JST: Engineering and Technology for Sustainable Development
Volume 31, Issue 1, March 2021, 011-015

Tổng hợp ZIF-67 trong ethanol có hỗ trợ của sóng siêu âm

Synthesis of Zeolitic - Imidazolate Framework – 67 in Ethanol by Using Ultrasonication

Lê Văn Dương*, Đinh Quang Toàn, Lương Thị Hải Anh, Tạ Ngọc Đôn
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam
**Email: levanduong842003@gmail.com*

Tóm tắt

Vật liệu nano-ZIF-67 đã được tổng hợp trong dung môi ethanol có hỗ trợ của sóng siêu âm giúp thời gian tổng hợp ngắn hơn so với phương pháp nhiệt dung môi thông thường. Tinh thể ZIF-67 tổng hợp được đặc trưng bằng phương pháp như XRD, SEM, TEM, FT-IR, hấp phụ - nhả hấp phụ N_2 và TGA/DTA cho thấy các tinh thể ZIF-67 tạo thành có độ bền nhiệt cao đến 350°C (trong không khí), độ tinh thể cao, kích thước tinh thể đồng đều khoảng 50nm (theo TEM), diện tích bề mặt theo BET là 1363 m^2/g, diện tích bề mặt theo Langmuir là 1912 m^2/g. Vật liệu nano-ZIF-67 được khảo sát khả năng hấp phụ và quang xúc tác để xử lý methylene blue (MB). Kết quả chỉ ra rằng vật liệu có khả năng làm xúc tác quang để xử lý MB và hiệu quả tăng cao khi có thêm H_2O_2.

Từ khóa: MOFs, ZIF-67, ethanol, rung siêu âm, xúc tác quang

Abstract

The ZIF-67 nanocrystal was successfully synthesized in ethanol as solvent by using ultrasonication with shorter synthesis time as compared to solvo-thermal synthesis. The synthesized ZIF-67 crystals were characterized by XRD, SEM, TEM, FT-IR, N_2 adsorption-desorption and TGA/DTA. It was found that the ZIF-67 crystals were highly stable up to 350°C (in air) and have shown high crystallinity with a uniform crystallite size of around 50 nm (TEM), BET surface area of 1363 m^2/g and Langmuir surface area of 1912 m^2/g. Methylene blue adsorption and photocatalysis of ZIF-67 nano-material were investigated. The results indicated the material was capable of photocatalysts for methylene blue treatment and the efficiency increased with the addition of H_2O_2.

Keywords: zeolitic–imidazolate frameworks (ZIF), ethanol, ultrasonic vibration, photocatalysis

1. Giới thiệu

ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks) có được những ưu điểm nổi bật của cả hai vật liệu Zeolite và MOFs: độ xốp lớn, diện tích bề mặt cao và bền hơn các họ vật liệu khung hữu cơ - kim loại (MOFs) khác. ZIF-67 được hình thành từ các ligand 2-methylimidazolate kết hợp các cation Co^{2+} tạo cấu trúc liên kết sodalite (SOD) với kích thước lỗ khoảng 0,34nm, có góc liên kết MIM-Co-MIM ~ 145° giống với góc liên kết của O-Si-O trong zeolite [1,2].

Nhờ các ưu điểm trong cấu trúc và tính chất mà khả năng ứng dụng của ZIF-67 cũng rất đa dạng: hấp phụ-tách khí [3,4], làm xúc tác và xúc tác quang [5-7], làm cảm biến [8],...

Phương pháp phổ biến để điều chế tinh thể ZIFs là phương pháp nhiệt dung môi và thủy nhiệt sử dụng dung môi hữu cơ như metanol, ethanol, N, N-dimethylformamide (DMF), hoặc N, N-diethylformamide (DEF) hoặc nước, ở nhiệt độ cao (> 100°C) hoặc nhiệt độ phòng và thời gian 2-24h [2,7,9-12].

Phương pháp vi sóng [11,13] cũng hứa hẹn quá trình tổng hợp ZIF-67 thời gian ngắn và năng suất cao nhưng cần chú ý kiểm soát chặt chẽ thời gian chiếu xạ tránh quá nhiệt phá hủy cấu trúc hoặc cacbon hóa.

