

基于二维MFI纳米片构筑**b**轴取向MFI分子筛膜的研究进展

徐博士

浙江师范大学含氟新材料研究所, 浙江 金华

收稿日期: 2026年2月2日; 录用日期: 2026年2月26日; 发布日期: 2026年3月9日

摘要

与其它取向的分子筛膜相比, **b**轴取向的MFI型分子筛膜具有更短的传输距离以及更低的传质阻力。二维MFI纳米片具有纳米级的厚度和较大的横向尺寸, 成为构筑**b**轴取向MFI分子筛膜的理想材料基元, 代表了下一代高性能分离膜的重要发展方向。本文综述了二维MFI纳米片的制备方法、组装策略以及二次生长法对MFI纳米片结构调控与非选择性通道缺陷修复。同时, 探讨了该领域在规模化制备应用方面所面临的挑战, 并对未来发展前景进行了展望。

关键词

二维MFI纳米片, **b**轴取向, MFI分子筛膜, 规模化制备

Research Progress on Constructing *b*-Axis Oriented MFI Molecular Sieve Membranes Based on Two-Dimensional MFI Nanosheets

Boshi Xu

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

Received: February 2, 2026; accepted: February 26, 2026; published: March 9, 2026

Abstract

Compared to other oriented molecular sieve membranes, *b*-axis oriented MFI molecular sieve membranes exhibit shorter transport distances and lower mass transfer resistance. Two-dimensional MFI nanosheets, characterized by nanoscale thickness and large lateral dimensions, serve as ideal building blocks for constructing *b*-axis-oriented MFI molecular sieve membranes, representing a

key development direction for next-generation high-performance separation membranes. This review summarizes preparation methods, assembly strategies, and secondary growth techniques for regulating the structure of Two-dimensional MFI nanosheets and repairing grain boundary defects. It also addresses challenges in scaling up production for practical applications and outlines future development prospects.

Keywords

Two-Dimensional MFI Nanosheets, *b*-Axis Orientation, MFI Molecular Sieve Membranes, Large-Scale Production

Copyright © 2026 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

沸石分子筛是一类具有规则孔道结构的结晶硅铝酸盐材料。因其具备可控的孔道结构、可调的化学性质以及良好的热稳定性，吸引了越来越多的研究人员的关注[1][2]。目前，沸石分子筛膜有望被广泛应用于催化、分离和耐腐蚀涂层等领域，在一系列传统和新兴行业中展现出了巨大潜力[3]-[5]。MFI 型沸石分子筛的拓扑结构具有各向异性的三维互连通孔道，如图 1 所示。其包括平行于 *a-c* 平面的正弦孔道(尺寸为 $5.5 \text{ \AA} \times 5.1 \text{ \AA}$)和平行于 *b* 轴的直孔道(尺寸为 $5.6 \text{ \AA} \times 5.3 \text{ \AA}$)，孔道大小与一些有机物分子大小相接近[6]。实验数据和模拟结果表明，平行于 *b* 轴的直孔道中分子的扩散速率约为垂直于该方向的 3 倍[7]。MFI 型沸石一般分为纯硅型(即 Silicalite-1)和含铝型(即 ZSM-5)两种。Silicalite-1 分子筛膜的孔径与分子尺寸相近，且具有良好的疏水性，因此被用于同分异构体分离(如二甲苯异构体等)、乙醇和水的混合物分离以及 CO_2 气体分离等领域[8]-[10]。

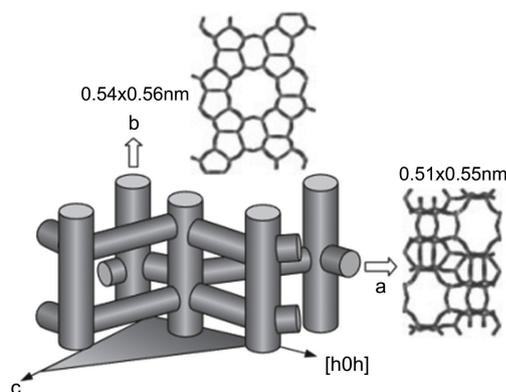


Figure 1. Topology of MFI zeolite molecular sieves [6]

图 1. MFI 型沸石分子筛的拓扑结构[6]

MFI 纳米片是近年来开发出的一类新型纳米材料，被认为是最具发展前途的二维功能材料之一[11]。二维 MFI 纳米片凭借其独特性质，成为构筑理想 MFI 膜的材料基元。它具备诸多显著优势，首先，其片状几何形态能够自然形成 *b* 轴取向膜，让直孔道垂直于载体表面，为分子传输提供了最短路径，有效提升了分子传输的效率[7]。其次，MFI 纳米片具有纳米级的厚度，能够极大地降低传质阻力，为构筑超薄选择性

