

# Sn-silicalite-2 分子筛膜的制备及其渗透汽化性能研究

吴琦刚<sup>1</sup>, 韶晖<sup>2</sup>, 钟璟<sup>2\*</sup>, 张琪<sup>2</sup>, 徐荣<sup>2</sup>

(1.常州大学城乡矿山研究院, 生物质高效炼制及高质化利用国家地方联合工程研究中心, 江苏常州 213164;  
2.常州大学石油化工学院, 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 江苏常州 213164)

**摘要:**采用二次生长法在多孔  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑体表面制备 Sn-silicalite-2 分子筛膜。通过 XRD 和 FT-IR 分析证明 Sn 原子进入 MEL 分子筛骨架, 通过扫描电镜 (SEM) 表征膜结构。考察了 Sn 含量、进料温度和进料质量分数对渗透汽化性能的影响。结果表明, 合成液中 Sn/Si 摩尔比为 0.03 时, Sn-silicalite-2 分子筛膜具有最高的有机物选择性, 并且随着进料温度的升高和进料质量分数的降低, 渗透通量和分离因子均增大。在料液温度为 70℃、进料质量分数为 5% 的条件下, 合成液中 Sn/Si 摩尔比为 0.03 的 Sn-silicalite-2 分子筛膜分离乙醇/水、乙酸/水和 DMF/水溶液的渗透通量分别为 1.28、1.13、0.99  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 分离因子分别为 6.3、12.7 和 5.6。

**关键词:** Sn-silicalite-2 分子筛膜; 二次生长法; 有机物/水混合物; 渗透汽化

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)12-0094-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.12.021

## Synthesis of Sn-silicalite-2 molecular sieve membrane and study on its pervaporation performance

WU Qi-gang<sup>1</sup>, SHAO Hui<sup>2</sup>, ZHONG Jing<sup>2\*</sup>, ZHANG Qi<sup>2</sup>, XU Rong<sup>2</sup>

(1. National & Local Joint Engineering Research Center of Biomass Refining and High-quality Utilization, Institute of Urban & Rural Mining, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Sn-silicalite-2 molecular sieve membranes are prepared on the porous  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  discs by means of secondary growth method. XRD and FT-IR prove that Sn atoms have entered the molecular sieve structure. The structure of the membrane is characterized by means of SEM. The effects of Sn content, feed temperature and feed concentration on the pervaporation performance of the membrane are investigated. It is shown that the membrane has the highest selectivity of organic substances, and the permeation flux and separation factors both increase as the feed temperature increases or the feed concentration decreases when the molar ratio of Sn/Si in the synthetic solution is 0.03. The permeation flux for ethanol/water, acetic acid/water and dimethyl formamide/water are 1.28  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , 1.13  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  and 0.99  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , respectively with a separation factor of 6.3, 12.7 and 5.6 when the feed temperature is at 70℃, the feed concentration is 5 wt%, and the membranes that is prepared in the synthetic solution with a Sn/Si molar ratio of 0.03 is used.

**Key words:** Sn-silicalite-2 molecular sieve membrane; secondary growth method; organics/water mixtures; pervaporation

渗透汽化技术作为一种快速发展的膜分离技术,在工业上取得了越来越广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。而渗透汽化膜材料是渗透汽化技术的核心,渗透汽化膜按膜材料的亲疏水性分优先透水膜和优先透有机物膜,优先透水膜在实际运用中已逐渐成熟,而优先透有机物膜仍然处于实验室研究阶段<sup>[3]</sup>。目前,优先透有机物膜主要包括分子筛膜、有机硅聚合物膜以及含氟聚合物膜等<sup>[4-6]</sup>。其中,分子筛膜具有独特的孔道结构和选择吸附性能,同时具备优良的热稳定性、化学稳定性和机械强度,是极具潜力的渗透汽

化膜材料<sup>[7-8]</sup>。

作为同属 Pentasil 家族的一员, MEL 型分子筛与研究较为深入的 MFI 型分子筛骨架结构相似。MFI 型分子筛具有相互交叉的正弦形孔道 (0.51 nm × 0.54 nm) 和椭圆形十元环直孔道 (0.54 nm × 0.56 nm), 而 MEL 型分子筛在两个方向上则为两组完全相同的十元环直孔道 (0.54 nm × 0.53 nm)<sup>[9]</sup>。鉴于 MFI 型分子筛膜在渗透汽化分离有机物/水体系中表现出较好的有机物选择性, MEL 型分子筛膜在这方面同样具备较好的发展前景。Kosinov 等<sup>[10]</sup>

