

# 定向沸石膜合成研究进展

蒋金龙<sup>1</sup>, 冯良东<sup>1</sup>, 姚建峰<sup>2</sup>, 张利雄<sup>2</sup>

(1. 淮阴工学院化工系, 江苏 淮安 223003; 2. 南京工业大学化工学院, 江苏 南京 210009)

**摘要:** 综述了定向沸石膜制备的研究进展, 阐述了定向沸石膜的直接生成和晶体附着后生成的方法、合成条件及定向生长机理, 提出了需解决的问题和今后的主要研究方向。

**关键词:** 沸石; 沸石膜; 定向生长; 合成

中图分类号: 0742

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)08-0033-05

## Advances in synthesis of oriented zeolite membrane

JIANG Jin-long<sup>1</sup>, FENG Liang-dong<sup>1</sup>, YAO Jian-feng<sup>2</sup>, ZHANG Li-xiong<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Huaiyin College of Technology, Huaian 223003, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** Syntheses of oriented zeolite membranes are reviewed in this paper. The syntheses for oriented zeolite membranes, including the direct growth method and the post-synthetic crystal attachment method, the synthetic conditions and the mechanism of orientated growth of zeolite crystals on the substrates are described in detail. A number of important points to be further investigated are also presented.

**Key words:** zeolite; zeolite membrane; orientated growth; synthesis

近几十年来,沸石作为催化材料、吸附分离材料和离子交换材料被广泛地应用在石油化工、精细化工和日用化工等领域。其中定向排列的沸石膜在材料科学和电子、光电子设备开发上有着广泛的用途而备受人们的关注。将定向沸石膜制成膜反应器<sup>[1]</sup>,可将分离过程和反应过程组合,实现反应分离的一体化。此外,定向沸石膜作为半导体量子点的组织媒介<sup>[2]</sup>和非线性光学材料<sup>[3]</sup>具有很好的潜力。由于沸石晶体对小分子化合物的择形性,定向沸石膜还可用作传感器主体<sup>[4-5]</sup>和择形分离膜<sup>[6]</sup>。

单一的沸石膜极易破碎,因此通常将其负载在载体上进行研究和应用。载体上负载定向沸石膜的方法通常可分为“直接生成”和“晶体附着后合成”2类。前者是将载体浸在合成液中,沸石晶体在载体上直接生长成膜。为获得较好结果,载体常常需要化学修饰或用胶态晶种预处理。后者通过适当的有机添加剂将载体与预合成沸石晶体离子或共价键合,从而将沸石晶体化学附着在载体上形成沸石膜。在定向沸石膜的形成过程中,沸石晶体在载体上的定向均匀排列和无缺陷的能力至关重要,直接影响沸石膜作为量子点主体、非线性光学材料、化学传感器、择形分离膜的应用。

## 1 直接生成定向沸石膜研究现状

将载体浸在合成液中直接生成定向沸石膜方法简单,研究较多,主要有模板法、原位晶化法和二次生长法。

### 1.1 模板法

在模板法中,合成液中的有机物种对预期沸石晶体在载体上的负载起定位导向作用。

以金载体上的金属有机膦酸酯为模板,AlPO<sub>4</sub>-5晶体可在有机膦酸酯层横截面上定向生长,从而在金载体表面合成了c轴定向的管状磷铝分子筛膜<sup>[7]</sup>。同样磷酸锌沸石晶体也可在金属有机膦酸酯膜修饰的金表面上定向生长成膜<sup>[8]</sup>。有机膦酸酯的定向模板作用主要是因为膦酸酯层的膦酸基团与生长的沸石晶体的(111)面具有较强的亲和力。

均匀排列的聚氨酯薄膜对沸石晶体生长也有定向作用。Lee等<sup>[9]</sup>将玻璃平板交替暴露在1,4-苯二异氰酸酯(PDI)和2-丁炔-1,4-二醇(BDO)的蒸气中得到了均匀排列的PDI-BDO聚氨酯薄膜,以此为模板,在沸石合成液中制备了紧密排列且c轴垂直于载体的silicalite-1沸石。而在裸露玻璃上却得到了b轴取向的silicalite-1晶体。随机取向的PDI-BDO聚合物的玻璃平板上仅生成随机取向的沸石

