



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101585545 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 06

(21) 申请号 200810182998. 6

(22) 申请日 2008. 12. 15

(30) 优先权数据

10-2008-0046867 2008. 05. 21 KR

(73) 专利权人 西江大学校产学协力团

地址 韩国首尔

(72) 发明人 尹景炳 金铉成

帕姆·卡欧·坦·桐

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 蔡胜有 吴亦华

(51) Int. Cl.

C01B 39/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6190638 B1, 2001. 02. 20, 说明书第 1 栏  
第 54 行至第 5 栏第 31 行.

CN 1171787 C, 2004. 10. 20, 权利要求 1-7.

US 7357836 B2, 2008. 04. 15, 说明书第 6 栏

第 21 行至第 15 栏第 27 行、图 1-10.

US 6689195 B1, 2004. 02. 10, 说明书第 2 栏  
第 35 行至第 5 栏第 29 行.

US 6692640 B2, 2004. 02. 17, 说明书第 1 栏  
第 20-63 行.

审查员 李鹏

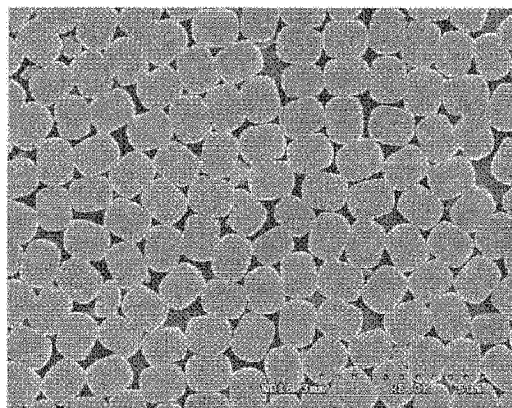
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 5 页

### (54) 发明名称

在基材上负载的具有可变厚度的均一 b- 取向的 MFI 沸石膜及其制造方法

### (57) 摘要

提供具有可变厚度的 b- 取向 MFI 沸石膜。MFI 沸石膜由其 b- 轴全部均一地垂直于基材取向的沸石晶体组成。还提供制备所述 MFI 沸石膜的方法。所述方法包括：在基材上形成具有不同厚度的沸石或沸石类分子筛晶种，并且将接种后的基材加入用于合成 MFI 沸石的包含结构导向剂的凝胶中，以在其上生长沸石或沸石类分子筛晶体。MFI 沸石膜克服现有技术沸石膜的局限以最大化其可应用性。

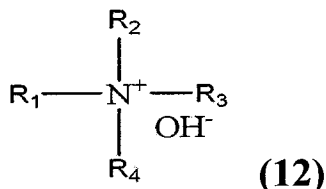


1. 一种制备 b- 取向 MFI 沸石膜的方法,所述方法包括:

(a) 在基材上形成或附着沸石或沸石类分子筛晶种,和

(b) 将接种后的基材加入用于合成 MFI 沸石的包含结构导向剂的凝胶中,以在其上生长沸石或沸石类分子筛晶体,

其中所述结构导向剂是由式 12 表示的季铵碱:



其中  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  各自独立地是氢原子或任选包含选自氧、氮、硫、磷和金属原子中的至少一个杂原子的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  烷基、芳烷基或芳基基团,前提条件是不包括四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 和三聚体 TPAOH;

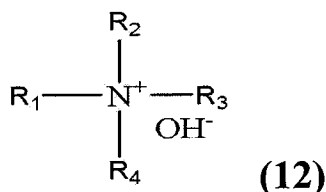
其中包含所述结构导向剂的所述合成凝胶具有组成:  $[\text{TEOS}]_x [\text{TEAOH}]_y [(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]_z [\text{H}_2\text{O}]_w$ ,  $X : Y : Z : W = 0.1-30 : 0.1-50 : 0.01-50 : 1-500$ 。

2. 一种控制 b- 取向 MFI 沸石膜的厚度的方法,所述方法包括:

(a) 在基材上形成具有不同厚度的沸石或沸石类分子筛晶种,和

(b) 将接种后的基材加入用于合成 MFI 沸石的包含结构导向剂的凝胶中,以在其上生长沸石或沸石类分子筛晶体,

其中所述结构导向剂是由式 12 表示的季铵碱:



其中  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  各自独立地是氢原子或任选包含选自氧、氮、硫、磷和金属原子中的至少一个杂原子的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  烷基、芳烷基或芳基基团,前提条件是不包括四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 和三聚体 TPAOH;

其中包含所述结构导向剂的所述合成凝胶具有组成:  $[\text{TEOS}]_x [\text{TEAOH}]_y [(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]_z [\text{H}_2\text{O}]_w$ ,  $X : Y : Z : W = 0.1-30 : 0.1-50 : 0.01-50 : 1-500$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中在步骤 (a) 中将所述沸石或沸石类分子筛晶种在 b- 轴方向上附着。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述沸石或沸石类分子筛选自: ZSM-5、硅沸石、TS-1、AZ-1、Bor-C、硼硅沸石 C、高硅沸石、FZ-1、LZ-105、单斜晶 H-ZSM-5、穆丁钠石、NU-4、NU-5、TSZ、TSZ-III、TZ-01、USC-4、USI-108、ZBH 和 ZKQ-1B。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述基材是 i) 包含至少一种金属或非金属元素并且在其表面上具有至少一个羟基的氧化物, ii) 结合至少一个硫醇 (-SH) 和 / 或胺 (-NH<sub>2</sub>) 基团的金属或金属合金, iii) 在其表面上具有官能团的聚合物, iv) 半导体化合物, v) 沸石或沸石类分子筛,或 vi) 具有表面羟基或能够改性以具有表面羟基的天然、合成或导电聚合物。

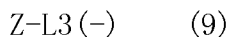
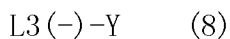
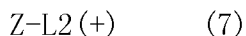
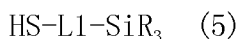
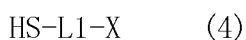
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中在步骤 (a) 中对所述沸石或沸石类分子筛晶种施加物理力以贴靠所述基材从而在其间产生化学键。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中通过摩擦或挤压所述分子筛晶体贴靠所述基材以施加所述物理力。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中通过 10kHz 至 100MHz 的超声将所述沸石或沸石类分子筛晶种附着于所述基材。

9. 根据权利要求 6 所述的方法,其中通过连接化合物将所述基材结合于所述沸石或沸石类分子筛晶种。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述连接化合物选自由式 1 至 11 表示的化合物:



其中 Z 是  $R_3Si$  或异氰酸酯 ( $-NCO$ ),  $R =$  卤素、 $C_1-C_4$  烷氧基或  $C_1-C_4$  烷基,前提条件是三个 R 中至少一个是卤素或烷氧基;L1 是取代的或未取代的  $C_1-C_{17}$  的烷基、芳烷基或芳基基团,其任选包含选自氧、氮和硫原子中的至少一个杂原子;X 是卤素、异氰酸酯 ( $-NCO$ )、甲苯磺酰基或叠氮基; $R'$  和 R 具有相同的含义,前提条件是四个  $R'$  中的至少两个独立地是卤素或烷氧基;M 是硅、钛或锆;Y 是羟基、硫醇基、胺基、铵、砷或其盐、羧酸或其盐、酸酐、环氧、醛、酯、丙烯酸酯、异氰酸酯 ( $-NCO$ )、糖残基、双键、三键、二烯、二炔、烷基膦、烷基胺或配位体可交换的配位化合物,并且位于所述连接化合物的末端或中间;L2(+) 是包含选自氧、氮和硫原子中的至少一个杂原子并且具有在其末端或主链或侧链带有至少一个阳离子 (+) 的官能团的取代或未取代的  $C_1-C_{17}$  烃;和 L3(-) 是包含选自氧、氮和硫原子中的至少一个杂原子并且具有在其末端或主链或侧链带有至少一个阴离子 (-) 的官能团的取代或未取代的  $C_1-C_{17}$  烃。

