



Tổng hợp vật liệu ZIF-67- ảnh hưởng của dung môi đến cấu trúc vật liệu

Synthesis of ZIF-67- Effect of solvent on the structure

Tường Kiều Liên, Hoàng Văn Đức, Nguyễn Lê Mỹ Linh, Nguyễn Thị Anh Thư*

Khoa Hoá học, Trường ĐHSP, ĐH Huế

*Email: nguyenthianhthu@dhsphue.edu.vn

Hội thảo khoa học "Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong xúc tác Hấp phụ và năng lượng" – Huế 2020

ARTICLE INFO

Received: 31/8/2020

Accepted: 25/12/2020

Keywords:

ZIF-67, synthesis, solvents, nanomaterials

ABSTRACT

In the present paper, ZIF-67 material was synthesized from cobalt (II) nitrate hexahydrate and 2-methyl imidazole in three different solvents (methanol, ethanol and acetone) at room temperature. The obtained samples were characterized using XRD, SEM, FTIR, TGA and nitrogen adsorption/desorption measurements. The results show that the synthesized ZIF-67 materials had a high purity, nano-size, and uniformity with the sharp dodecahedrons structure of ZIF-67. Solvents had an influence on the size and nature of the ZIF-67 crystal. The average crystalline size of the nanoparticles calculated by Scherrer equation were 64 nm for sample in acetone solvent, 128 nm for sample in ethanol solvent and 132 nm for sample in methanol solvent. The obtained samples had high thermal stability (> 320 °C). The ZIF-67 material with ethanol solvent had a high specific surface area (S_{BET}) of 1506 m^2/g . The synthesized samples exhibited better adsorption capacity of methyl oranges than that of rhodamine B.

Giới thiệu chung

Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) là một phân lớp của họ vật liệu khung hữu cơ – kim loại (Metal-Organic Frameworks, MOFs). ZIFs được tạo thành từ các cation kim loại kẽm hoặc cobalt và cầu nối hữu cơ imidazolate tương tự như nhôm và silicon với cầu nối oxygen trong zeolite. ZIFs có cấu trúc tương tự zeolite với sự bổ sung các tính chất ưu việt của MOFs nên chúng vừa có độ xốp cao, diện tích bề mặt lớn và đa dạng về hình thái, lại vừa có độ bền nhiệt và hoá học cao. Bên cạnh đó, một ưu điểm nữa của vật liệu ZIFs là cấu trúc của chúng có thể được điều chỉnh linh động thông qua sự biến đổi các nhóm chức trên cầu nối imidazolate. Chính vì thế, ZIFs được xem như là vật liệu có ứng dụng tiềm năng trong nhiều lĩnh vực khác nhau

(hấp phụ, xúc tác, dự trữ năng lượng, điện hoá,...) [1, 2, 3]. Trong số các vật liệu thuộc phân lớp ZIFs, ZIF-67 được tạo thành từ cation Co^{2+} và phối tử hữu cơ 2-methyl imidazolate là một trong những loại ZIFs được quan tâm nghiên cứu rộng rãi nhờ khả năng tổng hợp dễ dàng, kích thước mao quản khá lớn bên cạnh các ưu điểm khác như diện tích bề mặt lớn, độ bền nhiệt và bền hoá học cao của vật liệu ZIFs nói chung. Đến nay, nhiều công trình nghiên cứu về tổng hợp và ứng dụng ZIF-67 trong nhiều lĩnh vực khác nhau, đặc biệt là lĩnh vực hấp phụ và xúc tác đã được công bố [3, 5, 7-13]. ZIF-67 thường được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi [3-5, 10, 11, 13], thủy nhiệt [3, 6, 12] hoặc phối hợp cả 2 phương pháp [8]. Trong đó, phương pháp nhiệt dung môi được dùng phổ biến nhất vì đơn giản và methanol là dung môi thường sử

dụng nhất [4, 5, 10, 11, 13]. Nhìn chung, mỗi phương pháp tổng hợp đều có ưu nhược điểm riêng của nó và cấu trúc của vật liệu tổng hợp chịu ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp như dung môi, chất phụ trợ, nguồn kim loại,...

