

MFI沸石纳米片及*b*轴取向MFI沸石薄膜的制备

宋文森 Hammad Saulat 颜 韬 吕金印 杨建华* 鲁金明 张 艳

(大连理工大学化工学院, 吸附与无机膜研究所, 精细化工国家重点实验室, 大连 116024)

摘要: 我们通过自下而上(bottom-up)的方法制备了高宽深比、高结晶度的*b*轴方向上超薄的MFI沸石纳米片, 为制备*b*轴取向MFI沸石薄膜提供了基础。采用滑动涂覆法(slip coating method)在玻璃片载体上制备了厚度约为100 nm的*b*轴取向MFI纳米片晶种层。采用无模板剂二次生长法, 抑制晶种层面外孪晶生长, 实现了晶种层的面内外延生长。在合成体系的 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.03:1.3:0.89$ 、晶化时间48 h、晶化温度180 °C时, 制备了厚度约为200 nm的连续致密的*b*轴取向MFI沸石膜, 与基于四丙基氢氧化铵(TPAOH)的常规合成溶液水热二次生长制备的MFI沸石膜相比, 厚度降低了90%, 并且保持了晶种层的*b*轴取向性。

关键词: 二维材料; MFI沸石纳米片; *b*轴取向MFI沸石膜

中图分类号: O613.72 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)09-1781-09

DOI: 10.11862/CJIC.2022.159

Preparation of MFI Zeolite Nanosheets and *b*-Oriented MFI Zeolite Film

SONG Wen-Sen Hammad Saulat YAN Tao LÜ Jin-Yin

YANG Jian-Hua* LU Jin-Ming ZHANG Yan

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Institute of Adsorption and Inorganic Membrane,
School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

Abstract: Herein, the bottom-up method was utilized for the synthesis of MFI nanosheet with a high aspect ratio and crystallinity by using homemade dC5 (bis-1,5(tripropyl ammonium)). *b*-Oriented MFI nanosheets seed layer was coated on glass supports by slip coating method with an average thickness of about 100 nm. The SDA (structure-directing agent) free secondary growth of the MFI nanosheet layer was conducted to effectively seal the interlayer and nanoscale gap among the nanosheet layer. The SDA-free secondary growth effectively preserves the *b*-orientation of the MFI film while maintaining the minimal thickness. A continuous and dense *b*-oriented MFI zeolite film with a thickness of about 200 nm was prepared under $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.03:1.3:0.89$ with a crystallization time and temperature of 48 h and 180 °C, respectively. A significant decrease was observed in the thickness (approximately 90%) of the synthesized film by the SDA-free secondary growth method as compared to MFI zeolite film prepared by the conventional secondary growth method containing tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) as SDA that fails to preserve the desired *b*-orientation of the film.

Keywords: two-dimensional material; MFI zeolite nanosheet; *b*-oriented MFI zeolite film

收稿日期: 2022-03-28。收修改稿日期: 2022-06-04。

国家自然科学基金项目(No.21776032)和国家自然科学基金创新群体项目(No.22021005)资助。

*通信联系人。E-mail: yjianhua@dlut.edu.cn

0 引言

沸石分子筛膜因其规则的孔道结构、较高的化学和热稳定性,可调变的骨架硅铝比等特性,在分离^[1,2]、催化^[3]、传感器^[4]及金属防腐^[5]等领域有着广泛的应用前景。其中,MFI沸石分子筛膜具有多维孔道网络,其孔道体系由相互交叉的直孔道和正弦型孔道构成,孔口直径分别为 $0.56\text{ nm}\times 0.53\text{ nm}$ 和 $0.55\text{ nm}\times 0.51\text{ nm}$,孔口大小与许多工业上重要的有机物分子的大小相接近,在乙醇/水、二甲苯异构体、丁烷异构体等分离体系中有很大应用前景,其结晶孔道拓扑结构如图1所示^[6]。MFI型沸石在 b 轴方向上为直孔道,扩散通道短,渗透阻力小^[7],所以, b 轴取向MFI沸石膜因其一维直孔道垂直于载体表面,有望实现更大的气体渗透速率。而且 b 轴取向MFI沸石膜在化学传感器^[8]、催化^[9]、光电材料^[10]、金属防腐涂层^[11]等方面也有着广泛的应用前景,沸石膜的厚度和表面平整度会显著地影响膜的性能。所以,制备纳米级厚度的 b 轴取向MFI沸石膜是沸石材料领域的重要研究方向,但目前仍具有较大的挑战性。

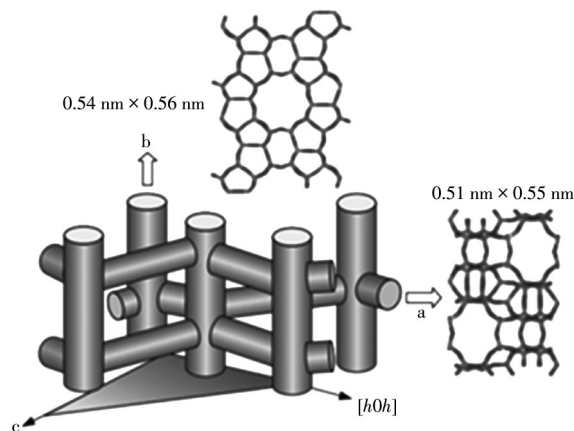


图1 MFI型沸石孔道结构示意图^[6]

Fig.1 Schematic diagram of the pore structure of MFI zeolite^[6]

当前,基于沸石2D纳米片材料制备超薄取向沸石膜引起了研究人员的广泛关注。因为其兼具沸石分子筛材料固有的规则的结晶孔道和超薄特性,所以,由纳米片为构筑单元制备取向沸石膜有望突破传统MFI沸石膜的厚度限制,将厚度控制在纳米级,拓展其在分离、化学传感器、光电材料、金属防腐涂层等领域的应用范围。

