

## 以开孔的二维 MFI 纳米片为构筑单元制备沸石片膜

吴云琴<sup>1</sup> 郑璐康<sup>1</sup> 陈 琦<sup>1</sup> 俞梦婷<sup>1</sup> 王金桂<sup>2</sup> 张富民<sup>1</sup> 肖 强<sup>\*,1</sup> 朱伟东<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 浙江师范大学先进催化材料教育部重点实验室, 金华 321004)

(<sup>2</sup> 齐鲁工业大学化学与制药工程学院, 济南 250353)

**摘要:** 以食人鱼溶液(体积比为 3:1 的 95%~98%(w/w)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 30%(w/w)H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合液)处理多层 MFI(ML-MFI)除去有机结构导向剂(OSDA),经超声剥离和沉降纯化后得到了开孔的 MFI 沸石纳米片。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、傅立叶变换红外光谱(FT-IR)和热重分析(TGA)等手段对得到的 MFI 沸石纳米片进行表征,发现食人鱼溶液处理可移除 ML-MFI 中的 OSDA,再经超声剥离得到可分散、开孔的 MFI 沸石纳米片。将 MFI 沸石纳米片用简单抽滤的方式沉积到自制 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上,不经二次生长得到了连续的沸石纳米片膜。单组分气体渗透性能测试结果表明,制备的 MFI 沸石纳米片膜对正/异丁烷的理想选择性为 4.1~5.8,正丁烷的渗透速率为  $2.2 \times 10^{-7} \sim 4.1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。

**关键词:** 沸石;膜;纳米结构;纳米片;食人鱼溶液;异构体分离

中图分类号: TQ028.8 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)01-0089-06

DOI: 10.11862/CJIC.2019.012

## Fabrication of Zeolite Membranes Using Two-Dimensional Open-Pore MFI Nanosheets as Building Blocks

WU Yun-Qin<sup>1</sup> ZHENG Lu-Kang<sup>1</sup> CHEN Qi<sup>1</sup> YU Meng-Ting<sup>1</sup> WANG Jin-Gui<sup>2</sup>  
ZHANG Fu-Min<sup>1</sup> XIAO Qiang<sup>\*,1</sup> ZHU Wei-Dong<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials,  
Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

(<sup>2</sup>School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China)

**Abstract:** Open-pore MFI zeolite nanosheets were prepared by removal of organic structure-directing agents (OSDA) from a multilamellar MFI zeolite (ML-MFI) using a mixture of 95%~98%(w/w)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 30%(w/w)H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}:V_{\text{H}_2\text{O}_2}=3:1$  (known as piranha solution), followed by ultrasonication for exfoliation and sedimentation for purification. The exfoliated MFI zeolite nanosheets were characterized by various techniques, such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmittance electron microscope (TEM), N<sub>2</sub> adsorption-desorption, Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) and thermal gravimetric analyzer (TGA), etc., indicating that OSDA was removed after the piranha solution treatment and dispersed, open-pore MFI nanosheets were obtained followed by exfoliation through ultrasonication. Continuous MFI nanosheet membranes were prepared by depositing the open-pore MFI nanosheets on home-made alumina disc supports by a simple vacuum-assisted filtration method. Single gas permeance tests on the MFI zeolite nanosheet membranes indicated that ideal selectivities for *n*-butane over *i*-butane of 4.1~5.8 with a permeance of *n*-butane of  $2.2 \times 10^{-7} \sim 4.1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  were achieved.