层奠定了坚实基础[12]。最后,与 MFI 晶种相比, MFI 纳米片的较大的横向尺寸,能显著减少膜层内晶界间隙的数量。基于上述这些突出优势,以二维 MFI 纳米片作为构筑单元,通过定向组装与二次生长法处理制备高性能 *b* 取向 MFI 分子筛膜,已成为该领域极具前景的研究方向之一。使用 MFI 纳米片构筑无缺陷、高性能的 MFI 膜,核心在于构建沉积有序、致密的纳米片晶种层,并通过精确调控二次生长条件促使纳米片融合,消除非选择性通道。本文综述重点围绕使用二维 MFI 纳米片构筑 *b* 取向 MFI 分子筛膜展开,主要介绍了二维 MFI 纳米片的制备方法、组装策略和二次生长法合成 *b* 取向 MFI 分子筛膜的策略。最后,探讨了 *b* 取向 MFI 分子筛膜在工业化放大过程中面临的挑战,并对其未来发展前景进行了展望。

2. 二维 MFI 纳米片的制备方法

根据原料及工艺路线的差异,获取具有单个或几个晶胞厚度、横向尺寸达微米级的二维 MFI 纳米片的制备方法主要可分为自上而下法和自下而上法。自上而下法一般是通过剥离层状前驱体来实现。具体而言,先合成一种具有层状结构的沸石前驱体,随后借助物理或化学手段破坏层间作用力,进而将其剥离成独立的单层或寡层纳米片。2009 年, Ryoo 等人率先设计出一种双季铵盐表面活性剂(主要由长链烷基和季铵基团构成),成功实现了 ML-MFI 的制备[13]。2011 年, Tsapatsis 等人将 ML-MFI 与聚苯乙烯(PS)进混合,随后对混合物进行熔融共混操作,最终导致 ML-MFI 剥离[12]。不过,通过熔融共混法制备的 MFI 纳米片含有大量的聚合物以及未剥离的颗粒,这种情况不利于后续超薄沸石膜的制备。随后, Tsapatsis 等人对纳米片进行密度梯度离心(DGC)处理,这一操作不仅能够去除悬浮液中过量的聚苯乙烯,还能将剥离的 MFI 纳米片与较大的未剥离颗粒有效分离[14]。剥离得到的 MFI 纳米片,其微孔中存在有机结构导向剂(OSDA)。若不进一步去除 OSDA,就无法将该纳米片用作分子筛。高温煅烧是去除 OSDA 的常用方法,但煅烧过程可能会导致 MFI 纳米片片层之间发生部分缩合,缩合将导致 ML-MFI 的剥离失败。2016 年, Zhang 等人采用 piranha 溶液处理熔融共混剥离的 MFI 纳米片,成功去除了 OSDA,获得了在水中分散性良好且开孔的 MFI 纳米片[15]。2017 年, Sabnis 等人将层状沸石前驱体分散在市售的端羟基聚丁二烯(HTPB)中,进行短暂剪切或超声处理,实现了层状沸石前驱体的成功剥离[16]。后续的研究者对剥离方法进行了改进,获取了具有较大横向尺寸的 MFI 纳米片。2021 年, Rehman 等人使用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为剥离剂和分散剂,成功将 ML-MFI 剥离成横向尺寸较大的 MFI 纳米片[17]。

通过碱性刻蚀 MFI 晶体制备 MFI 纳米片同样属于自上而下的方法。2020 年, Liu 等人通过使用四丙基氢氧化铵(TPAOH)溶液,对棺材状 MFI 晶体进行各向异性刻蚀,制备出了约为 12 个晶胞厚度的 MFI 纳米片[18]。其操作流程如图 2 所示。随后, Liu 等人研究了不同碱性刻蚀剂对 MFI 晶体刻蚀,并对比了制备的 MFI 纳米片微观形貌[19]。不过,这种自上而下的剥离方法耗时久、产率低,剥离效率和产率难以控制,也容易产生碎片化的纳米片。

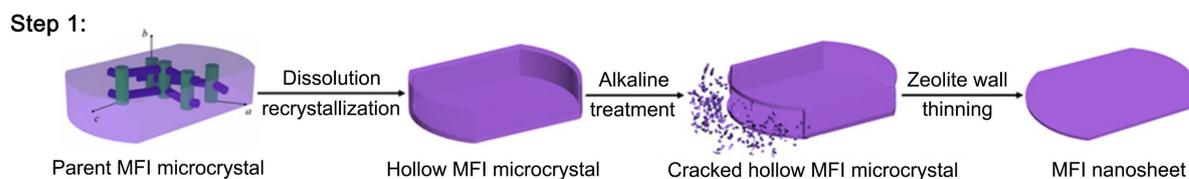


Figure 2. Schematic of MFI nanoplate preparation via alkaline etching of MFI crystals [18]

图 2. 碱性刻蚀 MFI 晶体制备 MFI 纳米片示意图[18]

