

涂覆沸石晶种层的方法综述

杨玉婷*, 肖露

浙江师范大学含氟新材料研究所, 浙江 金华

Email: *2031067836@qq.com

收稿日期: 2021年1月20日; 录用日期: 2021年2月3日; 发布日期: 2021年2月9日

摘要

沸石分子筛膜(其中MFI型沸石, 包括纯二氧化硅形式即纯硅沸石和含铝结构的沸石即ZSM-5沸石)由于其均匀的孔道结构, 良好的热稳定性和机械强度, 在许多分离领域中有着广泛的应用。而在沸石分子筛膜的合成中, 晶种沉积的质量对合成过程至关重要, 所以本文重点阐述了在载体上形成均匀连续的沸石晶种层的一些方法, 常用的包括浸涂法、真空播种法、摩擦法、空气-水界面沉积技术、电泳沉积法和转印法等等, 并对其发展趋势作了展望。

关键词

沸石分子筛膜, 晶种涂覆, 二次生长

Summary of Methods for Coating Zeolite Seed Layer

Yuting Yang*, Lu Xiao

Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Email: *2031067836@qq.com

Received: Jan. 20th, 2021; accepted: Feb. 3rd, 2021; published: Feb. 9th, 2021

Abstract

Zeolite molecular sieve membranes (MFI zeolite, including pure silica form namely pure silica zeolite and aluminum-containing structure zeolite namely ZSM-5 zeolite) due to their uniform pores structure, good thermal stability and mechanical strength, has a wide range of applications

*通讯作者。

文章引用: 杨玉婷, 肖露. 涂覆沸石晶种层的方法综述[J]. 材料科学, 2021, 11(2): 55-62.

DOI: 10.12677/ms.2021.112008

in many separation fields. In the synthesis of zeolite molecular sieve membranes, the quality of seed crystal deposition is critical to the synthesis process. Therefore, this article focuses on some methods of forming a uniform and continuous zeolite seed layer on the carrier. Commonly used methods include dip coating, vacuum seeding method, rub coating method, Air-water interface deposition technology, electrophoresis deposition method, and transfer method, etc., and its development trend has prospected.

Keywords

Zeolite Molecular Sieve Membrane, Seed Coating, Secondary Growth

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

据统计, 美国在 2016 年用于化学分离所消耗的能量约占美国整个工业耗能的一半, 占全国总能源消耗的 10%~15% [1]。其中含有热驱动过程的精馏分离耗能约占化学分离的一半。如果用膜分离来替代精馏分离等操作将会减少 90% 的能源消耗, 这是因为大多的膜分离是在接近室温下操作, 具有能耗低、高效、无化学变化和无相态变化等优点[2]。科研工作者发现在多孔载体上生长的连续沸石膜在分离方面具有巨大的潜力[3], 可以用来替代目前能量效率低的蒸馏等方法。在生成高质量, 连续的沸石膜方法中, 二次生长法[4] (即在水热合成之前将沸石晶种涂覆在载体表面上, 如图 1 所示), 被认为是制造高质量沸石膜的有效方法之一。其中预先形成的沸石晶种充当沸石晶体生长的核, 因此它的性质(包括取向、大小、连续性、密度和厚度)对所得沸石膜的性能和分离性能至关重要。就目前来说, 高性能的膜都离不开好的晶种层的支撑。

那么如何在载体的外表面上形成均匀连续的晶种层? 截至目前, 有很多研究探索了如何将晶种均匀连续涂覆在载体表面上, 本文就综述了这些方法, 并对其未来的研究方向做出了展望。