**Keywords:** zeolites; membranes; nanostructures; nanosheets; piranha solution; isomer separation

收稿日期: 2018-09-03。收修改稿日期: 2018-11-12。

国家自然科学基金(No.21471131, 21576243)和浙江省新苗人才计划资助项目(No.2017R404018)资助。

\*通信联系人。E-mail: xiaoq@zjnu.cn

## 0 引言

二维材料如(氧化)石墨烯,具有低至单原子层的厚度、高柔韧性、化学惰性等一些特性<sup>[1-4]</sup>,以其为构筑单元制备的超薄(氧化)石墨烯片膜,在气体分离<sup>[4-6]</sup>、水纯化<sup>[7-8]</sup>、离子筛分<sup>[9]</sup>等方面均显示了良好的性能。杨维慎及其合作者<sup>[10-11]</sup>通过湿球磨法剥离层状金属有机骨架(MOF),制备了孔径为 0.21 nm、厚度为 1 nm 的 MOF 纳米片,以其为构筑单元直接制备了超薄 MOF 膜,借助于 MOF 骨架中微孔的分子筛分作用,得到的 MOF 膜显示了较高的气体渗透速率和分子尺寸选择性。此外,Zhong 等<sup>[12]</sup>将直接合成的二维层状沸石类咪唑骨架(ZIF)ZIF-L 铺到多孔载体上,经二次生长后制备了晶体取向 ZIF 膜,显示了一定的  $\text{H}_2/\text{N}_2$  和  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  分离性能。Ying 等<sup>[13]</sup>通过氧化石墨烯(GO)辅助的层层叠装方法将二维共价三嗪基骨架(CTF-1)纳米片沉积制备了超薄共价有机骨架(COF)膜,该膜在  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  分离中显示了较高的  $\text{H}_2$  渗透速率。

相比于石墨烯片膜、MOF 及 COF 纳米片膜,沸石分子筛膜具有微孔性、耐高温、耐溶胀、分子筛分等特性,在高效膜分离过程中(如  $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 、醇-水分离、二甲苯分离等)具有广阔的应用前景<sup>[14-16]</sup>。沸石分子筛膜通常采用二次生长法合成,即是先将沸石晶种预先涂覆在载体上,然后晶化后再焙烧。刘秀凤等<sup>[17]</sup>将通过二次生长制备的 silicalite-1 膜进行表面改性,改性后乙醇的分离因子较之前提高了 5 倍,最高可达 21.6。张飞等<sup>[18]</sup>在含氟体系中,在大孔莫来

石支撑体上预涂覆晶种快速合成了取向生长的 T 型分子筛膜,展现了良好的异丙醇/水分离性能。罗益韦等<sup>[19]</sup>考察了晶种尺寸形貌及晶化温度对 T 型沸石膜的形成演化过程以及分离性能的影响,采用合适尺寸晶种制得了良好水热稳定性及耐酸性的高性能 T 型沸石膜。Tsapatsis 课题组通过聚苯乙烯(PS)熔融共混的方式剥离多层结构的 MFI (Multilamellar MFI, ML-MFI)沸石,得到了可分散的二维沸石纳米片。将其沉积到多孔载体上,经二次生长制备了超薄、b 轴取向的 MFI 沸石分子筛膜<sup>[20]</sup>。值得注意的是,PS 熔融共混法剥离后的 MFI 沸石纳米片中含有有机结构导向剂(OSDA),直接构筑的 MFI 沸石纳米片膜经焙烧除去 OSDA 后并无选择性。最近我们采用一种湿氧化方法处理该 MFI 沸石纳米片,得到了无 OSDA 的 MFI 型沸石纳米片,然后将其沉积在多孔高分子平板载体聚苯并咪唑(PBI)上,未经二次生长直接制备了 MFI 沸石纳米片膜,该沸石片膜显示了一定的丁烷异构体选择性(正/异丁烷选择性约为 5.4)<sup>[21]</sup>。该法首先需要经过 PS 熔融共混剥离 ML-MFI,再通过湿氧化法除去模板剂,由于 PS 熔融共混法存在剪切力过大、剥离过程复杂等问题,难以得到大尺寸沸石纳米片。本文采用食人鱼溶液先除去 ML-MFI 中的 OSDA,削弱层间作用力,然后在超声作用下剥离 ML-MFI,得到了大尺寸、开孔的 MFI 沸石纳米片。将得到开孔的 MFI 沸石纳米片沉积在多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上制备了 MFI 沸石纳米片膜,该膜显示了一定的丁烷异构体选择性(图 1)。

