

沸石膜在分离烟气中 CO₂ 的挑战:沸石与载体间结合力研究进展

梁鼎成,杨录录,解强,谢珠璨,邓青文,郭滨硕

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083)

摘要:发电厂烟气中 CO₂ 是主要碳排放源之一,利用沸石膜孔径大小进行 CO₂ 分离则是实现碳中和、降低碳排放的重要手段。然而,在高温高压气体环境下使用沸石膜分离烟气时,沸石与载体结合并不紧密,易导致膜层在分离烟气过程中破裂或与载体发生剥离,为沸石膜大规模分离 CO₂ 提出挑战。综述了沸石与载体之间的结合方式以及结合力特性,并对定量表征结合力强弱的方法进行归纳、总结。结果表明,Decadodecasil 3R (DD3R) 沸石具有全硅结构及介于 CO₂/N₂ 分子大小的孔隙尺寸,可与经过酸处理的陶瓷载体形成相对稳固的共价键,从而形成结合紧密的沸石膜。即使在水蒸气影响下,该膜仍能有效实现烟气中 CO₂/N₂ 分离;传统试验方法(如超声法、划痕法和压痕法)在研究载体、沸石和改性剂界面的结合力时无法提供详细数据,分子模拟能有效弥补这些不足,在原子尺度上模拟材料界面的结合情况并进行量化,从而为筛选最优的载体改性方法提供了坚实的理论基础。

关键词:沸石膜;烟气;碳捕集;结合力;改性

中图分类号:TQ028 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2024)01-0163-10

Challenge of zeolite membranes in separating CO₂ from flue gas: Advances in research on binding forces between zeolite and carriers

LIANG Dingcheng, YANG Lulu, XIE Qiang, XIE Zhucan, DENG Qingwen, GUO Binshuo

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: One of the primary sources of carbon emissions is CO₂, which may be separated from flue gas in power plants using zeolite membranes with different pore sizes. This technique is crucial for achieving carbon neutralization and lowering carbon emissions. The connection between the zeolite and the carrier is not strong when zeolite membranes are used to segregate flue gas in high-temperature and high-pressure gas conditions. It can easily cause the membrane layer to rupture or peel off the carrier during the flue gas separation, making large-scale zeolite membrane separation difficult. The binding modes between zeolites and carriers and the characteristics of the binding force were reviewed, and the methods for quantitatively characterizing the binding force were summarized. The results show that the all-silica Decadodecasil 3R (DD3R) zeolite, which has pore diameters between CO₂/N₂ molecules, may form strong covalent solid connections with the ceramic carrier that has been treated with acid, producing a zeolite membrane that is tightly attached. Even in the presence of steam, the membrane efficiently separates CO₂/N₂ from flue gas. Traditional experimental methods (such as ultrasonication, scratching, and indentation) cannot provide detailed data when examining the bonding at the interface between the carrier, zeolite, and modifier. However, molecular simulation can compensate for these shortcomings by simulating and quantifying the bonding at the material's interface at the atomic scale, offering a robust theoretical foundation for selecting the best carrier modification technique.

Key words: zeolite membranes; flue gas; carbon capture; binding force; modified

收稿日期:2023-11-30;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.KD23113004

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22008255);国家重点研发计划资助项目(2022YFC3701900,2022YFD2200904);中央高校基本科研业务费资助项目(2022XJHH06,2023ZKPYHH02)

作者简介:梁鼎成(1989—),男,安徽淮南人,副教授,博士生导师,博士。E-mail:liangdc@cumt.edu.cn

引用格式:梁鼎成,杨录录,解强,等.沸石膜在分离烟气中 CO₂ 的挑战:沸石与载体间结合力研究进展[J].洁净煤技术,2024,30(1):163-172.

LIANG Dingcheng, YANG Lulu, XIE Qiang, et al. Challenge of zeolite membranes in separating CO₂ from flue gas: Advances in research on binding forces between zeolite and carriers[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(1): 163-172.