11. 一种通过权利要求 1 或 2 所述的方法制备的 MFI 沸石膜,其由作为直通道的 b- 轴全部垂直于基材进行取向的沸石晶体组成。

## 在基材上负载的具有可变厚度的均一 b- 取向的 MFI 沸石膜 及其制造方法

### 技术领域

[0001] 发明涉及制备 MFI 沸石膜的方法、控制由沸石晶体组成的 MFI 沸石膜厚度的方法，所述沸石晶体的 b- 轴全部垂直于基材取向；还涉及具有可变厚度的由沸石晶体组成的 MFI 膜，所述沸石晶体的 b- 轴全部垂直于基材取向。

### 背景技术

[0002] 沸石是结晶铝硅酸盐系列的通名。由于在铝硅酸盐骨架中铝周围的位点带有负电荷，所以在铝硅酸盐骨架的孔内部存在用于平衡负电荷的阳离子并且孔的其余空间通常填充有水分子。沸石的三维的孔结构、形状和尺寸取决于沸石类型，并且孔直径通常取决于分子尺度。因此，根据沸石类型，沸石对于进入孔的分子具有尺寸选择性或形状选择性，因此沸石也称为“分子筛”。

[0003] 另一方面，其中构成沸石骨架结构的硅 (Si) 和铝 (Al) 原子被各种其它的元素部分或全部取代的许多沸石类分子筛是已知的。已知沸石类分子筛的例子包括：无铝的多孔硅沸石基分子筛 (silicalite-based molecular sieves)、其中硅被磷 (P) 取代的  $\text{AlPO}_4$ - 基分子筛、以及其中骨架组成元素被各种金属原子诸如 Ti、Mn、Co、Fe 和 Zn 部分取代的其它的分子筛。这些沸石类分子筛是源于沸石的材料，而不属于基于矿物学分类的沸石类，但是在本领域中通常称为沸石。因此，本发明中使用的术语“沸石”意在包括上述提到的广义上的沸石类分子筛。

[0004] 具有 MFI 结构的沸石使用最为流行并且包括以下类型：

[0005] 1) ZSM-5：其中硅和铝以特定比例存在的 MFI 沸石；

[0006] 2) 硅沸石 -1：仅由二氧化硅组成的沸石；和

[0007] 3) TS-1：其中铝原子部分被钛原子 (Ti) 取代的 MFI 沸石。

[0008] MFI 沸石的结构如图 1 所示。在 MFI 沸石中，椭圆孔 ( $0.51\text{nm} \times 0.55\text{nm}$ ) 在 a- 轴方向上连接成之字形构型，从而形成通道，基本为圆形的孔 ( $0.54\text{nm} \times 0.56\text{nm}$ ) 在 b- 轴方向上线型地延伸以形成直通道，并且在 c- 轴方向上没有通道保持打开。

[0009] 粉末状的 MFI 沸石非常广泛地用于家庭和工业应用，包括：石油裂解催化剂、吸附剂、脱水剂、离子交换剂、气体净化剂等。在多孔基材诸如多孔氧化铝上负载的 MFI 沸石膜广泛地用作膜，通过该膜，分子可根据尺寸进行分离。此外，MFI 沸石膜可在广泛领域中得到应用，例如二阶和三阶非线性光学薄膜、三维存储材料、太阳能存储装置、电极辅助材料、半导体量子点和量子线的载体、分子电路、光敏器件、发光材料、低介电常数 (k) 薄膜、抗锈涂层等。

[0010] 如上所述，MFI 沸石中孔的形状和尺寸以及通道的结构根据沸石晶体的方向而变化。因此，在 MFI 沸石膜中孔的形状和尺寸以及朝向基材的通道的结构根据垂直位于基材上的沸石晶体的方向而变化。即，MFI 沸石膜的特性对垂直地位于基材上的晶体的平面方向非常敏感。由于这些原因，在本领域中已经开发了在特定方向即 a- 或 b- 轴方向上均一

生长 MFI 沸石膜的方法。然而,迄今为止还不存在制备具有可变厚度的由 b- 轴全部垂直于基材取向的沸石晶体组成的 MFI 沸石膜的方法。

[0011] 在基材如玻璃板上制备 MFI 沸石膜的方法主要分为一次生长方法和二次生长方法。根据一次生长方法,将作为基材的玻璃板浸入用于合成 MFI 沸石的凝胶(以下也称为“MFI 沸石合成凝胶”或简单地称为“合成凝胶”)中而没有任何预处理,以引起 MFI 沸石膜在基材上的自发生长。通常,凝胶包含四丙基氢氧化铵(TPAOH)。在此情况下,b-取向的 MFI 沸石晶体在反应的初始阶段垂直于基材生长。此时,a-取向的晶体从在玻璃板上生长的大部分晶体的中心部开始寄生生长。随着时间的推移,晶体在各个方向上生长,结果,最终的膜具有各种取向。随机取向的 MFI 沸石膜在一些应用中是有用的,但是其可应用性是有限的。尤其是,当随机取向的 MFI 沸石膜用于分子分离时,作为分子分离中一个最重要因素的分子渗透性显著降低。当除了 TPAOH 之外的有机碱用于一次生长方法时,在基材上没有 MFI 沸石膜生长。二次生长方法是克服一次生长方法缺点的替代方法。

[0012] 根据二次生长方法,在浸入 MFI 沸石合成凝胶中之前将 MFI 沸石晶体附着于基材,然后允许反应进行以形成 MFI 沸石膜。附着于基材的 MFI 沸石晶体作为晶种。MFI 沸石晶体的取向在后续步骤中在确定 MFI 沸石膜的取向中起到重要的作用。例如,当 MFI 沸石晶种的 a- 轴垂直于基材取向时,MFI 沸石晶体的 a- 轴倾向于垂直于基材取向,而当 MFI 沸石晶种的 b- 轴垂直于基材取向时,MFI 沸石晶体的 b- 轴倾向于垂直于基材取向。本发明人已经进行了导向性研究并且在附着 MFI 类晶体至各种基材如玻璃板中取得成功,并且在韩国和其它国家提交了专利申请(韩国专利申请 No. 2000-0019667、2000-0064534、2003-0054157 和 10-2005-0054643, PCT/KR2001/01854、PCT/KR2004/001467 和 PCT/KR2005/001960),其中一些已经获得授权。

[0013] 除了晶种的取向之外,最终沸石膜的取向对合成凝胶的有机碱也是高度敏感。例如,合成凝胶通常包含 TPAOH 作为有机碱。在此情况下,虽然使 MFI 沸石晶种进行取向,使得 a- 或 b- 轴垂直于基材,但是 MFI 沸石膜的取向随机变化。此外,即使当全部晶种是 a- 取向并且三聚体 -TPAOH(1- 双 -N, N-(三丙基铵六亚甲基)二 -N, N-三丙基铵三氢氧化物,1-bis-N, N-(tripropylammoniumhexamethylene)di-N, N-tripropylammonium trihydroxide) 用作有机碱时,并不是全部沸石晶体在 a- 轴方向上均一生长。即,包含于合成凝胶中的有机碱的种类和晶种的取向显著影响最终 MFI 沸石膜的取向。

[0014] 包含 TPAOH 或三聚体 -TPAOH 的合成凝胶的使用使得难以自由地控制最终膜的厚度。例如,100nm 厚的晶种附着于基材,随后使用三聚体 TPAOH 来二次生长沸石晶体 24 小时以形成膜,其厚度为初始厚度的十倍。除了使用 TPAOH 替代三聚体 TPAOH 以外,重复该工序以形成膜,其厚度为初始厚度的二十倍。即,难以形成具有期望厚度(例如,100nm 或 150nm)的膜。同时,当沸石膜用于分子分离时,膜的分子渗透性随着膜厚度增加而显著地减小,这在经济上是不利的。因此,需要形成由均一取向的沸石晶体组成的薄至 200nm 的沸石膜的技术。