Nhằm góp phần đánh giá ảnh hưởng của dung môi đến cấu trúc vật liệu ZIF-67, trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả đặc trưng vật liệu ZIF-67 tổng hợp ở nhiệt độ phòng trong 3 dung môi khác nhau là methanol, ethanol và acetone. Bên cạnh đó, khả năng hấp phụ của các vật liệu tổng hợp cũng được đánh giá bước đầu.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hoá chất

Các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merk), 2-methylimidazole (Trung Quốc, AR, > 98%), methanol (Trung Quốc), ethanol (Trung Quốc) và acetone (Trung Quốc).

Tổng hợp vật liệu

Vật liệu ZIF-67 được tổng hợp theo quy trình của tác giả H. Park và cộng sự [8] có sự điều chỉnh, cụ thể như sau: Hòa tan 1,46 gam $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong 70 mL methanol tạo thành dung dịch A (ddA). Hòa tan 3,3 gam 2-methylimidazole (Hmlm) trong 70 mL methanol tạo thành dung dịch B (ddB). Nhỏ từ từ ddA vào ddB và khuấy hỗn hợp trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng (25 °C). Ly tâm thu lấy tinh thể và rửa 3 lần với methanol rồi sấy khô ở 60 °C thu được vật liệu ZIF-67. Thực hiện tương tự với các dung môi ethanol và acetone. Ký hiệu các mẫu lần lượt là: ZIF-67-Me (dung môi metanol), ZIF-67-Et (dung môi etanol) và ZIF-67-Ac (dung môi acetone).

Đặc trưng vật liệu tổng hợp và thử hoạt tính hấp phụ

Vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp: Phổ XRD được ghi trên máy nhiễu xạ Ronghen VNU-D8 Advance (Bruker, Germany), sử dụng nguồn bức xạ $\text{CuK}\alpha$ với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, góc quét 2θ thay đổi từ 2-60°. Phổ FTIR được ghi trên máy IR-Prestige-21(Shimadzu) sử dụng kỹ thuật ép viên KBr. Ảnh SEM được đo bằng thiết bị SEM JED 2300. Phân tích nhiệt TGA được thực hiện trên máy Setaram Labsys TG (Pháp) trong môi trường khí trơ (Ar) và đẳng nhiệt hấp phụ/khử hấp phụ N_2 được đo ở 77 K trên thiết bị Micromeritics TriStar 3000 V6.07 A (Mỹ), mẫu được degas ở 180 °C trong 5 giờ.

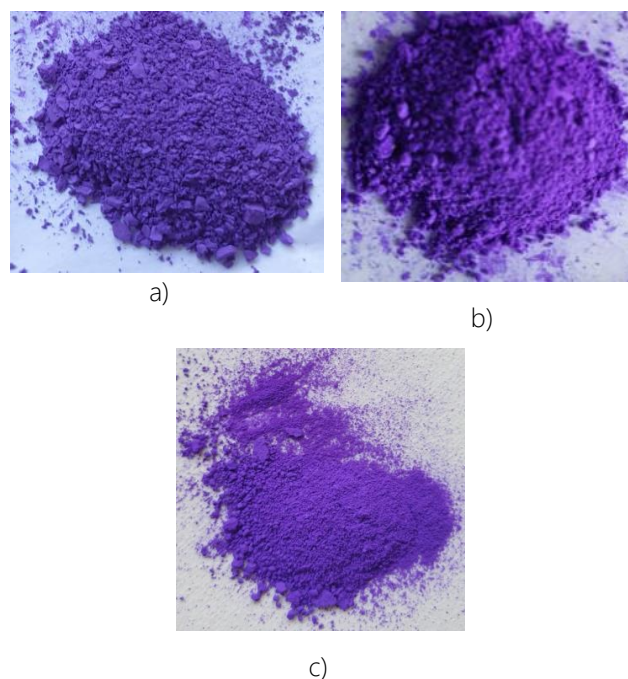
Khả năng hấp phụ của các mẫu vật liệu ZIF-67 tổng hợp được đánh giá qua sự hấp phụ methyl orange (MO) và rhodamine (RhB) từ dung dịch nước. Quy trình như sau: Cho vào cốc (loại 100 mL) 60 mL dung dịch MO 10 mg/L (hoặc RhB 10 mg/L), ổn định ở nhiệt độ phòng (25 °C), thêm vào đó 10 mg chất hấp phụ, tiến hành khuấy trong 60 phút, lấy mẫu, ly tâm loại chất hấp phụ và xác định nồng độ bằng phương pháp UV-Vis ở bước sóng 464 nm đối với MO và 554 nm đối với RhB. Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức.