移动阅读

0 引言

由于化石燃料燃烧,全球大气中 CO_2 浓度持续攀升,目前已突破 410×10^{-6} , 为环境带来系列严重负面影响,包括海平面升高、森林火灾增加及土地逐渐荒漠化等问题^[1-2]。为解决由 CO_2 引起的各种问题,我国正积极参与全球范围内碳减排活动,并提出了碳达峰和碳中和具体目标^[3-4]。从世界范围看, CO_2 大型排放源主要集中在发电厂、水泥生产企业、钢铁行业及石油和天然气加工领域^[5]。其中,以化石燃料为主的发电厂是最大的 CO_2 集中排放源,其排放烟气中 CO_2 总量超过 120 亿 t, 占全球 CO_2 总排放量的 40% 左右^[6-7]。因此,研究发电厂烟气中 CO_2 捕集对于实现碳中和、降低碳排放具有重要意义。

研究烟气中 CO_2 分离时,化学吸收、吸附及膜分离等方法受到广泛关注。目前在工业领域,化学吸收法被广泛应用于 CO_2 分离,常用吸收剂有醇胺类、热碱液类、氨水及离子液体^[8-10]。其中,以单乙醇胺 (MEA) 为主的胺类吸收剂已经商业化运行, CO_2 捕集率达 90% 以上,但吸附剂再生能量消耗相对较高 (4~6 MJ/kg (以 CO_2 计)), 同时设备腐蚀问题尚未解决^[11]。在吸附法中,常用吸附剂包括沸石、硅胶和炭材料等,主要采用变压吸附实现 CO_2 分离,操作简单且污染小。使用吸附剂分离烟气中 CO_2 时,需先冷却处理烟气^[12-15]。相较吸收和吸附法,沸石膜分离法更直接简单,无需预处理烟气,可直接利用其分子级别的孔径 (0.3~3.0 nm) 将小分子 CO_2 (0.33 nm) 从大分子 (N_2 为 0.363 nm) 中分离出来。这种分离方法避免了吸收/吸附分离过程中,由于材料再生或解吸附而产生的高能耗。因此,沸石膜分离法是一种非常理想的分离方法^[16]。

目前,利用沸石膜分离烟气中 CO_2 时仍面临沸石、载体选择及二者之间的结合等难题,其中沸石与载体之间的结合决定能否高效分离。分离一定压力烟气时,沸石与载体间结合不稳定易导致膜破裂、脱落等问题,从而影响 CO_2 分离效果。因此,需明晰沸石与载体之间的结合机制,并探索有效的方法促进二者紧密结合。

为解决沸石与载体结合不牢固的问题,调研了常见沸石载体及其改性方法,探究了沸石与载体之间的结合方式和结合特性。同时,筛选出可靠的量化结合力的方法,以提供更可靠的理论基础,从而制备高性能的沸石膜用于 CO_2 分离。

1 沸石膜用于烟气分离

沸石是一种无机晶体材料,由硅氧四面体通过共顶点连接而形成,具有规则孔道结构、高比表面积和水热稳定性^[17]。将沸石负载到载体上形成沸石膜后,在高温高压下可利用沸石孔径优势和载体硬度进行分离^[18]。目前,A型和ZSM-5型沸石膜已实现工业化生产,并在气体分离领域得到广泛应用^[19]。然而,由于这些沸石膜孔径较大,并不适用于从发电厂烟气中分离 CO_2 。通常,发电厂燃烧化石燃料产生的烟气经静电除尘、脱硫脱硝等处理,如图1所示。处理后烟气温度的在 40~130 $^{\circ}\text{C}$, 主要包括 N_2 (72%~77%)、 CO_2 (12%~14%)、 H_2O (8%~10%) 及少量超细颗粒 (PM)、 NO_x 和 SO_x 等组分^[20-22]。PM、 NO_x 和 SO_x 的微量存在对分离效果干扰相对较少,但水蒸气的作用尤为突出^[23-24]。鉴于水蒸气、 CO_2 和 N_2 在分子尺寸上具有相似性,易发生竞争性分离^[25]。因此,使用沸石膜分离 CO_2/N_2 时,关键在于寻找合适的沸石材料,这种沸石材料需具备介于 CO_2/N_2 分子尺寸的孔道,且能在水蒸气存在时高效分离 CO_2 和 N_2 。