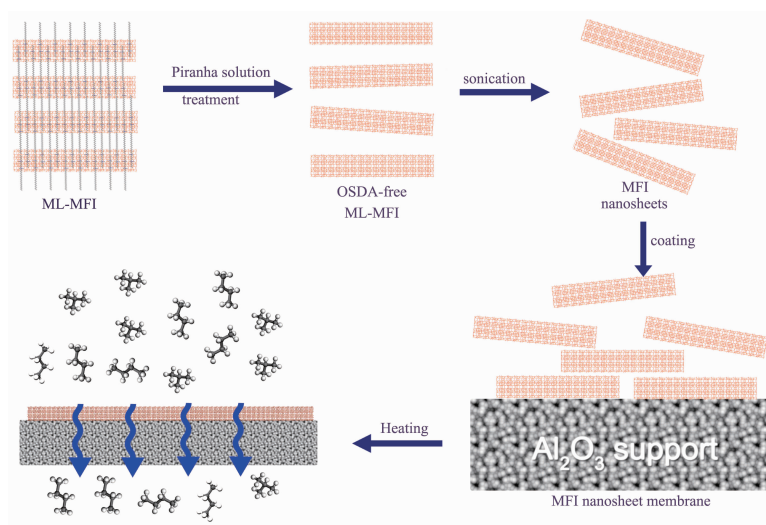


图 1 ML-MFI 沸石剥离及 MFI 沸石纳米片膜制备过程示意图

Fig.1 Schematic of the exfoliation of ML-MFI and fabrication of MFI nanosheets membranes

## 1 实验方法

### 1.1 MFI沸石纳米片的制备

多层 MFI(ML-MFI)参照文献合成<sup>[21]</sup>。将合成的 ML-MFI 用食人鱼溶液(体积比为 3:1 的 95%~98% (w/w)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 30% (w/w)H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合液)80 °C 处理 24 h,重复 4 次。然后在 45 kHz 下水浴超声 10 h,沉降 7 d 后取上清液即可得到开孔的 MFI 沸石纳米片悬浮液。

### 1.2 MFI 沸石纳米片膜的制备

氧化铝载体参照文献制备<sup>[24]</sup>。取 10 g 去离子水,滴加 68% (w/w)HNO<sub>3</sub> 调节 pH 值为 2.2,分多次加入 10 g  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,取 30  $\mu$ L 正辛醇加入到氧化铝悬浊液中,超声 90 min 后脱泡,形成均匀分散的悬浊液。取 2.4 mL 氧化铝悬浊液滴于模具中,在 13~14 kPa 压力下抽滤,形成的 3 mm 厚的载体在烘箱中 80 °C 干燥,再置于马弗炉中 1 050 °C 焙烧 3 h,即可得到表面光滑的氧化铝载体。自制的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体片在使用之前用食人鱼溶液浸泡使其表面羟基化。取 2 mL MFI 沸石纳米片悬浮液滴到载体上,负压下抽滤,晾干后,80 °C 干燥便可得到连续的 MFI 沸石纳米片膜。

### 1.3 表征

扫描电子显微镜(SEM)采用日本 Hitachi S-4800 型仪器,加速电压为 5 kV,样品喷金后测试;透射电子显微镜(TEM)采用日本 JEOL 公司生产的 JEM-2100F 型显微镜,加速电压 200 kV;X 射线衍射(XRD)在 Bruker 生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪上测定,Cu K $\alpha$  靶,入射光波长  $\lambda=0.154$  nm,电压 40 kV,电流 40 mA,扫描速率 2.4°·min<sup>-1</sup>,扫描步长 0.03°,扫描范围  $2\theta=0.5^\circ\sim40^\circ$ ;77 K 下 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线于美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 物理吸附仪上测定,样品测定前在 623 K 下真空脱气 4 h。红外光谱(FT-IR)在 Nicolet NEXUS670 型红外光谱仪上测定,扫描范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>。热重分析(TG)在德国 NETZSCH 公司 STA-449C 型热重分析仪上进行,升温速率 10 K·min<sup>-1</sup>,空气气氛。