[0015] 在整个本申请说明中参考和引用文章和专利公开,通过引用将其内容引入本发明,以更清晰公开本发明和本发明涉及的目前工艺水平。

## 发明内容

[0016] 本发明人已经进行广泛的研究,以解决上述问题并且努力开发由 b- 取向晶种来形成具有可变厚度的均一的 b- 取向膜的新方法。结果,本发明人发现:当在基材上形成具有不同厚度的沸石或沸石类分子筛晶种,然后在用于合成 MFI 沸石的包含结构导向剂的凝胶中浸渍接种后的基材以在其上生长沸石或沸石类分子筛晶体时,形成具有可变厚度的 MFI 沸石膜,其中沸石或沸石类分子筛晶体是均一 b- 取向的,即全部直通道垂直于基材排列。本发明人已经发现:由于膜的形成进行缓慢,所以膜的厚度可以容易地控制。

[0017] 基于这些发现完成了本发明。

[0018] 鉴于上文,本发明的一个目的是提供制备具有可变厚度的 MFI 沸石膜的方法,其中沸石或沸石类分子筛晶体的 b- 轴全部垂直于基材取向即直通道垂直于基材平面进行取向。

[0019] 本发明的另一个目的是提供控制由 b- 轴全部垂直于基材取向的沸石或沸石类分子筛晶体组成的 MFI 沸石膜的厚度的方法。

[0020] 通过以下描述的实施方案和权利要求,本发明的这些和 / 或其它的目的和优点将变得显而易见和更容易地理解。

[0021] 根据本发明的一个方面,提供一种制备 b- 取向的 MFI 沸石膜的方法,所述方法包括:(a) 将沸石或沸石类分子筛晶种附着于基材,和 (b) 将接种后的基材加入用于合成 MFI 沸石的包含结构导向剂的凝胶中,以在其上生长沸石或沸石类分子筛晶体(“二次生长方法”)。

[0022] 根据本发明的另一个方面,提供一种控制 b- 取向的 MFI 沸石膜厚度的方法,所述方法包括:(a) 将具有不同厚度的沸石或沸石类分子筛晶种附着于基材,和 (b) 将接种后的基材加入用于合成 MFI 沸石的包含结构导向剂的凝胶中,以在其上生长沸石或沸石类分子筛晶体。

## 附图说明

[0023] 通过以下结合附图对实施方案的描述,本发明的这些和 / 或其它的方面和优点将变得显而易见和更加容易理解,其中:

[0024] 图 1 是显示 MFI 沸石结构的示意图;

[0025] 图 2 是通过摩擦 (rubbing) 附着于玻璃板的硅沸石晶种的电子显微照片 (顶视图),其中硅沸石晶种的 b- 轴垂直于玻璃板进行取向 (见韩国专利 No. 0789661);

[0026] 图 3 是通过图 2 的晶种与由本发明人开发的反应凝胶反应 12 小时制备的硅沸石膜的电子显微照片 (顶视图);

[0027] 图 4 是图 3 的硅沸石膜的 X- 射线衍射图案;

[0028] 图 5 是图 4 的衍射图案的局部放大图 ( $17.5^{\circ} \leq 2\theta \leq 18^{\circ}$ );

[0029] 图 6 是使用包含三聚体 TPAOH 的凝胶由图 2 的晶种生长的硅沸石膜的电子显微照片 (顶视图);

[0030] 图 7 是图 6 的硅沸石膜的 X- 射线衍射图案的局部放大图 ( $17.5^{\circ} \leq 2\theta \leq 18^{\circ}$ );

[0031] 图 8 是使用包含 TPAOH 的凝胶由图 2 的晶种生长的硅沸石膜的电子显微照片 (顶视图);

[0032] 图 9 是图 8 的硅沸石膜的 X- 射线衍射图案;和

[0033] 图 10 显示通过以下方法制备的硅沸石膜的电子显微照片（侧视图）：将不同厚度的硅沸石晶种附着于玻璃板，使得硅沸石晶种的 b- 轴垂直于玻璃板取向，并且使得接种后的玻璃板与由本发明人开发的反应凝胶反应 12 小时，（上部：反应之前，中部：反应之后，和硅沸石膜样品在  $17.5^{\circ}$  -  $18^{\circ}$  的  $2\theta$  下的 X- 射线衍射图案（下部））。

## 具体实施方式

[0034] 现在将更详细地描述本发明的优选实施方案。

[0035] 本发明中使用的术语“b- 取向（或 b- 对准）的沸石”指的是其 b- 轴相对于基材平面垂直取向的沸石晶体。当涉及晶体时，本发明中的术语“模板”表示用于形成沸石或沸石类分子筛晶体的有机分子或离子。合成沸石或沸石类分子筛之后，通过焙烧完全移除所述模板。模板占据的空间留下作为沸石的内孔。

[0036] 本发明中使用的术语“分子筛”指的是多孔材料，通过该多孔材料可从具有不同尺寸的分子混合物中分离具有期望尺寸分子。术语“沸石类分子筛”指的是其中作为骨架结构组成的硅（Si）和铝（Al）原子部分或全部被各种其它元素取代的沸石。

[0037] 术语“沸石”总体上指的是以下一系列物质：(i) 矿物如碱金属和碱土金属的铝硅酸盐氢氧化物，并意在包括 (ii) 在狭义上的其中沸石的硅（Si）和铝（Al）原子部分或全部被各种其它的元素取代的沸石类分子筛，和包括 (iii) 在广义上具有表面羟基的全部多孔氧化物和硫化物。

[0038] 本发明提供制备 MFI 沸石膜的方法。具体地，本发明的方法包括：(a) 使沸石或沸石类分子筛晶种附着于基材，和 (b) 将接种后的基材加入用于合成 MFI 沸石的包含结构导向剂的凝胶中，以在其上生长沸石或沸石类分子筛晶体（“二次生长方法”）。对于 MFI 沸石的骨架组成没有特定限制。在一个优选实施方案中，沸石或沸石类分子筛选自：ZSM-5、硅沸石（silicalite）、TS-1、AZ-1、Bor-C、硼硅沸石 C（boralite-C）、高硅沸石（Encilite）、FZ-1、LZ-105、单斜晶 H-ZSM-5、穆丁钠石（mutinaite）、NU-4、NU-5、TSZ、TSZ-III、TZ-01、USC-4、USI-108、ZBH 和 ZKQ-1B。

[0039] 分子筛与基材化学和物理地结合。用于本发明方法中的“基材”是多孔或非多孔载体。本发明中使用的术语“基材”表示能够支撑由本发明的方法制备的膜的膜层或载体。

[0040] 适用于本发明的优选基材的例子包括：1) 包含选自硅（Si）、铝（Al）、钛（Ti）、氟（F）、锡（Sn）和铟（In）中的至少一种金属或非金属元素的氧化物，如石英、云母、玻璃、氧化铟锡（ITO）沉积的玻璃、氧化锡（ $\text{SnO}_2$ ）、导电玻璃（例如 F- 掺杂的氧化锡）、二氧化硅、多孔二氧化硅、多孔氧化铝、二氧化钛、多孔二氧化钛和有机硅树脂片；2) 由一种或更多种以下元素组成的非多孔的和多孔的非金属、金属和金属合金：如硅（Si）、铝（Al）、钛（Ti）、铁（Fe）、锡（Sn）、金（Au）、银（Ag）、铂（Pt），和不锈钢；3) 结合至少一个硫醇（-SH）或胺（-NH<sub>2</sub>）基团的金属（如金、银、铜和铂）；4) 具有各种表面官能团的聚合物，如聚氯乙烯（PVC）和梅里菲尔德（Merrifield）肽树脂；5) 半导体，如硒化锌 ZnSe、砷化镓（GaAs）和磷化铟（InP）；6) 天然和合成沸石以及多孔沸石类分子筛；和 7) 天然聚合物，如纤维素、淀粉（直链淀粉和支链淀粉）和木质素，合成聚合物和导电聚合物。

