

沸石分子筛的表面定向生长与组装

周明, 张宝泉*, 刘秀凤

天津大学化工学院, 天津 300072

* 联系人, E-mail: bqzhang@tju.edu.cn

2007-10-08 收稿, 2007-11-11 接受

国家自然科学基金(批准号: 20476074, 20636030)和天津市自然科学基金(批准号: 06YFJMJC04700)资助项目

摘要 沸石分子筛阵列或薄膜在膜分离、膜催化、化学传感器与微电子器件等领域有广泛的应用前景。原位水热合成和载体表面的晶粒自组装是制备沸石分子筛阵列和薄膜的两种主要方法, 近年来受到国内外科技工作者的普遍关注, 取得了许多突破性进展。对于原位水热合成法, 可以通过载体表面的改性或合成条件的调控来实现沸石分子筛晶体在载体表面的定向成核、生长, 最终获得单一取向的多晶沸石分子筛阵列或薄膜。对于载体表面的晶粒自组装过程, 可以通过不同的结合方式将沸石分子筛晶粒组装到载体表面, 实现膜层微结构的调控, 制备出结构有序的沸石分子筛阵列或薄膜。对近年来国内外在沸石分子筛晶体表面定向生长和组装方面取得的重要结果进行总结与评述, 内容涉及: (1) 在原位水热条件下通过载体表面植入功能基团、改变载体表面微结构以及调变合成液组成等措施, 获得高度取向的沸石分子筛阵列或薄膜; (2) 利用共价键、离子键和分子间键作用在载体表面组装沸石分子筛晶粒, 制备高度覆盖、结构有序的晶体阵列或薄膜; (3) 表面组装与微接触印刷、光刻技术结合制备图案化的沸石分子筛阵列或薄膜。最后介绍了分子筛阵列和薄膜的一些功能和应用, 并对沸石分子筛表面定向合成与组装研究需要进一步关注的若干问题进行了展望。

关键词

沸石
分子筛
表面组装
水热合成
薄膜

多晶沸石分子筛阵列或薄膜在膜分离、膜催化、化学传感器和微电子器件等方面有广泛的应用前景^[1]。已有的大量研究结果表明, 沸石分子筛膜的微结构与晶体取向直接影响其分离与催化性能。借助自组装技术可以在多种载体表面合成与组装结构高度有序的分筛阵列或膜层, 从而实现分子筛晶体在载体表面的定向生长。近年来, 相关的研究工作在国内外受到了普遍关注, 取得了明显的进展。以下将针对沸石分子筛晶体表面定向生长与组装的新进展进行归纳和评述。

1 沸石分子筛的表面定向生长

1.1 利用载体表面的功能基团

通过在载体上涂敷含有机官能基团的薄膜, 使表面分子层在水热合成过程中作为结构导向剂, 因而可以实现对分子筛晶体定向生长和组装过程的调控。

Feng和Bein^[2,3]通过在载体表面预涂磷酸锆修饰层, 引导合成了具有单一取向的分子筛膜层。将未改性和改性后的载体分别浸到磷酸锌和磷酸铝分子筛生长液中进行水热合成, 在改性后的载体表面可以得到具有单一取向的磷酸锌或磷酸铝分子筛膜层, 且膜层与载体有很强的结合力; 但在没有预涂磷酸锆修饰层的载体表面不能生长分子筛晶体。通过对晶体取向生长机理的研究发现, 磷酸基团对磷酸锌晶体的(111)面和磷酸铝晶体的(001)面均有很强的亲和作用, 对分子筛晶体在其表面的成核与取向生长起到了导向作用。

Yoon等人^[4]在预涂聚亚胺酯层的玻璃载体表面合成出高度有序排列的silicalite-1沸石膜层, 晶体取向由聚亚胺酯层的性质决定。如图1(a)所示, 通过1,4-亚苯基二异氰酸酯(PDI)和对苯二酸双-(2-羟基乙烷基)酯(TBE)组成的聚亚胺酯薄膜表面的导向作

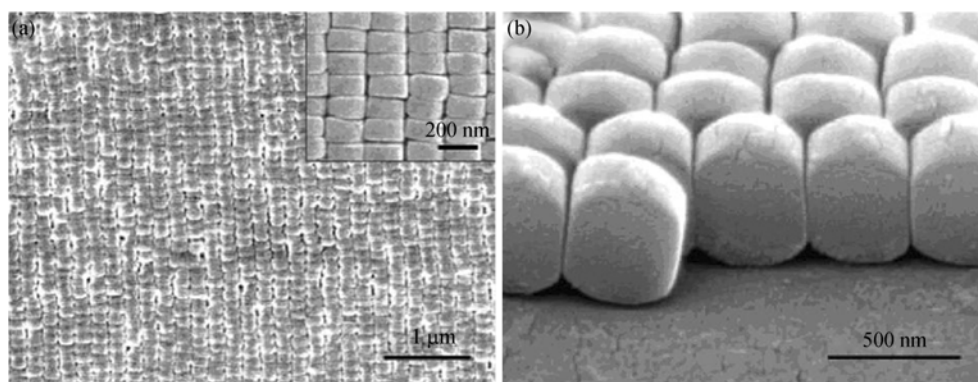


图1 在聚亚胺酯膜表面有序排列 silicalite-1 晶体层的 SEM 照片

(a) *a*-轴取向; (b) *c*-轴取向

用,可合成出 *a*-轴取向的 silicalite-1 膜层. 而利用 1,4-亚苯基 二异氰酸酯(PDI)和 2-丁炔-1,4-二醇(BDO)组成的聚亚胺酯膜表面引导,可合成出 *c*-轴取向的 silicalite-1 膜层,如图 1(b). 使用相同的水热合成条件,在空白玻璃表面只能得到 *b*-轴取向的 silicalite-1 膜层. 当表面基团为随机取向的 PDI/BDO 时,只能得到随机取向的 silicalite-1 膜层. 显然,聚亚胺酯膜表面的功能基团及其有序排列是实现定向引导作用,获得有序排列沸石晶体层的关键.

Lee等人^[5]将大分子的聚氧化乙烯(PEO)单层自组装到玻璃表面作为控制TS-1 分子筛晶体在表面成核与定向生长的导向剂. 实验结果显示,在大分子PEO ($M_w = 3400$) 改性的玻璃表面可以合成出*b*-轴取向的TS-1 分子筛薄膜;而在小分子PEO ($M_w = 500$) 改性或空白的玻璃表面,获得的薄膜主要是无定形物质.

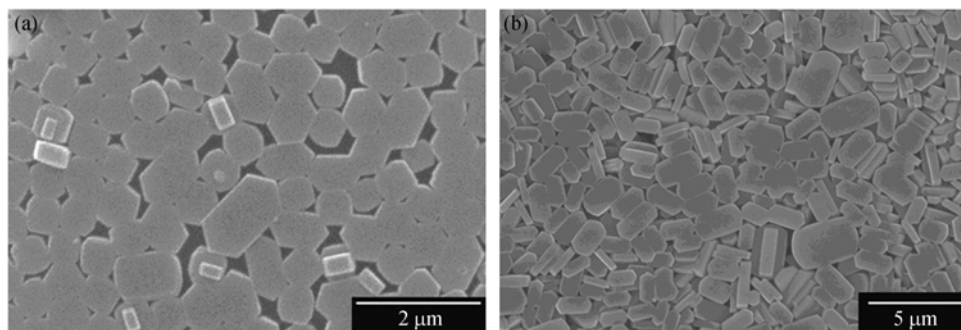
Zhang和郎林等人^[6,7]在壳聚糖改性的多孔 α - Al_2O_3 载体(平均孔径为 320 nm)和硅锆复合中间层(平均孔径为 8 nm)表面上分别合成出*b*-轴取向的TS-1 和 silicalite-1 沸石分子筛薄膜. 在 180 °C 条件下反应 36

h,壳聚糖表面形成单层连续且*b*-轴取向的TS-1 晶体层,晶体与基膜之间的结合紧密,如图 2(a)所示. 如果反应延长至 48 h,则形成多层*b*-轴取向的TS-1 膜,膜层厚度约为 5 μm . 在 165 °C 条件下反应 3 h,在硅锆复合中间层表面形成连续覆盖、*b*-轴取向的 silicalite-1 晶体层,如图 2(b). 然而,对于空白的硅锆复合中间层,合成出的沸石分子筛膜层仅部分覆盖,且随机取向. 壳聚糖不溶于水和碱性溶液,具有很好的吸附性能,其表面存在大量的羟基、氨基和醚键,使其对有机物和无机前驱物有非常强的吸附作用,这些基团与其附近的分子筛前驱体形成氢键,对控制晶体的取向生长至关重要.

根据以上实验结果,表 1 汇总了不同功能基团对沸石分子筛晶体在载体表面定向生长与组装过程的影响.

1.2 借助载体表面的微结构

Chao等人^[8,9]利用阳极氧化铝载体的垂直孔道限制AFI分子筛晶体的取向生长,分别得到沿孔道方向*c*-轴取向、紧密排列的 $\text{VAPO}_4\text{-5}$ 和 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体层.

