[综合评述]

[分子筛功能材料专辑]

# 取向晶种法制备沸石分子筛膜研究进展1

### 刘益,刘毅\*

精细化工国家重点实验室,大连理工大学,大连 116024

中文摘要 近年来沸石分子筛膜因其在分离、催化、传感和防腐等研究领域重要的潜在应用价值 引起人们的广泛关注。其中,具有优先取向微观结构的沸石分子筛膜由于能够显著降低客体分子在膜 内的扩散路径并减少膜内的晶间界缺陷密度,长久以来一直都是膜分离学科的研究重点。本文以 *b*-轴 取向 MFI 沸石膜为主线,综述了国内外制备取向沸石分子筛膜的最新研究进展。特别详细介绍了取向 晶种法制膜工艺,侧重总结了 MFI 沸石纳米片合成、*b*-轴取向沸石晶种单层制备以及二次生长调控等 方面的研究成果。在深入探讨各类取向沸石分子筛膜制备策略的基础上,分析探讨了其中存在的关键

问题与解决措施,最后对取向沸石分子筛膜的发展方向进行了展望。

关键词 沸石;取向;晶种层;膜;分离

#### 中图分类号 O641

沸石分子筛膜是新近发展的一类无机多孔膜材料。由于其规整的孔道结构,优异的热稳 定性与化学稳定性,理想的机械强度以及良好的催化活性,在分离、催化、传感和防腐等研 究领域具有重要的潜在应用价值<sup>[1~4]</sup>。大量研究结果表明,沸石分子筛膜内部晶粒取向将显著 影响膜材料的微观结构,进而对其应用性能产生重要影响<sup>[5~9]</sup>。因此,高度取向沸石分子筛膜 的制备已成为该研究领域的热点。

以具有 MFI 型拓扑结构的沸石分子筛膜为例,由于其骨架结构由正弦曲线孔道(a-轴取向,0.51×0.55 nm)和直孔道(b-轴取向,0.53×0.56 nm)相互交叉构成,当晶体沿不同方向生长时,膜内的孔道结构差异很大,相应地,将对其传质特性产生重要影响<sup>[7,10,11]</sup>。与任意取向的 MFI 沸石膜相比,当晶体以 b-轴方向垂直于载体表面生长时,膜内部晶间隙缺陷将显著减少,膜厚和传质阻力也将相应降低,这对提升其渗透通量和分离选择性将起关键性的作用<sup>[10,12]</sup>。

早期科研人员采用原位生长法,已能够合成出具有一定优先取向的沸石分子筛膜<sup>[13~18]</sup>。 该方法是将表面经预活化修饰的载体直接浸入预先配置好的合成液中,通过控制合适的反应

<sup>1</sup>收稿日期: . 网络出版日期:

基金项目:国家自然科学基金(批准号:21176231)资助.

联系人简介: 刘毅, 男, 博士, 教授, 主要从事膜分离研究。E-mail: diligenliu@dlut.edu.cn

温度和反应时间,在载体表面一步生长出取向膜材料<sup>[17]</sup>。原位生长法的优点在于步骤简单, 对载体几何形貌无特定要求;但同时对载体的表面性质,合成液的组成与反应条件控制精度 要求较高,因而不易形成连续致密的膜材料。而取向晶种法则能够很好地解决上述问题。以 研究最为深入的 *b*-轴取向 MFI 沸石膜制备为例(图 1),取向晶种法工艺可简单分为以下三个 步骤<sup>[19,20]</sup>:1)规则形貌晶种制备,2)取向晶种层沉积和 3)二次生长调控。通过将成核和生 长两步骤分开,便于更精准地调控 MFI 沸石膜层微观结构;同时由于预先涂布了取向晶种层, 进行二次生长时,更易于形成连续致密的 *b*-轴取向 MFI 沸石膜<sup>[21,22]</sup>。



**Fig.1** Schematic illustration of oriented zeolite layer fabrication by oriented seeding<sup>[7]</sup> Copyright 2006, Wiley-VCH.

近期已有若干取向沸石分子筛膜制备相关的文献综述报道<sup>[20,23,24]</sup>。鉴于近年来取向分子 筛膜的相关研究(不仅限于 *b*-轴取向 MFI 沸石膜)取得了重要进展,本文以 *b*-轴取向 MFI 沸 石膜的制备为主线,从晶种制备到取向晶种层涂覆,再到二次生长调控,系统总结和评价近 年来多种类型取向沸石分子筛膜研究的最新进展。最后对取向沸石分子筛膜今后的发展方向 进行展望。

### 1 沸石分子筛晶种制备

由于取向晶种法是基于载体表面沉积的取向晶种层经二次生长得到连续致密的取向沸石 分子筛膜层,因此沸石分子筛晶种的形貌会直接影响最终制得膜层的微观结构。为制备出取 向性好的沸石分子筛膜,通常需引入形貌规则、尺寸均一且孪晶少的沸石分子筛晶种。

### 1.1 常规形貌晶种制备

常规形貌沸石分子筛晶种通常是以硅/铝源、有机结构导向剂(OSDA)及水为原料经水 热反应合成<sup>[25,26]</sup>,其制备工艺简单且易于规模化生产。而为得到尺寸均一且孪晶较少的高质 量晶种,通常需借助内搅拌反应器或旋转烘箱进行水热晶化,以提高晶化过程中反应釜内原 料及温度分布均一性;此外,还可通过优化老化时间、水热合成条件和原料配比调控晶种尺 寸<sup>[25,27]</sup>。取向沸石分子筛膜制备大多采用微米级晶种,这是因为在该尺寸范围内,晶种层能 保持较低的取向晶种层组装难度,较小的晶种间空隙以及较高的生长活性。但常规条件下制 得的 MFI 沸石晶种沿 *b*-轴方向的厚度通常大于 100 nm,相应的膜层厚度则维持在微米级别。 为进一步降低膜层厚度至纳米级别,则有必要引入二维沸石纳米片作为晶种。

### 1.2 沸石纳米片制备

二维沸石纳米片因其具有纳米级别的厚度以及较高的长径比,在构建高性能取向沸石分子筛膜方面具有独特的结构优势<sup>[28-31]</sup>。相应地,制备结构完整、尺寸均一的高长径比单分散 沸石纳米片则是成功制备超薄取向沸石分子筛膜的关键<sup>[32]</sup>。依据合成策略上的差异,沸石纳 米片的制备方法通常分为"自上而下"剥离法和"自下而上"直接合成法。

1.2.1 自上而下策略 自上而下策略通常需预先合成出层状沸石前驱体,随后通过额外的后处 理对其进行进一步剥离,最终制得超薄二维沸石纳米片。2009 年, Ryoo 等<sup>[33]</sup>率先采用一种 具有长链烷基和双季铵盐组成的 OSDA,首次合成出具有层状等级结构的 MFI (ML-MFI)型

沸石分子筛,其结构是由 1.5 个晶胞厚度的 MFI 沸石纳米片基元沿 b-轴方向组装堆叠构成。随后,Tsapatsis 等<sup>[28,34,35]</sup>通过聚苯乙烯 (PS) 熔融共混工艺对上述 ML-MFI 沸石块体进行自上而下剥离,并通过梯度离心除去 PS 与未剥离的块状 ML-MFI 颗粒,最终得到高纯度单分散二维 MFI 沸石纳米片作为晶种用于膜材料制备 (图 2)。由于该方法需借助高剪切力实现 ML-MFI 剥离,过高的剪切力易导致二维 MFI 沸石纳米片结构坍塌。此外,该方法还面临耗时长、产率低等问题<sup>[36]</sup>。



**Fig.2** TEM (A, B) and AFM (tapping mode) topographical images (C) of MFI nanosheets. The average step-height data of the area highlighted in (C) is plotted in (D)<sup>[28]</sup> Copyright 2011, American Association for the Advancement of Science.

为简易快速制备结构完整、尺寸均一且高长径比的二维 MFI 沸石纳米片,近期刘毅等<sup>[19]</sup> 提出了一种自上而下的"各向异性碱刻蚀"策略(图 3)。该方法采用四丙基氢氧化铵(TPAOH) 溶液作为刻蚀剂,通过对焙烧的常规板砖状 MFI 沸石晶体进行水热碱处理,一步制得尺寸均 一且具有较高长径比的单分散二维 MFI 沸石纳米片(12个晶胞厚度,~25 nm)。随后对二维 MFI 沸石晶体内核结晶度相对较低的 SiO<sub>2</sub>物种率先发生溶解。溶解的无定型 SiO<sub>2</sub>与溶液中 TPA+相互作用,在 MFI 沸石外表面发生二次晶化。由于 TPA+尺寸太大,无法通过沸石孔道进 入其内部,因此重结晶过程仅发生在 MFI 沸石外表面。溶解-重结晶过程的持续进行,使得 MFI 沸石晶体内产生完整的空腔结构。随着碱处理时间进一步延长,中空 MFI 沸石沿 *a-/c*-轴 方向的外壁完全溶解,而垂直于 *b*-轴方向的外壁绝大部分得以保留,最终形成尺寸均一、结 构完整、高长径比且具有等级孔结构的二维 MFI 沸石纳米片。进一步研究表明,通过上述刻 蚀工艺能够制得 300 nm-8 μm 范围内晶体尺寸连续可调的二维 MFI 沸石纳米片,从而证实了 上述碱刻蚀策略具有普适性。



Fig.3 (A) Schematic illustration of the formation mechanism of MFI nanosheets prepared via anisotropic alkaline etching. SEM images of (B) parent coffin-shaped MFI microcrystals, (C) hollow MFI microcrystals, (D) cracked hollow MFI microcrystals, and (E) MFI nanosheets<sup>[19]</sup>

Copyright 2020, American Association for the Advancement of Science.