### 1.4 单组分气体渗透性能测试

采用真空-体积法测试膜的单组分渗透性能<sup>[22]</sup>,根据透过侧压力随时间的升高计算单组分气体渗透速率( $P$ ),单位为 mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>·Pa<sup>-1</sup>。测试温度为 293 K,气体流速为 30 mL·min<sup>-1</sup>,测试压力为 1.0×

10<sup>5</sup> Pa。理想选择性为  $\alpha_{n/i}=P_n/P_i$ ,其中  $P_n$  为正丁烷渗透速率, $P_i$  为异丁烷渗透速率。

## 2 结果与讨论

合成的 ML-MFI 在  $2\theta=1^\circ\sim5^\circ$  之间有 2 个衍射峰,归属于平行于  $b$  轴方向的层状结构衍射峰<sup>[23]</sup>,根据布拉格方程  $2d\sin\theta=n\lambda$ ,其中  $d$  为晶面间距, $\theta$  为入射 X 射线与相应晶面的夹角, $\lambda$  为 X 射线的波长, $n$  为衍射级数,计算可知(100)晶面间距  $d_{100}=6.15$  nm;在  $7^\circ\sim10^\circ$  和  $22^\circ\sim25^\circ$  之间的衍射峰为典型 MFI 结构衍射峰(图 2a)。经食人鱼溶液处理和超声剥离后,在  $1^\circ\sim5^\circ$  之间没有观察到衍射峰,说明经处理后 ML-MFI 的层状结构消失;而在高角度区归属于 MFI 结构的衍射峰清晰可见,表明处理后的样品仍保持 MFI 晶体结构(图 2b)。

从红外光谱图看出,ML-MFI 经过食人鱼溶液处理后,在 2 850~3 000 和 1 300~1 500 cm<sup>-1</sup> 处归

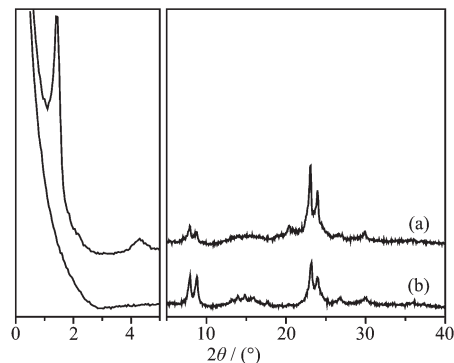


图2 (a) ML-MFI 原粉和(b) 剥离的 MFI 纳米片的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of (a) as-synthesized ML-MFI and (b) exfoliated MFI nanosheets

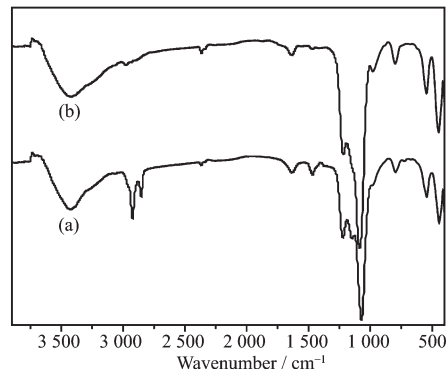


图3 (a) ML-MFI 原粉和(b) 剥离的 MFI 纳米片的 FT-IR 图

Fig.3 FT-IR spectra of (a) as-synthesized ML-MFI and (b) exfoliated MFI nanosheets

属于 OSDA 的 C-H 键的伸缩振动峰和弯曲振动峰几乎全部消失,说明有机模板剂物种从 ML-MFI 的孔道中被有效脱除;且观察到 450 以及 554  $\text{cm}^{-1}$  处对应于 MFI 型分子筛 T-O-T 的特征峰并未有明显变化,剥离的 MFI 沸石纳米片在 980  $\text{cm}^{-1}$  处出现振动峰,表明经食人鱼溶液处理后,沸石骨架中出现 T-OH 结构<sup>[24]</sup>。