图2 在壳聚糖改性的多孔载体表面合成出 *b*-轴取向沸石分子筛晶体层的 SEM 照片

(a) TS-1; (b) silicalite-1

表 1 利用载体表面功能基团控制沸石分子筛晶体的定向生长

序号	载体	引导层	分子筛晶体	合成条件	取向	文献
1	Au/硅片	磷酸锆	ZnPO ₄	7 , 5 h	(111)面	[2]
2	Au/硅片	磷酸锆	AlPO ₄ -5	180 , 8 h	<i>c</i> -轴	[3]
3	玻璃	聚亚胺酯	silicalite-1	180 , 2 h	<i>c</i> -轴	[4]
4	玻璃	聚亚胺酯	silicalite-1	180 , 2 h	<i>a</i> -轴	[4]
5	玻璃	聚氧化乙烯	TS-1	80 , 3~10 d	<i>b</i> -轴	[5]
6	α -氧化铝片	壳聚糖	TS-1	180 , 36~48 h	<i>b</i> -轴	[6]
7	氧化硅-氧化锆/ α -氧化铝片	壳聚糖	silicalite-1	165 , 3 h	<i>b</i> -轴	[7]

在合成过程中,晶核首先渗入载体孔道内,然后沿孔道方向生长出 *c*-轴取向的晶体并伸出孔道。

Balkus等人^[10]采用脉冲激光消融技术在硅片和多孔不锈钢载体表面沉积一层纳米颗粒,然后将颗粒层置于水热条件下,最终得到*b*-轴取向的UTD-1沸石晶体层。首先将已合成好的UTD-1晶体挤压成球型颗粒,使用高强度激发态原子束冲击球型颗粒,使喷射出的UTD-1微粒沉积到载体表面形成覆盖均匀的无定形膜层,然后经过二次生长合成出*b*-轴取向的UTD-1型沸石晶体层。根据晶体取向生长机理的分析,由于紧密堆积的空间限制作用,二次生长过程中颗粒的再结晶与生长主要沿晶体的最长轴(*b*-轴)方向进行。

张宝泉研究小组^[11]研究了玻璃表面粗糙度与放置方式对沸石晶体取向的影响。将KOH处理过的玻璃载体水平放置生长面向上时,可以得到*a*-轴取向的silicalite-1晶体层;而生长面向下时则得到*b*-轴取向的silicalite-1晶体层。根据原子力显微镜(AFM)形貌分析,在KOH腐蚀的玻璃表面上形成许多微小、均匀的凹痕,这些凹痕促进了黏滞层的形成。当生长面向上时,在重力和分子间力的作用下,玻璃表面附近形成的黏滞层具有较大的黏度和密度,沸石晶体在黏滞层和液相主体界面处成核,并在重力作用下沉积在玻璃表面。黏滞层的阻力较大,沸石晶体主要沿*a*-轴或*c*-轴方向通过黏滞层,由于*a*-轴方向的面积较大,与玻璃的作用力也更强,因而多数的晶粒以*a*-轴垂直于玻璃表面。当玻璃表面朝下放置时,晶核主要是在范德华力的作用下吸附到玻璃表面,(010)面最容易与玻璃表面接触,形成*b*-轴取向的沸石晶体。

1.3 通过合成液组成的调变

Yan等人^[12]比较系统地考察了TPAOH-NaOH-TEOS-H₂O-NaCl合成体系,获得了分子筛膜晶体取向与合成液组成之间的关系图。在此基础之上,通过

调变合成液组成在硅片^[13]、电极^[14]和多孔不锈钢^[15]等表面上合成出*b*-轴取向的MFI型沸石单层膜。

张宝泉研究小组^[16]采用二次原位法在多孔 α -Al₂O₃载体表面获得了silicalite-1沸石膜层,考察了合成液组成对膜层连续性和晶体取向的影响,并研究了沸石膜层与载体之间形成过渡区域的机理。研究结果表明,增加水量有利于在多孔氧化铝表面获得*b*-轴取向的晶种层,但水量的增加使合成液的饱和度和降低,所形成的晶种层不能连续覆盖,二次生长后膜层存在较大的晶间孔隙。减少水量有利于在载体表面形成连续覆盖的晶种层,但所形成的晶体层为随机取向。此外,OH⁻/Si的摩尔比对晶种层的取向也有一定程度的影响。当水量减少时,可以适度减小OH⁻/Si的摩尔比,同样可以保证晶种层为*b*-轴取向。水量的减少会增加过渡区域形成的可能性,通过调变水量可以在多孔载体上获得无过渡区域的沸石膜层。

Miyake等人^[17]的研究结果表明,也可以通过控制硅源和铝源的缓慢释放得到*b*-轴取向的MFI沸石薄膜。将氧化钇稳定的氧化锆载体浸入由TPAOH, H₂O和70 μ m的玻璃珠组成的合成液中,通过玻璃珠在200 $^{\circ}$ C下的缓慢溶解获得所需的硅源和铝源,反应6天后可在氧化锆表面获得致密、无针孔且*b*-轴取向的MFI沸石薄膜。

2 沸石分子筛晶粒的表面组装

尽管自组装源于有机化学中的分子组装,原则上说这一方法适合于所有尺度范围。进入21世纪以来,利用载体表面与沸石分子筛晶粒间的相互作用(包括共价键、离子键和分子间键等),可以将纳米到微米尺度的分子筛晶粒高度有序地组装到载体表面。在这方面以韩国Sogang大学Yoon教授^[18]的研究工作最具代表性。

2.1 共价键作用

将分子筛晶体以共价键连接到载体表面,通常

需要在载体表面组装一层分子连接体, 又称为自组装单层膜. 可以通过表面活性剂的头基与载体之间的化学吸附作用, 在界面上自发形成有序的单分子层. 由于有机分子在溶液(或有机分子蒸气)中自发地通过化学键力吸附在载体表面形成超薄的有机膜, 它具有原位自发形成、成键高度有序排列、缺陷少、结合力强等特点.

Bein和Yan^[19]首次将A型沸石晶体通过共价键作用连接到Au表面. 利用Au的亲疏性, 使3-巯丙基三甲氧基硅烷(MP-TMS)的硫醇基吸附到石英晶体微天平(QCM)的Au电极表面以形成自组装单层膜, 然后Au表面MP-TMS的甲氧基与沸石晶体表面的羟基作用形成共价键, 从而将晶体连接到Au的表面, 组装过程如图3(a)所示. 然而此方法组装的沸石晶体其表面覆盖度和排列的紧密程度均不理想, 表面形貌如图3(b)所示. 使用同样的组装方式, 也可将 AlPO_4 -5分子筛晶体组装到Au表面^[20].

自2000年以来, Yoon研究小组^[21-25]采用一系列分子连接体, 通过共价键作用将沸石晶粒组装到载体表面. 利用胺基与环氧基作用形成胺-羟共价键的性质, Yoon等人^[21]将3-氨基丙基三乙氧基硅烷(AP-TES)和[3-(2,3-环氧丙氧基)丙基]三甲氧基硅烷(EP-TMS)分别组装到沸石晶体和玻璃的表面, 然后将其在110 甲苯中回流搅拌1 h以上, 使偶联剂终端的基团作用形成胺-羟键, 如图4(a), 从而将沸石晶体组装到玻璃表面. 反应结束后, 取出玻璃片放入甲苯中, 超声清洗20 s, 除去单层晶体以外的沸石晶粒. 晶粒之间排列十分紧密, 其原因在于晶体侧面的 $-\text{NH}_2$ 基

相互作用形成大量的氢键, 使彼此相互靠拢. 所组装的A型(约0.5 μm)和ZSM-5型(约15 μm)沸石晶体层表面形貌如图4(b)和(c)所示, 分别具有 a -轴和 b -轴取向, 如图4(d)和(e)所示.

Yoon等人^[22]基于烷基胺的N—H基团可加入到富勒烯(C_{60})双键中形成共价键的性质, 将3-氨基丙基三乙氧基硅烷(AP-TES)组装到沸石晶体和玻璃表面, 然后将富勒烯(C_{60})加到玻璃表面的 $-\text{NH}_2$ 基团上, 这样沸石表面的 $-\text{NH}_2$ 基插入到玻璃表面的富勒烯中, 从而形成胺-富勒烯-胺共价键, 实现沸石晶体到玻璃表面的组装, 如图5(a)所示. 所组装的A型(约0.4 μm)和ZSM-5型(约1.5 $\mu\text{m} \times 1.1 \mu\text{m} \times 0.6 \mu\text{m}$)沸石层分别具有 a -轴和 b -轴取向, 且晶粒之间排列紧密.

Yoon等人^[23]还利用醛基与胺基作用形成亚胺($-\text{CH}=\text{N}-$)共价键的性质, 以对苯二甲醛(TPDA)为连接分子在玻璃表面组装ZSM-5型(约2.0 $\mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m} \times 0.8 \mu\text{m}$)沸石晶体, 晶粒之间排列紧密且 b -轴取向. 将3-氨基丙基三乙氧基硅烷(AP-TES)组装到玻璃和沸石晶体表面, 使TPDA一端的醛基与玻璃表面的胺基作用, 另一端的醛基与沸石表面的胺基作用. 最终沸石晶体通过二亚胺共价键作用在玻璃表面进行组装, 如图5(b)所示.