收稿日期: 2019-07-11; 修回日期: 2019-10-08

基金项目: 国家自然科学基金 (21276029)

作者简介: 吴琦刚 (1990-), 男, 硕士, 助理实验师, 研究方向为膜分离和污水处理, wqg1990@cczu.edu.cn; 钟璟 (1972-), 女, 博士, 教授, 研究方向为膜分离和分子模拟等研究, 通讯联系人, zjwyz@cczu.edu.cn。

制备了低缺陷的高硅铝摩尔比 MEL 型分子筛膜,在分离乙醇/水溶液的过程中,MEL 型分子筛膜表现出比同条件下 MFI 型分子筛膜更高的渗透通量。王献武等<sup>[11]</sup>在 MFI 型分子筛中掺杂 Sn 原子制备了 Sn 取代的 Sn-ZSM-5 分子筛膜。实验结果表明,Sn-ZSM-5 分子筛膜同样具有较强的疏水性,在分离乙酸/水溶液中对乙酸表现出了较高的选择透过性。

笔者采用二次晶种法在全硅 MEL 型分子筛中掺杂 Sn 元素,制备了 Sn-silicalite-2 分子筛膜,考察了合成液中 Sn 摩尔分数、料液温度、进料质量分数等条件对分子筛膜渗透汽化分离乙醇/水、乙酸/水及 DMF/水溶液性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与材料

正硅酸乙酯 (TEOS, 质量分数为 97.07%), 上海凌峰化学试剂有限公司生产; 四丁基氢氧化铵 (TBAOH, 50% 水溶液), 金坛西南化工研究所生产; 无水乙醇 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, 分析纯)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 分析纯), 国药集团化学试剂有限公司生产; 乙酸 (CH<sub>3</sub>COOH, 分析纯)、五水合四氯化锡 (SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, 分析纯), 上海申博化工有限公司生产; α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 片式支撑体 (直径为 31 cm, 厚度为 2 mm, 孔隙率为 30%), 南京工业大学生产。

### 1.2 Sn-silicalite-2 分子筛膜的制备

#### 1.2.1 分子筛晶种的制备

按照  $n(\text{TBAOH}) : n(\text{TEOS}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 3 : 36$  的摩尔比配制分子筛晶种合成液<sup>[10]</sup>。称取适量四丁基氢氧化铵, 加入到去离子水中并磁力搅拌。再称取适量正硅酸乙酯, 逐滴加入到上述溶液中, 在室温下搅拌 5 h 使其充分溶解。将分子筛合成液倒入有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 密封, 放于烘箱内 130℃ 下晶化反应 72 h。晶化完毕后取出反应釜, 自然冷却, 将所得产物离心分离, 并用去离子水清洗 3 次, 于 80℃ 干燥 12 h, 并在马弗炉中 550℃ 下煅烧 8 h 以去除模板剂, 得到 Silicalite-2 晶种粉末。

#### 1.2.2 分子筛膜的制备

将制备所得 Silicalite-2 分子筛粉末溶于无水乙醇中, 配制成质量分数 0.5% 的晶种液, 超声分散均匀。将 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜片通过浸渍法预涂晶种 2 次。按照摩尔比  $n(\text{TBAOH}) : n(\text{TEOS}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1 : 3 : 100 : x$  ( $x = 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$ ) 配制分子筛膜合成液, 室温下搅拌 5 h。将合

成液和预涂过晶种的支撑体放入反应釜中, 置于烘箱内 130℃ 下晶化反应 48 h。反应完毕后将釜自然冷却, 用去离子水将膜片清洗干净, 于 80℃ 干燥 12 h, 并于 550℃ 煅烧 8 h 去除模板剂。