目前制备MFI纳米片主要有2种方法,分别是自上而下方法^[11-14]和自下而上方法^[15-16]。2011年,

Varoon等^[12]采用自上而下的方法,熔融共混剥离沸石纳米片聚集体得到了厚度约为 3 nm 的MFI纳米片,但该方法过程复杂、产率较低且容易产生破碎的亚微米级别纳米片;Luo等^[13]将氧化石墨烯(GO)引入沸石纳米片聚集体的合成体系,并经过剥离过程得到了厚度约为 15 nm 的MFI沸石纳米片;Liu等^[11]使用四丙基氢氧化铵(TPAOH)水溶液在一定的水热温度和时间下对传统棺材形状MFI沸石晶体进行蚀刻,得到了平均厚度约为 25 nm 的MFI纳米片,该方法操作简单、产率较高,缺点是制备的纳米片厚度相对较大,宽深比较小(约为40)。

2017年,Jeon等^[15]开发了自下而上的方法,即由MFI纳米晶体在模板剂 $\text{dC5}((\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_5\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)_3))$ 的作用下直接生长成为高的宽深比的MFI纳米片,该方法制备的纳米片厚度约为 5 nm ,且不需要剥离过程,避免了纳米片的碎片化,为后续MFI纳米片薄膜的制备及应用奠定了基础。2018年,Cao等^[16]将铝元素引入纳米片的自下而上合成过程,制备了厚度约为 5 nm 的ZSM-5纳米片,不同硅铝比的ZSM-5纳米片的制备也为开发催化剂、吸附剂和膜传感器提供了新的机遇。

由纳米片直接堆叠成为致密膜可以最大程度上发挥纳米片的超薄特性。Peng等^[17]利用热滴涂自组装法将 $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 纳米片直接堆叠,制备了厚度仅有几个纳米的分离膜层,对 H_2/CO_2 混合气体分离因子达到200, H_2 渗透速率约为 $9.0\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ 。但沸石纳米片因为其刚性结构,通过直接堆叠难以封闭层间的非选择性间隙,所以目前由沸石纳米片构筑超薄沸石膜的主要方法为二次生长法。

由MFI纳米片二次生长制备 b 轴取向MFI沸石膜存在2个关键问题:(1)由MFI纳米片在载体上制备 b 轴取向晶种层,如何在保持取向性的同时尽量减少晶间间隙;(2)二次生长过程中如何保证 b 轴取向晶种层的面内生长占主导,从而在封闭非选择性晶间间隙的同时保持晶种层的取向性和厚度。

目前制备 b 轴取向MFI纳米片晶种层的方法主要有2种:第1种是过滤涂覆法^[11,18],即将纳米片均匀分散在溶剂中,经过多次过滤涂覆制备紧密堆积的晶种层,这种方法的缺点是只能应用于多孔载体;第2种是空气-水交界面组装法,该方法利用了空气-水交界面的独特环境,已被广泛应用于将微粒组装成为纳米级的薄膜。Rangnekar等^[19]使用Langmuir-Schaefer(LS)沉积技术将通过剥离方法制

备的3 nm厚度的纳米片沉积在硅板上得到了单层的MFI纳米片晶种层。Liu等^[13]开发了动态气-液界面辅助自组装方法,在玻璃片载体上制备了紧密堆积的*b*轴取向MFI纳米片单层。

2005年,Godwin等^[20]采用滑动涂覆法(slip coating method)在多孔不锈钢载体上负载了一层介孔SiO₂层来修饰载体;2015年,Bahman等^[21]通过滑动涂覆3层Stöber SiO₂颗粒改性多孔SiO₂载体。本工作中,我们尝试将滑动涂覆法应用于玻璃片载体上MFI纳米片晶种层的制备。

解决第2个问题的关键是在二次生长的过程中抑制孪晶的产生,因为孪晶的产生会严重破坏晶种层的取向性。无凝胶(gel-free)二次生长法不使用合成溶液,有效地避免了孪晶的产生,而且程序简单、合成快捷,不造成大量化学品的浪费。Agrawal等^[22]使用该方法以厚度约为50 nm的MFI纳米片晶种层通过二次生长制备了厚度约为100 nm的*b*轴取向MFI沸石膜,在150 °C下对于二甲苯异构体的分离因子达到30,对二甲苯的渗透速率为 $5.1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。但这种方法需要特殊载体,造价昂贵。二次水热生长法成本低廉、操作简单,有利于实现工业化大规模生产。其缺点是当使用常规有机模板剂TPAOH时,难以控制晶体在各方向上的生长速度,容易产生孪晶,破坏沸石膜的取向性,所以需要额外的方法来抑制孪晶的产生。Min等^[23]使用了2次水热生长过程来封闭晶种层的非选择性间隙,在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中空纤维载体上制备了厚度约800 nm的*b*轴取向MFI沸石膜。

2019年,Wu等^[24]使用引入沸石晶种和乙醇填充沸石孔道相结合的策略,在不添加TPA⁺的合成体系中制备了高结晶度的MFI沸石,其中,沸石晶种起到引导沸石晶体生长的作用,乙醇起到填充沸石孔道的作用。最近,同课题组的Han等^[25]采用了相同的思路,使用乙醇替代TPA⁺用于MFI沸石晶种层的二次生长过程,制备了连续致密的高度*b*轴取向MFI沸石膜,厚度约为400 nm。

我们通过自下而上方法制备了高宽深比的MFI纳米片,并通过滑动涂覆法在玻璃载体上制备了堆积紧密的*b*轴取向晶种层,使用无模板剂二次生长法制备了厚度较薄的连续致密*b*轴取向MFI沸石膜,并考察了H₂O/SiO₂物质的量之比($n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$)、温度等关键因素对于制备MFI沸石膜的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