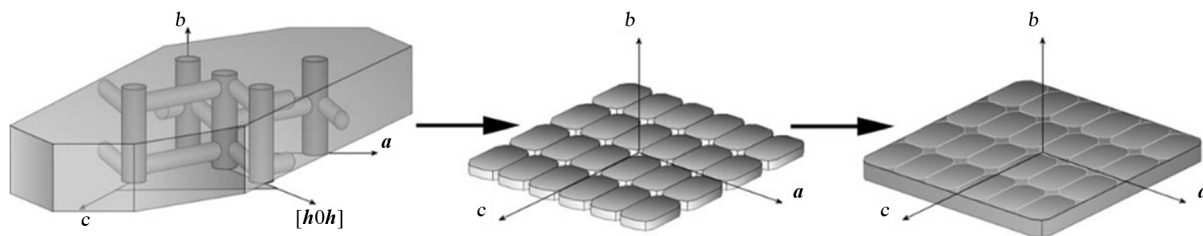


Figure 1. Schematic diagram of forming MFI zeolite film [5]

图 1. 形成 MFI 沸石薄膜的示意图[5]

2. 晶种涂覆方法

2.1. 浸涂法

浸涂法[6]是被广泛使用的涂覆晶种的方法之一, 它是将处理后的载体直接浸入到预先配置好的晶种悬浮液中一段时间后取出, 以此在载体上形成晶种层, 然后再通过二次生长成膜。Lai 等人[7]发现用 2 μm

的晶种配置的悬浮液制得的膜比用 $0.4\ \mu\text{m}$ 的厚, 但是前者的渗透通量却更大, 一种可能的解释是使用较小的晶种颗粒制备的膜上有大量的共生晶体增加了扩散阻力。另外, 多孔载体和晶种之间由于毛细管力、静电力和分散力的不同作用, 两种尺寸的晶种在载体上有不同的覆盖度。他们还发现晶种悬浮液的酸碱度也是影响浸涂质量的一个重要因素。氧化铝载体和含硅的晶种的零电荷点对应的 pH 分别 9 和 7, 而悬浮液 pH 等于 8 时, 8 正好在 9 和 7 之间, 晶种的覆盖率最好。Gu 等人[8]将 NaY 沸石颗粒通过四种不同的方法接种在氧化铝载体上包括: 1) 用干燥 NaY 粉末摩擦粗糙载体(未抛光); 2) 用干燥 NaY 粉末摩擦抛光载体(用 600 目 SiC 砂纸抛光); 3) 用湿的 NaY 粉末糊摩擦抛光载体; 4) 用 NaY 悬浮液在抛光载体上浸涂。然后其他处理步骤相同, 获得的膜依次标记为 M1、M2、M3 和 M4。结果发现 M1 有一个 NaP 相, 没有明显的 FAU 峰。M2 和 M3 都有 NaP 和 FAU 的峰是一个包含 NaP 和 FAU 的混合物, M4 实际上是一种纯 FAU 膜。这也就说明载体的平整度和沉积晶种方法不同得到的膜性质也不同。所以应用该方法时, 晶种的尺寸大小、配置的悬浮液的 pH 以及载体的平整度(抛光与否, 修饰与否)都是影响晶种沉积质量以至于影响膜性能的一些因素。

2.2. 真空播种法

真空播种法是利用外加真空力, 使晶种悬浮液均匀连续的沉积到载体上的一个方法。Huang 等人[9]发现悬浮液浓度过高和抽滤时间过长都会导致晶种层产生一些裂缝, 因此膜的分离性能极差; 同时如果悬浮液浓度过低和抽滤时间过短就会导致载体表面没有被连续的晶种层完全覆盖, 因此, 也无法提供足够的核形成连续的沸石膜。当涂层压力差太大时, 晶种层更紧密附着在载体表面上, 虽然形成的晶种层很厚但二次生长后膜通量低分离系数高, 说明晶种层没有裂缝产生, 例如, 在涂层压力差为 $0.0350\ \text{MPa}$ 时制备的晶种层是均匀且连续。但是当涂层压力差过低, 则载体表面不会被连续且紧密的晶种层覆盖, 而且晶种之间的作用力不强, 因此, 难以合成致密的膜。例如, 当涂层压力差为 $0.0025\ \text{MPa}$ 时。因此通过调节晶种颗粒的大小、悬浮液浓度、抽滤时间和压力差可以获得均匀、连续且致密的晶种层。2013 年 Tsapatsis 等人[10] [11]利用真空抽滤的方法在氧化铝载体上得到了 $80\ \text{nm}$ 厚的晶种层, 他们在 2014 年又利用该方法在烧结的石英棉载体上沉积了纳米片, 2020 年 Zhou 等人[12]利用该方法在管状载体上沉积了纳米片。所以该方法可以在不同类型和形状的载体上得到均匀且连续的晶种层。