Ngoài ra còn một số phương pháp tổng hợp khác: cơ hóa, tổng hợp màng... Còn có rất ít công bố tổng hợp thành công vật liệu nano-ZIF-67 trong dung môi ethanol có kích thước tinh thể nhỏ hơn 100 nm, nhất là kết tinh dưới tác động của sóng siêu âm.

2. Thực nghiệm

Các hóa chất $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (98%, Trung Quốc), ethanol; 2-metylimidazole (99%) của Merk (Đức). Nước cất một lần được chưng cất tại phòng thí nghiệm.

Tiến hành hòa tan 1,47 g (5 mmol) $Co(NO_3)_2.6H_2O$ trong 40 ml Ethanol (dung dịch A) và 3,31 g (40 mmol) 2-metylimidazole (Hmim) trong 40 ml Ethanol (dung dịch B). Sau đó rót từ từ dung dịch A vào dung dịch B, thêm 1ml dung dịch TMAOH vào dung dịch, khuấy trong 20 phút. Hỗn hợp phản ứng cho vào rung siêu âm trên máy Powersonic 410, tần số 40kHz, từ 1-3 giờ để kết tinh. Sản phẩm thu được đi ly tâm, rửa dung môi ethanol và lặp lại 3 lần. Sau đó sấy ở 80°C qua đêm và sấy chân không trong 4 giờ ở nhiệt độ 120°C. Hiệu suất tổng hợp = $m_{\text{ZIF-67 thu được}}/m_{\text{theo lý thuyết (Co(MIM)2)}}$.

ISSN: 2734-9381
https://doi.org/10.51316/jst.148.etsd.2021.31.1.3
Received: June 21, 2019; accepted: July 31, 2020

Sử dụng 0,015 g vật liệu ZIF-67 dạng bột để xử lý 50 ml dung dịch methylene blue (MB) có nồng độ ~10 mg/l (giá trị này xác định theo đường chuẩn). Mẫu để trong tối để khảo sát khả năng hấp phụ và có chiếu sáng (đèn ánh sáng trắng, OSRAM 240W) để thử hoạt tính quang xúc tác. Sau đó lấy mẫu ly tâm và xác định nồng độ methylene blue còn lại trên máy UV-Vis tại bước sóng 664nm.

2.4. Các phương pháp đặc trưng

Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy D8-Brucker (Đức), sử dụng ống phát tia X bằng Cu với bước sóng CuK α = 1,54056 Å, điện áp 40KV, cường độ dòng điện 40mA, nhiệt độ 25 ^{o}C, góc quét $2\theta = 5 \div 45^{o}$ với tốc độ quét 0,02^{o}/s. Ảnh SEM được chụp trên máy Field Emission Scaning ElectronMicroscope S-4800. Ảnh TEM được chụp trên máy JEOL JEM -1010 (Nhật) ở hiệu điện thế 80KV. Phổ IR được ghi trên máy hồng ngoại JMPACT FTIR 410 (Đức) theo kỹ thuật ép viên với KBr (tỷ lệ 1mg mẫu/200mg KBr), nhiệt độ 25 ^{o}C. Diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp được xác định trên máy Micromeritics Gemini VII 2390 (Mỹ).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của thời gian kết tinh bằng sóng siêu âm

Giản đồ XRD (Hình 1) cho thấy cả ba mẫu tổng hợp ở thời gian khác nhau nhưng đều có bộ peak đặc trưng cho ZIF-67 ở góc $2\theta \approx 7,3^{o}$; 10,4^{o}; 12,7^{o}; 14,8^{o}; 16,5^{o}; 18,0^{o}; 22,1^{o}; 24,4^{o}; 25,6^{o}; 26,7^{o}; 29,6^{o};... trong đó cường độ peak của mẫu Z67- 1h là thấp nhất, còn hai mẫu còn lại thì cường độ peak gần bằng nhau, điều này chứng tỏ rằng độ tinh thể của mẫu Z67- 2h và Z67- 3h tốt hơn so với mẫu Z67- 1h. Mặt khác, theo Bảng 1 hiệu suất thu mẫu tổng hợp trong 2 và 3 giờ cũng cao hơn mẫu tổng hợp trong 1 giờ. Nhờ cung cấp nhiệt độ đồng đều, tác động sâu các hợp phần phản ứng, làm sạch bề mặt tinh thể nên việc hình thành tinh thể dễ hơn, đồng đều hơn, thời gian phản ứng rút ngắn xuống còn 1-3 giờ so với tổng hợp nhiệt dung môi thông thường khoảng 6-24 giờ.