使用食人鱼溶液(H₂SO₄、H₂O₂体积比为2)浸泡玻璃片(2 cm×2 cm),然后用去离子水洗涤,干燥后备用。其他试剂包括硅酸(H₂SiO₃, 99.99%, Sigma-Aldrich)、正硅酸乙酯(TEOS, 98%, 天津市科密欧化学试剂有限公司)、氢氧化钠(NaOH, 96%, 上海阿拉丁生化科技有限公司)、1,5-二氨基戊烷(C₅H₁₄N₂, 98%, Sigma-Aldrich)、1-碘丙烷(C₃H₇I, 99%, Sigma-Aldrich)、碳酸钾(K₂CO₃, 99%, Sigma-Aldrich)、2-丁酮(C₄H₈O, 99%, 天津市科密欧化学试剂有限公司)、乙醇(C₂H₅OH, 99.5%, 天津市科密欧化学试剂有限公司)、乙酸乙酯(C₄H₈O₂, 99.5%, 天津市科密欧化学试剂有限公司)、硝酸(HNO₃, 37%, 天津科密欧化学试剂有限公司)、固体硅胶(SiO₂, 98%, 300~400目, 上海阿拉丁生化科技有限公司)、九水合硅酸钠(Na₂SiO₃·9H₂O, 99.5%, 天津市科密欧化学试剂有限公司)和去离子水(H₂O, 大连理工大学化工学院自制)。

1.2 MFI沸石纳米片的制备

采用自下而上方法制备MFI纳米片,共分为3个步骤^[15]。

制备MFI纳米晶体:合成液配比 $n_{\text{H}_2\text{SiO}_3}:n_{\text{TPAOH}}:n_{\text{NaOH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=10:2.4:0.87:114$,25 °C陈化24 h,转移到油浴中50 °C反应6 h,使用0.45 μm滤头过滤后,将滤液转移到不锈钢反应釜中100 °C反应72 h,取出后离心洗涤至中性,干燥后制得MFI纳米晶种。

合成有机模板剂dC5:将49.41 g碳酸钾、13.02 mL 1,5-二氨基戊烷、64.8 mL 1-碘丙烷依次加入到270 mL 2-丁酮中,用铝箔完全包裹三颈烧瓶后,在氩气保护下快速搅拌30 min,缓慢升温到80 °C搅拌24 h,反应完成后过滤取滤液,采用旋转蒸发器回收滤液中的固体产物,将固体产物溶解于一定量2-丁酮中,再加入相同量的乙酸乙酯,搅拌24 h。过滤后将固体溶解于极少量乙醇中,再加入乙酸乙酯至有固体析出,搅拌24 h。重复此纯化过程5~6次。将得到的产物进行¹³C NMR表征,将得到的谱图与标准谱图相比较确认得到纯度较高的dC5。

MFI纳米片的制备与纯化:合成液配比 $n_{\text{TEOS}}:n_{\text{dC5}}:n_{\text{KOH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=80:3.75:20:9\ 500$,25 °C陈化16 h,使用0.45 μm滤头过滤后加入MFI纳米晶体,MFI纳米晶体与滤液质量比为1:1 000,140 °C晶化4 d。取出溶液后加入相同量的去离子水,9 705 r·min⁻¹离心

30 s,取相同量上清液,11 687 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心1 min,取离心管下部沉淀物,洗涤再重复3次,干燥得到MFI纳米片粉体。

1.3 MFI纳米片晶种层的制备

将得到的MFI纳米片粉体按一定的质量比加入到去离子水中,超声至纳米片完全溶解,加入硝酸至溶液 $\text{pH}=2\sim3$,目的是使团聚的MFI纳米片完全分离,使溶液胶体化^[26]。然后将溶液进行离心(离心机转速10 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,离心时间30 s),取清液即制得MFI纳米片晶种液。

采用滑动涂覆法^[20-21]制备纳米片晶种层,即首先制备质量分数为0.01%的MFI纳米片晶种液,用镊子夹持玻璃片,将玻璃片载体朝下的一面浸入晶种液并保持10 s,向一侧水平滑动提起,保持载体垂直在空气中干燥40 s,而后置于马弗炉中煅烧,升降温程序:30~500 $^{\circ}\text{C}$,1 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;500 $^{\circ}\text{C}$ 恒温保持6 h;500~30 $^{\circ}\text{C}$,1 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.4 MFI沸石膜的制备

按照 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Na}_2\text{O}}=1:0.03$ 称取一定质量比的固体硅胶和九水合硅酸钠,置于研钵中研磨10 min,使2种固体药品充分混合均匀。将负载晶种层的载体水平放置于聚四氟乙烯内衬底部,将合成粉体均匀地覆盖在载体上,用胶头滴管加入微量一定质量分数的乙醇水溶液,反应釜密封后放入180 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中晶化一段时间,取出后用去离子水洗至中性,在

80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥。由于合成体系中没有引入模板剂,所以制备的沸石膜不需要煅烧除去模板剂。

1.5 MFI沸石膜的表征

采用美国FEI公司QUANTA450型环境扫描电镜(SEM,电压20 kV)观测沸石膜的形貌。样品测试前进行喷金处理。采用日本理学D/max-2400型X射线衍射仪(XRD)表征沸石膜的晶相和结晶度。测试条件为Cu $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154$ nm),电压45 kV,电流200 mA,扫描范围为 $5^{\circ}\sim50^{\circ}$,步长为 0.02° ,扫描速度为10 ($^{\circ}$) $\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 MFI沸石纳米片的制备

根据文献方法^[15]成功制备了MFI沸石纳米晶种,如图2a所示,MFI纳米沸石形貌为球形,晶种大小为50~60 nm。如图2e所示,XRD图在 $2\theta=7^{\circ}\sim8^{\circ}$ 和 23° 显示了MFI沸石的特征峰,证明得到了结晶度较高的纯相MFI纳米尺寸沸石。模板剂dC5是由1,5-二氨基甲烷和1-碘丙烷的完全烷基化反应制备的,与文献相比,我们改进了纯化步骤,即使用乙醇和乙酸乙酯来去除产物中的KI杂质,简化了操作步骤。当进行至少5次纯化步骤后,通过 ^{13}C NMR确认纯度。如图2b所示, ^{13}C NMR谱图在化学位移11.0、16.0、22.1、23.8、59.1和61.1处显示了碳信号^[27],表示得到了较高纯度的dC5,可以应用于后续