Huang 等人[9]比较了浸涂法和真空播种法, 如图 2 所示。在浸涂法中, 如图 2(a)所示, 毛细管作用力驱使胶体悬浮液中的沸石种子缓慢转移到载体表面, 同时水被吸入载体中。但是当载体孔中充满水时, 毛细作用力消失, 导致胶体悬浮液中的沸石晶种停止转移到载体表面上。因此, 有必要通过重复干燥和浸涂的方式来获得高覆盖率的晶种层, 所以整个过程会增加涂覆过程的时间。而在真空播种过程中, 如图 2(b)所示, 在毛细管力、重力和真空力共同作用下, 沸石种子被转移至载体表面, 而被毛细作用力吸入载体孔道里的水被真空力连续带走。因此, 胶体悬浮液中的沸石种子被连续吸引并转移到载体表面上。通过该方法可以将沸石种子均匀的运输到整个载体表面, 从而形成更光滑, 更均匀的晶种层。

2.3. 摩擦法

摩擦涂覆晶种层是最简单的涂覆晶种的方法。它是通过手动摩擦将沸石粉末直接附着在载体表面上, 如图 3 所示。它省去了复杂的处理过程而且也不需要复杂的仪器操作。Yoon 等人[13]认为晶种对基底的“挤压”和摩擦过程中晶体的被迫表面迁移是导致晶种容易附着在基底上的两个最重要的因素。至于为什么容易形成单层晶种层, 是因为在摩擦过程中第二层晶种与载体没有物理吸附的作用力所以