ML-MFI 经过食人鱼溶液处理前后的热失重曲线图显示(图 4),ML-MFI 原粉在 473 K 下开始快速失重,一般认为这对应于沸石分子筛中有机结构导向剂的分解,到 923 K 时失重结束,最终失重率为 41.6%;经过食人鱼溶液处理 1 次后,失重率为 19.4%。本文中 OSDA 分子式为  $[(\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{13})\text{Br}_2, \text{C}_{22-66}\text{Br}_2]$ , 在 ML-MFI 合成后  $\text{C}_{22}\text{H}_{45}$  端(占  $\text{C}_{22-66}$  总重 54.6%) 在 MFI 层间,而  $\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{13}$  端(占 45.4%) 在 MFI 层内,根据失重率推断,经过食人鱼溶液 1 次处理后,除去了位于 ML-MFI 层间的  $\text{C}_{22}\text{H}_{45}$  端,而  $\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{13}$  端仍在 ML-MFI 的层内。ML-MFI 经过食人鱼溶液 2 次处理后,使位于 ML-MFI 层内的  $\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{13}$  端进一步分解,其失重率降至 8.8%;食人鱼溶液处理 4 次后失重率最终为 3.7%。采用更多的处理次数并不能明显减少失重,但是会带来回收率降低等问题,因此我们采用食人鱼溶液处理 4 次后剥离 ML-MFI。

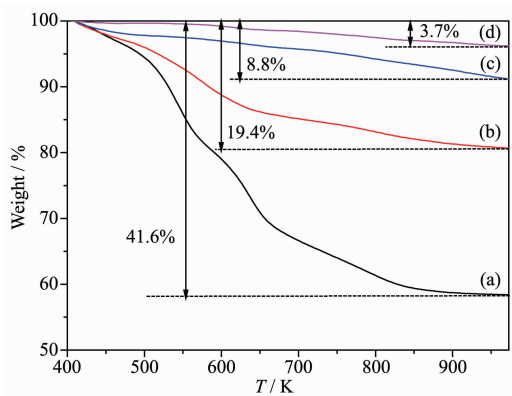


图 4 (a) ML-MFI 原粉和食人鱼溶液处理(b) 1、(c) 2、(d) 4 次后样品的热重曲线

Fig.4 TG curves of (a) as-synthesized and piranha solution treated ML-MFI for (b) one, (c) two and (d) four time

合成的 ML-MFI 沸石中含有 OSDA, 孔道被 OSDA 占据而不能被利用。对食人鱼溶液处理 4 次后的 ML-MFI 沸石进行 77 K 下  $\text{N}_2$  吸附-脱附测试,

该曲线在低压区  $\text{N}_2$  吸附等温线快速上升,是典型的 I 型等温线。在中高压存在“回滞环”,这是由 ML-MFI 中 MFI 片层堆砌形成的介孔引起的。在相对压力为 0.01 时  $\text{N}_2$  的微孔吸附量约为  $82 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 比表面积( $S_{\text{BET}}$ )为  $388 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。将该样品进一步在 823 K 下高温焙烧 5 h 后,其吸附等温线并未有明显变化,在相对压力为 0.01 时  $\text{N}_2$  的微孔吸附量约为  $85 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $S_{\text{BET}}$  为  $396 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。对比文献报道<sup>[21]</sup>,可以认定剥离后的 MFI 沸石纳米片孔道中的 OSDA 被移除,孔道打开。