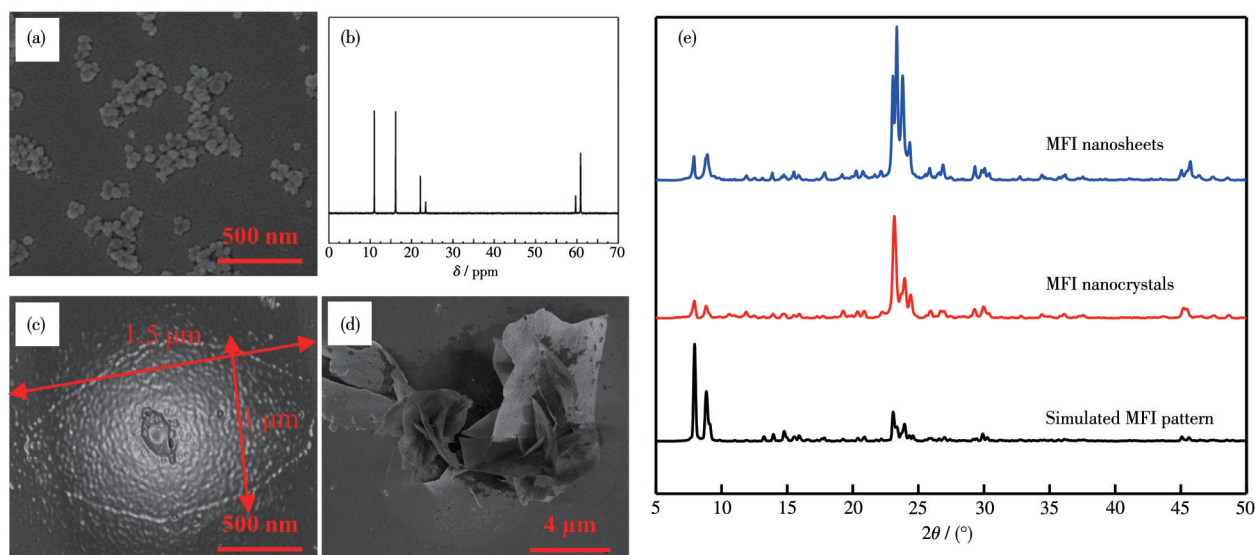


图2 (a) MFI纳米晶体的SEM图;(b) dC5的 ^{13}C NMR谱图;(c、d) MFI纳米片的SEM图;
(e) 模拟MFI沸石、MFI纳米晶体与MFI纳米片的XRD图

Fig.2 (a) SEM image of MFI nanocrystals; (b) ^{13}C NMR spectrum of dC5; (c, d) SEM images of MFI nanosheets;
(e) XRD patterns of simulated MFI zeolite, MFI nanocrystals, and MFI nanosheets

MFI纳米片的制备。在一定的合成条件下,MFI纳米晶体可以在模板剂dC5的作用下生长成为高宽深比的MFI纳米片。我们通过这种方法成功制备了较高宽深比的MFI纳米片,如图2c和2d所示(图2c经过了对比度修改),MFI纳米片显示为典型的菱形形貌,*a/c*轴方向的宽度为1~2 μm 。如图2e所示,MFI纳米片的XRD图同样在 $2\theta=7^\circ\sim 8^\circ$ 和 23° 处显示了MFI沸石的特征峰,证明得到了高宽深比的MFI纳米片,且结晶度较高。

2.2 MFI纳米片晶种层的制备

采用1.3节所述滑动涂覆法在玻璃载体上制备了纳米片晶种层,经过了2次涂覆过程,如图3a所示,MFI纳米片紧密堆积在载体表面,具有较高的表面覆盖度,晶种层表面较为平整;如图3b所示,MFI纳米片晶种层的厚度约为100 nm;如图3c所示,晶种层只显示了(020)晶面的特征峰($20^\circ\sim 25^\circ$ 处为非晶态玻璃载体的鼓包峰^[28]),说明晶种层为高度*b*轴取向,但由于晶种层厚度较小,MFI沸石特征峰较弱。

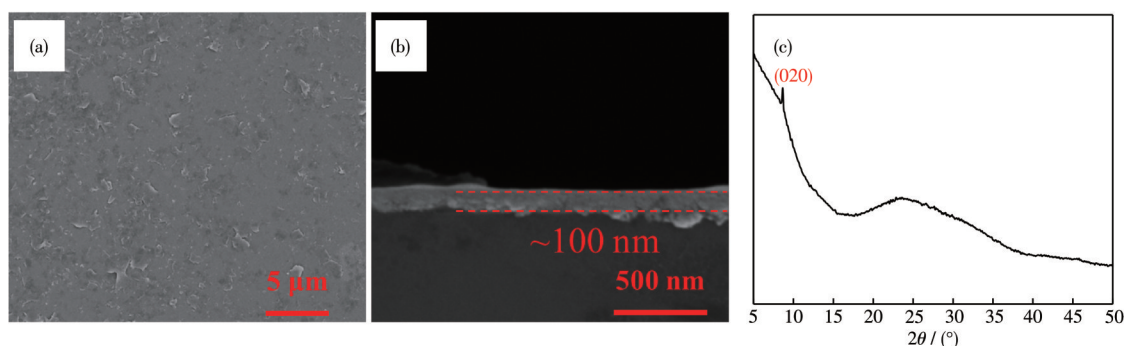


图3 MFI纳米片晶种层的(a、b) SEM图和(c) XRD图

Fig.3 (a, b) SEM images and (c) XRD pattern of MFI nanosheet seed layer

2.3 常规水热方法二次生长制备MFI沸石膜

首先使用了基于常规有机模板剂TPAOH的合成溶液对纳米片晶种层进行水热二次生长,合成液配比 $n_{\text{TEOS}}:n_{\text{TPAOH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.15:135$,晶化温度 100°C ,晶化时间24 h。结果如图4a和4b所示,制备的MFI沸石膜表面产生了大量孪晶,厚度约为2 μm 。由图4c可知,沸石膜的XRD图显示了属于MFI沸石多个