[0041] 更优选的基材是包含一种或更多种多孔和非多孔金属、合金、金属和非金属元素的各种形式的氧化物。更优选的是石英、云母、玻璃、氧化铟锡玻璃、氧化锡、导电玻璃（例

如, F- 掺杂的氧化锡) 和二氧化硅。玻璃是最优选的。

[0042] 在一个优选的实施方案中, 通过 i) 在 MFI 沸石合成凝胶中浸渍基材足够时间以使得单层晶体在基材上形成来进行步骤 (a) (一次生长方法)。更优选地, 通过 ii) 在 b- 轴方向上将沸石或沸石类分子筛晶种附着于基材来进行步骤 (a)。

[0043] 在后者的情况下, 对贴靠基材的沸石或沸石类分子筛晶种施加物理力以在其间产生化学键。

[0044] 优选通过摩擦或挤压分子筛晶体使其贴靠基材来施加物理力。摩擦是更优选的。挤压分子筛晶种贴靠基材表面并且在摩擦期间强制分子筛晶种的表面移动是引起分子筛晶种和基材之间的结合和紧密堆积 (closepacking) 的最重要的因素。

[0045] 对分子筛晶种施加物理力用于制备基材 / 分子筛复合物可通过本领域已知的适合方法来进行。例如, 可利用徒手、摩擦工具 (例如, 弹性板) 或摩擦机对分子筛晶种施加压力。

[0046] 在一个替代的实施方案中, 沸石或沸石类分子筛晶种可通过 10kHz 至 100MHz 的超声附着于基材。在本发明中, 使用本领域已知的可用频带内的超声波实施超声波作用, 优选为 10kHz-100MHz, 更优选 15kHz-10MHz, 更优选 20kHz-10MHz, 并且最优选 25kHz-1000kHz。该范围之外, 分子筛颗粒不能满意地结合至基材。此外, 功率可根据频率在合适的范围内变化。超声时间可改变, 优选从 30 秒至 10 分钟, 更优选从 1 分钟至 5 分钟, 并且最优选从 1 分钟至 3 分钟。超声温度可在一般的化学反应温度范围内, 优选为 20 ~ 50°C, 更优选 20 ~ 40°C, 并且最优选在室温下。

[0047] 在一个优选的实施方案中, 基材可通过氢键连接沸石晶种。在此情况下, 基材可直接氢键结合至沸石晶种或经由氢键介体 (例如, 聚乙烯亚胺) 连接至沸石晶种。

[0048] 在另一个优选实施方案中, 连接物 (linker) (或连接化合物 (linking compound)) 可结合至基材或沸石或沸石类分子筛晶种。本发明中使用的术语“连接物 (或连接化合物)”指的是具有至少一个终端官能团的任何化合物, 基材可通过所述终端官能团结合至分子筛晶体。

[0049] 优选地, 连接化合物由式 1 至 11 中的任意之一表示:

[0050]  $Z-L1-X$  (1)

[0051]  $MR'_4$  (2)

[0052]  $R_3Si-L1-Y$  (3)

[0053]  $HS-L1-X$  (4)

[0054]  $HS-L1-SiR_3$  (5)

[0055]  $HS-L1-Y$  (6)

[0056]  $Z-L2(+)$  (7)

[0057]  $L3(-)-Y$  (8)

[0058]  $Z-L3(-)$  (9)

[0059]  $L2(+)-Y$  (10)

[0060]  $Z-Y$  (11)

[0061] 其中 Z 是  $R_3Si$  或异氰酸酯 ( $-NCO$ ) ( $R =$  卤素、 $C_1-C_4$  烷氧基或  $C_1-C_4$  烷基, 前提条件是三个 R 中至少一个是卤素或烷氧基); L1 是取代的或未取代的  $C_1-C_{17}$  烷基、芳烷基或芳基

基团,其可包含选自氧、氮和硫原子中的至少一个杂原子;X 是卤素、异氰酸酯(-NCO)、甲苯磺酰基或叠氮基;R' 和 R 具有相同的含义,前提条件是四个 R' 中的至少两个独立地是卤素或烷氧基;M 是硅、钛或锆;Y 是羟基、硫醇基、胺、铵、砷或其盐、羧酸或其盐、酸酐、环氧、醛、酯、丙烯酸酯、异氰酸酯(-NCO)、糖残基、双键、三键、二烯、二炔、烷基膦、烷基胺或配位体可交换的配位化合物,并且可位于连接化合物的末端或中间;L2(+) 是包含选自氧、氮和硫原子中的至少一个杂原子并且具有在其末端或主链或侧链带有至少一个阳离子(+) 的官能团的取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>17</sub> 烃;和 L3(-) 是包含选自氧、氮和硫原子中的至少一个杂原子并且具有在其末端或主链或侧链带有至少一个阴离子(-) 的官能团的取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>17</sub> 烃。

[0062] 在基材和分子筛晶体通过连接化合物的结合中通常涉及离子键。例如,贴靠中间物(基材/连接化合物)来摩擦中间物(连接化合物/分子筛晶体)以在中间物的连接化合物之间产生稳定的离子键。

[0063] 根据基材和分子筛颗粒(即晶体)的种类、中间物的连接化合物的种类等,可以不同的方式制备基材/分子筛复合物。

[0064] 基材和分子筛之间连接的典型种类如下:

[0065] 1) 基材/分子筛复合物

[0066] 通过在压力下使分子筛晶种结合至基材来制备复合物。不使用连接化合物,分子筛晶种通过氢键连接基材;

[0067] 2) 基材/氢键介体/分子筛复合物

[0068] 通过利用适合的氢键介体涂敷基材的表面和/或分子筛晶体的表面并且贴靠基材表面挤压分子筛晶种来制备复合物。通过旋涂和浸渍涂敷来进行涂敷。与复合物 1) 的相比,该复合物的氢键较强并且更稳定;

[0069] 3) 基材/连接化合物/分子筛复合物

[0070] 通过将适合的连接化合物结合至基材表面和/或分子筛晶体的表面并且贴靠基材表面挤压分子筛晶种来制备复合物。

[0071] 4) 基材/连接化合物/连接化合物/分子筛复合物

[0072] 通过将基材结合至连接化合物(中间物 1)、将分子筛晶体结合至另一个连接化合物(中间物 2)、随后通过摩擦将两个中间物结合到一起制备复合物。中间物 1 和 2 的连接化合物需要具有能够彼此结合的官能团。例如,连接化合物通过铵基和羧基或其盐之间的离子键结合;和

[0073] 5) 基材/连接化合物/连接化合物/连接化合物/分子筛复合物

[0074] 通过将基材结合至第一连接化合物(中间物 1)、将分子筛晶体结合至第二连接化合物(中间物 2)、将第三连接化合物加入中间物 1 和 2 的混合物、和通过摩擦利用第三连接化合物将中间物 1 和 2 连接来制备复合物。或者,第三连接化合物可依次地结合中间物 1(或 2) 和 2(或 1)。

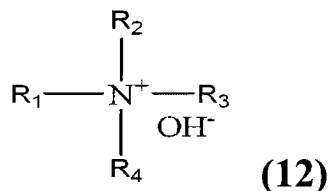
[0075] 本发明的方法特征在于:可生长具有可变厚度的 MFI 沸石膜。使用当沸石或沸石类分子筛晶种附着于基材时在 b- 轴方向上具有不同厚度的晶种来制备 MFI 沸石膜。根据现有技术方法,不可能形成薄如 200nm 的膜。相反,根据本发明的方法,可制备薄如 200nm 的膜,并且由于其显著改善的渗透性(即效率)而因此适用于分子分离膜中。

[0076] 在步骤 (b) 中, 将接种后的基材加入用于合成 MFI 沸石的包含结构导向剂的凝胶, 以在其上生长沸石或沸石类分子筛晶体。

[0077] 在一个优选的实施方案中, 结构导向剂是胺、亚胺或季铵盐。

[0078] 更优选地, 结构导向剂是通过式 12 表示的季铵碱:

[0079]



[0080] 其中  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  各自独立地是氢原子或可包含选自氧、氮、硫、磷和金属原子中的至少一个杂原子的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  的烷基、芳烷基或芳基基团。式 12 不包括 TPAOH 和三聚体 TPAOH。

[0081] 式 12 中的术语“ $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  烷基”表示由 1 至 30 个碳原子组成的线型或支化的饱和烃基, 并且其例子包括甲基、乙基、丙基、异丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十三烷基、十五烷基和十七烷基。优选的是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  的线型或支化烷基。

[0082] 术语“芳烷基”表示与一个或多个烷基键合的芳基基团, 并且优选苄基。

[0083] 术语“芳基”表示取代或未取代的全部或部分非饱和的单环或多环的碳环, 并且优选单芳基或联芳基。优选单芳基具有 5 或 6 个碳原子, 联芳基具有 9 或 10 个碳原子。最优选的是取代或未取代的苯基。

[0084] 除结构导向剂之外, 合成凝胶还包含以下物质:

[0085] 1) 铝 (Al) 物质, 例如由铝和与铝结合的有机物质组成的有机-无机复合物 (例如, 异丙醇铝)、铝盐 (例如, 硫酸铝)、粉末或块状的纯铝材料、氧化铝 (例如, 矾土) 等;

[0086] 2) 硅 (Si) 物质, 例如由硅和与硅结合的有机材料组成的有机-无机复合物 (例如, 原硅酸四乙酯 (TEOS))、硅盐 (例如, 硅酸钠 (sodiumsilicalite))、粉末或块状的纯硅物质、玻璃粉、硅氧化物 (例如, 石英) 等;

[0087] 3) 氟 (F) 物质, 例如包含  $\text{F}^-$  的所有物质 ( $\text{HF}$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NaF}$  和  $\text{KF}$ ); 和

[0088] 4) 用于将除了铝和硅之外的元素结合到沸石骨架中的物质。

[0089] 在一个优选的实施方案中, 包含结构导向剂的合成凝胶具有组成  $[\text{TEOS}]_x[\text{TEAOH}]_y[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]_z[\text{H}_2\text{O}]_w$ 。比例  $X : Y : Z : W$  是  $0.1-30 : 0.1-50 : 0.01-50 : 1-500$ , 优选  $0.5-15 : 0.5-25 : 0.05-25 : 25-400$ , 更优选  $1.5-10 : 1.0-15 : 0.1-15 : 40-200$ , 并且最优选  $3-6 : 1.5-5 : 0.2-5 : 60-100$ 。在该范围之外, 不能形成其  $b$ -轴垂直于基材的均一取向的沸石晶体。除这些组分之外, 合成凝胶可另外包含选自但不限于过渡金属如钛、第 13 族元素如镓和第 14 族元素如锆中的至少一种元素。所述另外的组分的比例限于 0.1 至 30。

[0090] 根据凝胶的组成或使用所述凝胶制备的材料, 制备膜的反应温度可以是  $50 \sim 250^\circ\text{C}$ , 优选为  $80 \sim 200^\circ\text{C}$ , 并且更优选为  $120 \sim 180^\circ\text{C}$ 。反应温度并不总是固定的, 而是可逐步改变。

[0091] 制备膜的反应时间可以是 0.5 小时至 20 天, 优选 2 小时至 15 天, 更优选 6 小时至 2 天, 并且最优选 10 小时至 1 天。

[0092] 通过本发明的方法制备的 MFI 沸石膜与常规沸石膜的不同之处在于：所述 MFI 沸石膜是均一 b- 取向的。在一个优选的实施方案中，在基材上负载的 b- 取向的 MFI 沸石膜特征在于：沸石晶体的全部 b- 轴（即，全部直通道）垂直于基材取向。MFI 沸石的结构如图 1 所示。沸石或沸石类分子筛晶体中的通道由直通道和正弦形通道组成。因此，表述“通道在单个方向上对准 / 排列”表示每个直通道和正弦形通道具有单一取向。直通道的方向性可等同于或不同于正弦形通道的方向性。具体地，相对于基材的晶体 b- 轴取向表示超晶（supercrystal）的直通道垂直于基材平面和正弦形通道垂直或平行于基材平面。

[0093] 由沸石和沸石类分子筛晶体组成的 MFI 膜具有以下宏观结构：

[0094] 1) 在基材上直接生长的单层结构的分子筛的单一膜；

[0095] 2) 在基材上的多层结构的一种或更多种分子筛的单一膜；

[0096] 3) 通过化学键附着于基材的一种或更多种分子筛的单层或多层膜；和

[0097] 4) 其中一部分或全部的结构 1)、2) 和 3) 结合的复合物。

[0098] 另一方面，本发明提供通过所述方法制备的 MFI 沸石膜。具体地，MFI 沸石膜由 b- 轴（即直通道）全部垂直于基材取向的沸石晶体组成。MFI 沸石膜的厚度可以是可变的。例如，MFI 沸石膜可具有 200nm 或更小的厚度，并且其分子渗透性高。根据本发明的 MFI 沸石膜的应用没有限制。例如，MFI 沸石膜可在分子分离膜、半导体工业中的低介电常数材料、非线性光学材料、用于水电解的膜、用于太阳能电池的薄膜、光学材料和部件、飞行器内部和外部组件和部件、化妆品容器、家用容器、镜子、及利用沸石纳米孔的特性的其它膜上得到应用。

[0099] 以下，参考下面实施例将更详细地说明本发明。然而，对本领域技术人员显而易见的是：这些实施例用于提供对本发明全部方面的进一步理解，而非意图以任何方式限制本发明的范围。

[0100] 实施例

[0101] 材料和方法

[0102] 在玻璃板上均一 b- 取向硅沸石膜的生长的准备

[0103] 将玻璃板（75mm×25mm×1mm, Marienfeld）浸于 Piranha 溶液（ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ）（7：3）30 分钟。将玻璃板从溶液取出，用蒸馏水洗涤，并且在高纯度氮流下进行干燥。将干燥的玻璃板置于旋涂机上并且用在醇中的聚乙烯亚胺（PEI,  $\text{Mw} = 25,000$ , Aldrich）的稀释溶液进行涂敷。用纯甲苯洗涤涂敷的玻璃（PEI/G）板并且通过吹入高纯度氮进行干燥。

[0104] 通过摩擦或超声来制备硅沸石单层膜

[0105] 在平板上使用两面胶带将 PEI/G 板附着于滤纸或 A4 纸之后，在其上喷涂少量在 b- 轴方向上具有宽且平坦表面的硅沸石粉末。通过用手指或具有软且光滑表面的弹性有机硅树脂材料来摩擦（见韩国专利申请 No. 2007-0001317）或通过使用超声波（见韩国专利 No. 668041）将粉末附着于 PEI/G 板的表面。结果，硅沸石晶种的所有 b- 轴垂直于基材取向。在喷涂硅沸石粉末之前，玻璃板与 3- 氯丙基三甲氧基硅烷在甲苯中反应以预先将 3- 氯丙基附着（涂敷）至玻璃表面。3- 氯丙基用作连接物从而将硅沸石粘附于玻璃表面。在超声期间使用的硅沸石晶种是纯硅沸石晶体，其中没有从中心部分在 a- 轴方向生长寄生晶体。

[0106] 用于生长均一 b- 取向的硅沸石膜的凝胶的制备

[0107] 在 200mL 塑料烧杯中充分搅拌 30.29g 四乙基氢氧化铵（TEAOH, 35wt % 水溶液，

Aldrich) 和 33.24g 水。将 40g 的 TEAOH 溶液转移至 100mL 塑料烧杯, 然后向其中加入 31.80g 原硅酸四乙酯 (TEOS, 98%, Aldrich)。在室温下搅拌所述混合物 4 小时以水解 TEOS。将 TEAOH 溶液的其余部分转移至 100mL 的塑料烧杯, 然后向其中加入 2.45g 的 98% 的六氟硅酸铵  $[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]$ 。 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  完全溶解之后, 将该溶液缓慢地加入包含水解的 TEOS 的溶液。将所得混合物在室温下静置 6 小时以产生用于硅沸石膜生长的凝胶。发现凝胶具有组成  $[\text{TEOS}]_x[\text{TEAOH}]_y[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]_z[\text{H}_2\text{O}]_w (x : y : z : w = 4 : 1.92 : 0.36 : 78.4)$ 。