晶体。以上结果说明, PDI/BDO 聚合物是 silicalite-1 晶体在载体上生长的模板, 其取向控制沸石晶体生长的方向。以 PDI 和对苯二甲酸-双-2-羟基乙酯 (TBE) 生成的均匀排列在玻璃上的聚氨酯膜为模板得到了以 a 轴垂直排列的 silicalite-1 沸石膜。

### 1.2 原位晶化法

原位晶化生长定向沸石膜的方法省去了晶种的制备和随后的浸泡或自旋涂层负载晶种的步骤, 可在复杂形貌载体上负载, 但是沸石膜取向性较难控制。

Yan<sup>[10]</sup>等在  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{TPABr}) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.15 : 0.05 : 60$  的合成液中, 合成了 b 轴垂直于硅片的 silicalite-1 沸石膜, 发现沸石膜的取向强烈依赖于载体表层的粗糙度和沸石膜的厚度。在  $n(\text{TPAOH}) : n(\text{TEOS}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 0.32 : 1 : 165$  的合成液中, 氧化铝载体上也能得到 b 轴定向的 silicalite-1 晶体层<sup>[11]</sup>。

成核作用和沸石晶体生长速度在晶体取向生长中起主要作用。Cheng 等<sup>[12]</sup>在玻璃载体上合成了垂直定向的 MCM-22 沸石膜时, 认为载体吸附的六次甲基亚胺 (HMI) 分子使晶核的通道指向载体, c 轴平行于载体而形成定向的晶核, 随后沸石层的高速生长使沸石层沿 (001) 方向连接, 形成垂直生长的 MCM-22 膜。

沸石膜上晶体取向与合成溶液组成也有一定关系。Wang 等<sup>[13]</sup>在  $n(\text{TPAOH}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{TEOS}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{NaCl})$  合成体系中, 通过原位晶化法在不锈钢载体上生成了连续定向的 MFI 沸石膜, 发现  $\text{OH}^-/\text{Si}$  和  $\text{Na}^+/\text{TPA}^+$  的摩尔比是控制晶体取向的关键, 在  $0.5 \geq \text{OH}^-/\text{Si}$  摩尔比  $> 0.2$  时, 得到了 b 轴定向的沸石膜。

玻璃载体的放置方式和表面粗糙度对 silicalite-1 沸石膜晶体取向也有一定影响<sup>[14]</sup>。玻璃载体水平向上放置时, 生成 a 取向为主的沸石膜; 而玻璃载体水平向下放置时, 则生成 b 取向的沸石膜。使用

KOH 处理玻璃, 增加载体的粗糙度更有利于沸石晶体的生长。

针对原位晶化法制备 b 轴定向 MFI 膜的生长机理, Wang 等<sup>[15]</sup>认为可分为 4 个部分: ①亚微米的胶态晶体成核和晶化; ②胶态晶体沉积; ③胶态晶体在溶液和膜内生长; ④完全生长的晶体沉积下来形成第 2 层。随后 Koegler 等<sup>[16]</sup>针对硅晶片上 b 定向的 MFI 膜的形成提出了多相成核模型, 认为溶液中胶体粒子首先凝聚在硅晶载体上形成了氧化硅凝胶层。成核现象仅发生在凝胶/溶液的界面上。然后晶体在凝胶相中生长直到晶体与载体键合, 最后用 (010) 面平行载体排列。这个模型很好地解释了载体上的 b 方向晶体的生成, 但是它难以解释膜中有时会出现 a 方向的晶体以及在某些情况下会出现第 2 层沸石晶体的情况。

利用原位晶化法, 在电极上负载定向沸石膜可制备出选择性高的氧化还原电极。如在电极上负载 b 轴定向的连续纯硅沸石 (PSZ) MFI 微晶薄膜<sup>[4]</sup>, 可选择性地响应氧化还原探针  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (直径 0.55 nm) 和钴(II)邻菲罗啉  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ , 直径 1.3 nm]。由于  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  的分子直径和沸石膜的孔径 (0.55 nm) 接近, 能通过沸石膜对下面的电极产生氧化还原响应, 而  $\text{Co}(\text{phen})_3^{2+}$  分子半径大, 不能透过沸石膜产生氧化还原响应, 表明沸石膜是致密且无缺陷的, 沸石通道是外界分子接触电极的唯一通道。