晶面的特征峰,表明该膜取向为随机取向,严重破坏了晶种层的*b*轴取向性,推测其原因为使用TPAOH作为模板剂时,体相中生成大量新的晶核,附着在晶种层上形成孪晶;同时在TPAOH的作用下,MFI沸石在*a/c*轴方向的生长速度相对较快,导致晶种层的*b*轴取向性不能保持^[2]。

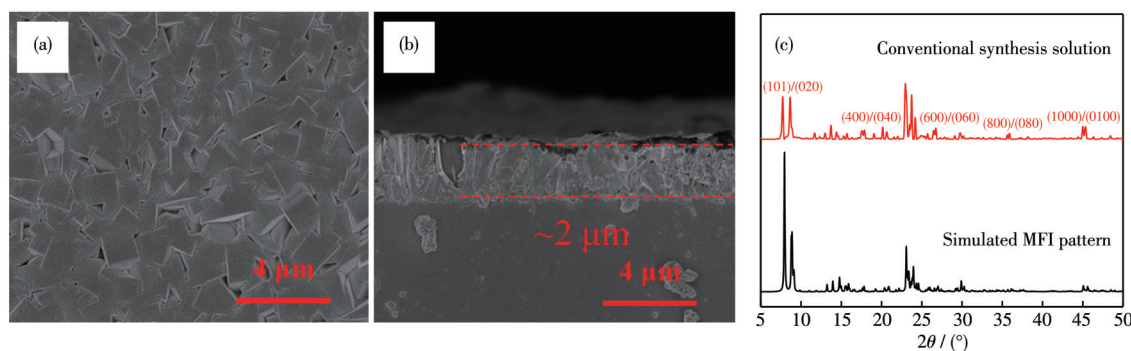


图4 常规合成溶液制备的MFI沸石膜的(a、b) SEM图和(c) XRD图

Fig.4 (a, b) SEM images and (c) XRD pattern of MFI film prepared by conventional synthesis solution

2.4 无模板剂法二次生长制备MFI沸石膜

为了抑制孪晶的生长,采用了无模板剂法对MFI纳米片晶种层进行二次生长处理封闭层间的间隙。这种二次生长方法能够保持晶种层的取向性

和厚度的原因是合成体系中不存在模板剂 TPA^+ ,在体相中不存在MFI沸石的成核过程,只发生晶种层面内的外延生长,有效避免了孪晶附着破坏膜的取向性和厚度。制备的MFI沸石膜无需煅烧,通过简

单的水洗操作可除去孔道中的乙醇,减少了硅羟基缺陷和裂缝的产生,所以沸石膜具有更高的致密性^[25]。本文中我们主要考察了 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 和晶化时间对制备的MFI沸石膜的影响。

2.4.1 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 的影响

无模板剂二次生长方法的一个关键影响因素是 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$,水起到促进硅源水解和缩合的作用^[24]。我们首先考察了 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 的影响,合成粉体的 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Na}_2\text{O}}=1:0.03$ 、 $n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/n_{\text{SiO}_2}=1.3$ 、晶化温度 180 °C、晶化时间 24 h,改变 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ (0~1.43)。当 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=0$ 时,MFI纳米片基本没有生长,膜层表面形貌与晶种层类似(图 5a);当 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=0.34$ 时,MFI纳米片有一定程度的生长,但膜层存在缺陷(图 5b中红圈标注),说明晶种层的层间间隙没有完全闭合,原因是合成体系中水的添加量过少,导致硅源不能够完全水解和缩合;当 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=0.89$ 时,如图 5c所示,膜层表面共生性良好,没有孪晶产生,但表面仍存在缺陷(图 5c中红圈标注),需要延长晶化时间以增强致密性;当 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=1.43$ 时,膜层同样出现不连续的情况(图 5d中红圈标注),原因是过量的水破坏了乙醇分子之间的氢键,从而破坏了乙醇分子在沸石孔道中的填充^[24]。

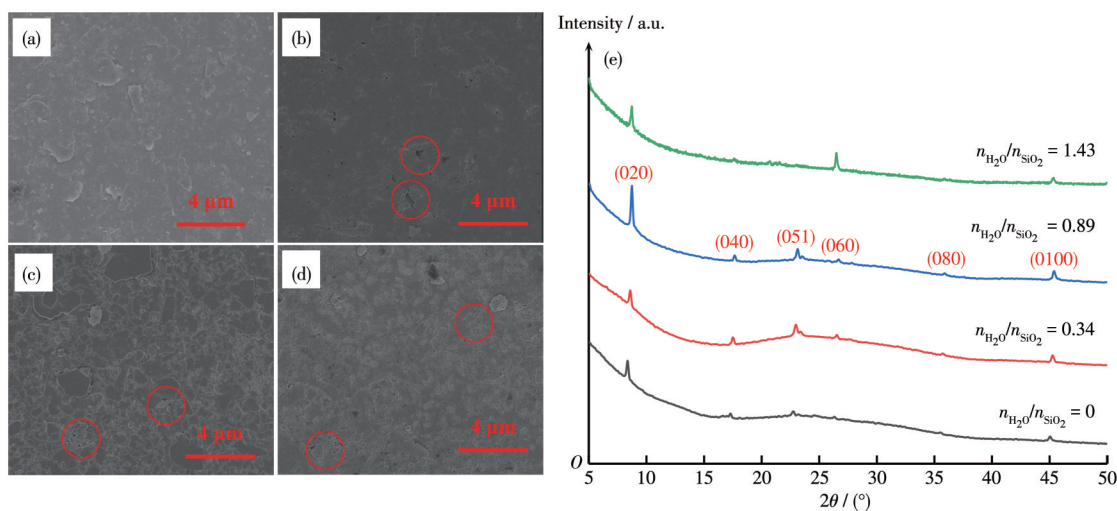
不同 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 制备的MFI沸石膜的XRD图如图 5e所示,膜层均只显示了属于MFI沸石 b 轴取向晶

