

分类号: O611

学校代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 22206101115

题 目 基于界面转化分子筛膜的构筑及其渗透分离性能研究

题 目 Fabrication of Zeolite Membranes via Interfacial Transformation and Analysis of Their Permeation-Separation Performance

学生姓名: 张峻彬

指导教师: 魏学岭 (副教授)

专 业: 材料与化工

研究方向: 无机功能材料及其应用

论文答辩日期: 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

论文作者签名：张峻彬

日期：2025 年 6 月 1 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：张峻彬

日期：2025 年 6 月 1 日

指导教师签名：魏学岭

日期：2025 年 6 月 1 日

基于界面转化分子筛膜的构筑及其渗透分离性能研究

摘 要

分子筛膜因其规则的孔道结构、优异的热稳定性与化学稳定性，在化工分离、能源转化及环境保护等领域展现出重要应用潜力，其通常采用水热合成法在多孔载体表面制备负载型分子筛膜。然而，传统的水热合成法存在溶剂消耗大、制备工艺复杂、所制膜层与载体结合力弱和膜层缺陷多等缺点，制约其大规模应用。因此，本文提出液膜介导界面转化和原膜无溶剂界面转化两种分子筛膜制备方法，克服现有技术缺陷，制备出致密无缺陷的分子筛膜。

1. 液膜介导界面转化制备 NaX 分子筛膜

针对传统水热法活性组分迁移效率低、膜层缺陷多的问题，通过向合成体系内加入部分有机溶剂改变载体界面的液膜微环境，促进活性组分向载体表面快速、均匀迁移，制备出致密分子筛膜，显著提升其分离性能。详细探究了有机溶剂类型、合成液硅铝比、有机溶剂含量等因素对 NaX 分子筛膜的影响。通过条件优化最终确定向合成体系中添加 20 (v)% 1,3-丙二醇，硅铝比为 6，60 °C 晶化 24 h，制得厚度为 7.5 μm 的无缺陷 NaX 分子筛膜。所制膜材料在 50 °C 时甲醇/甲基叔丁基醚 (10/90 wt%) 的分离因子超 10000，渗透通量达 1.6 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，较纯水体系所制膜材料性能提升 40 倍，且能够长期稳定运行。通过原子力显微镜、接触角、表面张力等表征手段对分子筛膜成膜机理进行探究，提出液膜介导机理。当亲水性载体浸入合成液后，其表面会形成一层富含水的液膜界面。由于硅铝组分在水和有机溶剂中存在溶解度差异，促使活性组分由溶液主体持续向液膜界面扩散。基于液膜的介导效应动态调控合成液主体与界面液膜之间的硅铝组分含量，实现活性组分的持续均匀供给，从而制备出致密的分子筛膜。

2. 原膜无溶剂界面转化制备 ZSM-5 分子筛膜

针对传统负载膜制备工艺溶剂用量大、载体成本高且与膜层结合力弱的问题，提出原膜无溶剂界面转化法制备分子筛膜的策略。以天然黏土为原料， NH_4F 为活化剂制备原膜，在特定氛围下将原膜表层黏土原位界面转化为分子筛膜。研究发现，当黏土与 NH_4F 质量比为 1:0.6，20 wt.% TPABr/乙醇分散液擦涂至原膜表面，180 °C 晶化 5 h，再经 800 °C 焙烧后制得膜层厚度为 3.5 μm 的膜层载体一体化 ZSM-5 分子筛膜。渗透分离性能测试表明，该膜对二甲苯/邻二甲苯的分离因子达 6269，渗透率为 $1.21 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ，且表现出超过 200 h 的优异稳定性。通过红外、拉曼、热重等表征手段、DFT 理论计算及实验验证的方法对分子筛膜成膜机理进行探究，提出原膜无溶剂界面转化机理。晶化过程中，原膜表面形成碱性液膜微环境，诱导 NH_4F 活化剂将黏土活化转化为活性硅物种，并迁出到液膜表面。最终在模板剂作用下，活性硅物种转化为分子筛晶体并交联成膜。

本文针对分子筛膜制备过程中活性组分在载体界面不可控沉积所导致的膜层缺陷问题，提出界面转化策略调控界面微环境，促进分子筛膜均匀可控生长，提高其分离性能。该研究为膜材料的低成本、绿色化合成提供理论基础与技术支持，具有重要的理论和现实意义。

关键词：分子筛膜，液膜介导界面转化, 原膜无溶剂界面转化，渗透分离，载体膜层一体化膜

FABRICATION OF ZEOLITE MEMBRANES VIA INTER-FACIAL TRANSFORMATION AND ANALYSIS OF THEIR PERMEATION-SEPARATION PERFORMANCE

ABSTRACT

Zeolite membranes, characterized by their ordered pore structures, exceptional thermal stability, and chemical resistance, exhibit significant potential for applications in chemical separation, energy conversion, and environmental protection. These membranes are typically fabricated via hydrothermal synthesis on porous substrates. However, conventional hydrothermal methods suffer from drawbacks such as high solvent consumption, complex fabrication processes, weak membrane-substrate adhesion, and numerous membrane defects, which hinder their large-scale industrial application. To address these limitations, this study proposes two innovative strategies—liquid film-mediated interfacial transformation and solvent-free interfacial transformation of protomembrane—to achieve the synthesis of dense, defect-free zeolite membranes.

1. Liquid Film-Mediated Interfacial Transformation for NaX Zeolite Membranes

To address the challenges of inefficient active component migration and membrane defects in conventional hydrothermal synthesis, organic solvents were introduced to modify the liquid film microenvironment at the substrate interface, thereby facilitating rapid and uniform migration of active components to the substrate surface. This approach enabled the synthesis of dense zeolite membranes with significantly enhanced separation performance. Systematic investigations were conducted on the effects of organic solvent type, Si/Al ratio in the synthesis solution, and solvent concentration. Under optimized conditions 20 (v)% 1,3-propanediol, Si/Al ratio = 6, and crystallization at 60 °C for 24 h, a defect-free NaX zeolite membrane with

a thickness of 7.5 μm was successfully fabricated. The membrane exhibited a separation factor exceeding 10,000 and a permeation flux of $1.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ for methanol/methyl tert-butyl ether (10/90 wt.%) mixtures at 50 $^{\circ}\text{C}$, representing a 40-fold improvement over membranes synthesized in pure aqueous systems. Long-term stability tests confirmed robust operational durability. Mechanistic studies utilizing atomic force microscopy (AFM), contact angle measurements, and surface tension analysis revealed a liquid film-mediated growth mechanism: Upon immersion of hydrophilic substrates into the synthesis solution, a water-rich interfacial liquid film formed. The solubility gradient of Si/Al species between the bulk solution and the interfacial liquid film drove continuous diffusion of active components to the interface, ensuring a sustained and uniform supply for defect-free membrane growth.

2. Solvent-Free Interfacial Transformation of Protomembrane for ZSM-5 Zeolite Membranes

To overcome the limitations of high solvent consumption, costly substrates, and weak interfacial adhesion in traditional membrane fabrication, a solvent-free interfacial transformation strategy was developed. A protomembrane was prepared using natural clay and NH_4F as an activator, followed by in situ interfacial conversion of the clay surface into a zeolite layer under controlled conditions. Experimental optimization revealed that a clay-to- NH_4F mass ratio of 1:0.6, combined with coating the protomembrane surface with 20 wt.% TPABr/ethanol dispersion, crystallization at 180 $^{\circ}\text{C}$ for 5 h under trace ammonia vapor, and subsequent calcination at 800 $^{\circ}\text{C}$, yielded a 3.5 μm -thick ZSM-5 membrane seamlessly integrated with the substrate. The membrane demonstrated exceptional performance with a p-xylene/o-xylene separation factor of 6269 and a permeance of $1.21\times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$, maintaining stability for over 200 h. Mechanistic insights derived from FTIR, Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), density functional theory (DFT) calculations, and experimental validation elucidated a solvent-free interfacial transformation mechanism: During crystallization, NH_4F activation induced the formation

of reactive silicon species from the clay, which migrated to the alkaline liquid film microenvironment at the protomembrane surface. These species underwent templated assembly via TPABr, leading to the growth of intergrown ZSM-5 crystals. The porous structure of the protomembrane facilitated ammonia vapor diffusion, sustaining the interfacial conditions necessary for defect-free membrane formation.

This study addresses the challenge of uncontrolled active component deposition at substrate interfaces, which leads to membrane defects, by proposing interfacial transformation strategies to regulate microenvironmental conditions and promote uniform, controllable zeolite growth. The developed methods—liquid film-mediated and solvent-free interfacial transformations—significantly enhance separation performance while enabling low-cost and environmentally benign membrane synthesis. These findings provide both theoretical foundations and technical advancements for the scalable production of high-performance zeolite membranes, offering substantial scientific and practical implications.

Author: Junbin Zhang (Materials and Chemical Engineering)

Supervised by Prof. & Dr. Xueling Wei

KEY WORDS: zeolite membrane, liquid film-mediated interfacial transformation, solvent-free interfacial transformation of protomembrane, permeation separation, support-layer integrated membrane

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 多孔材料.....	1
1.1.1 沸石分子筛.....	1
1.1.2 MOFs.....	3
1.1.3 COFs.....	3
1.2 多孔膜材料.....	4
1.2.1 分子筛膜.....	4
1.2.2 MOFs 膜.....	5
1.2.3 COFs 膜.....	7
1.3 分子筛膜的制备方法.....	9
1.3.1 溶剂热法.....	9
1.3.2 微波法.....	11
1.3.3 溶胶-凝胶法.....	11
1.3.4 气相传输法.....	12
1.4 分子筛膜的应用.....	13
1.4.1 气体分离.....	13
1.4.2 液体分离.....	15
1.4.3 膜反应器.....	16
1.4.4 固态电池.....	17
1.5 本文选题依据及研究内容.....	18
1.5.1 选题依据.....	18
1.5.2 研究内容.....	19
1.5.3 创新点.....	20
第 2 章 液膜介导界面转化制备分子筛膜及其渗透分离性能研究.....	21
2.1 引言.....	21
2.2 实验部分.....	22

2.2.1 实验原料和仪器	22
2.2.2 分子筛膜的制备	23
2.2.3 分子筛膜的表征	23
2.3 结果与讨论	25
2.3.1 有机溶剂类型对 NaX 分子筛膜的影响	25
2.3.2 合成液硅铝比对 NaX 分子筛膜的影响	27
2.3.3 有机溶剂含量对 NaX 分子筛膜的影响	29
2.3.4 NaX 分子筛膜的渗透分离性能研究	32
2.3.5 液膜介导界面转化制备 NaX 分子筛膜的机理研究	34
2.4 本章小结	39
第 3 章 原膜无溶剂界面转化制备载体膜层一体化分子筛膜及其渗透分离性能研究	40
3.1 引言	40
3.2 实验部分	42
3.2.1 实验原料和仪器	42
3.2.2 分子筛膜的制备	43
3.2.3 分子筛膜的表征	43
3.3 结果与讨论	45
3.3.1 NH_4F 对 ZSM-5 分子筛膜的影响	45
3.3.2 晶化温度对 ZSM-5 分子筛膜的影响	48
3.3.3 晶化时间对 ZSM-5 分子筛膜的影响	50
3.3.4 模板剂组装对 ZSM-5 分子筛膜的影响	52
3.3.5 氨水含量对 ZSM-5 分子筛膜的影响	54
3.3.6 结晶环境对 ZSM-5 分子筛膜的影响	55
3.3.7 载体膜层一体化 ZSM-5 分子筛膜的渗透分离性能研究	57
3.3.8 原膜无溶剂界面转化制备 ZSM-5 分子筛膜的机理探究	62
3.4 本章小结	67
第 4 章 总结与展望	68
4.1 论文总结	68
4.2 工作展望	68

参考文献.....	70
攻读学位期间主要科研成果.....	80
致谢.....	81

第1章 绪论

1.1 多孔材料

含有微米或纳米尺度孔结构的材料称为多孔材料^[1]。其独特的晶体结构决定多孔材料具有高度均匀的孔道结构，高热稳定性和化学稳定性，高效的吸附和脱附动力学性能，且孔道的大小和形状能够精确控制^[2]，已经被广泛应用于催化、分离、传感，甚至可以实现分离-催化的多功能集成^[3]。天然多孔材料有黏土、天然沸石、贝壳等^[4]，人工合成多孔材料有金属有机骨架化合物 (MOFs) 和共价有机框架材料 (COFs)、沸石分子筛、网状聚合物等^[5]，依据可加工方式被分为可溶液加工材料和不可溶液加工材料，根据晶体的长程有序性和分子间键强度^[6]，如图 1-1 所示，沸石分子筛、MOFs、COFs 因具有高度长程有序性和强分子间作用力被广泛应用于物质分离方面^[7]。

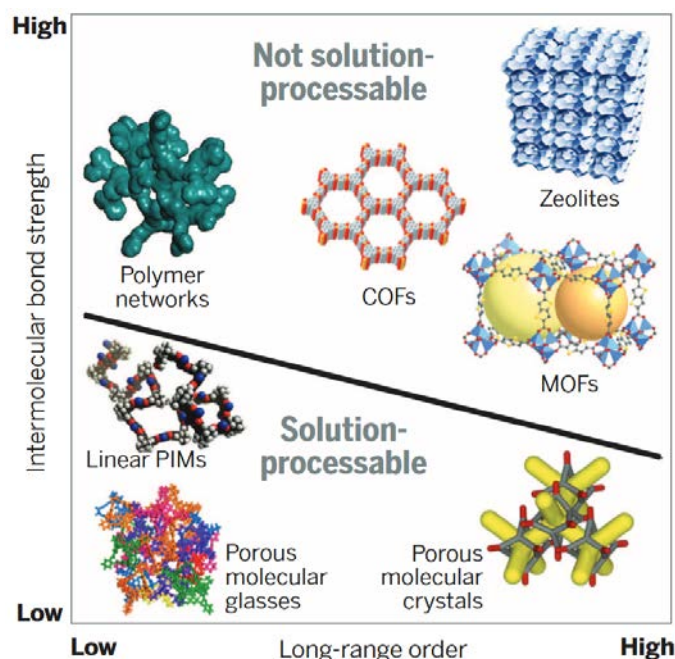


图 1-1 多孔材料的分类^[6]

Fig. 1-1. Functional classification of porous solids^[6]

1.1.1 沸石分子筛

沸石分子筛是碱或碱土金属的结晶铝硅酸盐，是一类无机晶体材料^[8]，具有规则有序的分子级尺寸 ($<2\text{ nm}$) 的微孔，通常由 TO_4 四面体构成 (其中 T 代表四面体配位的 Si、Al 或 P)，如图 1-2，红色和紫色分别代表氧原子和硅原子，这些四面体通过共享氧原子顶点

连接形成环、笼、通道和三维四面体框架^[9]。远在罗马时期人类就开始使用天然沸石来过滤和净化水质，首次人工合成的分子筛是在 1948 年报道的铝硅酸盐丝光沸石。随着工业技术进步和合成化学的发展，研究者相继开发出 LTA、FAU、MFI 等系列分子筛，其中 ZSM-5、SAPO-34 等代表性材料已实现工业化生产，广泛应用于催化裂化、气体分离及环境治理等领域。

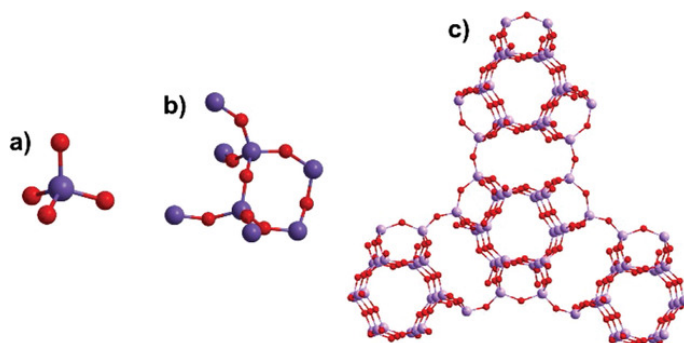


图 1-2 分子筛的结构示意图^[9]

Fig. 1-2 Structural schematic illustration of zeolite^[9]

沸石分子筛具有独特的孔结构，可以选择性地吸附和分离特定大小、形状和极性的客体分子^[9]，如图 1-3。Zhao 等人^[10]使用纳米 K^+ -ZSM-25 分子筛聚集体作为 CH_4/N_2 分离的吸附剂。在 240-300 K 的温度范围内， K^+ -ZSM-25 能够选择性吸附 N_2 ，排斥 CH_4 ， N_2/CH_4 的选择性高达 34。这种温度调节的吸附机制为天然气处理中的 N_2/CH_4 分离提供了一种高效、低能耗的替代方案，避免了传统低温蒸馏的高能耗问题。

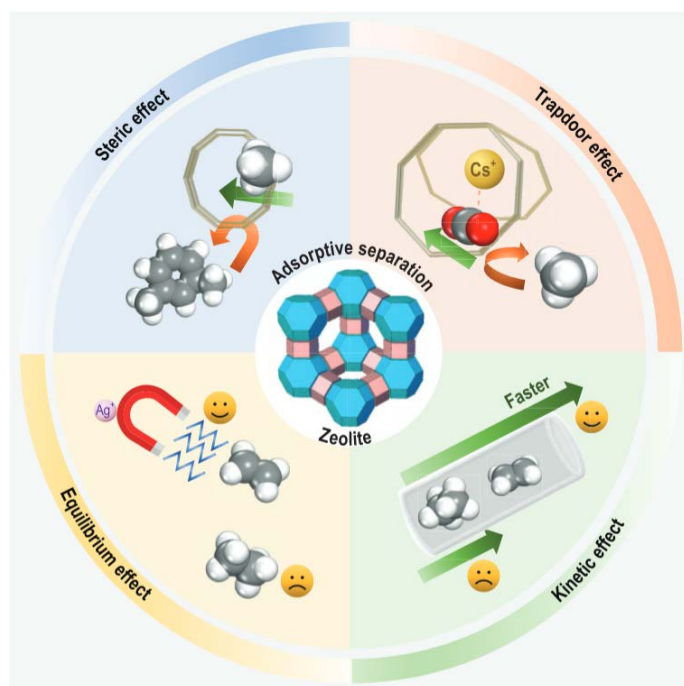


图 1-3 分子筛吸附分离机理图^[9]

Fig. 1-3 Schematic illustration of the adsorptive separation mechanisms by zeolites^[9]

此外, 分子筛不仅可以通过其孔道限制反应物和产物的尺寸和形状, 还可以通过其活性位点促进特定反应的进行, 从而精确控制反应产物。Mensah 等人^[11]通过硝酸脱铝法构建分层 Y 型分子筛, 显著提升大分子催化裂解性能。通过酸处理引入 1.6 nm 的介孔并调控 Brønsted/Lewis 酸比达到 3.32, 在 1,3,5-TIPB 裂解中表现出 58 %初始转化率, 深度裂解产物产率较传统 H-Y 分子筛提升 5 倍。在低密度聚乙烯裂解中, 由于其介孔结构促进聚合物链接触酸性位点, 转化率达 99 %, C7-C12 汽油组分选择性高达 98 %。分子筛因其独特的形状选择性、可调节的酸强度、高稳定性和低生产成本, 成为石油化工行业中最重要固体催化剂。

1.1.2 MOFs

金属有机骨架化合物 (MOFs) 是由金属离子或金属簇与有机配体通过配位键连接而成的三维网络结构的聚合物^[12]。1999 年, Eddaoudi 等人系统阐述 MOFs 的设计原则, 标志着 MOFs 的正式提出^[13]。MOFs 孔隙率极高, 具有极大的表面积, 应用于氢气、甲烷等气体的储存。由于金属离子与有机配体种类众多, 可通过结构设计实现性能调控, 大孔径、大比表面积、稳定性等记录不断刷新。Hu 等人^[14]合成了具有极大 3D 笼的 MOF 晶体, MOF-929 的笼内径为 8.5 nm; MOF-939 的笼内径为 9.3 和 11.4 nm, 允许大生物分子、RNA 进入, 可用于从水溶液中提取核酸, 扩展了 MOFs 在介孔领域的应用。MOFs 具有适当的微孔和高度有序的晶体结构, 在二氧化碳捕集、烃类分离等应用广泛; 2016 年, Cadiau 等人通过替换无机结构, 实现了对 KAUST-7 孔径的精细调节, 首次将 MOF 材料应用于乙炔与乙烯的分离^[15]。

MOFs 的热稳定性和水解稳定性相对不足, 但 MOFs 具有更强的可设计性, 能够实现分子筛难以实现的催化反应^[16]。Zhou 等人^[17]通过将 TiO₂ 精准填充到铬基金属有机框架 MIL-101 的介孔中, 构建了具有“分子隔室”的复合材料, 显著提升了 CO₂ 光还原效率, CO₂转化率高达 12 mol·g⁻¹·h⁻¹, 催化活性提升 44 倍, 且在 60 h 内性能无衰减, 为设计高效多孔光催化剂提供了新策略。

1.1.3 COFs

共价有机框架 (COFs) 是由有机分子通过强共价键 (如硼酸酯键、亚胺键) 连接而成的二维或三维晶体框架材料。与 MOFs 不同, COFs 不含金属成分, 因此具有较高的生物相容性, 能够避免金属离子可能带来的毒性或环境污染风险。Ge 等人^[18]设计了一种光激活

缺氧敏感的 TA-COF-P@CT, 用于耗氧型光敏剂 (Ce6) 和抗癌前药替拉扎明 (TPZ) 的响应性递送, 可用于光动力治疗 (PDT) 和化疗相结合, 以增强癌症的治疗效果。

由于 COFs 通过强共价键连接, 其化学稳定性通常优于 MOFs 中的配位键。此外, 通过合理选择有机单体和连接方式, 可以精确调控 COFs 的孔径和拓扑结构, 从而实现对其物理化学性质的精细调控。Zhou 等人^[19]通过疏水骨架设计、共价结合的胺基团修饰以及聚胺功能化开发了用于从空气中高效捕获二氧化碳的 COF-999, 实现了对低浓度 CO₂ (400 ppm) 的高选择性吸附。实验表明, COF-999 在干燥条件下的 CO₂ 吸附容量为 0.96 mmol/g, 而在 50% 相对湿度下容量显著提升至 2.05 mmol/g, 并在 100 次吸附-脱附循环后性能无衰减。其半容量时间仅 18.8 分钟, 60 °C 即可温低再生进一步凸显了实用性。该研究为 COF 材料在碳中和目标中的应用奠定了基础。

然而, COFs 的合成难度较高, 需要同时精确控制溶剂、反应温度、时间等关键条件才能获得理想结晶度和长程有序性的材料^[20]。此外, COFs 的热稳定性较差 (通常低于 300 °C), 机械强度较低, 且不易加工成块体材料, 这在一定程度上限制了其实际应用。

1.2 多孔膜材料

膜分离因其环境友好, 操作能耗低, 无相变, 可连续操作等优点已成为工业生产分离操作的战略新兴技术, 广泛应用于海水淡化, 生物医药, 化工等领域^[21]。其原理为通过膜材料特定的孔径分布、表面化学性质及传质机制, 在压力、浓度或电位差的驱动下, 实现对混合物中不同组分的精准分离^[22]。

1.2.1 分子筛膜

分子筛晶体优异的长程有序特性使得分子筛膜具有均一可调的孔径, 能够对目标分子实现高效选择^[23]。目前人工合成的分子筛已超过 200 种, 但被应用于膜分离方向的只有 10%。分子筛按孔径大小分为小孔、中孔、大孔和超大孔分子筛, 膜领域应用最广泛的是小孔分子筛膜和中孔分子筛膜^[24], 如图 1-4。

小孔分子筛膜孔径均在 5 Å 以下, 主要有以下几种: LTA 型分子筛膜^[25], 三维 8 元环垂直通道, 孔径约 4.1 Å; CHA 型分子筛膜^[26], 三维 8 元环通道, 孔径约 3.8 Å; DDR 型分子筛膜^[27], 二维 8 元环孔道, 孔径 3.6 Å×4.4 Å; SZR 型分子筛膜^[28], 8 元环通道, 孔径 3.0 Å×4.8 Å; AEI 型分子筛膜^[29], 8 元环通道, 孔径约 3.8 Å。小孔分子筛膜凭借精准的分子筛分和吸附特性, 可以高效的进行小分子气体分离和有机溶剂脱水, LTA 型分子筛

膜已经投入工业生产中用于异丙醇脱水。

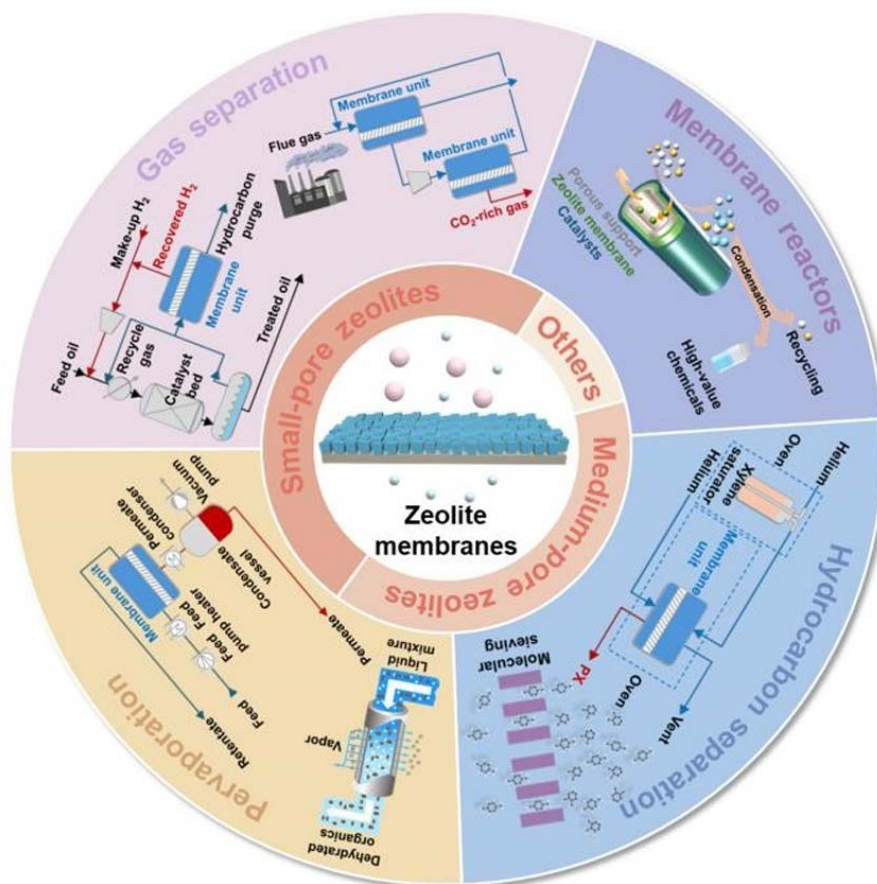


图 1-4 分子筛膜的类型及其应用场景^[24]

Fig. 1-4 Types of zeolite membranes and their application^[24]

中孔分子筛膜研究最多的是 MFI 型分子筛膜，具有三维交叉的 10 元环孔道，沿 b 轴为 $5.3 \text{ \AA} \times 5.6 \text{ \AA}$ 的直通道，沿 a 轴为 $5.1 \text{ \AA} \times 5.5 \text{ \AA}$ 的锯齿形通道。其硅铝比可调范围广，从全硅 Silicalite-1 到富铝 ZSM-5。Silicalite-1 因电中性框架表现出强疏水性和高热稳定性^[30]，而 ZSM-5 因含铝具备催化活性。其他中孔分子筛膜如 IMF 型^[31]，具有更直的孔道和更低的框架密度，但研究相对较少。中孔分子筛膜在烃类异构体分离和溶剂脱水领域展现出独特优势，无溶剂和无结构导向剂合成等新型绿色合成方法逐渐兴起，减少了环境污染，降低了生产成本。

1.2.2 MOFs 膜

MOFs 膜因其具有高的比表面积、可调的孔径和丰富的化学功能性而成为分离领域的一种新兴材料^[32]。主要有以下四种类型：MOF 多晶膜、MOF 基纳米复合膜、MOF 基 MMM 膜和 MOF 玻璃膜，图 1-5 为 MOF 基膜的合成方案。

MOF 多晶膜通常由在多孔载体上紧密共生的 MOF 晶体层构成。载体提供机械支撑，而 MOF 晶体凭借其均匀的孔径和可设计的通道结构赋予膜优异的分离选择性。通常采用原位生长、二次生长、逐层生长、电化学合成等方法制备^[33]。Wang 等人^[34]在 2018 年首次在电流驱动下，在 H 形电解槽中仅 20 分钟快速制得 ZIF-8 膜。MOF 多晶膜已广泛应用于碳捕集、烃类分离、氢气纯化、离子提取与异构体分离等方面。但 MOF 晶体在载体上的生长不均匀会导致膜层不连续或存在缺陷；膜层与载体界面结合力弱可能导致膜层剥落或裂纹；其配位网络不稳定，有机配体易氧化分解，难以应用于液体环境分离。虽然可以经过后改性可以提高膜稳定性，但工艺复杂需要大量时间，而且改性可能会牺牲 MOF 固有的选择性。

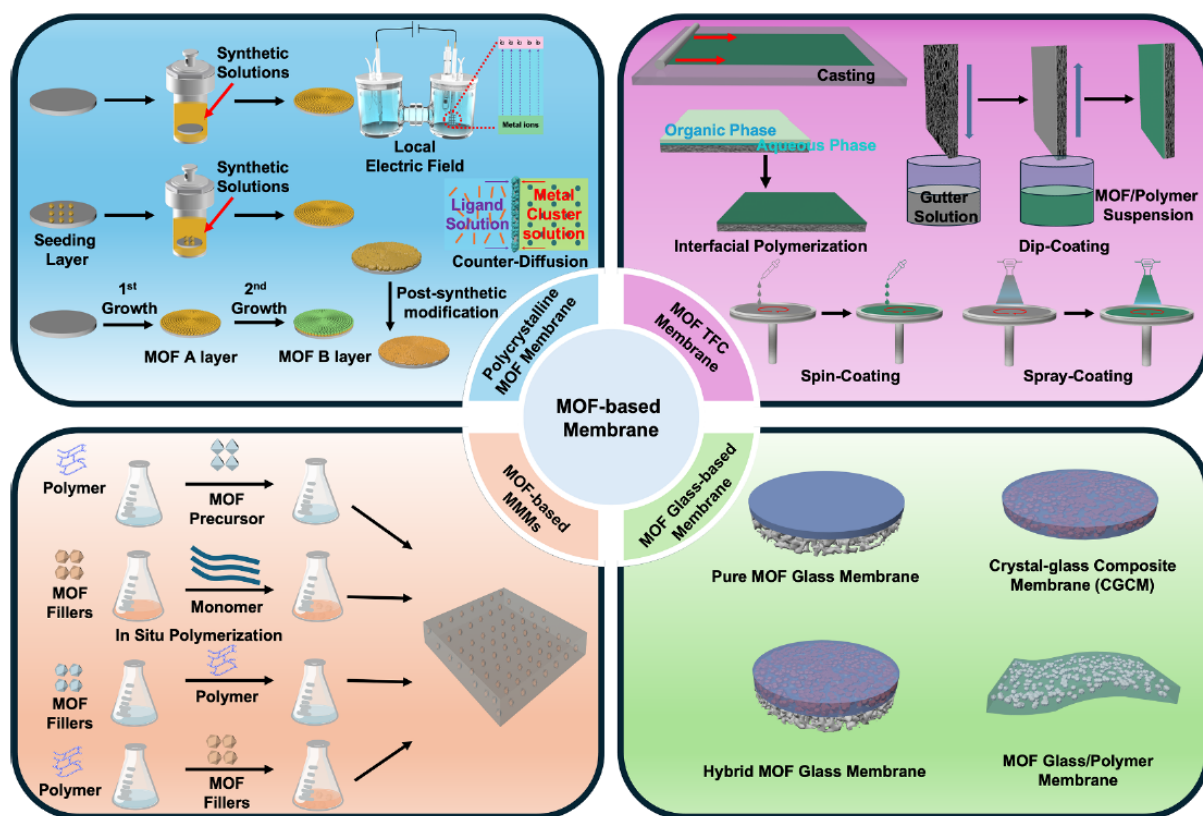


图 1-5 MOF 基膜的合成方案^[32]

Fig. 1-5 Scheme of fabrication methods for MOF-based membranes^[32]

MOF 基纳米复合 (TFC) 膜是主要通过旋涂、浸涂、喷涂、界面聚合等方法在载体上形成均匀、超薄的 MOF 膜，兼具高选择性和渗透性能^[35]。主要用于 CO₂捕集、H₂纯化、烃类分离等方面。MOF 基纳米复合膜结合 MOF 的高选择性与支撑体的灵活性。但纳米层 MOF 易受化学或热条件影响，稳定性较差。

MOF 基混合基质膜是将 MOF 颗粒分散于聚合物基质中，形成“聚合物-MOF”杂化结

构^[36]。其制备方法多样, MOF 可以在聚合物溶液中原位生成, 也可直接将 MOF 颗粒分散在溶液中, 或者 MOF 与聚合物单体原位共聚, MOF 基混合基质膜兼具聚合物的可加工性和 MOF 的高选择性。但 MOF 颗粒团聚会导致非选择性孔隙; 聚合物链在 MOF 周围刚性化, 会降低气体渗透性。He 等人^[37]将 ZIF-8 前驱体溶液与 PIM-1 聚合物溶液混合搅拌, 使 ZIF-8 在聚合物基体中原位生长, 最终通过溶剂蒸发制备出具有超高 ZIF-8 含量的 x-ZIF-8/PIM-1 膜。

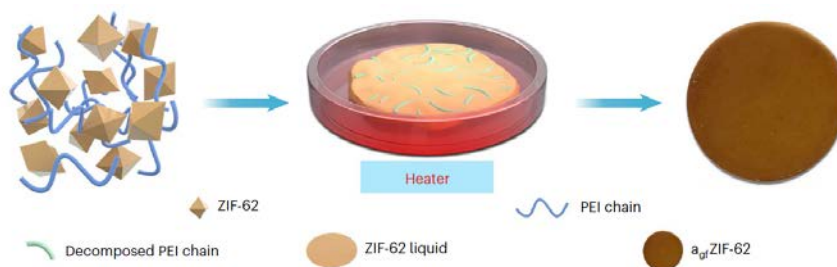


图 1-6 agfZIF-62 膜制备示意图^[38]

Fig. 1-6 Schematic diagram of agfZIF-62 membrane preparation^[38]

MOF 基玻璃膜通常采用熔融-淬火法将 MOF 晶体熔融后快速冷形成无定形玻璃态结构, 增强了热稳定性和化学稳定性。MOF 基玻璃膜适用于恶劣环境下的气体分离, 如在高温、腐蚀性环境中的气体分离任务, 能实现精准的分子筛分, 为天然气处理、氢气提纯等工业过程提供了新的解决方案。但制备过程中熔融条件苛刻, 难以大规模生产; 玻璃态孔隙率较低, 且材料脆性高, 需进一步优化机械性能。Youssef 等人^[38]将 ZIF-62 与低分子量聚乙烯亚胺 (PEI) 混合, 经热处理、压制制成 agfZIF-62 膜, 如图 1-6。