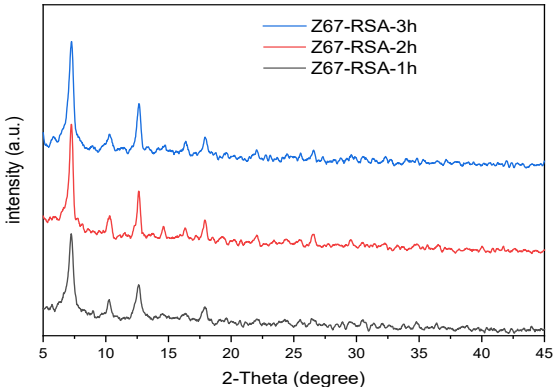
Như vậy, mẫu Z67- 2h với thời gian kết tinh rung siêu âm 2 giờ được chọn là mẫu có thời gian kết tinh thích hợp hơn cho quá trình tổng hợp.

3.2. Đặc trưng của mẫu ZIF-67 tổng hợp có tác động của sóng siêu âm.

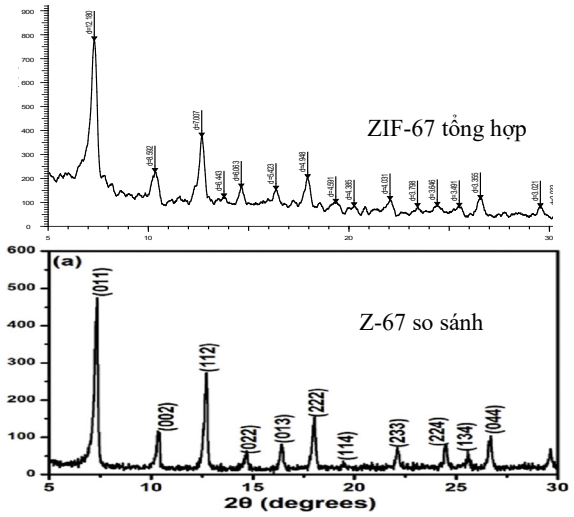
Giản đồ XRD (Hình 2) của mẫu ZIF-67 tổng hợp và mẫu Z-67 so sánh [7] có các đỉnh nhiễu xạ hoàn toàn tương tự ở góc $2\theta \approx 7,3^{o}$; 10,4^{o}; 12,7^{o}; 14,8^{o}; 16,5^{o}; 18,0^{o}; 22,1^{o}; 24,4^{o}; 25,6^{o}; 26,7^{o}; 29,6^{o}... không lẫn pha lạ, không chứa pha vô định hình. Như vậy là cấu trúc của chúng hoàn toàn giống nhau và chỉ chứa pha tinh thể ZIF-67 tương tự [10,14]. Tuy nhiên, có thể nhận thấy mẫu ZIF-67 tổng hợp được có độ rộng chân peak lớn hơn nhiều so với [10], chứng tỏ kích thước hạt tinh thể của mẫu tổng hợp nhỏ hơn. Điều này cũng được chứng minh qua ảnh SEM, TEM (Hình 3). Cả hai mẫu đều có các tinh thể khá đồng đều, trong đó mẫu ZIF-67 [10] có kích thước cỡ 500-600 nm lớn hơn nhiều so với mẫu ZIF-67 tổng hợp chỉ là 50-60nm. Hình thái tinh thể của chúng đều là các khối hình thoi, tuy nhiên kích thước mẫu ZIF-67 tổng hợp và trong [7] đều nhỏ hơn 100 nm nên hình dạng sẽ không sắc nét bằng tinh thể lớn.