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (1)$$

trong đó, C_0 và C là nồng độ ban đầu và nồng độ sau khi hấp phụ của phẩm nhuộm (mg/L), V là thể tích của dung dịch (mL) và m là khối lượng chất hấp phụ (mg). Chất hấp phụ nghiên cứu là ZIF-67-Et, ZIF-67-Me và ZIF-67-Ac.

Kết quả và thảo luận

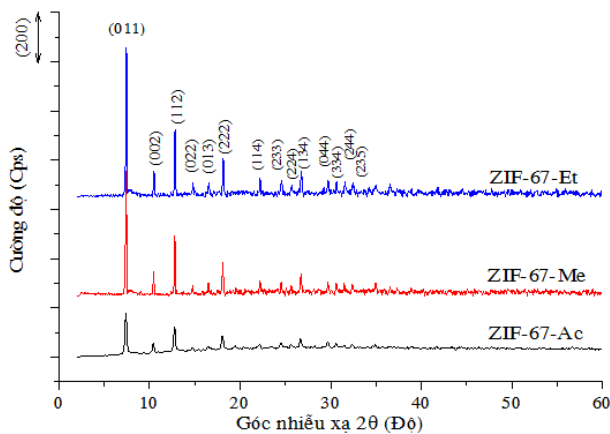
Hình 1 là ảnh của các mẫu ZIF-67 tổng hợp trong 3 dung môi methanol, ethanol và acetone. Cả 3 mẫu vật liệu tổng hợp được đều là chất rắn, dạng bột, xốp và có màu tím. Trong đó, có thể quan sát thấy mẫu với dung môi acetone mịn hơn so với 2 mẫu còn lại.



Hình 1: Hình ảnh của các mẫu ZIF-67 tổng hợp trong các dung môi: a) Methanol; b) Ethanol; c) Acetone

Giản đồ nhiễu xạ tia X của cả 3 mẫu tổng hợp trình bày ở Hình 2 cho thấy các mẫu đều xuất hiện các peak nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu ZIF-67 ở các góc nhiễu xạ $2\theta = 7,4^\circ; 10,5^\circ; 12,8^\circ; 14,8^\circ; 16,5^\circ; 18,1^\circ; 22,2^\circ; 24,5^\circ$;

25,6°; 26,7°; 29,8°; 30,6°; 31,5° và 32,4°, tương ứng với các mặt nhiễu xạ (011), (002), (112), (022), (013), (222), (114), (233), (224), (134), (044), (334), (244) và (235) [4, 6, 8]. Vì vậy, có thể kết luận rằng vật liệu ZIF-67 đã được tổng hợp thành công trong cả 3 dung môi methanol, ethanol và acetone ở nhiệt độ phòng. Giản đồ XRD của các mẫu không thấy xuất hiện peak tạp chất, chứng tỏ vật liệu có độ tinh khiết cao. Bên cạnh đó, các peak nhiễu xạ đặc trưng có cường độ lớn, đỉnh peak sắc nét thể hiện rằng cấu trúc vật liệu ZIF-67 tổng hợp có bản chất tinh thể cao. Tuy nhiên, cũng có thể nhận thấy dung môi có ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của vật liệu ZIF-67 tổng hợp, thể hiện ở cường độ peak nhiễu xạ có sự khác nhau. Trong khi cường độ peak nhiễu xạ của các mẫu ZIF-67-Et và ZIF-67-Me không khác nhau nhiều thì mẫu ZIF-67-Ac có cường độ các peak đặc trưng thấp hơn nhiều nên mẫu này có thể có độ tinh thể không cao so với 2 mẫu còn lại (Kết quả này cũng được khẳng định qua ảnh SEM như trình bày ở Hình 3). Kích thước tinh thể của các mẫu tổng hợp tính theo phương trình Scherrer [4, 8] dựa vào peak nhiễu xạ ứng với mặt (011) lần lượt là 132 nm (mẫu ZIF-67-Me), 128 nm (mẫu ZIF-67-Et) và 64 nm (mẫu ZIF-67-Ac). Như vậy, các vật liệu tổng hợp đều có kích thước nano và dung môi ảnh hưởng đến khả năng kết tinh của vật liệu.