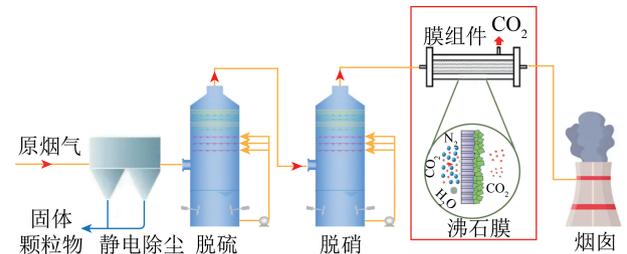


图1 烟气处理流程

Fig.1 Flue gas treatment process

根据沸石孔径尺寸可将其分为小孔、中孔、大孔及特大孔。其中,小孔沸石的孔径与 CO_2 (0.33 nm) 和 N_2 (0.364 nm) 的分子直径非常接近,为进一步研究烟气中 CO_2/N_2 分离提供更深入的视角^[26]。截至 2007 年,已确认 59 种小孔沸石,但目前只有 AEI、ANA、CHA、DDR、ERI、GIS、LTA、RHO 等 8 种小孔沸石成功制备成膜,具体的成膜状况和孔洞构造^[27]见表 1。

这些沸石中,仅 DDR、ERI 和 RHO 的孔径介于 CO_2 和 N_2 之间,可利用孔径大小实现 CO_2/N_2 分离。然而,ERI 和 RHO 型沸石的公开研究论文较少,使烟气分离更困难。相比之下,DDR 型沸石膜分离烟气研究较丰富。其中,Decadodecasil 3R (DD3R) 沸石作为全硅的 DDR 型沸石,可在水蒸气影响下实现 CO_2/N_2 分离,是一种理想的沸石材料。KIM 等^[28]

表 1 小孔沸石孔结构与成膜状况^[27]
Table 1 Pore structure and film formation of small zeolite^[27]

IZA 代码	沸石	孔道数量/个	孔径/(nm×nm)	成膜
AEI	SSZ-39、AIP0-18、SIZ-8	8×8×8	0.38×0.38	是
AFX	SAPO-56、SSZ-16	8×8×8	0.34×0.36	否
ANA	Analcime、AIP0-24	8×8×8	0.16×0.42	是
CHA	SSZ-13、SAPO-34	8×8×8	0.38×0.38	是
DDR	ZSM-58、Deca-dodecasil 3R	8×8	0.36×0.44	是
ERI	UZM-12、AIP0-17	8×8×8	0.36×0.51	是
GIS	Gismondine、Zeolite P	8×8×8	0.31×0.45、0.28×0.48	是
IHW	ITQ-32	8×8	0.35×0.43	否
ITE	ITQ-3	8×8	0.38×0.43、0.27×0.58	否
ITW	ITQ-12	8×8	0.24×0.54、0.39×0.42	否
KFI	ZK-5	8×8×8	0.39×0.39	否
LEV	Levyne、SAPO-35	8×8	0.36×0.48	否
LTA	Linde Type A、ITQ-29	8×8×8	0.41×0.41	是
NSI	Nu-6(2)	8×8	0.26×0.45、0.24×0.48	否
RHO	RHO	8×8×8	0.36×0.36	是
RTE	RUB-3	8	0.37×0.44	否
RTH	RUB-13、SSZ-50	8×8	0.38×0.41、0.25×0.56	否
RWR	RUB-24	8×8	0.28×0.50	否
SAS	STA-6、SSZ-73	8	0.42×0.42	否
SAV	STA-7	8×8×8	0.38×0.38、0.39×0.39	否
UFI	UZM-5	8×8	0.36×0.44、0.32×0.32	否