Bảng 1. Kết quả của các mẫu tổng hợp có thời gian kết tinh rung siêu âm khác nhau.

TT	Ký hiệu	Thời gian kết tinh rung siêu âm, giờ	Hiệu suất tổng hợp, %kl
1	Z67- 1h	1	59,8
2	Z67- 2h	2	73,6
3	Z67- 3h	3	74,2

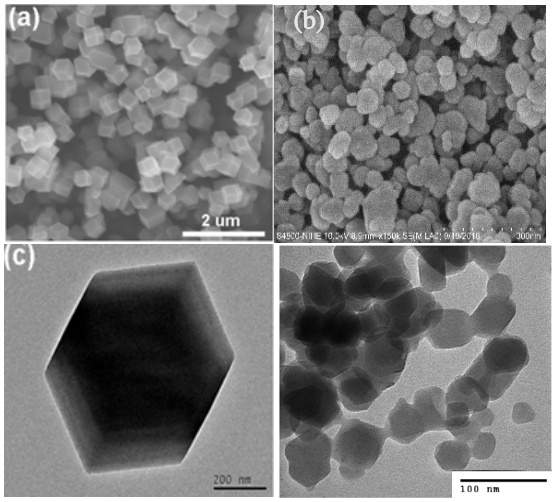


Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu thay đổi thời gian kết tinh rung siêu âm ở 1 giờ, 2 giờ và 3 giờ.

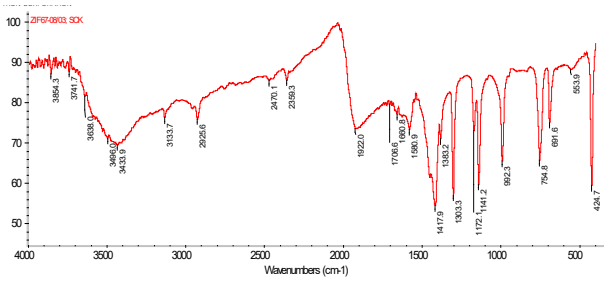


Hình 2. Giản đồ XRD của mẫu ZIF-67 tổng hợp và mẫu Z-67 so sánh [7]

Phổ FTIR của mẫu ZIF-67 tổng hợp (Hình 4) cho thấy các dải phổ tương tự như đã được báo cáo trong [3,7,10,17] xác nhận có sự chuyển hóa imidazole thành imidazolate trong cấu trúc ZIF-67.



Hình 3. Ảnh SEM và TEM của mẫu Z-67 [10] (a, c) và mẫu ZIF-67 tổng hợp (b, d).

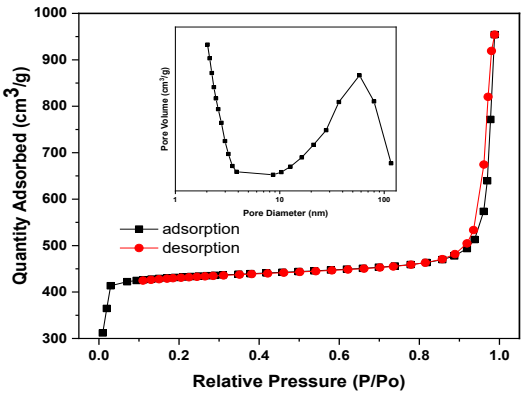


Hình 4. Phổ FTIR của mẫu ZIF-67 tổng hợp.