1.2.3 COFs 膜

COFs 膜具有高度有序可调的孔道结构、高比表面积和强化学稳定性, 部分 COFs 在强酸/碱或有机溶剂中表现优异稳定性, 可通过引入功能基团增强分离性能。COFs 膜可以分为自支撑 COFs 膜和载体负载 COFs 膜^[39], 如图 1-7。

自支撑 COFs 膜无需载体支撑, 通过液-液界面聚合、气-固反应或溶剂浇铸直接成膜, 厚度为 50 nm 至 700 μm 。其优势在于无需载体, 部分膜在强酸/碱、有机溶剂仍可保持性能。但大规模制备困难, 超薄膜易脆裂, 需优化交联工艺提升机械强度。Sharath 等人^[40]将原料粉末与水混合制成面团状前驱体, 然后用刮刀在玻璃板上刮平, 程序升温去除模板后从玻璃板上剥离, 得到厚度为 200-700 μm 的自支撑 COFs 膜。

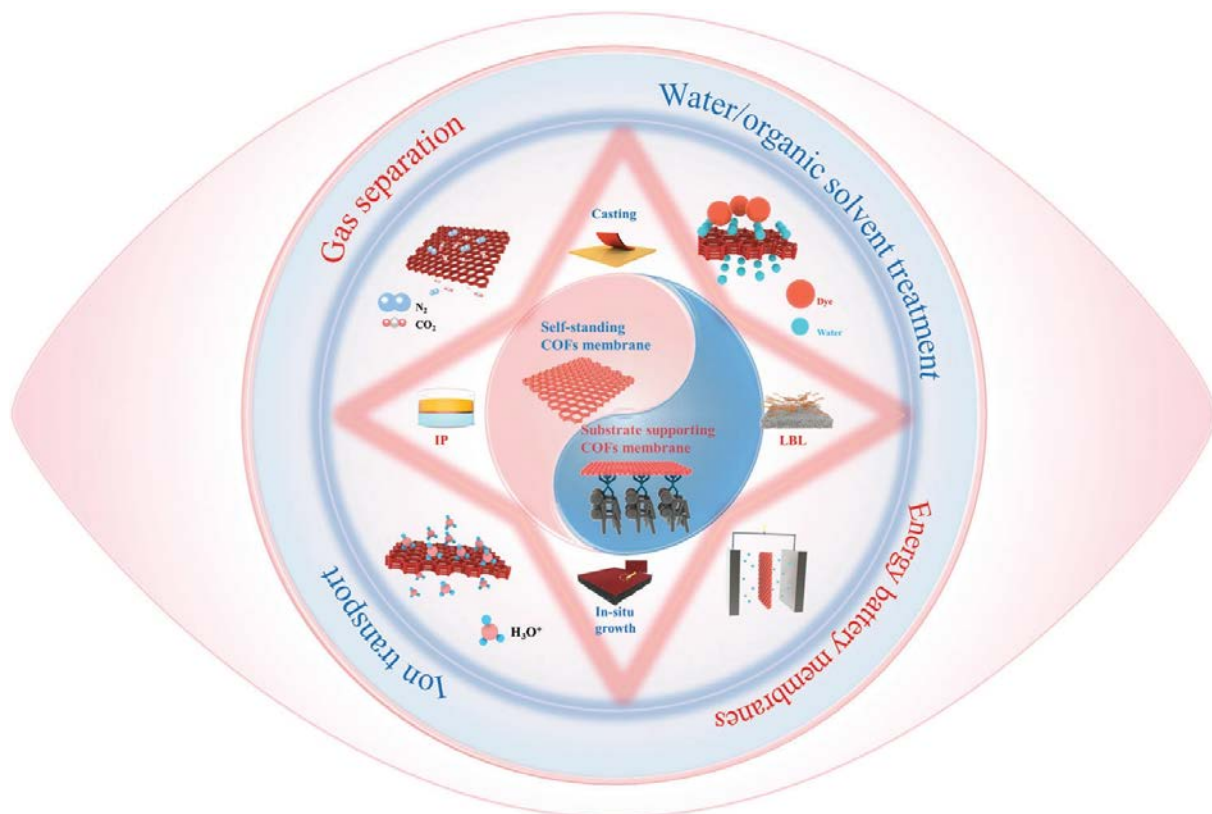


图 1-7 COFs 膜的常用制备方法和应用^[39]

Fig. 1-7 The common preparation strategies and applications of continuous COFs membranes^[39]

载体负载 COFs 膜通过层层堆叠法 (LBL) 或原位生长法在多孔载体上形成, 载体提供机械支撑并降低传质阻力。Wang 等人^[41]以易溶于水的 NaCl 为模板制备了厚度约 100 nm, 横向尺寸可达厘米级的 COF 纳米片, 通过真空辅助 LBL 堆叠策略在载体上制得连续无缺陷的 COFs 复合膜, 如图 1-8 所示。其优势在于载体可弥补 COFs 的脆性缺陷, 膜层超薄可以达到 100 nm, 应用于气体分离和染料截留方面。但使用环境依赖载体耐受性, 且界面易受热膨胀导致膜层开裂或失效。

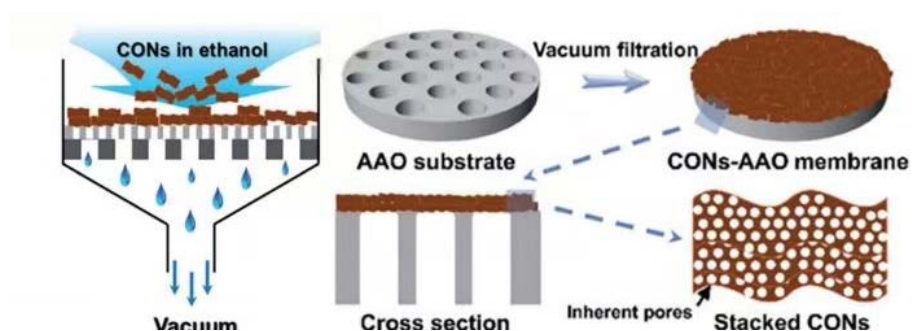


图 1-8 真空辅助 LBL 法制备 COFs 膜示意图^[41]

Fig. 1-8 Schematic diagram of the preparation of COFs membrane by vacuum assisted LBL method^[41]

1.3 分子筛膜的制备方法

实现高效膜分离的核心是高性能的膜材料，理想状态下无缺陷的膜对特定分子的分离因子可达无限大，但膜制备过程中各种因素的影响导致膜层的分离性能具有差异，科研人员致力于开发多种方法来制备致密无缺陷的高性能膜材料。

1.3.1 溶剂热法

溶剂热法分为原位合成法、二次生长法。原位合成法是将硅源、铝源、结构导向剂、矿化剂 (F^- 或 OH^-) 溶解在水或其他有机溶剂中，将多孔载体直接浸没在溶剂中进行水热合成，分子筛晶体在载体表面缓慢结晶，形成连续的膜。

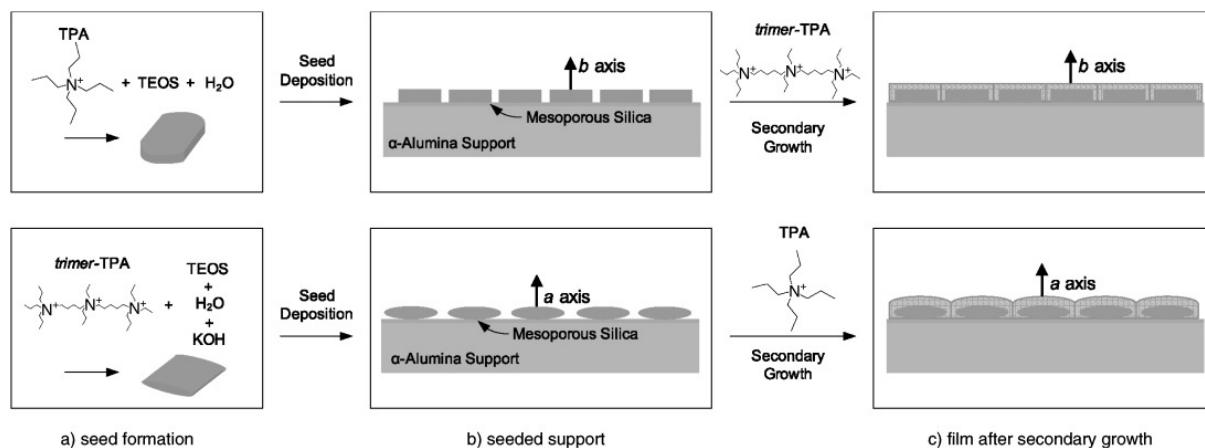


图 1-9 二次生长法制备取向的 MFI 分子筛膜^[42]

Fig. 1-9 MFI zeolite membranes by secondary growth method^[42]

二次生长首先将晶种涂覆在载体表面，如图 1-9 所示，减少了成核过程的影响，与原位方法相比，二次生长需要的合成时间更短。合成结束后，需要在空气中煅烧以去除分子筛内部的模板剂。Choi 等人^[42]通过二次生长法制备了具有均匀 a 轴及 b 轴取向的 MFI 型分子筛膜。

原位合成法的主要优点是它操作简单，但是其成膜效果在很大程度上取决于载体表面孔径大小和表面平整度。二次生长法受载体形貌的影响较小，但步骤繁琐，需预制晶种。溶剂热法不仅会产生大量的废液污染环境，而且静态合成过程中载体表面的活性组分消耗后来不及补充会造成膜层质量的下降。Lin 等人^[43]在二次生长法的基础上通过旋转反应釜使合成液相对载体处于动态，如图 1-10 所示，与静止状态下对比，膜质量有明显提高，动态水热法制得的 SUZ-4 分子筛膜 50 °C 下对 10 wt% MeOH/MMA 混合物的分离因子超过 10000，通量为 $3.83 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，且表现出超过 72h 的长期稳定性。

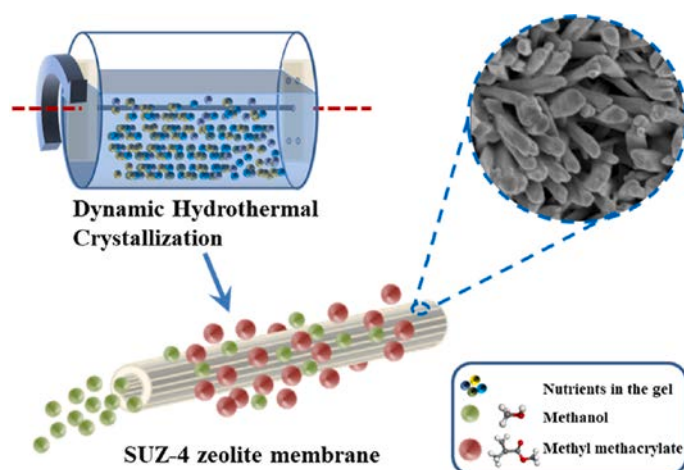
图 1-10 动态水热法制备 SUZ-4 分子筛膜^[43]

Fig. 1-10 The SUZ-4 zeolite membrane was prepared by the dynamic hydrothermal process^[43]

Liu 等人^[44]先通过碱蚀刻和水热法制备了二维和零维 MFI 纳米颗粒，将纳米颗粒依次涂覆在中空纤维载体的表面，形成 2D@0D MFI 种子层。水热合成时 0D MFI 纳米颗粒迅速生长并形成连续的超薄表皮层，而 2D MFI 纳米片则以保留孔隙的方式生长，形成具有宏观孔隙的中间层，如图 1-11。MFI (2D@0D) 分级膜具有较高的 H_2 渗透率和良好的 H_2/SF_6 选择性，具有优异的二甲苯异构体分离性能，与传统的 MFI 膜相比，多级膜的 PX 渗透率提高了七倍，分离因子提高了三倍以上。

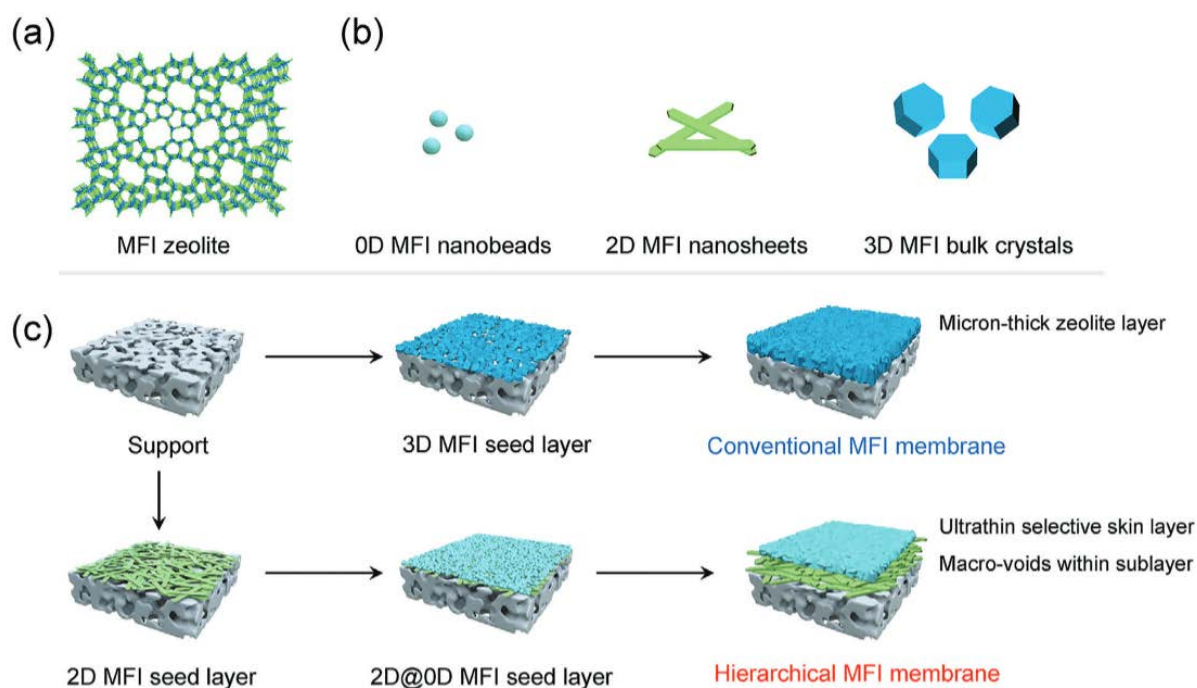
图 1-11 多级 MFI 分子筛膜的制备流程^[44]

Fig. 1-11 Preparation process of hierarchical MFI membrane^[44]

1.3.2 微波法

微波法也称微波介电加热法，是在溶剂热法的基础上通过交变电场触发溶剂分子偶极子的同步旋转和重新排列来取代传统的加热器（如鼓风机和油浴锅等）^[45]，微波法短时间产生大量的热量使得溶剂温度快速升高，可减少成核过程中的缺陷。微波辅助水热合成过程增强了分子筛的结晶动力学，显著缩短了成膜时间，从几天缩短到几个小时。与常规溶剂热合成相比，它可以制备无缺陷且更薄的分子筛膜。但微波法过于依赖价格高昂的设备并未广泛使用。

Xu 等人^[46]使用微波加热法合成 NaA 分子筛膜，合成时间缩短 8 倍，厚度更薄且渗透率提升四倍。Hu 等人^[47]在无模板的条件下合成了高性能的 CHA 分子筛膜，在 348 K 下分离 90 wt% 的异丙醇水溶液，该膜的通量为 $9.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，分离因子高达 2500。Liu 等人^[48]将种子层暴露于微波辐射下，晶化结束后发现微波能够有效抑制 b 取向 MFI 分子筛膜中的孪晶生长。

1.3.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是通过调节前驱体中的含水量使其呈现溶胶凝胶状，然后采用喷涂、浸渍等方法将凝胶组装在多孔载体表面，通过热处理等步骤转化为分子筛层的方法。依据合成凝胶中的含水量分为干凝胶转化法和湿凝胶转化法。干凝胶法更适合制备超薄、高取向、低缺陷的沸石膜，但对晶化条件要求较高。湿凝胶法操作简单、反应快，适合快速制备，但需优化溶剂和晶化条件以减少缺陷。

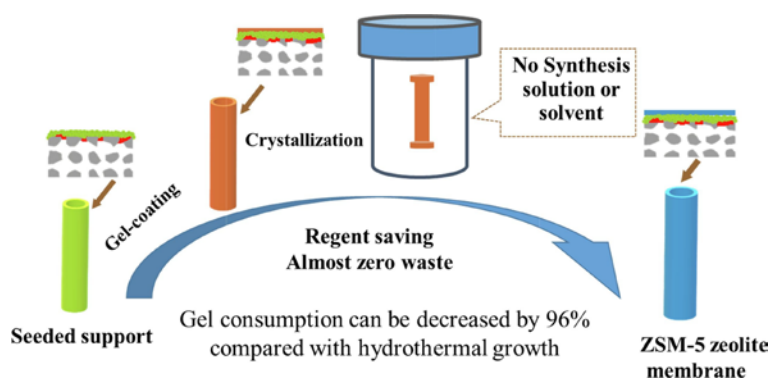


图 1-12 湿凝胶转化法制备 MOR 分子筛膜示意图^[49]

Fig. 1-12 Schematic of MOR zeolite membrane fabrication using wet gel conversion method^[49]

Wang 等人^[49]采用湿凝胶转化法，使用的无氟、无有机模板凝胶配方为 SiO_2 : $0.0045\text{Al}_2\text{O}_3$: $0.19\text{Na}_2\text{O}$: $27.76\text{H}_2\text{O}$ ，在预涂种子层的多孔氧化铝管表面浸渍凝胶后直接

150 °C 结晶 8 h (如图 1-12), 成功制备出高性能 MOR 膜。

Lu 等人^[50]将硅溶胶、TPABr 和氟化铵混合研磨制备出摩尔比为 1SiO₂: 0.035TPABr: 0.05 NH₄F 的干粉, 将干粉包裹在预涂晶种的载体上, 在 175 °C 晶化 6 h 成功合成了厚度仅 400 nm 的 b 取向 MFI 分子筛膜, 如图 1-13。

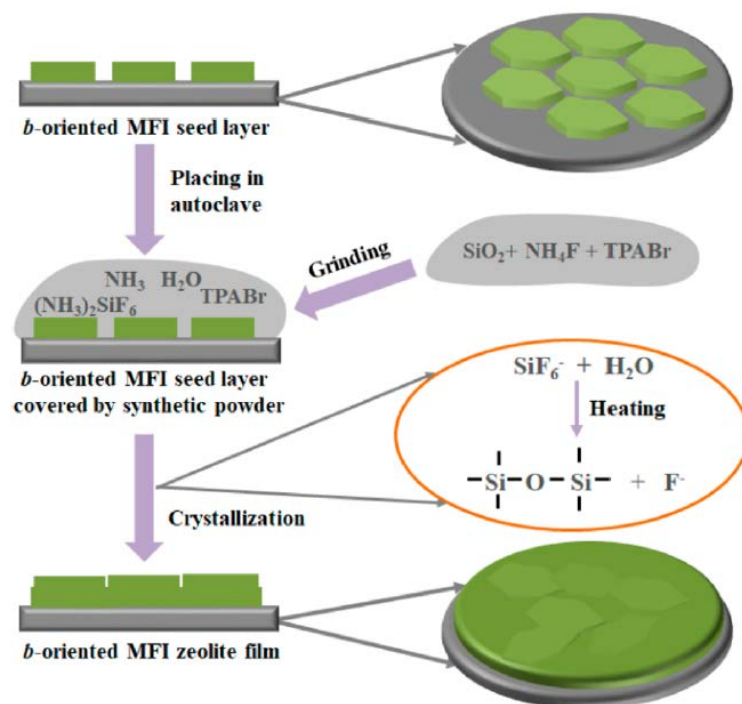


图 1-13 干凝胶转化法制备 MFI 分子筛膜示意图^[50]

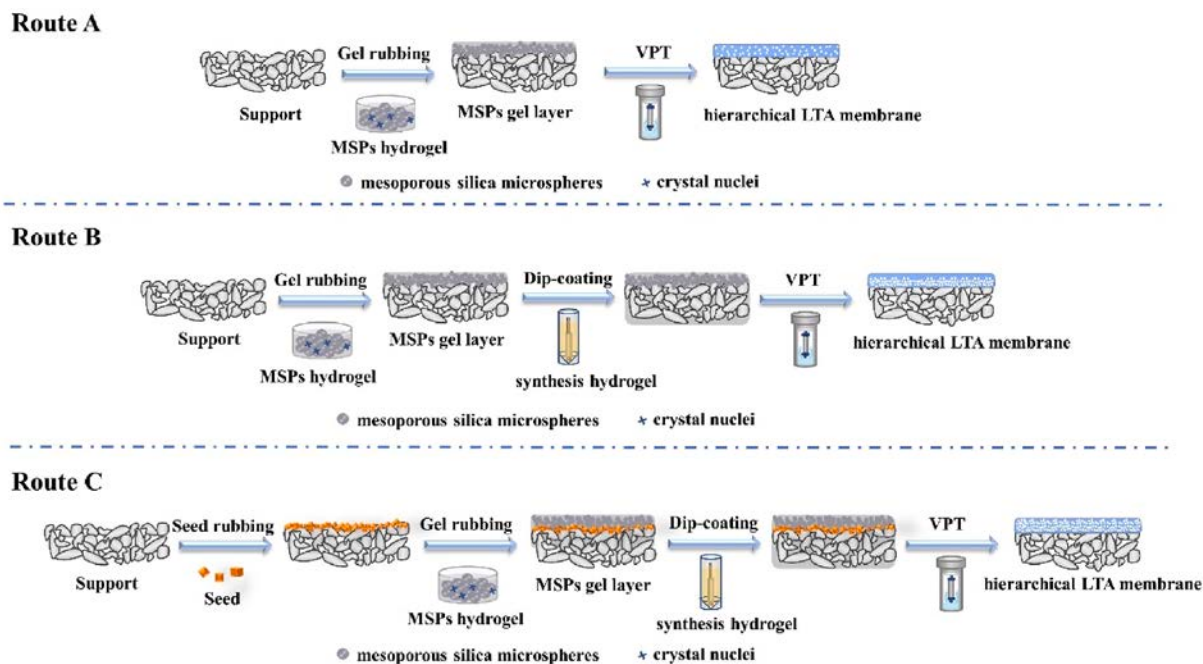
Fig. 1-13 Schematic of MFI zeolite membrane fabrication using dry gel conversion method^[50]

Rong 等人^[51]通过优化前驱体组成为 1.0TPAOH: 16.1TEOS: 580H₂O 的凝胶合成了厚度低至 500 nm 的纯硅 silicalite-1 分子筛膜, 通过调控凝胶的黏度和浸润性, 有效抑制凝胶向氧化铝载体孔隙的渗透, 并结合晶种诱导和少量水蒸气辅助, 实现凝胶层直接完全转化为完整无缺陷的分子筛膜。Yang 等人^[52]通过优化低水硅比的凝胶组成及粘度, 在中空纤维载体表面直接制备出厚度仅 1 μm 具有卓越的气体分离性能的 CHA 分子筛膜。

溶胶-凝胶法无需液相溶剂热环境, 原料利用率高, 适用于多种载体和分子筛类型, 为低成本、规模化制备高性能分子筛膜提供了新途径。

1.3.4 气相传输法

气相传输法是一种基于气相物质迁移和沉积的材料制备技术^[53], 其核心原理是通过高温或化学反应使前驱体挥发为气相, 随后通过载气或扩散输送至载体表面沉积或结晶形成膜。

图 1-14 气相传输法制备分子筛膜^[54]Fig. 1-14 Preparation of zeolite membranes by VPT^[54]

Zhang 等人^[54]通过气相转化法在粗糙的 Al_2O_3 载体上制备了具有分级孔结构的 LTA 分子筛膜，如图 1-14。通过结合预制晶种、采用介孔二氧化硅微球造孔、模板剂诱导结晶和气相转化工艺，成功制备了具有超薄致密层和大孔中间层的分级 LTA 分子筛膜。

Lucille 等人^[55]利用硅藻土废料作为绿色硅源，将前驱体干凝胶置于富含模板剂的蒸气环境下，在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下耗时 7 天合成了 MCM-22 分子筛。Li 等人^[56]使用预先吸附模板剂的多孔堇青石作为载体，在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 常压下置于 TEOS 蒸气中 8 h 在载体表面形成了 silicalite-1 分子筛膜。但膜层存在晶间孔等缺陷，作者又通过二次水热法在 silicalite-1 膜表面制备了无缺陷的 ZSM-5 膜。低成本的堇青石载体与低温气相传输工艺显著降低生产成本。

虽然气相传输法在分子筛膜制备中已取得显著进展，但沉积速率太低导致的合成时间过长以及载体与膜层界面结合强度不足等难题仍需解决。

1.4 分子筛膜的应用

1.4.1 气体分离

目前，世界上 96 % 的 H_2 来自化石燃料转化，传统的化石燃料燃烧过程会产生大量的二氧化碳^[57]。将氢气与二氧化碳分离，可以将氢气作为一种清洁的能源进行利用，同时减少二氧化碳的排放，Dakhchoune 等人^[58]利用层状硅酸盐 RUB-15 前驱体，通过溶胀、剥离获得厚度约 0.8 nm 的纳米片，并通过真空抽滤组装成分子筛膜。初始膜中，气体传输主要

通过纳米片间的间隙 (0.36 nm) 和 6 元环孔道 (0.29 nm), H_2/N_2 选择性超过 20, 但 H_2/CO_2 选择性较低。通过高温缩合末端硅醇基团有效地消除了片层间隙, 仅依赖 6 元环通道传输气体, 使 H_2/CO_2 理想选择性提升至 100, 250 至 300 °C 下 H_2 渗透通量达 41–424 GPU, 且在混合气体测试中连续 100 h 稳定运行, 表现出优异的热稳定性和分子筛分能力。

天然气在进入管道运输前, 需确保 CO_2 的浓度上限, 以满足使用要求和避免腐蚀管道, CO_2/CH_4 分离一直是小分子分离领域的研究热点, 其动力学直径分别为 0.33 和 0.38 nm, 与 CHA、DDR 等分子筛的 8 元环孔径接近, 可以通过分子筛分实现高效分离。Jeong 等人^[59] 通过调控煅烧条件制备了以 DDR 分子筛为主的疏水杂化分子筛膜 (DDR@CHA), 用于湿 CO_2/CH_4 混合气的高效分离。DDR 分子筛的孔径 (0.36 nm×0.44 nm) 通过分子筛分效应优先渗透 CO_2 并截留 CH_4 。研究发现, 250 °C 低温臭氧环境煅烧可消除膜内缺陷, 在干燥条件下 CO_2/CH_4 分离因子高达 523, 而在含水蒸气的条件下, 450 °C 氧气环境下煅烧的膜因具有缺陷吸附水分, 反而使分离因子达到 422, CO_2 渗透率保持在 $4.6 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。该膜在 50 °C、水蒸气条件下 CO_2/CH_4 分离性能超越 Robeson 上限, 且稳定性超过 100 h, 为沼气升级和燃烧后碳捕集提供了高效稳定的解决方案。

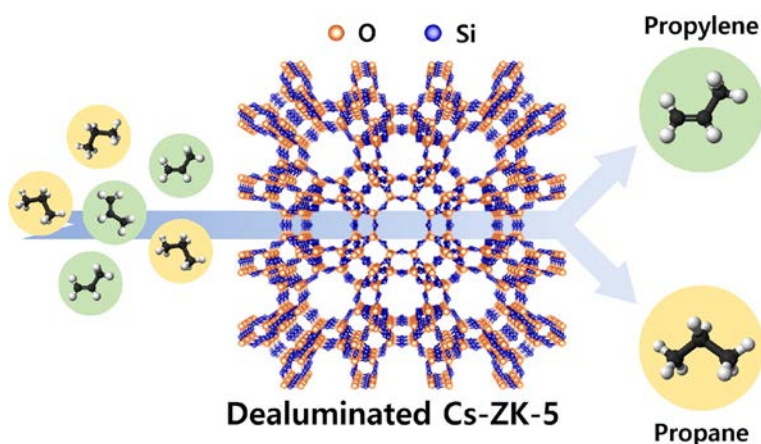


图 1-15 Cs-ZK-5 分子筛膜分离示意图^[60]

Fig. 1-15 Schematic diagram of Cs-ZK-5 zeolite membrane separation^[60]

C_3H_6 和 C_3H_8 的分子动力学直径分别为 4.03 Å 和 4.16 Å, 因其物理差异极其微小, 被列为化工行业中最重要但最具挑战性的七大分离过程之一^[15]。Min 等人^[60]通过 973 K 脱铝处理及 Cs 离子交换改性制得 Cs-ZK-5 分子筛膜, 如图 1-15。在 298 K、常压下表现出优异的分性能: 丙烯吸附量达 1.9 mmol/g, 丙烯/丙烷选择性为 2.4, 且 10 分钟即可达到平衡。脱铝过程有效地去除了强酸性位点, 避免了丙烯低温聚合, 使其在 10 次吸附循环实验后仍保持稳定的吸附容量与选择性, 其弱酸性和优化的 8 元环协同作用, 优先吸附丙烯并抑制

丙烷的扩散。

1.4.2 液体分离

分子筛膜用于液体混合物分离时通常采用渗透气化的方式^[61]，如图 1-16，通过局部加热使液体部分气化，由于分子筛晶体对目标分子的选择性吸附，气体分子在膜内扩散速率远高于液体分子，避免液体之间粘度高、相互作用力强等弊端，可以大幅提升渗透通量，实现低能耗高效分离共沸物和异构体。

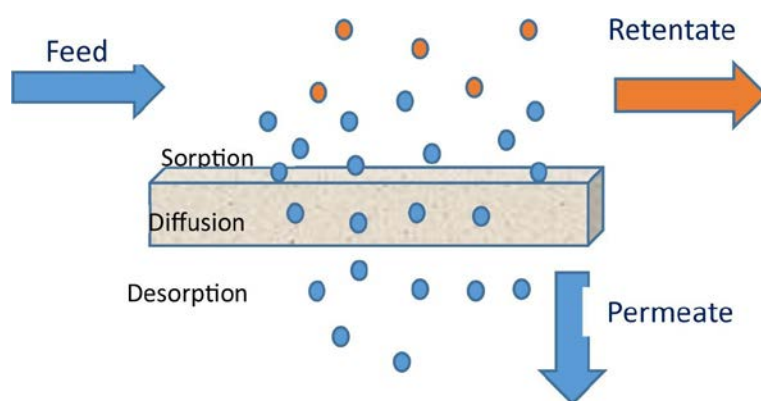


图 1-16 膜渗透气化示意图^[61]

Fig. 1-16 Scheme of a pervaporation membrane process^[61]

Kiminori 等人^[62]采用二次生长法合成高硅 CHA 分子筛膜用于 NMP 脱水，在 130 °C，含水量 50%时，水的通量达 $36 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，分离因子为 1100，水渗透率为 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ，高硅 CHA 膜在 NMP 脱水领域具有显著的工业应用潜力。

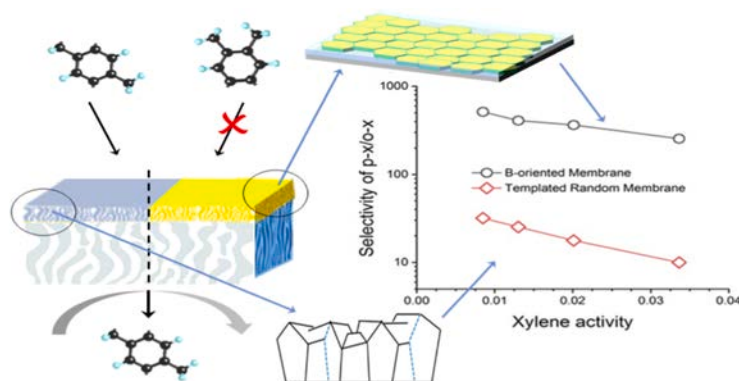


图 1-17 MFI 分子筛膜分离对二甲苯/邻二甲苯示意图^[64]

Fig. 1-17 Schematic diagram of separation of p-xylene/o-xylene in MFI zeolite membrane^[64]

Wang 等人^[63]采用双层晶种涂覆与变温二次生长法制备了高性能 MFI 分子筛中空纤维膜，用于乙醇/水混合物的高效分离。在 25 °C 下对 5 wt%乙醇/水混合物的渗透蒸发测试中，分离因子为 160，水通量 $3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ， N_2/SF_6 气体渗透测试中选择性高达 192.5，优于文献

报道的同类膜。

Fateme 等人^[64]先在载体表面依次涂覆不同粒径的二氧化硅颗粒并旋涂聚合物中间层进行改性,采用二次生长法制备了高质量的 b 取向 MFI 分子筛膜,如图 1-17 所示,分子筛膜在 150 °C 时对二甲苯/邻二甲苯分离因子高达 515。

1.4.3 膜反应器

膜反应器 (Membrane Reactors) 是一种将化学反应与膜分离技术相结合的高效装置,通过膜的选择性渗透特性,实时分离产物或控制反应物输入,从而打破传统反应器的热力学平衡限制,能够显著提高反应转化率和产物选择性^[65]。

Tavolaro 等人^[66]在陶瓷管内部制备了 LTA 分子筛膜,并成功应用于分子筛膜反应器中用于二氧化碳加氢气合成甲醇。在 210 °C 下, LTA 分子筛膜反应器的 CO₂ 转化率从传统反应器的 6 % 提升至 17 %。

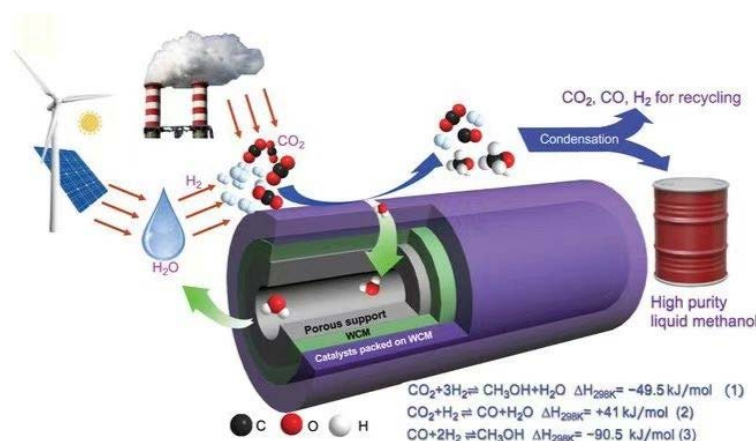
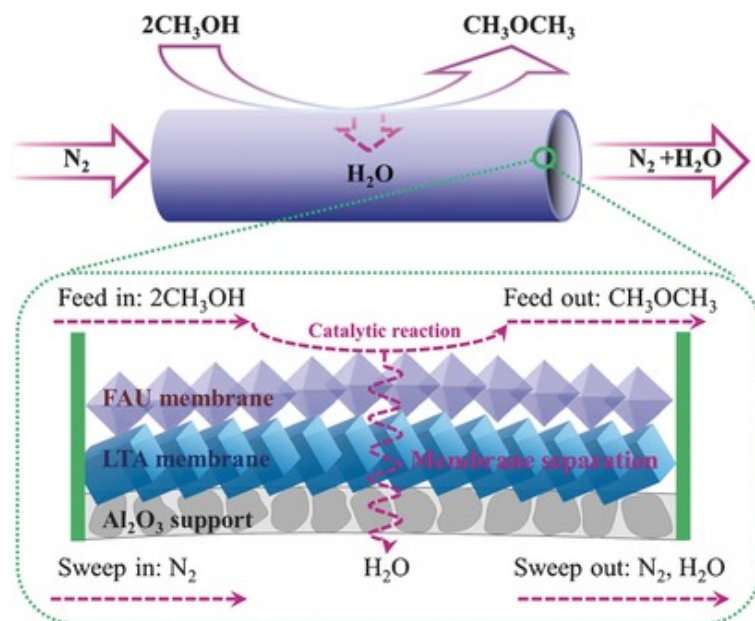


