

# Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

https://chemeng.hust.edu.vn/jca/

Tổng hợp và ứng dụng vật liệu M-BTC (M = Fe, Ni, Mn) làm xúc tác quang hiệu quả cao trong phân hủy thuốc nhuộm màu vàng RY-145

Synthesis and application of M-BTC (M = Fe, Ni, Mn) materials as highly efficient photocatalyst in the photocatalytic degradation of reactive yellow 145 dye

Nguyễn Bá Mạnh<sup>1</sup>\*, Lê Hà Giang<sup>1</sup>, Phạm Thị Thu Trang<sup>1</sup>, Phạm Thị Hà My<sup>1</sup>, Dương Anh Thanh<sup>1</sup>, Lê Văn Dũng<sup>2</sup>, Phạm Thị Thu Giang<sup>3</sup>, Vũ Thị Hòa<sup>3</sup>, Nguyễn Kế Quang<sup>1</sup>, Đặng Tuyết Phương<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Viện Hóa học- Viện Hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt- Cầu Giấy- Hà Nội <sup>2</sup>Học Viện Khoa học và Công Nghệ- Viện Hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt- Cầu Giấy- Hà Nội <sup>3</sup>Đại học Công nghiệp Hà Nội, \*Email: Nguyenbamanh@ich.vast.vn

ARTICLE INFO

Received: 25/5/2021 Accepted: 25/7/2021 Published: 15/10/2021

Keywords:

Fe-BTC, Ni-BTC. Mn-BTC, RY-145, photocatalyst

### ABSTRACT

In this study, we synthesized a series of metal organic frameworks (MOFs) of 1,3,5-benzenetricarboxylate (M-BTC), where  $M = Fe^{2+}$ , Ni<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> by hydrothermal treatment with a microwave assisted method. M-BTC samples were characterized by XRD, FTIR, SEM and BET. SEM-image result showed nano M-BTC particles size of 20-40 nm. Samples M-BTC showed the high surface area (1301 m<sup>2</sup>/g) and pore volume (1.12 cm<sup>3</sup>/g). The samples M-BTC were tested for the photocatalytic degradation of reactive dye (Reactive Yellow 145) in water. The M-BTC materials exhibited high photocatalytic activity. Thus, at the pH of 6.5 and the high initial concentration of 100 mg RY-145/L, removal efficiency reached the value of 98.63% after 120 min reaction. Moreover, nanomaterial Fe-BTC also showed high RY-145 dye removal efficiency after 4 catalytic regeneration.

# Giới thiệu chung

Vật liệu khung cơ kim (MOFs) là loại vật liệu lai kim loại hữu cơ (metal organic framework) được hình thành qua các liên kết giữa ion kim loại và lingand hữu cơ [1]. Vật liệu khung cơ kim có những tính năng ưu việt mà các vật liệu khác không có được như bề mặt riêng rất lớn (1.000 -10.000 m²/g), kích thước mao quản có thể thay đổi bằng cách sử dụng các lingand có kích thước khác nhau [2]. Các ion kim loại ở vị trí nút mạng có thể thay đổi bằng các ion kim loại khác nhau dẫn đến

cấu trúc tinh, hình thái học, tính chất hóa lý, tính chất oxy hóa-khử, axit có thể thay đổi và điều chỉnh theo mong muốn [3]. Chính vì vậy, MOFs được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như lưu trữ khí, mang dẫn thuốc, xúc tác, hấp phụ, cảm biến,...[4]. Tuy nhiên, nhược điểm của vật liệu MOFs là kích thước hạt lớn (kích thước micromet), kích thước mao quản bé (< 2 nm) nên hạn chế trong quá trình khuếch tán và tiếp xúc giữa các chất tham gia phản ứng [5]. Gần đây, một bước tiến mới trong tổng hợp vật liệu MOFs là đã tổng hợp thành công một số loại MOFs có kích thước hạt nano, đường kính mao quản trung bình thay thế cho MOFs truyền thống có kích thước hạt micromet, kích thước mao quản bé (microporous) [6]. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của các ion kim loai Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> và trimesic axit (H<sub>3</sub>BTC) đến sự hình thành vật liệu M-BTC (M= Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>). Vật liệu M-BTC được tổng hợp không sử dụng dung môi hữu cơ, có cấu trúc nano, kích thước mao quản trung bình (mesoporous) bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng. Vật liệu M-BTC được ứng dụng làm xúc tác quang để xử lý các chất màu hữu cơ (thuốc nhuộm hoạt tính RY-145) trong môi trường nước. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân hủy thuốc nhuộm RY-145 như khối lượng xúc tác, nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nồng độ thuốc nhuộm cũng được khảo sát. Nghiên cứu cũng đánh giá vai trò của các gốc hoat động như 'OH, h<sup>+</sup>, e<sup>-</sup> , 'O2<sup>-</sup> và độ ổn định của vật liệu M-BTC thông qua quá trình tái sinh xúc tác.

### Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu Fe-BTC: Hòa tan 2,26 g FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O vào 60 mL nước (dung dịch A) và 1,68g H<sub>3</sub>BTC 40 mL dung dịch NaOH 1M (dung dịch B). Nhỏ từ từ dung dịch A vào dung dịch B và khuấy mạnh trong 3h ở nhiệt độ 25 °C. Sau đó, hỗn hợp được cho vào bình phản ứng Teflon và gia nhiệt lên 100 °C trong thiết bị vi sóng, trong 60 phút. Sản phẩm được để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, lọc rửa 3 lần với nước cất và 1 lần với etanol sau đó sấy ở 80 °C trong 12h thu được vật liệu Fe-BTC. Vật liệu Ni-BTC và Mn-BTC được thực hiện tương tự như các bước trên.

#### Phương pháp nghiên cứu vật liệu

Các mẫu vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X ở 20 5-50° (D8 ADVANCE, Bruker, Đức) sử dụng CuKα1 bức xạ đồng ( $\lambda = 0,154$  nm), tốc độ quét 3°min-1. Diện tích bề mặt của các mẫu vật liệu được đánh giá bằng phương pháp hấp phụ N<sub>2</sub> ở nhiệt độ 77 K. Phổ hồng ngoại được phân tích bằng Bruker TENSOR37. Hình thái của nanocomposite được quan sát bằng kính hiển vi SEM S-4800 (Hitachi, Nhật Bản), hoạt động ở điện áp gia tốc 200 kV.

#### Đánh giá hoạt tính xúc tác

Các thí nghiệm phân hủy quang được thực hiện trong lò phản ứng thủy tinh pyrex chứa 100 ml dung dịch RY-145 (100 mg/L), 40 mg Fe-BTC. Hỗn hợp được chiếu sáng bằng cách sử dụng hệ bóng đèn mô phỏng ánh sáng giả mặt trời công suất 30W. Khoảng cách giữa đèn và dung dịch là 15 cm, nhiệt độ của dung dịch và nhiệt độ phòng (25°C). Trong phản ứng Photo-Fenton, dung dịch RY-145 được lấy ở mỗi thời điểm 15 phút phản ứng. Nồng độ của RY-145 được xác định và hiệu chuẩn bằng sự thay đổi cường độ của cực đại hấp thụ ở bước sóng 421 nm bằng máy đo quang phổ Vis Lambda 35 UV [5]. Độ chuyển của RY-145 (%) được tính theo công thức:

## $\chi = ((C_0 - C_t)/C_0) \times 100$

Trong đó  $C_0$  và  $C_t$  (mg/L) lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ thuốc nhuộm RY-145 tại thời điểm t. Độ ổn định của chất xúc tác cũng được nghiên cứu, chất xúc tác đã qua sử dụng được rửa sạch bằng nước nhiều lần và tách ra bằng cách ly tâm ở 8000 vòng/phút, sau đó sấy khô ở 80 °C qua đêm.

Giản đồ XRD và FTIR của vật liệu M-BTC (M = Fe, Mn,

# Kết quả và thảo luận

Ni) được thể hiện ở hình 1. (A) (a.u) Ni-BTC Cường đô **Mn-BTC** Fe-BTC 10 15 35 40 20 25 30 45 50 Góc 2 theta (đô) (B) Ni-BTC Độ truyền qua (%T) Mn-BTC Fe-BTC 3200-3600 1000 1500 2000 2500 3000 3500 500 4000 Số sóng (cm<sup>-1</sup>)

Hình 1: (A) Giản đồ XRD và (B) giản đồ FTIR của vật liệu M-BTC

Giản đồ XRD của vật liệu Fe-BTC cho thấy xuất hiện các pic đặc trưng của Fe-BTC ở góc  $2\theta \sim 11,03^{\circ}$ ,  $19,18^{\circ}$ ,  $24,1^{\circ}$ ;  $27,83^{\circ}$  [5]. Ngoài ra, xuất hiện các pic đặc trưng của Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ở góc  $2\theta \sim 20,28^{\circ}$ ;  $31,96^{\circ}$ ;  $34,57^{\circ}$ ;  $36,48^{\circ}$  và  $47,64^{\circ}$  [7]. Giản đồ XRD của vật liệu Mn-BTC

xuất hiện các pic ở góc 20 ~10,4°; 21,05° đặc trưng cho cấu trúc của vật liệu Mn-BTC [8].