容易在反复摩擦中被去除。而且晶种尺寸从 0.5 μm 到 12 μm , 都可以通过摩擦的方式在基底上产生高质量的单层晶种。

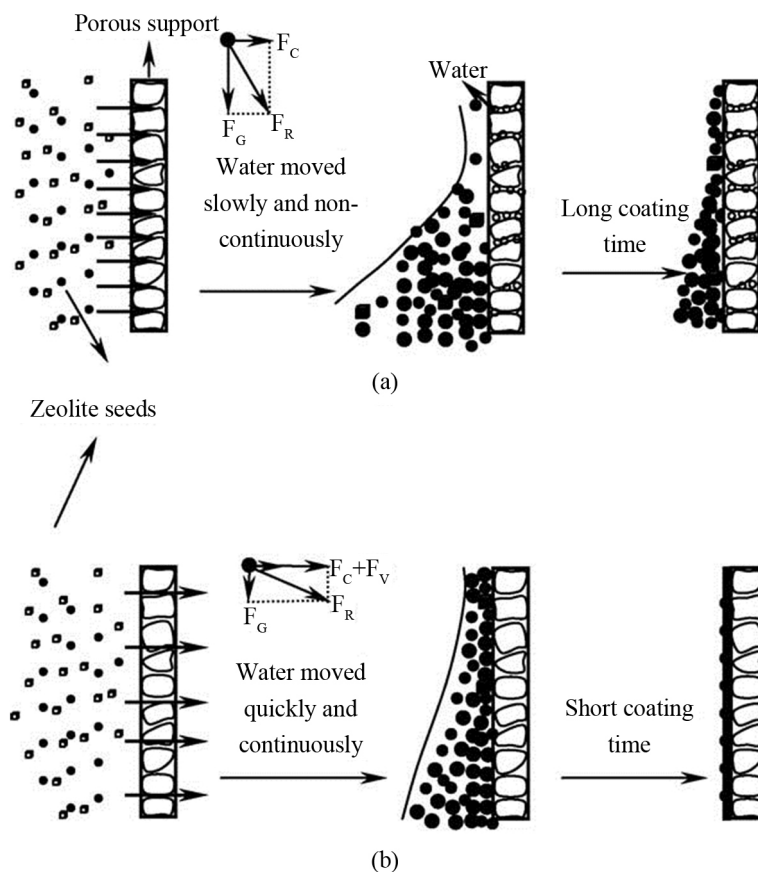


Figure 2. Comparison of coating process between (a) dip coating method and (b) vacuum seeding method [9]

图 2. (a)浸渍法和(b)真空播种法涂覆工艺的比较[9]

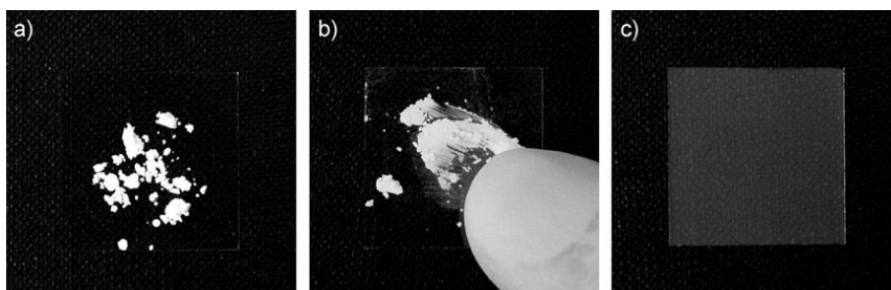


Figure 3. Photographic images showing the process (a)-(c) of monolayer assembly of silicalite-1 microcrystals on glass through ionic bonding by rubbing [13]

图 3. 照片显示(a)~(c)的过程是通过摩擦的方式利用离子键将 silicalite-1 晶种单层组装在玻璃板上[13]

Lin 等人[14]在摩擦之前, 将聚乙烯亚胺用作中间层来先沉积在基底上以此来增强晶种层与基底的作用力, 然后再用软乳胶手套通过手指摩擦将 MFI 晶种沉积在 PEI 改性的基底上。而没有 PEI 改性的基底上, 晶种层的取向性和覆盖度都较低。这说明未被改性的基底和晶种之间没有足够的作用力, 而对于改

性的基底 PEI 层的末端氨基与沸石晶体之间形成了大量的氢键, 所以晶种层的覆盖率和取向性都很高。Tsapatsis 等人[15]没有用任何的溶剂和中间层, 直接将少量晶种粉末涂于镀了金的硅片上, 然后用戴手套的手指直接摩擦, 摩擦直到硅片的表面看起来有光泽为止, 这种方式更加简便的得到了 b 取向的晶种层。正是因为手动摩擦的方法的简便性, 所以它已经被广泛用于实验室普通水热二次生长、无凝胶二次生长和无模板剂二次生长中。

2.4. 空气 - 水界面沉积技术

随着技术的发展和工业生产的要求, 我们越来越倾向合成薄的 b 取向的沸石膜, 这是因为与 a~c 平面中的通道相比, b 轴方向的开口略大且扩散长度较短, 所以沿 b 轴方向的薄的 MFI 沸石膜传质阻力低渗透率大。因此空气 - 水界面沉积技术就得到了很多青睐。因为该技术被认为是制备一层至几十层分子薄膜的有用工具, 即在空气 - 水界面上将不溶解的分子加以高度有序排列, 形成单分子膜, 然后再转移到基底上的技术。已有文献证明, 醇分子可以与沸石颗粒末端的 -OH 基团反应[16], 使得醇分子固定在沸石晶种的表面, 如果选择分子链长的醇比如仲丁醇(有明显的疏水性), 这样含有晶种的仲丁醇悬浮液也就有明显的疏水性, 晶种就可以漂浮在空气 - 水界面上, 所以就可以利用该沉积技术沉积单层的 b 取向晶种层。