Yoon等人^[24]利用异氰酸酯基团与羟基作用形成聚氨酯共价键, 使用二异氰酸酯(DIC)作为分子连接体将沸石晶体组装到玻璃表面, 如图5(c)所示. 所组装的单层A型(约0.5 μm)和ZSM-5型(约2.5 $\mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m} \times 0.7 \mu\text{m}$)晶体分别具有 a -轴和 b -轴取向, 晶粒之间排列紧密. 随所使用的二异氰酸酯(DIC)链长的增加,

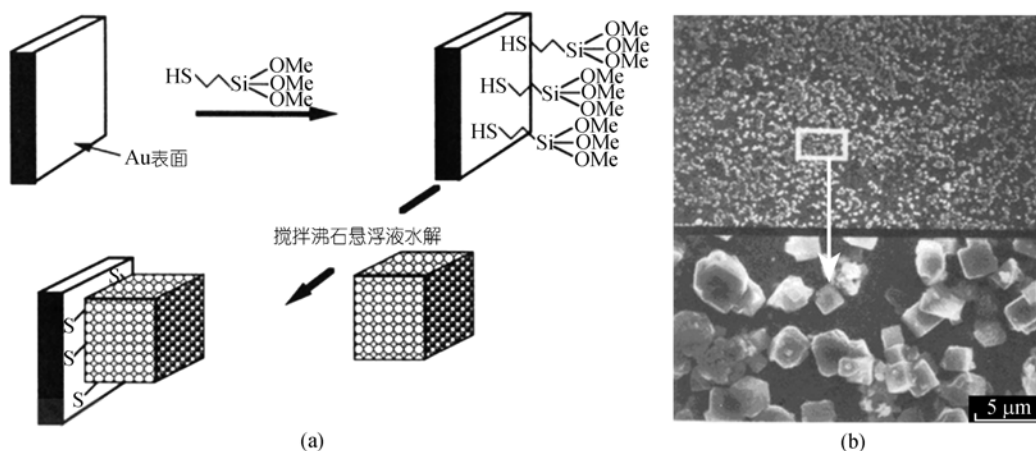


图3 通过MP-TMS在Au表面组装A型沸石晶体
(a) 组装示意图; (b) 晶体层的SEM照片

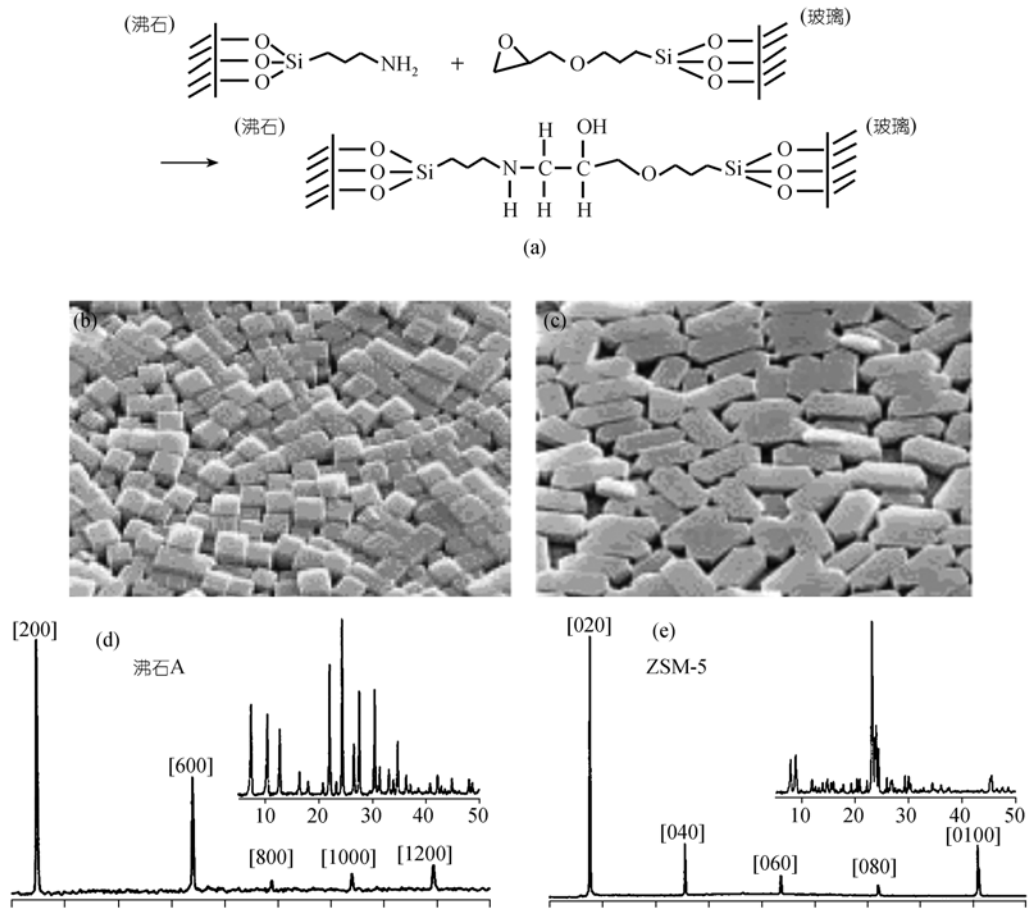


图 4

(a) 胺-羟键组装沸石晶体的机理; (b) 在玻璃表面组装的 A 型沸石层; (c) ZSM-5 沸石层的 SEM 图; (d)和(e)为(b)和(c)对应的 XRD 谱图

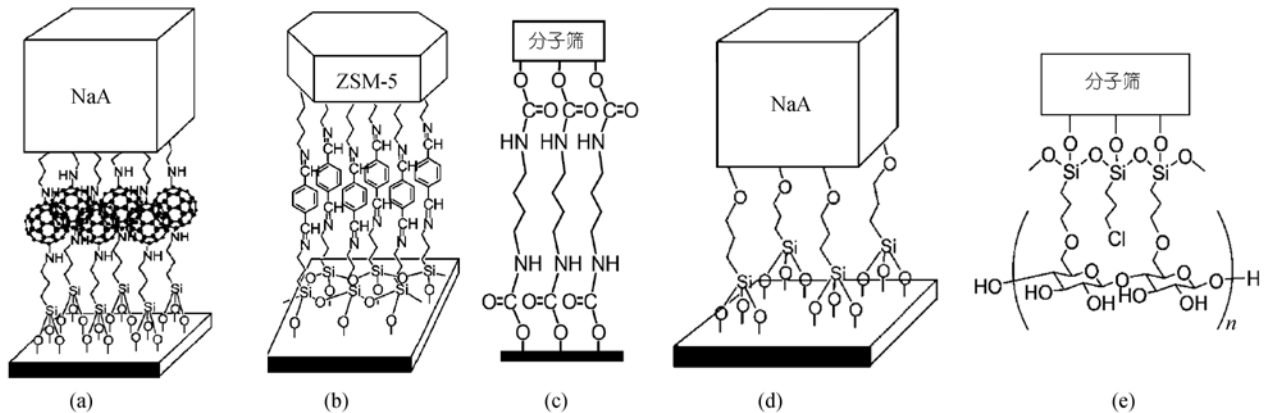


图 5 通过共价键将沸石分子筛晶体组装到载体表面的示意图

(a) 胺-富勒烯-胺键; (b) 二亚胺键; (c) 二聚氨酯键; (d)和(e) 卤化物直接亲核取代

分子形状更容易弯曲成 U 型, 增加了 DIC 的两个终端基团与玻璃表面羟基作用的可能性, 减小了玻璃与沸石晶体之间的成键个数, 故使用链长最短的 1,4-二氰基丁烷(DIC-4)组装沸石晶体的效果最佳。此外,

在 DIC 单层膜上再引入聚乙烯亚胺(PEI)可以提高沸石晶体在玻璃上的结合强度。

Yoon 等人^[25]还尝试了使用各种硅烷偶联剂组装沸石晶体, 其中包括: 3-氯丙基三甲氧基硅烷(CP-

TMS)、3-溴丙基三甲氧基硅烷(BP-TCS)、3-碘丙基三甲氧基硅烷(IP-TMS)、3-氯丙基三氯硅烷(CP-TCS)、3-氯丙基二甲氧基甲基硅烷(CP-DMS)和3-氯丙基二甲氯硅烷(CP-CS). 尽管卤化物的性质和每个分子与载体之间的成键数各不相同,但这些偶联剂都可以很好地将沸石晶体连接到载体表面,所组装的A型(约0.5 μm)和ZSM-5型(约1.6 μm ×1.2 μm ×0.6 μm)晶体分别具有 a -轴和 b -轴取向. 晶粒之间排列紧密,且覆盖度高、结合度强. 沸石晶体可通过这些偶联剂组装到玻璃、硅胶颗粒、氧化铝颗粒以及较大的ZSM-5型(约13 μm ×11 μm ×6 μm)沸石晶体表面. 如图5(d)所示,玻璃表面的卤化物直接亲核取代沸石表面的羟基形成共价键. Tsapatsis等人^[26]已经采用此方法在氧化铝支撑的中孔二氧化硅表面得到单层连续且 b -轴取向的ZSM-5型(约0.5 μm ×0.2 μm ×0.1 μm)沸石晶体层,作为后续二次生长合成需要的晶种层,最后获得的ZSM-5沸石膜对于二甲苯异构体的分离具有非常优异的选择性和渗透通量. Tsapatsis等人^[27]采用此方法将三聚体TPA为结构引导剂合成的MFI晶体以 a -轴取向组装到氧化铝支撑的中孔二氧化硅表面.

Yoon等人^[28]将Y型(100 nm)沸石晶体通过共价键单层组装到植物纤维表面(如棉花、大麻、纤维素(滤纸)和亚麻布等),如图5(e)所示. 晶体在表面上的结合力强,经过1 h的超声清洗只有少量的晶粒脱落,涂有晶体的植物纤维依然保持很好的柔软性. 因此,3-卤丙基不仅可以与氧化硅、氧化铝表面较活泼的羟基反应,而且还可以与有机醇,即与碳链相连的较不活泼的羟基反应形成共价键.

如上所述,以TPDA和DIC为分子连接体将A型(约1.7 μm)沸石晶体通过形成共价键组装到玻璃表面,尽管可以利用晶体侧面上 $-\text{NH}_2$ 基(或 $-\text{OH}$ 基)相互作用形成的大量氢键使晶粒紧密排列,然而氢键的结合力相对较弱. Yoon等人^[29]应用上述方法在玻璃表面组装出沸石分子筛单层膜,然后将玻璃片浸入TPDA(或DIC)-甲苯溶液中回流3 h,TPDA(或DIC)作为有机连接剂与晶体侧面的胺基(或羟基)以共价键连接形成亚胺(或聚氨酯),从而提高了晶粒之间的结合力. 晶体与玻璃之间的结合力也大幅度提高,经过30 min的超声清洗侧面没有共价连接的分子筛层有70%脱落,而侧面共价连接的分子筛层可以保持90%不脱落.