对 DD3R 型沸石膜进行深入研究,结果表明,在 50 °C 且干燥条件下,使用 DD3R 沸石膜分离 CO₂/N₂ 分离系数达 11.9,而在 50 °C 存在水蒸气的情况下,CO₂/N₂ 分离系数可达 15.9。

然而,关于沸石与载体结合研究相对较少。因此,探究二者结合问题,以确保其在高温、高压等苛刻环境中的分离效果。为促进沸石与载体间紧密结合,通常采用改性调整载体表面的物理或化学属性^[29]。然而,考虑到各种载体都有其特有的物理和化学属性,应采用不同改性方法。

2 载体及改性方式

常见的沸石载体包括聚合物、炭材料等有机物,以及无机物如陶瓷和金属。在高温环境下,陶瓷和金属相比有机物更耐高温,不易变形或降解而影响分离效果^[30]。然而,由于金属和沸石膨胀系数差异较大(金属为 $15 \times 10^{-6} \sim 19 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,陶瓷为 $2 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$),在高温去除结构导向剂时,沸石层收缩而金属膨胀,易导致沸石膜出现裂缝,从而影响气体分离效果^[31]。因此,陶瓷是一种更理想的

沸石载体,不仅耐高温,还具有较大孔径,从而减少气体通过沸石膜时的阻力。然而,将陶瓷作为载体前,有必要对其表面进行改性处理,以增强载体与沸石的结合强度^[32]。

陶瓷机械稳定性高、高温耐受性强、化学腐蚀抵抗力强、使用寿命持久^[33]。常见的陶瓷材料包括 Al₂O₃、ZrO₂、硅氧烷陶瓷及 TiO₂,孔径分别在亚微米级和纳米级。陶瓷表面的碳沉积和其他污染物(如 Cl)可能会影响沸石在载体上的沉积。因此,通常使用无机酸(如 HCl、HNO₃、H₂SO₄)清除载体表面的有机和无机污染物。除酸处理外,还可使用碱、双氧水等方法改性陶瓷表面以去除污染物^[34]。需要注意的是,双氧水处理条件较严格,可能会损害载体整体结构,从而降低机械强度^[35],因此,酸和碱处理是 2 种常见的改性手段,效果不完全相同。研究表明,使用氢氟酸处理硅铝陶瓷时,硅铝溶解,导致表面产生缺陷并增加活性。而使用碱处理时,碱的作用仅限于清洁载体表面和形成不饱和吸附中心,并不会引起表面缺陷^[36]。进一步研究发现,载体上硅氧基、羟基、羧基等官能团数量越多,其合成膜的品质

越出色^[37]。因此,研究人员使用分子连接剂增强载体表面官能团。如 LANG 等^[38]使用过氧化氢和羧甲基壳聚糖(CMCS)溶液对载体表面进行改性,成功引入大量官能团,如—OH 和—COOH,制备出连续 b 取向 Si-MFI 沸石膜。黄爱生课题组^[39-41]先后使用二异氰酸酯(DIC-4)、3-氯丙基三甲氧基硅烷(CPTMS)和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)等分子连接剂对 Al₂O₃ 载体进行改性,从而制备出致密的 LTA 沸石膜,还通过改性 TiO₂ 盘以及使用不锈钢、PTFE 和玻璃盘等致密载体,在未经改性载体上仅形成了一层松散的沸石层,而在改性载体上则制作了一层相对较薄且共生良好的 LTA 沸石膜,但这些改性方法通常在苛刻条件下进行(383 K,在甲苯中)。由于分子连接剂的成本相对较高,对陶瓷材料而言,采用酸性处理是合适的选择。

综上所述,陶瓷通过简单易操作和成本较低的酸处理方法可促进与沸石的结合,有利于提高烟气中 CO₂/N₂ 分离效率。然而,在商业应用中,除结合力外,改性陶瓷后合成沸石膜的成本和寿命也很重要。与未改性陶瓷相比,酸改性陶瓷制备的沸石膜增加的成本主要在于酸处理剂价格和改性工艺,对成本的影响相对较低。从使用寿命看,改性有助于提高沸石膜的稳定性,从而延长沸石膜的使用寿命,降低更换成本。为深入理解沸石与陶瓷之间的相互作用机制,有必要进一步探究沸石与陶瓷之间的结合力。结合力直接影响膜层的稳定性和分离效率,对结合力的探究也能为沸石膜的设计和优化提供更加坚实的科学依据。