1.2.2 自下而上策略 为克服上述"剥离-纯化"方法存在的不足之处,Tsapatsis 等<sup>[29]</sup>进一步采 用"自下而上"策略,利用 dC5 (顺式 1,5 (三丙基铵)环戊烷羧酸)作为 OSDA,对 MFI 纳米 晶种进行水热外延生长,仅需一步反应制备出厚度仅为 5 nm、宽度达微米级的二维 MFI 沸石 纳米片(图 4)。同时,深入探究了 MFI 纳米晶种的正交交互生长机制。研究发现,在最初 20-40 h 生长阶段,原有~30 nm 尺寸的晶种外表面发生了缓慢外延生长,得到长度为~140 nm 的 柱状 MFI 沸石晶种;随后其外延生长模式发生了显著改变。在此过程中,纳米片在晶种的一 角开始形成并近似沿[011]晶面生长;随着结晶过程持续进行,纳米片继续生长,最终围绕柱 状晶种形成形貌规整、厚度仅为 5 nm 的单分散二维 MFI 沸石纳米片。但由于该方法产率较 低,且合成过程仍需使用昂贵的 OSDA,因此上述工艺路线目前仍未得到广泛应用。

![](_page_3_Figure_4.jpeg)

Fig.4 (Top) Schematic illustration of the formation process of MFI nanosheets. (Bottom) Bright-field TEM (BF-TEM) images of different growth stages of MFI nanosheets starting from approximately 30 nm-sized seeds<sup>[29]</sup>

Copyright 2017, Springer Nature.

为在提高二维沸石纳米片产率的同时显著降低生产成本,Hedlund 等<sup>[37]</sup>采用传统水热法 于近中性的含氟合成液中一步制得了厚度仅为~10 nm 的单分散二维 MFI 沸石纳米片。该工艺 采用的反应原料是常用的四乙氧基硅烷(TEOS)、TPAOH 和 HF。通过一系列的水解及老化 过程首先制得了固体凝胶,随后将其在 60 °C 反应温度下进行晶化,最终制得具有不同晶体 尺寸的二维 MFI 沸石纳米片。通过调整老化/晶化时间(0-6 天),可在 10-230 nm 范围内灵活 调变二维 MFI 沸石纳米片厚度。

### 2 取向沸石分子筛晶种层涂覆

涂布连续、致密且均匀分布的晶种层是精准调控沸石膜材料微观结构的关键步骤。目前 文献报道的取向晶种层涂覆方法主要分为原位水热合成法、真空涂晶法和取向晶种自组装法。 其中,原位水热法<sup>[38]</sup>主要通过对载体表面改性并控制合适的水热条件制备连续取向的沸石分 子筛晶种层。但原位水热合成过程中,载体表面物化性质的不均匀性与合成液中沸石晶体成 核生长的随机性易导致沸石分子筛晶粒与载体的结合不够牢固,同时难以获得连续致密的取 向沸石分子筛晶种层;此外,该方法对合成条件要求较为苛刻,这也在一定程度上限制了其 进一步推广应用。真空涂晶法<sup>[28,39]</sup>通常是将沸石分子筛晶种均匀分散于特定溶剂中形成一定 浓度的晶种液,后经真空抽滤将沸石分子筛晶种覆盖于载体表面,最终形成连续致密的取向 沸石分子筛晶种层。该方法主要基于垂直作用力,即以压差为驱动力使沸石分子筛晶种紧密 堆叠于载体表面,具有操作简单、便于大规模生产等优点。但其局限性在于只能应用于多孔 载体,且难以制得高质量的取向沸石分子筛晶种单层。取向晶体自组装法是基于载体表面与 沸石晶种间相互作用力,将沸石分子筛晶种高度有序自组装至载体表面。与原位水热法和真 空涂晶法相比,取向晶种自组装法更有利于制备高质量的取向型沸石分子筛晶种单层。依据 晶种自组装过程驱动力的不同,该方法可进一步细分为物理吸附自组装、有机官能团诱导修 饰自组装以及混合作用力自组装法。下面将分别对其进行介绍。

### 2.1 物理吸附自组装

物理吸附自组装是借助沸石分子筛晶种与载体间的物理吸附作用诱导其在载体表面进行 定向排列,主要包括对流法、浸涂法、悬涂法以及 Langmuir-Blogett (LB)组装法。

对流法主要通过载体与分子筛悬浮液间的对流作用达到晶种取向排列的目的。将载体置于含有沸石分子筛的悬浮液中,随着载体与悬浮液相对位置的不断变化,空气-液面-载体三相交界处的沸石分子筛颗粒在表面张力、重力与范德华力的共同作用下,会倾向于以最大晶面与载体相接触,并基于此实现取向沸石分子筛晶种自组装。Tsapatsis等<sup>[40]</sup>利用对流法,在玻璃载体表面成功制得高度 *c*-轴取向 ZSM-2 沸石晶种单层。沸石分子筛颗粒不仅在垂直于载体的方向上晶面取向高度一致,同时在平面内也具有相当高的有序度,但这种有序结构通常只能维持几十微米。

浸涂法是将载体在沸石分子筛晶种的悬浮液中静置一段时间后,以恒定速率沿垂直于液面方向将其提拉出气-液界面并随后进行烘干。Takahashi等<sup>[41]</sup>利用该方法制备了高度 *a*-轴取向的 LTA 沸石晶种层。旋涂法是在指定旋转速度和旋转时间下,使含有沸石分子筛晶种的分散液均匀铺展于载体表面,通过旋转过程中产生的剪切力只留下离载体表面最近的晶种层而使剩余的晶种液脱离载体表面。张宝泉等<sup>[42]</sup>通过悬涂 0.5 wt.% SAPO-34 沸石晶种分散液,得到均匀分布且呈高度 *a*-轴取向排列的 SAPO-34 沸石晶种层。上述两种方法操作简便,但由于晶种与载体间的结合力较差,通常需要重复多次才能使沸石晶种完全覆盖载体表面。此外上述方法对沸石分子筛晶种层的优先取向度控制较差。

传统 LB 组装法是将空气-水交界处紧密整齐堆积的大面积单分子层转移至固体表面的一种通用型技术,目前已广泛用于高效制备纳米或微米级颗粒单层或薄膜。Noack 等<sup>[43]</sup>首次采用 LB 法制备了 *b*-轴取向 MFI 沸石晶种单层,具体工艺过程如下:首先将 polyDADMAC 加入水相中,同时将氯仿分散的 MFI 微晶悬浮液缓慢注射至气-液界面,最后采用浸涂法将其转移到载体表面。但由于沸石晶种疏水性较差,部分晶种在组装的过程中直接下沉至液体底部,同时晶种层整体 *b*-轴优先取向度偏低。Doyle 等<sup>[44]</sup>则首先使用甲醇对 MFI 纳米晶种进行表面 疏水性修饰,随后采用 LB 法在硅片表面成功淀积均匀排列的 MFI 沸石晶种单层。为进一步

增强沸石晶种表面疏水性,同时扩大高质量晶种单层的制备面积,王政等<sup>[45,46]</sup>采用疏水性更强的仲丁醇对板砖状 MFI 沸石晶种进行表面修饰,随后采用 LB 技术在不锈钢片表面制得致密完整的 b-轴取向 MFI 沸石晶种单层。

### 2.2 有机官能团诱导修饰自组装

为得到高质量的取向晶种层,可在晶种层组装前分别对晶种和载体进行化学预修饰,使 其表面分别引入活性官能团;随后通过所引入活性官能团间的键合作用,诱导沸石分子筛晶 种在载体表面取向排布。有机官能团间的键合方法包括分子间力、共价键和离子键等多种作 用方式,而上述键合方法均已用于取向沸石分子筛晶种层自组装。其中尤以 Yoon 等的系列研 究成果最具代表性<sup>[47~55]</sup>。