如图6(a)所示,载体和分子筛晶粒表面的凹凸不

平导致连接两者的共价键数量减少,从而导致分子筛晶体在载体表面的结合强度减弱. Yoon等人^[30]通过在载体与沸石晶体之间引入树枝状多胺DPA或聚乙烯亚胺PEI,提高成键强度. 他们首先将EP-TMS组装到玻璃和A型(约0.5 μm)沸石表面,然后使DPA或PEI的胺基与玻璃表面的环氧基作用形成胺-羟键,再使沸石表面的环氧基与玻璃表面DPA或PEI的胺基作用成键,如图6(b)和(c)所示. 引入不规则的PEI大分子后,增加了胺-羟共价键数,使组装的沸石晶体单层膜与表面的结合力大大增强. 经过5 min的超声清洗后,单层沸石晶体的脱落量从80%减小到7%. Yoon等人^[31]还发现表面带有氨丙基(AP)的沸石晶体很容易被组装到铂(Pt)、金(Au)和氧化铟-氧化锡(ITO)等导电载体表面. 表面带有氯丙基(CP)的沸石晶体也可以组装到预涂有聚胺(DPA或PEI)分子的导电载体表面. 以PEI为连接体可将silicalite-1晶体(约1.6 μm ×1.2 μm ×0.6 μm)组装到弯曲的铂丝表面(直径80 μm),可以得到 b -轴取向的单层膜,晶体排列紧密,表面覆盖度高,结合力强.

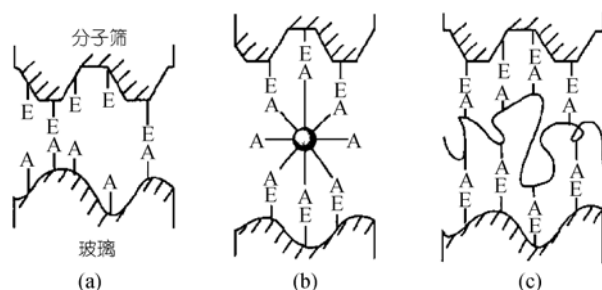


图6 聚胺类分子连接体的引入使共价键数增加

(a) 引入前; (b) DPA 连接; (c) PEI 连接

以上的沸石晶体表面组装过程均是在甲苯或乙醇溶剂中通过“回流搅拌”1~24 h完成的,不仅组装时间长,沸石晶粒与载体表面之间的结合度仍有待改善. Yoon等人^[32]于2005年提出了不同于“回流搅拌”的“超声”组合法,在20 甲苯中超声2 min,就可以将silicalite-1晶体组装到带有氯丙基的玻璃表面,得到 b -轴取向的单层膜. 通过超声组装,也可将表面组装有氨丙基(AP-Z)的圆柱状L型沸石晶体(1×2~3 μm)和六棱柱状L型沸石晶体(1×4~5 μm)单层组装到有氯丙基(CP-G)的玻璃表面. 超声促使氯丙基与氨丙基反应形成共价键,导致圆柱状的晶体 c -轴取向,而六棱柱状晶体为 a -轴取向^[33]. 实验中发现,仅超声

1.3 min就可实现晶体在表面上 100%的覆盖度,此方法简单、快捷,具有很好的实用性。对于“回流搅拌”组装过程,结合到载体表面的沸石晶体通过重复键断裂与键形成不停地在表面上移动,最后通过晶粒侧面形成的大量氢键使其彼此紧密排列在一起。随着时间的延长,沸石晶体与载体之间的共价键数在不断地增加,覆盖度也随之增加^[22]。对于“超声”组装过程,载体表面的晶体在快速表面迁移的同时,不断被溶液中的晶体置换,导致沸石晶体与载体表面之间的共价键数随时间的延长而减少^[33]。Zhang等人^[34]使用PVA修饰多孔氧化铝表面,得到平整的PVA薄膜。进一步以CP-TMS作为连接剂,通过超声组装得到***b***-轴取向silicalite-1 单层膜。膜层的晶体覆盖度为100%,且晶粒之间排列紧密。

Yeung等人^[35]通过MP-TMS将silicalite-1 晶体(120 nm)组装到7 mm×7 mm格子型硅片表面,经过二次生长合成出5 μm厚、(101)面取向分子筛膜。他们^[36]还以氨丙基三甲氧基硅烷(AP-TMS)或CP-TMS为分子连接体将NaA型沸石晶体组装到不锈钢载体表面,经过二次生长合成出(111)取向的NaA型分子筛膜,其对水-苯甲醛体系有很好的选择分离性能。

根据以上报道,表2总结了通过共价键作用在载体表面组装沸石分子筛的各种体系。

2.2 离子键作用

与共价键不同,离子键没有方向性,正负电荷中心可以在一定的距离范围内发生作用。因为在成键

的数目上远高于共价键,通过离子键组装的分子筛晶体与载体表面的结合力更强。当然离子键的稳定性受环境因素影响,包括溶剂种类、溶液 pH 值和离子强度等。

Yoon等人^[37]使用聚苯乙烯磺酸钠(Na^+PSS^-)和二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA^+Cl^-)作为连接分子通过静电相互作用将沸石晶体组装到玻璃表面,其结合强度高于以PEI连接的共价键组装,即结合强度 $\text{G}^+/\text{PSS}^-/\text{PDDA}^+/\text{PSS}^-/\text{Z}^+>\text{G-EPP-PEI-EPP-Z}$ 。组装的A型(约0.4 μm)和ZSM-5型(2.0 μm×1.5 μm×0.8 μm, 1.0 μm×0.7 μm×0.4 μm, 0.3 μm×0.2 μm×0.1 μm)晶体分别为***a***-轴和***b***-轴取向,晶粒排列紧密。具体过程包括将AP-TES组装到沸石晶体表面,然后将沸石晶体分散到重碳酸钠的水-乙醇(5:2)混合溶液中,加入碘代甲烷后回流搅拌6 h,形成表面带有三甲基丙基碘化铵 TMPA^+I^- 的沸石晶体(记为 Z^+);使用同样的方法将玻璃载体表面覆盖上 TMPA^+I^- (记为 G^+);将 G^+ 依次浸入到 Na^+PSS^- 、 PDDA^+Cl^- 和 Na^+PSS^- 的氯化钠水溶液中各20 min,最终形成了 $\text{G}^+/\text{PSS}^-/\text{PDDA}^+/\text{PSS}^-$ 涂层;将此载体浸入到 Z^+ 的乙醇悬浮液中,在60℃下搅拌1 h,取出玻璃片后在甲苯中超声清洗30 s以除去物理吸附的沸石晶体,获得的分子筛单层膜如图7(a)所示。在同一载体上重复此上述组装过程可获得最多5层***b***-轴取向的ZSM-5型沸石晶体。

Wang等人^[38]使用了相同的聚合高分子电解质 Na^+PSS^- 和 PDDA^+Cl^- ,在不锈钢载体表面组装

表2 通过共价键在载体表面组装沸石分子筛晶体

序号	载体	分子连接体	分子筛晶体	组装条件	文献
1	Au	MP-TES	A	常温搅拌 1 h	[19]
2	Au	MP-TMS	$\text{AlPO}_4\text{-5}$	常温浸泡 1 h	[20]
3	玻璃, 云母	TMS-EP/AP-TES	A, ZSM-5	回流 1 h	[21]
4	玻璃	TES-AP/fullerene/AP-TES	A, ZSM-5	回流 5~24 h	[22]
5	玻璃	TES-AP/TPDA/AP-TES	ZSM-5	回流 3~4 h	[23]
6	玻璃	DIC, DIC/PEI/DIC	A, ZSM-5	回流 3 h	[24]
7	玻璃, 氧化硅 ^{a)} , 氧化铝 [*] , 沸石	TMS-CP, TCS-BP, TMS-IP, TCS-CP, DMS-CP, CS-CP	A, ZSM-5	回流 3 h	[25]
8	植物纤维	CP-TMS	Y	回流 2 h	[28]
9	玻璃纤维	TMS-EP/DPA/EP-TMS; TMS-EP/PEI/EP-TMS	A	回流 2 h	[30]
10	Pt, ITO, Au, Pt 丝	AP-TES, DPA/CP-TMS, PEI/CP-TMS	A, silicalite-1	回流 3 h	[31]
11	玻璃	TMS-CP	silicalite-1	20℃ 超声 2 min	[32]
12	玻璃	TMS-CP, AP-TMS	zeolite L	20℃ 超声 2 min	[33]
13	氧化铝	PVA/CP-TMS	silicalite-1	20℃ 超声 15 min	[34]
14	硅	MP-TMS	silicalite-1	常温浸泡	[35]
15	不锈钢	CP-TMS	NaA	100℃, 4 h	[36]