图 1-18 NaA 膜反应器将 CO₂ 转化为甲醇^[67]

Fig. 1-18 NaA membrane reactor converting CO₂ into methanol^[67]

Li 等人^[67]通过二次生长法制备了具有 Na⁺控制的水传导纳米通道的连续无缺陷 NaA 型分子筛膜。如图 1-18, NaA 分子筛膜能够在高温高压下有效分离水和小气体分子,从而显著提高二氧化碳加氢合成甲醇的效率。二氧化碳的转化率和甲醇的产率分别提高了 2.6 至 3.0 倍和 2.8 至 3.5 倍,同时制得甲醇的纯度也大幅提高,是因为 NaA 分子筛的 8 元环孔处的 Na⁺对水分子有选择性,而对 H₂和 CO₂等气体分子有阻碍作用,从而实现了高效的水/气体分离。此外,该膜在高温下表现出良好的稳定性和对催化剂的保护作用,具有广泛的应用前景。

图 1-19 双层分子筛反应/分离双功能催化膜反应器^[68]Fig. 1-19 Double layer molecular sieve reaction/separation dual functional catalytic membrane reactor^[68]

Zhou 等人^[68]开发了一种 H-FAU/Na-LTA 双层分子筛的双功能催化膜反应器，用于甲醇脱水合成二甲醚。在 310 °C 时，该双功能膜反应器中甲醇的转化率达到 90.9 %，相比传统反应器提升 90 %。由于反应中产生的水被连续移除，显著提高了 DME 的产率，并且 DME 的选择性几乎达到了 100 %。分子筛膜凭借其高稳定性和成熟的制备工艺，在高温高压反应器中展示出显著优势。

1.4.4 固态电池

锂空气电池因其极高的能量密度被视为突破现有储能技术瓶颈的下一代储能技术^[69]，但其产业化进程受限于现有的电解质瓶颈：液态电解质易燃、易挥发且副反应多，容易引发火灾并加速锂枝晶生长；传统固态电解质（石榴石、硫化物等）虽具高离子导电性，但仍面临界面阻抗大、化学稳定性不足、电子导电性高、易诱发枝晶、材料脆性高等问题^[70]。分子筛作为新型固态电解质^[71]，凭借规则的微孔结构和高度的化学和热稳定性，可抑制电极副反应，其低电子导电性可阻断枝晶生长，为固态电解质提供了新思路。

Chi 等人^[72]采用二次生长法制备厚度仅 5 μm 的 LiXZM 分子筛膜首次作为锂空气电池的固态电解质，锂离子交换后的 X 型分子筛通过笼和 12 元环连接形成的通道网络，锂离子电导率高达 2.4×10^{-2} S/cm，电子电导率低至 1.5×10^{-10} S/cm，能够有效阻断电子迁移，避免锂枝晶在电解质内部生长。并且对不同的电池组件具有良好的稳定性。通过原位生长技术，LiXZM 分子筛膜与碳纳米管阴极和锂金属阳极形成超低电阻界面，减少界面阻抗。能

量密度高达 $662 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。且刺穿后，仍可在 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下稳定运行超过 100 个循环。分子筛膜成为解决传统固态电池的界面阻抗和稳定性问题的新思路。

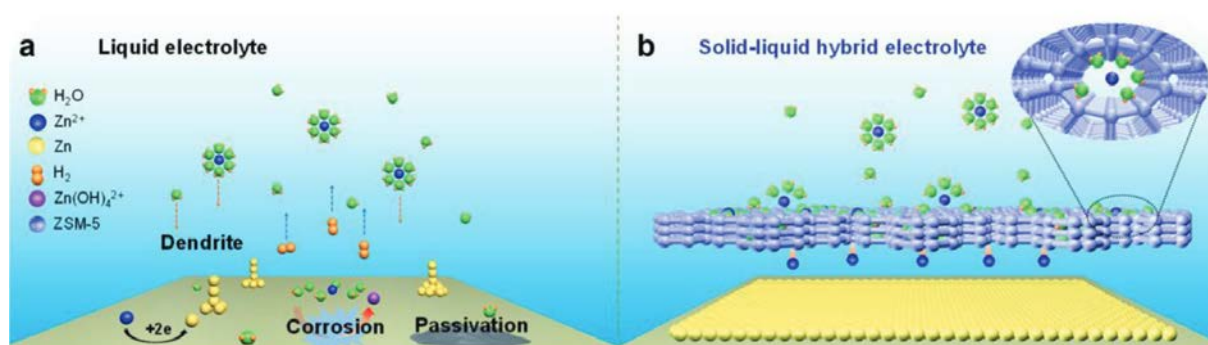


图 1-20 ZSM-5 分子筛作为固液混合电解质膜^[73]

Fig. 1-20 ZSM-5 molecular sieve as solid-liquid hybrid electrolyte. ^[73]

Zhu 等人^[73]提出了一种基于 ZSM-5 分子筛的固体-液体混合电解质膜如图 1-20，用于构建无隔膜水系锌离子电池，通过其规则孔道 ($5\text{--}7\text{\AA}$) 限制自由水活性并调控锌离子的溶剂化结构，有效抑制了枝晶生长和锌负极钝化。实验表明，该电解质膜显著提升了电池循环稳定性： $\text{V}_2\text{O}_5\|\text{ZSM-5}\|\text{Zn}$ 全电池在 1 A/g 电流密度下循环 3000 次后容量仍能保持到 82.67%，且在 5 A/g 下可稳定运行 15000 次。此外，分子筛电解质隔膜成本远低于传统玻璃纤维隔膜，且可回收重复使用，为低成本、长寿命固态电池的设计提供了新策略。

1.5 本文选题依据及研究内容

1.5.1 选题依据

膜分离操作简单、无相态变化、环境友好、能耗低，成为分离过程中最具前景的方法。膜材料是膜分离技术的核心，高性能膜材料的制备是实现高效膜分离的关键。分子筛膜因其具有耐高温、机械强度高、孔径均一可调等优点脱颖而出，工业应用前景广泛。然而，分子筛膜的缺陷通常大于分子筛晶体的孔径，提供了非选择性的通道，显著恶化了分子筛膜的固有分子筛分性能。因此，需要确定形成缺陷的原因，在分子筛膜的制备过程中消除缺陷。

水体系下的原位生长法和二次生长法是最常用的消除膜层缺陷的方法。当载体浸入合成溶液中时，水会充分润湿载体，活性组分分布在合成溶液和载体的界面中。原位生长法直接将载体置于合成液中，载体界面中的活性组分随着结晶过程转化为晶核，晶核吸收周围的活性组分，生长成分子筛晶体，交联形成膜。二次生长法将成核过程和晶体生长步骤

分开，避免了晶核在载体表面的分布不均，分子筛晶体在载体界面处的生长速度比合成溶液中的生长速度更快。

然而，随着分子筛膜制备过程的进行，载体界面转化为分子筛晶体的活性组分迅速消耗，而合成液主体中的活性组分难以均匀快速地移动到载体界面为分子筛膜的生长提供充足的营养。一方面，由于合成液主体和载体界面的组成相似，活性组分只能靠分子扩散缓慢地移动到载体表面；另一方面，活性组分在合成液主体中也会因成核结晶而消耗掉。因此，如何将合成液主体中的活性组分持续均匀地移动到载体表面是制备无缺陷分子筛膜的关键。为了使活性组分从合成溶液的载体均匀且连续地移动到载体的界面而不被消耗，在合成溶液的载体与载体的界面之间必须有显著的差异；这将使活性组分更容易溶解或移动到载体的界面中。

载体是在分子筛膜的制备和应用中的重要组成部分，膜层生长对载体表面要求很高，载体表面有缺陷极易造成膜层缺陷，载体的成本通常较高，因此，开发新的廉价载体尤为重要。目前大部分研究集中在氧化铝、不锈钢、氧化钇等载体上合成分子筛膜，载体成本较高造成膜材料的成本剧增。急需对现有膜生长技术进行改进，研发新载体，新的膜层生长技术。

目前用于分子筛合成的硅铝化学原料都是从天然石英矿以及铝土矿中经过复杂的反应和分离过程提炼出来的。大量文献报道天然粘土解聚后的活性硅、铝物种与分子筛具有某种构效关系，直接利用天然矿物作为原料制备分子筛膜，省略了传统的提纯步骤，从而显著降低了工业生产过程中的能源消耗。我国凹凸棒土产量丰富，占据全球的半壁江山。因此，利用天然凹凸棒石替代化学原料制备分子筛膜成为绿色，经济，可持续发展的新合成路线。

1.5.2 研究内容

针对以上问题，本文从两个方向进行解决，首先，改变水热法的合成液进而调控载体与合成液主体界面微环境，实现活性组分的动态迁移。其次，以天然粘土同时作为载体和分子筛膜的原料，将载体表层黏土原位转化为分子筛层，具体研究内容如下：

1. 实现活性组分的动态迁移是通过向合成液中加入部分有机溶剂，系统研究了有机溶剂的种类，合成液的硅铝比以及合成液中有机溶剂的含量对分子筛膜合成的影响。探究了甲醇/甲基叔丁基醚 (10/90 wt%)混合物的渗透分离性能，对比了纯水合成液与添加有机溶剂后载体与合成液主体界面液膜微环境的不同。采用 XRD, SEM 等表征对分子筛膜进行

了表征，采用原子力显微镜力曲线，接触角，表面张力测试对界面液膜微环境进行表征。

2. 以天然凹凸棒石为原料，经活化后压制成原膜，通过无溶剂原位界面转化法将原膜表层黏土原位转化为分子筛层，焙烧后得到载体膜层一体化分子筛膜。系统探究了活化剂用量、晶化温度、时间、模板剂组装方式及用量、氨水用量对分子筛膜形成的影响，对比了不同环境对分子筛膜形成的影响，探究了一体化分子筛膜对二甲苯异构体的渗透分离性能，采用红外、拉曼及理论计算对分子筛膜的生长机理进行探究。

1.5.3 创新点

1. 向合成液中添加一定比例的有机溶剂后，亲水载体界面富水液膜液膜的介导效应动态调控合成液主体与界面液膜之间的硅铝组分含量，实现活性组分的持续均匀供给，进而生长为致密无缺陷分子筛膜。

2. 天然凹凸棒石不仅作为载体的前驱体，而且作为分子筛层的原料，大幅降低分子筛膜的制备成本。

3. 无溶剂界面转化法摒弃传统水热法对过量合成溶液的依赖，仅需微量的碱性液体环境，通过粘土基原膜内部活性组分的迁移与界面转化直接生成分子筛层，避免使用大量溶剂产生废液污染环境。

4. 将载体界面层粘土原位转化为分子筛，形成载体膜层一体化的分子筛膜，分子筛膜层与载体层之间的异质结构有效地增强膜层与载体的结合强度，为分子筛膜长期稳定的使用提供保障。

第2章 液膜介导界面转化制备分子筛膜及其渗透分离性能研究

2.1 引言

甲基叔丁基醚 (MTBE) 是一种常用的汽油添加剂,用于替代含铅化合物以提高辛烷值^[74]。在 MTBE 的制备过程中,未反应的甲醇需要通过分离技术进行去除。传统的分离方法如蒸馏虽然有效,但能耗较高且操作复杂。膜分离技术因其环境友好、操作简单和节能等优点,成为分离甲醇/MTBE 混合物的理想选择^[75]。分子筛膜因其具有分子级别的均匀孔道结构和优异的分离性能,被认为是分离甲醇/MTBE 混合物的理想材料。尽管近年来分子筛膜的质量有了很大提高,仍然存在明显的缺陷^[76],这些缺陷通常大于分子筛晶体的孔径,允许非目标分子通过,显著削弱了分子筛膜的固有分子筛分性能。因此,减少或消除分子筛膜制备过程中的缺陷非常重要。

分子筛膜通常通过静态水热法在亲水载体上制备^[77]。当亲水性载体浸入合成液中,水充分润湿载体,活性组分分布在合成液中^[78]。随着合成时间的增加,载体表面周围的活性组分被迅速消耗,而合成液主体中的活性组分的迁移速率难以满足分子筛晶体的生长的需求,导致无法形成连续且致密的分子筛膜^[79]。首先,由于合成溶液主体与载体界面的水组成相似,合成溶液主体中的活性组分只能通过分子扩散缓慢向载体界面迁移;其次,合成液主体中也会成核结晶,消耗活性组分。为使更多的活性组分到达载体表面形成稳定致密的分子筛膜,研究人员采用动态合成方法制备分子筛膜^[80]。虽然动态合成方法可以促进活性组分向载体表面迁移,但是由于粘度的原因,当载体浸入合成溶液后,载体界面会形成一定厚度的液膜,并且在动态合成过程中液膜几乎无变化。即使液膜被新的合成液取代,移动的活性组分也难以与载体表面上的活性位点结合。因此,水体系中的动态合成与静态合成都不能保证足够的活性组分到达载体表面。为了使活性组分从合成液主体均匀且连续地移动到载体的界面而不被消耗,在合成溶液的主体与载体的界面之间必须存在显著的差异。

为解决上述问题,本章提出一种液膜介导界面转化制备致密分子筛膜的新策略,通过向合成液中引入有机溶剂部分替代水,亲水载体优先吸附水,形成富水液膜界面,基于硅铝组分在不同溶剂中的溶解度差异,液膜可以动态调控硅铝组分由合成液主体向液膜界面迁移,从而预防缺陷生成,促进致密分子筛膜的生长。系统研究了有机溶剂类型、硅铝比及溶剂含量等对分子筛膜结构、渗透分离性能的影响,并揭示了分子筛膜的界面转化机制。

2.2 实验部分

2.2.1 实验原料和仪器

本章节所用到的原料和仪器如表 2-1、表 2-2。

表 2-1 实验原料
Table 2-1 List of experimental raw materials

名称	规格	厂家
乙二醇	GC, 99%	阿拉丁生化科技有限公司
1,3-丙二醇	AR, 98%	阿拉丁生化科技有限公司
1,4-丁二醇	AR, 98%	阿拉丁生化科技有限公司
1,5-戊二醇	AR, 98%	阿拉丁生化科技有限公司
1,6-己二醇	AR, 98%	阿拉丁生化科技有限公司
氢氧化钠	AR, 96%	阿拉丁生化科技有限公司
铝酸钠	CP, 98%	阿拉丁生化科技有限公司
九水偏硅酸钠	AR, 98%	阿拉丁生化科技有限公司
甲醇	GC, 99%	阿拉丁生化科技有限公司
甲基叔丁基醚	GC, 99%	阿拉丁生化科技有限公司

表 2-2 实验仪器
Table 2-2 List of experimental instruments

名称	型号	厂家
电子天平	JA1003	力辰仪器科技有限公司
磁力搅拌器	MS-2L	上海泰坦科技股份有限公司
干燥箱	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
膜分离装置	316 不锈钢	自制
烧杯	50-500mL	四川蜀玻 (集团) 有限责任公司
气相色谱	SP-7890	安捷伦科技 (中国) 有限公司

2.2.2 分子筛膜的制备

本章节所制备的膜均由宁波大摩新材料科技有限公司的大孔 α - Al_2O_3 管作为载体, 其外径: 12 mm, 内径: 8 mm, 长度: 120 mm, 孔隙率: 50 %, 平均孔径: 1-3 μm 。陶瓷管的外表面分别用 400 和 1000 目的砂纸先后打磨抛光, 然后在超声波清洗机中用去离子水反复清洗, 以去除杂质。将预处理的载体在 110 $^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h, 然后进一步处理。

选用二元醇作为有机溶剂添加至分子筛膜的合成液中, 通过有机溶剂与去离子水的互溶制备不同体积比的水-有机溶剂合成液。将摩尔比为 $45\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:12\text{SiO}_2$ 的原料溶解在 Al^{3+} 浓度为 0.089 mol/L 的水-有机溶剂合成液中。具体步骤为: 将 1.15 g 铝酸钠和 17.92 g 氢氧化钠混合并溶解于 54 mL 水-有机溶剂合成液中, 23.86 g 九水偏硅酸钠溶解于另外 54 mL 水-有机溶剂合成液中。将两种溶液混合并剧烈搅拌 24 h, 得到水-有机溶剂合成液。将合成液倒入高压反应釜, 使载体浸没在反应釜中的合成液里。在 60 $^\circ\text{C}$ 下保持 24 h, 使分子筛颗粒在载体表面充分生长。自然冷却取出载体后用去离子水反复清洗, 60 $^\circ\text{C}$ 干燥过夜。上述制备过程在载体倒置后重复一次。

2.2.3 分子筛膜的表征

1. 扫描电子显微镜 (SEM)

使用 Hitachi S4800 型冷场发射扫描电子显微镜对分子筛膜表、截面的微观形貌进行观察, 加速电压为 5 kV, 测试前将样品给干燥过夜并喷金。

2. X-射线粉末衍射 (XRD)

使用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪测量样品的物相数据, 用于分析样品物相结构与组成。测试条件: $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$), 扫描范围 5-40 $^\circ$, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速度 5 $^\circ/\text{min}$ 。

3. 原子力显微镜 (AFM)

使用配备 Bruker RTESPA525 氮化硅悬臂的 Bruker Dimension Icon 原子力显微镜研究载体界面的力曲线。样品固定在培养皿中, 确保液体覆盖样品表面, 待样品吸附足够液体后进行测量。当显微镜的探针与样品表面距离较远时, 探针的偏转被定义为零力。每个样品在五个不同位置进行测量。探针逐渐接近样品表面, 直到相互作用力达到 3 μN , 然后探针从样品表面撤回, 记录探针在接近和撤回过程中的力变化。

4. 接触角测试 (CA)

使用 Kino SL 250 接触角测试仪通过静滴法进行接触角测量, 研究不同组成的合成液对陶瓷载体的润湿性能, 将陶瓷管制成约 1 cm 的试件, 使用去离子水反复清理干净干燥过夜后进行测试, 进液量为 2 μL , 每个样品测量三次取平均值。

5. 表面张力测试

使用 BZY-1A 型表面张力仪, 采用白金环法对不同种类的合成液进行表面张力测试, 每个样品测试三次取平均值。

6. 渗透分离性能测试

渗透分离实验在实验室自制核壳结构设备中进行, 示意图如图 2-1, 以测试分子筛膜的完整性。陶瓷管载体两端用 O 型圈密封在渗透模块中, 甲醇/MTBE (10/90 wt.%) 混合物在 50 $^{\circ}\text{C}$, 0.1 MPa 的压力下进料, 引入分子筛膜的外侧。渗透侧连接真空泵, 压力保持在 0.2 kPa 以下。通过液氮冷阱收集渗透蒸汽, 通过 SP-7890 气相色谱仪测定混合物的组成。

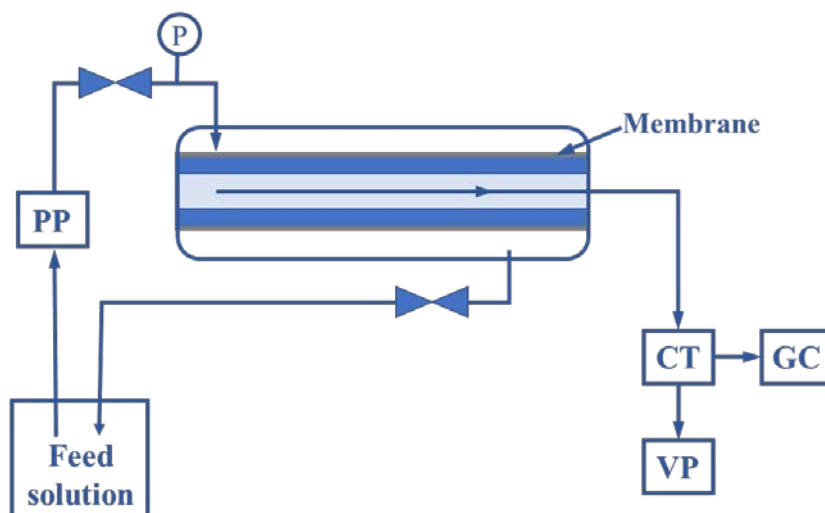


图 2-1 膜分离装置示意图: PP:蠕动泵; CT:冷阱; VP:真空泵

Fig. 2-1 Schematic diagram of membrane separation device: PP: peristaltic pump; CT: cold trap; VP: Vacuum pump

渗透通量 ($J (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h})$) 和分离因子 (α) 分别通过公式 (1) 和 (2) 计算:

$$J = \frac{m}{\alpha \cdot t} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B} \quad (2)$$

X 和 Y 分别表示原料侧和渗透侧中某些物质的质量分数。A 和 B 分别表示优先渗透物质和滞后渗透物质。

2.3 结果与讨论

2.3.1 有机溶剂类型对 NaX 分子筛膜的影响

为探究有机溶剂类型对分子筛膜形成的影响,固定有机溶剂占总溶剂的 10 (v)%,合成溶液中的有机溶剂分别为乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和 1,6-己二醇。图 2-2 所示为不同类型合成液的照片,将二元醇加入合成液中替代部分水通过溶剂热合成法制备 NaX 型分子筛膜。当纯水作为溶剂时,溶液为清澈透明状态,硅铝组分在合成液主体中充分分散。添加乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇后合成液分别呈现黄色、淡黄色、乳白色浑浊状,表明有机溶剂的加入改变了硅铝组分的溶解性。加入 1,5-戊二醇后,合成液仍旧为澄清透明状态,但粘度明显增加,加入 1,6-己二醇后溶液出现明显的两相界面。不同二元醇的加入显著改变了合成液的状态和物理化学性质。



图 2-2.不同类型合成液的照片。从左至右依次为: 纯水、乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇
Fig. 2-2 Photographs of synthetic solutions prepared with different types of organic solvents. From left to right: Pure water, ethylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol

使用不同类型的二元醇作为有机溶剂来替代合成溶液中的部分水,在这些合成溶液中制备的分子筛膜的 XRD 结果如图 2-3 所示。除了载体的衍射峰 (用符号●标记) 外,所有膜的其他衍射峰均与 NaX 分子筛的标准峰 (JCPDS 文件#38-0237) 一致,表明 NaX 分子筛晶体覆盖在载体表面。当仅用水作为溶剂时,NaX 分子筛的峰强度非常弱,如图 2-3a。当用二元醇部分替代水时,NaX 分子筛的峰强度比仅用水作为溶剂时更强,并且随着碳链长度的增加先增大后减小,载体的峰强度则呈现相反的趋势。如图 2-3c 所示,当用 1,3-丙二醇部分替代水时,NaX 分子筛的峰强度最强,载体的峰强度最弱。当用 1,6-己二醇部分替代水时,制得 NaX 分子筛和载体的峰强度接近仅用水作为溶剂时的情况。

图 2-4 为不同类型有机溶剂合成的分子筛膜的扫描电镜图。由图可知,图 2-4a 为载体的表面形貌,Al₂O₃ 颗粒紧密烧结在一起构成了连续的载体,颗粒之间有明显孔隙。合成结束后,所有载体都被连续的固体颗粒层覆盖,尽管固体颗粒的形态不同。图 2-4b 为仅用纯

水作为溶剂时,具有明显八面体结构的 NaX 分子筛颗粒以孪晶的形式覆盖在载体表面,形成 NaX 分子筛层;但由于分子筛颗粒的共生不充分,分子筛层中存在一些缺陷(图中黄色圈出)。其横截面图也显示了膜层表面的穿透性缺陷,表明膜层质量较差,如图 2-4h 所示。当用二元醇部分替代水时(1,6-己二醇除外),膜表面的分子筛颗粒尺寸更均匀,分子筛膜的质量比仅用水作为溶剂时更优。分子筛膜的颗粒尺寸随着碳链长度的增加而减小,而分子筛膜的质量随着碳链长度的增加先提高后降低。

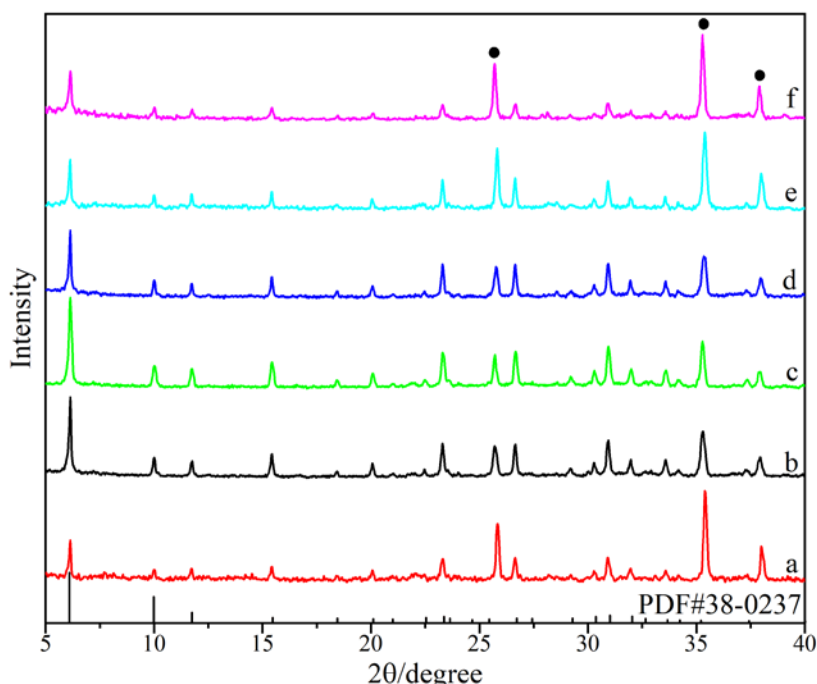


图 2-3 不同类型有机溶剂合成的分子筛膜的 XRD 图。溶剂: (a-f) 分别为纯水; 乙二醇; 1,3-丙二醇; 1,4-丁二醇; 1,5-戊二醇; 1,6-己二醇

Fig.2-3 XRD patterns of the zeolite membranes prepared using various organic solvents. solvent systems: (a-f) pure water. ethylene glycol; 1,3-propanediol; 1,4-butanediol; 1,5-pentanediol. 1,6-hexanediol

当用 1,3-丙二醇部分替代水时,分子筛层最致密,缺陷最少,如图 2-4d。添加乙二醇的合成溶液制备的分子筛膜的质量也较好,可能是因为溶解在水中的有机溶剂控制着分子筛晶体在载体上的有序生长,从而提高分子筛颗粒尺寸的均匀性和分子筛膜的质量。相反,碳链过长会降低分子筛晶体的生长速率,从而降低分子筛膜的质量。当使用 1,6-己二醇作为有机溶剂时,合成溶液中出现油/水两相,并且颗粒尺寸和膜质量都接近仅用水作为溶剂时的情况,表明在 1,6-己二醇合成溶液中载体表面的微环境与仅用水作为溶剂时相似。上述结果表明,添加到合成溶液中的乙二醇和 1,3-丙二醇可以显著提高分子筛膜的致密性。

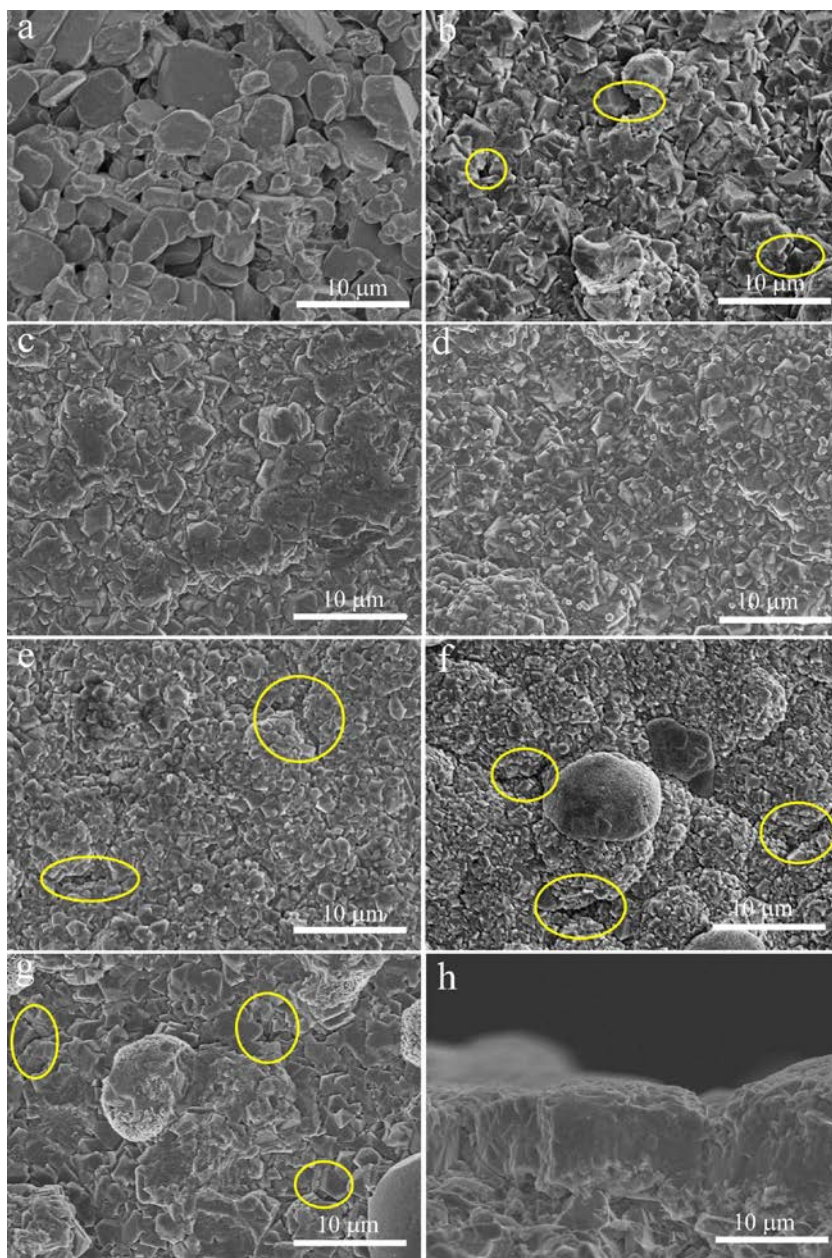


图 2-4 不同有机溶剂合成的分子筛膜的 SEM 图。(a) 载体、(b) 纯净水、(c) 乙二醇、(d) 1, 3-乙二醇、(e) 1, 4-丁二醇、(f) 1, 5-戊二醇、(g) 1, 6-己二醇、(h) 纯水的截面视图

Fig.2-4 SEM images of zeolite membranes synthesized with different organic solvents. (a) support, (b) pure water, (c) ethylene glycol, (d) 1,3-propanediol, (e) 1,4-butanediol, (f) 1,5-pentanediol, (g) 1,6-hexanediol, (h) cross-sectional view of b

2.3.2 合成液硅铝比对 NaX 分子筛膜的影响

合成溶液的硅铝比是溶剂热法制备分子筛膜中对膜形貌及结构影响较大的因素，以含量为 10 (v)%1,3-丙二醇的合成液为基础，调节合成液的硅铝比，探究其对分子筛膜形成的影响。

固定合成液中 Al^{3+} 浓度为 0.089 mol/L，调节硅的比例使合成液硅铝比分别为 4、5、6、

7, 图 2-5 为不同硅铝比制备的分子筛膜的 XRD 图。当硅铝比为 4 时, 所制备膜的 XRD 衍射峰虽然存在微弱的 NaX 型分子筛的特征峰, 但其余的峰都截然不同, 此时载体表面晶体不是 NaX 型分子筛。当硅铝比继续增加时, 所制备膜的 XRD 衍射峰均与 NaX 型分子筛的特征峰一致, 且硅铝比为 6 时峰强度最强, 此时分子筛晶体的结晶度最高或膜层更厚, 与膜表面形貌一致。表明合适的硅铝比有利于分子筛晶体有序生长以及在载体表面均匀分布。

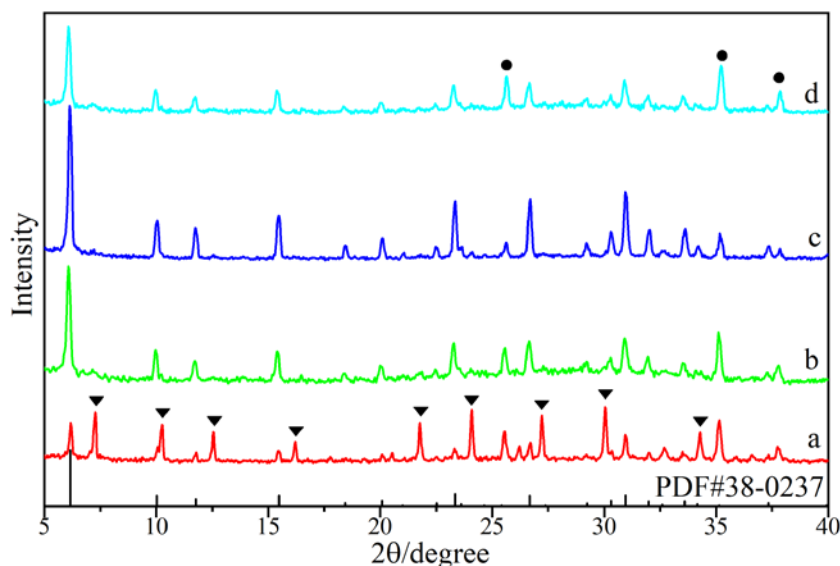


图 2-5. 不同硅铝比制备的分子筛膜的 XRD 图。(a) 4、(b) 5、(c) 6、(d) 7

Fig.2-5 XRD patterns of a zeolite membrane prepared with different Si/Al ratios.(a) 4, (b) 5, (c) 6, (d) 7