自下而上法是借助双功能模板剂直接进行合成 MFI 纳米片,这是当前制备二维 MFI 纳米片较为主流且直接的策略。其核心要点在于设计出具有双功能的有机模板剂,通过调节模板剂的疏水链长度和亲水头基结构,精准调控纳米片的厚度和横向尺寸。2017 年, Jeon 等人以 bis-1,5(tripropyl ammonium)

pentamethylene diiodide (简称 dC5)作为模板剂, 直接合成较大横向面积、厚度为 2.5 个晶胞的 MFI 纳米片[20]。该方法无需额外的剥离过程, 有效地避免了 MFI 纳米片出现碎片化的问题。2018 年, Kim 等人同样采用 dC5 直接合成 MFI 纳米片, 并在四乙基氢氧化铵(TEAOH)硅溶胶中通过外延生长, 获得了厚度约为 300 nm 的取向 MFI 薄膜[21]。2022 年, Kim 等人先使用模板剂 dC5 促使 MFI 晶种生长, 得到菱形 MFI 纳米片, 随后将这些纳米片碎片化并纯化, 收集不含晶种的纳米片碎片, 然后在 dC5-硅溶胶中进行水热处理, 最终获得了较大横向面且厚度均匀的 MFI 纳米片[22]。具体流程如图 3 所示。直接合成法也存在一些弊端。一方面, 直接合成法所用的模板剂一般需要精心的设计并且合成过程复杂, 成本也比较高昂。另一方面, 后续也需要采用高温煅烧或温和的化学处理, 去除这些模板剂, 同时还要确保不破坏纳米片结构。

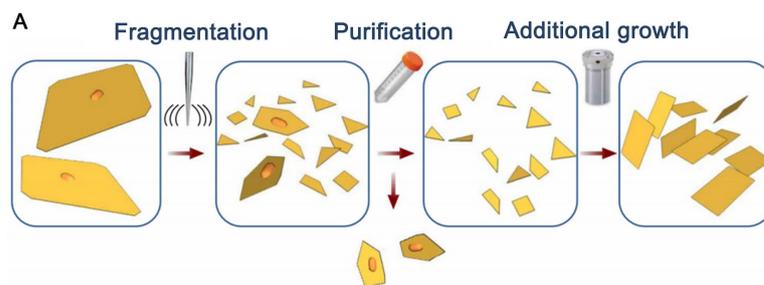


Figure 3. Schematic diagram of direct synthesis method for preparing zeolite MFI nanosheets [22]
图 3. 直接合成法制备沸石 MFI 纳米片示意图[22]

3. 二维 MFI 纳米片的组装策略

制备 b 轴取向 MFI 分子筛膜的首要的关键因素是在载体上组装致密的 b 取向 MFI 晶种或纳米片沉积层。MFI 晶种制备的组装策略较多, 常见的有擦涂法、浸涂法、真空播种法和气-液界面自组装法等[23]-[26]。关于 MFI 晶种的组装方法, 这里不再做详细说明。本文重点介绍 MFI 纳米片的组装策略, 其主要分为两种, 即过滤组装法和气液界面自组装法。过滤组装法又称真空辅助过滤法, 是当前较为常用的 MFI 纳米片组装方法。该方法的核心在于利用真空辅助过滤, 使 MFI 纳米片分散液通过多孔载体从而其截留, 并让其在载体表面逐层堆叠、组装成膜。2013 年, Tsapatsis 等人将剥离纯化后的 MFI 纳米片通过过滤涂覆的方式, 沉积在 α -氧化铝载体上, 成功形成了一个致密的、厚度为 80 nm 的 b 轴取向 MFI 薄膜[14]。2015 年, Varoon 等人分别在 Stöber 法制备的二氧化硅载体上和高机械强度和渗透速率的石英棉纤维载体上, 采用过滤组装法获得了良好的 MFI 纳米片组装层[27]。2019 年, Min 等人通过真空辅助过滤, 在低成本的 α -氧化铝中空纤维载体上实现了均匀的二维 MFI 纳米片组装[28]。然而, 过滤方法存在一定局限性, 它仅适用于多孔载体, 并且该技术难以实现单层纳米片厚度的均匀组装。

气-液界面自组装法的核心在于利用气液界面作为一个理想的、低能量的二维平面模板。将分散有二维 MFI 纳米片的悬浮液铺展在该界面上, 在界面张力和分子间作用力的驱动下, 纳米片会自发地扩散、平铺并紧密排列, 进而形成高度有序的单层或多层薄膜。随后, 把这层漂浮在界面上的薄膜转移至固体基底上, 即可得到所需的纳米片组装膜。2015 年, Rangnekar 等人将 MFI 纳米片悬浮液分散在空气-水界面, 运用 Langmuir-Schaefer (LS) 技术, 通过逐层沉积的方式将 MFI 纳米片组装到硅片上, 获得了从稀疏到密集的单层涂层[29]。2018 年, Kim 等人采用了一种简单新颖的浮动粒子涂层方法(floating particle coating method), MFI 纳米片单层在空气-水界面处形成, 随着槽中水的缓慢排出, 在无孔或多孔载体上获得了紧密堆积的 MFI 纳米片单层[30]。具体操作如图 4 所示。另外, 滑动涂覆法(slip coating method)也属于一种利用气-液界面自组装技术, 它能够精细构筑高度有序的 MFI 纳米片多层膜, 其核心在于通过