a) *代表载体为颗粒

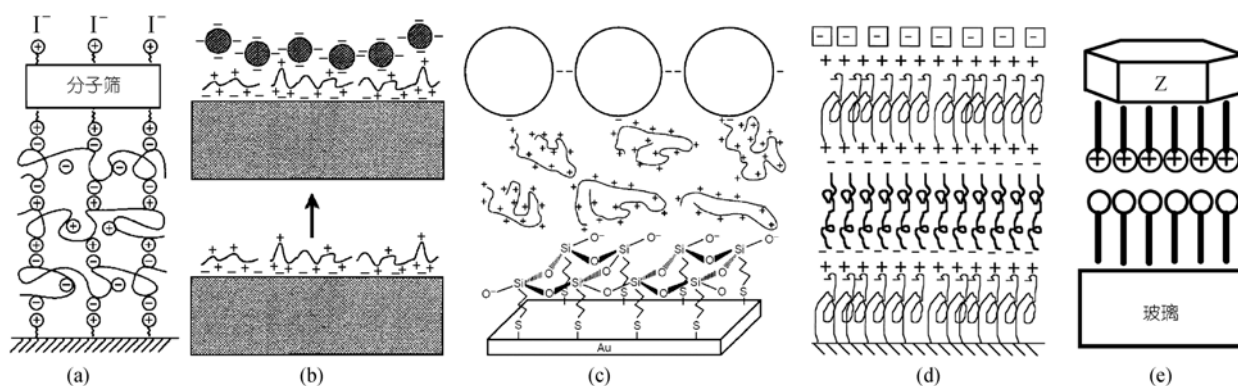


图7 通过静电作用组装的沸石晶体示意图

(a) $G^+/\text{PSS}^-/\text{PDDA}^+/\text{PSS}^-/\text{Z}^+$; (b) $\text{Si}^-/[\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{NMe}_2]^+_n/\text{Z}^+$; (c) $\text{Au}/\text{MP-TMS}^-/[\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{NMe}_2]^+_n/\text{Z}^+$; (d) $\text{Si}/\text{ES-AP}^+/\text{PSS}^-/\text{PAH}^+/\text{Z}^+$; (e) $\text{G}/\text{C}_3\text{H}_6\text{-CO}_2^-/\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_3^+/\text{Z}$

silicalite-1 型(80 nm, 300 nm)沸石晶体. 他们采用改变电解质的交替排列顺序, 因为碱性溶液中载体与晶体表面都带负电荷. 将涂有 $\text{PDDA}^+/\text{PSS}^-/\text{PDDA}^+$ 的不锈钢载体在 pH 为 9.5 的晶体悬浮液和 PDDA^+Cl^- 溶液中交替沉积 20 min, 最后在表面形成了多层覆盖的晶体层, 晶体为随机取向.

Hedlund 等人^[39]将硅片浸入 pH 为 8.0 的阳离子聚合物 $[\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{NMe}_2]^+_n$ 水溶液中 5 min, 表面带负电荷的硅片吸附阳离子聚合物后带正电荷. 将载体浸入到 pH 为 10 的 silicalite-1 晶体(60, 160, 350 nm)溶胶中, 表面带负电荷的沸石晶体吸附到载体表面, 如图 7(b)所示. 变化组装次数可获得半层、单层、双层的晶体膜. Hedlund 等人^[40]还将此方法应用于在多孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面组装 silicalite-1 晶体(50 nm), 以及在氧化铝薄片表面组装 a -轴取向的 LTA 型沸石晶体^[41]. Koric 和 Baker^[42]也使用 $[\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{-NMe}_2]^+_n$ 作为分子连接体将 A 型沸石晶体组装到氧化锡表面, 晶体为 a -轴取向.

Hedlund 等人^[43,44]将 Au 表面浸入到 MP-TMS 的甲醇溶液中, 在室温下浸泡 3 h 后将表面组装有单层 MP-TMS 的 Au 载体浸入 HCl 水溶液中, 在室温下浸泡 15 h 以将甲氧基水解, 载体表面解离的基团在中性或碱性的水溶液中显负电. 将阳离子聚合物和 silicalite-1(60~320 nm)沸石晶体依次吸附到载体表面, 图 7(c)给出了组装原理.

Tsapatsis 等人^[45]将 3-氨基二甲基乙氧基硅烷 (AP-ES) 以共价键形式连接到硅片表面, 水洗后表面基团显正电. 将硅片依次在 Na^+PSS^- 、聚丙烯胺 (PAH^+Cl^-) 溶液中浸泡 20 min, 最后将载体在沸石悬

浮液中浸泡 10 min, 在静电作用下使带负电荷的 A 型沸石晶体组装到载体表面获得 a -轴取向分子筛膜. 组装原理如图 7(d)所示. 通过离子键的形式组装只需一次就可获得很高的覆盖率.

Yoon 等人^[46]将丁酸银组装到玻璃表面 ($\text{G}/\text{C}_3\text{H}_6\text{-CO}_2\text{Ag}^+$, 表示为 $G^-\text{Ag}^+$), 正丙基三甲基碘化铵组装到沸石晶体表面 ($\text{Z}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{I}^-$, 表示为 $Z^+\text{I}^-$). 将 G^- 浸入到分散有 Z^+ 颗粒的乙醇悬浮液中, 在 60 °C 搅拌的条件下反应 1 h. ZSM-5 晶体 ($2.0\text{ }\mu\text{m} \times 1.5\text{ }\mu\text{m} \times 0.8\text{ }\mu\text{m}$) 通过静电相互作用组装到玻璃载体表面, 晶体成单层 b -轴取向. 图 7(e) 为组装原理示意图.

表 3 列出了按离子键形式在载体表面组装沸石晶体层的各种体系.

2.3 分子间键作用

分子间键属弱相互作用, 包括氢键、亲-疏水作用、范德华力等. Yoon 等人^[47]基于腺嘌呤与胸腺嘧啶之间的氢键作用, 将沸石晶体组装到玻璃载体表面. 首先将 11-三甲氧基硅烷基- n -十一烷基腺嘌呤 (9-MSU-A) 组装到玻璃表面, 而将 11-三甲氧基硅烷基- n -十一烷基胸腺嘧啶 (1-TMSU-T) 组装到沸石晶体表面, 然后将玻璃浸泡到沸石晶体的悬浮液中, 在 55 °C 且轻微搅拌条件下反应 3 h, 组装原理如图 8(a)所示. 取出玻璃片在甲苯中超声清洗 5 s, 除去物理吸附的沸石晶体, 组装的单层 A 型 (约 $1.7\text{ }\mu\text{m}$) 沸石晶体为 a -轴取向、ZSM-5 型 (约 $2.5\text{ }\mu\text{m} \times 1.7\text{ }\mu\text{m} \times 0.6\text{ }\mu\text{m}$) 沸石晶体为 b -轴取向, 晶体排列紧密. 但沸石晶体与载体结合力很弱, 超声清洗 1 min 后大约 50% 的晶体从玻璃表面脱落, 显然通过氢键组装的沸石晶体比通过共价键或离子键组装的结合力大幅度减弱.

表3 通过静电相互作用组装沸石晶体

序号	载体	分子连接体	沸石晶体	组装条件	文献
1	玻璃	$\text{TMPA}^+/\text{PSS}^-/\text{PDDA}^+/\text{PSS}^-/\text{TMPA}^+$	A, ZSM-5	60℃搅拌 1 h	[37]
2	不锈钢	$\text{PDDA}^+/\text{PSS}^-/\text{PDDA}^+$	silicalite-1, ZSM-5	常温 20 min	[38]
3	硅片	$[\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{NMe}_2]_n^+$	silicalite-1	常温 10 min	[39]
4	氧化铝片	$[\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{NMe}_2]_n^+$	silicalite-1	常温 10 min	[40]
5	氧化铝片	$[\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{NMe}_2]_n^+$	LTA	常温 5 min	[41]
6	氧化锡	$[\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{NMe}_2]_n^+$	A	常温 5 min	[42]
7	Au	$\text{MP-TMS}^-/[\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{NMe}_2]_n^+$	silicalite-1, ZSM-5	常温 5 min	[43,44]
8	硅片	$\text{ES-AP}^+/\text{PSS}^-/\text{PAH}^+$	A	常温 10 min	[45]
9	玻璃	$\text{C}_3\text{H}_6\text{-CO}_2^-/\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	ZSM-5	60℃搅拌 1 h	[46]

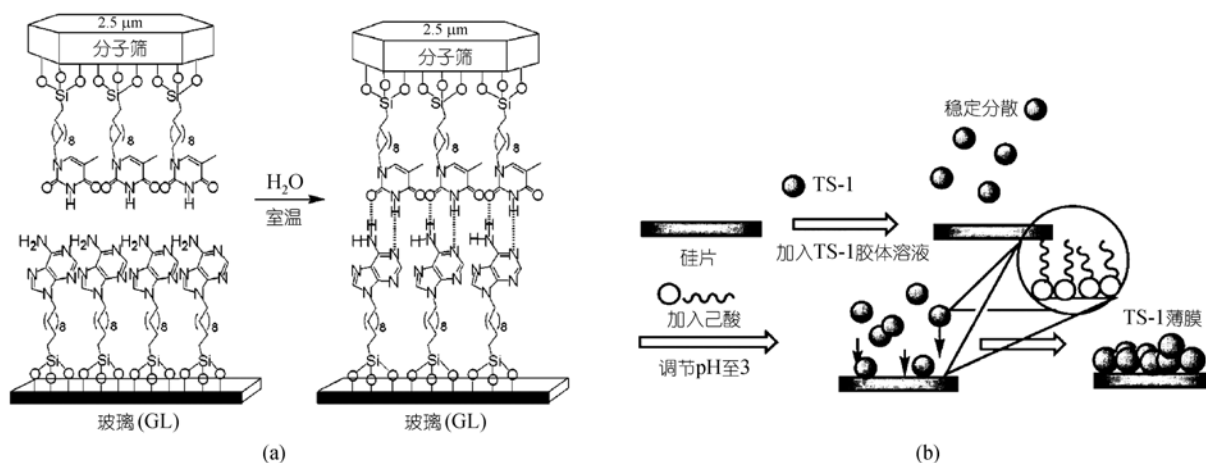


图8 通过分子间力表面组装单层沸石晶体示意图

(a) 氢键组装; (b) 疏水作用组装

Cho等人^[48]在pH4的条件下向TS-1纳米晶体(50~100 nm)的稳定悬浮液中加入己酸,由于己酸分子单层吸附到硅片和分子筛晶体表面,晶体间的表面疏水作用使其凝结,而晶体与载体间的疏水相互作用使TS-1晶体在硅片表面形成二维紧密排列的单层晶体薄膜,组装过程如图8(b)所示。

