有机功能化 α - Al_2O_3 陶瓷中空纤维表面合成高性能 分离氢用 NaA 分子筛膜

陈华荣¹ 常然然¹ 李莉² 袁文辉^{1,*}

(¹华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640; ²华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510640)

摘要: 通过浸渍 3-氨基丙基二乙氧基硅烷(ADMS)对 α - Al_2O_3 中空纤维载体进行有机功能化改性, 使载体表面带正电, 利用 NaA 分子筛晶种负电性与功能化载体之间的静电吸附机理进行预涂晶种, 采用微波加热-二次生长法于载体表面合成了 NaA 分子筛膜. 采用 X 射线衍射(XRD)、zeta 电位、扫描电子显微镜(SEM)等分析手段和气体渗透实验对 NaA 分子筛膜进行了表征. 考察了未改性 NaA 分子筛膜与改性 NaA 分子筛膜的形貌、结构和气体渗透性能差异. XRD 结果表明载体表面只有 NaA 分子筛生成; zeta 电位分析表明 NaA 分子筛晶种及分子筛前驱体与有机功能化载体电位相反, 存在静电吸附作用; SEM 结果显示改性 NaA 分子筛膜表面颗粒相互联结呈孪生态, 膜厚约 5 μm , 膜层致密、均匀、平整; 在不同温度下对 H_2 、 O_2 、 N_2 和 C_3H_8 进行气体渗透测试, 35 $^\circ\text{C}$ 条件下改性 NaA 分子筛膜对 H_2 的渗透率仅为 $3.6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 较未改性 NaA 分子筛膜的渗透率($4.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)低, 而改性 NaA 分子筛膜的 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 理想分离系数则高达 11.25, 远大于未改性 NaA 分子筛膜的 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 理想分离系数(5.06).

关键词: 中空纤维; 有机功能化; NaA 分子筛膜; 微波加热; 氢气分离

中图分类号: O647

High Performance NaA Zeolite Membrane for Hydrogen Separation Synthesized on an Organic-Functionalized α - Al_2O_3 Ceramic Hollow Fiber Surface

CHEN Hua-Rong¹ CHANG Ran-Ran¹ LI Li² YUAN Wen-Hui^{1,*}

(¹*School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China;*

²*College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China)*

Abstract: Positively charged organic-functionalized α - Al_2O_3 ceramic hollow fiber was obtained by dip-coating the substrate with a 3-aminopropyl-(diethoxy)methylsilane (ADMS) solution. Negatively charged NaA zeolite particles were deposited on the substrate surface and used as seed for further secondary growth by the electrostatic adsorption of a positively charged organic-functionalized substrate and NaA zeolite particles. The NaA zeolite membrane was synthesized on a porous α - Al_2O_3 ceramic hollow fiber support by the microwave heating-secondary growth method. The as-synthesized NaA zeolite membranes were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), zeta potential, and gas permeation tests. The differences in morphology, structure, and gas permeability between the NaA zeolite and the ADMS-modified substrate supported NaA zeolite membrane were determined. XRD results show that only NaA zeolite is present on the support. The zeta potential results indicate that opposite charges exist between the NaA zeolite seed or precursor and the organic-

Received: September 8, 2010; Revised: September 30, 2010; Published on Web: December 2, 2010.

*Corresponding author. Email: cewhyuan@scut.edu.cn; Tel: +86-20-87111887.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20976057).

国家自然科学基金(20976057)资助项目

functionalized substrate surface, which confirms the electrostatic adsorption between them. SEM images show that a smooth and dense membrane (5 μm thick) is obtained and the particles are twinborn by good intergrowth on the ADMS-modified substrate supported NaA zeolite membrane surface. Gas permeation tests with H_2 , O_2 , N_2 , and C_3H_8 at different temperatures show that the permeability of H_2 on the ADMS-modified substrate supported NaA zeolite membrane at 35 $^\circ\text{C}$ is $3.6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, which is lower than that ($4.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) of the NaA zeolite membrane. The ideal permselectivity of $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ is 11.25, which is far higher than that (5.06) of the NaA zeolite membrane.