Liu 等人[17]在基底上预涂一层水层, 随后在其上注入沸石悬浮液(MFI 晶种均匀分散在仲丁醇中, 并加入痕量粘合剂亚油酸来改善 MFI 单层的致密性)。因此, MFI 晶种在空气 - 水界面处自发地自组装成 b 取向单层, 然后通过控制液体层的蒸发, 在基底上自组装成紧凑的单层, 如图 4 所示。他们观察到粘合剂仅在从水溶液中相分离后才起作用。他们还讨论了用不同分子结构并因此具有不同疏水性的各种醇, 包括甲醇, 乙醇, 正丙醇, 异丙醇, 叔丁醇, 仲丁醇, 异丁醇和正丁醇用作分散剂改性沸石晶种的效果, 发现仲丁醇改性的沸石晶种表现出最高的 b 取向性。但是, 几乎所有上述方法都主要基于手动组装过程, 手动过程相对复杂而且重复性不高, 这就限制了有取向沸石膜作为催化膜或选择性膜的开发和探索。因此, 迫切需要一种高度可控和可再现的方法来沉积晶种。在上面的基础上, 科研工作者发现 Langmuir-Blodgett (LB) 技术和 Langmuir-Schaefer (LS) 技术可以替代上面方法不足。Wang 等人[18]首次报道了将 Langmuir-Blodgett (LB) 技术可控地应用于将棺材状晶种在无孔基底上组装成高度紧凑的 b 取向单层膜的过程, 见图 4。

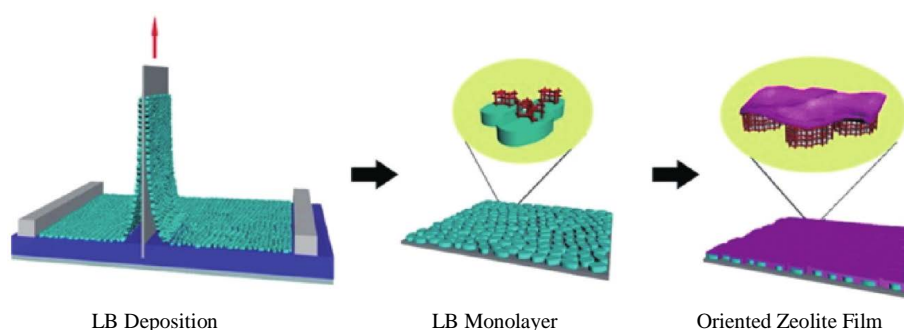


Figure 4. LB technique for assembling anisotropic silicalite-1 microcrystals into a b-oriented monolayer and secondary growth for a highly b-oriented MFI film [18]

图 4. LB 技术组装各向异性的 silicalite-1 晶体形成 b 取向单层及通过二次生长形成 b 取向 MFI 膜[18]

Agrawal 等人[19]提出, 酸处理后, 在乙醇中制备稳定的沸石纳米片(3 nm 厚的 MFI 层)悬浮液。然后将这些悬浮液中的纳米片分散在空气 - 水界面处, 并使用 Langmuir-Schaefer (LS) 沉积(见图 5)将其转移到硅片上, 再通过逐层沉积的方式对涂层厚度进行控制。