### 1.3 分子筛膜的表征

利用日本 Rigaku 公司生产的 D/Max-2500 PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 表征膜表面的晶相结构; 利用美国 Nicolet 公司生产的 PROTEGE 460 型傅里叶红外变换 (FT-IR) 光谱仪测定分子筛粉末的红外光谱; 利用德国-卡尔蔡司公司生产的 SUPRA55 型的场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察分子筛膜的表面和截面的形貌及膜厚度。

膜的渗透汽化性能由渗透通量 ( $J$ ) 和分离因子 ( $\alpha$ ) 两个参数评价, 其计算式分别为:

$$J = M/(At) \quad (1)$$

$$\alpha = (Y_i/Y_j)/(X_i/X_j) \quad (2)$$

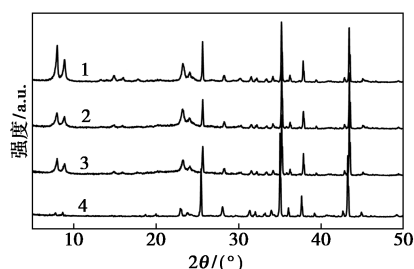
其中:  $J$  为渗透通量, kg/(m<sup>2</sup>·h);  $M$  为透过膜的渗透量, kg;  $A$  为有效膜面积, m<sup>2</sup>;  $t$  为操作时间, h;  $Y_i$ 、 $Y_j$  分别为渗透液中有有机物和水的质量分数;  $X_i$ 、 $X_j$  分别为原料液中有有机物和水的质量分数。

## 2 结果与讨论

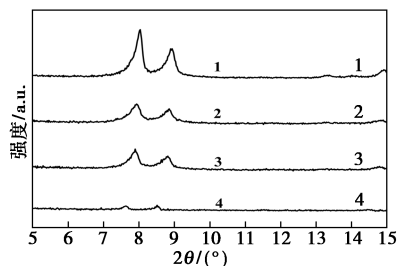
### 2.1 Sn-silicalite-2 分子筛膜的表征

#### 2.1.1 XRD 表征

合成液中 Sn 的摩尔分数是分子筛晶体生长成膜的重要因素。不同 Sn/Si 摩尔比制备的 Sn-silicalite-2 分子筛膜的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1(a) 中可以看出, 不同 Sn/Si 摩尔比制备的 Sn-silicalite-2 分子筛膜在  $2\theta$  为 7.9、8.8、23.1、23.9° 和 45.2° 处均出现明显的 MEL 型分子筛的特征峰<sup>[12]</sup>, 其他强峰为支撑体特征峰, 并且没有出现杂质峰, 表明在支撑体表面形成了纯相的 MEL 型分子筛膜。从图 1(b) 中可以看出, 随着合成液中 Sn/Si 摩尔比从 0.01 增大到 0.03, 所合成的 MEL 型分子筛特征峰在  $2\theta$  为 7.5~9.0° 处向小角度发生微小移动, 表明晶体结构中离子半径大的元素取代了离子半径小的元素<sup>[13]</sup>, 证明 Sn 原子掺杂到分子筛骨架当中。当合成液中 Sn/Si 摩尔比增加到 0.04 时, MEL 型分子筛的特征峰几乎消失, 表明支撑体表面不再覆盖 MEL 型分子筛膜。这是因为过量的 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 导致较多非骨架游离态锡元素产生, 降低了晶体生长速率, 从而使分子筛结晶度降低<sup>[14]</sup>, 影响 MEL 型分子筛膜的形成。