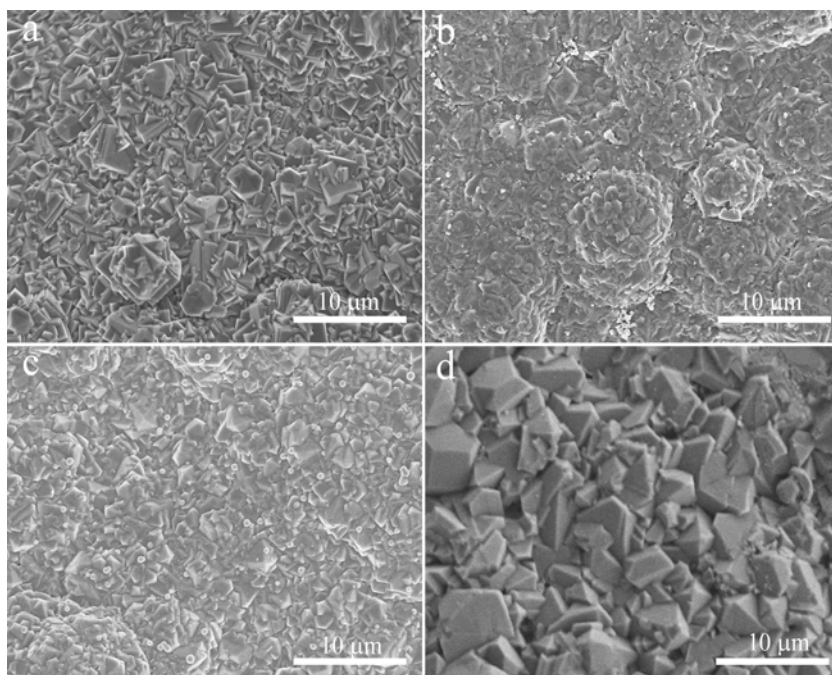


图 2-6. 不同硅铝比制备的分子筛膜的 SEM 图。(a) 4、(b) 5、(c) 6、(d) 7

Fig. 2-6 SEM image of a zeolite membranes prepared with different Si/Al ratios. (a) 4, (b) 5, (c) 6, (d) 7

图 2-6 为不同硅铝比时制备的分子筛膜的 SEM 图。当硅铝比为 4 时, 所制备的膜表面晶体不再是正八面体结构, 而是具有明显棱角的正方体结构交叉生长, 表明此时合成液不适合 NaX 分子筛的生长, 当硅铝比增加, 合成液中的硅组分逐渐增多, 膜表面晶体边缘开始消失, 膜表面存在较多的缺陷, 当硅铝比为 6 时, 膜表面晶体均匀分布, 缺陷显著减少, 形成高质量的分子筛膜, 硅铝比继续增加至 7 时, 分子筛晶体明显变大且分布不均, 并未交联成膜, 此时的合成液更加有利于晶体长大。

2.3.3 有机溶剂含量对 NaX 分子筛膜的影响

为了探究乙二醇和 1,3-丙二醇对分子筛膜形成的影响, 在合成溶液中总溶剂含量固定的前提下调整乙二醇和 1,3-丙二醇的含量。

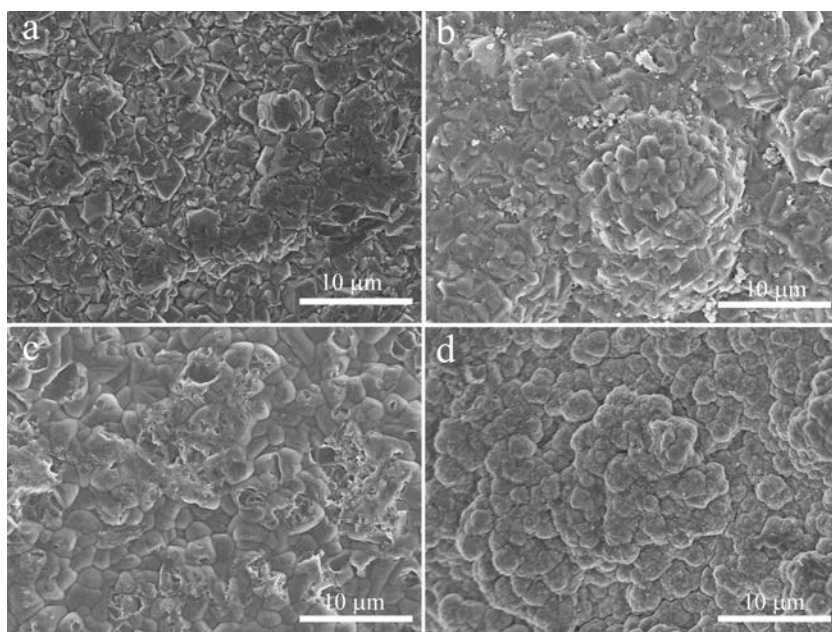


图 2-7. 不同含量的乙二醇合成的 NaX 膜的 SEM 图。含量: (a-d)分别为 10(v); 15(v); 20(v); 25 (v)%
Fig.2-7 SEM micrographs of the NaX membranes synthesized with different contents of ethylene glycol. contents : (a) 10(v), (b) 15(v), (c) 20(v), and (d) 25 (v)%

图 2-7 为合成液中添加不同含量的乙二醇合成的分子筛膜的扫描电镜图像。由图可知, 不同形貌的 NaX 分子筛层完全覆盖载体表面。当乙二醇含量为 10 (v)%时, 具有明显棱角的 NaX 分子筛颗粒沉积在载体表面, 膜层中的分子筛颗粒之间几乎没有缺陷。随着乙二醇含量的增加, 分子筛边缘变得模糊直至变成球形, 分子筛膜的质量先提高后降低。当含量达到 20 (v)%时, 球形的分子筛晶体均匀分布在载体表面, 形成光滑无缺陷的分子筛膜。然而, 当含量超过 20 (v)%时, 分子筛膜表面变得粗糙, 分子筛颗粒之间出现针孔。

图 2-8 为用不同含量的 1,3-丙二醇合成的分子筛膜的 XRD 图。除了载体的衍射峰 (用

符号●标记) 外, 所有膜的特征衍射峰都与 NaX 分子筛的标准峰一致, 表明 1,3-丙二醇的含量对分子筛晶体结构的影响很小。然而, 分子筛和载体的峰强度随着 1,3-丙二醇含量的变化而有规律地变化。当 1,3-丙二醇的含量为 5 (v)% 时, NaX 分子筛的峰强度较弱, 随着 1,3-丙二醇含量的增加, NaX 分子筛的峰强度先增大后减小, 载体的峰强度则呈现相反的趋势。当 1,3-丙二醇的含量为 20 (v)% 时, NaX 分子筛的峰强度达到最大, 载体的峰强度最小, 此时 NaX 分子筛的结晶度最高或在载体上的分子筛层最厚。当 1,3-丙二醇的含量达到 40 (v)% 时, NaX 分子筛的衍射峰极弱, 表明合成溶液中高浓度的有机溶剂不利于分子筛在载体表面的生长。

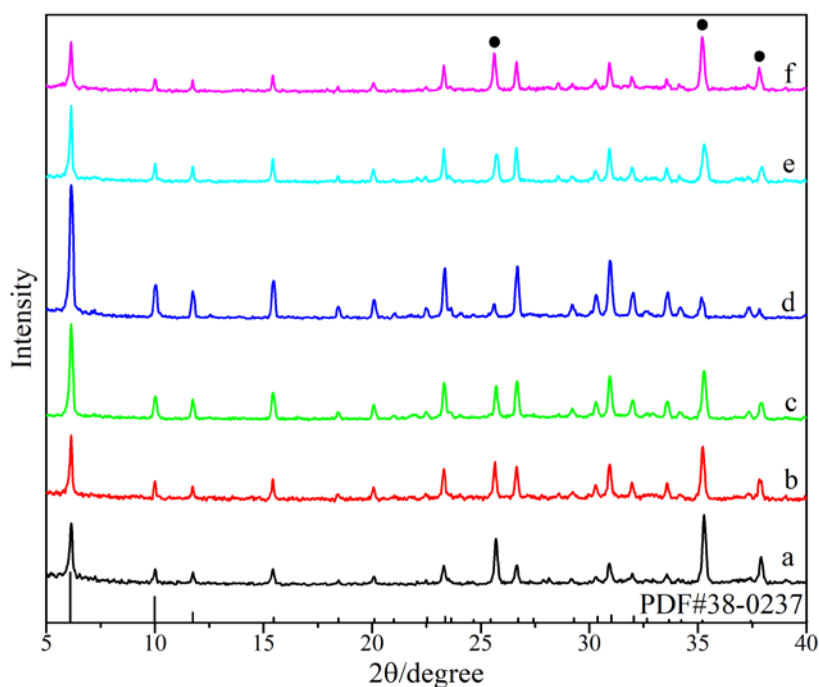


图 2-8. 不同含量的 1,3-丙二醇合成的分子筛膜的 XRD 图。含量: (a-f) 分别为 5(v); 10(v); 15(v); 20(v); 25(v); 40 (v)%

Fig.2-8 XRD patterns of NaX membranes synthesized using varying contents of 1,3-propanediol. Contents: (a-f) 5(v); 10(v); 15(v); 20(v); 25(v); 40 (v)%

图 2-9 为不同含量的 1,3-丙二醇合成液合成的分子筛膜的扫描电镜图像。由图可知, 添加 1,3-丙二醇制备的分子筛膜与添加乙二醇的规律相似。从俯视图来看, 所有载体都被连续的 NaX 分子筛层覆盖, 尽管它们的形态不同。当含量为 5 (v)% 时, 具有明显棱角的 NaX 分子筛颗粒随机沉积在载体表面, 形成分子筛膜; 但分子筛颗粒之间的结合较弱, 分子筛层中存在许多缺陷, 膜质量较差。随着 1,3-丙二醇含量的增加, 分子筛晶体的边缘变得模糊直至变成球形, 而分子筛膜的质量先提高后降低。

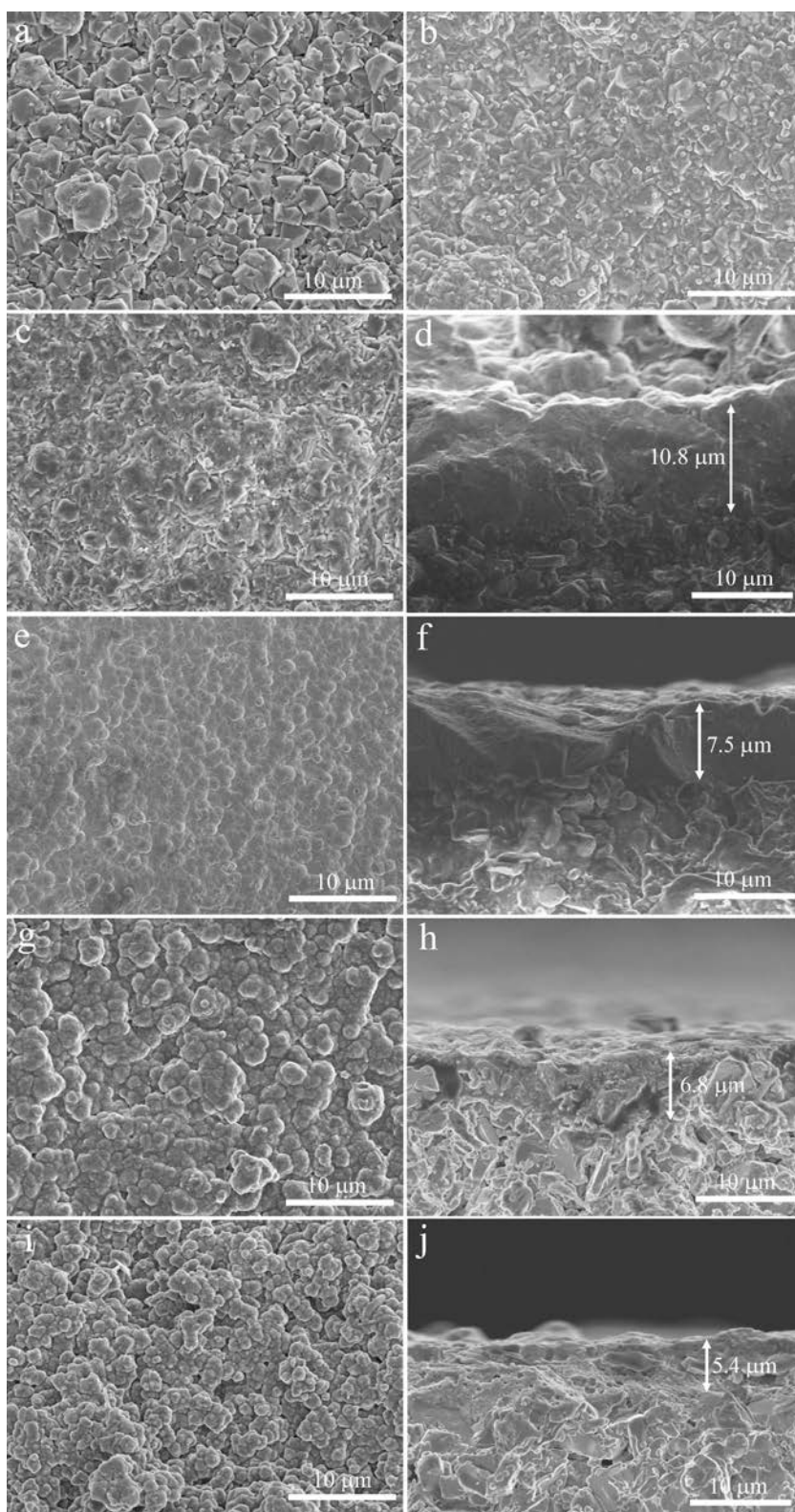


图 2-9. 不同含量的 1,3-丙二醇合成的分子筛膜的表面和截面 SEM 图 含量: (a) 5 (v)%; (b) 10 (v)%; (c)和(d) 15 (v)%; (e)和(f) 20 (v)%; (g)和(h) 25 (v)%; (i)和(j) 40 (v)%

Fig. 2-9 Surface and cross-sectional SEM images of zeolite membranes synthesized with different contents of 1,3-propanediol. content: (a) 5 (v)%; (b) 10 (v)%; (c,d) 15 (v)%; (e,f) 20 (v)%; (g,h) 25 (v)%; (i,j) 40 (v)%

当含量达到 20 (v)%时，分子筛颗粒均匀分布在载体表面，形成光滑无缺陷的分子筛

膜。当 1,3-丙二醇的含量继续增加, 分子筛膜表面开始变得粗糙, 分子筛晶体之间出现针孔或空隙, 且随着 1,3-丙二醇含量的增加膜层缺陷加剧。当含量达到 40 (v) %时, 球形分子筛颗粒不规则地沉积在载体表面, 分子筛膜更加粗糙且形成更大的缺陷。由截面电镜可知, 分子筛膜层在载体上生长形成双层结构。当 1,3-丙二醇含量为 15(v)、20(v)、25(v)和 40 (v)%时, 所制备的分子筛膜层的厚度分别为 10.8、7.5、6.8 和 5.4 μm , 分子筛层的厚度随着 1,3-丙二醇含量的增加而减小, 当含量达到 40 (v)%时, 分子筛层中出现针孔或晶间孔, 与表面电镜结果一致。

2.3.4 NaX 分子筛膜的渗透分离性能研究

为了进一步验证分子筛膜的致密性, 将不同含量的 1,3-丙二醇合成的 NaX 分子筛膜在 50 °C 对甲醇/甲基叔丁基醚(MTBE)(10/90 wt%)混合物进行渗透分离实验, 如表 2-3。

表 2-3. 不同的 NaX 分子筛膜甲醇/MTBE 的渗透分离性能

Table 2-3 Methanol/MTBE permeation and separation performance of different NaX zeolite membranes

Membrane	Pervaporation			
	Mixture (A/B)	Temp	Flux	α
	(mass% of A)	(°C)	[$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]	
Pure water	MeOH/MTBE (10)	50	3.4	242
5(v)% 1,3-propanediol	MeOH/MTBE (10)	50	3.2	279
10(v)% 1,3-propanediol	MeOH/MTBE (10)	50	2.6	4387
15(v)% 1,3-propanediol	MeOH/MTBE (10)	50	1.8	9320
20(v)% 1,3-propanediol	MeOH/MTBE (10)	50	1.6	>10000
25(v)% 1,3-propanediol	MeOH/MTBE (10)	50	2.2	8954
40(v)% 1,3-propanediol	MeOH/MTBE (10)	50	4.9	165

尽管在纯水合成溶液中合成的分子筛膜的渗透通量达到 $3.4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 但甲醇/MTBE 混合物的分离因子仅为 242。向合成溶液中添加 1,3-丙二醇后, 制备的分子筛膜的渗透通量从 5 (v)% 1,3-丙二醇时的 $3.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 降低到 20 (v)% 1,3-丙二醇时的 $1.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 然后增加到 40 (v)% 1,3-丙二醇时的 $4.9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 而分离因子从 5 (v)% 1,3-丙二醇时的

279 增加到 20 (v)% 1,3-丙二醇时超过 10,000, 然后降低到 40 (v)% 1,3-丙二醇时的 165。渗透分离性能结果证实, 向合成溶液中添加 20 (v)% 1,3-丙二醇显著提高了分子筛膜的选择性, 表明膜层的致密性有极大的提升, 与 XRD 和 SEM 结果一致。

表 2-4 比较了本工作中制备的膜与文献中报道膜的渗透分离性能。尽管多种膜都被应用于从甲醇/MTBE 混合物中分离甲醇, 但分子筛膜的渗透分离性能更优。文献中大多数分子筛膜的分离因子低于 10,000。参考文献 88 中 NaX 分子筛膜的分离因子为 10,000, 但渗透通量仅为 $1.3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。相比之下, 在 20 (v)% 1,3-丙二醇合成溶液中合成的 NaX 分子筛膜具有出大于 10,000 的甲醇/MTBE 分离因子和更高的渗透通量, 表明载体表面生长了致密的分子筛膜。因此, 本工作中开发的 NaX 分子筛膜合成方法较现有文献报道的方法具有很大的优势, 为其在分离与纯化领域的应用提供了广阔前景。

表 2-4 甲醇/MTBE 分离膜的渗透分离性能比较

Table 2-4 Comparison of permeation-separation performance of membranes for methanol/MTBE separation

Membrane	Pervaporation				
	Mixture (A/B) (mass% of A)	Temp (°C)	Flux [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	α	Ref
GO-polyimide	MeOH/MTBE (14.3)	45	0.091	9.0	[81]
CS-DES	MeOH/MTBE (14.3)	25	0.008	35.4	[82]
Zn/Co-ZIF	MeOH/MTBE (15)	50	1.96	6985	[83]
Beta	MeOH/MTBE (20)	30	4.1	489.8	[84]
Al-Beta	MeOH/MTBE (20)	50	1.83	20.39	[85]
NaY	MeOH/MTBE (10)	50	2.25	8800	[86]
NaX	MeOH/MTBE (10)	50	0.46	10000	[87]
UiO-66	MeOH/MTBE (5)	40	1.21	597	[88]
NaX	MeOH/MTBE (10)	50	1.3	>10000	[89]
NaX (water)	MeOH/MTBE (10)	50	3.4	242	This work
NaX (ethylene glycol)	MeOH/MTBE (10)	50	1.0	>10000	This work
NaX (1,3-propanediol)	MeOH/MTBE (10)	50	1.6	>10000	This work

图 2-10 为用 20(v) % 1,3-丙二醇合成的 NaX 分子筛膜在 50 °C 下对甲醇/MTBE (10/90 wt%) 混合物的长期渗透分离性能结果。随着时间延长,分离因子从 10,000 略微降低到 9500 并最终保持在约 9500 不变,而渗透通量从 $1.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 略微增加到 $1.8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 并最终保持稳定。渗透通量的略微增加和分离因子的降低是因为去除了堵塞在晶间孔中的杂质,这些杂质导致分离初期的晶间孔表现出一定的选择性。然而,随着气体的流动,杂质被去除,晶间孔变大,导致膜渗透通量略微增加,分离因子降低。上述结果表明,有机溶剂替代合成溶液中的部分水极大地提高了分子筛膜的质量。

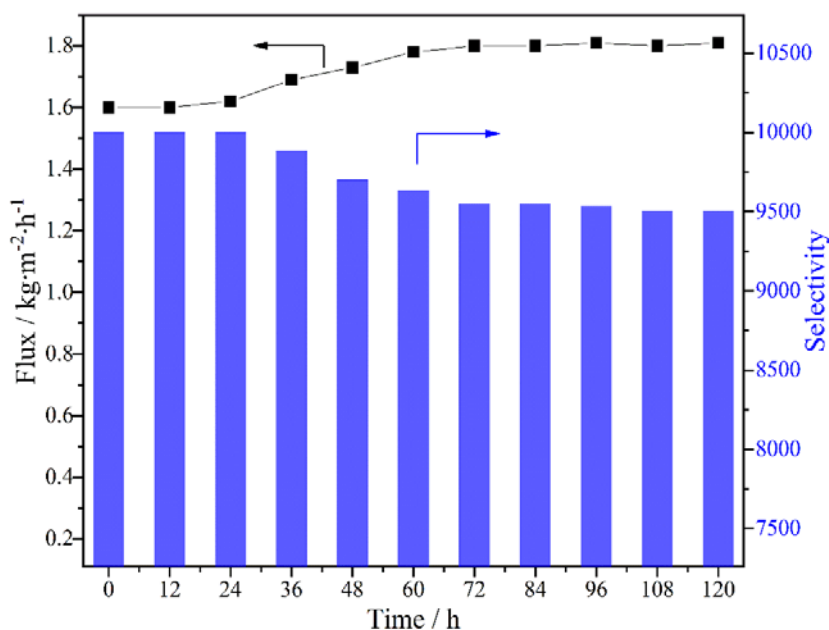


图 2-10 NaX 分子筛膜分离甲醇/MTBE 的稳定性测试

Fig. 2-10 Evaluation of the stability of NaX-type zeolite membranes during methanol/MTBE separation

2.3.5 液膜介导界面转化制备 NaX 分子筛膜的机理研究

通过对合成过程中沉积在高压釜中的粉末进行 XRD 测试,如图 2-11 所示,●代表载体。当仅用水作为溶剂时,硅铝组分完全溶解在合成溶液中,合成溶液为澄清溶液;当使用 1,3-丙二醇替代部分水时,由于 1,3-丙二醇降低了合成溶液对硅铝组分的溶解度,合成溶液从澄清状态变为凝胶状态。在纯水合成溶液中合成的粉末的 XRD 衍射峰与 NaX 分子筛的特征峰(JCPDS 文件#38-0237)一致(图 2-11a),表明 NaX 分子筛晶体在纯水合成溶液主体中成核并充分生长。然而,图 2-11b 为在 20(v)%的 1,3-丙二醇合成溶液中合成的粉末的 XRD,仅在 25°至 35°有一个宽峰,此时合成液中的粉末主要以无定形的形式存在,几乎没有分子筛晶体,1,3-丙二醇的加入降低了合成溶液主体中分子筛晶体的成核和生长速率,但

是在载体表面形成了致密的分子筛膜，表明载体界面处的合成溶液组成与 20(v)% 1,3-丙二醇合成溶液主体中的不同。

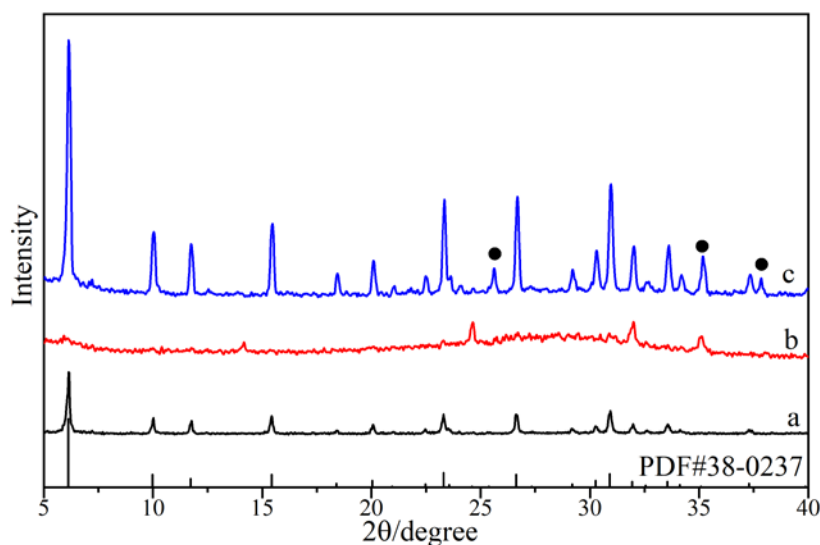


图 2-11 (a)在纯净水合成溶液中合成的粉末、(b)在 20 (v)%的 1,3-丙二醇合成溶液中合成的粉末和(c)在 20 (v)%的 1,3-丙二醇合成溶液中合成的分子筛膜的 XRD 图

Fig. 2-11 XRD patterns of (a) powders synthesized in pure water, (b) powders synthesized in 20 (v)% of 1,3propanediol, and (c) zeolite membrane synthesized in 20 (v)% of 1,3-propanediol

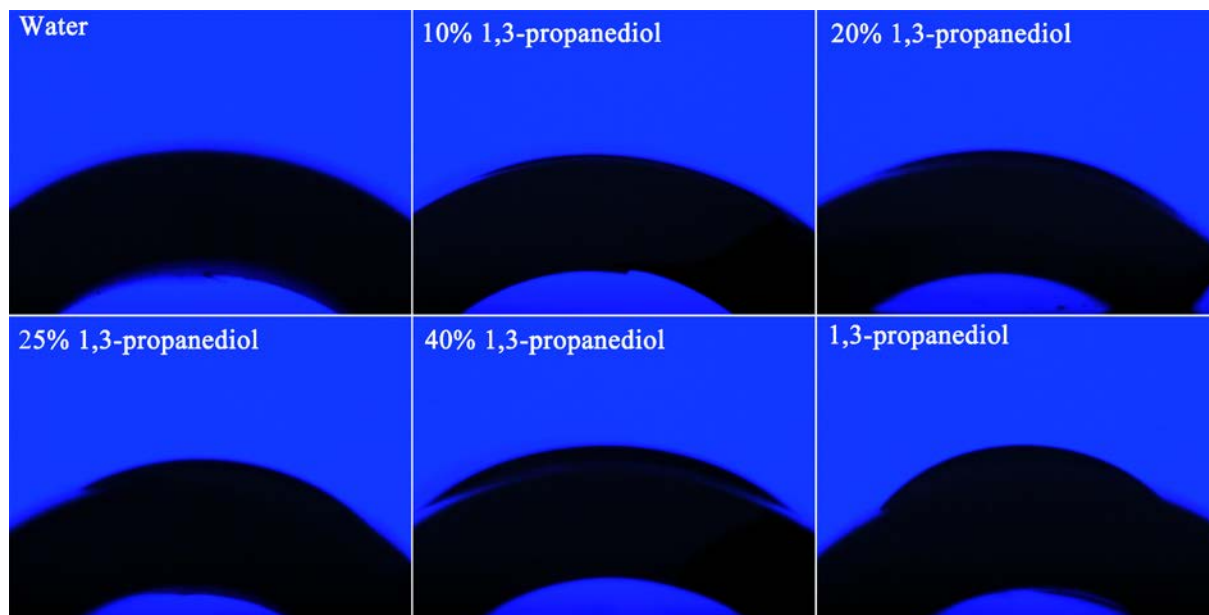


图 2-12 载体与不同溶剂之间的接触角

Fig. 2-12 Substrate-solvent contact angles with different solvents

为探究溶剂对载体的润湿性能，进行载体与不同溶剂之间的接触角测试，如图 2-12。当纯净水滴落到载体表面后立即浸入载体中，因此认为载体与纯水之间的接触角为 0° 。随着溶液中 1,3-丙二醇含量的增加，接触角逐渐增大，当 1,3-丙二醇滴落到载体表面时，接触角达到 22° 。接触角测试表明在水中添加 1,3-丙二醇改变了溶液对载体的润湿性能。

纯水中由于氢键的存在具有比 1,3-乙二醇更大的表面张力。图 2-13 为不同 1,3-乙二醇含量的溶剂表面张力,以探究载体对水-有机溶剂的吸附性能。由图可知,向水中加入 1,3-丙二醇可以显著降低溶液的表面张力 (用符号■标记)。当将载体置于 20 (v)%的 1,3-丙二醇合成液中时,溶液的表面张力降低 (用符号★标记),表明此时合成液中 1,3-丙二醇的含量高于 20 (v)%,说明载体在合成液中优先吸附水。

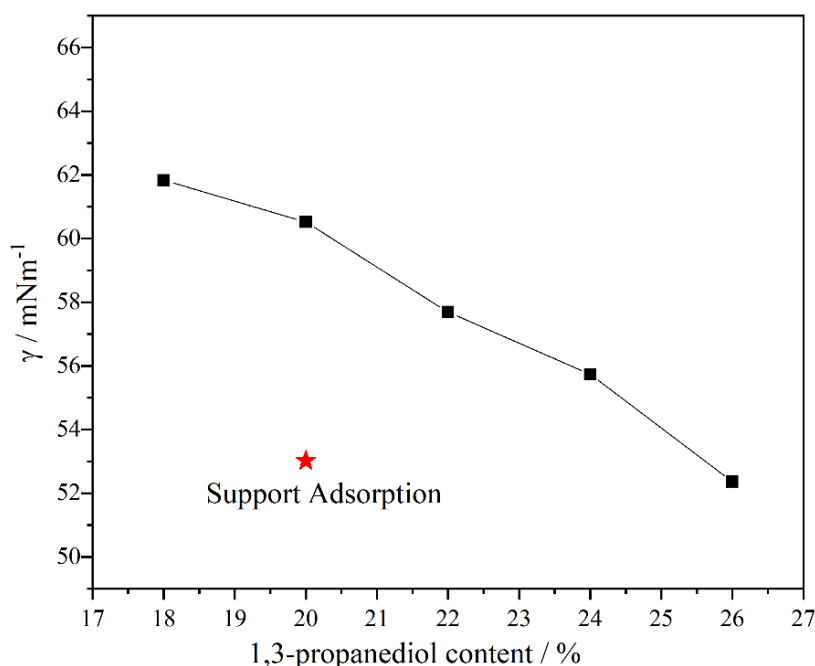


图 2-13 表面张力测试结果

Fig. 2-13 Surface tension test results

通过原子力显微镜 (AFM) 力曲线测量实验探究载体浸入合成液后界面处的微环境。结果如图 2-14 所示,测量了探针在不同液体中接近和撤回载体表面时的力曲线。当探针和载体相距较远时,它们之间几乎没有力。当探针接近载体时(图 2-14a),悬臂弯曲并检测到相互作用力。当探针与样品表面之间的相互作用力达到 $3 \mu\text{N}$ 时,定义此时的距离为零距离^[90],然后探针从载体撤回。当载体置于水和 1,3-丙二醇中时,探针分别撤回到距载体 44.5 和 22.5 nm 的距离时,相互作用力消失,表明水中探针与载体之间的力与 1,3-丙二醇中的不同。当水中含有 10 (v)% 1,3-丙二醇时,探针与载体之间的距离为 43.5 nm 处时相互作用力消失,与纯水相似,表明在 10 (v)% 1,3-丙二醇中悬臂受到的相互作用力与纯水中几乎相同。图 2-14 的插图显示 10 (v)% 1,3-丙二醇的阴影面积几乎等于纯水的阴影面积,表明纯水和 10 (v)% 1,3-丙二醇中探针与载体之间的粘附效果相似^[91,92],表明在载体界面形成了富含水的稳定“液膜”,且“液膜”的组成与溶液主体中的不同。然而,当水中含有 40 (v)% 1,3-丙二醇时,在探针与载体之间的距离为 28 nm 处相互作用力消失,表明过量的 1,3-丙二

醇破坏了“液膜”并形成了含有大量 1,3-丙二醇的新“液膜”。

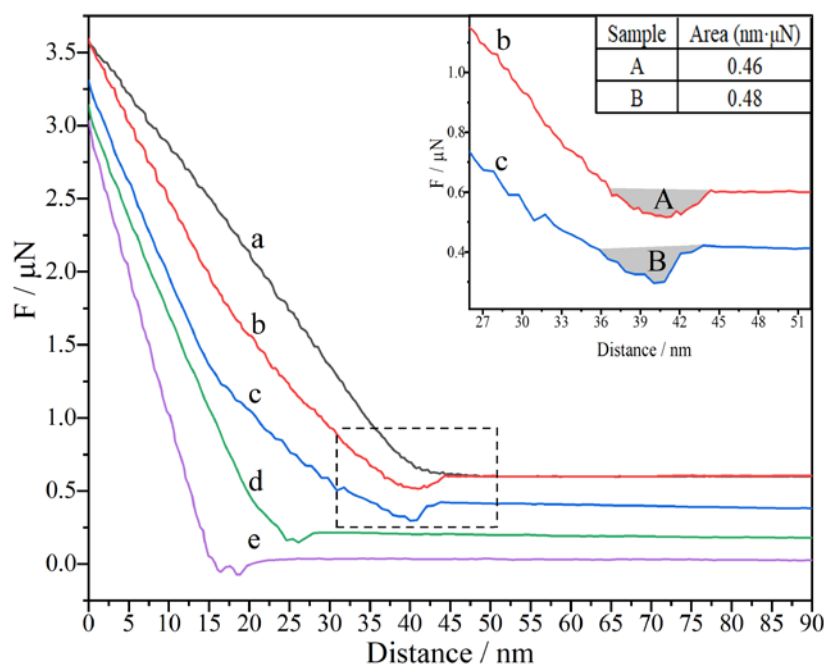


图 2-14 原子力显微镜力曲线测量 (a)纯净水的接近力曲线; (b-e)纯净水、10 (v)%1, 3-丙二醇、40 (v)%1, 3-丙二醇和纯 1, 3-丙二醇的撤回力曲线。插图显示了虚线的放大

Fig. 2-14 Atomic Force Microscopy Force Curve Measurement (a) Approach force curve for pure water; (b-e) withdrawal force curves for pure water, 10 (v)% 1,3-propanediol, 40 (v)% 1,3-propanediol, and pure 1,3propanediol. The inset shows the enlargement of the dotted line

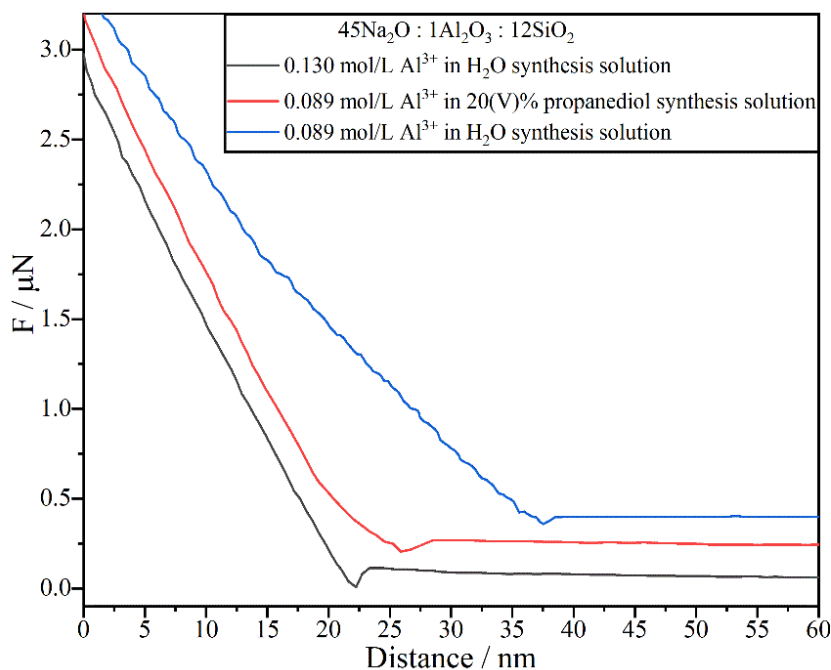


图 2-15 原子力显微镜测量合成溶液中的力曲线

Fig. 2-15 Withdrawal force curves in the synthesis solution measured using AFM

由于合成溶液中的碱性含量相对较高，因此载体表面的“液膜”与水-有机溶剂合成溶

液主体之间的碱性浓度差异可能很小或对显微镜尖端与载体之间的作用力影响很小。因此,假设碱含量相等,固定合成液组成为 $45\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:12\text{SiO}_2$, 探究合成溶液主体与载体表面“液膜”之间硅铝组分的含量差异。图 2-15 为碱性和硅铝比恒定的条件下使用原子力显微镜测量合成液中的力曲线。当支架置于 $0.089\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Al}^{3+}$ 纯净水合成溶液中时,显微镜探针撤回至距载体 38.5 nm 时,探针与载体之间的相互作用力消失。当 Al^{3+} 浓度增加至 $0.130\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,距离缩短至 23.5 nm , 表明“液膜”中硅铝组分含量的增加将削弱显微镜探针与载体之间的相互作用力。对于 $0.089\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Al}^{3+}$ 的 20 (v)%1,3-丙二醇合成溶液,当探针退回至距载体 28.5 nm 时,相互作用力消失,该距离介于 23.5 nm 和 38.5 nm 之间,表明此时“液膜”中 Al^{3+} 的浓度高于 $0.089\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 载体表面硅铝组分含量高,加速了分子筛晶体的成核和生长,有利于高质量分子筛膜的形成。