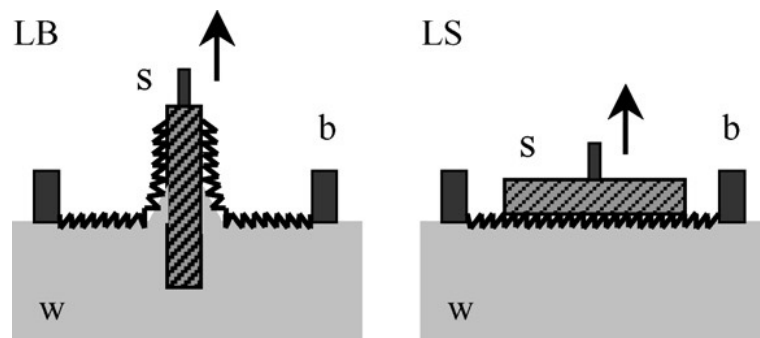


Figure 5. Scheme of Langmuir-Blodgett (left) and Langmuir-Schaefer (right) experimental setups [20]

图 5. Langmuir-Blodgett (左)和 Langmuir-Schaefer (右)实验装置[20]

前面都是将晶种转移到无孔基底上, Kim 等人[21]展示了一种新颖且简单的浮动颗粒涂覆方法,可以在无孔或多孔载体上产生紧密堆积的沸石纳米片单层。该方法是通过首先将多孔的烧结的石英棉载体 (SSF)放置在含水的圆锥形聚四氟乙烯槽中,然后将 MFI 纳米片分散液铺展到空气-水界面上。通过从槽中缓慢排干水来进行涂层,如图 6 所示。由于锥形槽的几何形状,当水位降低时,空气-水界面的面积减小,从而增加了界面处的纳米片密度。和用前面的 LB, LS 方法在多孔载体上沉积晶种相比,新方法克服了水很可能会轻易渗入纳米片和多孔 SSF 载体之间,并破坏其粘合作用的缺点,也就避免了晶种局部紧密堆积和在大多数部分是一个低覆盖率的结果。

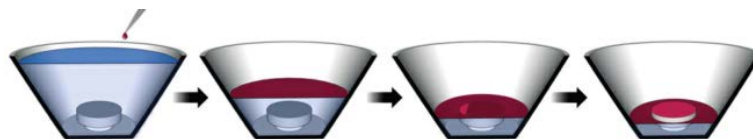


Figure 6. Schematic illustration of MFI nanosheet monolayer coating by the floating-particle coating method [21]

图 6. 悬浮粒子涂层法 MFI 纳米片单层涂层示意图[21]

在空气-水界面沉积技术中,平整的载体、合适的分散剂(如异丁醇)、粘结剂(如亚油酸)和可控液体层蒸发速率是实现在载体上覆盖均匀连续的晶种单层的必要条件。

2.5. 其他涂覆方式

电泳沉积法[22] [23],是通过施加电流来诱导晶种沉积在载体的外表面。值得注意的是通过这个方法可以在任何载体上沉积上晶种,并且可以控制沉积的晶种的厚度,但是采用该方法需要考虑到电极导电性和沸石晶种在胶体悬浮液中所带电的性质,所以从这个角度来说应用的范围较窄。转印法[24]需要先制备分散了沸石晶种的聚合物膜,然后将聚合物膜包裹在载体外表面形成晶种层。采用该方法的优点是无需考虑载体的孔径大小和沸石晶种的大小,都可以在载体表面成膜。

3. 总结与展望

近些年来,关于合成 MFI 沸石分子筛膜的研究取得了非常大的进步的同时也有很多的涂覆晶种的方法应运而生,并且得到了广泛的探索研究,尽管这些方法也适度地改善了分子筛膜的合成情况,但是很多方法都有其自身的局限性。比如受载体孔隙大小和形状以及晶种的大小和形状等等的影响,而且很多方法都只能在实验室里操作,难以放大到大规模的工业生产中。所以,制备高质量沸石膜的理想形成晶种的方法仍有待开发,如何通过控制所涂晶种层的厚度和均匀性来合成高质量的沸石分子筛膜仍需要大