Key Words: Hollow fiber; Organic-functionalization; NaA zeolite membrane; Microwave heating; Hydrogen separation

随着化石燃料耗量的日益增加, 全球环境遭到严重污染, 甚至对人类自身的生存造成威胁, 因此, 新型替代型清洁能源的开发与应用是大势所趋. 氢能由于具有清洁、高效、可再生等优点被誉为 21 世纪理想能源^[1-3], 并将以其优异的使用性能在未来能源领域中扮演重要的角色. 如何实现氢气的高效分离则成为当今时代备受关注的问题.

分子筛膜具有优良的热稳定性、化学稳定性以及较好的机械强度, 且分离性能大大优于有机膜, 因而广泛应用于气体分离领域^[4-14]. 八元环的 NaA 分子筛, 其孔径为 0.41 nm^[15], 接近或小于低碳烃类分子的动力学直径, 所以 H_2 、 N_2 、 O_2 、 H_2O 和低碳烃类的分离有望通过分子筛分而获得良好的分离效果. NaA 分子筛膜具有很好的亲水分离效果, 被广泛应用于醇/水分离领域^[16-21], 但分子筛膜表面缺陷的存在从很大程度上限制了其气体分离性能的提高. 因此, 通过有机-无机杂化^[22-24]、离子交换^[25-26]、负载金属离子^[27]等方法制备改性 NaA 分子筛膜成为当前研究热点.

Suer 等^[28]研究了 4A 分子筛填充到聚醚砜(PES)膜中的气体渗透分离性能, 当质量比 $w(4\text{A 分子筛}):w(\text{PES})=1:1$ 时, CO_2 渗透通量达到 $8.025 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ (STP), CO_2/N_2 选择性之比达到 42.8, 透气性及选择性提高效果明显. Yoon 等^[29]用聚苯乙烯磺酸钠(Na^+PSS^-)和聚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, 引导合成了具有单一 a 轴取向的 A 型分子筛晶体, 晶粒排列紧密. Huang 等^[30]以 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)为偶联剂, 使 NaA 分子筛颗粒与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体共价键合, 无需晶种合成了致密高性能 NaA 分子筛膜, 20 $^\circ\text{C}$ 条件下该膜对双组分气体 H_2/CH_4 、 H_2/N_2 、 H_2/O_2 和 H_2/CO_2 的分离系数分别高达 3.6、4.2、4.4 和 5.5.

本文采用桥联剂 3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷(ADMS)对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中空纤维载体进行有机功能化改性, 通过加强涂晶过程中 NaA 分子筛晶种与载体间以及晶化合成过程中分子筛前驱体与载体间的静电吸附作用来改善涂晶和成膜效果, 采用微波加热-二次生长法合成出了平整、致密、连续的 NaA 分子筛膜. 并采用 XRD、SEM 和气体渗透实验对样品膜进行了详细表征.

1 实验

1.1 试剂与材料

氢氧化钠(AR, >96%, 上海强顺化学试剂有限公司), 硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR, 98%, 天津市晨福化学试剂厂), 偏铝酸钠($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, AR, Alfa Aesar 公司), 铝粉(100–200 目, $\geq 99\%$, 国药集团化学试剂有限公司), 硅溶胶(30%(w) SiO_2 , 广东佛山南海中发水玻璃厂), 3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷(98%, TCI Japan), 四甲基氢氧化铵(TMAOH , $\text{Me}_4\text{NOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AR, 25%, Alfa Aesar 公司), 乙醇(AR, $\geq 99.5\%$, 上海强顺化学试剂有限公司). $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷中空纤维载体(外径 1.8 mm, 内径 1.6 mm, 孔径 0.1–0.2 μm , 孔隙率 30%–40%)为自制产品.

1.2 载体预处理及有机功能化改性

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中空纤维基膜经细砂纸打磨平整, 去离子水中超声波洗涤, 高温处理后备用. 配制体积分数为 5% 的 ADMS 醇溶液(其中含 5% ADMS, 85% 乙醇, 10% 去离子水). 将高温处理过的基膜载体于上述溶液中浸渍 5–10 s 后取出, 待溶剂自然挥发后重复浸渍两次, 再将其置于 60 $^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥 12 h, 得到 ADMS 修饰 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中空纤维载体. 其修饰机理详见图 1.