分子间作用力主要包括氢键、范德华力和亲-疏水作用力,其中又以氢键作为驱动力进行 晶种取向组装最为常见。Yoon等<sup>[55]</sup>使用聚乙烯亚胺(PEI)作为晶体与载体间的粘结剂,基 于 PEI与沸石晶种表面硅羟基间的氢键作用,通过手工擦涂的方式将 MFI 沸石晶种快速高效 组装至玻璃载体表面,制得了连续致密的 *b*-轴取向 MFI 沸石晶种单层。值得注意的是在上述 自组装过程中,孪晶亦可从母体晶种中有效擦除,这也为二次生长过程中孪晶抑制提供了便 利条件。随后张宝泉等<sup>[56]</sup>对上述手工擦涂工艺进行了系统改进,先后采用了多种类型高分子 聚合物(如 PVA、PMMA、CHI 和 PEO)修饰载体,制得的 *b*-轴取向 MFI 沸石晶种单层具有 很高的结合强度和表面覆盖度。Hedlund 等<sup>[57]</sup>则对具有不同形貌的纳米晶体的取向单层手涂 自组装过程进行了系统考察。研究发现环境湿度、手涂施加压力大小以及载体表面修饰的聚 合物层性质都会对晶种层形貌产生重要影响。为实现大面积范围内制备致密晶种单层,环境 湿度、聚合物层性质及手涂压力等实验参数需要相互间匹配。由于该方法简单、快速且无污 染,目前已广泛用于高质量取向沸石晶种层制备。

为实现共价键诱导自组装,Yoon 等<sup>[50]</sup>采用不同的有机连接剂,利用共价键作用将沸石分子筛晶粒成功组装至载体表面。以ZSM-5沸石晶种共价键诱导组装为例,首先对玻璃载体和 ZSM-5沸石晶粒进行预修饰,将环氧乙烷和丙胺基官能团分别嫁接到玻璃载体和ZSM-5沸石 晶粒表面;随后通过胺基与环氧乙基间的缩合反应,将ZSM-5晶种牢固取向组装至载体表面。

此外,离子键合作用亦可用于沸石分子筛取向组装,以进一步增强沸石分子筛晶粒与载体间的结合力。Yoon等<sup>[49]</sup>在对玻璃载体表面进行三甲基丙基碘化铵阴离子修饰的同时,将丁酸钠阳离子嫁接至 MFI 沸石晶粒表面,随后上述官能团在静电作用下形成离子键,最终制得具有强结合力的 *b*-轴取向 MFI 沸石晶种层。通过类似方法,Tsapatsis等<sup>[58]</sup>在载体表面交替浸涂聚苯乙烯磺酸钠与聚烷基胺,使其表面带有负电荷;随后将该载体浸入带有正电荷的 NaA 沸石悬浮液中,最终制得高度 *a*-轴取向的 NaA 沸石晶种层。

综上所述,物理淀积自组装步骤相对简单,但制得的沸石分子筛晶种层质量普遍较差; 采用有机化学键合法制得的晶种层取向度高、晶种间排列紧密,但操作条件相对较为苛刻。 因此,亟需结合上述两类方法的优势,进一步开发简便高效自组装高质量取向沸石晶种单层 的新工艺。

### 2.3 混合作用力自组装

结合物理组装法的简洁性与化学键合法的精确性,杨维慎等<sup>[59,60]</sup>在传统 LB 法基础上开 发了一种全新的气-液界面辅助预涂晶种法。以高度 *b*-轴取向 MFI 沸石晶种层自组装为例, 首先将载体平行放置,将一定量的水引入载体表面并使其完全铺展开形成均匀水层。随后利 用微量注射泵,将 MFI 沸石晶种悬浮液(仲丁醇作为分散剂,亚油酸作为粘结剂)缓慢注射 至空气-水层界面处。随着 MFI 沸石晶种在界面处不断富集,MFI 沸石晶种间自发进行单层取 向自组装形成连续致密的 MFI 沸石晶种单层。随着水层在空气中不断挥发,最终在载体表面 成功淀积了高度 b-轴取向 MFI 沸石晶种单层。该过程中仲丁醇成功嫁接至 MFI 沸石晶种表面,从而提高了其疏水性;同时亚油酸分子由于不溶于水,与水接触后将自发进行相分离,随后优先吸附至 MFI 沸石晶种表面,从而有效提升了晶种间超分子亲脂作用力。采用该工艺能够在不同载体表面实现高质量 MFI 沸石晶种单层的取向淀积。

尽管上述气-液界面辅助涂晶法具有普适性强、操作条件温和、工艺流程简单等优点,但 该方法仍有很大改进空间。为进步一步提高气-液界面处沸石晶种的取向排布驱动力,Hedlund 等<sup>[61]</sup>在将 MFI 沸石晶种分散液注向气-液界面的同时,在液体底部引入磁力搅拌,通过动态 界面自组装的方式在不同载体表面均成功淀积出高质量 b-轴取向 MFI 沸石晶种单层。近期刘 毅等<sup>[19]</sup>在原有工作基础上进一步发展了湍流气-液界面辅助自组装技术用于二维 MFI 沸石纳 米片取向晶种单层自组装(图 5)。该方法通过引入循环水泵,使容器中的水体时刻处于湍流 状态。当含有 MFI 沸石纳米片的仲丁醇悬浮液注射至空气-水界面时,重力作用下 MFI 沸石 纳米片更倾向于以最大晶面与水层接触,从而有效避免垂直方向上晶种的无序堆叠以及 a-轴 取向晶种的存在;同时,处于湍流状态的气-液界面导致晶种面内组装的驱动力增加,进而显 著提升了二维 MFI 沸石纳米片间的紧密排列程度。

![](_page_6_Figure_2.jpeg)

![](_page_6_Figure_3.jpeg)

# 3 取向沸石分子筛膜二次生长过程调控

二次生长过程调控的关键在于维持沸石分子筛晶种沿原有取向方向进行外延生长。解决 上述问题的关键在于合理调控沸石分子筛晶种面内外延生长速率的同时,有效抑制晶种层表 面可能产生的大量孪晶。相关研究表明<sup>[10,63]</sup>,二次生长过程中,合成液体相内会自发生成大 量沸石晶核,这些晶核在静电作用力和重力影响下容易附着于沸石分子筛晶种层表面,随后 进一步生长形成孪晶。通常认为,大量面外孪晶的产生会对沸石膜的应用性能(尤其是分离 性能)产生不利影响。因此,抑制合成液体相成核是减少二次生长过程中孪晶大量生成的关 键。对此,学者们围绕以下三种策略展开了大量研究:1)采用特殊 OSDA,在调变沸石晶体 沿不同晶轴方向上生长速率的同时,降低其体相成核速率;2)精细调变二次生长反应参数, 在不显著改变沸石晶种生长特性的前提下抑制合成液体相内沸石晶核的大量产生;3)采用固 相反应体系(如凝胶转化、无凝胶蒸汽相转化、无溶剂生长)进行二次生长,该策略由于有 效避免了晶种生长过程中与体相溶液直接接触,在不显著改变沸石晶种生长特性的前提下有

### 3.1 采用特殊 OSDA 调变晶体生长动力学

*b*-轴取向 MFI 沸石晶种层二次生长过程通常采用 TPAOH 作为 OSDA。Tsapatsis 等经过 大量细致研究发现仅采用 TPAOH 作为 OSDA 难以有效避免孪晶的大量产生<sup>[10]</sup>。有鉴于此, 其设计合成了一种新型三联模板剂 *trimer*-TPAOH<sup>[6]</sup>,通过调控 MFI 晶体的本源生长动力学及 合成液体相成核动力学有效抑制了孪晶大量产生。通过对 MFI 沸石膜微观结构进行细致表征 后发现,传统 TPAOH 用作 OSDA 时,MFI 沸石晶种各个轴向生长速率之比为 a:b:c=2.4:1:3.8, 此时 MFI 沸石膜层表面已经形成大量 *a*-轴取向 MFI 沸石孪晶; 当采用 *trimer*-TPAOH 作为 OSDA 时,该比值变为 a:b:c=0.5:1:1.4, 同时 MFI 沸石醇层呈高度 *b*-轴取向且表面无孪晶生 成。由此可见,*trimer*-TPAOH 的使用显著加速了 MFI 沸石晶种沿 *b*-轴页向的相对生长速率, 从而有利于形成无孪晶、高度 *b*-轴取向的 MFI 沸石膜。此外研究发现,使用不同 OSDA 对二 次生长过程中的 MFI 沸石体相成核动力学也有很大影响<sup>[64]</sup>。通过设计实验对未加入晶种层的 二次生长液于 175 °C 条件下进行水热处理后发现: 当采用 dC6, dC7,和 tC6 作为 OSDA 时, 体相成核分别发生在 0.7, 0.5 和 6.4 h; 而当采用 *trimer*-TPAOH 的加入对二次生长过程中体相 成核有很好的抑制作用,从而更有利于形成无孪晶、高度 *b*-轴取向 MFI 沸石膜。但由于 *trimer*-TPAOH 合成工艺较复杂且成本高,因而很大程度上限制了其广泛应用。