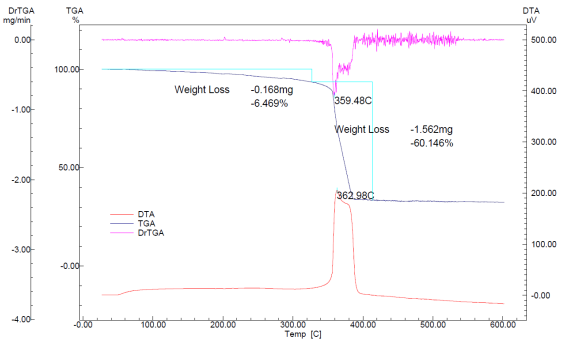
Như vậy, có thể nói sóng siêu âm có ảnh hưởng tới sự hình thành cấu trúc của tinh thể, giúp thời gian tổng hợp nano-ZIF-67 rút ngắn xuống còn 2 giờ so với 24 giờ ở [7,12]. Các sóng siêu âm tác động gây ra xâm thực âm thanh (sự hình thành, phát triển và bùng nổ của bong bóng trong chất lỏng) tạo ra các điều kiện khắc nghiệt (nhiệt độ và áp suất cao) bên trong bong bóng [15,16]. Siêu âm cũng phá vỡ chất rắn và loại bỏ các lớp cấu trúc lỏng lẻo, thụ động để tạo ra diện tích bề mặt lớn hơn cho phản ứng xảy ra.

Năng lượng cung cấp cho một phản ứng siêu âm là các điểm nóng cục bộ được tạo ra trong vụ nổ bong bóng, từ đó tạo ra những tia nước nhỏ và phân phối đồng đều các hạt nano dẫn đến sự tạo mầm đồng nhất [15,16]. Phân tán năng lượng tốt hơn có ý nghĩa trong sự hình thành tinh thể, bằng cách kiểm soát nhiệt độ phản ứng, cải thiện độ ổn định nhiệt và hóa học, kích thước lỗ rỗng và diện tích bề mặt cụ thể của khung [15,16] làm cho phản ứng nhanh hơn, tạo cấu trúc đồng đều hơn.

Trên Hình 5, giản đồ hấp phụ và giải hấp phụ N_2 của ZIF-67 cho thấy mẫu hấp phụ N_2 với lượng rất cao ngay tại giá trị p/po rất thấp chứng tỏ bề mặt riêng rất lớn, đặc trưng cho vật liệu vi mao quản, với đường cong hấp phụ và giải hấp phụ kiểu I. Diện tích bề mặt riêng theo BET (S_{BET}) đạt 1363 m^2/g, theo Langmuir là 1912m^2/g và tổng thể tích mao quản 0,85cm^3/g. Mẫu ZIF-67 có kích thước hạt nhỏ cỡ <100nm nên có vòng trễ ở vùng áp suất tương đối P/Po = 0,88-0,96 này xuất hiện là do có sự ngưng tụ các phân tử N_2 trong vùng mao quản 20-70 nm (Hình chèn 3.4b) ứng với mao quản hình thành giữa các hạt tinh thể.



Hình 5. Giản đồ hấp phụ và nhả hấp phụ N_2 của mẫu ZIF-67 tổng hợp.



Hình 6. Giản đồ TG-DTA mẫu ZIF-67 tổng hợp

Trên giản đồ phân tích nhiệt DTA/TGA của mẫu ZIF-67 trong môi trường không khí -tốc độ tăng nhiệt 10ºC/phút (Hình 6) cho thấy khi tăng nhiệt đến 350 ºC thì tổng lượng mất khối lượng khoảng 6,5% ứng với quá trình nhả các chất bị hấp phụ (dung môi, ẩm...) và xuất hiện peak tỏa nhiệt đạt cực trị tại 363 ºC - ứng với quá trình phân hủy mạnh ZIF-67. Như vậy, có thể khẳng định mẫu nano-ZIF- 67 tổng hợp được bền đến 350 ºC, cho phép vật liệu làm xúc tác cho các phản ứng dưới 350 ºC.