(a)  $2\theta$  范围为  $5\sim 50^\circ$



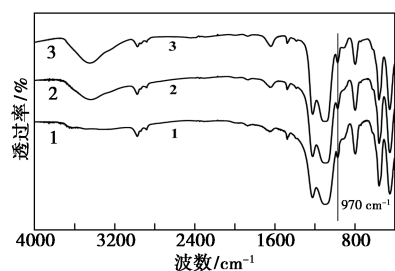
(b)  $2\theta$  范围为  $5\sim 15^\circ$

1—Sn/Si 摩尔比为 0.01; 2—Sn/Si 摩尔比为 0.02;  
3—Sn/Si 摩尔比为 0.03; 4—Sn/Si 摩尔比为 0.04

图 1 合成液中不同 Sn/Si 摩尔比的 Sn-silicalite-2 分子筛膜 XRD 谱图

### 2.1.2 FT-IR 表征

不同 Sn/Si 摩尔比制备的 Sn-silicalite-2 分子膜的 FT-IR 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出,  $450\text{ cm}^{-1}$  处为 T—O (T 为 Si 和 Sn) 弯曲振动,  $557\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰证实了五元环拓扑结构的存在,  $795\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{TO}_4$  外部对称伸缩振动,  $1\ 090\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{TO}_4$  内部不对称伸缩振动,  $1\ 220\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{TO}_4$  外部不对称伸缩振动<sup>[15]</sup>, 说明所合成的 Sn-silicalite-2 分子筛为 MEL 型分子筛。Sn-silicalite-2 分子筛在  $970\text{ cm}^{-1}$  处出现了特征吸收峰, 并且吸收峰随着合成液中 Sn/Si 摩尔比的增加而增强,  $970\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为 Sn—O—Si 的不对称伸缩振动<sup>[16]</sup>, 进一步证实了 Sn 原子进入到 MEL 型分子筛骨架中。

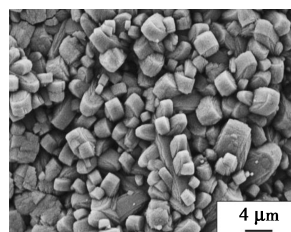


1—Sn/Si 摩尔比为 0.01; 2—Sn/Si 摩尔比为 0.02;  
3—Sn/Si 摩尔比为 0.03

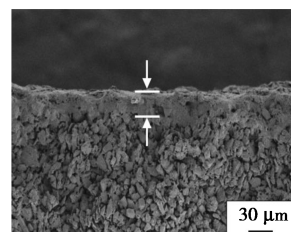
图 2 合成液中不同 Sn/Si 摩尔比的 Sn-silicalite-2 分子筛膜 FT-IR 谱图

### 2.1.3 SEM 表征

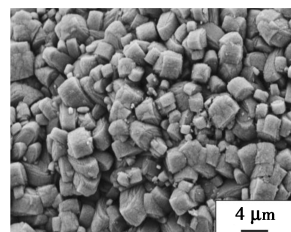
二次生长法合成的 Sn-silicalite-2 分子筛膜的表面和截面的 SEM 图如图 3 所示。从图 3 可以看出, Sn-silicalite-2 分子筛晶体类似椭球形, 晶粒间互锁生长良好, 形成了连续致密的分子筛膜层。随着合成液中 Sn/Si 摩尔比的增加, 合成的分子筛晶体的尺寸有所增加。当 Sn/Si 摩尔比为 0.01 时, 所合成的分子筛粒径约为  $2\ \mu\text{m}\times 3\ \mu\text{m}$ ; 当 Sn/Si 摩尔比增加到 0.03 时, 粒径尺寸增大到约为  $4\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$ 。从截面图可以看出, Sn-silicalite-2 分子筛膜不存在晶间孔等缺陷, 膜层与氧化铝支撑体之间结合十分紧密且没有非常明显的分界层。分子筛膜层的厚度同样随着合成液中 Sn/Si 摩尔比的增加而增大, 当 Sn/Si 摩尔比为 0.01 时, 分子筛膜的厚度约为  $25\ \mu\text{m}$ , 当 Sn/Si 摩尔比增加到 0.03 时, 分子筛膜的厚度则增加到约  $40\ \mu\text{m}$ 。