### 3.2 精细调变二次生长反应参数

3.2.1 合成液预处理 为简便高效制备高质量取向沸石分子筛膜,人们仍期望使用价格低廉的商业化 OSDA (如 TPAOH),仅通过简单调变水热反应参数抑制二次生长过程中孪晶的生成。然而很长一段时期内,人们普遍认为仅采用传统 TPAOH 作为 OSDA 无法有效抑制孪晶产生。直至 2010年,杨维慎等<sup>[21,63]</sup>首次通过实验证实,仅需在二次生长前对合成液进行水热预处理,即可在很宽泛的反应条件内有效地抑制孪晶的生成,如图 6 所示。反之,若合成液不经过水热预处理而直接参与二次合成,则取向 MFI 沸石晶种层表面将快速附着体相新晶核,进而形成大量 *a*-轴取向孪晶。上述实验现象可解释如下:水热预处理使得分子筛膜的成核与生长过程得以有效分离,最终使得二次生长过程 MFI 沸石晶种层仅沿面内均匀外延生长,从而有效避免了晶种层表面附着新晶核进而产生大量孪晶。该工艺流程简单、成本较低且适用范围较广。随后 Tsapatsis 等<sup>[65]</sup>的研究成果也表明,以 AlPO4-5 沸石为晶种制备 AlPO4-5 沸石 膜,水热预处理也能够有效地控制孪晶的生成,最终制得超薄、高度 *c*-轴取向的 AlPO4-5 沸石膜。

![](_page_8_Figure_0.jpeg)

Fig.6 SEM images of MFI films grown on glass plates from the precursor solution. (A) Direct secondary growth at 150 °C for 3 h; (B) direct secondary growth at 150 °C for 5 h; (C) secondary growth with hydrothermal pretreatment at 150 °C for 3 h, and the (D) corresponding cross-sectional image<sup>[63]</sup>

Copyright 2011, American Chemical Society.

3.2.2 引入晶化调节剂 王正宝等<sup>[66]</sup>选用 TPAOH 作为 OSDA,以铵盐为晶化调节剂,通过 调节合成液晶化动力学,在硅片上成功制得 *b*-轴取向 MFI 沸石膜。通过系统考察铵盐浓度及 种类对膜层微观结构影响时发现,当 n(NH<sub>4</sub>+)/n(TEOS)≥0.15 时,*a*-轴取向孪晶即可得到有效 抑制,而阴离子种类对膜材料微观结构几乎没有影响。随后提出了铵盐络合抑制体相分子筛 晶化的成膜机理(图 7)并从以下两方面深入阐述了铵盐物种对体相 MFI 沸石成核的影响: 一方面,铵盐加入显著降低了体相溶液的 pH 值,进而减缓了 MFI 沸石晶核的结晶速率;另 一方面,由于 NH<sub>4</sub>+与 TPA+竞争络合硅酸根离子,相应降低了合成液中有效硅源浓度,进而降 低了合成液体相成核与晶化速率,最终有效抑制了孪晶的大量生成。此外,张宝泉等<sup>[67]</sup>通过 在碱性二次合成液中引入钨酸钠,在有效避免体相晶核在原有取向晶种层表面附着的同时, 亦显著提升了晶种沿面内的外延生长速率,最终在玻璃载体上制备了高度疏水的 *b*-轴取向 W-MFI 型沸石膜。彭勇等人<sup>[68,69]</sup>在合成液体系中引入了邻苯二酚作为硅物种螯合剂,通过二次 生长过程中对硅物种进行缓释,有效抑制了二次合成过程中 MFI 沸石膜层表面孪晶的产生。

![](_page_9_Figure_0.jpeg)

![](_page_9_Figure_1.jpeg)

Copyright 2015, Royal Society of Chemistry.

3.2.3 精细调变合成液组成 引入晶化调节剂固然能够很好地抑制孪晶产生,但上述物料的添加可能对取向沸石分子筛膜的微观结构以及应用性能产生不可预知的影响。相关研究显示, 合成液中养料饱和度过高是导致合成液体相大量产生沸石分子筛晶核的重要诱因<sup>[70,71]</sup>。因此, 合理控制二次生长液中水含量、模板剂浓度以及碱度均有利于抑制二次生长过程中孪晶的生成。王正宝等<sup>[70]</sup>提出可在常规合成体系中(TEOS-TPAOH-H<sub>2</sub>O)仅通过调变 TPA+浓度,达到 有效抑制孪晶生成的目的。随后,又在保持 TPAOH 和 TEOS 加入量不变的情况下,仅通过提 高合成液中水含量,实现了对 MFI 沸石膜取向性的精准调控<sup>[71]</sup>。总之,上述两种方法均仅需 通过降低合液过饱和度有效抑制了沸石分子筛体相成核,从而为抑制沸石分子筛膜孪晶生成 提供了一条简便高效的新途径。

3.2.4 微波辅助水热合成 上述抑制孪晶的方法均基于传统对流加热方式。此加热方式由于 升温速率慢、温度梯度大,通常需要消耗较长时间才能使二次合成液升至预定晶化温度,由 此导致反应周期过长,相应地增加了沸石分子筛膜精准控制合成难度与微观结构演化随机性 <sup>[72]</sup>。如能在保证沸石分子筛膜生长致密的基础上显著缩短反应时间,将有望使得沸石分子筛 晶核无法及时在体相大量形成,从而抑制孪晶产生。微波辅助加热则有可能实现上述目标。 与传统加热方式不同,微波辅助加热在电磁场作用下通过介质损耗对反应介质进行体相加热, 具有快速均匀、选择加热、能效高等优点<sup>[73-77]</sup>。此前已有实验证实,采用微波辅助加热能够 显著缩短合成致密沸石分子筛膜所需时间;此外,已被证实在微波加热合成沸石分子筛过程 中存在明显的成核瓶颈效应<sup>[72,78]</sup>,即微波辐射并不会显著加快沸石分子筛成核速率,而仅对 其生长速率有明显的促进作用。

杨维慎等<sup>[78]</sup>首次尝试将多模微波加热应用于二次生长制备 b-轴取向 MFI 沸石膜。结果显示,微波辐射能够显著抑制二次生长过程中膜表面孪晶的产生;同时,合成致密、高度 b-轴 取向 MFI 沸石膜所需的时间大大缩短。这可归因于微波加热条件下二次合成液体相成核瓶颈 效应与二次生长促进效应协同作用。此外与传统水热合成法相比,制备致密 MFI 沸石膜所需 的时间可缩短一个数量级以上,从而极大提升了沸石分子筛膜的制备效率。

然而通过对比现行 MFI 沸石膜孪晶抑制工艺可以发现,无论采用传统水热还是多模微波 辅助加热,为保证制得连生性好的 MFI 沸石膜,通常均需维持较高的反应温度(130~180 ℃), 由此导致反应必须在密闭高温高压反应釜中进行,这无疑增大了制膜操作难度与设备成本, 同时较高的反应温度也意味着较高的生产能耗。为满足实际工业化批量生产需求,人们期望 能够在温和反应条件下,敞口反应环境中简便高效制备连生性好、无孪晶且高度 b-轴取向的 MFI 沸石膜。依据微波辐射在谐振腔内分布模式上的差异,微波反应器可进一步细分为单模 微波反应器和多模微波反应器<sup>[79]</sup>。与多模微波反应器相比,单模微波反应器微波场由单根磁 控管产生并发射,反应腔室中微波场分布高度均一;同时,由于反应腔体积较小,使得微波 场强密度相较于多模微波反应器提升了 1-2 个数量级,这将在强化微波成核瓶颈效应的同时, 进一步提升分子筛晶种层外延生长速率<sup>[80]</sup>。基于上述分析,单模微波有望用于低温快速制备 高质量 b-轴取向 MFI 沸石膜。

刘毅等<sup>[81]</sup>首次将单模微波加热技术应用于沸石分子筛膜制备。在该项工作中,首先对载体进行聚乙烯醇(PVA)预修饰,随后通过手动擦涂法制得了高质量 *b*-轴取向 MFI 沸石晶种单层。在接下来的二次生长过程中分别考查了普通水热、多模微波加热以及单模微波加热方式对 MFI 沸石膜微观形貌的影响。如图 8 所示,在 100°C 反应温度下,采用普通水热和多模微波加热方式均难以保证 MFI 沸石膜在保持良好连生性的基础上有效抑制孪晶大量生成;相较而言,采用单模微波加热方式,在 100°C 反应条件下仅需 2 h 即可制得连生性好、无孪晶且高度 *b*-轴取向的 MFI 沸石膜(厚度~600 nm),从而使得敞口环境中合成高质量取向 MFI 沸石膜有望成为现实。

![](_page_10_Figure_2.jpeg)

Fig.8 SEM images of MFI films prepared by (A, B) conventional heating, (C, D) multi-mode microwave heating and (E, F) single-mode microwave heating in a TPA-containing aqueous solution (1TEOS:0.15TPAOH:135H<sub>2</sub>O) at 100 °C for different time. The number marked at the bottom left corner denoted the epitaxial growth duration<sup>[81]</sup>

Copyright 2020, Wiley-VCH.