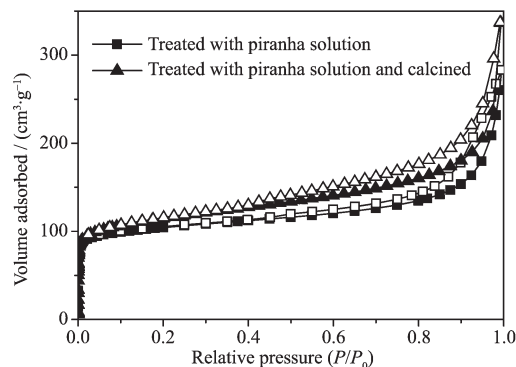


图 5 77 K 下经食人鱼溶液处理后 (a) 和食人鱼溶液处理再焙烧后的 (b) ML-MFI 沸石的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线

Fig.5  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms at 77 K of ML-MFI treated with piranha solution (a) and treated with piranha solution and calcined (b)

合成的 ML-MFI 是一种具有花瓣层状结构的晶体,大小为 5  $\mu\text{m}$  左右(图 6a)。经食人鱼溶液处理和超声剥离后,沉降纯化移除未剥离的 MFI 颗粒,得到了可分散的 MFI 沸石纳米片,相比于 PS 熔融共混法剥离 ML-MFI 得到的沸石纳米片( $\sim 200 \text{ nm}$ )<sup>[20]</sup>,本文得到的 MFI 沸石纳米片更大,其尺寸可达 1  $\mu\text{m}$  以上,大尺寸的纳米片更有利于构筑沸石片膜(图 6b)。从 TEM 照片可清楚地观察到 MFI 纳米片具有规则的  $b$  轴方向上的直孔道(图 6c),该 MFI 沸石纳米片可容易地分散在去离子水中,具有明显的丁达尔效应(图 6d)。

将此开孔的 MFI 沸石纳米片通过简单抽滤的方式沉积到氧化铝片状载体上,经干燥后得到 MFI 沸石纳米片膜。图 7(a,d)为氧化铝载体的表面形貌,其表面平整,孔隙均匀。MFI 沸石纳米片沉积在载体上之后,纳米片层之间紧密地结合在一起,形成连续的沸石纳米片膜(图 7(b,e))。食人鱼溶液处理消除 ML-MFI 中 OSDA 的同时,也会使 MFI 沸石纳米

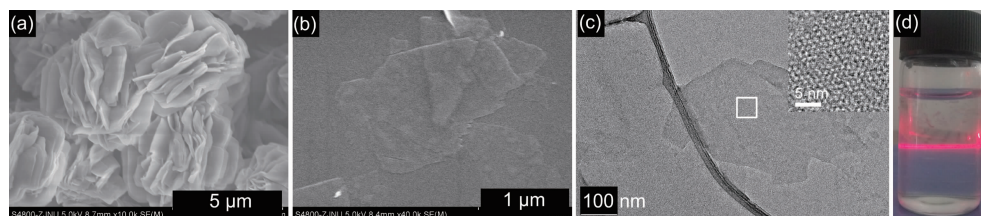


图 6 (a) ML-MFI 原粉和(b) 剥离的 MFI 沸石纳米片的 SEM 图; (c) 剥离的 MFI 沸石纳米片的 TEM 图; (d) MFI 沸石纳米片悬浮液的丁达尔效应照片

Fig.6 SEM images of (a) ML-MFI and (b) exfoliated MFI nanosheets; (c) TEM image of exfoliated MFI; (d) Photograph of Tyndall effect of MFI nanosheet aqueous solution