界面压缩实现纳米片的定向排列，随后通过滑动方式将其完整转移。2022年，Saulat等人通过自下而上的方法直接合成了MFI纳米片，随后采用滑动涂覆法在 γ -氧化铝载体上制备了MFI纳米片组装层[31]。虽然气液界面自组装法能够获得理想的单层，但由于其工艺复杂、耗时且成本高昂，对操作条件要求苛刻，过程缓慢，难以实现规模化应用。

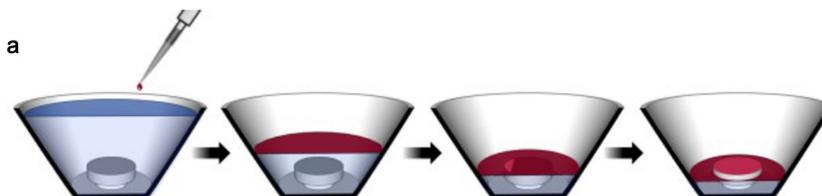


Figure 4. Schematic of MFI nanoplate monolayer preparation via floating particle coating method [30]
图 4. 浮动颗粒涂覆法制备 MFI 纳米片单层示意图[30]

4. MFI 纳米片组装层的二次生长法

制备 *b* 轴取向 MFI 分子筛膜的另一个关键因素是对组装的 MFI 晶体单层或纳米片片层进行二次生长，封闭 MFI 晶体之间的非选择性晶界或 MFI 纳米片片层之间的非选择性通道。组装的 MFI 晶种制备 MFI 分子筛膜方法也比较多，常见的有原位水热合成法、水热二次生长法、微波辅助加热法、无凝胶二次生长法和固相转化法[32]-[36]。同样地，这里对 MFI 晶种的二次生长法不再做过多介绍。目前，关于 MFI 纳米片的组装策略主要有水热二次生长法、无凝胶二次生长法和单模微波加热法。水热二次生长法是通过先在多孔载体表面均匀沉积一层沸石纳米片晶种层，随后将其浸入含有沸石合成所需原料(硅源、铝源、模板剂、矿化剂)的溶液中，在密闭反应釜中施加一定的温度与压力(水热条件)，诱导新的沸石晶体以晶种为核外延生长融合形成一层连续致密、无缺陷的沸石晶体膜。2019年，Min等人在低成本 α -氧化铝中空纤维载体上组装了二维MFI纳米片晶种层，通过两次水热处理有效封闭宏观空隙和纳米级缺陷，成功制备 *b* 轴取向的 MFI 分子筛膜，该膜对丁烷异构体表现出较好的分子筛分性能[28]。具体流程如图 5 所示。2022年，Saulat等人通过在水热二次生长溶液中添加硫酸铵，在 γ -氧化铝载体上制备了厚度为630 nm的MFI膜，并将其用于分离丁烷异构体。添加的硫酸铵不仅有助于保持纳米片层 *b* 轴取向，还可以调节 MFI 膜的厚度[31]。2025年，Banihashemi等人通过真空过滤在不锈钢载体上组装沉积 MFI 纳米片，然后水热二次生长制备了对二甲苯异构体高选择性的 *b* 轴取向 MFI 分子筛膜[37]。随后，Banihashemi等人，对比了有模板和无模板水热二次生长法合成 *b* 轴取向 MFI 分子筛膜，与有模板膜相比，无模板水热二次生长法合成 *b* 轴取向 MFI 分子筛膜的分离性能有所下降，但在二甲苯活性升高时，其性能损失抵抗能力更强[38]。水热二次生虽然在实验室规模下能有效制备选择性膜，通过水热生制备工业过程所需的大面积膜具有挑战性。因为这需要精确控制水热生长液中的传热和传质，且放大生产的成本较高。

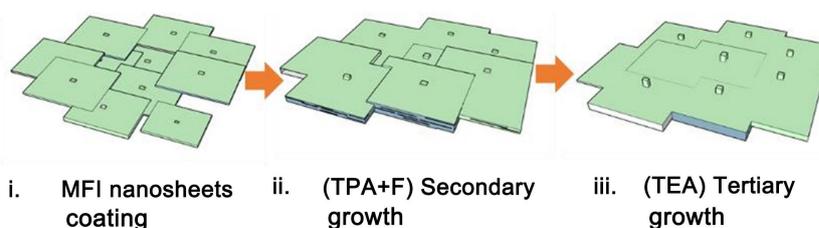


Figure 5. Schematic diagram of *b*-axis oriented MFI molecular sieve membrane prepared via two-step hydrothermal secondary growth [28]

图 5. 两次水热二次生长制备 *b* 轴取向的 MFI 分子筛膜示意图[28]