3 结合力

沸石与陶瓷之间的相互作用可通过多种结合力进行,包括物理吸附力(如范德华力和静电作用力)、化学键合力(如共价键和离子键)及分子间作用力(如氢键、亲疏水作用和范德华力)。尽管物理吸附力在结合过程中有重要作用,但其相对较弱,使沸石在陶瓷表面上的吸附易逆向解吸。因此,更倾向于通过形成更牢固和持久的共价键、离子键和氢键来增强沸石与陶瓷之间的相互作用。

3.1 结合力类型

共价键是较强的化学键,通过原子之间的电子共享形成,这种结合力使沸石和陶瓷之间的相互作用能耐受外部条件变化,并保持稳定界面。沸石和陶瓷之间主要通过化学方法形成共价键,常用的方法是使用含有功能基团的有机试剂(分子连接剂),与陶瓷或沸石表面的活性位点发生反应,进而形成

共价键。韩国 YOON 课题组和国内黄爱生课题组对使用分子连接剂连接沸石膜和陶瓷的研究较多。自 2000 年以来, YOON 课题组使用不同分子连接剂:(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(APTES)^[42-44]、3-氯代丙基甲硅烷(CPTMS、BPTCS、IPTMS、CPTCS、CPDMS、CPCS、NPTMS)^[45]、异氰酸酯基团(DICs)^[46]等。近年来,黄爱生课题组^[39-41]分别使用分子连接剂 1,4-二异氰酸酯(DIC-4)、3-氯丙基三甲氧基硅烷(CPTMS)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)作为沸石与多孔载体 α -Al₂O₃ 之间的“桥”制备 LTA 沸石膜。这些分子连接剂的功能基团与沸石表面的活性中心形成共价键将沸石锚定在载体上,如图 2(a)所示。此外,其他改性技术,如酸碱处理、热处理、有机物处理,虽然不能直接引发共价键形成,但可提高陶瓷表面活性,更多暴露陶瓷表面官能团,有利于形成共价键。余少兵等^[47]用碱处理陶瓷表面并在陶瓷上水热合成 β 沸石膜,发现碱处理后陶瓷表面的 Al—O—Al 键转化为 Al—OH,形成了不饱和吸附中心,这些吸附中心优先将无定形硅铝酸盐负载于载体上,从而提供晶化中心。

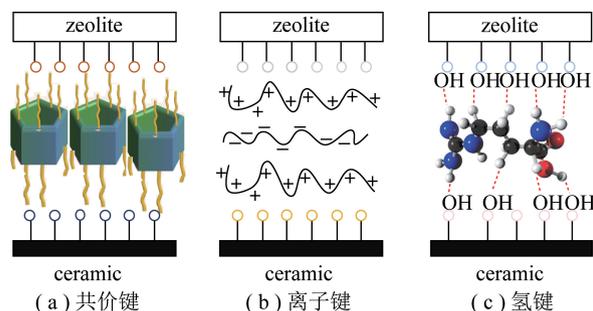


图2 不同类型结合力的作用机理

Fig.2 Action mechanism of different types of binding forces

离子键的形成涉及电荷转移和静电相互作用,与共价键不同,离子键没有方向性,因此在一定距离内正负电荷中心即可成键,且成键数目远高于共价键,因此通过形成离子键的沸石和陶瓷之间的结合力更强。但离子键稳定性受环境因素影响,包括溶剂种类、溶液 pH 和离子强度等^[48]。研究人员通常利用离子型聚合物试剂(阴离子和阳离子)通过静电相互作用,多层组装形成离子键,如图 2(b)所示。YOON 等^[49]使用聚苯乙烯磺酸钠(Na⁺PSS⁻)和聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA⁺Cl⁻)作为连接分子,通过静电相互作用分别将沸石晶体 ZSM-5、A 组装到玻璃表面,其结合强度高于 PEI 连接的共价键组装。HEDLUND 等^[50]将硅片浸入 pH=8.0 的阳离子聚合物[CH₂CHOHCH₂NMe₂]_n⁺水溶液中 5 min,表面带负电荷的硅片吸附阳离子聚合物后带正电荷,将