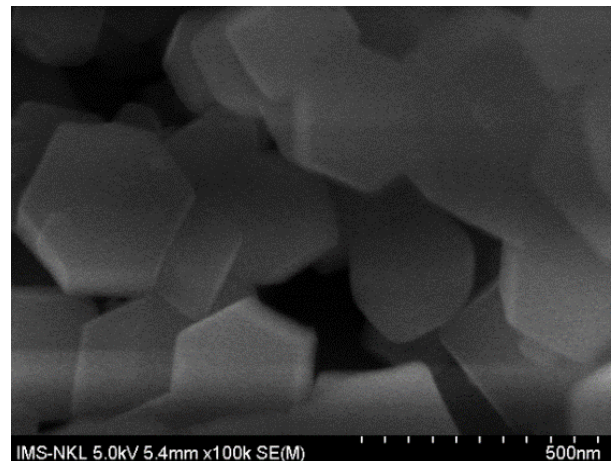


Hình 2: Giản đồ XRD của các mẫu ZIF-67 được tổng hợp với các dung môi khác nhau

Ảnh SEM trình bày ở Hình 3 cho thấy vật liệu ZIF-67 tổng hợp trong dung môi methanol và ethanol có kích thước khá đồng đều khoảng 130-250 nm với các khối cấu trúc đa diện (12 mặt) đặc trưng của ZIF-67 rất rõ ràng và sắc nét [3]. Trong khi đó, với dung môi acetone, các hạt có kích thước nhỏ hơn (đạt khoảng 40-80 nm) và các khối đa diện cũng không sắc nét bằng 2 mẫu còn lại. Như vậy, độ tinh thể của mẫu ZIF-67-Ac thấp hơn 2 mẫu ZIF-67-Me và ZIF-67-Et, phù hợp với kết quả XRD ở trên. Kết quả này một lần nữa

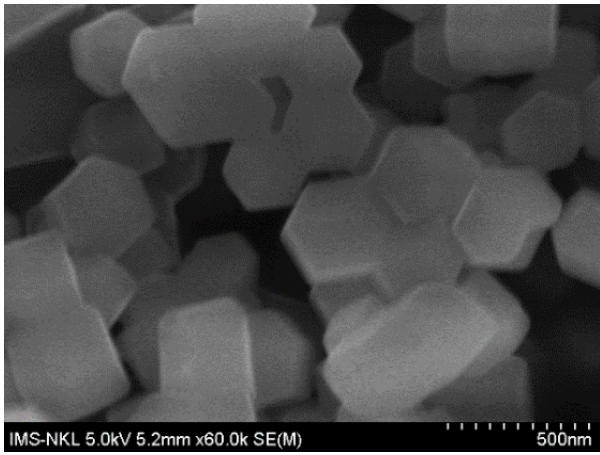
cho thấy dung môi ảnh hưởng đến cấu trúc của vật liệu ZIF-67 tổng hợp. Theo Pimentel và cộng sự [1], dung môi ảnh hưởng đến quá trình deproton hoá phối tử Hmlm và do đó làm thay đổi tốc độ tạo mầm và phát triển tinh thể dẫn kết thay đổi kích thước tinh thể cũng như bản chất tinh thể. Trong các dung môi nghiên cứu, methanol và ethanol có moment lưỡng cực phân tử tương đương nhau (methanol: 1,70 D; ethanol: 1,69 D), trong khi acetone có moment lưỡng cực lớn hơn (2,88 D), có thể vì thế mà tốc độ tạo mầm tinh thể trong dung môi acetone diễn ra nhanh hơn so với 2 dung môi còn lại nên vật liệu ZIF-67-Ac có kích thước nhỏ nhất, còn hai mẫu ZIF-67-Me và ZIF-67-Et có kích thước tương tự nhau.