无凝胶二次生长是一种针对水热二次生长法工艺的改进方案,通过配制高度均一、清澈的前驱体生长液,以制备出缺陷更少、高性能的沸石膜。2015年,Varoon等人报道了一种将MFI纳米片与无凝胶二次生相结合的新方法,制备**b**轴取向的MFI型分子筛膜,该膜对二甲苯和丁烷异构体表现出高选择性和渗透通量[27]。2018年, Kim等人通过浮动粒子涂层法在多孔二氧化硅载体上获得了紧密堆积MFI纳米片单层,对其进行无凝胶二次生长制备了**b**轴取向的MFI型分子筛膜,该膜对二甲苯的分离中表现出较高选择性性能[30]。无凝胶二次生长仅适用于二氧化硅类载体,由于其载体的成本较高的问题,目前难以规模化放大生产制备的大面积的MFI分子筛膜。此外,关于MFI纳米片的无凝胶二次生长的机制尚无明确报道。虽然MFI分子筛膜在二次生长过程中机理研究已有三十多年,但目前较为完整的形成机理主要包括异相和均相成核两种,但对于**b**轴取向MFI分子筛膜的形成机理至今尚无明确的定论。

单模微波加热法作为一种加热技术,在材料合成领域展现出先进性、高效性以及强可控性等显著优势。单模微波加热速率快,可大幅缩短时间,而且温度分布均匀,消除了传统水热加热中难以避免的温度梯度,使得反应体系各点几乎同时达到目标温度。2020年, Liu等人通过动态气液界面辅助自组装法和单模微波加热,分别实现了纳米片的单层沉积和外延生长,制备的超薄**b**轴取向的MFI分子筛膜展现出优异的抗腐蚀能力和丁烷异构体分离性能[19]。

对于制备高性能的**b**轴取向的MFI型分子筛膜而言,不单单组装策略和二次生长法会对其气体分离性能产生影响,载体表面粗糙度以及载体与沸石膜的热膨胀不匹配同样也分子筛膜的质量[39][40]。针对这些问题,以往的研究中通过对载体表面修饰或者改性进行了初步解决[27][37]。

下表1是对本文内容部分**b**轴取向的MFI分子筛膜的总结。

Table 1. Summary of MFI nanoplate preparation methods, assembly strategies, secondary growth techniques, and gas separation by membranes in the text

表 1. 对文中部分 MFI 纳米片制备方法、组装策略、二次生长法和及其膜分离的气体的总结

MFI Nanosheets	Supports	Assembly strategy	Secondary growth method	Gas separation	Permeance	Separation factor	References
Top-down method	α -Al ₂ O ₃	Vacuum assisted filtration	Hydrothermal secondary growth method	Xylene isomers	$4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	25-45	[14]
Top-down method	PBI	Vacuum assisted filtration	---	Butane isomers	$3.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ (~1000 GPU)	5.4	[15]
Top-down method	SSF supports	Vacuum assisted filtration	Gel-less secondary growth	Xylene isomers	$5.1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	30	[27]
Bottom-up method	stainless steel supports	Vacuum assisted filtration	Hydrothermal secondary growth method	Xylene isomers	$2.52 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	388	[37]
Bottom-up method	Alumina hollow fibers	Vacuum assisted filtration	Hydrothermal secondary growth method	Butane isomers	$382 \pm 100 \text{ GPU}$	42 ± 4	[28]
Bottom-up method	SSF supports	Gas-Liquid Interface Assembly Method	Gel-less secondary growth	Butane isomers	$3.3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	69	[30]

由于表1中的MFI分子筛膜的组装策略、二次生长方法、测试条件以及测试气体不同,无法进行统一对比。下图6展示了表1中气-液自组装的MFI分子筛膜的二甲苯异构体的渗透通量和分离因子随温度变化的关系。随着温度的不断升高,邻对二甲苯的渗透通量整体都呈增加的趋势,在150℃时,对二甲苯的最大渗透率为 $2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。分离因子在125℃~150℃区间变化不大。当温度高于150℃后,分离因子略有下降。

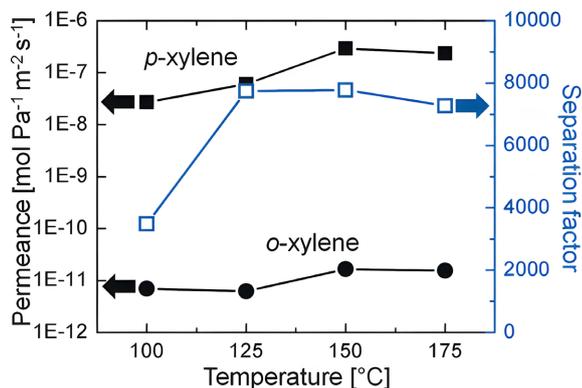


Figure 6. Relationship between permeance and separation factor of xylene isomers with temperature variation [30]
图 6. 二甲苯异构体的渗透通量和分离因子随温度变化的关系[30]