量的实验摸索。鉴于以上要求, 可通过选择热稳定性良好且与分子筛膜有良好兼容性的载体材料和经济适用的晶种, 并且根据不同需求选择不同晶种和不同涂覆方法, 来改进晶种层的涂覆困难, 以后的晶种涂覆方法都是朝着更薄、b 取向排列和工业化的要求而努力。也有文献报道不经过二次生长, 仅通过纳米片沉积就能得到有一定分离性能的分子筛膜, 可以猜想, 未来分子筛膜的发展方向有只通过涂覆晶种层而无需二次生长的途径。

参考文献

- [1] Sholl, D.S. and Lively, R.P. (2016) Seven Chemical Separations to Change the World. *Nature*, **532**, 435-437. <https://doi.org/10.1038/532435a>
- [2] Shenvi, S.S., Isloor, A.M. and Ismail, A.F. (2015) A Review on Ro Membrane Technology: Developments and Challenges. *Desalination*, **368**, 10-26. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.12.042>
- [3] Li, Y., Zhu, G., Wang, Y., Chai, Y. and Liu, C. (2020) Preparation, Mechanism and Applications of Oriented MFI Zeolite Membranes: A Review. *Microporous and Mesoporous Materials*, **312**, Article ID: 110790. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110790>
- [4] Li, H., Wang, J., Xu, J., Meng, X., Xu, B., Yang, J., et al. (2013) Synthesis of Zeolite NaA Membranes with High Performance and High Reproducibility on Coarse Macroporous Supports. *Journal of Membrane Science*, **444**, 513-522. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.030>
- [5] Mark, A.S. and Tsapatsis, M. (2007) Hierarchical Nanomanufacturing: From Shaped Zeolite Nanoparticles to High-Performance Separation Membranes. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 7560-7573. <https://doi.org/10.1002/anie.200604910>
- [6] Víctor, S., Mallada, R., Joaquín, C., Julbe, A., Terpstra, R.A. and Dirrix, R.W.J. (2018) Microwave-Assisted Hydrothermal Rapid Synthesis of Capillary MFI-Type Zeolite-Ceramic Membranes for Pervaporation Application. *Journal of Membrane Science*, **355**, 28-35. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.02.073>
- [7] Lai, R. and Gavalas, G.R. (1998) Surface Seeding in ZSM-5 Membrane Preparation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37**, 4275-4283. <https://doi.org/10.1021/ie980265a>
- [8] Gu, X., Dong, J. and Nenoff, T.M. (2005) Synthesis of Defect-Free FAU-type Zeolite Membranes and Separation for Dry and Moist CO₂/N₂ Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**, 937-944. <https://doi.org/10.1021/ie049263i>
- [9] Huang, A., Lin, Y. and Yang, W. (2004) Synthesis and Properties of A-Type Zeolite Membranes by Secondary Growth Method with Vacuum Seeding. *Journal of Membrane Science*, **245**, 41-51. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.08.001>
- [10] Agrawal, K.V., Topuz, B., Jiang, Z., Nguenkam, K., Elyassi, B., Francis, L.F., et al. (2013) Solution-Processable Exfoliated Zeolite Nanosheets Purified by Density Gradient Centrifugation. *AIChE Journal*, **59**, 3458-3467. <https://doi.org/10.1002/aic.14099>
- [11] Agrawal, K.V., Topuz, B., Pham, T.C., Nguyen, T.H., Yoon, K.B., et al. (2015) Oriented MFI Membranes by Gel-Less Secondary Growth of Sub-100 nm MFI-Nanosheet Seed Layers. *Advanced Materials*, **27**, 3243-3249. <https://doi.org/10.1002/adma.201405893>
- [12] Wu, S., Li, X., Liu, B., Wang, B. and Zhou, R. (2020) An Effective Approach to Synthesize High-Performance SSZ-13 Membranes Using the Steam-Assisted Conversion Method for N₂/CH₄ Separation. *Energy & Fuels*, **34**, 16502-16511. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03494>
- [13] Lee, J.S., Kim, J.H., Lee, Y.J., Jeong, N.C. and Yoon, K.B. (2006) Manual Assembly of Microcrystal Monolayers on Substrates. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 3087-3090. <https://doi.org/10.1002/anie.200604367>
- [14] Banihashemi, F., Ibrahim, A.F.M., Babaluo, A.A. and Lin, J.Y. (2019) Template-Free Synthesis of Highly b-Oriented MFI-Type Zeolite Thin Films by Seeded Secondary Growth. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 2519-2523. <https://doi.org/10.1002/anie.201814248>
- [15] Tiriolo, R., Rangnekar, N., Zhang, H., Shete, M., Bai, P., Nelson, J., et al. (2017) Sub-Micrometer Zeolite Films on Gold-Coated Silicon Wafers with Single-Crystal-Like Dielectric Constant and Elastic Modulus. *Advanced Functional Materials*, **27**, Article ID: 1700864. <https://doi.org/10.1002/adfm.201700864>
- [16] Liu, Y., Li, Y. and Yang, W. (2009) Fabrication of Highly b-Oriented MFI Monolayers on Various Substrates. *Chemical Communications*, No. 12, 1520-1522. <https://doi.org/10.1039/b820056d>
- [17] Liu, Y., Li, Y. and Yang, W. (2011) Phase-Segregation-Induced Self-Assembly of Anisotropic MFI Microbuilding Blocks into Compact and Highly b-Oriented Monolayers. *Langmuir*, **27**, 2327-2333. <https://doi.org/10.1021/la1048425>