载体浸入 pH=10 的 silicalite-1 晶体溶胶中,表面带负电荷的沸石晶体吸附到载体表面,改变组装次数可获得半层、单层、双层的晶体膜。

氢键属于一种较弱的相互作用力,结合强度一般小于共价键和离子键。在沸石和陶瓷之间通常涉及到氢键供体和氢键受体,而沸石膜中的羟基(—OH)一般充当氢键供体,而陶瓷表面吸附位点上的原子(如氧、氮等)则充当氢键受体,如图 2(c)所示。研究人员常使用化学修饰剂在陶瓷表面引入特定的功能基团(如羟基、胺基等),以增加氢键供体和受体数量,促进氢键形成。CHU 等^[51]使用壳聚糖、聚醋酸乙烯酯和二氧化钛改性石英表面,在石英和 ZSM-5 膜间形成氢键,其中 PVA 表面含有大量羟基,易附着在基材表面并发生团聚,CTS 是含有大量羟基和氨基的直链结构,易在基底表面聚集和扩散,TiO₂ 不仅与基材形成氢键和复合物,且彼此相互作用形成致密的改性剂层。DAS 等^[52]利用表面含有丰富活性羟基的二氧化硅改性氧化铝载体,其中二氧化硅涂覆的 Si—OH 可与 SAPO-34 晶体表面的羟基形成氢键,合成的 SAPO-34 膜对 H₂/CO₂ 和 H₂/N₂ 的选择性分别为 16.66 和 20.91。ZHOU 等^[53]通过氢键将 b 取向的 Silicalite-1 晶体单层人

工组装在玻璃板支撑的聚环氧乙烷(PEO)、聚乙烯醇(PVA)、壳聚糖和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜上,聚合物薄膜作为沸石晶体与玻璃板之间的中间连接剂,增强了沸石晶体与载体表面的结合强度。PARK 等^[54]基于腺嘌呤与胸腺嘧啶之间的氢键作用,将沸石晶体组装到玻璃载体表面合成了 A、ZSM-5 型沸石膜,首先将 11-三甲氧基硅烷基-n-十一烷基腺嘌呤(9-MSU-A)组装到玻璃表面,将 11-三甲氧基硅烷基-n-十一烷基胸腺嘧啶(1-TM-SU-T)组装到沸石晶体表面,在合成溶液中轻微搅拌条件下反应 3 h 后形成沸石膜,但沸石晶体与载体结合力很弱,超声清洗 1 min 后约 50% 晶体从玻璃表面脱落,发现氢键组装的沸石晶体相比共价键或离子键组装的结合力大幅减弱。

综上所述,通过改性陶瓷表面,可与沸石间形成共价键、离子键及氢键,结合情况^[36,39-41,47,49-54]见表 2,三者比较为:离子键>共价键>氢键。因此,通过简单易操作和成本较低的酸处理方法可促进沸石与陶瓷间形成相对牢固的共价键连接,对于制备具有紧密结合的沸石膜,分离烟气中 CO₂/N₂ 具有显著作用。此外,有必要筛选准确量化结合力的方法,以便在载体筛选过程中选择更优越的改性策略。