Yang等人^[49]用含有表面活性剂的液体清洁剂超声清洗网状不锈钢载体,增加表面憎水性,使滴加到网上的A型(100~200 nm)沸石晶体悬浮液具有较强的表面张力,从而悬浮液可保持在网面上方,烘干后在网的表面形成连续、平滑的晶体层。经过二次生长后形成的膜层对 O_2/N_2 混合气体中的 O_2 有较高的渗透通量和渗透选择性。然而,在没被清洁剂处理过的不锈钢网表面滴加悬浮液后,悬浮液不能保持在网面上方,烘干后很难形成均匀一致的晶体层。经过二次生长所形成的膜层存在大量缺陷。采用同样方法也可在不锈钢网表面合成MFI沸石膜。与其他载体支撑的MFI沸石膜相比,由不锈钢网支撑的膜层有很高的热

和机械稳定性,对 CO_2 有较高的渗透通量和选择性^[50]。

Jung等人^[51]通过沉积法在玻璃表面组装沸石晶体。首先将玻璃片垂直插入ZSM-5沸石晶粒悬浮液(0.2%,质量分数)中,在80~100℃的静态条件下烘干,晶体随着溶剂的蒸发在毛细管力作用下向玻璃表面不断迁移,与表面的羟基相互作用并结合到玻璃表面,待溶液烘干后沸石晶粒紧密排列在玻璃表面。由于晶粒为200 nm,小于可见光波长(400~700 nm),形成了透明的膜层。沉积法简单,得到的晶体膜层质量高,也可用于其他类型沸石晶体的表面组装。

浸涂是将载体直接浸入沸石晶体的悬浮液中,再以一定的速度将载体取出,烘干后载体表面附着上沸石晶体。为了使晶粒完全覆盖在载体表面,有时需要多次涂覆。例如Tsapatsis等人^[52]将浸涂-烘干步骤重复5次以获得完全覆盖的silicalite-1(100 nm)晶种层。此外Ban等人^[53]在浸涂时使载体与液面保持45°以获得完全覆盖且(h00)面取向的LTA型(10 μm)沸

石晶体层. Bein等人^[54]采用旋涂的方法可将ZSM-5 (15 nm, 30 nm)沸石晶体以 b -轴取向组装到硅片、Au、 LiNbO_3 载体表面, 组装的晶粒往往为多层覆盖而且厚度随晶粒悬浮液的浓度而增加.

Lin等人^[55,56]在silicalite-1 晶体悬浮液中加入羟丙基纤维素(HPC, $M_w = 100 \text{ kg/mol}$), 组成为 1 g silicalite, 0.14 g HPC和 94 mL H_2O . 滴加 HNO_3 调节悬浮液pH值从 10 降至 3~4, 通过浸涂将沸石晶体组装到多孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体(孔径约为 200 nm)表面, 组装的沸石晶体呈随机取向. 添加了HPC的酸性沸石晶体悬浮液稳定, HPC不仅增加了悬浮液的黏度, 也抑制了沸石晶体的团聚, 晶粒在溶液中分散更为均匀. 刘秀凤^[57]将HPC添加到silicalite-1 晶体悬浮液中, 通过旋涂组装到多孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面, 得到 b -轴取向的晶种层. 将晶种层置于无模板剂合成液中进行二次生长, 合成出 b -轴取向的MFI分子筛膜, 膜层对乙醇-水体系有较好的渗透选择性.

3 图案化分子筛阵列的表面组装

将沸石分子筛的表面组装方法与微接触印刷、光刻等技术耦合, 可以制备图案化的沸石分子筛阵列或膜层. 具有微观图案结构的沸石分子筛阵列或膜层在微电子、光电子器件和化学传感器等方面具有重要科学意义和应用价值.

Huang等人^[58]采用聚二甲基硅氧烷(PDMS)压印法, 在毛细管力作用下使沸石晶体组装到平滑的载体表面, 形成图案结构. 首先将silicalite-1 晶粒(30~80 nm)分散到乙醇中, 将悬浮液滴加到硅片表面. 用PDMS印章朝下压在载体表面 12 h以上, 使乙醇全部挥发. 沸石晶体在硅片表面组装成具有微观结构的阵列, 如图 9(a)所示. Yoon等人^[59]将微接触印刷技术与分子自组装结合, 使ZSM-5 沸石晶体通过共价键连接到玻璃表面, 形成单层 b -轴取向的分子筛阵列. 他们首先通过PDMS印章将十八烷基在玻璃表面形成特定图案, 然后将玻璃浸入CP-TMS的甲苯溶液中, 在 110 °C下回流 3 h, 使氯丙基占据没有被十八烷基覆盖的玻璃表面. 将玻璃载体浸入ZSM-5 晶体(1.6 $\mu\text{m} \times 1.2 \mu\text{m} \times 0.6 \mu\text{m}$)的甲苯悬浮液中回流搅拌 1 h, 沸石表面羟基与玻璃表面氯丙基通过直接亲核取代反应共价连接. 因为沸石表面羟基与十八烷基不反应, 被十八烷基占据的玻璃表面无晶体覆盖, 从而形成图案化的单层沸石阵列, 如图 9(b)

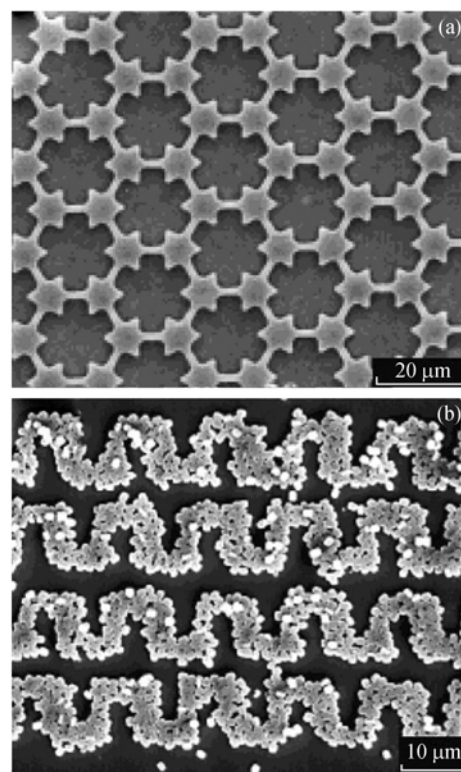


图9 结合微接触印刷(PDMS)技术制备的微观图案结构沸石膜

(a) 乙醇蒸发自组装; (b) 硅烷偶联剂自组装

所示.

Yoon等人^[60]将光刻技术与分子自组装结合, 将沸石晶体组装到玻璃表面, 形成图案化的沸石膜层. 他们将IP-TMS组装到玻璃表面, 按照一定的结构掩盖部分玻璃表面, 用紫外光照射玻璃表面约 1 h. 在紫外光照射下, IP-TMS降解还原为玻璃表面的羟基, 而被掩盖部分的碘丙基保存下来. 将其浸入到合成液中, 在水热条件下具有羟基的部分表面上生长出连续的沸石膜层, 得到如图 10(a)所示的结构. 与Yoon的做法不同, Yan等人^[61]则是利用沸石晶体在Au表面吸引力弱的特点, 首先在硅片上用Au制备特定的图案, 然后将其浸入合成液中于 165 °C反应 2 h. 如图 10(b)所示, 在没有被Au覆盖的硅片表面生长出单层连续且 b -轴取向的silicalite-1 沸石膜. Yeung等人^[62]则先在硅片表面合成出 5 μm 厚、(101)面取向的ZSM-5 沸石膜, 然后将甲基三乙氧基硅烷(M-TES)组装到膜层表面. 在覆盖M-TES的沸石膜层表面蚀刻出 2 μm 深的微观图案, 将其放入silicalite-1 合成液中, 则被蚀刻的区域长出silicalite-1 沸石层, 而被M-TES

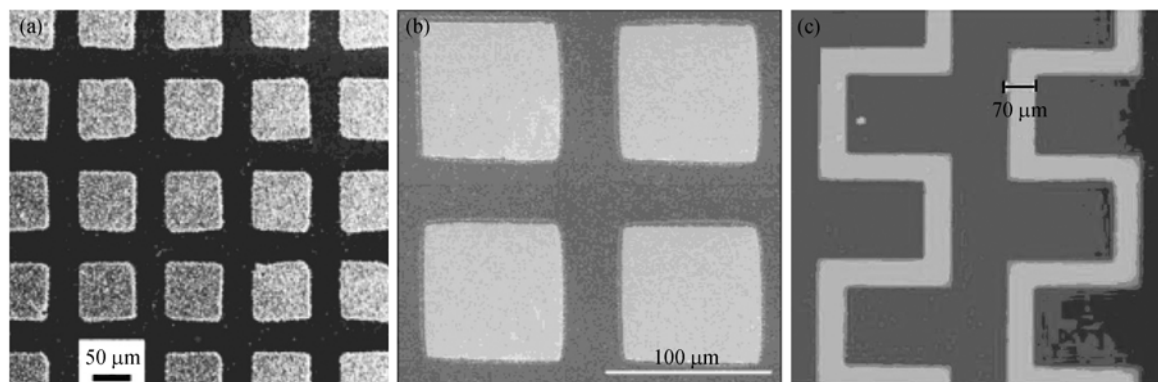


图 10 结合光刻技术合成的微观图案化沸石膜

(a) IP-TMS 紫外光下降解; (b) 沸石在 Au 表面的弱吸附力; (c) M-TES 对沸石的排斥

覆盖的 ZSM-5 膜层抑制 silicalite-1 的生长, 正如图 10(c)所示的那样。

此外, Yan 等人^[63]利用固体加热时在其表面流体薄层中产生垂直方向的温度梯度, 将纳米沸石晶粒组装到硅片表面。通过调节加热温度与时间而得到网状与蜂窝状结构。而 Park 等人^[64]发现, 微波条件下在低介电常数的玻璃表面($\epsilon = 4.4$)不容易得到 MFI 沸石晶体, 而在高介电常数的 TiO_2 表面($\epsilon = 170$)可以合成出高覆盖度的 MFI 沸石膜层。藉此, 在被 TiO_2 部分覆盖的玻璃表面利用微波加热合成出具有微观图案的沸石分子筛膜。