#### [0108] 硅沸石膜的生长

[0109] 将其中硅沸石晶种的全部 b- 轴均垂直基材取向的 PEI/G 板加热至 450°C 以烧掉硅沸石和玻璃板之间的 PEI 连接层。由于加热的结果, 硅沸石直接结合于玻璃板。将牢固附着硅沸石的玻璃板引入 180mL 的 Teflon 容器中同时使用 Teflon 支撑物保持玻璃板垂直, 并且将合成凝胶倒入容器。关闭容器盖之后, 将容器放入不锈钢高压釜中。使得硅沸石与合成凝胶在烘箱中在 165°C 下进行反应 12 小时以形成膜。反应完成之后, 在重蒸馏水中浸渍所得结构, 在超声波浴中洗涤 10 秒钟, 在重蒸馏水流下清洗数次以移除物理性粘附于表面的杂质, 并且在 550°C 下焙烧 6 小时以从孔中完全地移除有机模板。

#### [0110] 均一 b- 取向硅沸石膜的厚度控制

[0111] 除了将在 b- 轴方向上具有不同厚度 (20–5,000nm) 的硅沸石晶种附着于 PEI/G 板之外, 重复上述工序。

#### [0112] 扫描电子显微镜 (SEM)

[0113] 在具有可变厚度的硅沸石膜上涂敷厚度为约 15nm 的铂/钨, 并且使用扫描电子显微镜 (Hitachi-4300FE-SEM) 拍摄涂敷的硅沸石膜的图像。

#### [0114] X- 射线粉末衍射 (XRD) 分析

[0115] 为确定硅沸石膜的晶体生长方向, 使用  $\text{CuK}\alpha$  X- 射线衍射仪 (Rigaku 衍射计 D/MAX-1C, Rigaku) 以获得硅沸石膜的 X- 射线粉末衍射图案。

#### [0116] 实验结果

[0117] 图 2 是通过摩擦附着于玻璃板的硅沸石晶种的电子显微照片 (顶视图), 其中硅沸石晶种的 b- 轴垂直于玻璃板进行取向。

[0118] 图 3 是通过晶种与合成凝胶反应 12 小时制备的硅沸石膜的电子显微照片 (顶视图), 并且图 4 是硅沸石膜的 X- 射线衍射图案。图 4 的分析结果显示生长晶体的所有 b- 轴垂直于基材进行取向。图 5 是图 4 的衍射图案的局部放大图 ( $17.5^\circ \leq 2\theta \leq 18^\circ$ )。在  $17.8^\circ$  发现峰值, 其是硅沸石晶体的所有 b- 轴垂直于基材取向的明确的证据。

[0119] 根据现有技术, 使用包含三聚体 TPAOH 的凝胶生长图 2 的晶种以形成硅沸石膜。硅沸石膜的电子显微照片如图 6 所示。图像显示晶体在 a- 轴方向以及 b- 轴方向上生长。图 7 是图 6 的硅沸石膜的 X- 射线衍射图案的局部放大图 ( $17.5^\circ \leq 2\theta \leq 18^\circ$ )。在图 7 中, 在  $17.65^\circ$  和  $17.79^\circ$  的峰表明硅沸石晶体分别在 a- 和 b- 轴线方向上生长。透过这些结果得出以下结论: 通过利用包含三聚体 TPAOH 的凝胶, 一部分硅沸石晶体由硅沸石晶种在 a- 轴方向生长, 其中所述硅沸石晶种的 b- 轴垂直于基材均一取向。

[0120] 根据现有技术, 使用包含 TPAOH 的凝胶生长图 2 的晶种以形成硅沸石膜。硅沸石膜的电子显微照片 (顶视图) 如图 8 所示。图像显示硅沸石晶体在不同的轴方向上生长。图 9 显示图 8 的硅沸石膜的 X- 射线衍射分析结果。从图 9 的结果可看出: 硅沸石晶体的轴

垂直于基材取向。

[0121] 将具有不同厚度的硅沸石晶种附着于玻璃板,使得硅沸石晶种的 b- 轴垂直于玻璃板取向,并且与由本发明人开发的反应凝胶进行反应 12 小时从而形成硅沸石膜。图 10 显示在反应之前的接种后的玻璃板(上部)和在反应之后的硅沸石膜(中部)的电子显微照片(侧视图),和硅沸石膜样品在  $17.5^{\circ}$  - $18^{\circ}$  的  $2\theta$  下的 X- 射线衍射图案(下部)。在每个图案中,发现仅仅一个表示 b- 轴的峰。图 10 证实通过利用反应凝胶使得能够制备具有可变厚度的硅沸石膜。

[0122] 虽然本发明已经相对于特定的实施方案进行了具体的描述,但是对本领域技术人员而言显而易见的是:本发明不应解释为限于所述实施方案。因此,本发明的真正范围应该由所附权利要求及其等同物所限定。

[0123] 由上述显见,本发明具有以下优点和特征。

[0124] 使用 TPAOH 或三聚体 TPAOH 作为结构导向剂制备的常规 MFI 膜由其 b- 轴并非全部垂直于基材取向的晶体所组成。相反,本发明的 MFI 沸石膜由 b- 轴(即直通道)全部垂直于基材对准的沸石晶体组成。因此,本发明可克服在常规 MFI 膜中由晶体的非均一取向所产生的缺点。

[0125] 此外,根据本发明的 b- 取向 MFI 沸石膜的厚度是可变的,最高至 200nm 或更小。

[0126] 此外,当使用透明基材时,本发明的 b- 取向 MFI 沸石膜是高度透明的。各种功能分子、聚合物、金属纳米颗粒、半导体量子点和量子线等可在特定方向上引入 MFI 沸石膜的纳米通道中。因此, MFI 沸石膜可有利地用作先进的光学、电子和光电子材料。尤其是,在多孔氧化铝、多孔硅沸石或中孔材料上生长本发明的 b- 取向 MFI 沸石膜用作分子分离膜。

[0127] MFI 膜通常用作其效率(即渗透性)随着厚度减小而显著增加的分子分离膜。现有技术膜具有大于 200nm 的厚度,而本发明的 MFI 沸石膜薄至 200nm。因此,本发明的 MFI 沸石膜非常有利地用作分子分离膜。