Để xác định các nhóm chức bề mặt và xem xét sự hình thành cấu trúc của ZIF-67, phổ hồng ngoại (FTIR) đã được sử dụng. Theo kết quả trong Hình 4, phổ FTIR của các mẫu ZIF-67 tổng hợp trong các dung môi khác nhau đều xuất hiện peak mới ở số sóng 422 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết Co-N [8, 10]. Bên cạnh đó, phổ FTIR của Hmlm xuất hiện dải hấp thụ rộng và mạnh nằm giữa $2500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, được cho là do dao động của các liên kết hydro được thiết lập giữa nhóm pyrrole và nitơ pyridine (N – H ... N); Sự cộng hưởng giữa dao động uốn cong của liên kết N bên ngoài (N – H ... N) và dao động hoá trị của liên kết (N – H) cũng quan sát được ở số sóng 1844 cm^{-1} . Các peak này biến mất trong phổ FTIR của các mẫu ZIF-67 cho thấy rằng phối tử Hmlm đã được deproton hóa hoàn toàn trong quá trình tổng hợp vật liệu nano ZIF-67. Ngoài ra, các peak xuất hiện trong phạm vi từ 600 đến 1600 cm^{-1} liên quan đến dao động hoá trị và dao động uốn cong của các liên kết trong vòng imidazole (C–N, C=N, C=C,...) có cường độ giảm và có sự dịch chuyển nhẹ số sóng trong phổ của các mẫu ZIF-67, chứng tỏ đã có sự phối trí giữa ion Co và N (nhóm –NH trong Hmlm) [8, 10]

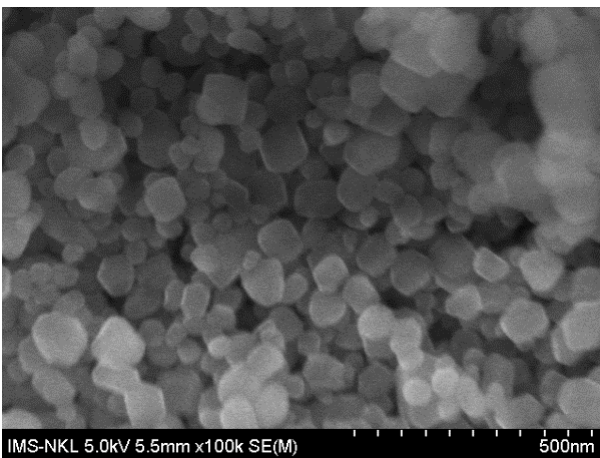


a)

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.016>



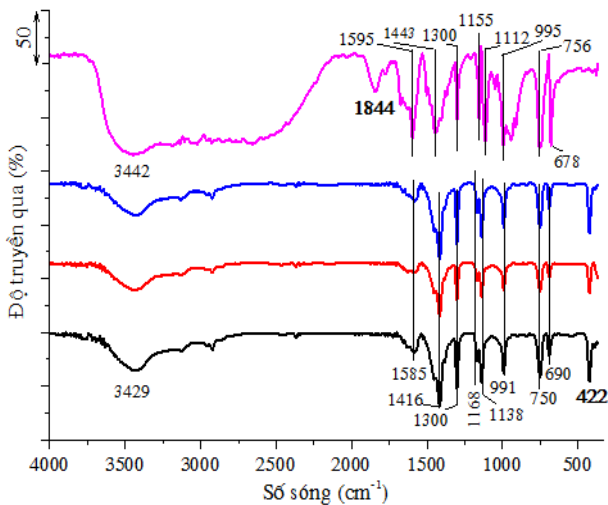
b)



c)