Hình 2: (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂
 và (B) đường phân bố mao quản của vật liệu M-BTC

Ngoài ra, xuất hiện các pic đặc trưng ở góc 20 ~ 12,7°, 18,1°; 28,8°; 37,5°; 42,1°; 49,9°; 56,2°; và 60,3° đặc trưng của α-MnO2 [9]. Giản đồ XRD của vật liệu Ni-BTC xuất hiện các pic ở góc 2θ~7,43°, 11,08°, 12,98°, 13,44°, 14,89°, 18,53°, 22,57° và 25,77° đặc trưng cho cấu trúc Ni-BTC [5]. Dựa vào giản đồ XRD của vật liệu M-BTC nhận thấy các ion kim loại ảnh hưởng rất lớn đến cấu trúc của vật liệu M-BTC. Ngoài ra, các ion kim loại trong dung dịch có thể cạnh tranh với các phối tử hữu cơ trong tinh thể M-BTC để hình thành các oxit kim loại. Phổ hồng ngoại FTIR hình 1B của vật liệu M-BTC cho thấy có các dao động 3200-3600 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho nhóm -OH [10]. Các dao động kéo giãn không đối xứng của các nhóm cacboxylate ở số sóng 1662 cm<sup>-1</sup> và các dao động kéo giãn đối xứng ở số sóng 1446 cm<sup>-1</sup> và 1380 cm<sup>-1</sup> [11]. Các dao động ở số sóng 1662 cm<sup>-1</sup>, 1574 cm<sup>-1</sup>, 1446 cm<sup>-1</sup>, 1380 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho các liên kết C=O, C-C, C-O, tương ứng [12]. Dao động ở số sóng 466 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho liên kết

Fe-O [5]. Dao động ở số sóng 556 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho các liên kết Mn-O, đỉnh dao động ở 453 cm<sup>-1</sup> và 570 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho các liên kết Ni-O của vật liệu.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N<sub>2</sub> và đường phân bố lỗ xốp của vật liệu M-BTC được thể hiện ở hình 2.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ- giải hấp phụ N<sub>2</sub> (BET) của vật liệu M-BTC có dạng IV phân loại theo UIPAC [13]. Giản đồ đường phân bố mao quản (Hình 2B) của vật liệu M-BTC cho thấy vật liệu có đường phân bố mao quản không đồng đều, vật liệu có mao quản tập trung ở vùng có đường kính mao quản 1-3 nm. Bảng 1 cho thấy vật liệu M-BTC có diện tích bề mặt riêng cao, thể tích mao quản lớn. Cụ thể có diện tích bề riêng của Fe-BTC là 1302 m<sup>2</sup>/g, Mn-BTC là 883 m<sup>2</sup>/g và Ni-BTC là 626 m<sup>2</sup>/g. Đường kính mao quản và thể tích mao quản trung bình 2,99 -5,71 nm.

Bảng 1: Các thông số đặc trưng của vật liệu M-BTC

Vật liệu	S <sub>BET</sub> (m²/g)	V (cm³/g)	D <sub>BJH</sub> (nm)
Fe-BTC	1301	1,12	2,99
Mn-BTC	883	1,34	5,71
Ni-BTC	626	1,06	4,02



https://doi.org/10.51316/jca.2021.146 283



Hình 3: Ảnh SEM của vật liệu M-BTC

Hình ảnh SEM của vật liệu M-BTC được minh họa trong Hình 3. Như quan sát trong Hình 3, vật liệu Fe-BTC có dạng hình cầu, kích thước tinh thể khoảng 20-40 nm, kích thước hạt khá đồng đều. Vật liệu Ni-BTC và Mn-BTC có kích thước hạt khoảng 40-60 nm. Như vậy, bằng phương pháp thủy nhiệt vi sóng đã tổng hợp thành công vật liệu Fe-BTC có kích thước hạt nano, các hạt tinh thể đồng đều

Vật liệu M-BTC được đánh giá hoạt tính bằng phản ứng phân hủy thuốc nhuộm RY-145. Kết quả được thể hiện ở hình 4.