为进一步降低膜材料厚度,有必要引入纳米级厚度的 b-轴取向 MFI 沸石晶种单层。为此, 刘毅等<sup>[19]</sup>采用二维 MFI 沸石纳米片(~25 nm)作晶种,首先通过湍流气-液界面辅助自组装 制备了 b-轴取向 MFI 沸石纳米片晶种单层;随后采用单模微波辅助加热对晶种层的外延生长 过程进行精确调控,最终在 100 °C,2 小时反应条件下成功制得连续致密且高度 b-轴取向的 超薄(~93 nm) MFI 沸石膜(图 9)。采用上述制膜工艺,先后在粗糙金属 Al 片、惰性 Pt 电 极及多孔 y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷片表面均成功制得具有类似微观结构的膜材料,其分别具有优异的防 腐、离子筛分与正/异丁烷分离性能。值得提及的是,采用液相外延生长法制备厚度低于 100 nm 的 b-轴取向 MFI 沸石膜在已有文献报道中尚属首次,从而为简便高效调控沸石分子筛膜 微观结构提供了新思路。

![](_page_11_Figure_0.jpeg)

Fig.9 SEM images of (A) prepared MFI nanosheet monolayer, (B) prepared MFI layer after secondary growth on glass plate, and its (C) cross-sectional image. (D) XRD patterns of glass plate, MFI nanosheet monolayer, and the obtained MFI layer<sup>[19]</sup>

Copyright 2020, American Association for the Advancement of Science.

### 3.3 固相反应体系二次生长

前已述及,二次生长过程中合成液体相大量成核是沸石分子筛膜表面产生孪晶的主要原因。相较而言,采用固相反应体系则不仅能使反应原料利用率大大提高,而且能够有效避免体相产生的晶核与膜层表面充分接触,进而有效抑制孪晶产生。依据二次生长过程中营养液的状态及液态水的加入与否,可将固相二次生长法进一步细分为凝胶转化法、无凝胶蒸汽相转化法和无溶剂生长法。

凝胶转化法是指在取向沸石分子筛晶种层沉积的载体表面涂覆一层致密 3.3.1 凝胶转化法 的合成液凝胶,随后将其置于密闭反应釜中,高温高压反应条件下凝胶层自发转化为沸石分 子筛膜层的膜制备工艺。Yoon 等<sup>[82]</sup>在 F·存在条件下,采用 TEAOH 模板剂诱导 MFI 沸石晶种 层进行取向面内外延生长。该晶化过程的关键在于选择合适的凝胶组成和体系反应温度。在 最优合成条件下,晶种各个轴向的生长速率之比约为 a:b:c=1:3:15,从而有效降低了其沿 a-轴 方向的相对生长速率。同时发现膜层厚度与合成时间成线性关系,目即使合成时间达到7天, 膜层表面仍无孪晶产生。对于 a-轴取向 MFI 沸石晶种层和 a-轴取向 BEA 沸石晶种层,通过 优化凝胶组成同样能得到相应优先取向的沸石分子筛膜层。但是,合成溶液中 F的强腐蚀性 可能引发严重的环境污染,同时该过程通常需要较长的晶化时间与较高的合成温度,所以在 一定程度上限制了该方法的适用范围。为进一步降低膜厚,Hedlund等<sup>[37]</sup>以SiO2凝胶,NH4F 和 TPABr 为原料,通过机械研磨并混匀后,将所得固体粉末涂覆至已预先淀积超薄(~10 nm) 取向 MFI 沸石晶种单层的玻璃片上, 经二次生长后制得致密超薄(~36 nm) b-轴取向 MFI 沸 石膜(图 10)。此外实验证实,采用上述类似成膜工艺也可制得高度 a-轴取向的 CHA 型沸石 膜。

![](_page_12_Figure_0.jpeg)

**Fig.10** Schematic illustration of thin oriented zeolite film fabrication. a) Powdered precursor was placed on top of the oriented zeolite seed monolayer, and b) epitaxial growth of oriented zeolite seed monolayer into continuous oriented zeolite film<sup>[37]</sup> Copyright 2018, Wiley-VCH.

3.3.2 无凝胶蒸汽相转化法 为进一步简化取向膜制备工艺、减少污染物排放, Yoon 等在上 述凝胶转化法基础上提出了无凝胶蒸汽相转化法。如图 11 所示,该方法在进行取向沸石分子 筛晶种层沉积前,于载体表面预涂 stöber 纳米 SiO2颗粒作为二次生长硅源,随后将上述载体 浸泡于 OSDA 水溶液中, 取出干燥后将其水平放置于反应釜中进行二次生长, 在水蒸气作用 下,SiO2颗粒层与 OSDA 发生反应,最终制得取向沸石分子筛膜。Yoon 等<sup>[83]</sup>通过手工擦涂的 方式在 st öber 纳米 SiO2 颗粒修饰的多孔 SiO2 载体表面成功组装了 b-轴取向 MFI 沸石晶种单 层,将其浸泡在 TPAOH 水溶液中,取出干燥后进行蒸汽相辅助二次生长(190℃,12h),最 终制得致密、高度 b-轴取向的 MFI 沸石膜。该方法由于二次生长过程中不再涉及凝胶层的制 备,因此膜制备流程大大简化,然而,由于多孔 SiO2载体机械强度较差,严重限制了上述膜 材料的实际应用。为此, Yoon 和 Tsapatsis 等<sup>[84]</sup>采用 st öber 纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒修饰的高通量、高 强度多孔石英纤维作为载体,通过抽滤得到 50 nm 厚的二维 MFI 沸石纳米片晶种层,经无凝 胶二次生长制得厚度低至 100 nm 的 b-轴取向 MFI 沸石膜, 其对正/异丁烷与邻/对二甲苯分离 体系均表现出高渗透通量和高选择性。为进一步探究其渗透汽化分离性能,Tsapatsis 等<sup>[85]</sup>随 后将无凝胶蒸汽相转化法制备的 b-轴取向 MFI 沸石膜用于乙醇/水渗透汽化分离测试。结果 显示, 60 °C 温度下其对乙醇/水的分离因子高达 85, 渗透流量达到 2.1 kg/(m<sup>2</sup> h)。总之, 该 方法操作简单,重复性高,在减少有机模板剂用量的同时,亦有效避免了反应后的废液排放。

![](_page_13_Figure_0.jpeg)

**Fig.11** Schematic illustration of zeolite film fabrication via gel-free secondary growth<sup>[20,83]</sup> Copyright 2015, Royal Society of Chemistry; Copyright 2013, Wiley-VCH.

3.3.3 无溶剂生长 为进一步缩短固相反应体系取向膜制备时间并避免二次生长过程中水的 直接引入,王正宝等<sup>[86]</sup>首次提出采用无溶剂生长法制备 *b*-轴取向 MFI 沸石膜。如图 12 所示, 该方法以市售廉价化学品(硅胶、TPABr、NH4F)为原料,通过机械研磨混匀后覆盖于已预 先淀积 MFI 沸石晶种层的载体表面,在 175 °C 反应条件下,仅需晶化 6 h 即成功制得连续致 密的 *b*-轴取向 MFI 沸石膜。此外研究发现,NH4F 加入量越多,原料覆盖量越多,晶化釜体 积越小,则越有利于加快 MFI 沸石膜的生长速率。相关晶化机理解释如下:高温反应条件下, NH4F 与 SiO<sub>2</sub>反应生成(NH4)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>和 H<sub>2</sub>O,而(NH4)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>在合成条件下进一步分解成 NH<sub>3</sub>和 SiF<sub>4</sub>,气相硅源 SiF<sub>4</sub> 遇水分子水解形成 Si-O-Si 键,从而为 MFI 沸石晶种的外延生长提供了 必要的养料和生长介质。这种无溶剂生长法采用 TPABr 和工业 SiO<sub>2</sub> 代替传统的 OSDA(TPAOH) 及硅源(TEOS),极大的降低了分子筛膜的制备成本;同时由于二次生长原料中未引入水,因 而大量减少了液态废弃物的产生。

![](_page_13_Figure_3.jpeg)

Fig.12 Schematic illustration of oriented zeolite film fabrication via solvent-free secondary growth<sup>[86]</sup>

Copyright 2019, American Chemical Society.