表 2 常见沸石与陶瓷之间的结合力类型

Table 2 Types of binding forces between common zeolites and ceramics

结合力类型	陶瓷载体	沸石类型	改性剂	文献
共价键	硅铝陶瓷片	β	HF 处理	[36]
	多孔 α-Al ₂ O ₃	LTA	DIC-4、CPTMS、APTES	[39-41]
	陶瓷	β	NaOH 处理	[47]
	陶瓷	β	HCl 处理	[47]
离子键	玻璃	ZSM-5、A	Na ⁺ PSS ⁻ 、PDDA ⁺ Cl ⁻	[49]
	硅片	Silicalite-1	[CH ₂ CHOHCH ₂ NMe ₂] _n ⁺	[50]
氢键	石英	ZSM-5	壳聚糖、聚醋酸乙烯酯和二氧化钛	[51]
	氧化铝	SAPO-34	二氧化硅	[52]
	玻璃	Silicalite-1	PEO、PVA、PMMA	[53]
	玻璃	A、ZSM-5	腺嘌呤、胸腺嘧啶	[54]

3.2 结合力量化方法

薄膜和基底界面结合强度可分为本征结合强度和实际结合强度 2 种,本征结合强度是薄膜与基底分子或原子间的相互作用力,通常通过分子动力学计算;实际结合强度考虑到界面缺陷、杂质和薄膜内应力等因素,测量方法包括超声处理法、界面压痕法、划痕法等试验方法^[55-57]。沸石在不同载体上形成的复合材料可分为无机/无机复合材料和无机/有机复合材料,目前对于沸石与具体类型载体之间的

结合力研究较少,尚无一种标准测试方法适用于不同薄膜/载体材料体系^[58]。因此,借鉴其他无机/有机、无机/无机复合材料研究方法用于研究相应体系的界面结合性能。

沸石在超声波作用下产生超声振动,当沸石动能超过沸石的附着能时沸石从载体上剥离,由沸石剥离时超声波的能量推算出沸石膜的附着能,因此可利用超声处理诱导沸石晶体从载体表面脱离的方法,测试沸石膜与载体表面的结合强度^[59-60]。周明

等^[48]在超声波浴中超声处理 silicalite-1 层 1、5、10、20 和 30 min 检查结合强度,超声处理 20 min 后,裸玻璃板上的 silicalite-1 膜消失,而大部分 silicalite-1 膜仍在玻璃板上支撑的聚合物膜上。YOON 等^[61]用超声处理 A 型沸石膜和载体,5 min 后非交联沸石微晶脱落量为 27%,而交联沸石微晶的脱落量仅 1%,超声处理 10 min 后,非交联沸石微晶的分离量为 89%,而交联沸石微晶的分离量即使在超声处理 30 min 后仅 4%。

划痕法是一种微观的键合强度测试方法,通过在针尖施加横向力使之划过薄膜表面,同时对其施加一个逐渐增加的纵向载荷,针尖在划动过程中刺入薄膜,并通过摩擦力对薄膜施加侧向力使之与基底或下层薄膜脱层,通过记录脱层时所需临界载荷用于表征膜层结合力^[62-63]。划痕法测试界面结合强度的定量精度较高,监控破坏点的手段较多,易于确定膜/基界面临界载荷(P_{IC}),适用于较均匀和光滑的材料,并不适用表面粗糙度较大、结构不均匀的薄膜,表面起伏或晶界会导致针尖在横向移动时发生载荷波动,干扰脱层临界载荷的捕捉;不适用场景包含且不限于 Cu、Al 等金属薄膜,某些粗糙度较高的薄膜,划痕法需通过显微镜观察^[64]。GUO 等^[65]使用中国科学院兰州化学物理研究所的划痕测试仪器(WS2000)评估涂层附着力,镍涂层保持黏附,且随施加负荷增加,在刮擦过程中产生的声发射增加,表明镍对 SiCp/Al 复合材料的黏附性较好。

压痕法利用常规布氏或洛氏硬度仪在样品表面打压痕,从而在膜/基界面区域引入裂纹^[66-67]。通常以能够观察到的膜层破坏的最小载荷(称为临界载荷 P_{Cr})及根据压入载荷与界面横向裂纹长度间的关系得出界面断裂韧性 K_{II} ,从而作为评定膜/载体界面结合强度的指标^[68]。压痕法适用于比较复杂和多相的材料,可通过力与位移曲线直接计算出硬度。徐齐等^[69]采用压痕法测试膜层结合力,使用特殊压头,其具有一定弹性模量、泊松比及一个圆形或方形的平面接触面;通过分析载荷与压痕深度间