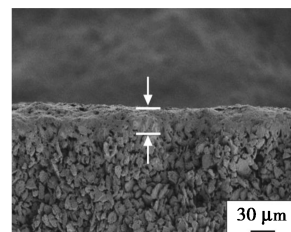
(a) Sn/Si 摩尔比为 0.01 表面



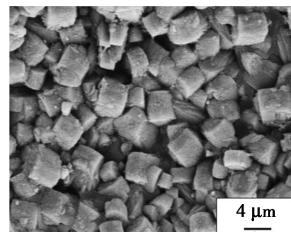
(b) Sn/Si 摩尔比为 0.01 截面



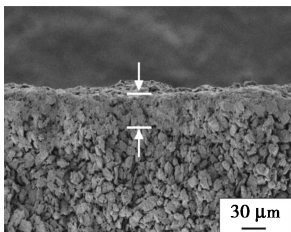
(c) Sn/Si 摩尔比为 0.02 表面



(d) Sn/Si 摩尔比为 0.02 截面



(e) Sn/Si 摩尔比为 0.03 表面



(f) Sn/Si 摩尔比为 0.03 截面

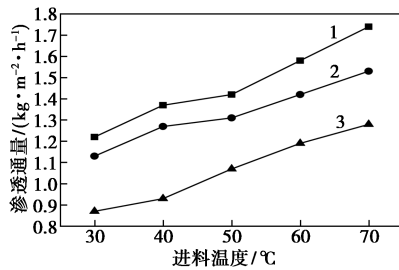
图 3 合成液中不同 Sn/Si 摩尔比的 Sn-silicalite-2 分子筛膜表面和截面的 SEM 图

## 2.2 Sn-silicalite-2 分子筛膜渗透汽化性能

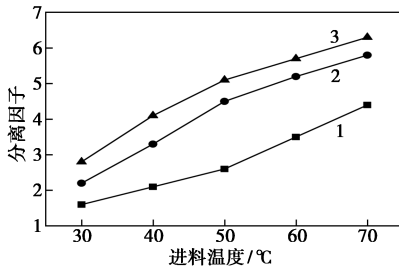
### 2.2.1 进料温度对渗透汽化性能的影响

进料温度是影响渗透汽化过程的重要因素, 影响料液中各组分在膜中的吸附量和扩散速度, 从而

导致渗透通量和分离因子发生变化。在进料质量分数为5%的条件下,考察进料温度对 Sn-silicalite-2 分子筛膜分离 3 种有机物/水溶液体系渗透汽化性能的影响,结果如图 4~图 6 所示。



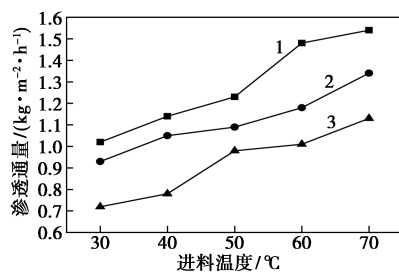
(a) 进料温度对渗透通量的影响



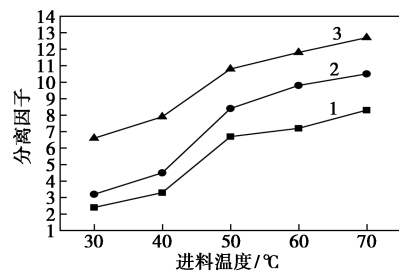
(b) 进料温度对分离因子的影响

1—Sn/Si 摩尔比为 0.01;2—Sn/Si 摩尔比为 0.02;  
3—Sn/Si 摩尔比为 0.03

图 4 进料温度对 Sn-silicalite-2 膜分离乙醇/水溶液的影响



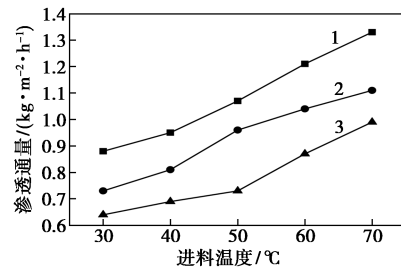
(a) 进料温度对渗透通量的影响



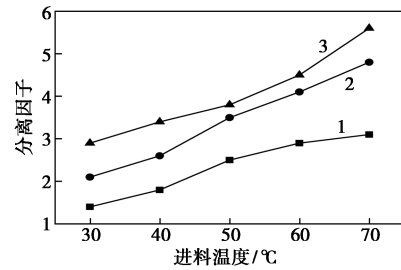
(b) 进料温度对分离因子的影响

1—Sn/Si 摩尔比为 0.01;2—Sn/Si 摩尔比为 0.02;  
3—Sn/Si 摩尔比为 0.03

图 5 进料温度对 Sn-silicalite-2 膜分离乙酸/水溶液的影响



(a) 进料温度对渗透通量的影响



(b) 进料温度对分离因子的影响

1—Sn/Si 摩尔比为 0.01;2—Sn/Si 摩尔比为 0.02;  
3—Sn/Si 摩尔比为 0.03

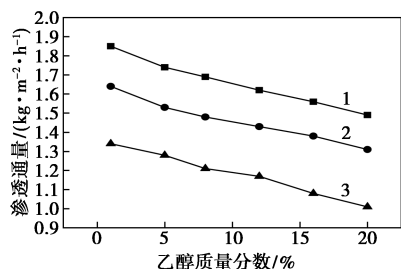
图 6 进料温度对 Sn-silicalite-2 膜分离 DMF/水溶液的影响