# 4 取向沸石分子筛膜分离性能总结与比较

得益于取向沸石分子筛膜微观结构上的优越性,相较于任意取向膜材料,其通常具有更为优异的分离性能。以下将分别以正/异丁烷与邻/对二甲苯异构体分离为例对其进一步阐明。对于正/异丁烷分离体系,尽管上述两种气体的分子动力学直径(正丁烷 0.43nm,异丁烷 0.5nm)均小于 MFI 沸石膜孔径,但由于正丁烷优先吸附于膜孔内,且相比于异丁烷具有更快的扩散速率,因此预期其将优先透过 MFI 沸石膜,从而实现正/异丁烷高效分离<sup>[87]</sup>。如图 13A 所示,相较于任意取向 MFI 沸石膜,高度 *b*-轴取向 MFI 沸石膜通常具有更高的正丁烷渗透通量与正/异丁烷分离选择性。对邻/对二甲苯体系而言,由于 MFI 沸石膜孔径与动力学直径为 0.58 nm 的对二甲苯(PX)分子较为相近而明显小于邻二甲苯(OX)分子(0.68nm),基于孔道尺寸筛分作用,PX 更易进入并优先扩散通过 MFI 沸石膜孔道,从而有望实现对邻/对二甲苯的高选择性分离<sup>[88]</sup>。如图 13B 所示,相较于任意取向 MFI 沸石膜,高度 *b*-轴取向 MFI 沸石膜 在维持较高对二甲苯渗透通量的基础上,邻/对二甲苯体系分离选择性亦实现了显著提升。综合而言,通过上述性能测试数据对比,充分体现了取向调控对于沸石分子筛膜分离性能提升的重要意义。

![](_page_14_Figure_2.jpeg)

Fig.13 Summarization of the separation performance of various MFI membranes towards (A) n-/*i*-butane<sup>[19,29,39,84,87,89-117]</sup> and (B) p-/o-xylene gas mixtures<sup>[6,10,28,29,82-84,87,88,92,103,111, 118-123]</sup>, respectively.

### 5 总结与展望

近年来,取向沸石分子筛膜制备工艺得到迅猛发展,极大地推动了此类膜材料的工业化 应用进程,但规模化生产高质量沸石分子筛膜目前仍存在诸多挑战。预期需从以下几个方面 取得技术性突破。

首先是载体制备。目前取向沸石分子筛膜的相关研究仍处于实验室阶段。为提高制膜效率及重复率,通常采用非对称多层分级陶瓷片作为载体。上述多孔载体虽然表面平整、易于修饰,但传质阻力较大且单位膜面积造价较高。因此选用高通量廉价多孔载体(如热稳定好的中空纤维<sup>[124]</sup>)代替传统陶瓷载体用于生长取向沸石分子筛膜是当前亟需解决的问题。

其次是超薄取向沸石膜的可重复性制备。通过降低膜厚、提高产品渗透通量亦可大幅降低单位面积膜组件费用,而取向超薄沸石膜的可重复制备仍然面临巨大挑战。从二维沸石纳 米片制备,到取向沸石晶种层制备再到精准调控二次生长工艺过程,上述任一环节出现问题 均可能导致产生非选择性膜内缺陷,因此需要分别对上述工艺过程进行创新改进。例如,目 前自上而下策略多集中于对层状沸石分子筛前驱体剥离,然而具有层状结构的沸石分子筛前 驱体种类非常有限,这极大地限制了上述工艺路线的推广。近期开发的各向异性碱刻蚀策略 则为简便高效制备沸石纳米片提供了新思路,未来存在很大的可拓展空间;湍流气-液界面辅助自组装法对分子筛晶种及载体的种类适应性较强,除沸石晶种外,亦已成功用于高质量 MOF 晶种层取向淀积<sup>[80,125]</sup>。期待今后通过对上述方法进一步优化改良,成功实现大面积范 围内高质量取向沸石晶种层的制备。此外近期采用单模微波加热使得致密 *b*-轴取向 MFI 沸石 膜的制备温度进一步降低至 100 °C,从而使得上述制备过程有望在敞口环境中进行,为今后 批量工业化制备高质量取向沸石膜提供了很大便利。然而成功研制大尺寸单模微波反应器仍 存在诸多技术难题亟待攻克。

再次是 OSDA 脱除。取向沸石分子筛膜制备完成后,通常需高温焙烧以脱除沸石孔中的 OSDA。常用的高温焙烧法由于热应力过高易导致膜层破裂,同时过程能耗相对较高。因此, 需要探索开发能够实现高效低温脱除模板剂的新工艺。目前报道的低温臭氧氧化法<sup>[126,127]</sup>,超 临界二氧化碳萃取法<sup>[128,129]]</sup>,快速热处理法<sup>[111]</sup>以及紫外光照射法<sup>[130]</sup>均能够在沸石膜微观结 构免于破坏的前提下实现模板剂高效脱除。然而上述新工艺仍需进行后续研发与推广。

最后是沸石膜面向实际待分离体系与膜运行工况的相关研究。目前,针对实验室范围内 取向沸石分子筛膜的分离体系大多为理想的二元组分。然而在实际工业分离过程中,不可避 免会有多种成分的杂质掺入其中,这会对实际膜分离过程带来诸多不确定性,从而可能影响 膜材料实际分离性能与长期操作稳定性。因此,在膜分离性能测试过程中,应注重待分离物 质组成与操作环境尽可能贴近实际使用工况条件。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21176231).

#### 参考文献

- [1] Lin Y. S., Duke M. C., Curr. Opin. Chem. Eng., 2013, 2(2), 209-216
- [2] Gascon J., Kapteijn F., Zornoza B., Sebasti án V., Casado C., Coronas J., Chem. Mater., 2012, 24(15), 2829–
   2844
- [3] Yu M., Noble R. D., Falconer J. L., Acc. Chem. Res., 2011, 44(11), 1196-1206

[4] Zhang C., Yan W. F., Yu J. H., Xu R. R., Chem. J. Chinese Universities, 2012, 33(6), 1124—1129(张聪, 闫

- 文付,于吉红,徐如人. 高等学校化学学报, 2012, 33(6), 1124-1129)
- [5] Gouzinis A., Tsapatsis M., Chem. Mater., 1998, 10(9), 2497-2504
- [6] Lai Z. P., Bonilla G., Diaz I., Nery J. G., Sujaoti K., Amat M. A., Kokkoli E., Terasaki O., Thompson R.
- W., Tsapatsis M., Vlachos D. G., Science, 2003, 300(5618), 456-460
- [7] Choi J., Ghosh S., Lai Z. P., Tsapatsis M., Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45(7), 1154-1158
- [8] Jeong H. K., Krohn J., Sujaoti K., Tsapatsis M., J. Am. Chem. Soc., 2002, 124(44), 12966-12968
- [9] Liu Y., Ban Y. J., Yang W. S., Adv. Mater., 2017, 29(31), 1606949
- [10] Lai Z. P., Tsapatsis M., Nicolich J. R., Adv. Funct. Mater., 2004, 14(7), 716-729
- [11] Peng Y., Wang Z. B., Process. Chem., 2013, 25(12), 2178-2188(彭勇, 王正宝. 化学进展, 2013, 25(12), 2178-2188)
- [12] Mabande G. T. P., Ghosh S., Lai Z. P., Schwieger W., Tsapatsis M., Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44(24), 9086-9095
- [13] Li S., Wang X., Beving D., Chen Z. W., Yan Y. S., J. Am. Chem. Soc., 2004, 126(13), 4122-4123
- [14] Wang Z. B., Yan Y. S., Chem. Mater., 2001, 126(34), 10732-10737
- [15] Cai R., Sun M. W., Chen Z. W., Munoz R., O'Neill C., Beving D. E., Yan Y. S., Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47(3), 525-528
- [16] Wang Z. B., Yan Y. S., Microporous Mesoporous Mater., 2001, 48(1-3), 229-238
- [17] Wang X. D., Zhang B. Q., Liu X. F., Lin Y. S., Adv. Mater., 2006, 18(24), 3261-3265
- [18] Lang L., Liu X. F., Zhang B. Q., Appl. Surf. Sci., 2009, 255(9), 4886-4890