1.3 晶种的合成及预涂

按 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:(\text{TMA})_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比 0.4:1:

图1 α - Al_2O_3 陶瓷中空纤维载体有机功能化机理示意图Fig.1 Schematic diagram for preparation of organic-functionalized α - Al_2O_3 hollow fiber support

3.5:4.5:250 将计量的 TMAOH 和 NaOH 依次加入到 5.75 g 去离子水中, 然后缓慢加入计量的铝粉, 搅拌 1 h 使铝粉完全溶解, 冷却至室温, 过滤除杂后的溶液标记为 A; 将计量的硅溶胶加入到 5.75 g 去离子水中, 室温搅拌 1 h 得溶液 B. 在强力搅拌条件下将溶液 B 逐滴加入溶液 A 中, 持续搅拌 6 h 至混合液澄清. 将配好的晶种合成液转入聚四氟乙烯反应釜内, 密闭反应釜并将其置于 60 °C 烘箱内反应 6 h 后离心除去滤渣, 置滤液于反应釜内并在微波炉内进一步晶化合成 60 min, 微波温度为 90 °C, 频率 2450 Hz. 离心得分子筛晶种颗粒, 反复水洗、离心至洗液呈中性, 配制 NaA 分子筛晶种浓度为 10 g·L⁻¹ 的悬浮液, 超声分散均匀, 并添加少量聚乙烯醇(PVA)使悬浮液更加稳定, 得晶种涂液.

将通过有机功能化改性的中空纤维载体与上述晶种涂液接触 1 min, 在静电吸附诱导下分子筛晶种颗粒向修饰载体表面迁移, 取出载体自然风干后于 60 °C 烘箱内干燥 12 h, 即得预涂 NaA 晶种的 α - Al_2O_3 中空纤维载体.

1.4 NaA 分子筛膜的合成

称取 5.48 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 g 去离子水中, 搅拌溶解得溶液 C; 称取 17.8 g NaOH 和 0.7 g NaAlO_2 溶于 46.5 g 去离子水中, 搅拌溶解得溶液 D; 将溶液 D 逐滴加入溶液 C 中, 在 800 r·min⁻¹ 下反应 5 h 即得透明合成液, 其最终配比为 $n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{H}_2\text{O})=50:4.5:1:950$, 室温陈化合成液 6 h 待用. 将预涂晶种 α - Al_2O_3 中空纤维载体用支架垂直固定于聚四氟乙烯反应釜中, 注入合成液, 密闭反应釜, 并将其置于烘箱内(温度为 60 °C)预热 2 h. 然后将其转至微波反应器内, 在 90 °C 反应 10–20 min. 将合成好的分子筛膜取出, 用去离子水洗涤至中性, 于 120 °C 烘箱内干燥 24 h 得 NaA 分子筛膜. 分子筛膜的合成示意图见图 2.

1.5 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD)对所合成 NaA 分子筛晶种及 NaA 分子筛膜的晶型结构进行分析, 测试在德国 Bruker 公司生产的 D8 多晶粉末衍射仪上完成, 测试条件为: Cu 靶 K_α , $\lambda=1.54 \times 10^{-10}$ m 线作射线源, 管流 30 mA, 管压 40 kV, 扫描范围 5°–50°. 采用马尔文纳米粒度和 zeta 电位分析仪(Zetasizer Nano

图2 有机功能化改性中空纤维 NaA 分子筛膜预涂晶种及水热合成示意图

Fig.2 Schematic diagram for preparation of organic-functionalized supported NaA zeolite membranes by using ADMS to capture zeolite precursor particles during hydrothermal synthesis

图3 单组分气体渗透装置示意图

Fig.3 Schematic diagram of gas permeation apparatus

1: gas feed, 2: vacuum gauge, 3: quartz glass tube,

4: NaA zeolite-PI composite hollow fiber membrane, 5: O-ring,

6: soap bubble flow meter

ZS, 英国)测定晶种悬浮液的粒径分布、zeta 电位以及改性前后中空纤维载体的 zeta 电位, 常温下以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液为电解液, 在不同 pH 条件下进行测量. 采用 S-3700N(日本日立公司)扫描电子显微镜(SEM)观察基膜表面 NaA 分子筛晶种及 NaA 分子筛膜表面晶粒形状、大小、相互交联程度及成膜的厚度. 样品表面喷涂金膜, 镀金时间为 5 min.