5. 挑战与展望

二维 MFI 纳米片凭借其所以具有的二维形态以及垂直取向堆叠的特性，能够构筑出厚度超薄且呈 *b* 轴取向的沸石膜。从理论上来说，这种沸石膜可突破部分传统沸石膜长期存在的“选择性 - 高通量”权衡困局。尽管目前已经成功合成了具有 *b* 轴取向的 MFI 沸石膜，并且该沸石膜展现出了良好的分离和催化性能。然而，从实验室研究迈向大规模工业应用，这一过程中仍存在诸多亟待攻克的核心挑战。当前面临的主要挑战主要集中在 MFI 纳米片和支撑载体的低成本制备、膜结构的微观控制以及工程应用这三个层面。首先，针对 MFI 纳米片的制备而言，如何实现低成本、高产率且环境友好的大规模制备，仍是迈向实际应用的首要障碍。其次，在 MFI 纳米片的组装工艺方面，将二维 MFI 纳米片在多孔载体上组装成致密、连续且高度取向的纳米片层仍是工艺上的核心挑战。因为在纳米片堆叠过程中，容易形成非选择性缺陷，进而导致选择性急剧下降。目前所采用的真空过滤和气 - 液界面组装等方法，在实现大面积、无缺陷膜的可靠且快速制备方面，仍存在重复性差、效率低等问题。此外，多孔无机陶瓷载体的高昂的成本，也是阻碍其难以工业规模化的重要因素。

尽管 MFI 沸石膜在迈向工业化应用的进程中，仍面临着一系列系统性挑战，如规模化制备成本居高不下、膜层结构精确控制难度大、载体匹配性要求极为严苛等。但近年来，相关基础研究与工艺探索已取得了一系列具有显著推动意义的进展。在纳米片的可控合成方面，研究者们对剥离法和直接合成法进行了深入优化，逐步实现了对 MFI 纳米片厚度以及横向尺寸分布更为精准地控制。与此同时，为降低合成成本，研究人员正全力开发新型、廉价的 dC5 模板剂，推动 MFI 纳米片朝着低成本、可规模化制备的方向发展[22]。随着研究者不断深入的探索，如臭氧处理和快速热加工处理等方法可减少煅烧形成的裂纹，去获得高性能的沸石膜[41] [42]。这些技术逐步有望在 MFI 晶体和 MFI 纳米片制备高性能的 *b* 轴取向 MFI 型分子筛膜中逐渐应用。在载体工艺领域，中空纤维氧化铝载体和多孔有机聚合物载体凭借低成本的优势，研究其已经初步证明可以被用作载体，并展现出了巨大的应用潜力[15] [28]。一旦在上述规模化制备方面取得系统性突破，具备 *b* 轴取向、亚微米厚度以及分子筛分精度的 MFI 沸石膜，将有望在异构体分离和醇水分离能源化工等关键领域实现规模化应用，为构建高效、低碳、智能的分离工业体系提供核心材料支持。

参考文献

- [1] Wang, S. and Peng, Y. (2010) Natural Zeolites as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Journal*, **156**, 11-24. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2009.10.029>
- [2] Jae, J., Tompsett, G.A., Foster, A.J., Hammond, K.D., Auerbach, S.M., Lobo, R.F., *et al.* (2011) Investigation into the