3.3. Kết quả xử lý metylene blue

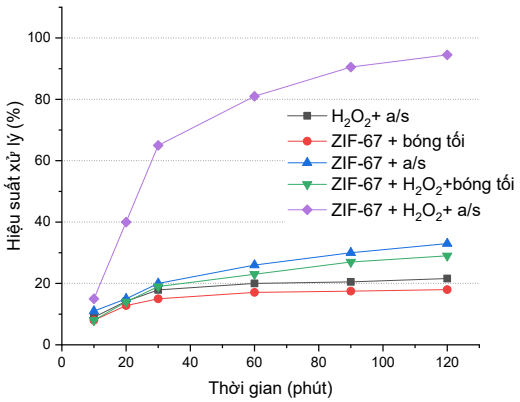
Các kết quả xử lý methylene blue (MB) được chỉ ra trên Hình 7. Trong bóng tối cho thấy mẫu ZIF-67 có khả năng hấp phụ MB không cao. Sau 30 phút đầu, % methylene blue bị hấp phụ khoảng 15%, sau đó tốc độ xử lý chậm lại và gần như đạt trạng thái cân bằng sau 60 phút, quá trình hấp phụ coi như đã đạt tới trạng thái bão hoà sau 120 phút. Điều này được giải thích do thời gian đầu các phân tử MB chủ yếu bị hấp phụ ở khu vực gần cửa sổ và trong các hốc lớn của mao quản, khe hở giữa các hạt tinh thể. Sau đó, các phân tử tiến sâu vào các hốc nhỏ phía trong của ZIF-67. Khả năng hấp phụ MB của vật liệu ZIF-67 không cao được giải thích do bề mặt có tích

điện dương của ion Co^{2+} mà MB là chất màu loại cation nên không thuận lợi hấp phụ. Dung lượng hấp phụ trung bình khoảng 6,6mg/g tương tự khảo sát của [18] Mẫu chỉ có ZIF-67 được chiếu sáng, không có H_2O_2 hoặc chỉ xử lý bằng H_2O_2 thì hiệu suất xử lý có tăng nhưng cao hơn không nhiều so với hấp phụ. Tuy nhiên, khi kết hợp vật liệu ZIF-67 và H_2O_2 có chiếu sáng thì hiệu quả xử lý tăng rất mạnh, không đơn thuần là cộng các tác dụng riêng lẻ các thành phần. Khi tiến hành xử lý MB bằng vật liệu ZIF-67 (Hình 7) có mặt H_2O_2 (nồng độ 0,017mol/l) và có chiếu sáng thì tốc độ xử lý khá nhanh, sau 30 phút thì đã có 65% MB bị loại bỏ và sau 120 phút đã xử lý 94,5% MB. Như vậy, ở đây đã có sự hiệp đồng xúc tác quang, H_2O_2 có thể đóng vai trò như một chất kích thích, trợ xúc tác.

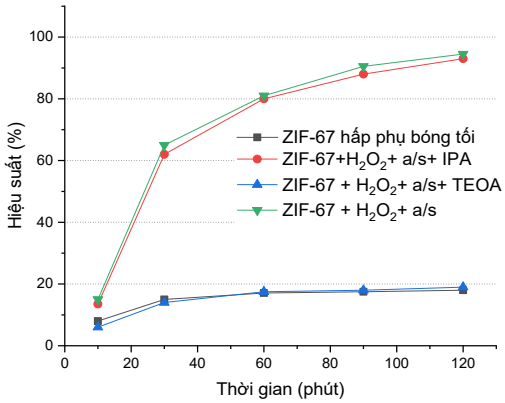
Có thể mô tả quá trình như [7]:

$$\text{ZIF - 67} + h\nu \rightarrow \text{ZIF - 67}(e^-) + \text{ZIF - 67}(h^+)$$

Điện tử quang sinh và lỗ trống quang sinh sẽ có một số phản ứng có thể sinh ra gốc tự do và tác nhân oxy hóa phân hủy hợp chất hữu cơ. Theo tác giả [19] thì ZIF-67 khi có mặt H_2O_2 sẽ có hiệu ứng xúc tác tương tự quá trình peroxidase. Tức là H_2O_2 sẽ bị hấp phụ lên bề mặt xúc tác sau đó phân hủy tạo tác nhân oxi hóa hợp chất hữu cơ.