1.6 气体渗透性能评价

单组分气体通过膜的渗透率采用“死端法”在自建气体渗透装置上测量, 如图 3 所示. 膜片在干燥后被密封安装在自制渗透池中. 成膜面与进气侧相连, 膜片与渗透池连接处严格密封, 测量时膜片两侧保持一定压差(Δp 约为 98 kPa), 进气侧气体压力由针形微调阀根据精密压力表调节, 渗透侧气体经湿式流量计计量后放空, 气体渗透率 J (单位: $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)及理想分离系数 α 分别按下式计算:

$$J = \frac{n}{At\Delta p}, \quad \alpha = \frac{J_a}{J_b}$$

其中, n 为气体渗透的摩尔数(mol), Δp 为膜两侧的压差(kPa), A 为膜面积(m^2), t 为气体渗透 n mol 所需时间(s), J_a 、 J_b 分别为 a、b 两种气体通过膜的渗透率.

2 结果与讨论

2.1 NaA 分子筛晶种的合成

图 4 为 NaA 晶种的 XRD 图谱, 可以看出 NaA 分子筛的峰形较好, 涵盖了 NaA 分子筛的全部特征峰^[15], 无任何杂晶存在, 且结晶度高, 适宜做涂层成膜. 图 5 为合成 NaA 晶种的粒径分布图, 由图可知, 晶种粒径分布范围较窄, 表明合成的晶种颗粒大小

图4 NaA 分子筛晶种层 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of NaA zeolite seeded layer

图5 NaA 分子筛晶种粒径分布

Fig.5 Particle size distribution of NaA zeolite seed crystals

图6 有机功能化改性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷中空纤维载体的 SEM 图Fig.6 SEM image of organic-functionalized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramic hollow fiber support

较均一, 其平均粒径约为 200 nm.

图 6 为经 ADMS 有机功能化改性后 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中空纤维载体的截面图, 图 7 为预涂晶种后载体表面的 SEM 图, 由图可以看出载体表面晶种颗粒大小均一, 约为 200 nm, 且均匀分布于载体表面, 为进一步的微波水热晶化成膜提供了较好的成核中心.

2.2 Zeta 电位分析

图 8 为 ADMS 有机功能化改性前后中空纤维载

图7 预涂晶种后载体表面的SEM图

Fig.7 SEM image of NaA zeolite seeds layer

体及NaA分子筛晶种粉末在KCl ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 电解液中的zeta电位图. 由图可知, 当 $\text{pH} > 5$ 时, NaA分子筛晶种颗粒悬浮液呈负电性; 未经修饰的中空纤维载体在 $\text{pH} > 9$ 时均呈负电性, 而经ADMS功能化改性载体在 pH 为3–12范围内均带正电. NaA分子筛膜合成环境为强碱性(图8虚线区段), 结合图8可知, 在该 pH 范围内NaA分子筛晶种颗粒与经ADMS修饰载体表面带相反电荷, 存在较强的静电吸附作用, 因而更加有利于制备致密NaA分子筛膜.

2.3 改性NaA分子筛膜的合成

考察不同微波加热时间对NaA分子筛膜合成

图8 α - Al_2O_3 中空纤维载体及NaA分子筛晶种zeta电位图Fig.8 Zeta potential of α - Al_2O_3 hollow fiber support and NaA zeolite seeds

suspending in $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl as electrolyte as a function of the pH at 25°C

的影响, 结合XRD与SEM(未给出)结果发现最佳微波加热时间为15 min. 图9为在最佳反应条件下合成NaA分子筛膜的SEM图, 从图9c可以看出载体表面均匀覆盖着一层NaA分子筛晶体, 表面颗粒之间呈相互交联状态, 相当一部分颗粒处于孪生状态, 合成膜表面无裂缝、小孔等缺陷, 整体性良好; 从图9d可以看出在ADMS修饰中空纤维载体表面

图9 载体经有机功能化改性前(a, b)后(c, d)NaA分子筛膜SEM图

Fig.9 SEM images of NaA zeolite membranes before (a, b) and after (c, d) organic-functionalization (a, c) surface; (b, d) cross section

表1 气体分子动力学直径及其室温下在 α - Al_2O_3 载体中的渗透率(J)

Table 1 Kinetic diameter of some gas molecules and their permeability on α - Al_2O_3 hollow fiber support (J)

	H_2	O_2	N_2	C_3H_8
Kinetic diameter (nm)	0.289	0.346	0.364	0.450
$10^7 J/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$	172.6	60.5	65.6	126.7