基于上述结果,提出了“液膜”介导界面转化制备分子筛膜的机理,如图 2-16 所示。硅铝物种在充分搅拌后分散在水-有机溶剂合成溶液中。当亲水载体浸入合成溶液时,由于载体的亲水性,水优先吸附在载体表面形成富含水的“液膜”,建立了硅铝物种由合成液主体向载体界面扩散的传质通道。硅铝组分在水中具有较高的溶解度,它们将主动进入“液膜”,并且“液膜”中硅铝组分的含量将与水-有机溶剂合成溶液主体中的含量形成动态平衡。受限的液膜界面提高了局部硅铝浓度,促进硅铝物种转化为活性组分,活性组分吸附在载体表面形成晶核或为晶核的生长提供营养。

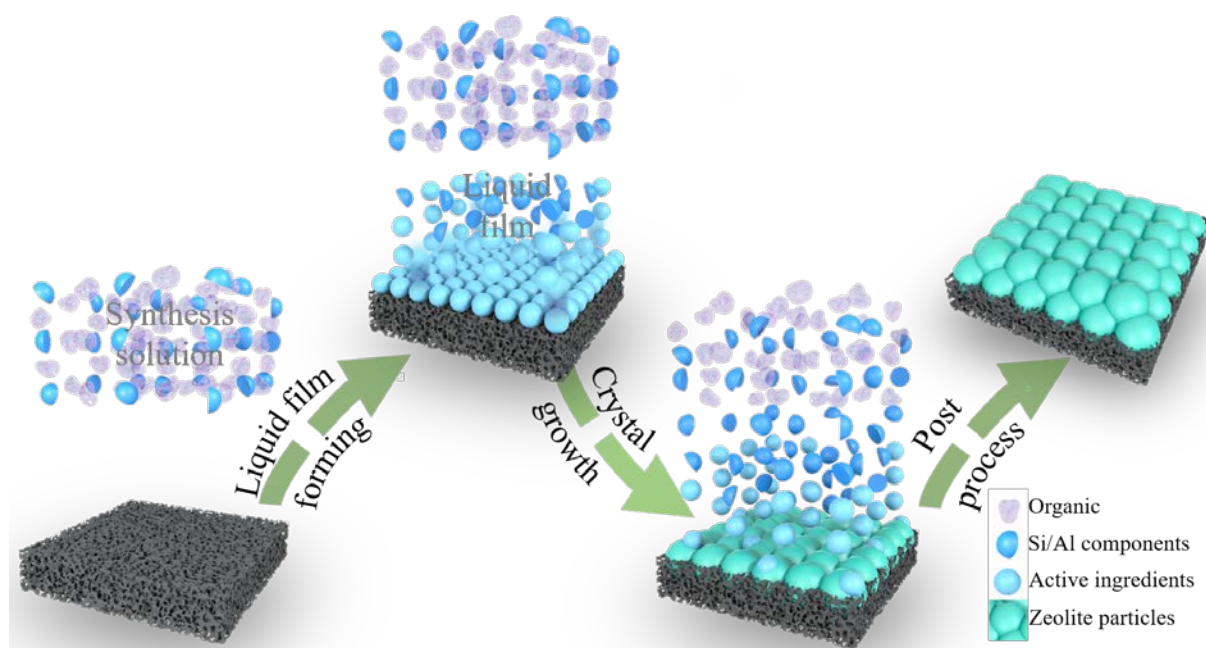


图 2-16 分子筛膜形成机理示意图

Fig. 2-16 Schematic representation of the formation mechanism of zeolite membranes

同时，由于有机溶剂的存在，合成溶液主体中的硅铝组分难以转化为活性组分形成分子筛晶体，这确保了合成溶液主体中硅铝组分浓度的稳定。随着“液膜”中硅铝组分的消耗，动态平衡被打破，但水的强溶解性导致合成溶液主体中的硅铝组分向“液膜”界面移动，从而确保了“液膜”中硅铝组分浓度的稳定，为分子筛晶体的共生提供了足够的营养，促进了分子筛膜的形成。当有机溶剂含量过高时，“液膜”太薄，无法为分子筛晶体的生长提供足够的硅铝组分，并且“液膜”容易被有机溶剂侵蚀，阻碍分子筛膜的连续生长。

2.4 本章小结

本章采用水-有机溶剂热合成方法，通过“液膜”介导界面转化策略，成功制备了具有优异甲醇/甲基叔丁基醚（MeOH/MTBE）混合物渗透分离性能的 NaX 分子筛膜。通过调控有机溶剂的种类，合成液的硅铝比以及有机溶剂的含量确定了在硅铝比为 6 时 20 (v)%1,3-丙二醇合成溶液中合成的 NaX 分子筛膜的质量最佳。在 50 °C 下甲醇/MTBE 分离因子超过 10000，渗透通量为 $1.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。通过 XRD、接触角、表面张力测试和 AFM 等表征手段，证实了在分子筛膜合成过程中，载体表面存在稳定的“液膜”调控分子筛膜的形成环境；通过二元醇替代合成溶液中的部分水可显著提升分子筛膜的质量。合成液中的二元醇不仅降低了溶液主体分子筛颗粒的成核与结晶速率，减少了主体中硅铝组分的消耗，同时促进了硅铝组分从溶液主体向载体表面“液膜”的迁移，从而推动分子筛膜的生长。

第3章 原膜无溶剂界面转化制备载体膜层一体化分子筛膜及其渗透分离性能研究

3.1 引言

膜分离技术是以膜材料作为分离介质,在外加压力差、浓度差或其他驱动力的作用下,实现混合物高效分离的物质分离方法,具有不受热力学平衡限制、能耗低、分离效率高、操作简单等优点^[93]。近年来,膜分离技术逐渐成为石油化工、食品加工、水处理、制药技术等领域中重要的分离技术^[94]。膜材料是膜分离技术的核心,因此制备高性能的膜材料是实现高效膜分离的关键^[95]。分子筛膜是用于分离具有分子级差异混合物的理想膜材料,因其具有规则的孔结构、优异的热稳定性和化学稳定性以及理想的机械强度,已成为无机膜分离领域的研究热点^[96]。经过数十年的研究,分子筛膜的质量已得到显著提高。然而,制备兼备高通量和高选择性的致密无缺陷分子筛膜,仍然是一个巨大的挑战。

目前制备分子筛膜应用最广泛的是水热合成法^[97],主要包括原位生长法和二次生长法(图 3-1a)。原位生长法是将载体直接浸入合成溶液使分子筛晶体在载体表面成核生长;而二次生长法则将成核步骤与膜生长过程分开进行。基于此,研究者们进一步开发了共价键辅助法、沸石诱导法以及其他合成方法^[98]。然而,水热合成法也存在一些缺点。首先,制备过程较为复杂,包括载体制备、载体处理、合成溶液制备、水热合成以及模板去除等多个步骤,这增加了分子筛膜的制备成本。其次,制备过程中需要大量合成溶液,不仅对环境不友好,还会造成资源浪费。第三,碱性合成溶液容易溶解载体,从而将杂质引入分子筛膜中,同时在合成液中快速结晶可能导致分子筛骨架中形成羟基缺陷,进而降低分子筛膜的质量和分离性能。最后,分子筛层与载体之间的不均匀性可能影响膜的稳定性^[99]。因此,开发一种使用低成本商业原料、合成步骤简单且环境友好的致密分子筛膜制备方法具有重要意义。

无溶剂转化法因其在合成过程中不使用溶剂或仅使用极少量溶剂而受到广泛关注^[100]。该方法将分子筛原料与溶剂混合成凝胶,然后在特定气氛下将凝胶转化为载体表面的分子筛层。载体表面凝胶层的水含量和转化活性决定了膜的致密性和稳定性^[101]。然而,由于凝胶中水含量较高且转化活性较差,导致分子筛膜存在缺陷,渗透性能差。天然粘土是一种廉价、环境友好的材料,因其独特的结构和性质,被广泛用于通过无溶剂转化法制备分子筛颗粒^[102]。如果将粘土均匀分布在载体表面并转化为分子筛膜,则可以解决现有无溶剂转

化法制备分子筛膜的缺陷。然而，由于粘土是粉末材料，如何使其与载体有效结合并高效转化为分子筛膜仍是一个重大挑战。

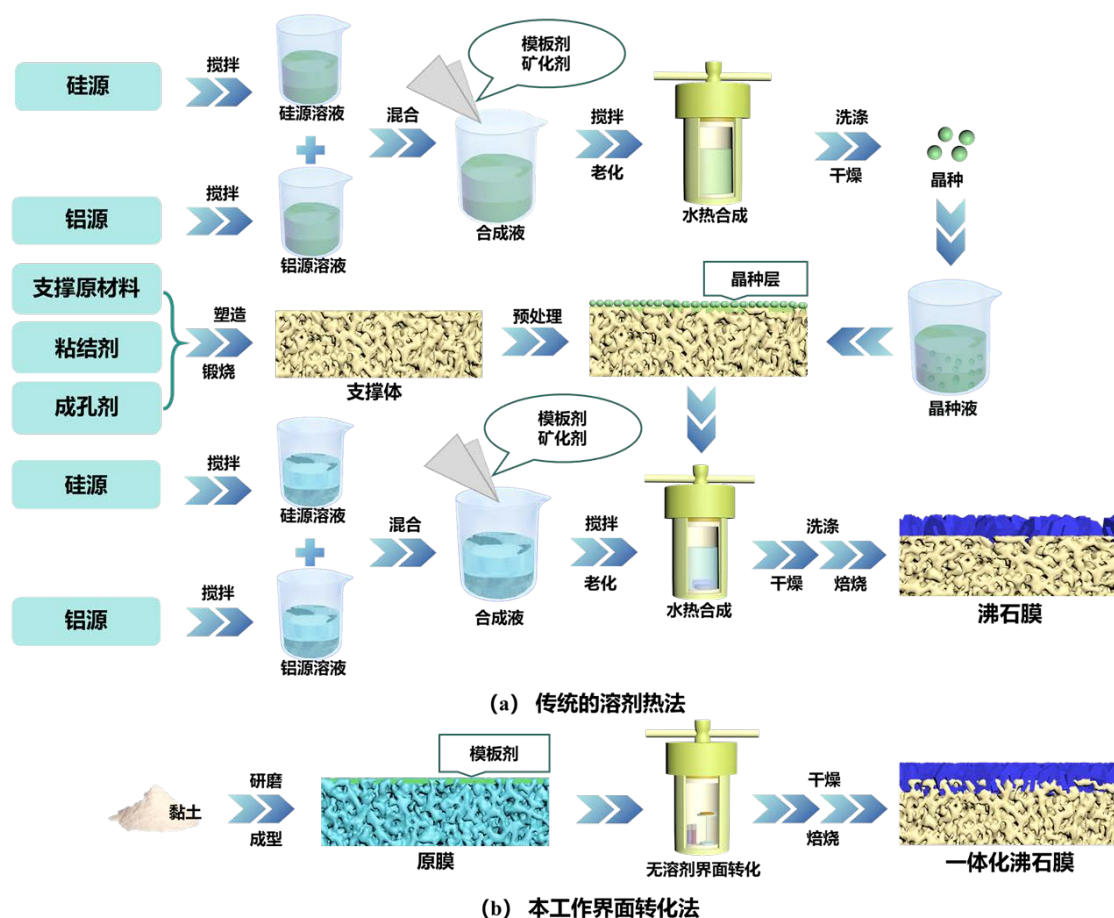


图 3-1 膜制备过程示意图 (a) 传统的溶剂热法; (b) 本工作的界面转化法

Fig. 3-1 Schematic diagram of membrane preparation process (a) Traditional hydrothermal heating method; (b) Interface transformation method of this work

在本章节的工作中，开发了一种在无溶剂的体系下对原膜表面进行原位界面转化来制备致密分子筛膜的新型制备方法 (图 3-1b)。将凹凸棒石和 NH_4F 充分混合后压制成原膜，然后将原膜放入高压釜中晶化一定时间，使原膜表层粘土原位转化为分子筛层。焙烧后得到载体膜层一体化 ZSM-5 分子筛膜，为致密分子筛膜的制备提供了一种新方法。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料和仪器

本章节所用到的原料如表 3-1。

表 3-1 实验原料
Table 3-1 List of experimental raw materials

药品名称	规格	厂家
凹凸棒土	—	江苏玖川粘土科技发展有限公司
氟化铵	ACS, 98%	阿拉丁生化科技有限公司
四丙基溴化铵	98%	阿拉丁生化科技有限公司
氨水	25% in H ₂ O	阿拉丁生化科技有限公司
对二甲苯	GC, 99%	阿拉丁生化科技有限公司
间二甲苯	GC, 99%	阿拉丁生化科技有限公司
邻二甲苯	GC, 98%	阿拉丁生化科技有限公司
六氟硅酸铵	98%	阿拉丁生化科技有限公司
无水乙醇	99.5%	阿拉丁生化科技有限公司

本章节所用到的仪器如表 3-2。

表 3-2 实验仪器
Table 3-2 List of experimental instruments

名称	型号	厂家
电子天平	JA1003	力辰仪器科技有限公司
干燥箱	DHG-9023A	上海精密仪器仪表有限公司
马弗炉	BR-12N-3	博纳热新材料技术有限公司
膜分离装置	316 不锈钢	自制
气相色谱	SP-7890	安捷伦科技有限公司

3.2.2 分子筛膜的制备

将 1 g 凹凸棒土、0.6 g NH_4F 充分研磨 30 min 得到载体前驱体，取 0.5 g 置于直径为 22 mm 的压片模具中，使用压片机在 15 MPa 下保持 3 min 压制成型，得到厚度约为 0.8 mm 的原膜 (protomembrane)。将四丙基溴化铵 (TPABr) 分散在无水乙醇中制得 20 (w)% 的模板剂分散液，在麂皮表面滴加 0.5 ml 模板剂分散液，将原膜在麂皮表面沿一个方向擦涂 5 min，然后将原膜固定在自制的支架上，放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜内，向反应釜底部容器加入少量的氨水，如图 3-2，在鼓风干燥箱中 180 °C 晶化 5 h。反应完成后 60 °C 干燥过夜，以 1 °C/min 的速率升温至 800 °C 焙烧 6 h 得到膜层载体一体化分子筛膜。

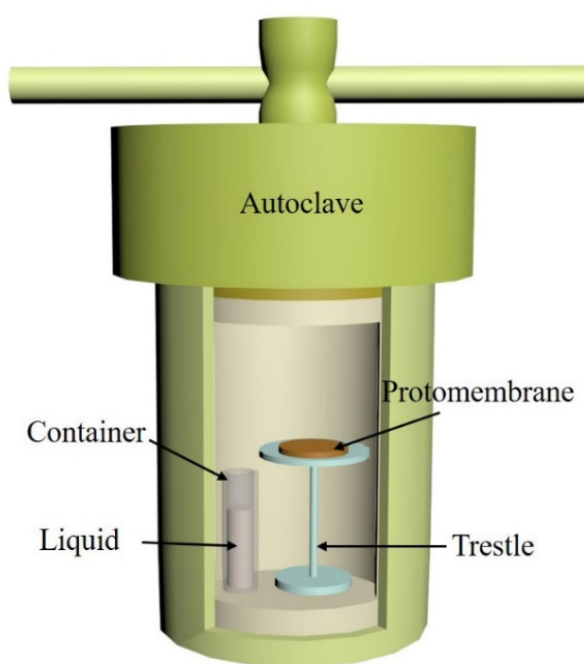


图 3-2 合成装置示意图

Fig. 3-2 Schematic diagram of synthesis device

3.2.3 分子筛膜的表征

1. 扫描电子显微镜 (SEM) 及能量色散 X 射线光谱 (EDS)

使用 Hitachi S4800 型冷场发射扫描电子显微镜和 SH-4000M 扫描电子显微镜对分子筛膜表、截面的微观形貌进行观察，S4800 扫描电镜加速电压为 5 kv，SH-4000 M 扫描电镜加速电压为 10 kv。使用搭载在 S8600 扫描电镜上的 ULTIM Max 65 双探测器系统对膜材料进行元素定量分析。

2. X-射线粉末衍射 (XRD)

使用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪测量样品的物相数据,用于分析样品物相结构与组成。测试条件: $\text{CuK}\alpha(\lambda = 1.54187 \text{ \AA})$, 扫描范围 $5\text{-}40^\circ$, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 。

3. 透射电子显微镜 (TEM)

使用 Talos F200 S G2 电子显微镜对粘土粉末进行观察,制备样品时,将充分研磨的粘土粉末分散在无水乙醇中,将载网置于滤纸上,滴加分散液后乙醇挥发,黏土颗粒留在 TEM 载网的支持膜上。

4. 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)

使用 Varian 3100 光谱仪进行 FT-IR 测试,采用全反射模式对膜表面进行测试。测试范围: $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ 。分辨率: 2 cm^{-1} 。扫描次数: 32 次。分析分子筛膜的化学组成和官能团信息。

5. 紫外拉曼光谱 (UV-Raman)

使用 Renishaw inVia Qontor 共焦显微拉曼光谱仪进行 UV Raman 测试。激光波长: 325 nm、激光功率: 50 mW、光谱分辨率: 2 cm^{-1} 、物镜倍数: 15 $\times$ 。分析分子筛膜的结构和化学性质。

6. 氮气物理吸附脱附实验及压汞吸附

使用 Micromeritics 3Flex 比表面积分析仪在 77K (液氮温度) 下进行氮气物理吸附实验。使用 BET 法计算材料的比表面积。使用密度泛函理论 (DFT) 方法分析材料的孔径分布。数据分析使用 MicroActive 软件包完成。样品测试前在 200°C 下脱气 10 h 以去除吸附在膜内晶体孔径内的气体。使用美国麦克 AutoPore IV 9510 型压汞仪对焙烧后的一体化膜进行测试,探究载体中的大孔孔径分布情况。

7. 热重分析仪 (TGA)

使用 NETZSCH TG 209 F3 Tarsus 热重分析仪在 $30\text{-}800^\circ\text{C}$ 下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, N_2 流量为 $40 \text{ ml}/\text{min}$ 测试了载体前驱体的失重情况。

8. 渗透分离性能测试

二甲苯异构体渗透分离实验在自制的 Wicke-Kallenbach 分离模块中进行,模块被放置在加热包中,以便控制实验温度,分子筛膜的两端用两个橡胶 O 型圈密封,确保气体不会泄漏。一股氮气流 (流速为 $10 \text{ mL}/\text{min}$) 通过装有等摩尔比的对二甲苯/邻二甲苯 (p-X/o-X) 或对二甲苯/间二甲苯 (p-X/m-X) 溶液饱和器,另一股氮气流 (流速为 $30 \text{ mL}/\text{min}$) 用于稀

释饱和后的蒸气流，然后进入膜模块的进料侧。通过改变饱和器的温度 (50-190 °C) 来调节进料中对二甲苯 (p-X) 的分压。温度越高，蒸气压越大，进料中 p-X 的浓度也越高。渗透侧用氦气流 (流速为 35 mL/min) 吹扫。进料侧和渗透侧的压力均保持在大气压。为避免蒸气流在管线中冷凝，所有进料和渗透侧的管线都用加热带加热并保持在 150 °C。渗透侧流出的气体混合物通过配备火焰离子化检测器 (FID) 的气相色谱仪 (GC SP-7890) 进行分析，以确定各组分的浓度。

p-X/o-X 或 p-X/m-X 混合物蒸汽渗透的分离因子分别通过公式 (1) 和 (2) 计算：

$$\alpha = \frac{y_{PX}/y_{OX}}{x_{PX}/x_{OX}} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{y_{PX}/y_{MX}}{x_{PX}/x_{MX}} \quad (2)$$

其中 x 和 y 分别是原料侧和渗透侧中 p-X、o-X 或 m-X 的摩尔分数。

混合物的渗透率通过公式 (3) 计算：

$$P = \frac{n}{A \cdot t \cdot \Delta p} \quad (3)$$

其中 n: 渗透物质的量 (单位: mol); A: 渗透面积 (单位: m²); t: 渗透时间 (单位: s);
Δp: 材料两侧的压力差 (单位: Pa)。

3.3 结果与讨论

3.3.1 NH₄F 对 ZSM-5 分子筛膜的影响

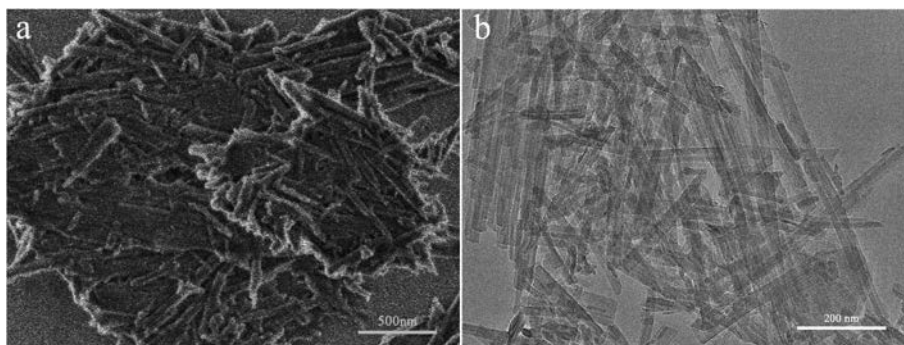


图 3-3 天然黏土的 SEM 和 TEM 图

Fig. 3-3 SEM and TEM images of the original clay

图 3-3 为天然黏土的 SEM 和 TEM 图。棒状的黏土颗粒聚集成松散交织的团簇，形成大量的空隙。黏土晶体长度远大于 500 nm。将天然粘土与 NH₄F 充分研磨得到载体前驱体，压制成片状制得原膜，图 3-4 为天然黏土和载体前驱体的 XRD 图，天然黏土中主要成分为

凹凸棒石, 其中含有少量石英(图中用■表示), 在载体前驱体中出现了氟硅酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$)的衍射峰(图中用●表示), 且凹凸棒石黏土的峰强度相对于原始黏土有所减弱。表明在研磨过程中凹凸棒石和 NH_4F 已经发生化学反应, 破坏了部分黏土结构。

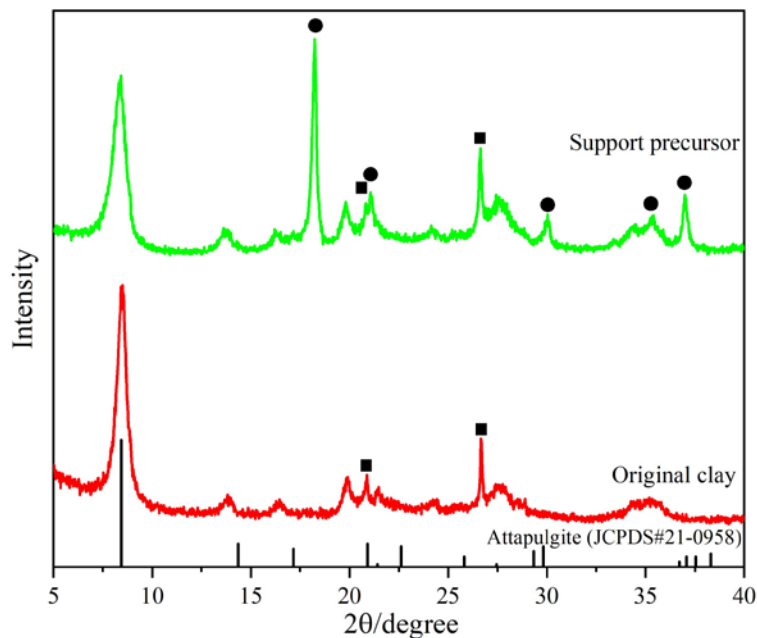


图 3-4 天然黏土和载体前驱体的 XRD 图

Fig. 3-4 XRD patterns of original clay and support precursor

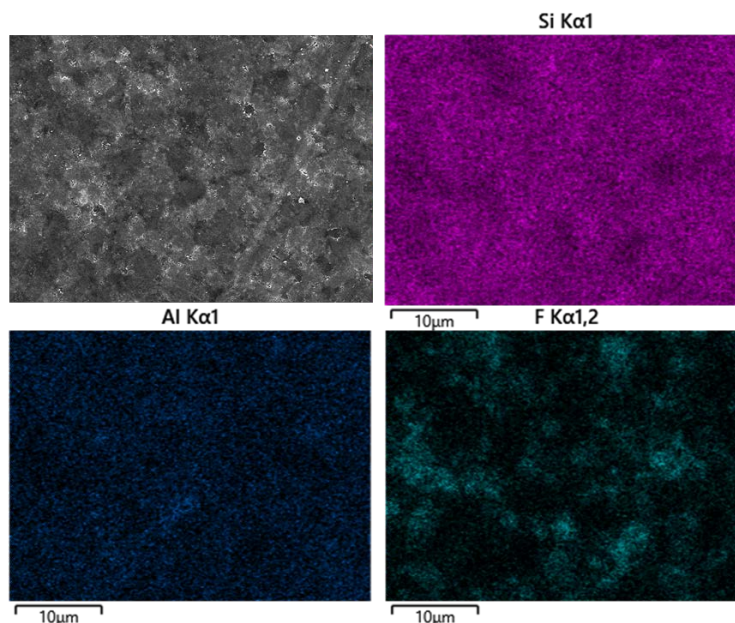


图 3-5 原膜表面的 SEM 和 Mapping 图

Fig. 3-5 SEM image and Elemental mapping of the top view of the protomembrane

图 3-5 为原膜表面的 SEM 图和 mapping 图。由图可知, 原膜表面光滑平坦, 无明显缺陷。Si、Al、F 三种元素均匀分布在原膜中, 表明黏土和 NH_4F 混合均匀。图 3-6 为载体前

驱体的 TEM 图，黏土的棒状形态没有发生变化，但长度减小，混合物中出现了一些球形颗粒。

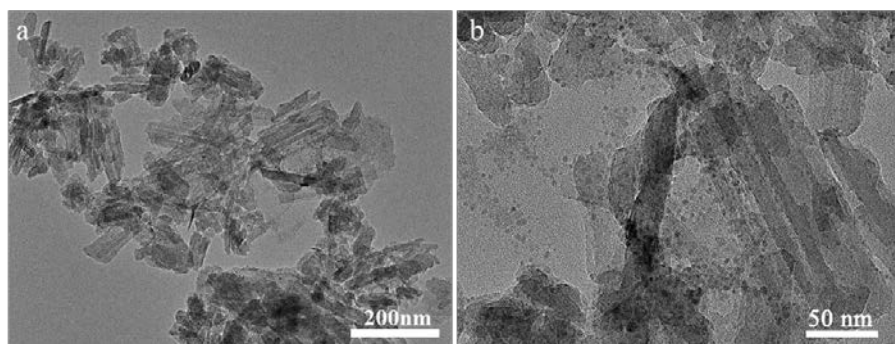


图 3-6 载体前驱体的 TEM 图
Fig. 3-6 TEM image of the support precursor

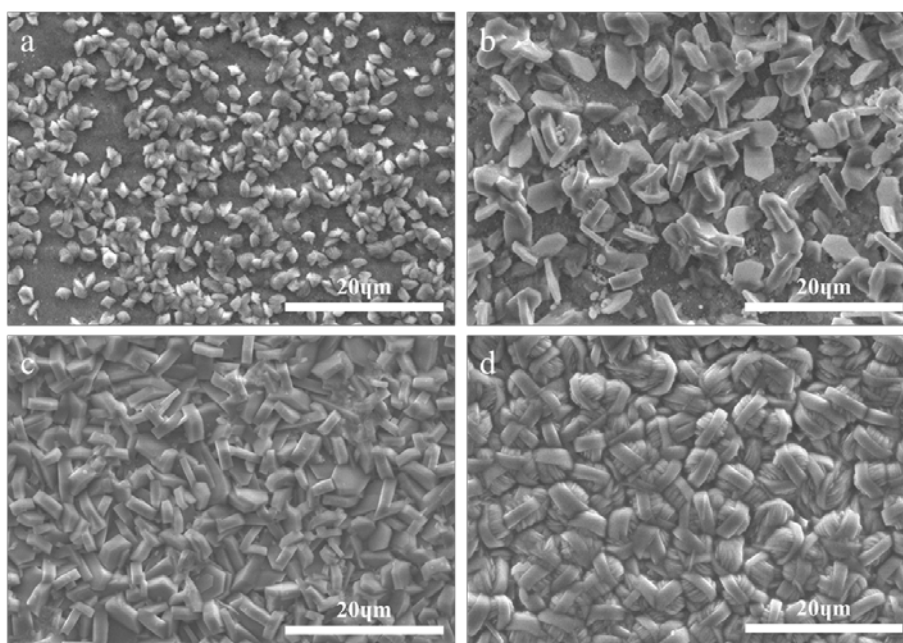


图 3-7 不同 NH_4F 含量制备的分子筛膜的 SEM 图 (a) 0.2 g; (b) 0.4 g; (c) 0.6 g; (d) 0.8 g
Fig. 3-7 SEM images of zeolite membranes prepared with different NH_4F contents (a) 0.2 g; (b) 0.4 g; (c) 0.6 g; (d) 0.8 g

为探究 NH_4F 用量对分子筛膜的影响，固定合成温度为 180°C ，晶化时间为 5 h，粘土质量为 1 g，模板剂浓度为 20 w%，改变原膜中 NH_4F 的含量，观察膜的表面形貌。如图 3-7a，当添加 0.2 g NH_4F 时，椭圆形的片状小晶体相对均匀的分散在原膜表面，但还有很大部分未被晶体覆盖。当 NH_4F 的量增加至 0.4 g 时，膜表面晶体开始呈现出 ZSM-5 分子筛经典的板状结构，且晶体尺寸变大，开始交联生长，但膜表面仍有部分区域空缺，没有连接成膜。当添加 0.6 g NH_4F 时，原膜表面完全被交联生长的板状分子筛晶体覆盖，形成致密的分子筛膜层。继续增加 NH_4F 的量到 0.8 g 时，膜表面分子筛晶体沿着板状晶体的垂直

面严重共生。以上结果表明 NH_4F 可以调控原膜中硅铝活性组分的含量进而决定膜的形貌及质量，固定黏土与氟化铵的质量比为 1: 0.6。

3.3.2 晶化温度对 ZSM-5 分子筛膜的影响

晶化温度会影响黏土中硅铝组分和 NH_4F 的反应速率从而影响原膜表面分子筛的结晶速率和质量。图 3-8 为不同温度下制备的分子筛膜的 XRD 结果，●代表氟铝酸铵的特征峰。由图可知，在 140-180℃ 环境下晶化后原膜表面晶体的衍射峰与 ZSM-5 型分子筛的标准峰 (JCPDS 文件#37-0359) 一致，表明原膜表面已经覆盖一层分子筛晶体。当温度从 140℃ 升高至 180℃ 时，ZSM-5 型分子筛与氟铝酸铵的特征衍射峰逐渐增强，在 180℃ 时达到最大，表明此时膜层 ZSM-5 晶体的结晶度最高，膜层最厚。当温度达到 200℃ 时，分子筛的特征峰剧烈下降，且氟铝酸铵的特征峰显著增强，表明此时的温度更适合氟铝酸铵物种结晶。

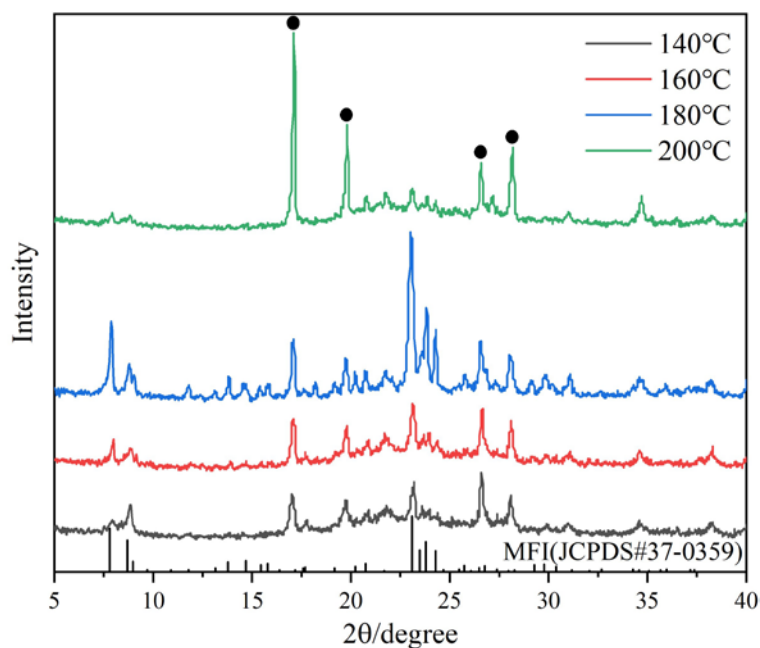


图 3-8 不同温度制备的分子筛膜的 XRD 图

Fig. 3-8 XRD patterns of zeolite membranes prepared at different temperatures

图 3-9 为在不同温度下晶化 5h 制备的分子筛膜的 SEM 图。由图可知，随着晶化温度从 140℃ 升高至 160℃，原膜表层黏土转化为分子筛晶体的程度逐渐增加，板状分子筛晶体明显增多，直至晶化温度为 180℃ 时，原膜表层黏土已完全转化为板状 ZSM-5 分子筛层，形成致密无缺陷的分子筛膜。温度继续升高至 200℃ 时，膜表面分子筛晶体形貌发生改变，其板状结构边缘消失，晶体尺寸变小，且在膜层上方出现更大尺寸的其他晶体，这