### 1.3 晶种二次生长法

由于对水热体系沸石的成核现象和生长了解不足, 尤其是对在控制粒子形状和任意载体上晶核形成密度上了解不足, 利用原位合成方法得到的定向沸石膜仅限于几种沸石。晶种二次生长法以载体吸附的同种沸石的纳米粒子作晶种, 进行二次生长得到质量较好的定向沸石膜。二次生长的关键在于促进沸石晶种内平面的生长减少裂缝, 形成连续沸石膜; 同时减少沸石晶种外平面生长和非定向晶粒的成核<sup>[17]</sup>。然而这种方法受限于晶种粒子的外形和

(上接第 32 页)

- [28] 王伟君, 张兰威, 李延华. 光谱法测定发酵乳中乙醛和双乙酰含量的变化[J]. 中国乳品工业, 2006, 34(11): 50-53.
- [29] 吕嘉彬, 韩迪, 李成涛. 乳品中双乙酰检测方法研究[J]. 食品科学, 2007, 28(1): 275-277.
- [30] 孔鲁裔. 紫外分光光度计法测定啤酒中的双乙酰[J]. 酿酒, 2007, 34(4): 105-106.
- [31] Aymes F, Monnet C, Corrieu G. Effect of  $\alpha$ -acetolactate decarboxylase

inactivation on  $\alpha$ -acetolactate and diacetyl production by *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* biovar *diacetylactis* [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 1999, 87(1): 87-92.

- [32] 华朝丽, 赵征. 瑞士乳杆菌、丁二酮乳链球菌混合培养制作酮香型酸奶的研究[J]. 中国乳品工业, 2004, 32(2): 17-20.
- [33] 于鹏, 张兰威, 许倩. 亚硝基胍诱变选育丁二酮高产菌株[J]. 乳业科学与技术, 2006, 28(5): 218-220.
- [34] 宋焕禄. 乳酸菌发酵产生丁二酮的初步研究[J]. 食品与发酵工业, 2002, 28(23): 47-50. ■

大小以及它的沉积方法,也受到相关晶面生长速度的限制。

采用激光脉冲方法沉积 UTD-1 晶种在硅片和多孔钢片上,随后二次水热处理使沸石晶体定向生长制备出定向沸石膜<sup>[6]</sup>,随后在室温下用于分离庚烷和甲苯的混合物。对定向 A 型沸石纳米粒子组成的前驱体层多次水热处理,可合成二维高度定向有序连续 A 型沸石膜,其(h00)面平行于载体表面,而微孔水平垂直定位在载体上<sup>[18]</sup>。

调节二次生长的条件可以控制沸石膜的取向。如 Gouzinis 等<sup>[19]</sup>通过调整晶化温度来控制多孔玻璃上生长的 MFI 膜的取向。140℃时,沸石晶体的(010)面平行于载体表面;而 175℃时,沸石晶体的(001)面平行于载体表面。Wong 等<sup>[20]</sup>则发现,在正常情况下 MFI 型沸石膜沸石晶体优先以 c 轴排列在载体表面。当温度低于 150℃时,以(101)面定向;而更高温度时,以(002)面定向。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体表面上丝光沸石膜晶体的取向则取决于合成液中水的含量<sup>[21]</sup>。在稀释的合成液中生长的丝光沸石晶体以(150)面平行载体表面而定向。然而在浓缩的合成液中生长的丝光沸石晶体以(020)面平行载体表面而定向。

沸石晶体的取向也受到水热处理次数的影响,如石英载体上的 b 定向的 MFI 前驱体膜经过多次水热处理后可在下层 b 定向沸石层上得到 c 定向的 MFI 沸石层<sup>[22]</sup>。

Bonilla 等<sup>[23]</sup>模拟了多晶 MFI 膜的生长,从晶种的最初随机方向和位置开始,跟踪了晶粒的面或顶点与不同晶粒相遇时的所有交叉点的运动。认为不同晶体的 2 个晶粒相遇时,方向上会发生突然变化。随着膜厚的增加,将出现一个优先的晶体方向。常用的解释沸石膜的定向生长的经典竞争性生长模型中,认为首选方向决定于晶体生长最快的方向。然而 Bons 等<sup>[24]</sup>对其进行了修正,认为侧面生长也起一定作用。在生长早期,侧面生长和向外生长相结合,使晶体在某个角度具有最大生长速度和倾斜的取向。随后,最快生长方向上垂直于膜的晶体占优势。