-
- [18] Wang, Z., Yu, T., Nian, P., Zhang, Q. and Yue, X. (2014) Fabrication of a Highly b-Oriented MFI-Type Zeolite Film by the Langmuir-Blodgett Method. *Langmuir*, **30**, 4531-4534. <https://doi.org/10.1021/la500115t>
- [19] Rangnekar, N., Shete, M., Agrawal, K.V., Topuz, B., Kumar, P., Guo, Q., *et al.* (2015) 2D Zeolite Coatings: Langmuir-Schaefer Deposition of 3nm Thick MFI Zeolite Nanosheets. *Angewandte Chemie International Edition*, **127**, 6671-6675. <https://doi.org/10.1002/ange.201411791>
- [20] Rubinger, C., Moreira, R., Cury, L., Fontes, G., Neves, B., Meneguzzi, A., *et al.* (2006). Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer Films of Poly(5-amino-1-naphthol) Conjugated Polymer. *Applied Surface Science*, **253**, 543-548. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.12.096>
- [21] Ki, D., Jeon, M.Y., Stottrup, B.L. and Tsapatsi, M. (2017) Para-Xylene Ultra-Selective Zeolite MFI Membranes Fabricated from Nanosheet Monolayers at the Air-Water Interface. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 480-485. <https://doi.org/10.1002/anie.201708835>
- [22] Ueno, K., Negishi, H., Miyamoto, M., Uemiya, S. and Oumi, Y. (2017) Effect of Deposition Seed Crystal Amount on the α -Al₂O₃ Support and Separation Performance of Silicalite-1 Membranes for Acetic Acid/Water Mixtures. *Separation and Purification Technology*, **174**, 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.045>
- [23] Jabbari, Z., Fatemi, S. and Davoodpour, M. (2014) Comparative Study of Seeding Methods; Dip-Coating, Rubbing and EPD, in SAPO-34 Thin Film Fabrication. *Advanced Powder Technology*, **25**, 321-330. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.05.011>
- [24] Ueno, K., Horiguchi, Y., Negishi, H., Miyamoto, M., Uemiya, S., Takeno, A., *et al.* (2018) Fabrication of High-Performance Silicalite-1 Membrane by a Novel Seeding Method Using Zeolite-Dispersed Polymer Film. *Microporous & Mesoporous Materials*, **261**, 58-62. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.11.001>