与 XRD 结果对应，表明过高的温度不适宜 ZSM-5 分子筛结晶。

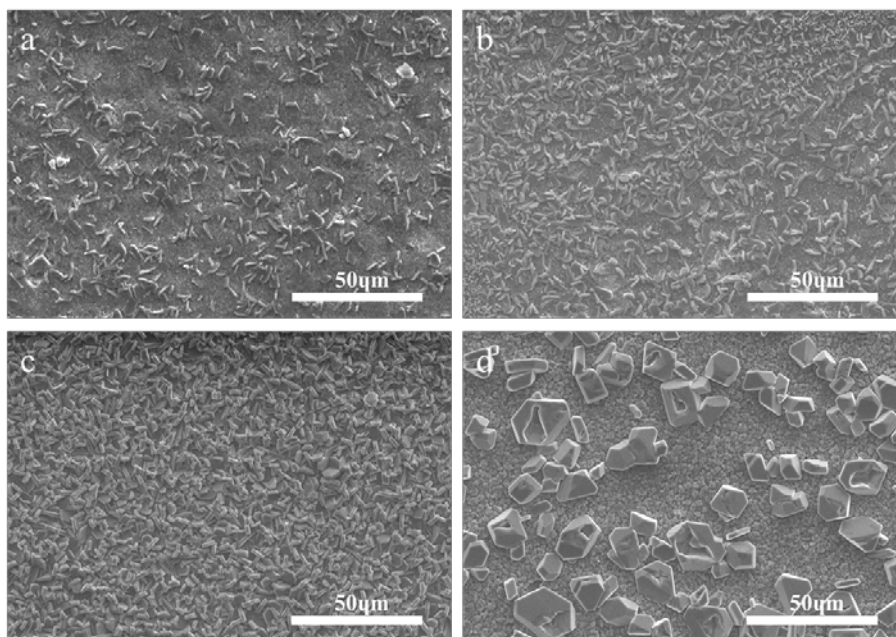


图 3-9 不同温度制备的分子筛膜的 SEM 图 (a) 140 °C; (b) 160 °C; (c) 180 °C; (d) 200 °C
Fig. 3-9 SEM images of zeolite membranes prepared at different temperatures (a) 140 °C; (b) 160 °C; (c) 180 °C; (d) 200 °C

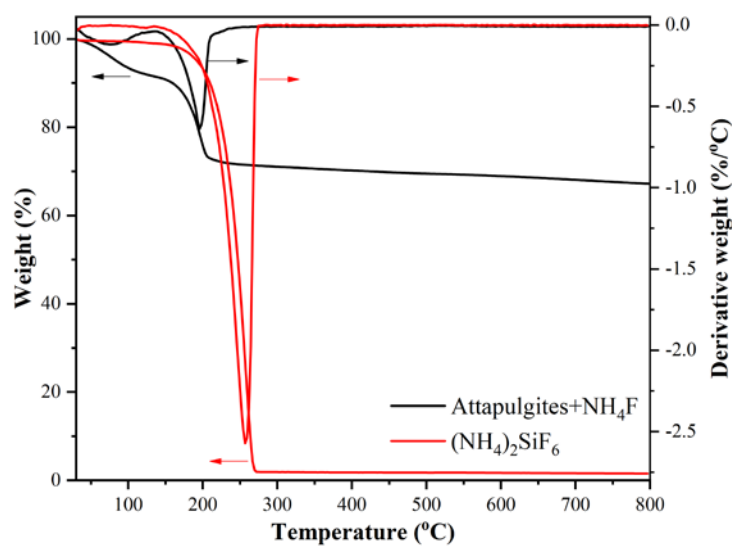


图 3-10 载体前驱体及氟硅酸铵的 TG 和 DTG 图
Fig. 3-10 TG and DTG images of support precursor and $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

对载体前驱体以及 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 进行热重分析测试，结果如图 3-10 所示，载体前驱体在 100 °C 时出现少量失重，这是由于黏土中或者研磨过程中吸附的水蒸发导致。160 °C 至 200 °C 出现大量失重，且在 200 °C 时失重速率最快，表明此时有大量物质分解。 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 从 160 °C 开始失重直到 270 °C 完全分解，在 260 °C 时失重速率最快。最大失重速率的温度

不一致是应为两种物质中的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 含量不同导致。结果表明当晶化温度为 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 时， $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 相对比较稳定，分解速度较慢，活性硅组分不足以构成分子筛晶体， $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 分解速率过快，产生大量的 F^- 会与黏土中的铝组分相结合优先形成氟铝酸铵，与 XRD 图对应。 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 分解的速率与活性组分在模板剂作用下生长 ZSM-5 分子筛晶体的速率达到平衡。因此，选择 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 作为晶化温度。

3.3.3 晶化时间对 ZSM-5 分子筛膜的影响

将原膜在 2 mL 氨水环境下 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化不同时间，对膜的形貌、厚度、晶体尺寸等情况进行判断，为分子筛膜的分选性能提供保障。

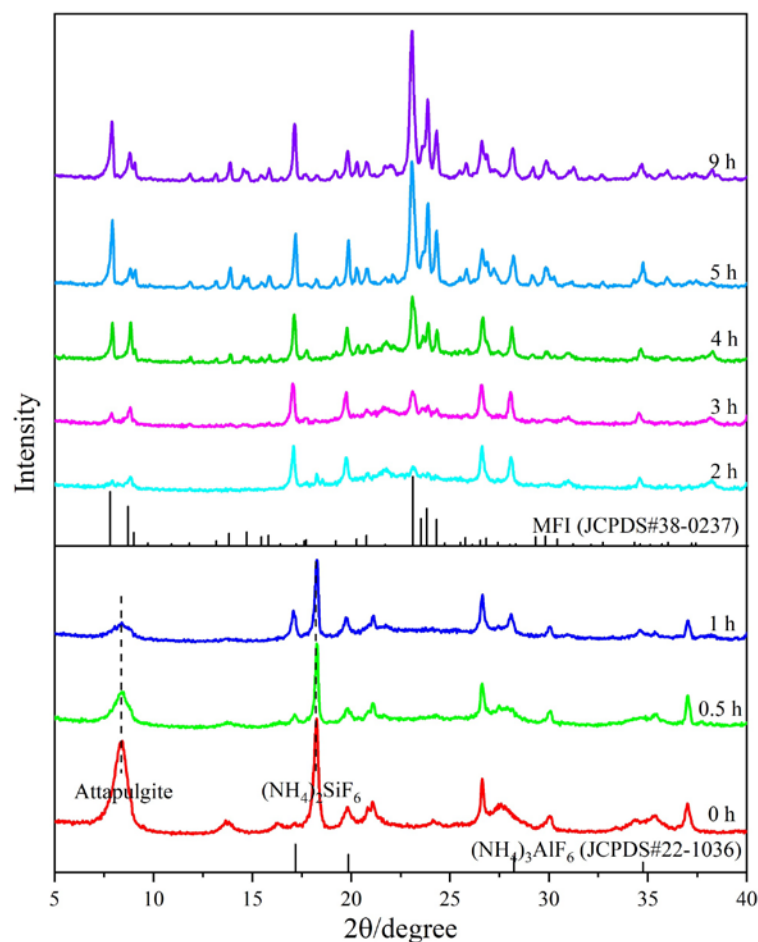


图 3-11 不同反应时间的分子筛膜的 XRD 图

Fig. 3-11 XRD patterns of zeolite membranes with different reaction times

图 3-11 为不同反应时间的分子筛膜的 XRD 图。凹凸棒石与氟化铵充分混合研磨后，部分凹凸棒石黏土与 NH_4F 反应生成氟硅酸铵 $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$ 。因此，在原膜中，XRD 主要显示出凹凸棒石黏土和 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的衍射峰。随着结晶时间的增加，凹凸棒石和 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

的衍射峰强度逐渐减弱，并且在 2 h 后完全消失。表明在结晶过程中，这两种物质逐渐分解或转化为其他化合物。在结晶开始时， $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 的衍射峰出现，并且其强度随着结晶时间的增加而逐渐增强，直到 4 h 达到顶峰不再增强。这表明在结晶过程中， $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 中的 F 逐渐转移到 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 中。

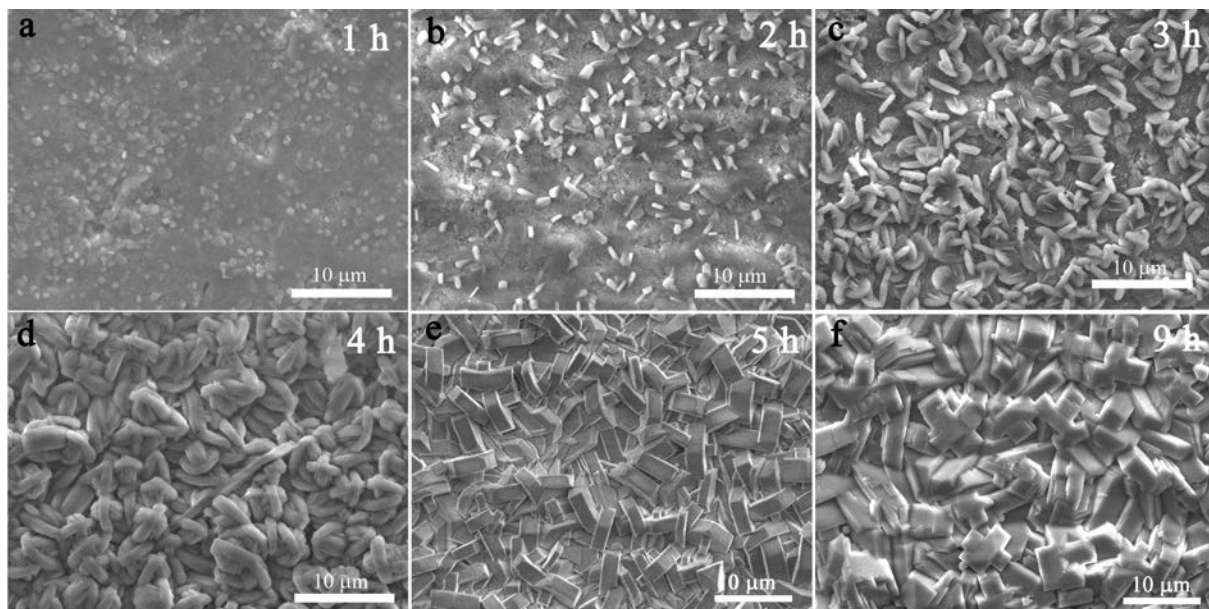


图 3-12 不同反应时间的分子筛膜表面 SEM 图

Fig. 3-12 SEM images of zeolite membranes surface at different reaction times

根据凹凸棒石黏土和 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 衍射峰强度的减弱，以及 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 衍射峰强度的增强，可以推断出凹凸棒石黏土和 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 分解生成了分子筛晶体生长所需的活性组分。ZSM-5 分子筛的衍射峰出现的时间稍晚于 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ，并且其强度随着结晶时间的增加而逐渐增强，最终超过 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 的衍射峰强度。表明活性组分为分子筛晶体的成核和生长提供营养。结晶 5 h 和 9 h 后的 XRD 图谱的衍射峰位置和强度几乎相同，这表明在 5 h 后，原膜表面已经形成稳定的分子筛层，不再随着结晶时间的延长而发生结构变化。

图3-12和图3-13为不同反应时间的分子筛膜的表面和截面 SEM 图。由图可知，随着结晶时间的增加，原膜的表面逐渐变得粗糙，分子筛颗粒逐渐在原膜表面形成，并最终生长成分子筛膜。当结晶时间为 1 h 时，原膜表面出现微小晶体颗粒。当结晶时间为 2 h 时，小颗粒生长成片状，其形貌接近 ZSM-5 分子筛晶体。当结晶时间为 3 h 时，分子筛晶体的长度和宽度显著增加，晶体从片状晶体中垂直生长出来，形成与母晶交叉的“十字”结构。当结晶时间为 4 h 时，交叉连接的分子筛颗粒继续生长，并与相邻颗粒形成孪晶。随着结晶时间的继续增加，分子筛颗粒生长形成边缘，交叉连接变得更加紧密，最终在支撑胚胎表面形成致密的分子筛层，膜层厚度逐渐增加直至分子筛晶体完全覆盖原膜表面。当结晶时

间超过5h后，分子筛层的形貌无明显变化，但分子筛晶体长大膜层厚度略微增加。截面电镜显示的规律与与表面电镜结果一致。

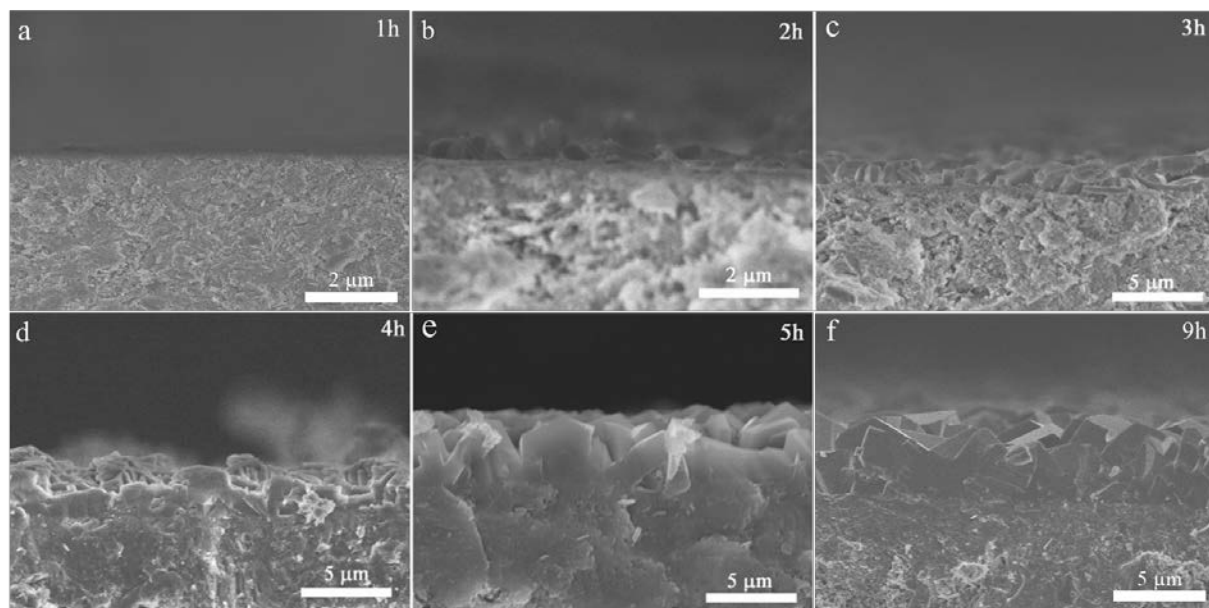


图 3-13 不同反应时间的分子筛膜截面 SEM 图

Fig. 3-13 SEM images of zeolite membranes cross-sections at different reaction times

3.3.4 模板剂组装对 ZSM-5 分子筛膜的影响

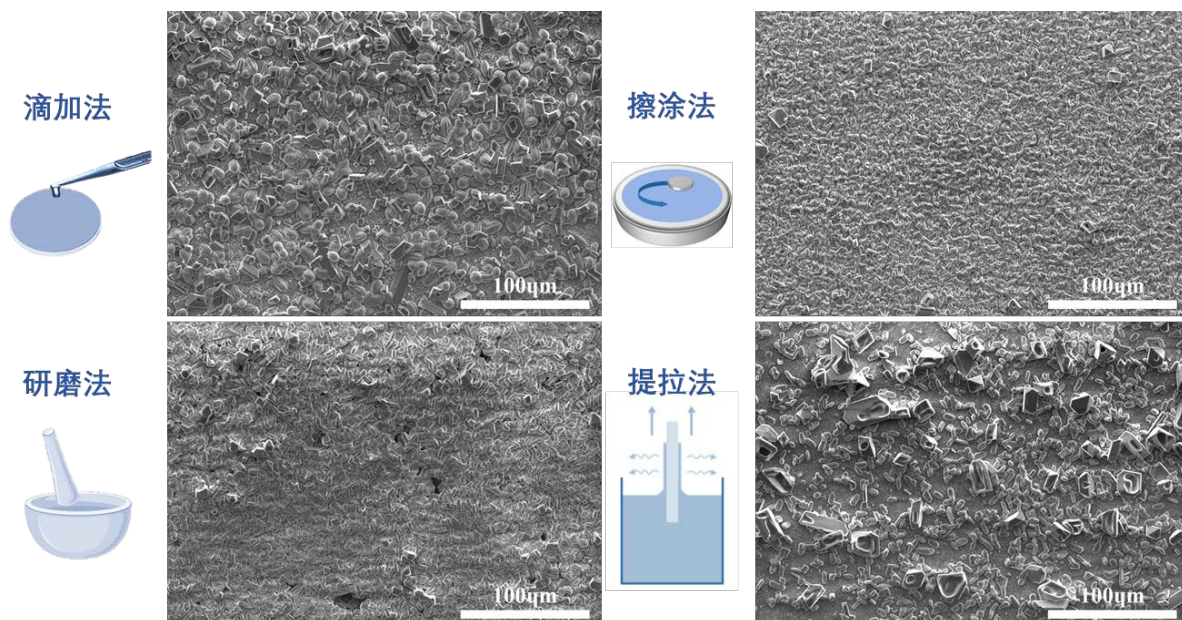


图 3-14 不同模板剂组装方法制备的分子筛膜的 SEM 图

Fig. 3-14 SEM images of zeolite membranes prepared by different template assembly methods

模板剂组装在分子筛膜的制备过程中是至关重要的一环，模板剂可以引导分子筛晶体的成核和生长，调控晶体的表面形貌。本节均采用四丙基溴化铵 (TPABr) 作为模板剂，无水乙醇为溶剂，浓度为 20 w%，用不同的模板剂组装方法分别制备分子筛膜。如图 3-14 所

示, 采用滴加法直接将模板剂的乙醇溶液滴加至原膜表面, 待乙醇完全挥发后重复一次, 晶化后膜表面晶体呈现椭球形, 有其他杂晶出现, 分子筛晶体没有完全覆盖原膜表面。采用一步研磨法直接将模板剂和粘土以及 NH_4F 研磨后压制成原膜, 晶化后发现膜表面粘土已经完全转化为板状分子筛晶体, 但膜表面有明显缺陷, 可能是因为模板剂颗粒没有充分分散均匀, 模板剂在晶化时分解而留下孔洞。浸渍提拉法是将原膜固定在提拉机末端, 使其缓慢降落浸入模板剂的乙醇溶液中, 在缓慢上升的过程中由于固液两相界面液体的表面张力而部分停留在原膜表面, 此方法制备的膜表面只有少量梭子状的分子筛晶体, 且有大量不规则块体杂晶。擦涂法是将模板剂的乙醇溶液滴加在麂皮表面, 用乳胶手套按压原膜在麂皮上擦涂, 得到的膜表面呈现规则的棺材板状 ZSM-5 分子筛, 且晶体均匀分布, 完全覆盖原膜表面。因此, 选用膜表面质量最好的擦涂法。

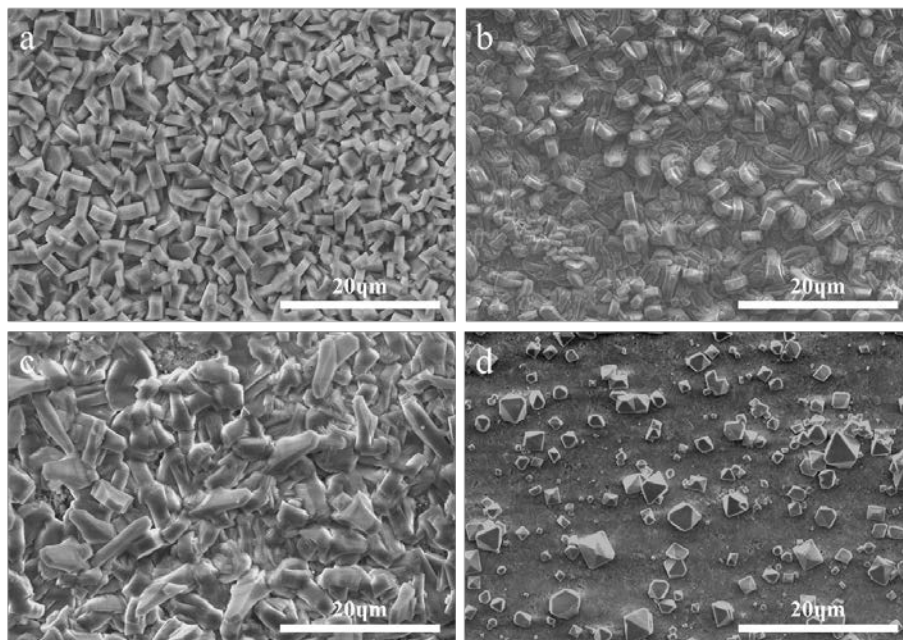


图 3-15 不同模板剂浓度制备的分子筛膜的 SEM 图 (a) 20 w%; (b) 10 w%; (c) 5 w%; (d) 0 w%
Fig. 3-15 SEM images of zeolite membranes prepared with different template concentrations (a) 20 w%; (b) 10 w%; (c) 5 w%; (d) 0 w%

图 3-15 为采用擦涂法在不同模板浓度下制备的分子筛膜的 SEM 图。如图 3.15d, 不添加模板剂直接将原膜在氨水环境中进行晶化后得到的膜表面产生少量正八面体形的晶体, 并无 ZSM-5 分子筛晶体, 表明模板剂在分子筛晶体的成核过程中起到引导作用, 膜表面的分子筛晶体随着模板剂浓度逐渐增加而逐渐均匀、致密, 浓度为 5 w%, 10 w% 时膜表面大部分已经被板状的 ZSM-5 晶体覆盖, 但仍有明显的未转化的部分造成膜层的缺陷。如图 3-15a, 当模板剂浓度为 20 w% 时, 原膜表面板状 ZSM-5 晶体交叉生长, 分布均匀, 形成致

密的膜层。因此，选用 20 w% 的 TPABr/乙醇溶液采用擦涂法在原膜表面组装模板剂。

3.3.5 氨水含量对 ZSM-5 分子筛膜的影响

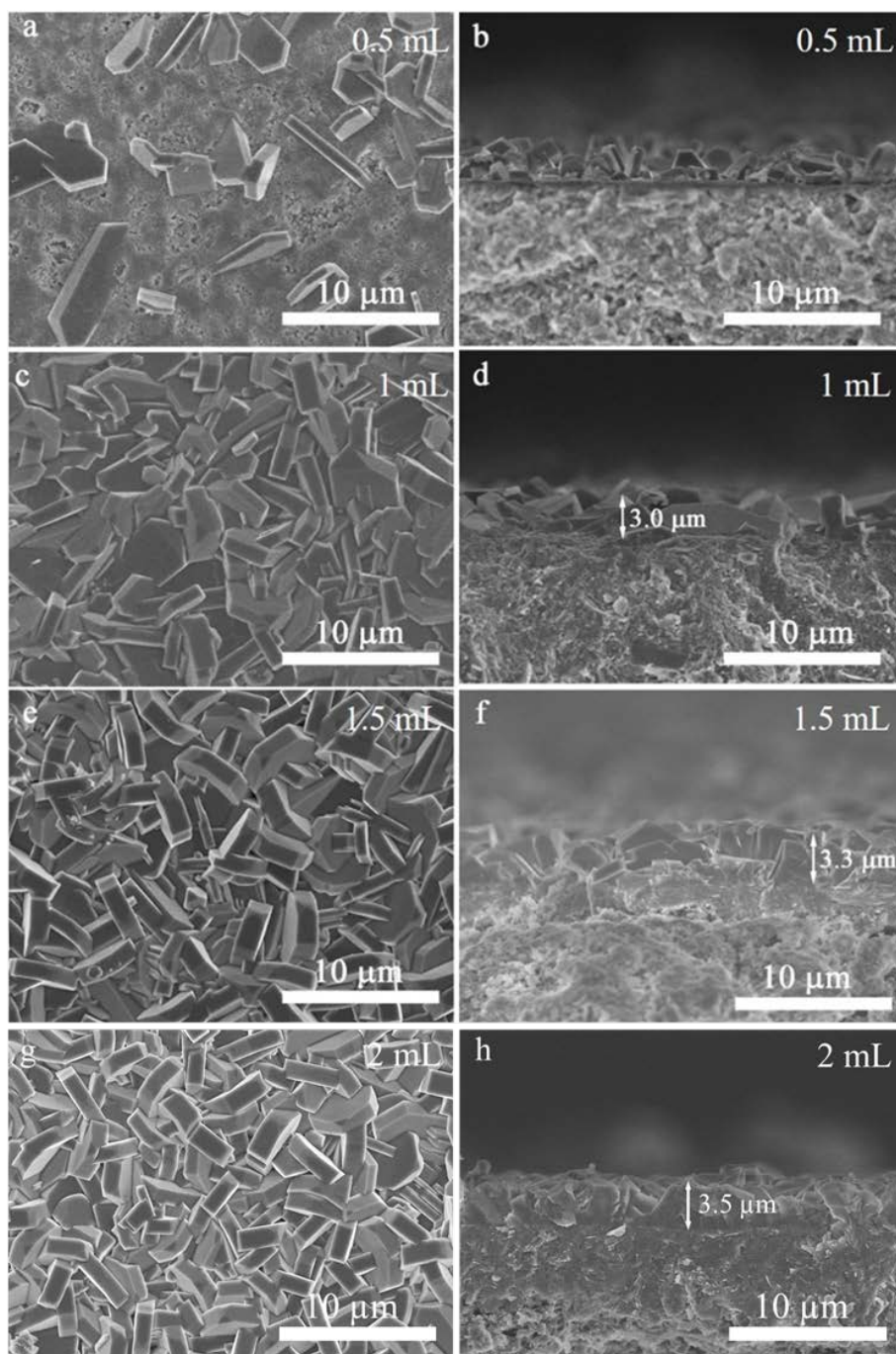


图 3-16 不同氨水含量制备分子筛膜的 SEM 图

Fig. 3-16 SEM images of zeolite membranes with different ammonia water contents

图 3-16 为合成体系添加不同含量氨水制备分子筛膜的 SEM 图。通过控制高压釜中氨水的体积，探究了氨水含量对分子筛膜厚度和形貌的变化。当合成体系内氨水含量为 0.5 mL 时，分子筛颗粒零散地分布在原膜表面，但没有形成连续的膜。当氨水含量为 1 mL、

1.5mL、2mL 时，分子筛层在原膜表面密集生长，分子筛膜的厚度分别为 3 μm 、3.3 μm 、3.5 μm 。

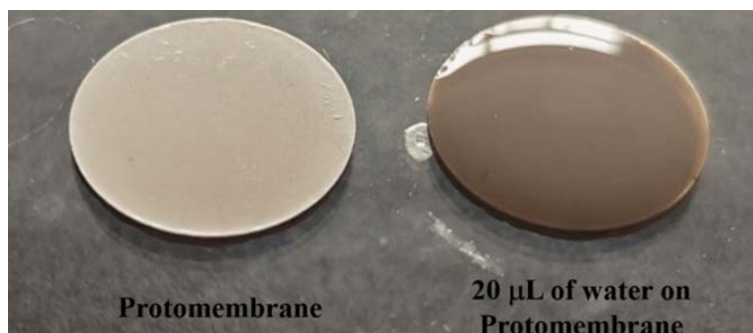


图 3-17 原膜表面滴加 20 μL 水的照片

Fig. 3-17 photo of 20 μL of water on the protomembrane

为进一步研究原因，向原膜表面添加了不同体积的水。实验发现添加 20 μL 的水足以覆盖原膜的表面，如图 3-17。因此可以推断，1 mL 的氨水在高压釜中足以在结晶过程中覆盖原膜。体系内氨水含量对分子筛膜的形成至关重要。足够的氨水（超过 1 mL）能够覆盖原膜，提供充足的碱性环境，促进活性组分转化为分子筛晶体，并形成连续的分子筛层。当氨水含量不足时，原膜表面碱性环境不足，活性组分无法充分转化为分子筛晶体，导致分子筛颗粒无法形成连续的膜。因此，为保证膜表层黏土完全转化为分子筛层，向合成体系中添加 2mL 氨水。

3.3.6 结晶环境对 ZSM-5 分子筛膜的影响

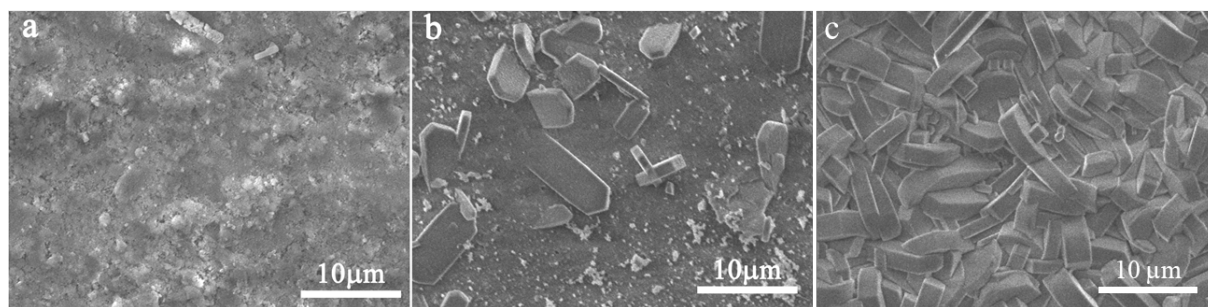


图 3-18 不同液体环境晶化后膜的 SEM 图 (a) 无液体; (b) 2mL 纯水; (c) 2mL 氨水，原膜组装模板剂侧倒置

Fig. 3-18 SEM images of membranes after crystallization of different liquid environments (a) without liquid (b) 2mL of H_2O (c) 2mL 25 wt. % NH_3 in H_2O , the protomembrane coated with template agent was placed downward

为探究结晶环境对 ZSM-5 分子筛膜的影响，在不同的环境下对原膜进行晶化，如图 3-18。将原膜组装模板剂后放置在反应釜中，在不添加任何液体的情况下在 180 $^{\circ}\text{C}$ 下晶化 5 h 后，原膜表面变得粗糙，但原膜表面没有生长分子筛晶体。当在反应釜中加入 2mL 纯水

晶化 5h 后，在原膜表面出现少量 ZSM-5 分子筛晶体，但没有形成膜。将涂有模板剂的原膜表面倒置进行晶化后，棺材板状的 ZSM-5 分子筛颗粒均匀分布在原膜表面，并相互交叉，形成致密无缺陷的分子筛膜层。表明微量的液体环境在分子筛的生长过程中是必要的，氨水在黏土向分子筛晶体转化的过程中起到重要的催化作用。

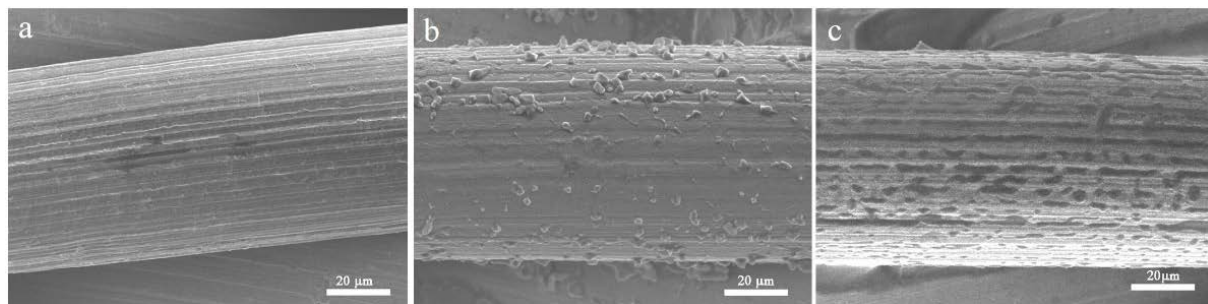


图 3-19 不同处理后不锈钢网的 SEM 图像 (a) 不锈钢网; (b) 组装模板剂的不锈钢网在含有氨水的高压釜中晶化后(c) 在含有氨水和原膜的高压釜中处理带有模板剂的不锈钢网

Fig. 3-19 SEM images of stainless-steel mesh support under different treatments (a) Stainless-steel mesh; (b) Stainless-steel mesh coated with template agent was treated in the autoclave with the container containing 25 wt% NH_3 in H_2O but without protomembrane; (c) Stainless-steel mesh coated with template agent was treated in the autoclave with the container containing 25 wt% NH_3 in H_2O and protomembrane

在不同的环境下处理不锈钢网的 SEM 结果如图 3-19 所示，未处理的不锈钢网表面平整光滑。组装模板剂后的不锈钢网在添加氨水但未放置原膜的反应釜中 180°C 晶化 5h 后，不锈钢网表面变得粗糙，但未见明显结晶。然而，将原膜也加入反应釜中晶化后，不锈钢网表面仍然没有分子筛晶体生长。表明原膜中反应分解的硅铝组分没有分散至不锈钢网表面，并未通过气相传质，原膜表面分子筛晶体是由膜表层黏土原位转化所得，也表明分子筛晶体不是通过气相沉积至原膜表面。

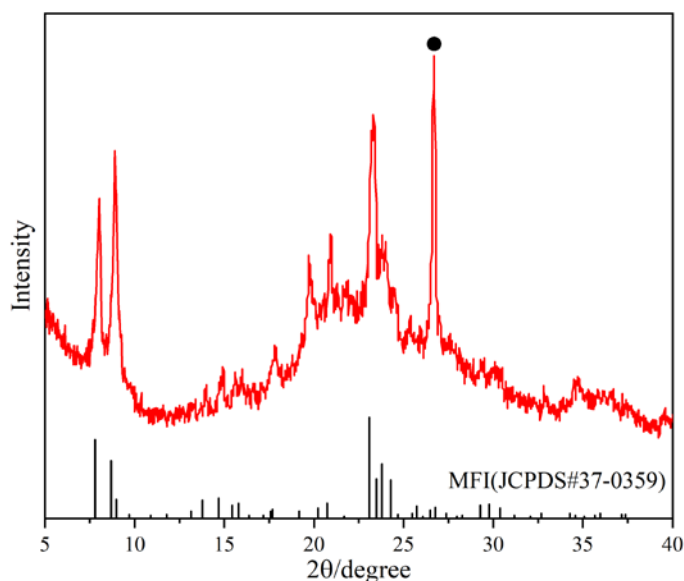


图 3-20 晶化后原膜的 XRD 图

Fig. 3-20 XRD pattern of the protomembrane after crystallization

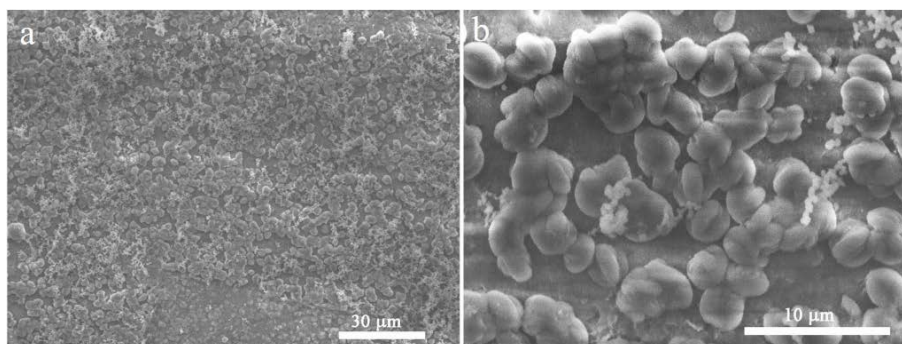


图 3-21 原膜表面添加 0.5ml 氨水后覆盖硅油在高压釜中合成的分子筛膜的 SEM 图
Fig. 3-21 SEM image of the zeolite membrane synthesized in the autoclave with silicone oil covering it after adding 0.5mL ammonia solution in its surface