从图 4~图 6 可以看出,随着进料温度从 30°C 升高到 70°C,合成液中不同 Sn/Si 摩尔比制备的 Sn-silicalite-2 分子筛膜的渗透通量和分离因子均呈逐渐增大的趋势。这是由于进料温度的升高不仅使分子运动加剧,增加两组分分子的扩散速率,同时提高了膜片进料侧的饱和蒸汽压,进而提高了传质推动力,促使渗透通量增大。在渗透汽化过程中,乙醇、乙酸和 DMF 分子优先吸附于分子筛膜的表面,阻碍了水分子的通过。温度升高,一方面,降低两组分分子在膜表面的吸附能力;另一方面,增加两组分分子在孔道内的扩散速率,导致有机物组分的扩散速率增加更快,因此,分离因子随温度升高而增大<sup>[17-18]</sup>。

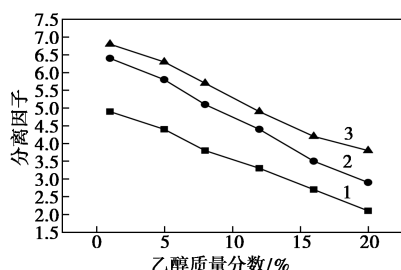
MEL 型分子筛骨架中 Sn 原子同晶取代 Si 原子提高了分子筛膜对有机物的分离选择性。这主要归结于 Sn 原子的加入使骨架内 Sn—O—Si 的键长和键角相比于原来的 Si—O—Si 均有所增大<sup>[11,19]</sup>,更利于有机物分子在分子筛孔道内通过。随着合成液中 Sn/Si 摩尔比的增加,更多的 Sn 原子掺杂进入 MEL 型分子筛骨架中,分子筛膜的疏水性也随之增强。从图 4~图 6 中可以看出,当合成液中 Sn/Si 摩尔比为 0.03 时,分子筛膜具有较高的分离选择性,其较强的疏水性阻碍了更多水分子通过,导致其渗透通量相比其他 2 种膜更低。