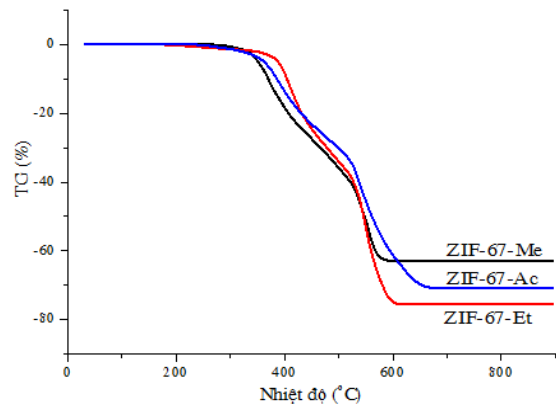
Hình 3: Ảnh SEM của: a) ZIF-67-Me; b) ZIF-67-Et; c) ZIF-67-Ac

Các phân tích về phổ hồng ngoại cho thấy đã tổng hợp thành công vật liệu ZIF-67, phù hợp với các kết quả XRD và SEM ở trên.



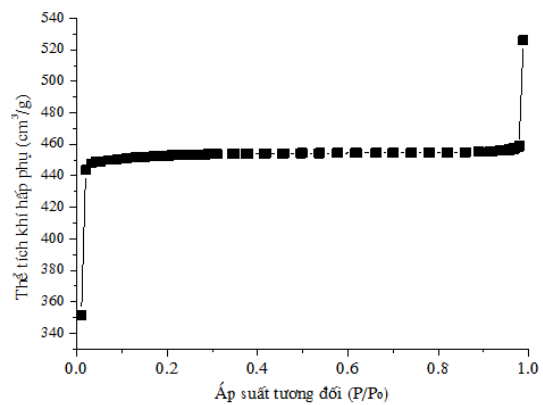
Hình 4: Phổ FTIR của 2-methylimidazole và các mẫu ZIF-67 tổng hợp

Các mẫu ZIF-67 tổng hợp cũng được tiến hành phân tích nhiệt trong môi trường khí trơ (Ar) và kết quả được trình bày ở Hình 5. Giảm đồ phân tích nhiệt của các mẫu ZIF-67 đều có dạng tương tự nhau, chỉ khác nhau chút ít về giới hạn nhiệt độ chuyển pha. Ở khoảng nhiệt độ thấp, <325 °C đối với ZIF-67-Ac, < 335 °C đối với ZIF-67-Me, và < 350 °C đối với ZIF-67-Et, khối lượng mẫu giảm không đáng kể (~2 %), có thể liên quan đến sự bay hơi của H₂O hấp phụ vật lý hoặc cũng có thể của một số phân tử H₂lm chưa phản ứng hết. Ở khoảng nhiệt độ cao hơn, các mẫu ZIF-67 đều có sự giảm khối lượng lớn, liên quan đến sự phân hủy phối tử H₂mim trong vật liệu [11, 12]. Giai đoạn này diễn ra trong khoảng từ 325 °C đến 670 °C đối với ZIF-67-Ac, 335 °C đến 600 °C đối với mẫu ZIF-67-Me và từ 350 °C đến 630 °C đối với ZIF-67-Et. Như vậy các mẫu ZIF-67 tổng hợp có độ bền nhiệt khá cao, ~325 °C đối với mẫu ZIF-67-Ac, ~335 °C đối với mẫu ZIF-67-Me và ~350 °C đối với mẫu ZIF-67-Et. Sự khác nhau về độ bền nhiệt có lẽ liên quan đến kích thước hạt và độ ổn định tinh thể khác nhau của vật liệu.