将硅油包裹氨水结晶后的分子筛膜进行 XRD 测试, 如图 3-20, 结果表明, XRD 结果中出现明显的 ZSM-5 分子筛特征衍射峰, 黏土的峰已完全消失, 虽然峰强度较弱且 20° - 30° 范围内有鼓包, 说明此时膜表面存在大量无定形物质, 分子筛晶体结晶度不高可能是因为过量氨水的包裹导致原膜表面的模板剂分散至氨水中导致原膜表面模板剂含量不足。微量的液体环境和一定的碱性条件是原位界面转化法制备分子筛膜的必要条件。

图 3-21 为在先原膜表面添加 0.5 mL 氨水后覆盖硅油将氨水及原膜完全包裹, 在高压釜中添加 2 mL 氨水合成分子筛膜的 SEM 图。硅油在 180°C 下仍保持液态, 容器中的氨水蒸发, 为反应提供压力, 在晶化过程中硅油会将氨水包裹在原膜表面。晶化 5h 后, 球形的 ZSM-5 分子筛颗粒分散在载体表面, 表明原膜中的活性组分在液态氨的环境中可以转化为分子筛晶体。

3.3.7 载体膜层一体化 ZSM-5 分子筛膜的渗透分离性能研究

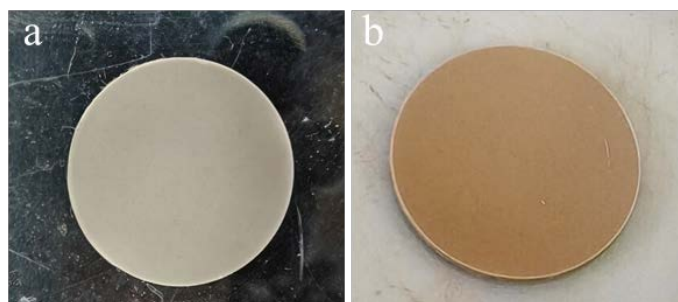


图 3-22 分子筛膜照片 (a) 焙烧前; (b) 焙烧后
Fig. 3-22 Images (a) before calcination; (b) after calcination

由图 3-22 和 3-23 可知, 晶化后的分子筛膜在 800°C 焙烧 6 h 后表面形貌未发生变化, 颜色由白灰色变为棕黄色可能是因为黏土中铁元素导致。黏土的结构被破坏, 颗粒之间的连接部位被烧结, 形成具有蜂窝状孔隙结构的载体。棺材板状的 ZSM-5 分子筛晶体均匀分

布在载体表面，且相互交联形成致密无缺陷的膜层。焙烧后分子筛膜的 XRD 结果 (图 3-23b) 显示氟铝酸铵物种的衍射峰消失，ZSM-5 分子筛的衍射峰变强，石英的衍射峰任然存在是因为稳定的石英相未发生任何反应。厚度为 $3.5\ \mu\text{m}$ 的分子筛层均匀覆盖在载体表面，分子筛晶体插入载体内部与载体形成异质结结构，增强了载体与分子筛层的结合力。

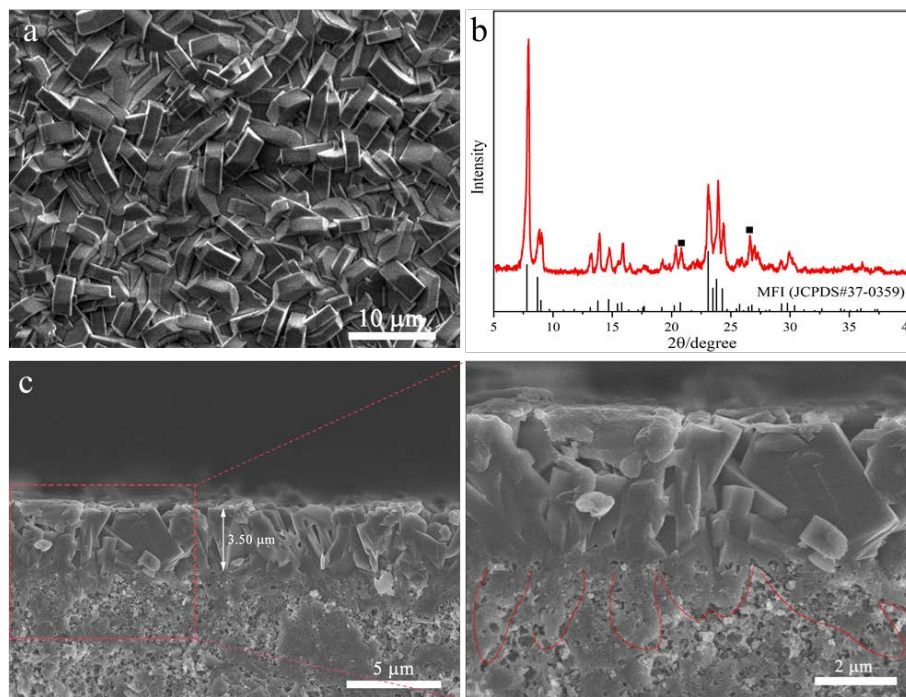


图 3-23 一体化分子筛膜的 SEM 和 XRD 图

Fig. 3-23 SEM images and XRD patterns of integrated zeolite membrane

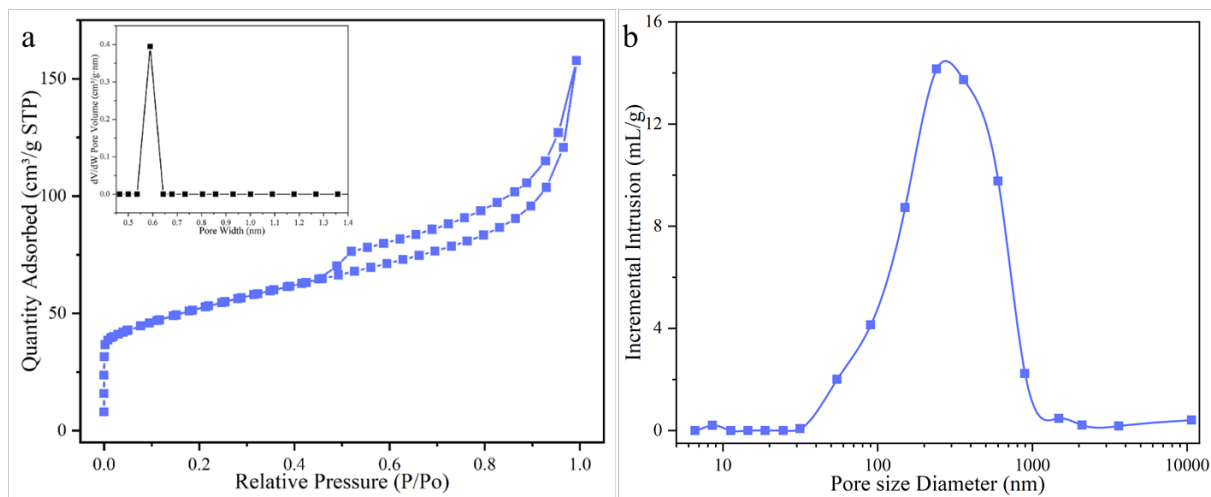


图 3-24 分子筛膜的孔结构 (a) 氮气吸脱附; (b) 压汞吸附

Fig. 3-24 Pore structure of zeolite membrane (a) nitrogen adsorption-desorption; (b) mercury intrusion

一体化分子筛膜由分子筛层和载体组成。分子筛膜层主要含有微孔，而载体主要含有大孔。图 3-24 为焙烧后的一体化分子筛膜的孔结构。氮吸附结果表明，微孔的平均孔尺寸为 $0.59\ \text{nm}$ ，与 ZSM-5 晶体的理论孔尺寸一致。对二甲苯 (p-X)、邻二甲苯 (o-X) 和间二甲

苯 (m-X) 的动力学直径分别为 0.58 nm、0.68 nm 和 0.68 nm。因此, p-X 可以通过膜, o-X 和 m-X 不能通过膜。压汞吸附结果表明载体中的大孔孔径集中分布在 200-400 nm, 与市售的氧化铝载体相似, 为渗透侧的分子传递提供了足够的空间, 为分子筛膜的渗透通量提供保证。

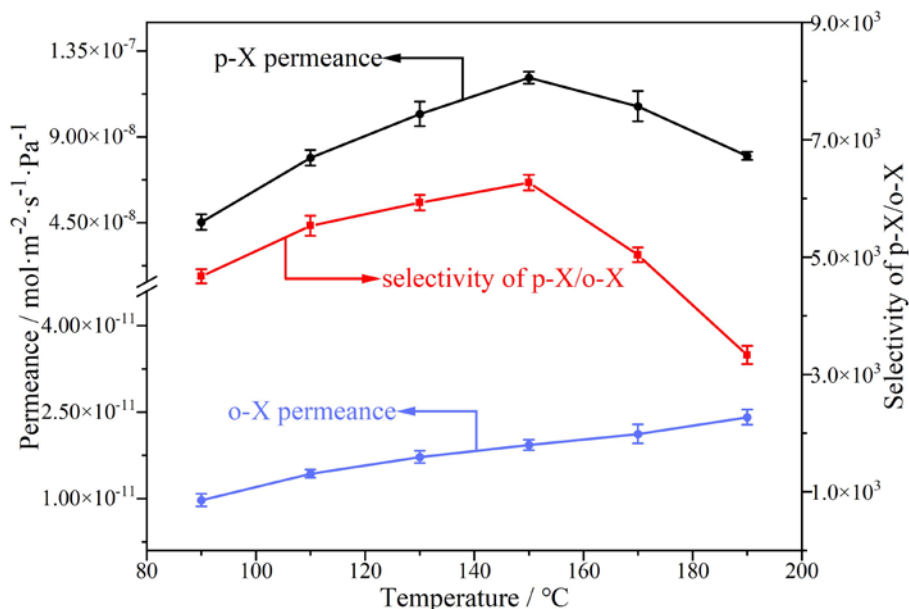


图 3-25 不同温度下 p-X 和 o-X 的渗透率和相应的分离因子

Fig. 3-25 p-X and o-X permeances and corresponding separation factors at different temperatures

在不同的进料温度下探究 p-X 和 o-X 的渗透分离情况。如图 3-25 所示, 进料温度从 90 °C 升高至 150 °C 后, p-X 的渗透率从 $4.53 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 增加到 $1.21 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 分离因子从 4672 提高至 6269。低温时 p-X 吸附在分子筛孔道中阻碍扩散; 温度升高后, p-X 气化程度更高, 分子扩散能力更强, 导致通量上升。但超过 150 °C 后, 渗透率开始迅速降低, 190 °C 时降低至 $8 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 分离因子降至 3328, 因为温度过高导致分子筛对 p-X 的吸附能力下降。o-X 渗透率随温度持续缓慢上升, 因其无法通过分子筛的孔道, 仅依赖微弱的吸附扩散。

图 3-26 为不同进料压力对 p-X 和 o-X 渗透分离性能的影响。随着进料压力从 0.5 kPa 增加至 6 kPa, p-X 的渗透率降低了一个数量级, o-X 的渗透率减少 40%, 因为高压加剧分子在分子筛晶体中的吸附作用^[44], 使晶体孔道中 p-X 达到饱和, 扩散阻力增大, 削弱了分子筛分效应, 分离因子从 6263 降低至 3018。温度和压力对二甲苯异构体的渗透变化表明吸附-扩散起着重要作用。ZSM-5 分子筛膜是在分子筛分和吸附-扩散协同作用下实现对二甲苯异构体的分离^[95]。

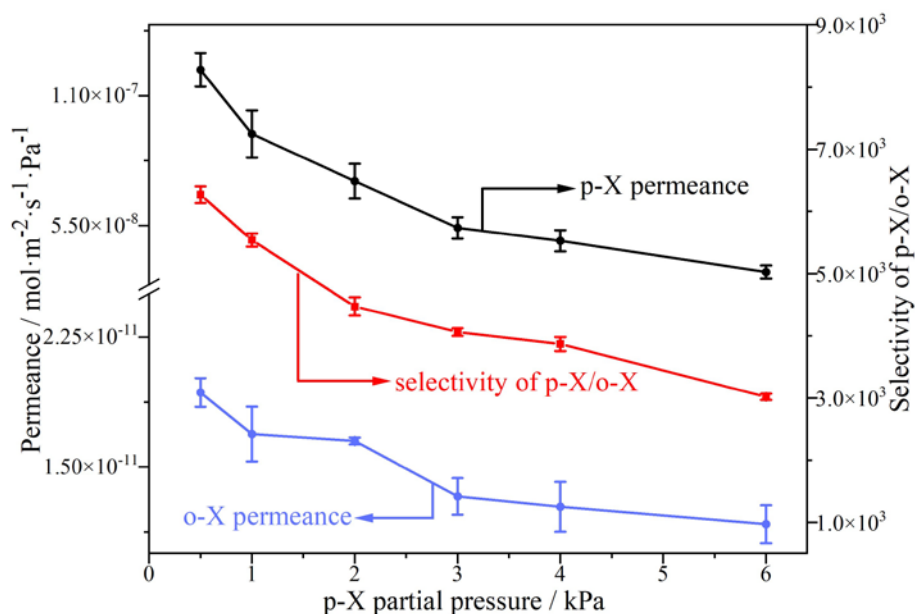


图 3-26 不同进料压力下 p-X 和 o-X 的渗透率和相应的分离因子

Fig. 3-26 p-X and o-X permeances and corresponding separation factors at different feed pressures

通过重复实验评估分子筛膜制备工艺的可重复性, 由表 3-3 可知, 十次重复实验中七组样品的 p-X/o-X 渗透率和分离因子与原始膜的结果接近。p-X/o-X 的分离因子范围为 6039 到 6471, 平均分离因子为 6263, 表明可重复性达到了 70%。剩余三组样品的 p-X/o-X 分离因子远低于 6000, 且 p-X 的渗透率显著高于其他样品。可能是因为模板剂的组装不均匀, 导致部分区域的分子筛晶体生长不完整, 形成缺陷, 导致分离性能下降。尽管存在部分缺陷, 但重复实验证明该方案具有可行性。

表 3-3 分子筛膜的重复结果
Table. 3-3 Repeat results of the zeolite membranes

Number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
p-X 渗透率 $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$	1.34	0.93	0.83	1.32	0.96	1.05	2.01	437	67.2	3.87
o-X 渗透率 $10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$	2.12	1.54	1.35	2.04	1.52	1.66	3.23	4840	2350	11.2
α (p-X/o-X)	6321	6039	6148	6471	6316	6325	6223	903	2863	3455

将上述七个样品在 150 °C、0.5 kPa 进料压力下进行 p-X/m-X 的渗透分离测试, 如图 3-27。p-X 优先通过膜, 导致渗透率高于 m-X 的渗透率。p-X 的平均渗透率为 $1.45 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$, m-X 的平均渗透率为 $2.39 \times 10^{-11} \text{ mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$, p-X/m-X 的平均分离因子为 6100,

与 p-X/o-X 的结果相似。这表明一体化 ZSM-5 分子筛膜对于邻二甲苯和间二甲苯混合物也具有出色的分离性能。

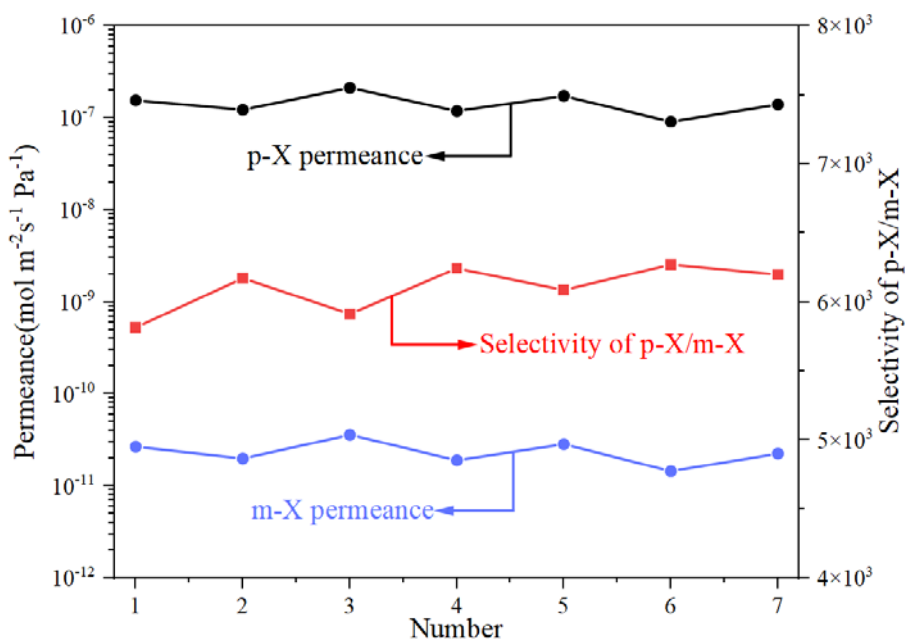


图 3-27 膜分离 p-X 和 m-X 的渗透率和分离因子

Fig. 3-27 p-X and m-X permeances and separation factors of the membranes

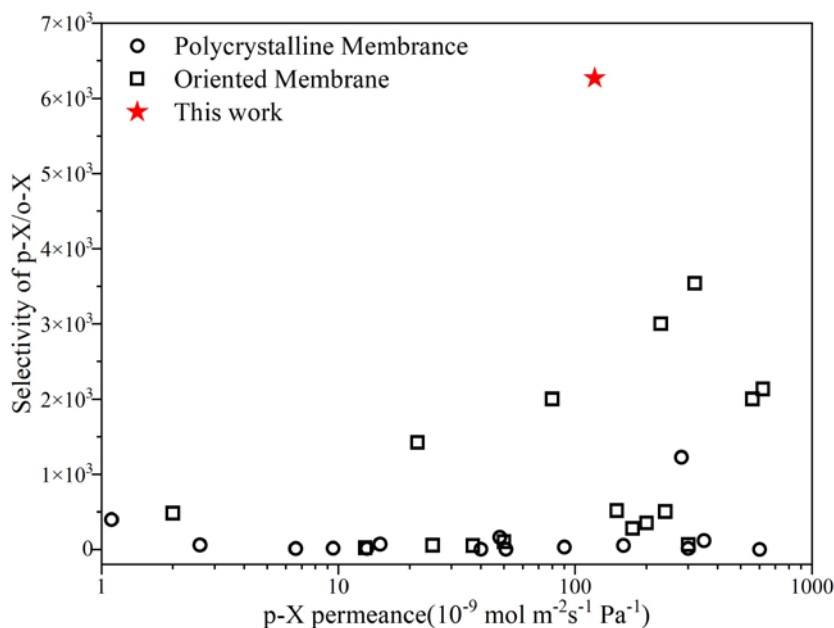


图 3-28 p-X/o-X 分离性能与文献报道的 MFI 膜的比较

Fig. 3-28 Comparison of the p-X/o-X separation performance with other reported MFI membranes

将本文与文献报道的 MFI 膜对 p-X/o-X 分离性能对比, 如图 3-28 所示, 粘土基原膜无溶剂界面转化法制备的载体膜层一体化 ZSM-5 分子筛膜具有优异的分离选折性, 明显高于文献报道的其它膜材料, 表明该方法有助于提升膜层整体结构的完整性, 渗透率有待提

高，是因为膜层厚度及晶体取向方面还须进一步优化。

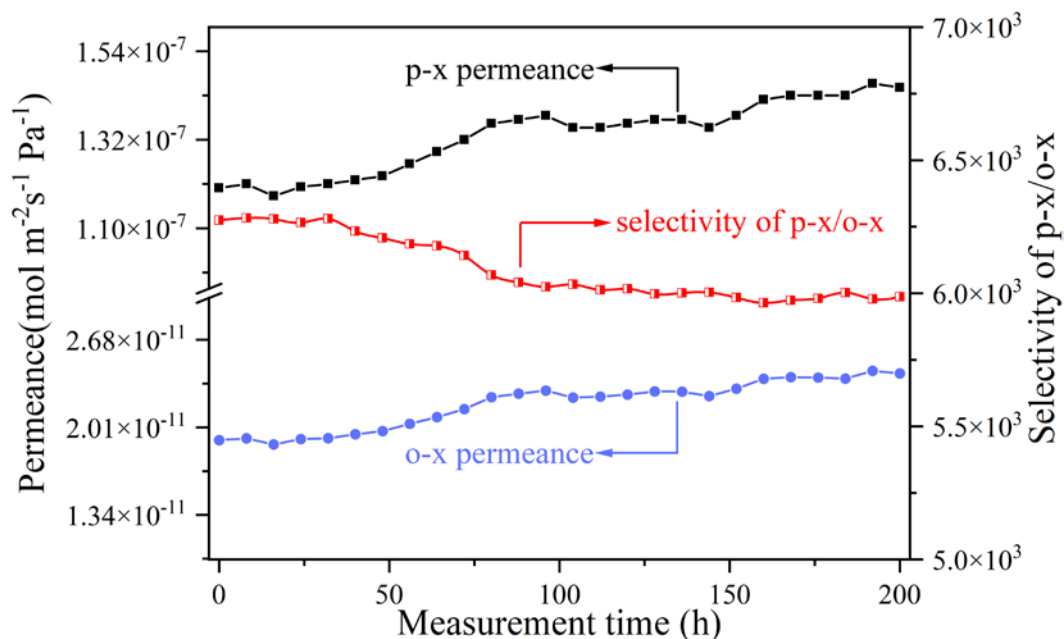


图 3-29 分子筛膜对 p-X/o-X 混合物分离的稳定性能

Fig. 3-29 Long-term performance of the zeolite membrane for p-X/o-X mixture

在 150 °C、0.5 kPa 的进料压力下探究 ZSM-5 分子筛膜对 p-X/o-X 分离的长期稳定性能。如图 3-29，随着测试时间的增加，p-X 和 o-X 的渗透率都略有增加，但是分离因子从 6269 下降到 5964，可能是因为堵塞在晶间孔隙中的杂质可能导致晶间孔隙表现出一定的选择性，杂质的存在暂时提高了膜对 p-X 和 o-X 的分离效果。随着气体的持续流动，晶间孔隙中的杂质被逐渐去除，导致晶间孔隙变大，气体更容易通过膜，因此渗透率略有增加，但分离因子下降。最终达到稳定状态，渗透率和分离因子不再变化，分离因子稳定在 6000 附近，优异的长期稳定性得益于原位界面转化法增强了载体与膜层间的结合力，避免了膜层的破裂或脱落。

3.3.8 原膜无溶剂界面转化制备 ZSM-5 分子筛膜的机理探究

通过红外光谱分析不同晶化时间制备的分子筛膜的骨架振动，揭示分子筛膜形成过程中成分和结构的变化，如图3-30。初始阶段的特征峰在1185、1020和970 cm⁻¹处的吸收峰归属于凹凸棒石中 Si-O-T(Si)的伸缩振动^[103]，720 cm⁻¹处的吸收峰归属于 SiF₆²⁻的振动^[104]。随着结晶时间的增加，归属于凹凸棒石黏土和 SiF₆²⁻的吸收峰强度逐渐减弱，并在2 h 后几乎消失。这表明凹凸棒石黏土和(NH₄)₂SiF₆在结晶过程中逐渐分解。在950-1150 cm⁻¹处出现一个宽峰，表明凹凸棒石黏土和(NH₄)₂SiF₆分解生成无定形的硅铝酸盐成分^[105]。560 cm⁻¹处的

吸收峰归属于 AlF_6^{3-} 的伸缩振动^[106]，该峰在晶化初期出现，随着结晶时间的增加，吸收峰的强度逐渐增加，并最终趋于稳定。这表明在结晶过程中生成了 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 。在结晶 1 h 后，观察到 1225、1060、795 和 540 cm^{-1} 处的吸收峰^[107]。1060 cm^{-1} 处的峰归属于 Si-O-Si 的不对称伸缩振动，795 cm^{-1} 处的峰归属于 Si-O-T 的对称伸缩振动，1225 cm^{-1} 处的峰归属于与五元环相关的 Si-O-Si 不对称伸缩振动^[108]，540 cm^{-1} 处的峰归属于 MFI 型分子筛骨架中双五元环的 Si-O-Si 不对称伸缩振动^[109]。随着结晶时间的增加，1225 和 540 cm^{-1} 处的吸收峰强度逐渐增加，表明 ZSM-5 分子筛逐渐在原膜表面形成。

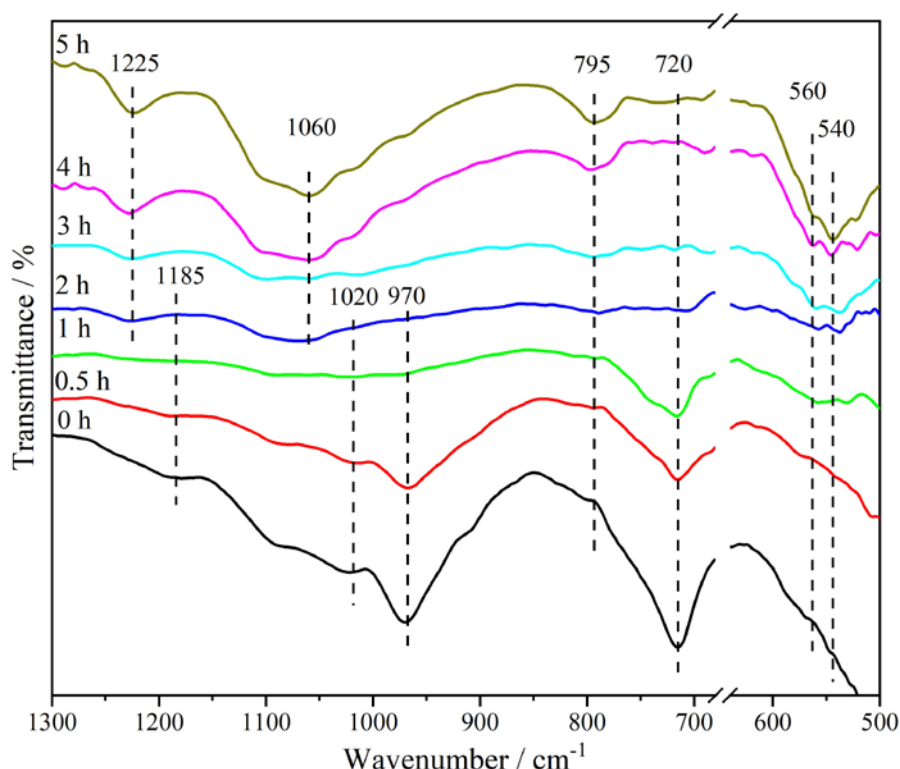


图 3-30 不同结晶时间的分子筛膜的红外光谱

Fig. 3-30 Infrared spectra of the zeolite membranes with different crystallization times

通过 UV-Raman 光谱进一步分析分子筛膜的结晶过程，如图 3-31，在结晶之前，原膜的 UV-Raman 光谱中出现 380、495、620 和 1588 cm^{-1} 处的吸收峰。380 cm^{-1} 处的峰归属于 Si-O 的振动，495 cm^{-1} 处的峰归属于 O-Si-O 的弯曲振动^[110]，620 cm^{-1} 处的峰归属于 SiF_6^{2-} 的对称伸缩振动^[111]，1588 cm^{-1} 处的峰归属于 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 中 NH_4^+ 的伸缩振动^[112]。随着结晶时间的增加，归属于凹凸棒石黏土和 SiF_6^{2-} 的吸收峰强度逐渐减弱，并在 2 h 后几乎消失。这表明凹凸棒石黏土和 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 在结晶过程中逐渐分解。归属于 NH_4^+ 的吸收峰从 1588 cm^{-1} 偏移到 1450 cm^{-1} 。1450 cm^{-1} 处的峰强度随着结晶时间的增加而增加，最终趋于稳定。这表明在结晶过程中生成了 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ^[113]。随着结晶时间的增加，370、440 和 1030 cm^{-1}

处出现吸收峰, 440 cm^{-1} 处的峰归属于 Si-O-Si 的伸缩振动, 1030 cm^{-1} 处的峰归属于 T-O 的不对称伸缩振动, 370 cm^{-1} 处的峰归属于与五元环中 Si-O-Si 的不对称伸缩振动, 这是 ZSM-5 分子筛晶体的特征峰^[114,115]。随着结晶时间的增加, 370 、 440 和 1030 cm^{-1} 处的吸收峰强度逐渐增加, 表明 ZSM-5 分子筛膜在原膜表面逐渐形成。

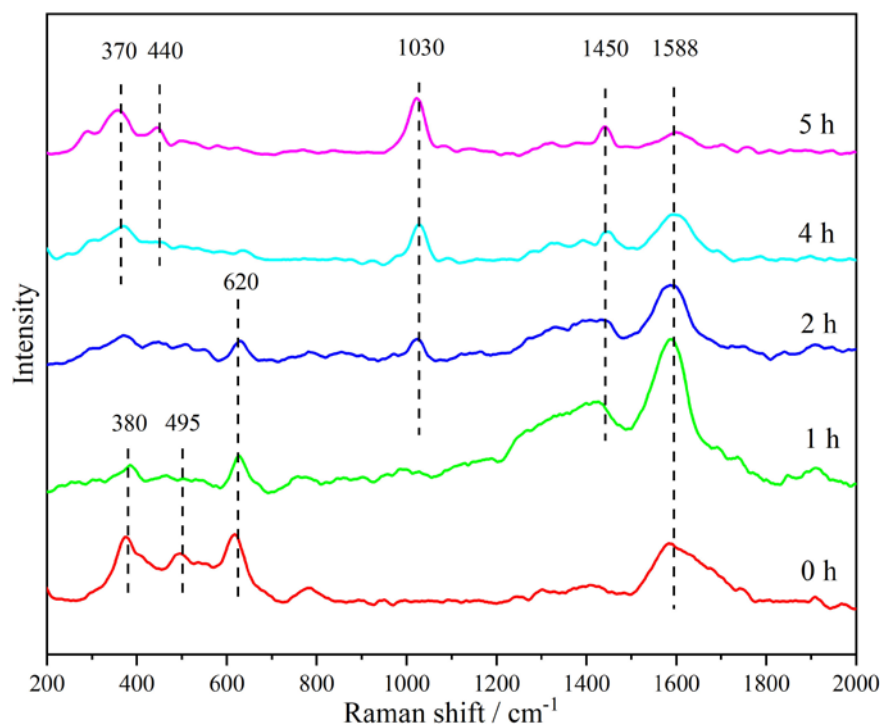


图 3-31 不同结晶时间的分子筛膜的 UV-Raman 光谱

Fig. 3-31 UV-Raman spectra of the zeolite membranes with different crystallization times

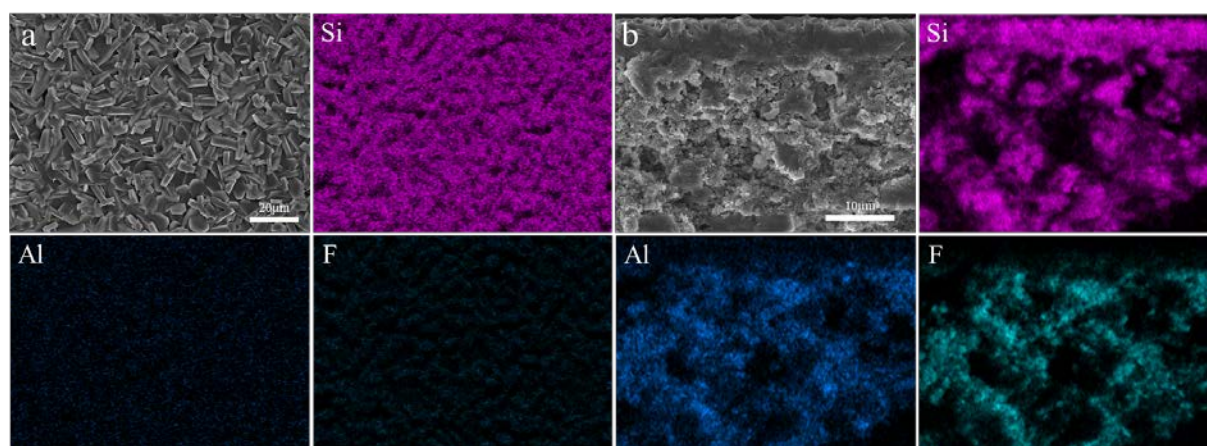


图 3-32 ZSM-5 分子筛膜的 SEM 和 mapping 图 (a)表面; (b)截面

Fig. 3-32 SEM image and Elemental mapping of the ZSM-5 membrane (a) top view; (b) cross view

对晶化结束后未焙烧的分子筛膜进行表面和截面的 mapping 测试, 结果如图 3-32 所示, 表面分子筛层中主要元素为硅, 铝和氟元素含量极少, 几乎不可见, 载体层中三种元素仍均匀分布, 与未反应的原膜相似。

表 3-5 为粘土和分子筛膜表面的硅铝元素进行 EDS 测试,不包含其余元素,结果表明,黏土中硅铝比为 5.7, 分子筛膜层硅铝比为 40.67, 可以推断晶化期间黏土中硅物种由原膜内部不断迁移至膜表面用于分子筛晶体的成核生长。

表 3-5 黏土和分子筛膜表面的 EDS 结果
Table. 3-5 EDS results of the clay and the surface of the zeolite membrane

	黏土	分子筛膜表面
Si (%)	85.51	97.6
Al (%)	14.49	2.4
Total (%)	100	100

采用基于密度泛函理论 (DFT) 的计算方法,对氟硅酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的两种分解路径进行了研究,如图 3-33 所示:

- (1) $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 与氨和水反应生成 SiO_3^{2-} 和 NH_4F 。
- (2) $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 直接与氧化铝八面体反应生成 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 和 SiO_3^{2-} 。