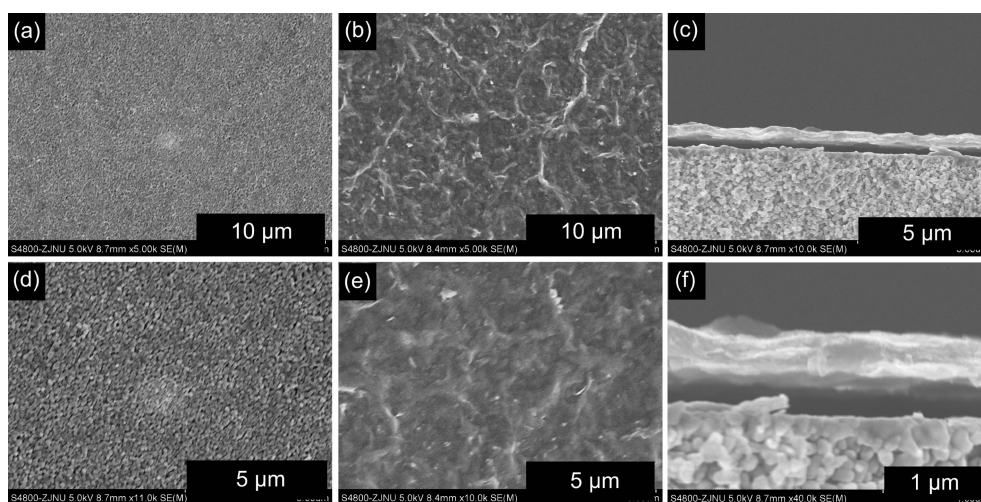


图 7 氧化铝载体表面 (a, d)、MFI 沸石纳米片膜表面 (b, e)和截面 (c, f)的 SEM 图

Fig.7 Top-view SEM images of (a, d) alumina disc support, (b, e) MFI nanosheet membrane and (c, f) cross-sectional ones of MFI nanosheet membrane

片表面羟基化,这些表面富羟基的纳米片在载体表面沉积并移除溶剂后,依靠羟基作用力(主要是氢键)结合到一起形成沸石纳米片膜。从 MFI 沸石纳米片膜截面 SEM 图可以看出(图 7(c,f)),MFI 沸石纳米片沉积到载体上,不需二次生长和高温焙烧过程,仅通过加热移除溶剂,就在载体表面形成了连续的纳米片膜。纳米片层之间紧密结合在一起,膜层内没有出现缺陷,膜厚度约为 400 nm。沸石纳米片膜有从载体表面脱离迹象,表明沸石纳米片膜与载体间的作用力仍有待加强;但另一方面也说明 MFI 沸石纳米片间作用力较强,能形成连续的沸石片膜。增强沸石纳米片膜与载体间的作用力以及降

低膜厚度有可能解决膜脱落问题。

平行制备了 3 个沸石纳米片膜,并分别进行丁烷异构体单组份渗透性能测试,结果见表 1。制备的沸石纳米片膜显示了一定的丁烷异构体选择性,正丁烷对异丁烷的理想选择性为 4.1~5.8 之间,正丁烷渗透速率在  $2.2 \times 10^{-7} \sim 4.1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  之间,这与先前报道的在聚合物载体上制备的 MFI 沸石纳米片膜具有相近的异构体分离性能<sup>[21]</sup>。虽然仍大幅低于 Agrawal 等<sup>[25]</sup>通过二次生长并焙烧后制备的 MFI 沸石膜的丁烷异构体选择性(正/异丁烷选择性为 47~62),但该结果表明采用先除 OSDA 再剥离的方法得到的 MFI 沸石纳米片作为构筑单元,可以

表 1 MFI 沸石纳米片膜单组分气体渗透性能

Table 1 Pure gas permeance performance on MFI zeolite nanosheet membranes

| Membrane | $P_n / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$ | $P_i / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$ | $\alpha_{ni}$ |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 1        | $2.2 \times 10^{-7}$                                                              | $3.8 \times 10^{-8}$                                                              | 5.8           |
| 2        | $1.6 \times 10^{-7}$                                                              | $2.9 \times 10^{-8}$                                                              | 5.4           |
| 3        | $4.1 \times 10^{-7}$                                                              | $1.0 \times 10^{-7}$                                                              | 4.1           |

