低,隔热效果越好。

2.5 力学性能分析

图 10 所示为 MOF-808@ANFs-3 气凝胶的压缩回弹曲线。

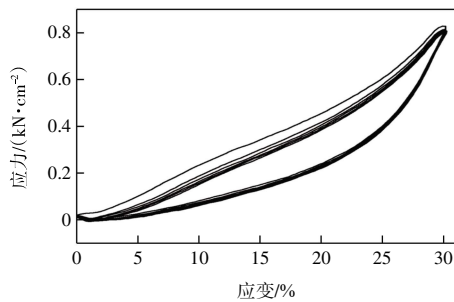


图 10 MOF-808@ANFs-3 气凝胶压缩回弹曲线

Fig.10 Compression rebound curves of MOF-808@ANFs-3 aerogel

由图 10 可见,气凝胶在受到 30% 的压缩形变时,仍保持了很好的结构完整性,说明其具有抗压缩性能。从图 10 中可以看到压缩过程分为 3 个区域:当应变 < 3% 时为线性弹性区,形变主要由纤维的柔性引起,其压缩应力几乎保持不变;当 3% < 应变 < 20%, 应力随着应变增大而线性增加,说明其内部胞腔结构保持良好;当应变 > 20% 时,其应力迅速增加,表明其内部纤维间孔隙被高度压缩而变得致密,此时仍可保持结构完整性,说明纤维间因物理/化学作用产生了牢固的结合。这种现象与弹性气凝胶典型的压缩应力-应变曲线相符,说明 MOF-808@ANFs 气凝胶可承受一定的压缩形变,具有良好的结构稳定性。

3 结论

针对化学战剂芥子气的吸附与降解问题,本文提出了以芳纶纳米纤维气凝胶为基底,通过溶剂热方法在芳纶纤维上原位负载 MOF-808,构建 MOF-808@ANFs 气凝胶。由于芳纶纤维具有化学惰性,使用直接溶剂热合成法难以使 MOF-808 在芳纶纤维上有效附着,因此在使用前先用磷酸对芳纶纳米纤维进行功能化处理,使芳纶表面富集含氧基团,如羧基和羟基活性基团。在此基础上,探究了 MOFs 负载量的问题,分析了该材料对芥子气模拟剂的降解性能,主要结论如下:

(1) 通过对芳纶纳米纤维进行磷酸功能化处理,实现了 MOF-808 在芳纶纳米纤维上的有效原位生

长,成功构建了 MOF-808@ANFs 气凝胶。通过 SEM 和 XRD 形貌和结构表征证明,通过调节金属盐 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 与 ANFs 的质量比,可调控 MOF-808 的负载量。

(2) 本文所制备的 MOF-808@ANFs 气凝胶材料具有较高的比表面积(可达 $408.267 \text{ m}^2/\text{g}$),且芳纶纳米纤维气凝胶本身的超高孔隙结构也使其具有很强的吸附性,与 MOF-808 能形成宏观-微观的双重吸附效果,可增加活性位点与 CEES 分子的接触。在 Zr^{4+} 的密集攻击下,CEES 上的 C-Cl 键快速断裂而水解失毒。经过降解测试分析,MOF-808@ANFs 气凝胶对芥子气模拟剂具有良好的吸附和降解效果,24 h 内可达到 90.97% 的降解率,半衰期为 30.11 min。

(3) 所制备的 MOF-808@ANFs 纳米纤维气凝胶不仅具有多孔、轻质和柔性的优势,并表现出良好的隔热性能和压缩性能,在防护服的的实际应用中具有突出优势,可广泛应用于气体防护领域。

参考文献:

- [1] ZHANG X L, SUN Y X, LIU Y F, et al. UiO-66-NH₂ fabrics: Role of trifluoroacetic acid as a modulator on MOF uniform coating on electrospun nanofibers and efficient decontamination of chemical warfare agent simulants [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(33): 39976-39984.
- [2] SCHWENK M. Chemical warfare agents: Classes and targets [J]. Toxicology Letters, 2018, 293: 253-263.
- [3] KEHE K, BALSZUWEIT F, STEINRITZ D, et al. Molecular toxicology of sulfur mustard-induced cutaneous inflammation and blistering[J]. Toxicology, 2009, 263(1): 12-19.
- [4] MALAVIYA R, LASKIN J D, LASKIN D L. Long-term respiratory effects of mustard vesicants[J]. Toxicology Letters, 2020, 319: 168-174.
- [5] SON F A, WASSON M C, ISLAMOGLU T, et al. Uncovering the role of metal-organic framework topology on the capture and reactivity of chemical warfare agents[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(11): 4609-4617.
- [6] HENYCH J, ŠŤASTNY M, NĚMEČKOVÁ Z, et al. Bifunctional TiO₂/CeO₂ reactive adsorbent/photocatalyst for degradation of bis-p-nitrophenyl phosphate and CWAs[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 414: 128822.
- [7] NAGPAL M, KAKKAR R. Use of metal oxides for the adsorptive removal of toxic organic pollutants[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 211: 522-539.
- [8] YAN Z S, LIU X Y, SI Y, et al. Ternary-porous conjugated N-halamine nanofibers/graphene aerogels for rechargeable degradation of mustard gas[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(39): 2206018.

- [9] CHEUNG Y H, MA K K, VAN LEEUWEN H C, et al. Immobilized regenerable active chlorine within a zirconium-based MOF textile composite to eliminate biological and chemical threats[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(40):16777-16785.
- [10] LIU Y Y, HOWARTH A J, VERMEULEN N A, et al. Catalytic degradation of chemical warfare agents and their simulants by metal-organic frameworks[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 346:101-111.
- [11] LI H L, EDDAOUDI M, O'KEEFFE M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1999, 402(6759):276-279.
- [12] PHADATARE A, KANDASUBRAMANIAN B M. Organic framework functionalized fabrics for detoxification of chemical warfare agents [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(2):569-586.
- [13] MONDAL S S, HOLDT H J. Breaking down chemical weapons by metal-organic frameworks[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(1):42-44.
- [14] MONDLOCH J E, KATZ M J, ISLEY W C, et al. Destruction of chemical warfare agents using metal-organic frameworks[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(5):512-516.
- [15] KIRLIKOVALI K O, CHEN Z J, ISLAMOGLU T, et al. Zirconium-based metal-organic frameworks for the catalytic hydrolysis of organophosphorus nerve agents[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(13):14702-14720.
- [16] 孙亚昕, 张秀玲, 习海玲, 等. 金属-有机框架基柔复合材料研究进展[J]. *精细化工*, 2020, 37(7):1334-1342.
SUN Y X, ZHANG X L, XI H L, et al. Research progress of metal-organic frame-based flexible composites[J]. *Fine Chemicals*, 2020, 37(7):1334-1342(in Chinese).
- [17] DE KONING M C, VAN GROU M, BREIJAERT T. Degradation of paraoxon and the chemical warfare agents VX, tabun, and soman by the metal-organic frameworks UiO-66-NH₂, MOF-808, NU-1000, and PCN-777[J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(19):11804-11809.
- [18] PETERSON G W, LU A X, EPPS T H, et al. Tuning the morphology and activity of electrospun polystyrene/UiO-66-NH₂ metal-organic framework composites to enhance chemical warfare agent removal[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(37):32248-32254.
- [19] SEO J Y, CHO K Y, LEE J H, et al. Continuous flow composite membrane catalysts for efficient decomposition of chemical warfare agent simulants[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(29):32778-32787.
- [20] SHI L, LIN Y, HUAN S, et al. Lightweight aramid nanofiber aerogel with a hierarchical cellular structure for thermal insulation[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(12):9305-9312.
- [21] LU Z Q, HU W J, XIE F, et al. Highly improved mechanical strength of aramid paper composite via a bridge of cellulose nanofiber[J]. *Cellulose*, 2017, 24(7):2827-2835.
- [22] 张博宁, 孙亚昕, 吴遥, 等. MOF-808@PAN 纳米纤维膜制备及其降解芥子气模拟剂性能[J]. *精细化工*, 2021, 38(6):1177-1182.
ZHANG B N, SUN Y X, WU Y, et al. Preparation of MOF-808@PAN nanofiber membrane and its degradation performance of mustard gas simulation agent[J]. *Fine Chemicals*, 2021, 38(6):1177-1182(in Chinese).

本文引文格式:

- 石磊, 刘红岩, 姜楠, 等. MOF-808@ANFs 气凝胶的制备及其对 CEES 的催化降解[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(5): 38-44.
- SHI L, LIU H Y, JIANG N, et al. Preparation of MOF-808@ANFs aerogels and its catalytic degradation of CEES[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(5): 38-44(in Chinese).