- Shape Selectivity of Zeolite Catalysts for Biomass Conversion. *Journal of Catalysis*, **279**, 257-268. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.019>
- [3] Zhou, Z., Wang, X., Yu, R., Jiang, R., Gao, Y., Chen, X., *et al.* (2023) Synthesis of B-Axis Oriented ZSM-5 Zeolite by Mechanochemical-Assisted Quasi-Solvent-Free Method and Its MTO Catalytic Performance. *Advanced Powder Technology*, **34**, Article ID: 103930. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103930>
- [4] Kosinov, N., Gascon, J., Kapteijn, F. and Hensen, E.J.M. (2016) Recent Developments in Zeolite Membranes for Gas Separation. *Journal of Membrane Science*, **499**, 65-79. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.049>
- [5] Zhao, J., Luo, T., Zhang, X., Lei, Y., Gong, K. and Yan, Y. (2012) Highly Selective Zeolite Membranes as Explosive Preconcentrators. *Analytical Chemistry*, **84**, 6303-6307. <https://doi.org/10.1021/ac301359j>
- [6] Lai, Z., Tsapatsis, M. and Nicolich, J.P. (2004) Siliceous ZSM-5 Membranes by Secondary Growth of *b*-Oriented Seed Layers. *Advanced Functional Materials*, **14**, 716-729. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400040>
- [7] Wang, X., Karakiliç, P., Liu, X., Shan, M., Nijmeijer, A., Winnubst, L., *et al.* (2018) One-Pot Synthesis of High-Flux *b*-Oriented MFI Zeolite Membranes for Xe Recovery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 33574-33580. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b12613>
- [8] Banihashemi, F. and Lin, J.Y.S. (2022) B-Oriented MFI Zeolite Membranes for Xylene Isomer Separation—Effect of Xylene Activity on Separation Performance. *Journal of Membrane Science*, **652**, Article ID: 120492. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120492>
- [9] Zhou, H., Korelskiy, D., Sjöberg, E. and Hedlund, J. (2014) Ultrathin Hydrophobic MFI Membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, **192**, 76-81. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.09.017>
- [10] Zhou, M., Korelskiy, D., Ye, P., Grahn, M. and Hedlund, J. (2014) A Uniformly Oriented MFI Membrane for Improved CO₂ Separation. *Angewandte Chemie*, **126**, 3560-3563. <https://doi.org/10.1002/ange.201311324>
- [11] Zhang, J., Ren, L., Zhang, A., Guo, X. and Song, C. (2024) MFI Nanosheets: A Rising Star in Zeolite Materials. *Materials Chemistry Frontiers*, **8**, 595-602. <https://doi.org/10.1039/d3qm00991b>
- [12] Varoon Agrawal, K., Zhang, X., Elyassi, B., Brewer, D.D., Gettel, M., Kumar, S., *et al.* (2011) Dispersible Exfoliated Zeolite Nanosheets and Their Application as a Selective Membrane. *Science*, **334**, 72-75. <https://doi.org/10.1126/science.1208891>
- [13] Choi, M., Na, K., Kim, J., Sakamoto, Y., Terasaki, O. and Ryoo, R. (2009) Stable Single-Unit-Cell Nanosheets of Zeolite MFI as Active and Long-Lived Catalysts. *Nature*, **461**, 246-249. <https://doi.org/10.1038/nature08288>
- [14] 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>
- [15] Zhang, H., Xiao, Q., Guo, X., Li, N., Kumar, P., Rangnekar, N., *et al.* (2016) Open-Pore Two-Dimensional MFI Zeolite Nanosheets for the Fabrication of Hydrocarbon-Isomer-Selective Membranes on Porous Polymer Supports. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 7184-7187. <https://doi.org/10.1002/anie.201601135>
- [16] Sabnis, S., Tanna, V.A., Li, C., Zhu, J., Vattipalli, V., Nonnenmann, S.S., *et al.* (2017) Exfoliation of Two-Dimensional Zeolites in Liquid Polybutadienes. *Chemical Communications*, **53**, 7011-7014. <https://doi.org/10.1039/c7cc03256k>
- [17] Rehman, A.u., Arepalli, D., Alam, S.F., Kim, M., Choi, J. and Cho, C.H. (2021) Two-Dimensional MFI Zeolite Nanosheets Exfoliated by Surfactant Assisted Solution Process. *Nanomaterials*, **11**, Article 2327. <https://doi.org/10.3390/nano11092327>
- [18] Liu, Y., Qiang, W., Ji, T., Zhang, M., Li, M., Lu, J., *et al.* (2020) Uniform Hierarchical MFI Nanosheets Prepared via Anisotropic Etching for Solution-Based Sub-100-nm-Thick Oriented MFI Layer Fabrication. *Science Advances*, **6**, eaay5993. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aay5993>
- [19] Liu, Y., Ji, T., Zhou, T., Lu, J., Li, H. and Liu, Y. (2021) Preparation of MFI Nanosheets with Distinctive Microstructures via Facile Alkaline Etching. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **60**, 16296-16303. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03634>
- [20] Jeon, M.Y., Kim, D., Kumar, P., Lee, P.S., Rangnekar, N., Bai, P., *et al.* (2017) Ultra-Selective High-Flux Membranes from Directly Synthesized Zeolite Nanosheets. *Nature*, **543**, 690-694. <https://doi.org/10.1038/nature21421>
- [21] Kim, D., Shete, M. and Tsapatsis, M. (2018) Large-grain, Oriented, and Thin Zeolite MFI Films from Directly Synthesized Nanosheet Coatings. *Chemistry of Materials*, **30**, 3545-3551. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01346>
- [22] Kim, D., Ghosh, S., Akter, N., Kraetz, A., Duan, X., Gwak, G., *et al.* (2022) Twin-Free, Directly Synthesized MFI Nanosheets with Improved Thickness Uniformity and Their Use in Membrane Fabrication. *Science Advances*, **8**, eabm8162. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abm8162>
- [23] Pham, T.C.T., Kim, H.S. and Yoon, K.B. (2011) Growth of Uniformly Oriented Silica MFI and BEA Zeolite Films on Substrates. *Science*, **334**, 1533-1538. <https://doi.org/10.1126/science.1212472>