4 展望

沸石分子筛阵列或薄膜作为先进功能材料具有广泛的应用领域, 可以作为分离膜、催化膜、成像和数据存储媒体、光能贮藏装置, 也可用于电极的表面修饰等。取向的沸石晶体层可作为使半菁染料有序排列的无机宿主, 这种包含了非线性光学染料的沸石层是重要的二次谐波发生(SHG)材料^[65]。将填装了超分子功能染料的沸石晶体组装为取向的单层膜, 是激发能只在一个方向上传送体系的基础, 能量可以沿孔道非常快速地转移。这种高度有序排列的新型材料为发展染料激活的太阳能电池、荧光聚光器和其他光子器件提供了可能^[66-69]。半导体工业的发展要求未来的计算机微处理器使用低介电常数(low- k)材料取代目前正在使用的致密硅绝缘体($k = 4$), 通过旋涂法获得的纯硅沸石膜有更高的机械强度、更低的介电常数以及较低的湿度灵敏性, 是很有前途的低介电常数材料^[70,71]。Nafion 膜是直接甲醇燃料电池最广泛使用的质子交换膜, 由于 Nafion 膜对甲醇有较高

的渗透性, 妨碍了燃料电池的实际应用。将 β 型沸石直接生长于 Nafion 膜表面并使其酸化, 获得的复合膜可极大地降低甲醇的渗透性^[72]。此外沸石晶体在膜分离和膜反应等过程中的应用潜力巨大^[6,73-75], 此方面已有综述报道^[1,76,77]。

制备具有单一取向、结构有序、高度覆盖的沸石分子筛阵列和薄膜是实现其各种功能的前提。迄今为止, 无论使用原位水热合成法还是使用晶体在载体表面的自组装, 均可以制备出优先取向或者高度覆盖且结构有序分子筛膜层。对于水热合成法, 可以通过载体表面结构的物理化学改性或通过调变合成液组成等, 实现沸石分子筛在载体表面的定向生长和膜层微结构的调控。而通过使用分子连接体, 可以将沸石分子筛晶粒组装到载体表面, 从而得到高度有序的晶体阵列或薄膜。但已有的研究结果仍存在很多局限性, 对过程机理的认识也比较粗浅。以下 3 方面的问题需要特别关注。

(1) 就原位水热合成而言, 目前已报道的表面结构引导剂还十分有限。对于不同沸石分子筛, 水热合成条件通常是不同的, 甚至存在很大差别。而沸石分子筛种类不同, 晶型和孔道结构也存在颇大差异。因此, 需要开发新的表面结构引导剂以满足不同的要求。对于沸石分子筛晶粒的表面组装, 尽管已报道多种分子连接体, 但只涉及到的几种分子筛。所以, 探索已有分子连接体和组装系统对于不同分子筛晶体是否适用, 进而扩大其应用范围也需要关注。

(2) 目前已有的研究结果主要集中在开发原位水热合成使用的表面结构引导剂和晶粒表面组装使用的分子连接体上, 而对合成与组装机理的研究投

入甚少,特别是从物理化学角度认识过程的普遍规律性和尺度效应是未来需要予以关注的一个关键问题^[78].这方面的研究工作将有助于充分认识沸石分子筛晶体在载体表面定向生长和组装过程的实质,因而达到调控膜层微结构和晶体取向的目的.

(3) 沸石分子筛阵列与薄膜合成、组装过程的计

算机模拟也是重要的研究方向.可以在分子、纳米和微米尺度范围内模拟合成与组装过程,考察过程的跨尺度特性.利用模拟计算结果不仅可以简化实验过程,还可以更深刻地认识过程的关键影响因素和微观作用机理,为先进材料的结构设计和制备提供理论依据和适宜的实施策略^[79].

参考文献

- 1 蒋海洋,张宝泉,林跃生,等.沸石分子筛膜的合成.科学通报,2004,49(21):2133—2140
- 2 Feng S, Bein T. Growth of oriented molecular sieve crystals on organophosphonate films. *Nature*, 1994, 368: 834—836[doi]
- 3 Feng S, Bein T. Vertical aluminophosphate molecular sieve crystals grown at inorganic-organic interface. *Science*, 1994, 265: 1839—1841[doi]
- 4 Lee J S, Lee Y J, Yoon K B, et al. Synthesis of zeolite as ordered multicrystal arrays. *Science*, 2003, 301: 818—821[doi]
- 5 Lee Y, Ryu W, Cho G, et al. Oriented growth of TS-1 zeolite ultrathin films on poly(ethylene oxide) monolayer templates. *Langmuir*, 2005, 21(13): 5651—5654[doi]
- 6 Wang X D, Zhang B Q, Liu X F, et al. Synthesis of *b*-oriented TS-1 films on chitosan-modified α - Al_2O_3 substrates. *Adv Mater*, 2006, 18(24): 3261—3265[doi]
- 7 郎林.原位法制备**b**-轴取向的Silicalite-1分子筛膜.硕士学位论文.天津:天津大学,2007.36—37
- 8 Wu C N, Chao K J, Shih H C, et al. Oriented growth of molecular sieves on inorganic membranes. *Adv Mater*, 1996, 8(12): 1008—1012[doi]
- 9 Tsai T G, Chao K J, Shih H C, et al. Aligned aluminophosphate molecular sieves crystallized on flouting anodized alumina by hydro-thermal microwave heating. *Adv Mater*, 1997, 9(15): 1154—1157[doi]
- 10 Munoz T, Balkus K J. Preparation of oriented zeolite UTD-1 membranes via pulsed laser ablation. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(1): 139—146[doi]
- 11 郎林,张宝泉,刘秀凤.在玻璃上合成有取向的silicalite-1分子筛膜及其生长机理.化学学报,2006,57(9):230—233
- 12 Wang Z, Yan Y. Controlling crystal orientation in zeolite MFI thin films by direct *in situ* crystallization. *Chem Mater*, 2001, 13(3): 1101—1107[doi]
- 13 Wang Z, Wang H, Yan Y, et al. Pure-silica zeolite low-*k* dielectric thin films. *Adv Mater*, 2001, 13(10): 746—749[doi]
- 14 Li S, Wang X, Yan Y, et al. Molecular sieving in a nanoporous *b*-oriented pure-silica-zeolite MFI monocrystal film. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(13): 4122—4123[doi]
- 15 Li S, Li Z, Yan Y, et al. TEM investigation of formation mechanism of monocrystal-thick *b*-oriented pure silica zeolite MFI film. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(34): 10732—10737[doi]
- 16 周明,张宝泉,刘秀凤.原位法合成有取向无过渡区域的MFI型分子筛膜.无机化学学报,2006,22(10):1750—1754
- 17 Seike T, Matsuda M, Miyake M. Preparation of *b*-axis-oriented MFI zeolite thin films using slow dissolution of source material. *J Am Ceram Soc*, 2004, 87(8): 1585—1587
- 18 Yoon K B. Organization of zeolite microcrystals for production of functional materials. *Acc Chem Res*, 2007, 40(1): 29—40[doi]
- 19 Yan Y, Bein T. Zeolite thin films with tunable molecular sieve function. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(40): 9990—9994[doi]
- 20 Mintova S, Mo S, Bein T. Nanosized AlPO_4 -5 molecular sieves and ultrathin films prepared by microwave synthesis. *Chem Mater*, 1998, 10(12): 4030—4036[doi]
- 21 Kulak A, Lee Y J, Yoon K B, et al. Orientation-controlled monolayer assembly of zeolite crystals on glass and mica by covalent linkage of surface-bound epoxide and amine groups. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(5): 950—953[doi]
- 22 Chio S Y, Lee Y J, Yoon K B, et al. Monolayer assembly of zeolite crystals on glass with fullerene as the covalent linker. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(21): 5201—5209[doi]
- 23 Lee G S, Lee Y J, Yoon K B, et al. Orientation-controlled monolayer assembly of zeolite crystals on glass using terephthalaldehyde as a covalent linker. *Tetrahedron*, 2000, 56(36): 6965—6968[doi]
- 24 Chun Y S, Ha K, Yoon K B, et al. Diisocyanates as novel molecular binders for monolayer assembly of zeolite crystals on glass. *Chem Commun*, 2002, (17): 1846—1847
- 25 Ha K, Lee Y J, Yoon K B, et al. Facile assembly of zeolite monolayers on glass, silica, alumina, and other zeolites using 3-halopropylsilyl reagents as covalent linkers. *Adv Mater*, 2000, 12(15): 1114—1117[doi]