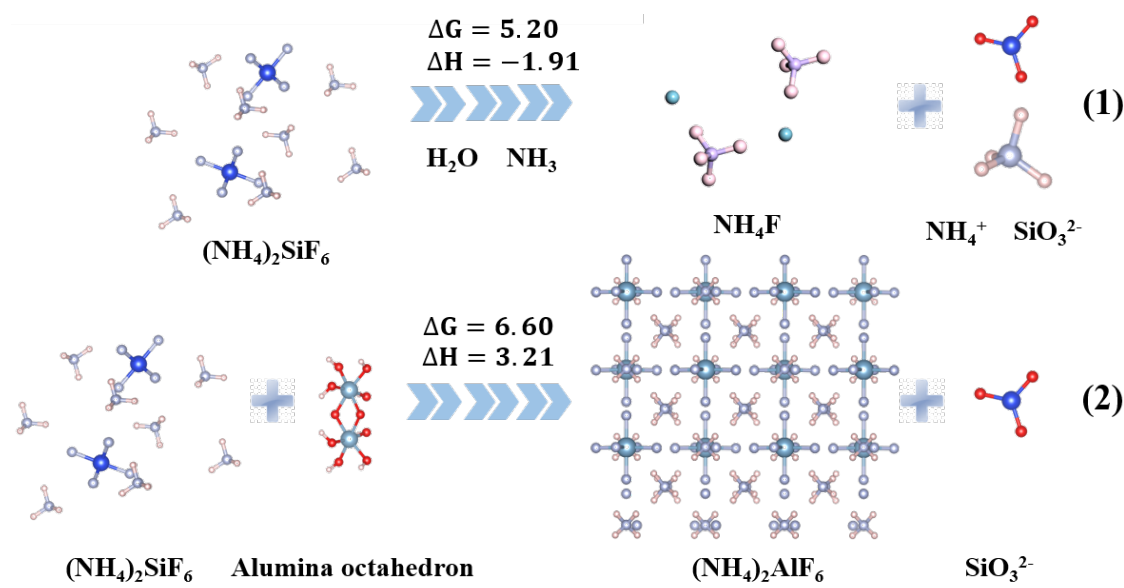


图 3-33 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 分解反应的结构优化

Fig. 3-33 The optimized structures for the decomposition reaction of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

从凹凸棒石和硅酸铵晶体数据中分别提取氧化铝八面体 (Alumina octahedron) 和硅酸根离子 (SiO_3^{2-}) 作为计算模型^[116,117]。采用基于密度泛函理论 (DFT) 的自旋计算,使用 Vienna 维也纳从头计算模拟包 (VASP) 中的投影缀加平面波方法 (PAW)^[118]。选择 Perdew-Burke-Ernzerhof 提出的广义梯度近似 (GGA-PBE) 作为交换关联势^[119]。平面波截断能量设

置为 400 eV。Kohn-Sham 方程的迭代求解能量收敛标准设置为 1×10^{-6} eV。通过 Grimme 的 DFT-D3 方法引入范德华相互作用。

优化几何结构及其对应的焓变和吉布斯自由能结果表明：路径 (1) 的反应焓变为 $-1.91 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、吉布斯自由能为 $5.20 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，均小于路径 (2) 的反应焓变： $3.21 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、吉布斯自由能： $6.60 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从热力学角度来看路径 (1) 的反应更容易发生，表明氨和水可能参与分子筛的形成过程，为实验研究提供重要的理论依据。因此，在结晶过程中，原膜表面可能形成“液膜”，为活性组分的迁移和分子筛晶体的生长提供环境。

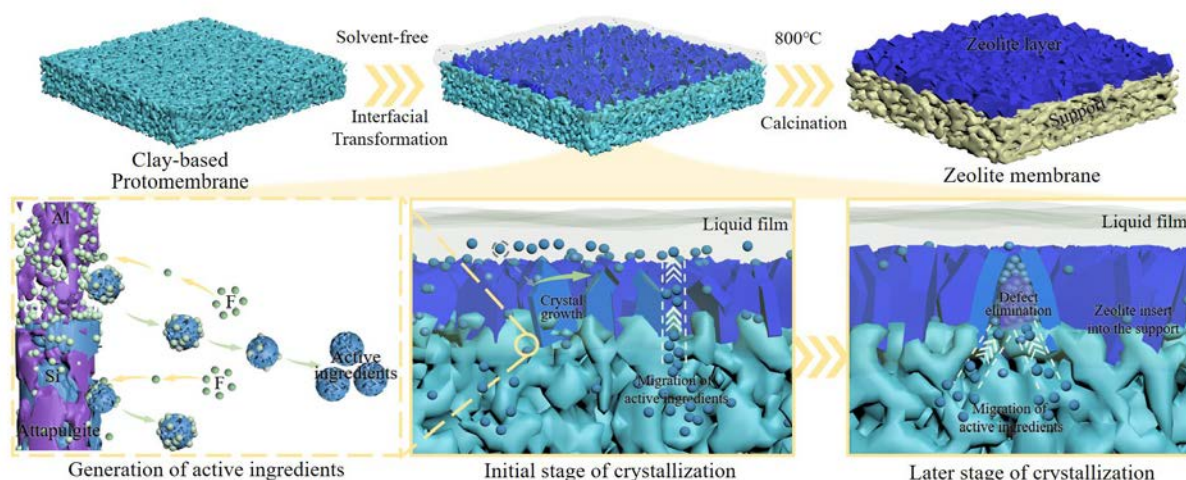


图 3-34 分子筛膜形成机理图

Fig. 3-34 Schematic representation of the formation mechanism of zeolite membranes

根据以上结果，提出分子筛膜的形成机理，如图 3-34 所示。当凹凸棒石黏土与 NH_4F 混合形成前驱体时， NH_4F 与黏土反应生成氟硅酸铵。这一反应破坏了黏土的晶体结构，导致黏土中形成晶格缺陷，这些缺陷为后续的化学反应提供活性位点。在结晶的早期阶段，容器中的氨水蒸发充满高压反应釜。由于原膜的多孔性和亲水性，其表面和孔隙中吸附 NH_3 和 H_2O 。随着结晶时间的增加，氨水的持续蒸发导致高压釜内压力增加，气态的 NH_3 和 H_2O 继续吸附在原膜表面，最终形成一层“液膜”。经过一定时间后，原膜表面“液膜”的氨水蒸发速率与氨气和水的吸附速率达到平衡，液膜的厚度不再变化。在高温下不稳定的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 在氨水的作用下分解，生成硅物种并释放 F^- 。一部分 F^- 与黏土再次反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 。另一部分 F^- 与黏土中的铝反应，生成 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 。在 F^- 的催化作用下，黏土逐渐分解生成 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 和硅物种。这些硅物种和其他成分转化为可以生成分子筛晶体的活性组分。活性组分在“液膜”中具有一定的溶解度，因此支撑胚胎中的部分活性组分溶解到“液膜”中，并扩散到原膜的表面。在模板剂的作用下，活性组分形成 ZSM-5 分子筛的

晶核并开始生长。由于原膜内部的空间限制，分子筛晶体只能向原膜的外部生长，并延伸到“液膜”中。在结晶的早期阶段，分子筛晶体优先沿其长度和宽度方向生长。随着晶体长度和宽度的增加，晶体的生长活性逐渐转向厚度方向。活性组分垂直于分子筛晶体扩散，为晶体的垂直生长提供营养，最终形成十字形的分子筛晶体。随着分子筛晶体的生长，相邻的晶体相互接触并逐渐交叉连接，形成孪晶，最终形成致密的分子筛层。当分子筛层变得致密后，活性组分无法穿透分子筛层，导致分子筛膜层不再发生变化。在煅烧过程中，原膜中黏土的晶体结构被破坏，固体颗粒之间的连接部分被烧结， $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 等易分解物质在高温下分解，在原膜中留下均匀的孔隙，形成具有均匀大孔的载体。模板剂在高温下分解，暴露出分子筛晶体中的规则孔隙。分子筛颗粒插入原膜的内部，形成载体与分子筛层的异质结结构，增强了膜层与载体之间的结合力，为一体化膜长期稳定的渗透分离能力奠定了基础。

3.4 本章小结

本章在无溶剂环境下的采用原位界面转化法制备了载体膜层一体化 ZSM-5 分子筛膜。廉价的凹凸棒石不仅作为载体的原料，同时为分子筛晶体的生长提供活性组分，制备的 ZSM-5 分子筛膜在 150 °C、对二甲苯进料压力为 0.5 kPa 时，表现出优异的分离性能：对二甲苯/邻二甲苯分离因子高达 6269，渗透率为 $1.21 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ，分离性能显著优于其他研究中制备的非取向分子筛膜。

通过多种表征手段揭示了分子筛膜的形成机理：在结晶过程中，载体界面形成了一层稳定的“液膜”，这层“液膜”控制着分子筛膜的合成环境。凹凸棒石在 NH_4F 和氨水的共同作用下分解为活性组分，载体界面的活性组分转化为分子筛晶体并在“液膜”中生长。载体内部的活性组分迁移到“液膜”中，为分子筛晶体的生长提供营养。最终在载体界面形成一层致密的分子筛膜。

与传统的基于多孔载体的水热合成法相比，该方法制备过程简单，无需复杂的溶剂处理步骤，减少了环境污染，无需高昂的载体制备成本，节约资源，不仅为分子筛膜的制备提供了新思路，还具有重要的理论研究和实际应用价值。

第4章 总结与展望

4.1 论文总结

本研究通过液膜介导界面转化与原膜无溶剂界面转化策略,分别制备出高性能 NaX 负载型分子筛膜与 ZSM-5 膜层载体一体化分子筛膜,解决了膜层致密性、成本与环保性的协同优化难题。两种方法不仅为高质量化工分离膜的制备难题提供了高效解决方案,其界面转化机制亦可推广至其他多孔膜材料的可控制备。结果如下:

1. 针对溶剂热法制备分子筛膜合成液中硅铝组分自由扩散导致成膜效果不佳的问题设计了液膜介导界面转化的解决策略,系统探究了有机溶剂的种类,合成液的硅铝比以及合成液中有机溶剂的含量对分子筛膜合成的影响。结果表明在在硅铝比为 6 时向合成液中加入 20 (v) %1,3-丙二醇替代水制备的 NaX 分子筛膜的质量最佳,在 50 °C 下甲醇/MTBE (10/90 wt%) 的分离因子超过 10000,渗透通量为 $1.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。研究表明,硅铝组分在水中的溶解度大于有机溶剂,有机溶剂的存在抑制了合成液主体中分子筛晶体的成核生长过程,载体界面富水液膜的存在导致合成液中的硅铝组分存在浓度梯度,溶解度导致的浓度梯度促使合成液主体中的硅铝组分持续均匀地迁移至载体界面。

2. 针对现有制备方法原料及载体成本高,制备工艺复杂,所制膜层与载体结合力弱等问题,设计了以天然凹凸棒石同时作为载体及膜层的原料,采用原膜无溶剂界面转化法合成载体膜层一体化分子筛膜的解决策略。系统探究了活化剂用量、晶化温度、时间、模板剂组装方式及用量、氨水用量对分子筛膜形成的影响。结果表明黏土与 NH_4F 质量比为 1:0.6、采用 20 (w)%TPABr/乙醇分散液擦涂模板剂,180 °C 晶化 5 h,800 °C 煅烧 6 h 制得的 ZSM-5 分子筛膜质量最佳,在 150 °C 下对二甲苯/邻二甲苯的分离因子高达 6269,渗透率为 $1.21 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。研究发现,凹凸棒石被 NH_4F 活化生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$,在氨水环境下 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 分解为活性硅物种迁移至原膜表面进而转化为分子筛膜。

4.2 工作展望

本文通过两种制备分子筛膜的新策略得到两种致密无缺陷的膜材料,并在小分子混合物分离应用中展示出优异的分性能。虽然已经取得一定的进展,但仍存在很多需继续优化的细节,后续工作可以从以下几个方面开展:

1. 液膜介导界面转化制备分子筛膜仍是在溶剂热法的基础上进行优化,制备过程仍会

产生大量废液，需开发一种可循环使用的合成液进行溶剂热合成，合成液中硅铝组分消耗后即时补充即可。

2. 以凹凸棒石为原料通过无溶剂界面转化法制备分子筛膜时仍需使用含氟活化剂，会对环境造成一定污染，需寻找安全绿色的活化剂或者活化方式，有助于保护环境。

3. 目前通过无溶剂界面转化法所制备的膜材料是随机取向的，无法精确控制膜层厚度和晶体取向，膜分离效率受晶体取向的影响较大，需摸索如何调控晶体取向以及膜厚。

参考文献

- [1] Wang A, Ma Y, Zhao D. Pore engineering of porous materials: effects and applications[J]. ACS Nano, 2024, 18(34): 22829-22854.
- [2] Xu H, Wu P. New progress in zeolite synthesis and catalysis[J]. National Science Review, 2022, 9(9): nwac045.
- [3] Li Y, Yu J. Emerging applications of zeolites in catalysis, separation and host-guest assembly[J]. Nature Reviews Materials, 2021, 6(12): 1156-1174.
- [4] Lan Y, Liu Y, Li J, et al. Natural clay-based materials for energy storage and conversion applications[J]. Advanced Science, 2021, 8(11): 2004036.
- [5] Clayson I G, Hewitt D, Hutereau M, et al. High throughput methods in the synthesis, characterization, and optimization of porous materials[J]. Advanced Materials, 2020, 32(44): 2002780.
- [6] Slater A G, Cooper A I. Function-led design of new porous materials[J]. Science, 2015, 348(6238): aaa8075.
- [7] Idrees K B, Li Z, Xie H, et al. Separation of aromatic hydrocarbons in porous materials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(27): 12212-12218.
- [8] Toro C, Buriak J M. The “Holey” grill: zeolites and molecular sieves[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(16): 5519-5520.
- [9] Bai R, Song X, Yan W, et al. Low-energy adsorptive separation by zeolites[J]. National Science Review, 2022, 9(9): nwac064.
- [10] Zhao J, Mousavi S H, Xiao G, et al. Nitrogen rejection from methane via a “Trapdoor” K-ZSM-25 zeolite[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(37): 15195-15204.
- [11] Mensah J, Yan P, Rawal A, et al. Catalytic cracking of 1,3,5 - Triisopropylbenzene and low - density polyethylene over hierarchical Y zeolites and Al - SBA - 15[J]. ChemCatChem, 2023, 16(3): e202300884.
- [12] Samanidou V F, Deliyanni E A. Metal organic frameworks: synthesis and application[J]. Molecules, 2020, 25(4): 960.
- [13] Li H, Eddaoudi M, O'keeffe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and

- p>highly porous metal-organic framework[J].
- Nature*
- , 1999, 402(6759): 276-279.
- [14] Hu G, Liu Q, Zhou Y, et al. Extremely large 3d cages in metal–organic frameworks for nucleic acid extraction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(24): 13181-13194.
- [15] Cadiau A, Adil K, Bhatt P M, et al. A metal-organic framework–based splitter for separating propylene from propane[J]. *Science*, 2016, 353(6295): 137-140.
- [16] Kang Y S, Lu Y, Chen K, et al. Metal–organic frameworks with catalytic centers: From synthesis to catalytic application[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 378: 262-280.
- [17] Jiang Z, Xu X, Ma Y, et al. Filling metal–organic framework mesopores with TiO₂ for CO₂ photoreduction[J]. *Nature*, 2020, 586(7830): 549-554.
- [18] Ge L, Qiao C, Tang Y, et al. Light-activated hypoxia-sensitive covalent organic framework for tandem-responsive drug delivery[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(7): 3218-3224.
- [19] Zhou Z, Ma T, Zhang H, et al. Carbon dioxide capture from open air using covalent organic frameworks[J]. *Nature*, 2024, 635(8037): 96-101.
- [20] Zhang J, Cheng C, Guan L, et al. Rapid synthesis of covalent organic frameworks with a controlled morphology: an emulsion polymerization approach via the phase transfer catalysis mechanism[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(40): 21974-21982.
- [21] Castel C, Favre E. Membrane separations and energy efficiency[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 548: 345-357.
- [22] Mochizuki S, Zydney A L. Theoretical analysis of pore size distribution effects on membrane transport[J]. *Journal of Membrane Science*, 1993, 82(3): 211-227.
- [23] Hong S, Jeong Y, Baik H, et al. An extrinsic-pore-containing molecular sieve film: a robust, high-throughput membrane filter[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(3): 1323-1331.
- [24] Han X, Xu W, Meng F, et al. Recent advances in zeolite membranes for gas separation and pervaporation in petrochemicals[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025.
- [25] Xu C, Zhou C, Wang S, et al. Copper-exchanged LTA zeolite membranes with enhanced water flux for ethanol dehydration[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(6): 1204-1206.

-
- [26] Imasaka S, Itakura M, Yano K, et al. Rapid preparation of high-silica CHA-type zeolite membranes and their separation properties[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 199: 298-303.
- [27] Yang S, Cao Z, Arvanitis A, et al. DDR-type zeolite membrane synthesis, modification and gas permeation studies[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 505: 194-204.
- [28] Feng X, Zong Z, Elsaidi S K, et al. Kr/Xe Separation over a chabazite zeolite membrane[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(31): 9791-9794.
- [29] Hasegawa Y, Abe C, Ikeda T, et al. Influence of change in the unit cell parameters on permeation properties of AEI-type zeolite membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 499: 538-543.
- [30] Wang C, Wang L, Zhang J, et al. Product selectivity controlled by zeolite crystals in biomass hydrogenation over a palladium catalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(25): 7880-7883.
- [31] Zhang W, Xue Z, Cui L, et al. Synthesis of an IMF zeolite membrane for the separation of xylene isomer[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2023, 60: 205-211.
- [32] Zhang Y, Yin B H, Huang L, et al. MOF membranes for gas separations[J]. Progress in Materials Science, 2025, 151: 101432.
- [33] Li X. A robust strategy for making defect-free mof membranes[J]. Matter, 2019, 1(5): 1112.
- [34] Zhou S, Wei Y, Li L, et al. Paralyzed membrane: Current-driven synthesis of a metal-organic framework with sharpened propene/propane separation[J]. Science Advances, 2018, 4(10): eaau1393.
- [35] Van Goethem C, Verbeke R, Pfanmöller M, et al. The role of MOFs in Thin-Film Nanocomposite (TFN) membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 563: 938-948.
- [36] Li R, Jiang J, Liu Q, et al. Hybrid nanochannel membrane based on polymer/MOF for high-performance salinity gradient power generation[J]. Nano Energy, 2018, 53: 643-649.
- [37] He S, Zhu B, Jiang X, et al. Symbiosis-inspired de novo synthesis of ultrahigh MOF growth mixed matrix membranes for sustainable carbon capture[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2021, 119(1): e2114964119.
- [38] Yang Z, Belmabkhout Y, Mchugh L N, et al. ZIF-62 glass foam self-supported membranes

- p>to address CH
- ₄
- /N
- ₂
- separations[J].
- Nature Materials*
- , 2023, 22(7): 888-894.
- [39] Sun X, Di M, Liu J, et al. Continuous covalent organic frameworks membranes: from preparation strategies to applications[J]. *Small*, 2023, 19(44): 2303757.
- [40] Kandambeth S, Biswal B P, Chaudhari H D, et al. Selective molecular sieving in self - standing porous covalent - organic - framework membranes[J]. *Advanced Materials*, 2016, 29(2): 1603945.
- [41] Shi X, Ma D, Xu F, et al. Table-salt enabled interface-confined synthesis of covalent organic framework (COF) nanosheets[J]. *Chemical Science*, 2020, 11(4): 989-996.
- [42] Choi J, Ghosh S, Lai Z, et al. Uniformly a - oriented MFI zeolite films by secondary growth[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(7): 1154-1158.
- [43] Lin Y F, Zhan Z M, Xu Z L, et al. SUZ-4 zeolite membrane fabricated by dynamic hydrothermal crystallization for pervaporation separation of MeOH/MMA mixture[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 642: 119974.
- [44] Liu M, Ge Y, Du J, et al. Hierarchical MFI zeolite membranes for superior xylene separation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(34): 2400772.
- [45] Baig R B N, Varma R S. Alternative energy input: mechanochemical, microwave and ultrasound-assisted organic synthesis[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41(4): 1559-1584.
- [46] Xu X, Yang W, Liu J, et al. Synthesis of NaA zeolite membrane by microwave heating[J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 25(1-3): 241-249.
- [47] Hu N, Li Y, Zhong S, et al. Microwave synthesis of zeolite CHA (chabazite) membranes with high pervaporation performance in absence of organic structure directing agents[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 228: 22-29.
- [48] Liu Y, Li Y, Cai R, et al. Suppression of twins in b-oriented MFI molecular sieve films under microwave irradiation[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(54): 6782-6784.
- [49] Wang J, Wang L, Li L, et al. A green synthesis of MOR zeolite membranes by wet gel conversion for dehydration of water-acetic acid mixtures[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 286: 120311.
- [50] Lu X, Yang Y, Zhang J, et al. Solvent-free secondary growth of highly b-oriented MFI zeolite films from anhydrous synthetic powder[J]. *Journal of the American Chemical*

- Society, 2019, 141(7): 2916-2919.
- [51] Rong H, Wang G, Yan J, et al. Surface-gel-conversion synthesis of submicron-thick MFI zeolite membranes to expedite shape-selective separation of hexane isomers[J]. *Science China Materials*, 2020, 64(2): 374-382.
- [52] Yang S, Min B, Fu Q, et al. High - performance zeolitic hollow - fiber membranes by a viscosity - confined dry gel conversion process for gas separation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(29): e202204265.
- [53] Hu D, Xu G, Xing L, et al. Two - dimensional semiconductors grown by chemical vapor transport[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(13): 3611-3615.
- [54] Zhang H, Yang Y, Wang Z. Synthesis of hierarchical LTA zeolite membranes by vapor phase transformation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 671: 121391.
- [55] Andrieu L, Gomes J F, Bernardo Gusmão K, et al. Disassembling diatom to MCM-22 zeolite using vapor-phase transport synthesis[J]. *Journal of Porous Materials*, 2020, 28(1): 1-8.
- [56] Li J, Nguyen Q T, Zhou L Z, et al. Preparation and properties of ZSM-5 zeolite membrane obtained by low-temperature chemical vapor deposition[J]. *Desalination*, 2002, 147(1-3): 321-326.
- [57] Hu L, Pal S, Nguyen H, et al. Molecularly engineering polymeric membranes for H₂/CO separation at 100–300 °C[J]. *Journal of Polymer Science*, 2020, 58(18): 2467-2481.
- [58] Dakhchoune M, Villalobos L F, Semino R, et al. Gas-sieving zeolitic membranes fabricated by condensation of precursor nanosheets[J]. *Nature Materials*, 2020, 20(3): 362-369.
- [59] Jeong Y, Lee M, Lee G, et al. Unavoidable but minimizable microdefects in a polycrystalline zeolite membrane: its remarkable performance for wet CO₂/CH₄ separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(21): 12593-12605.
- [60] Gi Min J, Christian Kemp K, Kencana K S, et al. Dealuminated Cs-ZK-5 zeolite for propylene/propane separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 413: 127422.
- [61] Algieri C, Drioli E. Zeolite membranes: Synthesis and applications[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 278: 119295.
- [62] Sato K, Sugimoto K, Shimotsuma N, et al. Development of practically available up-scaled

- hr/>
- high-silica CHA-type zeolite membranes for industrial purpose in dehydration of N-methyl pyrrolidone solution[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 409-410: 82-95.
- [63] Mirfendereski S M, Lin J Y S. High-performance MFI zeolite hollow fiber membranes synthesized by double-layer seeding with variable temperature secondary growth[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 618: 118573.
- [64] Banihashemi F, Lin J Y S. B-oriented MFI zeolite membranes for xylene isomer separation - Effect of xylene activity on separation performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 652: 120492.
- [65] Mcleary E E, Jansen J C, Kapteijn F. Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 90(1-3): 198-220.
- [66] Tavolaro A, Tavolaro P. LTA zeolite composite membrane preparation, characterization and application in a zeolitic membrane reactor[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(5): 789-794.
- [67] Li H, Qiu C, Ren S, et al. Na⁺-gated water-conducting nanochannels for boosting CO₂ conversion to liquid fuels[J]. *Science*, 2020, 367(6478): 667-671.
- [68] Zhou C, Wang N, Qian Y, et al. Efficient synthesis of dimethyl ether from methanol in a bifunctional zeolite membrane reactor[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(41): 12678-12682.
- [69] Chen W, Gong Y F, Liu J H. Recent advances in electrocatalysts for non-aqueous Li-O₂ batteries[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2017, 28(4): 709-718.
- [70] Pan K, Li M, Wang W, et al. A leap by the rise of solid-state electrolytes for Li-air batteries[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(4): 939-944.
- [71] Murukadas D, Lee W, Kim H, et al. Asymmetric lithium supercapacitors with solid-state hybrid electrolytes containing zeolite particle and water-soluble polymer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 155637.
- [72] Chi X, Li M, Di J, et al. A highly stable and flexible zeolite electrolyte solid-state Li-air battery[J]. *Nature*, 2021, 592(7855): 551-557.
- [73] Zhu J, Bie Z, Cai X, et al. A molecular - sieve electrolyte membrane enables separator -

- p>free zinc batteries with ultralong cycle life[J].
- Advanced Materials*
- , 2022, 34(43). 2207209.
- [74] Sholl D S, Lively R P. Seven chemical separations to change the world[J]. *Nature*, 2016, 532(7600): 435-437.
- [75] Bedard R, Liu C. Recent advances in zeolitic membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 48: 83-110.
- [76] Kang Z, Guo H, Fan L, et al. Scalable crystalline porous membranes: current state and perspectives[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(3): 1913-1944.
- [77] Kosinov N, Gascon J, Kapteijn F, et al. Recent developments in zeolite membranes for gas separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 499: 65-79.
- [78] Liu H, Yang W, Kang R. A correlation for sand erosion prediction in annular flow considering the effect of liquid dynamic viscosity[J]. *Wear*, 2018, 404-405: 1-11.
- [79] Cao Y, Li Y X, Wang M, et al. High-flux NaA zeolite pervaporation membranes dynamically synthesized on the alumina hollow fiber inner-surface in a continuous flow system[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 570-571: 445-454.
- [80] Lai L, Shao J, Ge Q, et al. The preparation of zeolite NaA membranes on the inner surface of hollow fiber supports[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 409-410: 318-328.
- [81] Castro Muñoz R, Galiano F, De La Iglesia Ó, et al. Graphene oxide – Filled polyimide membranes in pervaporative separation of azeotropic methanol–MTBE mixtures[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 224: 265-272.
- [82] Castro-Muñoz R, Msahel A, Galiano F, et al. Towards azeotropic MeOH-MTBE separation using pervaporation chitosan-based deep eutectic solvent membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 281: 119979.
- [83] Ma C, Liu H, Qiu J, et al. Bimetallic Zn/Co-ZIF tubular membrane for highly efficient pervaporation separation of Methanol/MTBE mixture[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 638: 119676.
- [84] Li Y, Zhang B. Defects reparation and surface hydrophilic modification of zeolite beta membranes with spherical polyelectrolyte complex nanoparticles via vacuum-wiping deposition technique[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 602: 117977.
- [85] Li Y, Ma N, Zhang B. Reliable Fabrication of thin and (h0l)-oriented zeolite Al-beta

- hr/>
- membranes for separation of methanol/methyl tert-butyl ether mixtures[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(19): 8271-8278.
- [86] Wang Z, Kumakiri I, Tanaka K, et al. NaY zeolite membranes with high performance prepared by a variable-temperature synthesis[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 182: 250-258.
- [87] Kita H, Fuchida K, Horita T, et al. Preparation of Faujasite membranes and their permeation properties[J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 25(1): 261-268.
- [88] Wu F, Lin L, Liu H, et al. Synthesis of stable UiO-66 membranes for pervaporation separation of methanol/methyl tert-butyl ether mixtures by secondary growth[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 544: 342-350.
- [89] Wang W J, Pan W Y, Wei X L, et al. Hetero-metal solution to construct high permselective zeolite membranes[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108984.
- [90] Okada S, Kashiwara Y, Hirai T, et al. Adhesion properties of polyacrylic block copolymer pressure-sensitive adhesives and analysis by pulse NMR and AFM force curve[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(29): 47791.
- [91] Freitas A M, Sharma M M. Detachment of particles from surfaces: an AFM study[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 233(1): 73-82.
- [92] Zhong Y, Yan J, Li M, et al. The electric double layer in an ionic liquid incorporated with water molecules: atomic force microscopy force curve study[J]. *ChemElectroChem*, 2016, 3(12): 2221-2226.
- [93] Kang Y, Wang Y, Zhang H, et al. Functionalized 2D membranes for separations at the 1-nm scale[J]. *Chemical Society Reviews*, 2024, 53(15): 7939-7959.
- [94] Li Y, Thomas E R, Molina M H, et al. Desalination by membrane pervaporation: A review[J]. *Desalination*, 2023, 547: 116223.
- [95] Lu X, Huang J, Pinelo M, et al. Modelling and optimization of pervaporation membrane modules: A critical review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 664: 121084.
- [96] Rahmah W, Novita T H, Wenten I G, et al. Perspective and outlook into green and effective approaches for zeolitic membrane preparation[J]. *Materials Today Sustainability*, 2023, 22:

- 100345.
- [97] Nakahira A, Nagata H, Onoki T, et al. Synthesis of dense and pinhole-free Y-zeolite for separation membrane using a modified hydrothermal method[J]. *Chemistry Letters*, 2009, 38(6): 608-609.
 - [98] Liu Y, Chen S, Ji T, et al. Room-temperature synthesis of zeolite membranes toward optimized microstructure and enhanced butane isomer separation performance[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(14): 7718-7723.
 - [99] Zhou M, Nabavi M S, Hedlund J. Influence of support surface roughness on zeolite membrane quality[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 308: 110546.
 - [100] Wang Y, Duan H, Tan Z, et al. Illuminating solvent-free synthesis of zeolites[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(21): 6939-6944.
 - [101] Wu Q, Meng X, Gao X, et al. Solvent-free synthesis of zeolites: mechanism and utility[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(6): 1396-1403.
 - [102] Li X Y, Jiang Y, Liu X Q, et al. Direct synthesis of zeolites from a natural clay, attapulgite[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(7): 6124-6130.
 - [103] Antosik A K, Makuch E, Gziut K. Influence of modified attapulgite on silicone pressure-sensitive adhesives properties[J]. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29(4): 135.
 - [104] Saadoun M, Bessaï, X, et al. Formation of luminescent (NH₄)₂SiF₆ phase from vapour etching-based porous silicon[J]. *Applied Surface Science*, 2003, 210(3): 240-248.
 - [105] Wei X L, Pan W Y, Li X, et al. MCM-22 zeolite-induced synthesis of thin sodalite zeolite membranes[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(1): 333-340.
 - [106] Sánchez N A, Saniger J M, D'espinoze De La Caillerie J-B, et al. Reaction of HY zeolite with molecular fluorine[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 201(1): 80-88.
 - [107] Zhao C, Wang Y, Li Z, et al. Solid-diffusion synthesis of single-atom catalysts directly from bulk metal for efficient CO₂ reduction[J]. *Joule*, 2019, 3(2): 584-594.
 - [108] Yin H, Wang W, Li Y, et al. An eco-friendly method for the scale-up synthesis of ZSM-5 Zeolite[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2024, 365: 112907.
 - [109] Chen S, Guan D, Zhang Y, et al. Composition and kinetic study on template- and solvent-free synthesis of ZSM-5 using leached illite clay[J]. *Microporous and Mesoporous*

- Materials, 2019, 285: 170-177.
- [110] Giustetto R, Idone A, Diana E. FT-Raman and surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopic study of a methyl red@palygorskite hybrid nanocomposite: isomerization and protonation of the guest dye[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2017, 48(4): 507-517.
- [111] Poulet H, Mathieu J P. Raman spectroscopic studies of the various phases of crystalline ammonium fluosilicate $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 1976, 5(2): 193-198.
- [112] He J H, Song H P, Qian C, et al. Pressure-induced phase transition of ammonium fluosilicate $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ by in situ X-ray diffraction and Raman spectroscopy[J]. Journal of Molecular Structure, 2024, 1312: 138643.
- [113] Veryasov G, Matsumoto K, Hagiwara R. The discrete AlF_5^{2-} fluoroaluminate anion in the structure of $[\text{Tetraethylammonium}]_2[\text{AlF}_5](\text{H}_2\text{O})_2$ [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2015, 2015(32): 5306-5310.
- [114] Attila Ö, King H E, Meirer F, et al. 3D Raman spectroscopy of large zeolite ZSM-5 crystals[J]. Chemistry – A European Journal, 2019, 25(29): 7158-7167.
- [115] Martinelli A, Creci S, Vavra S, et al. Local anisotropy in single crystals of zeotypes with the MFI framework structure evidenced by polarised Raman spectroscopy[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22(3): 1640-1654.
- [116] Zhang J, Chu Y, Deng F, et al. Evolution of D6R units in the interzeolite transformation from FAU, MFI or *BEA into AEI: transfer or reassembly?[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2020, 7(11): 2204-2211.
- [117] Li Q, Cong W, Li K, et al. Transformation synthesis of SSZ-13 zeolite from ZSM-35 zeolite[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2021, 304: 122635.
- [118] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [119] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.

攻读学位期间主要科研成果

- [1] Jun-Bin Zhang, Qiang Liu, Wen-Yan Pan, Jia-Wen Wu, Xingyang Li, Meng Pan, Zhi-Sheng Shi, Chun-Liang Du, Xue-Ling Wei. Support-layer Integrated Zeolite Membranes Through In Situ Interfacial Transformation of Clay-based Protomembranes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64, e202420696.
- [2] Xue-Ling Wei, Jun-Bin Zhang, Wen-Yan Pan, Bo Song, Yu-Ling Luo, Qiang Liu, Zhi-Sheng Shi, Xingyang Li, ZongCheng Miao. Reusable saturated synthesis solutions for compact zeolite membranes[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2024, 376, 113180.
- [3] 中国发明专利，黏土制备的载体-膜层一体化分子筛膜及其制备方法和应用，发明人：魏学岭，潘文燕，张峻彬，宋贤丽，刘强，蔡正鸿，吴佳雯，专利号：CN118874232A
- [4] 中国发明专利，一种非溶剂制备分子筛膜且取向调控的方法，发明人：魏学岭，潘文燕，宋贤丽，张峻彬，刘强，潘梦，李兴扬，吴佳雯，蔡正鸿，专利号：CN118846846B

致谢

行文至此，我的硕士求学生涯即将画上句点。回首这段充满挑战与成长的时光，心中感慨万千。在此，我谨向所有给予我支持、指导和关怀的师长、亲友致以最诚挚的感谢。

首先，衷心感谢我的导师魏学岭副教授。感谢您在学术研究中的悉心指导，从论文选题、实验设计到最终成稿，每一步都倾注了您的心血。您严谨的治学态度、渊博的专业知识和敏锐的学术洞察力让我受益匪浅。无论是凌晨的论文修改，还是对实验细节的反复推敲，您对学术的执着与对学生的关怀深深影响着我，使我不仅学会如何做研究，更明白了何为科研精神。

感谢多孔功能材料课题组的全体老师和同门。感谢李兴扬老师、潘梦老师、杜春良老师在实验设备和学术交流中的指导。感谢宋贤丽老师在测量表征、数据分析中提供的帮助。感谢刘田菊师姐的帮助和鼓励，感谢宋玉全、张丹丹、魏雅楠、朱其帅、吴祥、丁雷、陆伟的并肩作战，那些共同讨论、相互鼓励的日夜将成为我珍贵的回忆。同时，也感谢宋博、张启航、刘强、杨华、徐正权、刘璇、陈晓丹等师弟师妹们的协助与支持，让实验室始终充满活力与温情。

感谢我的家人。父母二十余载含辛茹苦的养育之恩，是我一路前行的最大底气。感谢你们始终尊重我的选择，在我迷茫时给予鼓励，在我疲惫时默默守护。你们的爱与包容，让我能心无旁骛地追求学术理想。

最后，感谢自己，不忘初心，不曾放弃，继续前行。