二次生长制备的定向沸石膜可被用来分离气体或有机异构体,如 Lovallo 等<sup>[25-26]</sup>考察了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上二次生长的 b 定向的 silicalite-1 膜对 H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的渗透性能,获得了极好的渗透特性。Xomeritakis 等<sup>[27]</sup>则考察了  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上 c 轴定向的 silicalite-1 沸石膜对二甲苯异构体的渗透情况。

结果显示 c 定向的 silicalite-1 沸石膜具有从含邻、间位异构体的混合物中分离出对二甲苯的能力。随后他们<sup>[28]</sup>对  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上的 2 种定向 MFI 膜[c 定向膜和(h0h)定向膜]采用二甲苯异构体蒸气的分离来评价其性能。前者具有较高的渗透选择性和适中的分离系数。在二元进料时加入 n-己烷可将两者的分离系数提高到 60 或 30~300。

Lai 等<sup>[29]</sup>在定向纳米晶体组成晶种层上用二次生长的方法制备了高渗透、高分离系数的 b 定向的 silicalite-1 沸石膜,三聚 TPAOH 作为结构导向剂被用来调节沸石形态和强化沸石晶体沿 b 轴方向的生长速度。生成的 silicalite-1 沸石膜具有直径为 0.55 nm 的直通道,对分子形态和大小差异很小的有机组分如二甲苯具有较高的分离性能。随后他们<sup>[30]</sup>对这个方法进行了改进,在相似的合成条件下,使用单体 TPAOH 作结构导向剂,得到 2 种混合定向的 silicalite-1 沸石膜,即 a 和 b 或 a、b 和 h0h/c 定向的沸石膜。用二甲苯异构体混合物检测了这 3 种类型膜的分离性能,结果显示 b 定向的 silicalite-1 沸石膜的渗透和分离系数比另 2 种沸石膜和其他文献报道的 ZSM-5 沸石膜有显著提高。

采用 H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 的选择性分离来评价相似条件下二次水热处理形成的随机取向、h0h 定向和 c 定向的沸石膜的性能<sup>[31]</sup>。由于受到模板去除过程引起的缺陷的影响,随机取向和 h0h 定向的沸石膜对 H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 具有 20 的中等程度的理想选择性。然而 c 定向的沸石膜更少受到影响产生裂缝,对 H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 具有高达 46 的理想选择性,对二甲苯的选择性也是邻二甲苯的 2~3 倍。

在适当的水热条件下,结构相似的沸石可在载体上的异类沸石晶种上生长,异质外延为沸石晶体膜。如 Jeong 等<sup>[32]</sup>通过外延生长,将分子筛 ETS-10 填充在针状 ETS-4 空间形成优先定向膜。通过改变前驱体层的定向可调整外延生长制备的分子筛膜的取向。如用 a 方向的 ETS-4 前驱体层可制备 a、c 方向的 ETS-10 膜。

## 2 晶体附着后合成定向沸石膜现状

当沸石膜生长的载体为玻璃、氧化硅、氧化铝时,其表面常带有羟基,而沸石表面也带有羟基,一些有机基团可与这些羟基作用,通过共价键合在载体上定向组合沸石层。组合上的沸石多为富含羟基的低硅铝比的 A 型沸石和 ZSM-5,在这个过程中可产生共价键、氢键和离子键。由于卤代硅烷和二异

氰酸酯分子的两端均能与羟基作用,可直接用作分子黏合剂在载体上形成定向沸石膜。此外当载体和沸石晶体表面的羟基与某些有机物作用接枝上有机基团后,聚胺、富勒烯、对苯二甲醛、聚合高分子电解质等可与这些有机基团反应,从而将载体与沸石连接起来形成定向沸石膜。然而这种方法得到的定向沸石膜热稳定性和化学稳定性较差,沸石膜和载体的黏附力相对较弱。同时由于载体上微小的沸石晶体排列的内在倾向会导致晶体和载体表面最大程度的接触,所以控制沸石晶体在载体上的取向相对较难。

### 2.1 单组分修饰合成

一些有机物的两端基团能同时和固体表面的羟基作用,因此可采用单一的特定有机物将沸石膜定向组合到载体上。

Ha 等<sup>[33]</sup>利用多种卤代硅烷与载体和沸石表面的羟基作用,通过共价键将致密的单层沸石晶体定向组合在玻璃上,卤素原子的存在是形成沸石组合膜的关键。