面的特征峰,分别为(020)晶面(8.880°)、(040)晶面(17.815°)、(060)晶面(26.860°)、(080)晶面(36.079°)、(0100)晶面(45.548°)^[2],代表(051)晶面的峰是由于MFI纳米片中间的晶核生长而出现的^[15]。当 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=0$ 和0.34时,沸石膜的XRD图中代表 b 轴取向晶面的峰强度较低,与晶种层强度相似(晶种层的XRD图如图 3c所示);当 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=0.89$ 时,沸石膜的XRD图中代表 b 轴取向晶面的峰强度较高,证明MFI沸石膜在该条件下有较高的结晶度;而当 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=1.43$ 时,峰强度有所下降,可能是膜层的不连续导致的。结合SEM图与XRD图结果可得, $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=0.89$ 为最优条件。

2.4.2 晶化时间的影响

晶化时间是影响制备沸石膜质量的关键因素,晶化时间过短,可能会使得沸石膜的连生性较差,从而导致致密性较差;晶化时间过长,可能会导致孪晶的产生,破坏沸石膜的取向性。合成粉体的 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Na}_2\text{O}}=1:0.03$ 、 $n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/n_{\text{SiO}_2}=1.3$ 、 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=0.89$ 、晶化温度 180 °C,改变晶化时间(48~72 h)。

如图 6所示,当晶化时间为 48 h时(图 6a和6b),膜层表面较为平整,共生性良好,没有孪晶产生,证明得到了连续致密的沸石膜,由截面图可知,膜层厚度均一,约为 200 nm;当晶化时间为 72 h时(图 6c和6d),膜层出现了被溶解的情况,可能原因为生成的沸石膜长时间处于高温和高碱度的条件,导致膜



(a) $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=0$; (b) $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=0.34$; (c) $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=0.89$; (d) $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=1.43$

图5 不同 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 制备的MFI沸石膜的(a~d) SEM图和(e) XRD图

Fig.5 (a-d) SEM images and (e) XRD patterns of MFI films prepared with different $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$

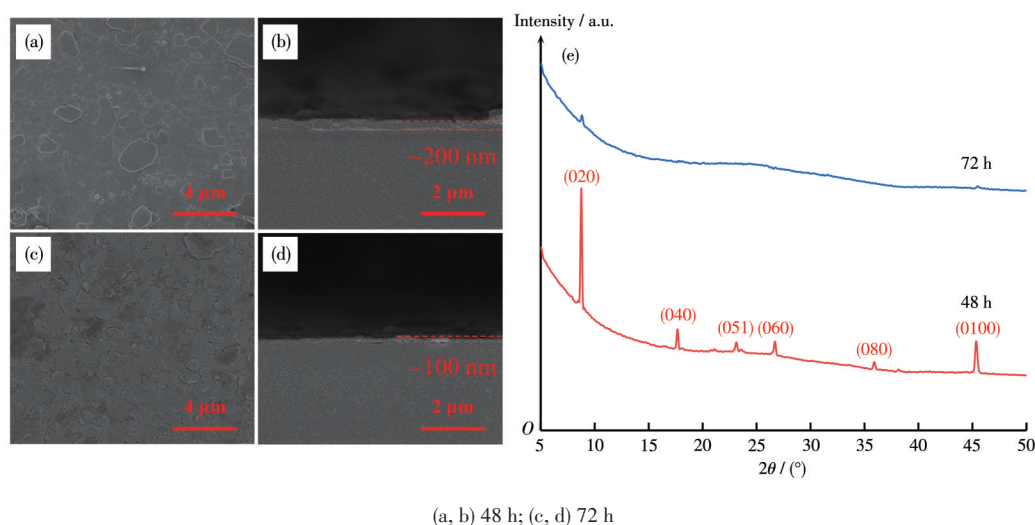


图6 不同晶化时间制备的MFI沸石膜的(a~d) SEM图和(e) XRD图

Fig.6 (a-d) SEM images and (e) XRD patterns of MFI films prepared with different crystallization time

层被溶解,由截面图可知,膜层厚度与晶种层相同。

不同晶化时间制备的MFI沸石膜的XRD图如图6e所示,沸石膜均只显示了属于MFI沸石**b**轴取向晶面的特征峰。当晶化时间为48 h时,沸石膜的XRD图代表**b**轴取向晶面的峰强度较高,证明得到了高度**b**轴取向的结晶度良好的MFI沸石膜;晶化时间为72 h时,XRD峰强度与晶种层相同(晶种层的XRD图如图3c所示),证明过长晶化时间导致生成的膜层被溶解。XRD图结果与SEM图结果相一致,证明当晶化时间为48 h时,可以制得连续致密的**b**轴取向MFI沸石膜,厚度约为200 nm。

相关文献报道中,使用常规MFI晶种制备的**b**轴取向MFI沸石膜厚度范围为370~610 nm^[2,25,29-35];使用MFI沸石纳米片制备的沸石膜厚度范围为250~1 000 nm^[15,22,36-37]。除了通过单模微波加热法制备的厚度为93 nm的MFI沸石膜^[11]和使用纳米尺寸晶种(50 nm×40 nm×10 nm)制备的厚度为36 nm的MFI沸石膜^[38],我们制备的MFI沸石膜厚度(200 nm)低于大部分文献报道的MFI沸石膜。