- [24] Wang, Q., Wu, A., Zhong, S., Wang, B. and Zhou, R. (2017) Highly (*h0h*)-Oriented Silicalite-1 Membranes for Butane Isomer Separation. *Journal of Membrane Science*, **540**, 50-59. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.009>
- [25] Dinçer, E., Kalıpçılar, H. and Çulfaz, A. (2008) Synthesis of ZSM-5-Type Zeolite Membranes on Porous Disks Loaded with Different Amounts of Seed. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**, 4743-4749. <https://doi.org/10.1021/ie0715411>
- [26] Wang, Z., Wee, L.H., Mihailova, B., Edler, K.J. and Doyle, A.M. (2007) Langmuir-Blodgett Deposited Monolayers of Silicalite-1 Seeds for Secondary Growth of Continuous Zeolite Films. *Chemistry of Materials*, **19**, 5806-5808. <https://doi.org/10.1021/cm0716856>
- [27] Agrawal, K.V., Topuz, B., Pham, T.C.T., Nguyen, T.H., Sauer, N., Rangnekar, N., *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>
- [28] Min, B., Yang, S., Korde, A., Kwon, Y.H., Jones, C.W. and Nair, S. (2019) Continuous Zeolite MFI Membranes Fabricated from 2D MFI Nanosheets on Ceramic Hollow Fibers. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 8201-8205. <https://doi.org/10.1002/anie.201903554>
- [29] Rangnekar, N., Shete, M., Agrawal, K.V., Topuz, B., Kumar, P., Guo, Q., *et al.* (2015) 2D Zeolite Coatings: Langmuir-Schaefer Deposition of 3 nm Thick MFI Zeolite Nanosheets. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 6571-6575. <https://doi.org/10.1002/anie.201411791>
- [30] Kim, D., Jeon, M.Y., Stottrup, B.L. and Tsapatsis, M. (2017) *Para*-Xylene Ultra-Selective Zeolite MFI Membranes Fabricated from Nanosheet Monolayers at the Air-Water Interface. *Angewandte Chemie*, **130**, 489-494. <https://doi.org/10.1002/ange.201708835>
- [31] Saulat, H., Song, W., Yang, J., Yan, T., He, G. and Tsapatsis, M. (2022) Fabrication of B-Oriented MFI Membranes from MFI Nanosheet Layers by Ammonium Sulfate Modifier for the Separation of Butane Isomers. *Journal of Membrane Science*, **658**, Article ID: 120749. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120749>
- [32] Lin, X., Chen, X., Kita, H. and Okamoto, K. (2003) Synthesis of Silicalite Tubular Membranes by *in Situ* Crystallization. *AIChE Journal*, **49**, 237-247. <https://doi.org/10.1002/aic.690490122>
- [33] Liu, Y., Li, Y. and Yang, W. (2011) Effective Manipulation of the Microstructure of Zeolite Film by Hydrothermal Pretreatment. *Journal of Materials Science*, **46**, 3942-3951. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5319-9>
- [34] Motuzas, J., Heng, S., Ze Lau, P.P.S., Yeung, K.L., Beresnevicius, Z.J. and Julbe, A. (2007) Ultra-Rapid Production of MFI Membranes by Coupling Microwave-Assisted Synthesis with Either Ozone or Calcination Treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, **99**, 197-205. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.06.042>
- [35] Ueno, K., Negishi, H., Okuno, T., Tawarayama, H., Ishikawa, S., Miyamoto, M., *et al.* (2019) Effects of Seed Crystal Type on the Growth and Microstructures of Silicalite-1 Membranes on Tubular Silica Supports via Gel-Free Steam-Assisted Conversion. *Microporous and Mesoporous Materials*, **289**, Article ID: 109645. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109645>
- [36] Zhou, M. and Hedlund, J. (2018) Facile Preparation of Hydrophobic Colloidal MFI and CHA Crystals and Oriented Ultrathin Films. *Angewandte Chemie*, **130**, 11132-11136. <https://doi.org/10.1002/ange.201806502>
- [37] Banihashemi, F., Lai, W. and Lin, J.Y.S. (2025) Highly Selective Thin B-Oriented MFI Zeolite Membranes on Scalable Modified Stainless Steel Supports. *Journal of Membrane Science*, **713**, Article ID: 123304. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.123304>
- [38] Banihashemi, F. and Lin, J.Y.S. (2026) Xylene Vapor Permeation Properties of Templated and Template-Free B-Oriented Thin MFI Zeolite Membranes Synthesized on Scalable Substrates. *Journal of Membrane Science*, **740**, Article ID: 125005. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2025.125005>
- [39] Zhou, M., Nabavi, M.S. and Hedlund, J. (2020) Influence of Support Surface Roughness on Zeolite Membrane Quality. *Microporous and Mesoporous Materials*, **308**, Article ID: 110546. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110546>
- [40] den Exter, M.J., van Bekkum, H., Rijn, C.J.M., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Schellevis, H., *et al.* (1997) Stability of Oriented Silicalite-1 Films in View of Zeolite Membrane Preparation. *Zeolites*, **19**, 13-20. [https://doi.org/10.1016/s0144-2449\(97\)00044-4](https://doi.org/10.1016/s0144-2449(97)00044-4)
- [41] Kuhn, J., Sutanto, S., Gascon, J., Gross, J. and Kapteijn, F. (2009) Performance and Stability of Multi-Channel MFI Zeolite Membranes Detemplated by Calcination and Ozonation in Ethanol/Water Pervaporation. *Journal of Membrane Science*, **339**, 261-274. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.006>
- [42] Schillo, M.C., Park, I., Chiu, W.V. and Verweij, H. (2010) Rapid Thermal Processing of Inorganic Membranes. *Journal of Membrane Science*, **362**, 127-133. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.030>