二异氰酸酯(DIC)也能与羟基作用,因此可作为分子黏合剂将沸石晶体单层定向组合在玻璃上。Chun 等<sup>[34]</sup>考察了 4 种 DIC 作为分子黏合剂制备定向沸石膜的情况并与带有 3-氨基丙基(AP)的沸石和带有 3-(2,3-环丙氧基)丙基(EP)的玻璃间耦合所制备的沸石单层相比较。由于 DICs 键合所需的表面—OH 由 3 个减少到 1 个,所以玻璃和沸石间的键合强度显著增加。同时还研究了聚乙烯亚胺(PEI)修饰 DIC,将沸石组合在玻璃上的情况。随着 PEI 层的增多,沸石和玻璃间的键强度显著增加,这可能是由于聚胺在 2 个不均匀的沸石和玻璃表面调整自身位置使其匹配的缘故。

### 2.2 两组分修饰合成

通过单组分修饰的方法,得到的沸石晶体在载体上的覆盖度和定向相对较差。两组分修饰的方法得到沸石层取向性较好,沸石晶体单层以较好的表面覆盖度均匀排列组合在载体上。

kulak 等<sup>[35]</sup>用氨基丙基-三乙氧基硅烷(APTES)处理沸石将氨基丙基基团(AP)束缚在沸石晶体上,然后用 3-(2,3-环丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(EPTMS)处理玻璃,连上(2,3-环丙氧基)丙基基团(EP)。利用两者末端的氨基和环氧基反应生成的氨基-羟基桥使 A 型沸石以很好的表面覆盖度均匀排列组合在玻璃载体上,而体积稍大的 ZSM-5、CoAPO-34、SAPO-34 与玻璃形成的键要弱些,更易脱落。

Lee 等<sup>[36]</sup>通过玻璃与对苯二甲醛(TPDA)的作用,将苯甲醛基团(BA)接枝在玻璃上;ZSM-5 晶体与 APTES 作用接枝上 3-氨基丙基甲硅烷基(APS)。通过 BA 基团与 APS 基团间形成的—CH=N—键,ZSM-5 晶体在玻璃上形成了 b 轴定向的致密单层。此时沸石表面末端氨基间形成了大量的氢键增加了 ZSM-5 晶体间的连接,导致沸石层致密性增加。

通过富勒烯与同时带有 APS 基团的 A 型沸石或 ZSM-5 和玻璃的作用<sup>[37]</sup>,定向排列的沸石单层可均匀地组合到玻璃上。由于相邻沸石晶体上表面键合的氨基间形成了大量的氢键,使玻璃上较弱键合的沸石晶体迁移,从而形成了致密的沸石层。

Park 等<sup>[38]</sup>将三甲氧基甲硅烷十一烷基(TMSU)连接到腺嘌呤、胸腺嘧啶、3-甲基嘧啶上,然后再通过三甲氧基硅烷的作用,在玻璃和沸石上分别形成嘌呤-玻璃复合物和嘧啶-沸石复合物。通过腺嘌呤与胸腺嘧啶间氢键的作用,可在玻璃上形成定向的沸石层,但是沸石与玻璃间的平均键能比共价键和离子键要小得多。

Lee 等<sup>[39]</sup>探讨了利用聚合电解质离子的静电相互作用,将沸石微晶层组合到玻璃上的可能性。将碘化三甲基丙铵和丁酸钠分别束缚在 ZSM-5 和玻璃上,记作  $Z^+$ ,  $Z^-$ ,  $G^+$ ,  $G^-$ 。然后利用表面基团的静电作用,形成  $G^-/Z^+$  单层。再用  $Z^-$  处理,形成  $G^-/Z^+/Z^-$  沸石层, $G^-/Z^+$  间连接较强,而  $G^-/Z^+$  与  $Z^-$  间连接较弱,覆盖也较少。随后分别依次用聚合电解质聚苯乙烯磺酸钠( $Na^+ PSS^-$ )、聚二烯丙基二甲基氯化铵( $PDDA^+ Cl^-$ )、 $Na^+ PSS^-$  处理  $G^+$  后,再用  $Z^-$  处理,可得到高覆盖的沸石晶体单层,说明聚合电解质修饰后的  $G^+/PSS^-/PDDA^+/PSS^-/Z^-$  的键合强度比  $G^-/Z^+$  的键合强度大。