3 结 论

通过自下而上方法制备了高宽深比、高结晶度的**b**轴方向上超薄的MFI沸石纳米片,为制备**b**轴取向MFI沸石薄膜提供了基础。采用了滑动涂覆法在玻璃片载体上制备了厚度约为100 nm的**b**轴取向MFI纳米片晶种层,采用了无模板剂二次生长法,抑制晶种层面外孪晶生长,实现了晶种层面的内外延生长,调控了沸石膜的厚度和取向。在合成体系的

$n_{\text{SiO}_2} : n_{\text{Na}_2\text{O}} : n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 0.03 : 1.3 : 0.89$ 、晶化温度180 ℃、晶化时间48 h时,制备了厚度约为200 nm的连续致密的**b**轴取向MFI沸石膜,与基于TPAOH的常规合成溶液水热二次生长制备的MFI沸石膜相比,膜层厚度大大减小,并且保持了晶种层的**b**轴取向性。该方法操作简单,避免了昂贵模板剂的使用,为**b**轴取向超薄MFI沸石分离膜及化学传感器、光电材料、金属防腐涂层等沸石薄膜的制备提供了借鉴。

参考文献:

- [1]Peng Y, Lu H B, Wang Z B, Yan Y S. Microstructural Optimization of MFI-Type Zeolite Membranes for Ethanol-Water Separation. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**(38):16093-16100
- [2]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. Microstructural Optimization of a Zeolite Membrane for Organic Vapor Separation. *Science*, **2003**,**300**(5618):456-460
- [3]Hong Z, Wu Z J, Zhang Y T, Gu X H. Catalytic Cracking Deposition of Methyl-diethoxysilane for Modification of Zeolitic Pores in MFI/ α - Al_2O_3 Zeolite Membrane with H^+ Ion Exchange Pretreatment. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**,**52**(36):13113-13119
- [4]Kim S, Yang S W, Reddy G K, Smirniotis P, Dong J H. Zeolite Membrane Reactor for High-Temperature Water-Gas Shift Reaction: Effects of Membrane Properties and Operating Conditions. *Energy Fuels*, **2013**,**27**(8):4471-4480
- [5]Dong Y J, Peng Y, Wang G L, Wang Z B, Yan Y S. Corrosion-Resistant Zeolite Silicalite-1 Coatings Synthesized by Seeded Growth. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**,**51**(9):3646-3652
- [6]Lai Z P, Tsapatsis M, Nicolich J P. Siliceous ZSM-5 Membranes by