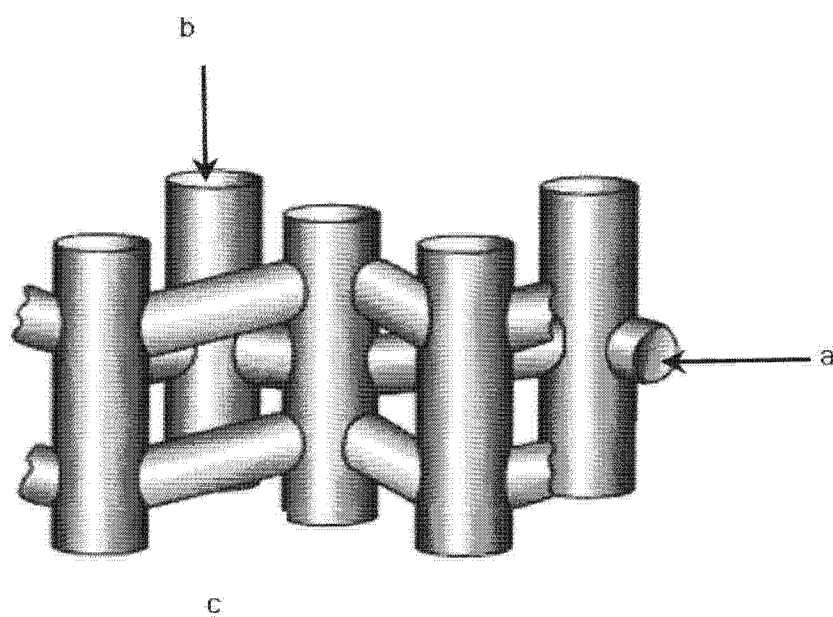


图 1

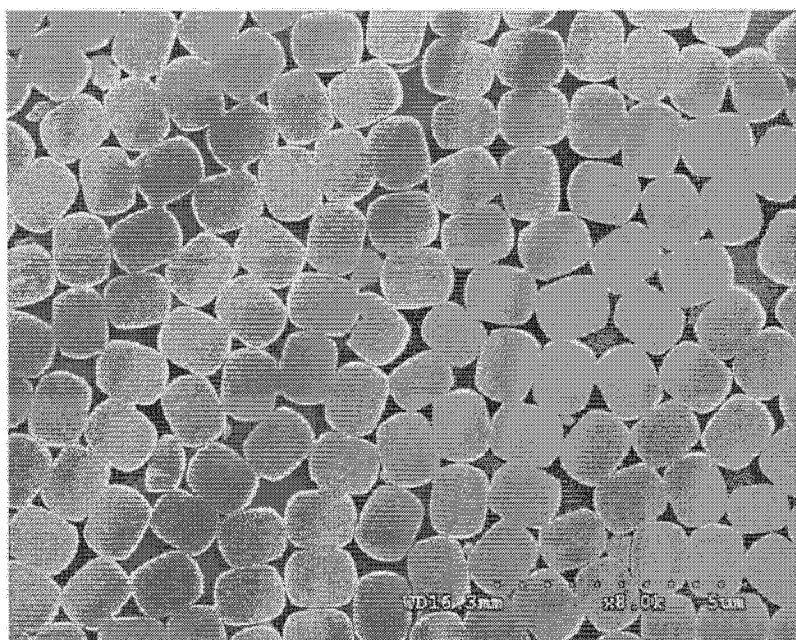


图 2

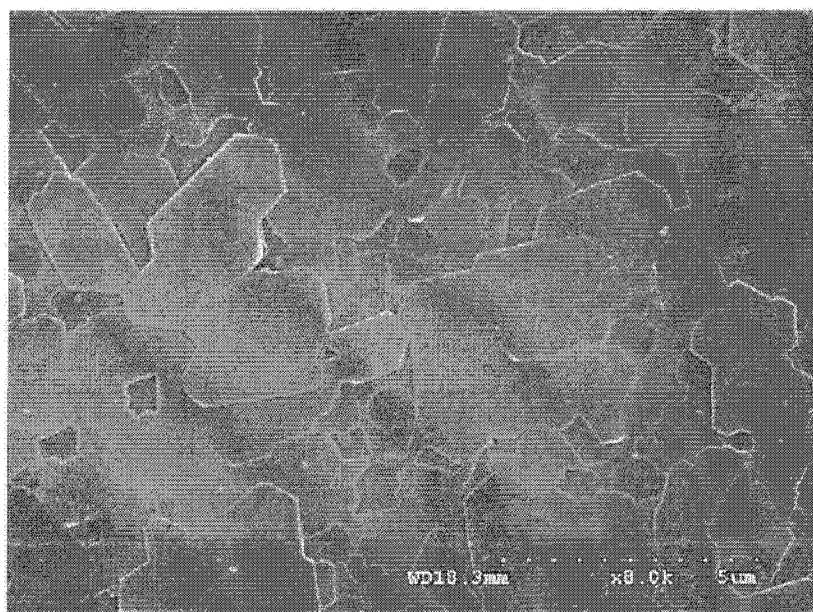


图 3

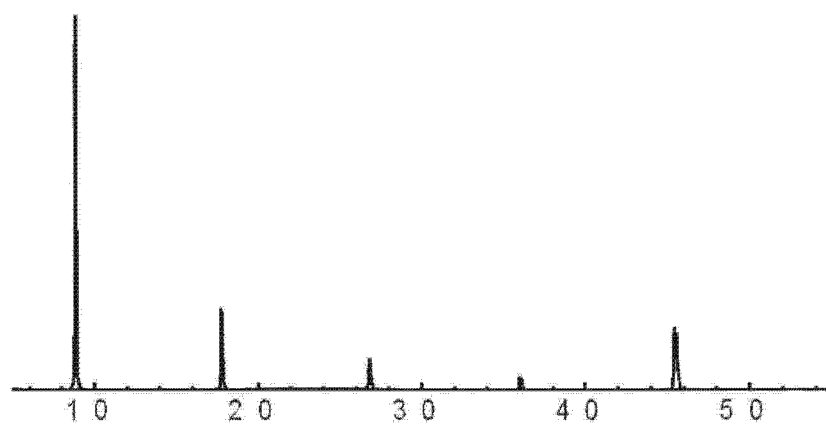


图 4

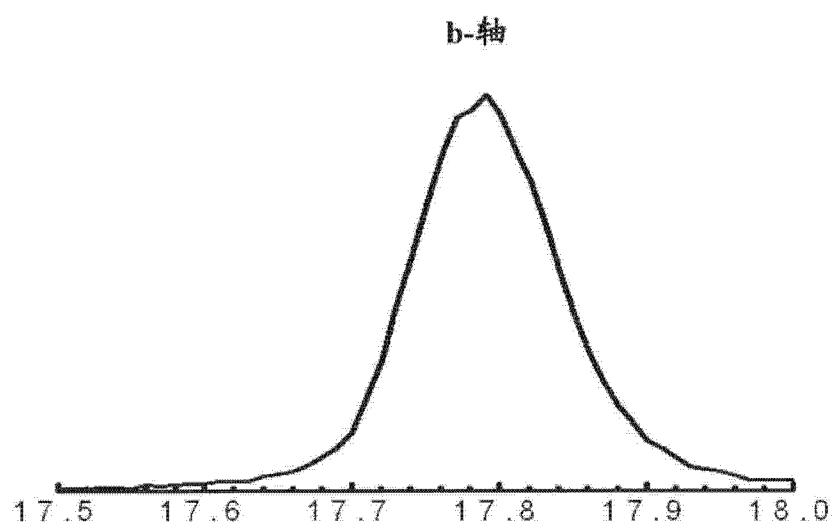


图 5