合成的NaA分子筛膜厚度约5 μm , 膜层致密、均匀且平整, 连续性好. 这与ADMS修饰载体表面及合成分子筛前驱体所带电荷性息息相关, 结合zeta电位分析结果可知, 经ADMS修饰载体表面带正电, 为了使载体表面能尽可能低, 带负电的分子筛前驱体颗粒便自发地向载体表面聚集(见图2), 因而合成的NaA分子筛颗粒之间结合更为紧密. 反观图9(a, b)则会发现, 在未经ADMS功能化修饰的中空纤维载体表面合成的NaA分子筛颗粒较分散, 彼此之间无联结且存在一定的晶间空隙, 膜的致密性和连续性也不及前者.

2.4 改性NaA分子筛膜的气体渗透性能

本实验研究了经ADMS改性NaA分子筛膜和未改性NaA分子筛膜在不同温度下(35, 100, 200, 300 $^{\circ}\text{C}$)对 H_2 , O_2 , N_2 和 C_3H_8 的渗透分离性能, 表1列出了测试气体的分子动力学直径及室温下其在 α - Al_2O_3 载体上的渗透率.

图10为未改性NaA分子筛膜和ADMS改性NaA分子筛膜在不同温度下对 H_2 , O_2 , N_2 和 C_3H_8 的渗透率. 由图可知, 在35–300 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, 随着温度的升高, 气体的渗透率均呈上升趋势. 对比未改性和ADMS改性NaA分子筛膜对各单组分气体的渗

图10 不同温度下合成膜的气体渗透率(J)

Fig.10 Effect of permeation temperature on single gas permeability (J) of membranes

▲: NaA zeolite membrane;
●: ADMS-modified NaA zeolite membrane

图11 不同温度下合成膜的气体理想分离系数(alpha)

Fig.11 Ideal selectivity (α) of membranes at different temperatures

▲: NaA zeolite membrane
●: ADMS-modified NaA zeolite membrane

透率可知, 改性后分子筛膜的渗透率较改性前低, 进一步说明经ADMS功能化改性NaA分子筛膜的致密性较改性前有了较大改善, 膜缺陷明显减少. 同时, ADMS功能化改性前后NaA分子筛膜对 H_2 的透过率影响相对较小, 而 O_2 , N_2 和 C_3H_8 的渗透率则有较大降低, 更加有利于 H_2 的分离.

图11列出了不同温度下 N_2 , O_2 和 C_3H_8 相对于 H_2 的理想分离系数 $\alpha_{\text{H}_2/\text{gas}}$. 由图11可以看出NaA分子筛膜对 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$, H_2/O_2 和 H_2/N_2 最高理想分离系数分别为5.06, 4.40和4.55. 而经ADMS功能化改性NaA分子筛膜对上述气体组分的分离选择性明显高于未改性NaA分子筛膜, 其对 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$, H_2/O_2 和 H_2/N_2 的平均理想分离系数分别为8.83, 5.10和6.96, 远高于其努森扩散系数(4.7, 4.0, 3.7)^[31], 其中对 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 的最高理想分离系数为11.25. 结果表明, 本研究所制备的ADMS功能化改性中空纤维NaA分子筛膜具有较好的 H_2 选择分离能力.

3 结 论

通过浸渍ADMS对 α - Al_2O_3 中空纤维载体进行有机功能化改性, 利用NaA分子筛晶种负电性与功能化载体之间的静电吸附机理进行预涂晶种, 采用微波加热-二次生长法于改性载体表面合成了NaA分子筛膜. 膜层厚度约为5 μm , SEM结果表明经ADMS功能化改性的NaA分子筛膜表面晶体颗粒交联程度高, 膜层致密、均匀, 具有良好的整体性. 单组分气体渗透实验表明ADMS功能化改性NaA分子筛膜对 N_2 , O_2 和 C_3H_8 相对于 H_2 具有较高的分离效果, 该膜对 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$, H_2/O_2 和 H_2/N_2 的平均理想分离系

数分别为 8.83, 5.10 和 6.96, 均较 NaA 分子筛膜高, 体现了良好的 H₂ 分离性能, 具有较好的应用前景.