构筑具有异构体选择性的 MFI 沸石纳米片膜。在实验中,我们发现采用未纯化的 MFI 沸石纳米片制备的膜无异构体选择性,这可能是未剥离的 MFI 沸石颗粒破坏了纳米片膜的完整性,使得膜失去选择性。通过采用进一步纯化的 MFI 沸石纳米片和加强沸石纳米片间的作用力,有望得到具有更高选择性的 MFI 沸石纳米片膜。

### 3 结 论

采用多次食人鱼溶液处理的方式可移除 ML-MFI 中的 OSDA,经超声剥离并沉降纯化后得到了可分散、大尺寸、开孔的 MFI 沸石纳米片。将开孔的 MFI 沸石纳米片沉积到氧化铝载体上制备了连续的 MFI 沸石纳米片膜,丁烷异构体渗透测试结果显示 MFI 沸石膜对正/异丁烷的理想选择性为 4.1~5.8,正丁烷通量为  $2.2 \times 10^{-7} \sim 4.1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。以开孔的 MFI 沸石纳米片为构筑单元,不经二次生长直接制备沸石纳米片膜,开辟了一条新的沸石分子筛膜制备途径。

#### 参考文献:

- [1] Geim A K, Novoselov K S. *Nat. Mater.*, **2007**,**6**(3):183-191
- [2] Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, et al. *Science*, **2011**,**331**(6017):568-571
- [3] Zhuang X D, Mai Y Y, Wu D Q, et al. *Adv. Mater.*, **2015**,**27**(3):403-427
- [4] Ding L, Wei Y Y, Wang Y J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**,**56**(7):1825-1829
- [5] Kim H W, Yoon H W, Yoon S M, et al. *Science*, **2013**,**342**(6154):91-95
- [6] Li H, Song Z N, Zhang X J, et al. *Science*, **2013**,**342**(6154):95-98
- [7] Han Y, Xu Z, Gao C, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**,**23**(29):3693-3700
- [8] Shen H P, Wang N X, Ma K, et al. *J. Membr. Sci.*, **2017**, **527**:43-50
- [9] Chen L, Shi G S, Shen J, et al. *Nature*, **2017**,**550**:380-383
- [10] Peng Y, Li Y S, Ban Y J, et al. *Science*, **2014**,**346**(6215):1356-1359
- [11] Peng Y, Li Y S, Ban Y J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**,**56**(33):9757-9761
- [12] Zhong Z X, Yao J F, Chen R Z, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(30):15715-15722
- [13] Ying Y P, Liu D H, Ma J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**,**4**(35):13444-13449
- [14] Morigami Y, Kondo M, Abe J, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2001**,**25**(1/2/3):251-260
- [15] Caro J, Noack M. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**,**115**(3):215-233
- [16] Lai Z P, Bonilla G, Diza I, et al. *Science*, **2003**,**300**(5618):456-460
- [17] LIU Xiu-Feng(刘秀凤), LIU Wei(柳伟), ZHENG Meng-Yao(郑孟瑶), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(12):2706-2712
- [18] ZHANG Fei(张飞), ZHENG Yi-Hong(郑艺鸿), GUI Tian(桂田), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(8):1845-1854
- [19] LUO Yi-Wei(罗益韦), PAN En-Ze(潘恩泽), CHU Jing-Jing(褚晶晶), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(7):1351-1364
- [20] Agrawal K V, Zhang X, Elyassi B, et al. *Science*, **2011**,**334**(6052):72-75
- [21] Zhang H, Xiao Q, Guo X H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**,**559**(25):7184-7187
- [22] WANG Ya-Dan(王亚丹), XIAO Qiang(肖强), ZHONG Yi-Jun(钟依均), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2017**,**33**(10):2058-2063
- [23] Na K, Park W, Seo Y, et al. *Chem. Mater.*, **2011**,**23**(5):1273-1279
- [24] Ding H, Ni X X, Zhang Y X, et al. *CrystEngComm*, **2017**, **19**(24):3263-3270
- [25] Agrawal K V, Topuz B, Phan T C T, et al. *Adv. Mater.*, **2015**,**27**(21):3243-3249