### 2.2.2 进料质量分数对渗透汽化性能的影响

在料液温度为 70℃ 的条件下,考察进料质量分数对 Sn-silicalite-2 分子筛膜分离有机物/水溶液渗透汽化性能的影响,结果如图 7~图 9 所示。



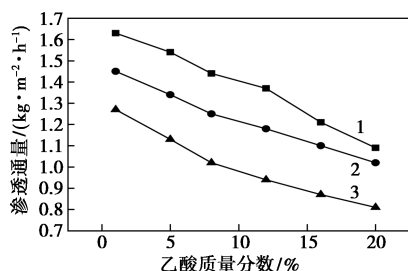
(a) 进料质量分数对渗透通量的影响



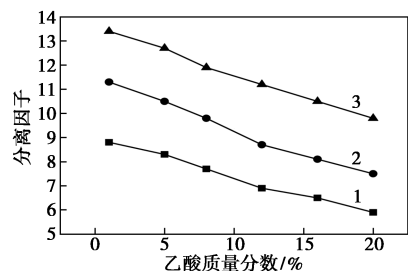
(b) 进料质量分数对分离因子的影响

1—Sn/Si 摩尔比为 0.01;2—Sn/Si 摩尔比为 0.02;  
3—Sn/Si 摩尔比为 0.03

图 7 进料质量分数对 Sn-silicalite-2 膜分离乙醇/水溶液的影响



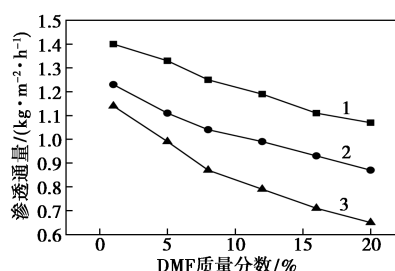
(a) 进料质量分数对渗透通量的影响



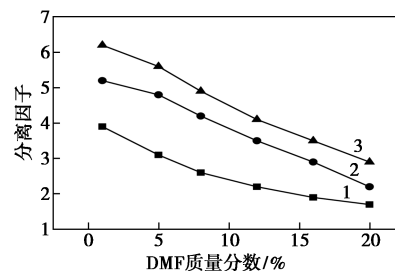
(b) 进料质量分数对分离因子的影响

1—Sn/Si 摩尔比为 0.01;2—Sn/Si 摩尔比为 0.02;  
3—Sn/Si 摩尔比为 0.03

图 8 进料质量分数对 Sn-silicalite-2 膜分离乙酸/水溶液的影响



(a) 进料质量分数对渗透通量的影响



(b) 进料质量分数对分离因子的影响

1—Sn/Si 摩尔比为 0.01;2—Sn/Si 摩尔比为 0.02;  
3—Sn/Si 摩尔比为 0.03

图 9 进料质量分数对 Sn-silicalite-2 膜分离 DMF/水溶液的影响

从图 7~图 9 中可以看出,随着进料质量分数从 1% 增加到 20%,分子筛膜的渗透通量和分离因子均逐渐减小。一方面料液中有有机物质量分数的增加,使得料液边界层变厚,浓差极化现象严重,传质阻力出现增大;另一方面由于水分子的动力学直径(0.27 nm)小于乙醇(0.43 nm)、乙酸(0.44 nm)和 DMF(0.55 nm)<sup>[20-21]</sup>,水在孔道内的扩散速率大于有机物组分。进料质量分数的增加使 Sn-silicalite-2 分子筛膜表面对有机物的吸附量有所增加,使得有机物分子占有的孔道数增多,阻碍了更多的水分子通过分子筛膜,导致渗透通量降低。此外,膜表面有机物吸附量的增加使得有机物组分的通量变大,但是进料液中有有机物的质量分数增加更快,所以分离因子呈现出减小的趋势。

### 3 结论

采用二次生长法,在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  支撑体上制备了 Sn-silicalite-2 分子筛膜。XRD 和 FT-IR 等表征结果表明,制备得到纯相的 MEL 型分子筛膜,Sn 原子进入到 MEL 型分子筛骨架中。在分离乙醇/水、乙酸/水和 DMF/水溶液时,合成液中不同 Sn/Si 摩尔比制备的 Sn-silicalite-2 分子筛膜的渗透通量和分离因子均随料液温度的升高而增大,随进料质量分数的增大而减小。渗透汽化性能测定表明,Sn-

silicalite-2分子筛膜对有机物具有较高的选择透过性。在料液温度为70℃、进料质量分数为5%的条件下,合成液中Sn/Si摩尔比为0.03的Sn-silicalite-2分子筛膜分离乙醇/水、乙酸/水和DMF/水溶液的渗透通量分别为1.28、1.13 kg/(m<sup>2</sup>·h)和0.99 kg/(m<sup>2</sup>·h),分离因子分别为6.3、12.7和5.6。