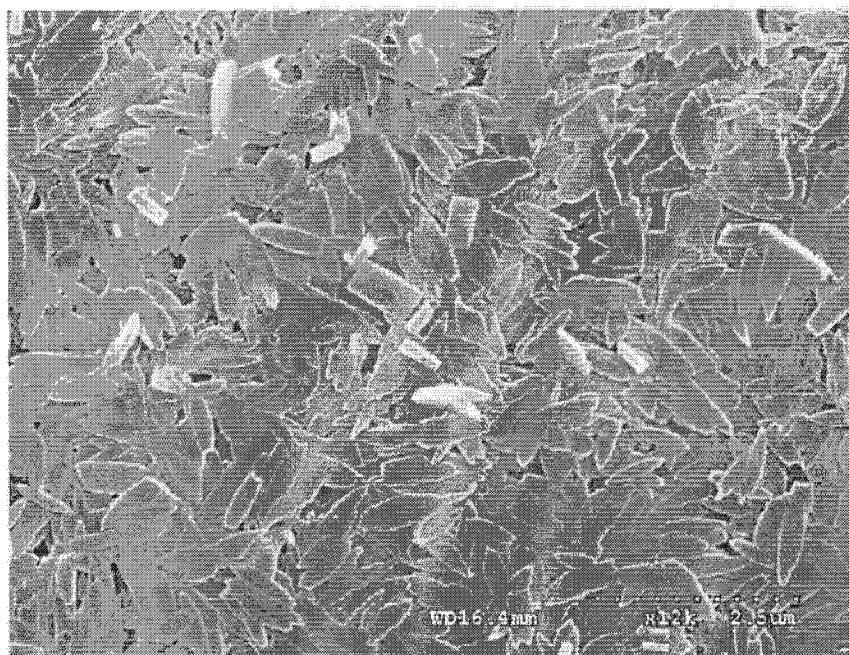


图 6

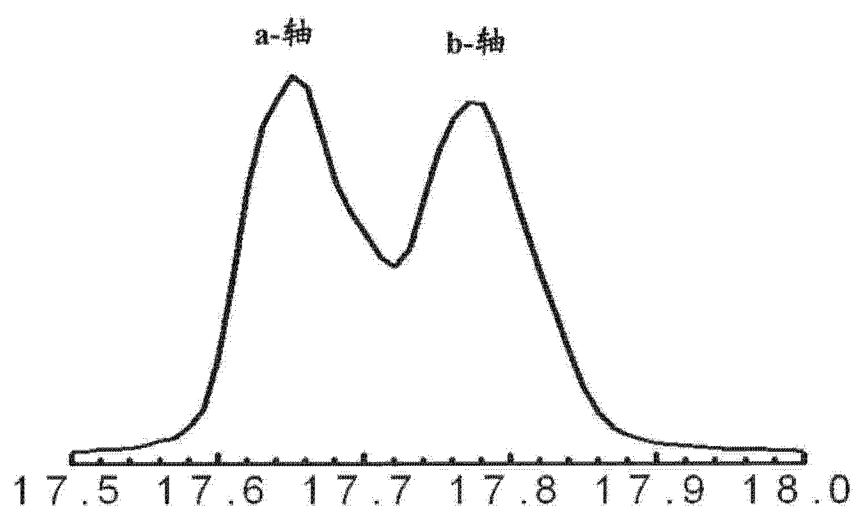


图 7

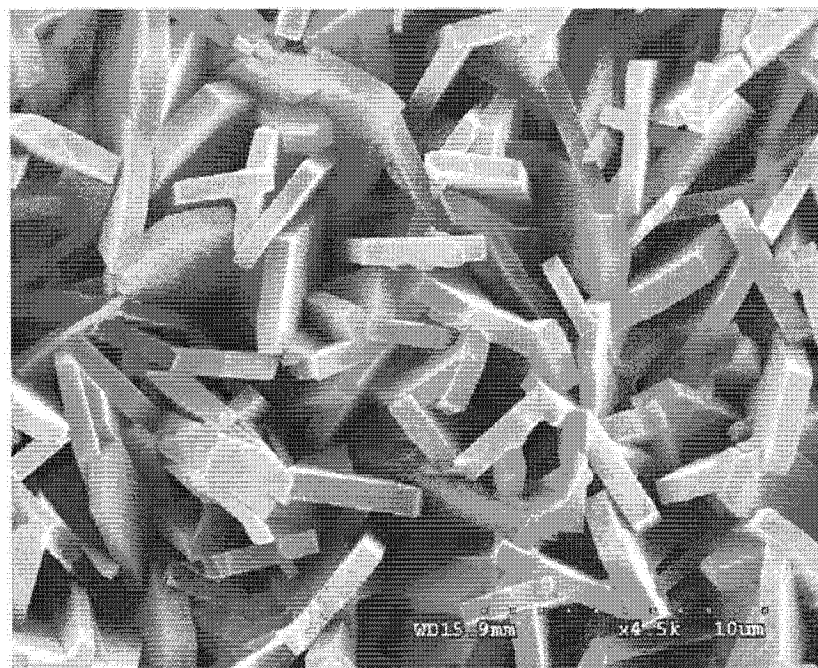


图 8

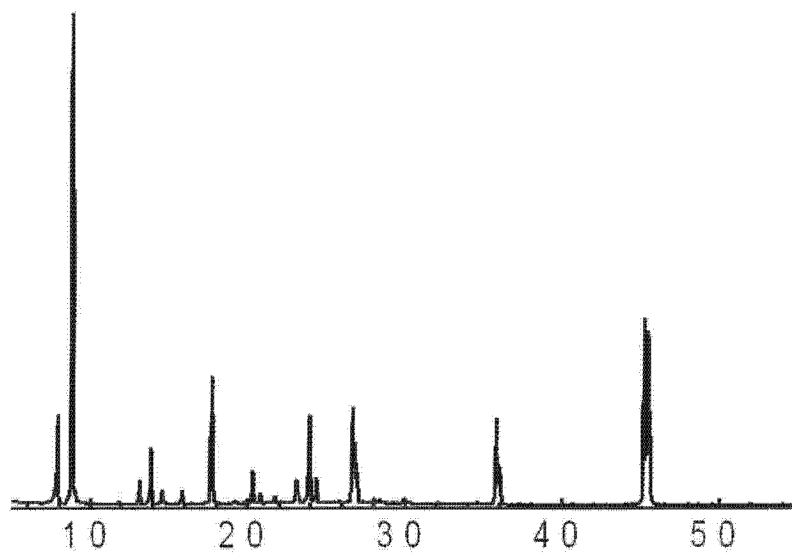


图 9

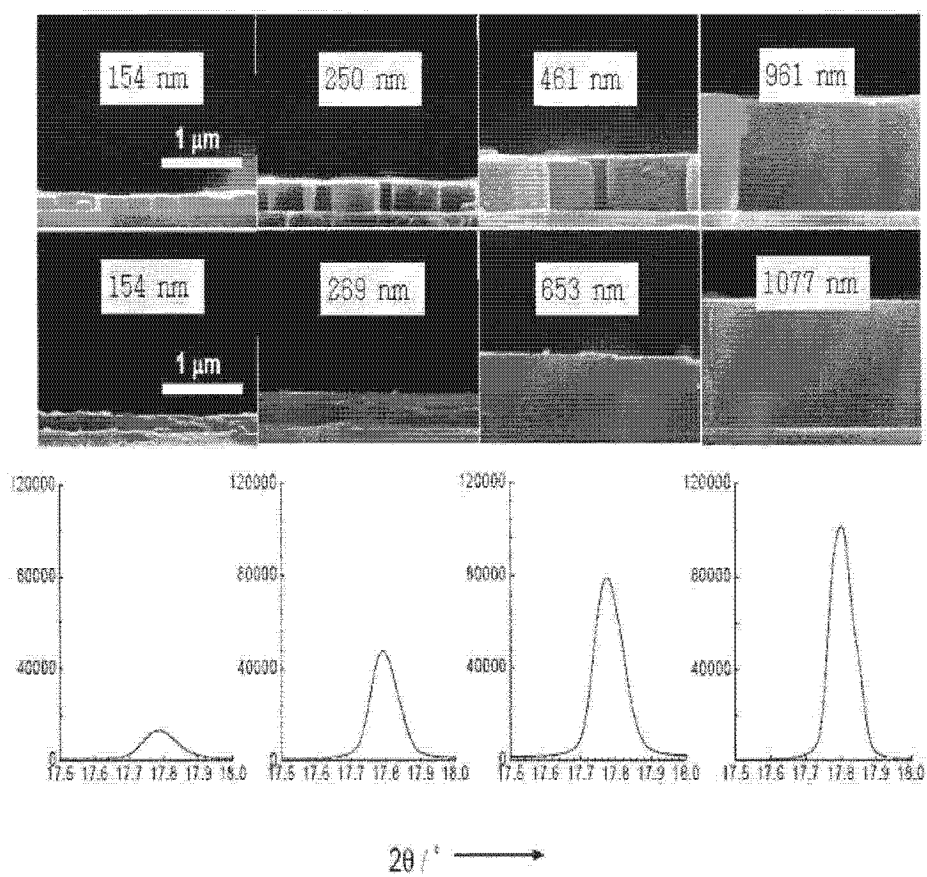


图 10