Hình 7. Khả năng xử lý MB theo thời gian



Hình 8. Khả năng xử lý MB với khi bổ sung chất bẫy gốc tự do

Thí nghiệm bẫy gốc tự do (free radical trapping experiment) là một phương pháp hiệu quả được chấp nhận để nghiên cứu con đường phản ứng phân hủy quang của các phân tử hữu cơ [20]. Ở đây sơ bộ kiểm tra cơ chế phân hủy của MB nhờ bổ sung các chất: isopropanol (IPA) và triethanolamin (TEOA) vào trước khi cho H_2O_2, tương ứng bẫy gốc hydroxyl ($^{\bullet}OH$) và lỗ trống quang sinh (h^+) [20]. Quá trình xử lý MB nếu gốc $^{\bullet}OH$ là tác nhân chính, thì khi có mặt IPA sẽ kết hợp và làm giảm nồng độ gốc $^{\bullet}OH$ nên hiệu quả xử lý sẽ giảm mạnh. Tương tự với h^+ khi dùng TEOA. Kết quả xử lý MB (Hình 8) sau 120 phút cho thấy khi IPA được thêm vào, hiệu suất xử lý của MB giảm rất ít, vẫn đạt hiệu suất 93%; khi sử dụng TEOA thì hiệu suất xử lý MB giảm mạnh chỉ còn 19% tương đương quá trình hấp phụ tức không còn hoạt tính xúc tác quang. Các kết quả trên cho thấy rằng các lỗ trống quang sinh (h^+) đóng vai trò chính trong quá trình xử lý quang MB.

Mặt khác, quan sát trực quan cho thấy khi cho H_2O_2 vào dung dịch ZIF-67/H_2O hoặc dung dịch MB+ZIF-67/H_2O thì có hiện tượng sủi bọt quanh các hạt vật liệu ZIF-67, chứng tỏ quá trình hấp thu H_2O_2 vào vật liệu xảy ra phản ứng: $H_2O_2 \rightarrow H2O + ½\ O_2$. Và oxi sinh ra góp phần oxi hóa MB. Đồng thời, khi tăng lượng H_2O_2 ban đầu thì tốc độ xử lý và hiệu suất xử lý có tăng lên nhưng không tăng quá nhiều. Như vậy khi có H_2O_2 thì xúc tác ZIF-67 hoạt động kiểu peroxidase: cần cả ZIF-67 và H_2O_2 để đạt hiệu quả xử lý MB cao.

Sau khi xử lý 120 phút, ly tâm lấy xúc tác và tiếp tục bổ sung dung dịch MB và H_2O_2 (0,018 mol/l) để tiếp tục xử lý trong điều kiện có chiếu sáng. Kết quả xử lý MB cho thấy mẫu ZIF-67 tổng hợp vẫn có khả năng xử lý 93% sau 2 chu kỳ và 90% sau 3 chu kỳ mà không cần tái sinh, chứng tỏ vật liệu có tiềm năng sử dụng tốt.

4. Kết luận

Nhóm tác giả đã tổng hợp được vật liệu nano-ZIF-67 trong dung môi EtOH có tác động của sóng siêu âm giúp giảm thời gian tổng hợp. Vật liệu nano-ZIF-67 tổng hợp có diện tích bề mặt riêng cao (S_{BET} 1363 m^2/g) và thể tích lỗ xốp lớn (0,85 cm^3/g), kích thước hạt khoảng 50nm, bền nhiệt trong không khí đến 350°C. Quá trình khảo sát cho thấy sử dụng trực tiếp vật liệu ZIF-67 tổng hợp được để hấp phụ và xử lý quang MB sẽ không có hiệu quả cao, nhưng khi bổ sung H_2O_2 sẽ tăng mạnh hiệu quả quang xúc tác xử lý MB dưới ánh sáng trắng.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn Viện Kỹ Thuật Hóa học và Trường ĐH Bách khoa Hà Nội đã tài trợ kinh phí thực hiện qua đề tài T2017-PC-018.

Tài liệu tham khảo

[1] Y. Li, K. Zhou, M. He, and J. Yao, Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 using mixed-base and their dye adsorption, Microporous Mesoporous Mater., vol. 234 (2016) 287–292.

[2] A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Synthesis, Structure and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate, Acc. Chem. Res. 43 (2010) 58-67.

[3] K.Yi A. Lin, H.A. Chang, Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water, Chemosphere, 139 (2015) 624-631.

[4] E. A. Garcia, L. O. Arteta, J. Gascon, and F. Kapteijn, ZIF-67 as silver-bullet in adsorptive propane/propylene separation, Chem. Eng. J. (2019) 10–14.