Thời gian phản ứng (phút)

Hình 4: Hiệu quả loại bỏ RY-145 của vật liệu M-BTC

Giản đồ hình 4 cho thấy hiệu quả phân hủy thuốc nhuộm hoạt tính của vật liệu M-BTC. Sau 60 phút hấp phụ trong bóng tối, vật liệu Fe-BTC, Mn-BTC và Ni-BTC có hiệu quả hấp phụ lần lượt 46,8%, 42,4% và 43,3%. Như vậy, vật liệu Fe-BTC có khả năng hấp phụ RY-145 cao nhất, điều này được giải thích bởi vật liệu Fe-BTC có diện tích bề mặt cao hơn vật liệu Mn-BTC và Ni-BTC (bảng 1). Sau 120 phút chiếu sáng, vật liệu Fe-BTC, Mn-BTC và Ni-BTC đạt hiệu suất xử lý RY-145 tương ứng là 98,63%, 89,75% và 90,44%. Như vậy, vật liệu Fe-BTC có hiệu quả xử lý RY-145 cao nhất trong số vật liệu M-BTC (Fe-BTC, Mn-BTC và Ni-BTC) nghiên cứu này khảo sát. Kết quả này được giải thích bởi vật liệu Fe-BTC có diện tích bề mặt cao nhất (1301 m²/g) và có năng lượng vùng cấm khoảng 2.5 eV, thuận lợi để hấp thụ năng lượng vùng ánh sáng nhìn thấy.



Hình 5: (A) Ảnh hưởng của nồng độ xúc tác, (B) ảnh hưởng của nồng độ thuốc nhuộm RY-145 ban đầu, (C) ảnh hưởng của các vai trò của các gốc hoạt động như •OH, h<sup>+</sup>, e<sup>-</sup>, •O<sub>2</sub><sup>-</sup> và (D) độ bền sau 4 lần phản ứng của vật liệu Fe-BTC

Ảnh hưởng của khối lượng xúc tác cũng được nghiên cứu ở hình 5A. Giản đồ hình 5A cho thấy khối lượng xúc tác cho vào để xử lý RY-145 ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả xử lý RY-145. Cụ thể khi tăng hàm lượng vật liệu Fe-BTC từ 20 mg lên 60 mg hiệu quả hấp phụ RY-145 trong 60 phút tăng từ 35,63 % lên 49,39 %.

Trong thời gian chiếu sáng 120 phút, hiệu quả xử lý RY-145 đat lần lượt 95 %, 95,61 %, 97,65 %, 98,63 % và 98,38 % tương ứng với 20 mg, 30 mg, 40 mg, 50 mg và 60 mg xúc tác. Như vậy, tăng khối lượng vật liệu từ 50 mg lên 60 mg, hiệu suất loại bỏ RY-145 giảm nhẹ (98,63 % xuống 98,38 %), kết quả này có thể được giải thích bởi sự tương tác giữa các lớp bên ngoài của vật liệu xúc tác làm giảm sự hình thành photon của các lớp bên trong, dẫn đến giảm số lượng cặp e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> cũng như hiệu quả suất quang xúc tác [14]. Ảnh hưởng của nồng độ thuốc nhuộm RY-145 ban đầu cũng được khảo sát, kết quả được thể hiện ở hình 5B. Hình 5B cho thấy nồng độ thuốc nhuộm RY-145 ban đầu ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả của quá trình xử lý. Cụ thể, hiệu quả xử lý RY-145 đạt độ chuyển hóa 98,73 %, 94,77 %, 91,74 %, 86,98 % tương ứng với nồng độ RY-145 là 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L và 125 mg/L sau 80 phút phản ứng. Như vậy, khi tăng nồng độ RY-145 ban đầu lên, cần kéo dài thời gian để hiệu quả phân hủy đạt trên 95% là 80 phút, 100 phút, 120 phút và 140 phút phản ứng. Cơ chế quang xúc tác phân hủy RY-145 trên vật liệu Fe-BTC đã được nghiên cứu thông qua phương pháp thăm dò hóa học gián tiếp, sử dụng các tác nhân hóa học có vai trò bắt giữ các dạng hoạt động được tao ra trong giai đoạn đầu của guá trình quang xúc tác. Các hóa chất BQ, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, và TBA được sử dụng làm gốc bẫy để bắt gốc anion superoxide ( $^{\circ}O_{2}^{-}$ ), lỗ trống (h<sup>+</sup>), điện tử (e<sup>-</sup>) và gốc hydroxyl tự do ('OH) [14]. Kết quả (Hình 5C) cho thấy hiệu suất phân hủy RY-145 chỉ bị giảm nhẹ khi thêm K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy RY-145 giảm đáng kể khi có mặt Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, TPA và BQ. Kết quả này chỉ ra rằng h<sup>+</sup>, 'OH và 'O<sub>2</sub><sup>-</sup> là các tác nhân phân hủy RY-145 chủ yếu trên hệ vật liệu Fe-BTC.