Hình 5: Giảm đồ phân tích nhiệt TGA của các mẫu ZIF-67 tổng hợp

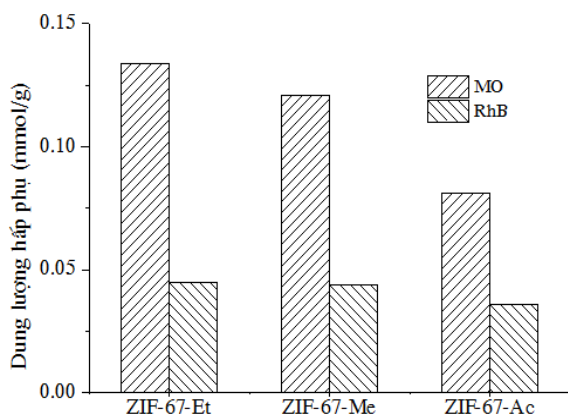
Đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N₂ của các mẫu ZIF-67-Et tổng hợp được trình bày ở Hình 6.



Hình 6: Đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ của mẫu ZIF-67-Et

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.016>

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ của mẫu thuộc loại I theo phân loại của IUPAC [6]. Lượng khí hấp phụ tăng mạnh ở trong khoảng áp suất tương đối thấp chứng tỏ sự tồn tại của vi mao quản trong vật liệu, trong khi lượng khí hấp phụ cũng tăng mạnh trong khoảng áp suất tương đối cao chứng tỏ sự tồn tại của các mao quản trung bình/mao quản lớn ở khoảng cách giữa các hạt vật liệu [13]. Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) đo được là 1506 m²/g. S_{BET} của mẫu tổng hợp như vậy là lớn, tương đương hoặc lớn hơn so với một số công bố trước đây. Chẳng hạn, S. Payra và cộng sự [11] tổng hợp ZIF-67 ở nhiệt độ phòng từ Co(NO₃)₂ trong dung môi methanol cho S_{BET} = 1129,9 m²/g và d_p = 1,79 nm. Cũng tổng hợp từ Co(NO₃)₂ trong dung môi methanol, vật liệu ZIF-67 của X. Liu và cộng sự [13] cho S_{BET} cao nhất là 952 m²/g. Tương tự, vật liệu ZIF-67 của Q. Yang và cộng sự [10] có S_{BET} đạt 1470 m²/g. với việc sử dụng hệ dung môi (methanol + nước), vật liệu ZIF-67 của M. Wang và cộng sự [9] đạt diện tích bề mặt riêng S_{BET} = 1698 m²/g, tuy vậy, mẫu được đo bằng hấp phụ Ar. Mặc dù, sự so sánh chỉ có tính tương đối do quá trình tổng hợp còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố và mục đích khác nhau. Tuy nhiên, với diện tích bề mặt riêng lớn, vật liệu ZIF-67 tổng hợp trong nghiên cứu này có nhiều triển vọng ứng dụng trong xúc tác và hấp phụ.



Hình 7: Dung lượng hấp phụ MO và RhB của các mẫu vật liệu tổng hợp

Hoạt tính hấp phụ của các mẫu ZIF-67 tổng hợp được đánh giá qua khả năng hấp phụ methyl orange (MO, phẩm nhuộm anion) và rhodamine B (RhB, phẩm nhuộm cation) trong dung dịch nước. Kết quả trình bày ở Hình 7 cho thấy dung lượng hấp phụ MO của các mẫu ZIF-67-Et và ZIF-67-Me không khác nhau nhiều, lần lượt đạt 43,9 mg/g (0,134 mmol/g) và 39,72 mg/g (0,121 mmol/g), cao hơn so với mẫu ZIF-67-Ac, dung lượng hấp phụ đạt 26,60 mg/g (0,081 mmol/g). Tương tự như vậy, dung lượng hấp phụ RhB của các mẫu ZIF-67-Et và ZIF-67-Me tương tự nhau, lần lượt