由于沸石微晶相对较小的表面积与质量比,微晶与载体间的键强度相对较弱。在高温(约 500℃)下煅烧所得的合成物,可能由于 2 个接触固体表面间直接 Si—O—Si 键的形成,增加了沸石晶体和载体间键的强度。另一种增强键合强度的方法是使用聚合黏合剂增加沸石分子间以及沸石和载体间共价键的数目来增强沸石晶体和载体间键的强度。

Kulak 等<sup>[40]</sup>将枝状聚胺(DPA)和聚乙烯亚胺(PEI)作为分子粘接剂插入到分别连有 EP 基团的沸石和玻璃表面间。并与通过 AP-EP 基团连接的沸石/玻璃复合物比较,发现聚胺作为粘接剂,可使  $\beta$ -氨基乙醇键的数目显著增加,从而使晶体和载体间的键强度明显增强。PEI 可使 A 型沸石轻易地组合

在粗糙的玻璃表面,所以 PEI 比 DPA 增加的键强度要多。

Park 等<sup>[41]</sup>用 TPDA 和 DICB 处理玻璃,连上苯甲醛基或异氰酸丁酯基,再与连有 AP 基团的沸石 A 作用,在玻璃上形成紧密的 b 定向的沸石单层。因为沸石的 5 个面未和玻璃接触且连有 AP 基团,可进一步采用 TPDA 或 DICB 处理,使相邻晶体通过亚氨基键(—CH=N—)或 1,3-亚脲基键(—NH—CO—NH—)横向相连。经过超声波处理 30 min 后,未横向相连的沸石层晶体有 89% 从玻璃上脱落,而横向相连的沸石层晶体仅 4% 脱落。说明在未增加沸石与载体间键的数目情况下,沸石间的横向连接增加了沸石与载体间键的强度。

### 3 结语

从目前的研究可看出,定向沸石膜具有极佳的性能,在分离、催化和新材料领域体现出广阔的应用前景。为了加快它的应用,必须清楚地了解水热条件下成核现象和晶体的生长情况,了解生长条件对膜中晶体定向生长的影响,提高控制晶体的生长方向和减少晶粒边界和缺陷的能力,增强膜与载体以及晶体间的相互作用力,才能制备出能适应工业化应用的无缺陷、均匀定向排列的沸石膜。

### 参考文献

- [1] Borja M, Dutta P K. Storage of light energy by photoelectron transfer across a sensitized zeolite-solution interface [J]. *Nature*, 1993, 362 (6415): 43 - 45.
- [2] Ozin G A. Nanochemistry: Synthesis in diminishing dimensions [J]. *Adv Mater*, 1992, 4(10): 612 - 649.
- [3] Kim H S, Lee S M, Ha K J, *et al.* Aligned inclusion of hemicyanine dyes into silica zeolite films for second harmonic generation [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(2): 673 - 682.
- [4] Yan Y, Bein T. Zeolite thin films with tunable molecular sieve function [J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(40): 9990 - 9994.
- [5] Li S, Wang X, Beving D, *et al.* Molecular sieving in a nanoporous b-Oriented pure-silica-zeolite MFI monocrystal film [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(13): 4122 - 4123.
- [6] Munoz T Jr, Balkus Jr K J. Preparation of oriented zeolite UTD-1 membrane via pulsed laser ablation [J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(1): 139 - 146.
- [7] Feng S, Bein T. Vertical aluminophosphate molecular sieve crystals grown at inorganic-organic interfaces [J]. *Science*, 1994, 265 (5186): 1839 - 1841.
- [8] Feng S, Bein T. Growth of oriented molecular sieve crystals on organophosphonate films [J]. *Nature*, 1994, 368(6474): 834 - 836.
- [9] Lee J S, Lee Y J, Lee E, *et al.* Synthesis of zeolite as ordered multicrys-