Vật liệu Fe-BTC có hoạt tính xúc tác cao ở các chu kỳ phản ứng khác nhau được trình bày trong hình 5D. Như đã thấy trong hình 5D, hiệu quả loại bỏ RY-145 gần như duy trì sau 4 chu kỳ phản ứng. Điều này cho thấy rõ tính ổn định cao của hoạt động xúc tác quang của vật liệu Fe-BTC và nó có thể được tái sử dụng.

# Kết luận

Vật liệu nano M-BTC được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt với sự trợ giúp của vi sóng. Từ hình ảnh SEM, cho thấy các hạt Fe-BTC kích thước hạt 20 -40 nm và có diện tích bề mặt cao (1303 m<sup>2</sup>/g). Vật liệu Fe-BTC cho thấy hiệu quả loại bỏ RY-145 cao đạt 98,63% sau 120 phút phản ứng và có độ ổn định cao trong quá trình loại bỏ RY-145 sau 4 chu kỳ tái sinh.

## Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia NAFOSTED, Mã số: 104.06-2019.23.

# Tài liệu tham khảo

- Yujia Sun, Liwei Zheng, Yu Yang, Xu Qian, Ting Fu, Xiaowei Li, Zunyi Yang, He Yan, Cheng Cui, Weihong Tan, Nano-Micro Lett 12 1 (2020) 1-29. https://doi.org/10.1007/s40820-020-00423-3
- Y. Hu, J. Zhang, H. Huo, Z. Wang, Xianzhu Xu, Y. Yang, K. Lin, R. Fan, Catal. Sci. Technol 10 2 (2020) 315-322. https://doi.org/10.1039/C9CY01940E
- Y. Zhang, B. Li, Y. Wei, C. Yan, M. Meng, and Y. Yan, J. Taiwan Inst. Chem. Eng 96 3 (2019) 93-103. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.12.020
- S. Song, O. Buyukcakir, T. Yildirim, and A. Coskun, Chem. Commun 54 86 (2018) 12218–12221. https://doi.org/10.1039/C8CC04661A
- Hoa T. Vu, Manh B. Nguyen, Tan M. Vu, Giang H. Le, Trang T. T. Pham, Trinh Duy Nguyen, Tuan A. Vu, Top. Catal 63 11–14 (2020) 1046–1055. https://doi.org/10.1007/s11244-020-01289-w
- Q. V. Thi, M. S. Tamboli, Q. Thanh Hoai Ta, G. B. Kolekar, and D. Sohn, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol 261 8 (2020) 114678. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114678
- A. Ruíz-Baltazar, R. Esparza, G. Rosas, and R. Pérez, J. Nanomater (2015) Article ID 240948. https://doi.org/10.1155/2015/240948
- Tian Li, Chao Li, Xiaoshi Hu, Xiaobing Lou, Huiping Hu, Likun Pan, Qun Chen, Ming Shen and Bingwen Hu, RSC Adv 6 66 (2016) 61319–61324. https://doi.org/10.1039/C6RA07727G
- Feng, Z. Xuan, H. Zhao, Y. Bai, J. Guo, C. Su, X. Chen, Nanoscale Res. Lett 9 1 (2014) 1–8. https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-290

- 10. S. Gao, Y. Sui, F. Wei, J. Qi, Q. Meng, and Y. He, J. Mater. Sci 53 9 (2018) 6807–6818. https://doi.org/10.1007/s10853-018-2005-1
- Y.Wu, X. Song, S. Li, Ji. Zhang, X. Yang, P. Shen, L.

   Gao, R. Wei, Jin Zhang, G. Xiao, J. Ind. Eng. Chem.,

   58
   2
   (2018)
   296–303.

   https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.040
- 12. Manh B. Nguyen, Vu.T.H. Nhung, Vu Thi Thu, Dau Thi Ngoc Nga, Thuan Nguyen Pham Truong, Hoang Truong Giang, Pham Thi Hai Yen, Pham

 Hong Phong, Tuan A. Vu, Vu Thi Thu Ha, RSC

 Adv.,
 10(69)
 (2020)
 42212–42220.

 https://doi.org/10.1039/D0RA06700H

- 13. M. D. Donohue and G. L. Aranovich, Fluid Phase Equilib., 158-160(6), (1999) 557–563. https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00074-6
- Xuan Nui Pham, Hoa Thi Nguyen, Tuyet Nhung Pham, T.-Thanh-Bao Nguyen, Manh B. Nguyen, Van Thi-T. Tran, Huan V. Doan, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 114(9) (2020) 91-102. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.09.018