- [19] Liu Y., Qiang W. L., Ji T. T., Zhang M., Li M. R., Lu J. M., Liu Y., Sci. Adv., 2020, 6(7), eaay5993
- [20] Rangnekar N., Mittal N., Elyassi B., Caro J., Tsapatsis M., Chem. Soc. Rev., 2015, 44(20), 7128-7154
- [21] Liu Y., Li Y. S., Yang W. S., J. Mater. Sci., 2011, 46(11), 3942-3951
- [22] Banihashemi F., Ibrahim A. F. M., Babaluo A. A., Lin Y. S., Angew. Chem. Int. Ed., 2019, 58(8), 2519—
   2523
- [23] Lang L., Zhang C., Yin, X. L., Wu C. Z., *Process. Chem.*, **2011**, *23*(5), 1022-1032(郎林, 张超, 阴秀丽, 吴创之. 化学进展, **2011**, *23*(5), 1022-1032)
- [24] Ni X. X., Ding H., Zhang J. S., Zeng Z. L. Z., Bai P., Guo X. H., *Process. Chem.*, **2018**, *30*(7), 976-988(倪 秀秀, 丁鹤, 张景双, 曾周靓子, 白鹏, 郭翔海. 化学进展, **2018**, *30*(7), 976-988)
- [25] Li S. Y., Li J. F., Dong M., Fan S. B., Zhao T. S., Wang J. G., Fan W. B., Chem. Soc. Rev., 2019, 48(3), 885–907
- [26] Prech J., Pizarro P., Serrano D. P., Cejka J., Chem. Soc. Rev., 2018, 47(22), 8263-8306
- [27] Shi J., Zhao G. L., Teng J. W., Wang Y. D., Tang Y., Xie Z. K., *Process. Chem.*, **2014**, *26*(4), 545-552(史静, 赵国良, 滕加伟, 王仰东, 唐颐, 谢在库. 化学进展, **2014**, *26*(4), 545-552)
- [28] Varoon K., Zhang X. Y., Elyassi B., Brewer D. D., Gettel M., Kumar S., Lee J. A., Maheshwari S., Mittal A., Sung C. Y., Cococcioni M., Francis L. F., McCormick A. V., Mkhoyan K. A., Tsapatsis M., Science, 2011, 334(6052), 72-75
- [29] Jeon M. Y., Kim D., Kumar P., Lee P. S., Rangnekar N., Bai P., Shete M., Elyassi B., Lee H. S., Narasimharao K., Basahel S. N., Al—Thabaiti S., Xu W., Cho H. J., Fetisov E. O., Thyagarajan R., DeJaco R. F., Fan W., Mkhoyan K. A., Siepmann J. I., Tsapatsis M., *Nature*, 2017, 543(7647), 690–694
- [30] Liu Y., Chin. J. Chem. Eng., 2019, 27(6), 1257—1271(刘毅. 中国化学工程学报, 2019, 27(6), 1257—1271)
- [31] Kumar P., Kim D. W., Rangnekar N., Xu H., Fetisov E. O., Ghosh S., Zhang H., Xiao Q., Shete M., Siepmann J. I., Dumitrica T., McCool B., Tsapatsis M., Mkhoyan K. A., Nat. Mater., 2020, 19(4), 443-449
- [32] Cao Z., Zeng S. X., Xu Z., Arvanitis A., Yang S. W., Gu X. H., Dong J. H., Sci. Adv., 2018, 4(11), eaau8634
  [33] Choi M., Na K., Kim J., Sakamoto Y., Terasaki O., Ryoo R., Nature, 2009, 461(7261), 246-249
- [34] Agrawal K. V., Topuz B., Jiang Z. Y., Nguenkam K., Elyassi B., Francis L. F., Tsapatsis M., Navarro M., AlChE J., **2013**, 59(9), 3458-3467
- [35] Maheshwari S., Jordan E., Kumar S., Bates F. S., Penn R. L., Shantz D. F., Tsapatsis M., J. Am. Chem. Soc.,
   2008, 130(4), 1507-1516
- [36] Ding H., Ni X. X., Zhang Y. X., Zhang J. S., Zeng Z. L., Qi M. L., Bai P., Guo X. H., CrystEngComm, 2017, 19(24), 3263-3270
- [37] Zhou M., Hedlund J., Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57(34), 10966-10970
- [38] Zhang M. Y., Su M. H., Meng W., Jiang N. Z., Wang Z., Mater. Rep., 2016, 30(27), 357-36(张梦瑶, 苏美慧, 孟万, 姜男哲, 王政. 材料导报, 2016, 30(27), 357-363)
- [39] Min B., Yang S. W., Korde A., Kwon Y. H., Jones C. W., Nair S., Angew. Chem. Int. Ed., 2019, 58(24), 8201-8205
- [40] Lee J. A., Meng L., Norris D. J., Scriven L. E., Tsapatsis M., Langmuir, 2006, 22(12), 5217-5219
- [41] Ban T., Ohwaki T., Ohya Y., Takahashi Y., Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38(22), 3324-3326
- [42] Liu X. F., Du S. Y., Zhang B. Q., Mater. Lett., 2013, 91, 195-197
- [43] Morawetz K., Reiche J., Kamusewitz H., Kosmella H., Ries R., Noack M., Brehmer L., Colloids Surf. A, 2002, 198, 409-414
- [44] Wang Z., Wee L. H., Mihailova B., Edler K. J., Doyle A. M., Chem. Mater., 2007, 19(24), 5806-5808
- [45] Wang Z., Yu T., Nian P., Zhang Q. C., Yao J. K., Li S., Gao Z. N., Yue X. L., Langmuir, 2014, 30(16), 4531-4534

- [46] Nian P., Su M. H., Yu T., Wang Z., Zhang B. X., Shao X. L., Jin X. Y., Jiang N. Z., Li S., Ma Q., J. Mater. Sci., 2015, 51(6), 3257–3270
- [47] Lee J. S., Ha K., Lee Y. J., Yoon K. B., Adv. Mater., 2005, 17(7), 837-841
- [48] Ha K., Lee Y. J., Lee H. J., Yoon K. B., Adv. Mater., 2000, 12(15), 1114-1117
- [49] Lee G. S., Lee Y. J., Yoon K. B., J. Am. Chem. Soc., 2001, 123(40), 9769-9779
- [50] Kulak A., Lee Y. J., Park Y. S., Yoon K. B., Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39(5), 950-953
- [51] Yoon K. B., Acc. Chem. Res., 2007, 40(1), 29-40
- [52] Park J. S., Lee G. S., Lee Y. J., Park Y. S., Yoon K. B., J. Am. Chem. Soc., 2002, 124(45), 13366-13367
- [53] Ha K., Lee Y. J., Chun Y. S., Park Y. S., Lee G. S., Yoon K. B., Adv. Mater., 2001, 13(8), 594-596
- [54] Lee J. S., Lim H., Ha K., Cheong H., Yoon K. B., Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45(32), 5288-5292
- [55] Lee J. S., Kim J. H., Lee Y. J., Jeong N. C., Yoon K. B., Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46(17), 3087-3090
- [56] Zhou M., Liu X. F., Zhang B. Q., Zhu H. M., Langmuir, 2008, 24(20), 11942-11946
- [57] Zhou M., Grahn M., Zhou H., Holmgren A., Hedlund J., Chem. Commun., 2014, 50(91), 14261-14264
- [58] Boudreau L. C., Kuck J. A., Tsapatsis M., J. Membr. Sci., 1999, 152(1), 41-59
- [59] Liu Y., Li Y. S., Yang W. S., Chem. Commun., 2009(12), 1520-1522
- [60] Liu Y., Li Y. S., Yang W. S., Langmuir, 2011, 27(6), 2327-2333
- [61] Zhou M., Hedlund J., J. Mater. Chem., 2012, 22(8), 3307-3310
- [62] Sun Y., Song C., Guo X., Liu Y., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, 12(4), 4494-4500
- [63] Liu Y., Li Y. S., Yang W. S., J. Am. Chem. Soc., 2010, 132(6), 1768-1769
- [64] Bonilla G., Diaz I., Tsapatsis M., Jeong H. K., Lee Y., Vlachos D. G., Chem. Mater., 2004, 16(26), 5697-5705
- [65] Veziri C. M., Palomino M., Karanikolos G. N., Corma A., Kanellopoulos N. K., Tsapatsis M., Chem. Mater., 2010, 22(4), 1492—1502
- [66] Lu X. F., Peng Y., Wang Z. B., Yan Y. S., Chem. Commun., 2015, 51(55), 11076-11079
- [67] Dai Y., Li Y., Zhang B. Q., Cryst. Growth Des., 2019, 19(8), 4521-4525
- [68] Peng Y., Xu R. L., Lu X. F., Jiang X. D., Wang Z. B., CrystEngComm, 2019, 21(28), 4141-4144
- [69] Peng Y., Xu R. L., J. Mater. Sci., 2020, 55(3), 967-975
- [70] Li X. M., Peng Y., Wang Z. B., Yan Y. S., CrystEngComm, 2011, 13(11), 3657-3660
- [71] Lu X. F., Peng Y., Wang Z. B., Yan Y. S., Microporous Mesoporous Mater., 2016, 230, 49-57
- [72] Li X. M., Yan Y. S., Wang Z. B., Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49(12), 5933-5938
- [73] Li Y. S., Yang W. S., J. Membr. Sci., 2008, 316(1-2), 3-17
- [74] Motuzas J., Julbe A., Noble R. D., Lee A. V. D., Beresnevicius Z. J., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, 92(1-3), 259-269
- [75] Liu Y., Hori A., Kusaka S., Hosono N., Li M. R., Guo A., Du D. Y., Li Y. S., Yang W. S., Ma Y. S., Matsuda R., Chem. Asian J., 2019, 14(12), 2072–2076
- [76] Zhou H., Li Y. S., Zhu G. Q., Liu J., Yang W. S., Sep. Purif. Technol., 2009, 65(2), 164-172
- [77] Motuzas J., Heng S., Lau P. P. S. Z., Yeung K. L., Beresnevicius Z. J., Julbe A., Microporous Mesoporous Mater., 2007, 99(1-2), 197-205
- [78] Liu Y., Li Y. S., Cai R., Yang W. S., Chem. Commun., 2012, 48(54), 6782-6784
- [79] Santos D., Rocha E. C. L., Santos R. L. M., Cancelas A. J., Franceschi E., Santos A. F., Fortuny M., Dariva C., Sep. Purif. Technol., 2017, 189, 347-356
- [80] Sun Y. W., Liu Y., Caro J., Guo X. W., Song C. S., Liu Y., Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57(49), 16088— 16093
- [81] Liu Y., Lu J. M., Liu Y., Chem. Asian J., 2020, 15(8), 1277-1280