References

- 1 Rosen, M. A. *Energy*, **2010**, **35**: 1068
- 2 Haryanto, A.; Fernando, S.; Murali, N.; Adhikari, S. *Energy & Fuels*, **2005**, **19**(5): 2098
- 3 Barelli, L.; Bidini, G.; Gallorini, F.; Servili, S. *Energy*, **2008**, **33**(4): 554
- 4 Li, Y. S.; Chen, H. L.; Liu, J.; Yang, W. S. *J. Membr. Sci.*, **2006**, **277**: 230
- 5 Aoki, K.; Kusakabe, K.; Morooka, S. *J. Membr. Sci.*, **1998**, **141**: 197
- 6 Okamoto, K.; Kita, H.; Horii, K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, **40**(1): 163
- 7 Wang, Z. X.; Yan, W. F.; Tian, D. Y.; Cao, X. J.; Yu, J. H.; Xu, R. R. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2010**, **26**: 2044 [王周翔, 闫文付, 田大勇, 曹学静, 于吉红, 徐如人. 物理化学学报, **2010**, **26**: 2044]
- 8 Kondo, M.; Kita, H. *J. Membr. Sci.*, **2010**, **361**: 223
- 9 Huang, A. S.; Caro, J. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**(15): 4353
- 10 Verweij, H.; Lin, Y. S.; Dong, J. H. *MRS Bull.*, **2006**, **31**(10): 756
- 11 Yuan, W. H.; Lin, Y. S.; Yang, W. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(15): 4776
- 12 Yang, W. S.; Zhang, B. Q.; Liu, X. F. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2009**, **117**(1-2): 391
- 13 Xu, X. C.; Yang, W. S.; Liu, J.; Lin, L. W.; Stroh, N.; Brunner, H. *J. Membr. Sci.*, **2004**, **229**: 81
- 14 Zhong, Y. J.; Xu, X. H.; Xiao, Q.; Jiang, L.; Zhu, W. D.; Ma, C. A. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2008**, **24**: 1875 [钟依均, 许晓华, 肖强, 姜丽, 朱伟东, 马淳安. 物理化学学报, **2008**, **24**: 1875]
- 15 Morigami, Y.; Kondoa, M.; Abe, J.; Kita, H.; Okamoto, K. *Sep. Purif. Technol.*, **2001**, **25**: 251
- 16 Ge, Q. Q.; Wang, Z. B.; Yan, Y. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**(47): 17056
- 17 Zeng, C. F.; Zhang, L. X.; Cheng, X. H.; Wang, H. T.; Xu, N. P. *Sep. Purif. Technol.*, **2008**, **63**: 628
- 18 Cui, J. Y.; Zhang, X. F.; Liu, H. O.; Liu, S. Q.; King, L. Y. *J. Membr. Sci.*, **2008**, **325**: 420
- 19 Shah, D.; Kissick, K.; Ghorpade, A.; Hannah, R.; Bhattacharyya, D. *J. Membr. Sci.*, **2000**, **179**: 185
- 20 Sato, K.; Nakane, T. *J. Membr. Sci.*, **2007**, **301**: 151
- 21 Malekpour, A.; Millani, M. R.; Kheirikhah, M. *Desalination*, **2008**, **225**: 199
- 22 Das, N. *Ceram. Int.*, **2010**, **36**: 1193
- 23 Dogan, H.; Hilmioglu, N. D. *Desalination*, **2010**, **258**: 120
- 24 Huang, Z.; Shi, Y.; Wen, R.; Guo, Y. H.; Su, J. F.; Matsuura, T. *Sep. Purif. Technol.*, **2006**, **51**: 126
- 25 Lin, L. G.; Zhang, Y. H.; Li, H. *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**, **350**(1): 355
- 26 Varela-Gandía, F. J.; Berenguer-Murcia, A.; Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D. *J. Membr. Sci.*, **2010**, **351**: 123
- 27 Morón, F.; Pina, M. P.; Urriolabeitia, E.; Menéndez, M.; Santamaría, J. *Desalination*, **2002**, **147**: 425
- 28 Suer, M. G.; Bac, N.; Yilmaz, L. *J. Membr. Sci.*, **1994**, **91**: 7
- 29 Lee, G. S.; Lee, Y. J.; Yoon, K. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**(40): 9769
- 30 Huang, A. S.; Liang, F. Y.; Steinbach, F.; Caro, J. *J. Membr. Sci.*, **2010**, **350**: 5
- 31 Caro, J.; Noack, M. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, **115**: 215