- 26 Lai Z, Bonilla G, Tsapatsis M, et al. Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation. *Science*, 2003, 300: 456—460
- 27 Choi J, Lai Z, Tsapatsis M, et al. Uniformly α -oriented MFI zeolite films by secondary growth. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(7): 1154—1158[[doi](#)]
- 28 Lee G S, Lee Y J, Yoon K B, et al. Preparation of flexible zeolite-tethering vegetable fibers. *Adv Mater*, 2001, 13(19): 1491—1495[[doi](#)]
- 29 Park J S, Lee Y J, Yoon K B. Marked increase in the binding strength between the substrate and the covalently attached monolayers of zeolite microcrystals by lateral molecular cross-linking between the neighboring microcrystals. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(7): 1934—1935[[doi](#)]
- 30 Kulak A, Park Y S, Yoon K B, et al. Polyamines as strong molecular linkers for monolayer assembly of zeolite crystals on flat and curved Glass. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(38): 9308—9309[[doi](#)]
- 31 Ha K, Park J S, Yoon K B, et al. Aligned monolayer assembly of zeolite crystals on platinum, gold, and indium-tin oxide surfaces with molecular linkages. *Micropor Mesopor Mater*, 2004, 72(1-3): 91—98[[doi](#)]
- 32 Lee J S, Ha K, Yoon K B, et al. Ultrasound-aided remarkably fast assembly of monolayers of zeolite crystals on glass with a very high degree of lateral close packing. *Adv Mater*, 2005, 17(7): 837—841[[doi](#)]
- 33 Lee J S, Lim H, Yoon K B, et al. Facile monolayer assembly of fluorophore-containing zeolite rods in uniform orientations for anisotropic photoluminescence. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(32): 5288—5292[[doi](#)]
- 34 Zhang B Q, Zhou M, Liu X F, et al. Monolayer assembly of oriented zeolite crystals on α -Al₂O₃ supported polymer thin films. *Adv Mater*, doi: 10.1002/adma.200701271
- 35 Chau J L H, Leung A Y L, Yeung K L. Zeolite micromembranes. *Lab Chip*, 2003, 3(2): 53—55[[doi](#)]
- 36 Yang G, Zhang X, Yeung K L, et al. A novel method for the assembly of nano-zeolite crystals on porous stainless steel microchannel and then zeolite film growth. *J Phys Chem Solids*, 2007, 68(1): 26—31[[doi](#)]
- 37 Lee G S, Lee Y J, Yoon K B. Layer-by-layer assembly of zeolite crystals on glass with polyelectrolytes as ionic linkers. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(40): 9769—9779[[doi](#)]
- 38 Wang Y J, Tang Y, Wang X D, et al. Fabrication of zeolite coatings on stainless steel grids. *J Mater Sci Lett*, 2001, 20(23): 2091—2094[[doi](#)]
- 39 Hedlund J, Mintova S, Sterte J. Controlling the preferred orientation in silicalite-1 films synthesized by seeding. *Micropor Mesopor Mater*, 1999, 28(1): 185—194[[doi](#)]
- 40 Hedlund J, Jareman F, Bons A J, et al. A masking technique for high quality MFI membranes. *J Membr Sci*, 2003, 222(1-2): 163—179[[doi](#)]
- 41 Hedlund J, Schoeman B, Sterte J. Ultrathin oriented zeolite LTA films. *Chem Commun*, 1997, (13): 1193—1194
- 42 Kornic S, Baker M. Nanoporous zeolite film electrodes. *Chem Commun*, 2002, (16): 1700—1701
- 43 Mintova S, Hedlund J, Sterte J, et al. Continuous films of zeolite ZSM-5 on modified gold surfaces. *Chem Commun*, 1997, (1): 15—16
- 44 Engstrom V, Mihailova B, Sterte J, et al. The effect of seed size on the growth of silicalite-1 films on gold surfaces. *Micropor Mesopor Mater*, 2000, 38(1): 51—60[[doi](#)]
- 45 Boudreau L C, Kuck J A, Tsapatsis M. Deposition of oriented zeolite A films: *In situ* and secondary growth. *J Membr Sci*, 1999, 152(1): 41—59[[doi](#)]
- 46 Park J S, Lee G S, Yoon K B. Micropatterned monolayer assembly of zeolite microcrystals on glass by ionic linkages. *Micropor Mesopor Mater*, 2006, 96(1-3): 1—8[[doi](#)]
- 47 Park J S, Lee G S, Yoon K B, et al. Organization of microcrystals on glass by adenine-thymine hydrogen bonding. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(45): 13366—13367[[doi](#)]
- 48 Cho G, Lee J S, Glatzhofer D T, et al. Ultra-thin zeolite films through simple self-assembled processes. *Adv Mater*, 1999, 11(6): 497—499[[doi](#)]
- 49 Yin X, Zhu G, Yang W, et al. Stainless-steel-net-supported zeolite NaA membrane with high permeance and high permselectivity for oxygen over nitrogen. *Adv Mater*, 2005, 17(16): 2006—2010[[doi](#)]
- 50 Guo H, Yang W, Qiu S, et al. Hierarchical growth of large-scale ordered zeolite silicalite-1 membranes with high permeability and selectivity for recycling CO₂. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(42): 7053—7056[[doi](#)]
- 51 Jung K T, Shul Y G. Preparation of ZSM-5 zeolite film and its formation mechanism. *J Membr Sci*, 2001, 191(1-2): 189—197[[doi](#)]
- 52 Lovallo M C, Tsapatsis M. Preferentially oriented submicron silicalite membrane. *AIChE J*, 1996, 42(11): 3020—3029[[doi](#)]
- 53 Ban T, Ohwaki T, Ohya Y, et al. Preparation of a completely oriented molecular sieve membrane. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38(22): 3324—3326[[doi](#)]
- 54 Mintova S, Bein T. Microporous films prepared by spin-coating stable colloidal suspensions of zeolites. *Adv Mater*, 2001, 13(24): 1880—1883[[doi](#)]
- 55 Pan M, Lin Y S. Template-free secondary growth synthesis of MFI type zeolite membranes. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, 43(3):

391—327

- 56 Yuan W, Lin Y S, Yang W. Molecular sieving MFI-type zeolite membranes for pervaporation separation of xylene isomers. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(15): 4776—4777[[doi](#)]
- 57 刘秀凤. MFI 型分子筛膜的合成与透醇性能研究. 博士学位论文. 天津: 天津大学, 2007. 63—80
- 58 Huang L, Yan Y, Zhao D, et al. Fabrication of ordered porous structures by self-assembly of zeolite nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(14): 3530—3531[[doi](#)]
- 59 Ha K, Lee Y J, Yoon K B, et al. Micropatterning of oriented zeolite monolayers on glass by covalent linkage. *Adv Mater*, 2000, 12(21): 1614—1617[[doi](#)]
- 60 Ha K, Lee Y J, Yoon K B, et al. Photochemical pattern transfer and patterning of continuous zeolite films on glass by direct dipping in synthesis gel. *Adv Mater*, 2001, 13(8): 594—596[[doi](#)]
- 61 Li S, Demmelmaier C, Yan Y, et al. Micropatterned oriented zeolite monolayer films by direct *in situ* crystallization. *Chem Mater*, 2003, 15(14): 2687—2689[[doi](#)]
- 62 Sun W, Lam K F, Yeung K L, et al. Zeolite micropattern for biological applications. *Chem Commun*, 2005, (39): 4911—4912
- 63 Wang H, Wang Z, Yan Y, et al. Surface patterned porous films by convection-assisted dynamic self-assembly of zeolite nanoparticles. *Langmuir*, 2001, 17(9): 2572—2574[[doi](#)]
- 64 Hwang Y K, Lee U H, Park S E, et al. Microwave-induced fabrication of MFI zeolite crystal films onto various metal oxide substrates. *Chem Lett*, 2005, 34(12): 1596—1597[[doi](#)]
- 65 Kim H S, Lee S M, Yoon K B, et al. Aligned inclusion of hemicyanine dyes into silica zeolite films for second harmonic generation. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(2): 673—682[[doi](#)]
- 66 Mass H, Calzaferri G. Trapping energy from and injecting energy into dye-zeolite nanoantennae. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(13): 2284—2288[[doi](#)]
- 67 Calzaferri G, Huber S, Maas H, et al. Host-guest antenna materials. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(32): 3732—3758[[doi](#)]
- 68 Ruiz A Z, Li H, Calzaferri G. Organizing supramolecular functional dye-zeolite crystals. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(32): 5282 — 5287[[doi](#)]
- 69 Huber S, Ruiz A Z, Calzaferri G, et al. Optical spectroscopy of inorganic-organic host-guest nanocrystals organized as oriented monolayers. *Inorg Chim Acta*, 2007, 360(3): 869—875[[doi](#)]
- 70 Li Z, Johnson M C, Yan Y, et al. Mechanical and dielectric properties of pure-silica-zeolite low-k materials. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(38): 6329—6332[[doi](#)]
- 71 Li Z, Li S, Yan Y, et al. Effects of crystallinity in spin-on pure-silica-zeolite MFI low-dielectric-constant films. *Adv Funct Mater*, 2004, 14(10): 1019—1024[[doi](#)]
- 72 Chen Z, Holmberg B, Yan Y, et al. Nafion/zeolite nanocomposite membrane by *in situ* crystallization for a direct methanol fuel cell. *Chem Mater*, 2006, 18(24): 5669—5675[[doi](#)]
- 73 Li S, Martinek J G, Noble R D, et al. High-pressure CO₂/CH₄ separation using SAPO-34 membranes. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44(9): 3220—3228[[doi](#)]
- 74 Arruebo M, Falconer J L, Noble R D. Separation of binary C₅ and C₆ hydrocarbon mixtures through MFI zeolite membranes. *J Membr Sci*, 2006, 269(1-2): 171—176[[doi](#)]
- 75 Choi J, Ghosh S, Tsapatsis M. MFI zeolite membranes from *a*- and randomly oriented monolayers. *Adsorption*, 2006, 12(5-6): 339—360[[doi](#)]
- 76 Bowen T C, Noble R D, Falconer J L. Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. *J Membr Sci*, 2004, 245(1-2): 1—33[[doi](#)]
- 77 McLeary E E, Jansen J C, Kapteijn F. Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects. *Micropor Mesopor Mater*, 2006, 90(1-3): 198—220[[doi](#)]
- 78 Whitesides G M, Grzybowski B. Self-assembly at all scales. *Science*, 2002, 295: 2418—2421[[doi](#)]
- 79 Glotzer S C, Solomon M J, Kotov N A. Self-assembly: From nanoscale to microscale colloids. *AIChE J*, 2004, 50(12): 2978—2985[[doi](#)]