- [82] Tung C. T. P., Kim H. S., Yoon K. B., Science, 2011, 334(6062), 1533-1538
- [83] Pham T. C., Nguyen T. H., Yoon K. B., Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52(33), 8693-8698
- [84] Agrawal K. V., Topuz B., Pham T. C., Nguyen T. H., Sauer N., Rangnekar N., Zhang H., Narasimharao K.,
- Basahel S. N., Francis L. F., Macosko C. W., Al-Thabaiti S., Tsapatsis M., Yoon K. B., *Adv. Mater.*, **2015**, 27(21), 3243–3249
- [85] Elyassi B., Jeon M. Y., Tsapatsis M., Narasimharao K., Basahel S. N., Al-Thabaiti S., AlChE J., 2016, 62(2), 556–563
- [86] Lu X. F., Yang Y. W., Zhang J. J., Yan Y. Y., Wang Z. B., J. Am. Chem. Soc., 2019, 141(7), 2916-2919
- [87] Kim D., Jeon M. Y., Stottrup B. L., Tsapatsis M., Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57(2), 480-485
- [88] Xomeritakis G., Lai Z. P., Tsapatsis M., Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40(2), 544-552
- [89] Vroon Z. A. E. P., Keizer K., Gilde M. J., Verweij H., Burggraaf A. J., J. Membr. Sci., 1996, 113(2), 293–300
- [90] Coronas J., Falconer J. L., Noble R. D., AlChE J., 1997, 43(7), 1797-1812
- [91] Van De Graaf J. M., Van Der Bijl E., Stol A., Kapteijn F., Moulijn J. A., Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37(10), 4071-4083
- [92] Keizer K., Burggraaf A. J., Vroon Z. A. E. P., Verweij H., J. Membr. Sci., 1998, 147(2), 159-172
- [93] Tuan V. A., Falconer J. L., Noble R. D., Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38(10), 3635-3646
- [94] Piera E., Bernai M. P., Salomón M. A., Coronas J., Menéndez M., Santamar á J., Stud. Surf. Sci. Catal.,
  1999, 125, 189—196
- [95] Gump C. J., Lin X., Falconer J. L., Noble R. D., J. Membr. Sci., 2000, 173(1), 35-52
- [96] Gora L., Jansen J. C., Maschmeyer T., Chem. Eur. J., 2000, 6(14), 2537-2543
- [97] Tuan V. A., Falconer J. L., Noble R. D., Microporous Mesoporous Mater., 2000, 41(1-3), 269-280
- [98] Matsufuji T., Nishiyama N., Matsukata M., Ueyama K., J. Membr. Sci., 2000, 178, 25-34
- [99] Li Y. S., Zhang X. F., Wang J. Q., Sep. Purif. Technol., 2001, 25(1-3), 459-466
- [100] Gora L., Nishiyama N., Jansen J. C., Kapteijn F., Teplyakov V., Maschmeyer T., Sep. Purif. Technol., 2001, 22-3(1-3), 223-229
- [101] Nishiyama N., Gora L., Teplyakov V., Kapteijn F., Moulijn J. A., Sep. Purif. Technol., 2001, 22, 295-307
- [102] Alfaro S., Arruebo M., Coronas J. N., Menéndez M., Santamarí A J., Microporous Mesoporous Mater., 2001, 50(2-3), 195-200
- [103] Hedlund J., Sterte J., Anthonis M., Bons A.-J., Carstensen B., Corcoran N., Cox D., Deckman H., De Gijnst
  W., De Moor P.-P., Lai F., McHenry J., Mortier W., Reinoso J., Peters J., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2002, 52(3), 179–189
- [104] Jareman F., Hedlund J., Sterte J., Sep. Purif. Technol., 2003, 32(1-3), 159-163
- [105] Gora L., Jansen J. C., J. Catal., 2005, 230(2), 269-281
- [106] Choi J., Ghosh S., King L., Tsapatsis M., Adsorption, 2006, 12(5-6), 339-360
- [107] Qiu H. E., Xu N., Kong L., Zhang Y., Kong X., Wang M. Q., Tang X. X., Meng D. N., Zhang Y. F., J. Membr. Sci., 2020, 611, 118361
- [108] Kim E., Choi J., Tsapatsis M., Microporous Mesoporous Mater., 2013, 170, 1-8
- [109] Xomeritakis G., Gouzinis A., Nair S., Okubo T., He M., Overney R. M., Tsapatsis M., Chem. Eng. Sci., 1999, 54(15-16), 3521-3531
- [110] Xomeritakis G., Nair S., Tsapatsis M., Microporous Mesoporous Mater., 2000, 38(1), 61-73
- [111] Choi J., Jeong H. K., Snyder M. A., Stoeger J. A., Masel R. I., Tsapatsis M., Science, 2009, 325(5940), 590-593
- [112] Lee T., Choi J., Tsapatsis M., J. Membr. Sci., 2013, 436, 79-89

[113] Wang Q., Wu A. M., Zhong S. L., Wang B., Zhou R. F., J. Membr. Sci., 2017, 540, 50-59

[114] Wu A. M., Tang C. Y., Zhong S. L., Wang B., Zhou J. J., Zhou R. F., Sep. Purif. Technol., 2019, 214, 51-60

[115] Sun K., Liu B., Zhong S. L., Wu A. M., Wang B., Zhou R. F., Kita H., Sep. Purif. Technol., 2019, 219, 90-99

[116] Stoeger J. A., Choi J., Tsapatsis M., Energy Environ. Sci., 2011, 4(9), 3479-3486

[117] Zhang H., Xiao Q., Guo X., Li N., Kumar P., Rangnekar N., Jeon M. Y., Al-Thabaiti S., Narasimharao K.,

Basahel S. N., Topuz B., Onorato F. J., Macosko C. W., Mkhoyan K. A., Tsapatsis M., Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55(25), 7184–7187

[118] Xomeritakis G., Tsapatsis M., Chem. Mater., 1999, 11(4), 875-878

[119] Gump C. J., Tuan V. A., Noble R. D., Falconer J. L., Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40(2), 565-577

[120] Hedlund J., Jareman F., Bons A. J., Anthonis M., J. Membr. Sci., 2003, 222(1-2), 163-179

[121] Lee P. S., Zhang X., Stoeger J. A., Malek A., Fan W., Kumar S., Yoo W. C., Al Hashimi S., Penn R. L.,
 Stein A., Tsapatsis M., J. Am. Chem. Soc., 2011, 133(3), 493-502

[122] Yoo W. C., Stoeger J. A., Lee P.-S., Tsapatsis M., Stein A., Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49(46), 8699-8703

[123] Banihashemi F., Meng L., Babaluo A. A., Lin Y. S., Ind. Eng. Chem. Res., 2018, 57(47), 16059-16068

[124] Wang X. R., Zhang C., Zhang Y. T., Hong Z., Gu X. H., Membr. Science Technol., 2020, 40(1), 313—321(王学瑞,张春,张玉亭,洪周,顾学红, *膜科学与技术*, 2020, 40(1), 313—321)

[125] Sun Y. W., Song C. S., Guo X. W., Liu Y., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, 12(4), 4494-4500

[126] Heng S., Lau P. P. S., Yeung K. L., Djafer M., Schrotter J. C., J. Membr. Sci., 2004, 243(1-2), 69-78

[127] Wang L., Zhang C., Gao X. C., Peng L., Jiang J., Gu X. H., J. Membr. Sci., 2017, 539, 152-160

[128] Panduro E. A. C., Assaker K., Beuvier T., Blin J. L., Stebe M. J., Konovalov O., Gibaud A., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9(3), 3093-3101

[129] Kondoh E., Segawa K., Watanabe M., Jin L. H., Zhang L. P., Baklanov M. R., Jpn. J. Appl. Phys., 2017, 56(7S2)

[130] Yang S. W., Kwon Y. H., Koh D. Y., Min B., Liu Y. J., Nair S., ChemNanoMat, 2019, 5(1), 61-67

## **Research Progress on Zeolite Layer Preparation via Oriented Seeded**

# Growth

### Liu Yi, Liu Yi<sup>\*</sup>

State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian, 116024

Abstract In recent decades, fabrication of zeolite layers has attracted much research interest

due to their potential applications in fields of separation, catalysis, sensing, and anticorrosion.

Among them, uniformly oriented zeolite layers which benefit from reduced diffusion path

lengths and decreased grain boundary defects have become the focus of people's attention. In

this review article, major achievements made in oriented zeolite layer preparation was reviewed and commented with particular emphasis on the preparation of two-dimensional MFI nanosheets, deposition of *b*-oriented MFI seed monolayers, and microstructural manipulation of *b*-oriented MFI layers during secondary growth. Moreover, major problems hindering their bulk production were introduced and possible solutions were proposed. Finally, further development in this research field was highlighted.

Keywords Zeolites; Orientation; Seed layer; Membrane; Separation