- tal arrays [J]. *Science*, 2003, 301(5634): 818 - 821.
- [10] Yan Yongan, Ray Chaudhuri S, Sarkar A. Synthesis of oriented zeolite molecular sieve films with controlled morphologies [J]. *Chem Mater*, 1996, 8: 473 - 479.
- [11] Montserrat V, Ester M, Laura P, *et al.* AFM characterization of the growth of MFI-type zeolite films on alumina substrates [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2004, 71(1/2/3): 33 - 37.
- [12] Cheng M, Hu G, Tan D. On the formation of vertically oriented MCM-22 zeolite crystal films [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, 50(1): 69 - 76.
- [13] Wang Z B, Yan Y S. Controlling crystal orientation in zeolite MFI thin films by direct in situ crystallization [J]. *Chem Mater*, 2001, 13(3): 1101 - 1107.
- [14] 郎林, 张宝全, 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 [J]. *化工学报*, 2006, 57(9): 2229 - 2232.
- [15] Wang Z B, Yan Y S. Oriented zeolite MFI monolayer films on metal substrates by in situ crystallization [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, 48 (1/2/3): 229 - 238.
- [16] Koegler J H, Bekkum H V, Jansen J C. Growth model of oriented crystals of zeolite Si-ZSM-5 [J]. *Zeolite*, 1997, 19(4): 262 - 269.
- [17] Snyder M A, Tsapatsis M. Hierarchical nanomanufacturing: From shaped zeolite nanoparticles to high-performance separation membranes [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(40): 7560 - 7573.
- [18] Boudreau L C, Tsapatsis M. A highly oriented thin film of zeolite A [J]. *Chem Mater*, 1997, 9(8): 1705 - 1709.
- [19] Gouzinis A, Tsapatsis M. On the preferred orientation and microstructural manipulation of molecular sieve films prepared by secondary growth [J]. *Chem Mater*, 1998, 10(9): 2497 - 2504.
- [20] Wong W C, Au L T Y, Ariso C T, *et al.* Effects of synthesis parameters on the zeolite membrane growth [J]. *J Membr Sci*, 2001, 191(1/2): 143 - 163.
- [21] Li G, Kikuchi E, Matsukata M. The control of phase and orientation in zeolite membranes by the secondary growth method [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2003, 62(3): 211 - 220.
- [22] Wang Z, Hedlund J, Zhang H, *et al.* Oriented films of epitaxial MFI overgrowths [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2006, 95(1/2/3): 86 - 91.
- [23] Bonilla G, Vlachos D G, Tsapatsis M. Simulations and experiments on the growth and microstructure of zeolite MFI films and membranes made by secondary growth [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, 42: 191 - 203.
- [24] Bons A J, Bons P D. The development of oblique preferred orientations in zeolite films and membranes [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2003, 62 (1/2): 9 - 16.
- [25] Lovallo M C, Tsapatsis M. Preferentially oriented submicron silicalite membranes [J]. *AIChE*, 1996, 42(11): 3020 - 3029.
- [26] Lovallo M C, Gouzinis A. Synthesis and characterization of oriented MFI membranes prepared by secondary growth [J]. *AIChE*, 1998, 44(8): 1903 - 1913.
- [27] Xomeritakis G, Tsapatsis M. Permeation of aromatic isomer vapors through oriented MFI-type membranes made by secondary growth [J]. *Chem Mater*, 1999, 11(4): 875 - 878.
- [28] Xomeritakis G, Lai Z P, Tsapatsis M. Separation of xylene isomer vapors with oriented MFI membranes made by seeded growth [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40(2): 544 - 552.

酵母 322、汉逊德巴利酵母 323 等,共计 45 株,均为本实验室收藏保存。

## 1.2 培养基的配制

斜面培养基:麦芽汁琼脂培养基。

基础培养基(g/L): $\text{KH}_2\text{PO}_4$  5,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1, 酵母提取物 1, 121℃ 灭菌 20 min。

发酵培养基(g/L):果糖 100, *L*-Phe 6,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  5,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5, 酵母提取物 1, pH = 5.5, 121℃ 灭菌 20 min。

## 1.3 产2-苯乙醇的菌株筛选

发酵培养液 50 mL 于 250 mL 三角瓶中分别接种各酵母菌株,于 200 r/min、28℃ 条件下,培养 72 h,各菌株发酵液分别经 6 000 r/min 离心 10 min,上清液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,高效液相色谱分析测定、比较各菌株发酵液产生 2-苯乙醇的量。

## 1.4 正交实验设计优化培养基组成及培养条件

在单因素实验的基础上,选择对 2-PE 产量影

表 1 正交设计实验因素水平表  $L_9(3^4)$

因素水平	果糖质量 浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	<i>L</i> -Phe 质量 浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量 浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	发酵液 pH
1	80	4	1.0	5.0
2	100	6	1.5	5.5
3	120	8	2.0	6.0