### 参考文献

- [1] 王庆伟,鲁加峰,任玉杰,等.渗透汽化膜技术及其在溶剂分离领域的应用[J].化学试剂,2016,38(6):518-522.
- [2] Wee S L, Tye C T, Bhatia S. Membrane separation process—Pervaporation through zeolite membrane [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 63(3):500-516.
- [3] 金付强,王建梅,王波,等.有机物优先透过渗透汽化膜的改性方法研究进展[J].应用化工,2010,39(12):1924-1926.
- [4] 展侠,李继定,黄军其,等.渗透汽化优先透醇分离膜[J].化学进展,2008,20(9):1416-1426.
- [5] Li S, Qin F, Qin P, et al. Preparation of PDMS membrane using water as solvent for pervaporation separation of butanol-water mixture [J]. Green Chemistry, 2013, 15(8):2180-2190.
- [6] High performance ceramic hollow fiber supported PDMS composite pervaporation membrane for bio-butanol recovery [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 450(2):38-47.
- [7] Shen D, Xiao W, Yang J, et al. Synthesis of silicalite-1 membrane with two silicon source by secondary growth method and its pervaporation performance [J]. Separation & Purification Technology, 2011, 76(3):308-315.
- [8] Bowen T C, Richard D Noble, John L. Falconer. Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 245(1):1-33.
- [9] Dey K P, Ghosh S, Naskar M K. A facile synthesis of ZSM-11 zeolite particles using rice husk ash as silica source [J]. Materials Letters, 2012, 87:87-89.
- [10] Kosinov N, Hensen E J M. Synthesis and separation properties of an  $\alpha$ -alumina-supported high-silica MEL membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 447:12-18.
- [11] 王献武,王金渠,杨建华,等.Sn-ZSM-5沸石膜的合成及其在废水脱除乙酸中的应用[J].膜科学与技术,2009,29(3):56-60.
- [12] Zijian L, Lew C M, Shuang L, et al. Pure-silica-zeolite MEL low-k films from nanoparticle suspensions [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(18):8652-8658.
- [13] Zhang S, Chen S L, Dong P, et al. Characterization and hydroisomerization performance of SAPO-11 molecular sieves synthesized in different media [J]. Applied Catalysis A General, 2007, 332(1):46-55.
- [14] 陈国华.微孔磷酸铝分子筛合成、表征及催化性能的研究[D].长春:吉林大学,2009.
- [15] Cheng Y, Pan S. Preparation and characterization of nanosized silicalite-2 zeolites by steam-assisted dry gel conversion method [J]. Materials Letters, 2013, 100:289-291.
- [16] Serrano D P, Uguina M A, Sanz R, et al. Synthesis and crystallization mechanism of zeolite TS-2 by microwave and conventional heating [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2004, 69(3):197-208.
- [17] Li S, Tuan V A, Noble R D, et al. A Ge-substituted ZSM-5 zeolite membrane for the separation of acetic acid from water [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(26):6165-6171.
- [18] Yang J Z, Liu Q L, Wang H T. Analyzing adsorption and diffusion behaviors of ethanol/water through silicalite membranes by molecular simulation [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 291(1-2):1-9.
- [19] Sun W, Wang X, Yang J, et al. Pervaporation separation of acetic acid-water mixtures through Sn-substituted ZSM-5 zeolite membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 335(1-2):83-88.
- [20] Bowen T C, Noble R D, Falconer J L. Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 245(1):1-33.
- [21] Elshof J E T, Abadal C R, Sekuli J, et al. Transport mechanisms of water and organic solvents through microporous silica in the pervaporation of binary liquids [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2003, 65(2):197-208. ■
- [13] Jiao L, Wan G, Zhang R, et al. From metal-organic frameworks to single-atom Fe implanted N-doped porous carbons: Efficient oxygen reduction in both alkaline and acidic media [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(28):8525-8529.
- [14] Lai Q, Zhao Y, Liang Y, et al. In situ confinement pyrolysis transformation of ZIF-8 to nitrogen-enriched meso-microporous carbon frameworks for oxygen reduction [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(45):8334-8344.
- [15] Li Z, He H, Cao H, et al. Atomic Co/Ni dual sites and Co/Ni alloy nanoparticles in N-doped porous Janus-like carbon frameworks for bifunctional oxygen electrocatalysis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 240:112-121.
- [16] Ou X, Li J, Zheng F, et al. In situ X-ray diffraction characterization of NiSe<sub>2</sub> as a promising anode material for sodium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2017, 343:483-491.
- [17] Jin H, Wang J, Su D, et al. In situ cobalt-cobalt oxide/N-doped carbon hybrids as superior bifunctional electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(7):2688-2694.
- [18] Chen K, Yang H, Liang F, et al. Microwave-irradiation-assisted combustion toward modified graphite as lithium ion battery anode [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(1):909-914.
- [19] Wang X, Zhang H, Lin H, et al. Directly converting Fe-doped metal-organic frameworks into highly active and stable Fe-N-C catalysts for oxygen reduction in acid [J]. Nano Energy, 2016, 25:110-119.
- [20] Ahn S H, Yu X, Manthiram A. "Wiring" Fe-Nx-embedded porous carbon framework onto 1D nanotubes for efficient oxygen reduction reaction in alkaline and acidic media [J]. Advanced Materials, 2017, (26):1606534. ■

(上接第93页)