[5] C. Chu, S. Rao, Z. Ma, and H. Han, Copper and cobalt nanoparticles doped nitrogen-containing carbon frameworks derived from CuO-encapsulated ZIF-67 as high-efficiency catalyst for hydrogenation of 4-nitrophenol, Appl. Catal. B Environ., vol. 256 (2019) 117792.

[6] H.Yang, X.W. He, F. Wang, Y. Kang and J. Zhang, Doping copper into ZIF-67 for enhancing gas uptake capacity and visible-light-driven photocatalytic degradation of organic dye, J. Mater. Chem., 22(41) (2012) 21849- 21851.

[7] H. Park, D. A. Reddy, Y.Kim, R. Ma, J. Choi, T. K. Kim, K.S. Lee, Zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) rhombic dodecahedrons as full-spectrum light harvesting photocatalyst for environmental remediation, Solid State Sciences 62 (2016) 82-89.

[8] Er-Xia Chen, Hui Yang, Jian Zhang, Zeolitic Imidazolate Framework as Formaldehyde Gas Sensor, Inorg. Chem, 53 (2014) 5411−5413

[9] J. Qian, F. Sun, L. Qin, Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals, Materials Letters. 82 (2012) 220–223.

[10] J. Qin, S. Wang, and X. Wang, Visible-light reduction CO2 with dodecahedral zeolitic imidazolate framework ZIF-67 as an efficient co-catalyst, Appl. Catal. B Environ., vol. 209 (2017) 476–482.

[11] N. T.T. Tu , P. C. Sy , T.V. Thien , T. T.T. Toan, N. H. Phong, H. T. Long, and D. Q. Khieu, Microwave-assisted synthesis and simultaneous electrochemical determination of dopamine and paracetamol using ZIF-67-modified electrode, J Mater Sci (2019) 54:11654–11670.

[12] L.V. Dương, Đ.Q. Toàn, P.T. Hương, L.N. Dương, N.T. Xuân, N.T. Phương, T.N. Đôn, Study on preparation of nano-ZIF-67 in ethanol, Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption, 7(1) (2018) 123-128**.**

[13] H. Zhang, J. Zhong, G. Zhou, J. Wu, Z. Yang, and X.hi, Microwave-Assisted Solvent-Free Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-67, Journal of Nanomaterials (2016)1-9.

[14] Guo, X., Xing, T., Lou, Y., and Chen, J., Controlling ZIF-67 crystals formation through various cobalt sources in aqueous solution. Journal of Solid State Chemistry. 235(1) (2016) 107-112.

[15] J. Y. Lee and W. K. Jo, Application of ultrasound-aided method for the synthesis of CdS-incorporated three-dimensional TiO2 photocatalysts with enhanced performance, Ultrason. Sonochem., vol. 35 (2017). 440–448.

[16] Jordan J. Hinman, Kenneth S. Suslick, Nanostructured Materials Synthesis Using Ultrasound, Top Curr Chem (Z) (2017) 375:12.

[17] M. Ammar, S. Jiang, and S. Ji, Heteropoly acid encapsulated into zeolite imidazolate framework (ZIF-67) cage as an efficient heterogeneous catalyst for Friedel-Crafts acylation, J. Solid State Chem., vol. 233 (2016) 303–310.

[18] X. Kang, Z.W. Song, Q.Shi and J.X. Dong, Utilization of Zeolite Imidazolate Framework as an Adsorbent for the Removal of Dye from Aqueous Solution, Asian Journal of Chemistry; Vol. 25, No. 15 (2013), 8324-8328.

[19] J. Dou, D. Li, H. Li, Q. Kang, J. Lu, D.Shen, A differential photoelectrochemical hydrogen peroxide sensor based on catalytic activity difference between two zeolitic imidazolate framework surface coatings, Talanta 197 (2019) 138–144.

[20] R. Guan, J.Li, J. Zhang, Z. Zhao, D. Wang, H. Zhai and D. Sun, Photocatalytic Performance and Mechanistic Research of ZnO/g-C3N4 on Degradation of Methyl Orange, ACS Omega, 4 (2019) 20742−20747.