- Secondary Growth of *b*-Oriented Seed Layers. *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*(7):716-729
- [7] Wang Z B, Yan Y S. Controlling Crystal Orientation in Zeolite MFI Thin Films by Direct *In Situ* Crystallization. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*(3):1101-1107
- [8] Gora L, Kuhn J, Baimpos T, Nikolakis V, Kapteijn F, Serwicka E M. Selective Sensor Utilizing a Thin Monolayer of *b*-Oriented Silicalite-1 Crystals Magneto-elastic Ribbon Assembly. *Analyst*, **2009**, *134*(10):2118-2122
- [9] Wang X X, Yang G H, Zhang J F, Chen S Y, Wu Y Q, Zhang Q D, Wang J W, Han Y Z, Tan Y S. Synthesis of Isoalkanes over a Core (Fe-Zn-Zr)-Shell (Zeolite) Catalyst by CO₂ Hydrogenation. *Chem. Commun.*, **2016**, *52*(46):7352-7355
- [10] Maas H, Calzaferri G. Trapping Energy from and Injecting Energy into Dye-Zeolite Nanoantennae. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*(13):2284-2288
- [11] Liu Y, Qiang W L, Ji T T, Zhang M, Li M Y, Lu J M, Liu Y. Uniform Hierarchical MFI Nanosheets Prepared via Anisotropic Etching for Solution-Based Sub-100-nm-Thick Oriented MFI Layer Fabrication. *Sci. Adv.*, **2020**, *6*(7):eay5993
- [12] 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. Dispersible Exfoliated Zeolite Nanosheets and Their Application as a Selective Membrane. *Science*, **2011**, *334*(6052):72-75
- [13] Luo R W, Ni X X, Bai P, Lyu J F, Guo X H. Fabrication of *b*-Oriented Silicalite-1 Membrane by Confined Space Dissolution and Recrystallization. *J. Porous Mater.*, **2022**, *29*(2):423-431
- [14] 吴云琴, 郑璐康, 陈琦, 俞梦婷, 王金桂, 张富民, 肖强, 朱伟东. 以开孔的二维MFI纳米片为构筑单元制备沸石片膜. 无机化学学报, **2019**, *35*(1):89-94
- WU Y Q, ZHENG L K, CHEN Q, YU M T, WANG J G, ZHANG F M, XIAO Q, ZHU W D. Fabrication of Zeolite Membranes Using Two-Dimensional Open-Pore MFI Nanosheets as Building Blocks. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2019**, *35*(1):89-94
- [15] Jeon M Y, Kim D H, 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 Q, Cho H J, Fetisov E O, Thyagarajan R, DeJaco R F, Fan W, Mkhoyan K A, Siepmann J I, Tsapatsis M. Ultra-Selective High-Flux Membranes from Directly Synthesized Zeolite Nanosheets. *Nature*, **2017**, *543*(7647):690-694
- [16] Cao Z S, Zeng S X, Xu Z, Arvanitis A, Yang S W, Gu X H, Dong J H. Ultrathin ZSM-5 Zeolite Nanosheet Laminated Membrane for High-Flux Desalination of Concentrated Brines. *Sci. Adv.*, **2018**, *4*(11):eaau8634
- [17] Peng Y, Li Y S, Ban Y J, Jin H, Jiao W M, Liu X L, Yang W S. Metal-Organic Framework Nanosheets as Building Blocks for Molecular Sieving Membranes. *Science*, **2014**, *346*(6215):1356-1359
- [18] Agrawal K V, Topuz B, Jiang Z Y, Nguenkam K, Elyassi B, Francis L F, Tsapatsis M, Navarro M. Solution-Processable Exfoliated Zeolite Nanosheets Purified by Density Gradient Centrifugation. *AlChE J.*, **2013**, *59*(9):3458-3467
- [19] Rangnekar N, Shete M, Agrawal K V, Topuz B, Kumar P, Guo Q, Ismail I, Alyoubi A, Basahel S, Narasimharao K, Macosko C W, Mkhoyan K A, Al-Thabaiti S, Stottrup B, Tsapatsis M. 2D Zeolite Coatings: Langmuir-Schaefer Deposition of 3 nm Thick MFI Zeolite Nanosheets. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*(22):6571-6575
- [20] Mabande G T P, Ghosh S, Lai Z P, Schwieger W, Tsapatsis M. Preparation of *b*-Oriented MFI Films on Porous Stainless Steel Substrates. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*(24):9086-9095
- [21] Elyassi B, Jeon M Y, Tsapatsis M, Narasimharao K, Basahel S N, Al-Thabaiti S. Ethanol/Water Mixture Pervaporation Performance of *b*-Oriented Silicalite-1 Membranes Made by Gel-Free Secondary Growth. *AlChE J.*, **2016**, *62*(2):556-563
- [22] Agrawal K V, Topuz B, Pham T C T, 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. Oriented MFI Membranes by Gel-Less Secondary Growth of Sub-100 nm MFI-Nanosheet Seed Layers. *Adv. Mater.*, **2015**, *27*(21):3243-3249
- [23] Min B, Yang S W, Korde A, Kwon Y H, Jones C W, Nair S. Continuous Zeolite MFI Membranes Fabricated from 2D MFI Nanosheets on Ceramic Hollow Fibers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*(24):8201-8205
- [24] Wu Q M, Zhu L F, Chu Y Y, Liu X L, Zhang C S, Zhang J, Xu H, Xu J, Deng F, Feng Z C, Meng X J, Xiao F S. Sustainable Synthesis of Pure Silica Zeolites from a Combined Strategy of Zeolite Seeding and Alcohol Filling. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*(35):12138-12142
- [25] Han S C, Liu P, Ma Y, Wu Q M, Meng Y J, Xiao F S. Calcination-Free Fabrication of Highly *b*-Oriented Silicalite-1 Zeolite Films by Secondary Growth in the Absence of Organic Structure Directing Agents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, *60*(19):7167-7173
- [26] Yang S W, Cao Z S, Arvanitis A, Sun X H, Xu Z, Dong J H. DDR-Type Zeolite Membrane Synthesis, Modification and Gas Permeation Studies. *J. Membr. Sci.*, **2016**, *505*:194-204
- [27] Bonilla G, Díaz I, Tsapatsis M, Jeong H, Lee Y J, Vlachos D G. Zeolite (MFI) Crystal Morphology Control Using Organic Structure-Directing Agents. *Chem. Mater.*, **2004**, *16*(26):5697-5705
- [28] 董维阳, 任瑜, 龙英才. 多孔玻璃载体自转晶B-Al-MFI型沸石膜的原位合成. 化学学报, **2000**, *58*(11):1311-1315
- DONG W Y, REN Y, LONG Y C. *In-Situ* Synthesis of B-Al-MFI-Type Zeolite Membranes on a Porous Glass Disc by Substrate Self-Transformation. *Acta Chim. Sinica*, **2000**, *58*(11):1311-1315
- [29] Lee I, Buday J L, Jeong H. μ -Tiles and Mortar Approach: A Simple Technique for the Facile Fabrication of Continuous *b*-Oriented MFI Silicalite-1 Thin Films. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, *122*(1):288-293
- [30] Peng Y, Lu X F, Wang Z B, Yan Y S. Fabrication of *b*-Oriented MFI Zeolite Films under Neutral Conditions without the Use of Hydrogen Fluoride. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*(19):5709-5712
- [31] Lu X F, Peng Y, Wang Z B, Yan Y S. A Facile Fabrication of Highly *b*-Oriented MFI Zeolite Films in the TEOS-TPAOH-H₂O System without Additives. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2016**, *230*:49-57

- [32]Zhou M, Korelskiy D, Ye P C, Grahm M, Hedlund J. A Uniformly Oriented MFI Membrane for Improved CO₂ Separation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**,**53**(13):3492-3495
- [33]Lu X F, Peng Y, Wang Z B, Yan Y S. Rapid Fabrication of Highly *b*-Oriented Zeolite MFI Thin Films Using Ammonium Salts as Crystallization-Mediating Agents. *Chem. Commun.*, **2015**,**51**(55):11076-11079
- [34]Peng Y, Xu R L. Insights into 1,2-Dihydroxybenzene Addition on Twin Suppression during the Secondary Hydrothermal Synthesis of *b*-Oriented MFI Zeolite Films. *J. Mater. Sci.*, **2020**,**55**(3):967-975
- [35]Lu X F, Yang Y W, Zhang J J, Yan Y S, Wang Z B. Solvent-Free Secondary Growth of Highly *b* - Oriented MFI Zeolite Films from Anhydrous Synthetic Powder. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**,**141**(7):2916-2919
- [36]Kim D H, Shete M, Tsapatsis M. Large-Grain, Oriented, and Thin Zeolite MFI Films from Directly Synthesized Nanosheet Coatings. *Chem. Mater.*, **2018**,**30**(10):3545-3551
- [37]Luo R W, Ding H, Lyu J F, Fu T Y, Bai P, Guo X H, Tsapatsis M. Fabrication of a Sandwiched Silicalite-1 Membrane in a 2D Confined Space for Enhanced Alcohol/Water Separation. *Chem. Commun.*, **2020**,**56**(83):12586-12588
- [38]Zhou M, Hedlund J. Facile Preparation of Hydrophobic Colloidal MFI and CHA Crystals and Oriented Ultrathin Films. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**,**57**(34):10966-10970