đạt 21,79 mg/g (0,045 mmol/g) và 21,19 mg/g (0,044 mmol/g), cao hơn một chút so với dung lượng hấp phụ của mẫu ZIF-67-Ac, đạt 17,01 mg/g (0,036 mmol/g). Mẫu ZIF-67-Ac có dung lượng hấp phụ MO và RhB thấp hơn các mẫu ZIF-67-Et và ZIF-67-Me có thể liên quan đến độ trật tự và độ ổn định tinh thể thấp của mẫu này so với 2 mẫu còn lại. Kết quả ở Hình 7 cũng cho thấy khả năng hấp phụ MO của các mẫu ZIF-67 tổng hợp đều cao hơn nhiều so với RhB. Kết quả này phù hợp với công bố của X. D. Du và cộng sự [14]. Theo Du và cộng sự bề mặt vật liệu ZIF-67 tích điện dương nên hấp phụ tốt các phẩm nhuộm anion theo tương tác tĩnh điện.

Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu ZIF-67 trong các dung môi khác nhau bằng phương pháp hoá học đơn giản ở nhiệt độ phòng. Vật liệu tổng hợp có kích thước nano, đồng đều và có độ ổn định tinh thể cao, độ bền nhiệt lớn. Dung môi có ảnh hưởng đến kích thước và độ ổn định tinh thể của vật liệu. Vật liệu tổng hợp thể hiện khả năng hấp phụ phẩm nhuộm methyl organe tốt hơn rhodamine B và vật liệu tổng hợp trong dung môi ethanol hoặc metanol có dung lượng hấp phụ cao hơn vật liệu tổng hợp trong dung môi acetone.

Tài liệu tham khảo

1. B. D. Pimentel, A. Parulkar, E-K. Zhou, N. A. Brunelli, and R. P. Lively, *ChemSusChem* 7 (2014) 1–40. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402647>
2. Chi N. V., Tung N. T., Huong N. T. H., Thuy C. T., Nam P. T. S., *Vietnam J. Catal. Ads.* 9(2020) 1-7.
3. G. Zhong, D. Liu, and J. Zhang, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 1887. <https://doi.org/10.1039/c7ta08268a>
4. E. Sohouli, M. S. Karimi, E. M. Khosrowshahi, M. Rahimi-Nasrabadi, F. Ahmadi, *Measurement* 165 (2020) 108140. doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108140
5. Du P. D., Nghi N. H., *Vietnam J. Catal. Ads.* 9(2020) 94-99.
6. X. Guo, T. Xing, Y. Lou, J. Chen, *J. Solid State Chem.* 235(2016) 107-112. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.12.021>
7. Y. Li, K. Zhou, M. He, J. Yao, *Micro. Meso. Mater.* 234(2016) 287-292. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.039>
8. H. D. Park., Reddy A., Y. Kim, R. Ma, J. Choi, T. K. Kim, K. S. Lee, *Solid State Sci.* 62 (2016) 82-89. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.10.018>
9. S. Feng, M. Bu, J. Pang, W. Fan, L. Fan, H. Zhao, G. Yang, H. Guo, G. Kong, H. Sun, Z. Kang, D. Sun,

10. J. Mem. Sci. 593(2020) 117404.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117404>
11. Q. Yang, S. Ren, Q. Zhao, R. Lu, H. Cheng, Z. Chen., H. Zheng, Chem. Eng. J. 333(2018) 49-57.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.099>
12. S. Payra, S. Challagulla, C. Chakraborty, S. Roy, J. Electroanal. Chem. 853(2019) 113545.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113545>
13. K.-Y. A. Lin , W. D. Lee, Chem. Eng. J. 284(2016) 1017–1027. <https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.075>
14. X. Liu, B. Wang, J. Cheng, Q. Meng, Y. Song, M. Li, Sep. Puri. Technol. 250(2020) 117300.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117300>
15. X. D. Du, C.-C. Wang, J.-G. Liu, X-D. Zhao, J. Zhong, Y.-X. Li, J. Li, P. Wang, J Col. Interf. Sci. 506(2017) 437–441 <https://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.073>