(上接第 37 页)

- [29] Lai Z, Bonilla G, Diaz I, *et al.* Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation[J]. *Science*, 2003, 300(5618): 456 - 460.
- [30] Lai Z P, Tsapatsis M, Nicolich J P. Siliceous ZSM-5 membranes by secondary growth of b-Oriented seed layers[J]. *Adv Funct Mater*, 2004, 14(7): 716 - 729.
- [31] O'Brien-Abraham J, Kanezashi M, Lin Y S. A comparative study on permeation and mechanical properties of random and oriented MFI-type zeolite membranes [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2007, 105(1/2): 140 - 148.
- [32] Jeong H K, Krohn J, Sujaoti K, *et al.* Oriented molecular sieve membranes by heteroepitaxial growth[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(44): 12966 - 12968.
- [33] Ha K, Lee Y J, Lee H J. Facile assembly of zeolite monolayers on glass, silica, alumina, and other zeolites using 3-halopropylsilyl reagents as covalent linker[J]. *Adv Mater*, 2000, 12(15): 1114 - 1117.
- [34] Chun Y S, Ha K, Lee Y J. Diisocyanates as novel molecular binders for monolayer assembly of zeolite crystals on glass [J]. *Chem Commun*, 2002, 17: 1846 - 1847.
- [35] Kulak A, Lee Y J, Park Y S, *et al.* Orientation-controlled monolayer as-

sembly of zeolite crystals on glass and mica by covalent linkage of surface-bound epoxide and amine groups[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(5): 950 - 953.

## 2 结果与讨论

### 2.1 HPLC 测定 2-苯乙醇含量的条件确定

测定了流动相(水与甲醇)的不同配比和紫外检测波长对底物 *L*-Phe 和产物 2-PE 的 Sunfire Waters C18 柱的分离和检测效果。将 *L*-Phe、2-PE 及其混合物分别溶解于三蒸水与甲醇的溶液(体积比 40:60),在 200 ~ 400 nm 波长范围内进行紫外光全波长扫描。图谱显示 *L*-Phe 和 2-PE 分别在 210 nm 和 260 nm 有 2 个较大紫外吸收峰。以甲醇/水体积比 40:60 为流动相,发酵液在 260 nm 波长检测时其他杂质干扰较大,而 210 nm 波长检测时色谱图基线平稳、峰形良好,且发酵液中 2 种物质能很好的同时检测,故选择 210 nm 作为检测波长。

经多次实验确定反相高效液相色谱同时测定发酵液中底物 *L*-Phe 和产物 2-PE 的条件是:色谱柱为 Sunfire Waters C18(150 mm × 4.6 mm, 5 μm);流动相为甲醇/水体积比 2:3,流速 1 mL/min,紫外检测波长 210 nm,柱温 30℃,进样量 10 μL。此时发酵液中 2 种物质能同时检测,简单、快速、定量准确和重复性好。

- sembly of zeolite crystals on glass and mica by covalent linkage of surface-bound epoxide and amine groups[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(5): 950 - 953.
- [36] Lee G S, Lee Y J, Ha K, *et al.* Orientation-controlled monolayer assembly of zeolite crystals on glass using terephthalaldehyde as a covalent linker[J]. *Tetrahedron*, 2000, 56(36): 6965 - 6968.
- [37] Choi S Y, Lee Y J, Park Y S, *et al.* Monolayer assembly of zeolite crystals on glass with fullerene as the covalent linker [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(21): 5201 - 5209.
- [38] Park J S, Lee G S, Park Y S, *et al.* Organization of microcrystals on glass by adenine-thymine hydrogen bonding[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(45): 13366 - 13367.
- [39] Lee G S, Lee Y J, Yoon K B. Layer-by-layer assembly of zeolite crystal on glass with polyelectrolytes as ionic linker[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(40): 9769 - 9779.
- [40] Kulak A, Park Y S, Lee Y J, *et al.* Polyamines as strong molecular linkers for monolayer assembly of zeolite crystal on flat and curved glass [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(38): 9308 - 9309.
- [41] Park J S, Lee Y J, Yoon K B. Marked increase in binding strength between the substrate and the covalently attached monolayers of zeolite microcrystals by lateral molecular cross-linking between the neighboring microcrystals[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 1934 - 1935. ■