对应关系确定薄膜层剥离发生时对应的载荷和压痕深度,从而计算出薄膜层结合力;还可使用透射电子显微镜(TEM)观察压痕处微观结构,进一步验证结合力。

传统方法的试验条件难以精确控制,无法详细研究载体、沸石、改性剂的界面,分子模拟作为一种强有力的理论方法克服了试验缺点,可分析计算其界面原子构型、电子密度分布、界面能量状态等,且具有极大的时间和经济优势^[70]。LUO 等^[71]研究了 Al/SiC 界面的结构性质,利用 Tersoff 势函数描述了 C—C、Si—Si 和 Si—C 原子间相互作用,Ito-Kohr-Das Sarma 势函数描述了 Al—C、Al—Si 和 Al—Al 原子间的相互作用,计算了由 Al 和 SiC 的(100)、(110)和(111)三种低指数表面形成的 15 种界面原子构型和结合能,结果与试验符合良好,为低折射率 Al/SiC 界面提供了原子级描述。CHU 等^[72]在无机改性剂二氧化钛(TiO_2)、有机改性剂聚醋酸乙烯酯(PVA)和壳聚糖(CTS)改性的大孔 α -石英载体上合成了 b 取向的 ZSM-5 沸石膜,并进行模拟研究。发现在 TiO_2 改性载体上,ZSM-5 以 b 方向嵌入改性层,与载体有很强的结合力,且可在载体上形成致密而均匀的改性层,而在 CTS/PVA 改性剂表面发生小范围交联或结块。刘璇等^[73]通过分子模拟建立了 $n-SiO_2@$ 黄麻纤维/PP 复合材料多相界面分子模型,发现 $n-SiO_2$ 沉积层通过与黄麻纤维之间的化学键和与 PP 基体分子链之间的机械锁结作用,在黄麻纤维与 PP 基体之间形成界面相,使黄麻纤维/PP 复合材料的界面结合能提高 27.22%。YAN 等^[74]采用分子模拟方法研究了 PMMA 和 PVA 在石英表面的吸附行为,结果表明聚合物表面存在明显吸附过程,并与石英表面发生相互作用,PVA 与石英表面的接触可能比 PMMA 多,并形成更多氢键。

综合以上结果,研究人员采用多种计算手段和模拟方法^[65,71-74](表 3),揭示了界面黏附性质和相互作用机制,对于量化复合材料界面的结合力具有重要意义,为寻找最佳改性方法提供有力工具。

表 3 分子模拟界面结合力大小的相关研究

Table 3 Research of molecular dynamics simulation interface binding force

软件	体系	力场	结果	文献
Materials Studio	Ni/SiCp/Al	COMPASS	模拟镀镍涂层与 SiCp/Al 复合的界面,得到的相互作用能为 108.4 kJ/mol。	[65]
Materials Studio	ZSM-5/壳聚糖(CTS)/石英、ZSM-5/聚醋酸乙烯酯(PVA)/石英、ZSM-5/ TiO_2 /石英	UFF	573 K 时,ZSM-5 以 b 轴方向嵌入改性层中,结合最强	[71]

续表

软件	体系	力场	结果	文献
Material Studio	ZSM-5/二氧化钛 ZSM-5/TiO ₂ /石英、 ZSM-5/聚酯酸乙 烯酯 (PVA)/石英和 ZSM-5/壳聚糖 (CTS)/石英	通用力场	模拟了 ZSM-5 在不同 TiO ₂ 、PVA、CTS 改 性剂改性载体上的负载,TiO ₂ 涂层增加了载 体表面和 ZSM-5 沸石膜间的相互作用	[72]
Materials Studio	黄麻纤维/聚丙烯复合材料	COMPASS	n-SiO ₂ 沉积层通过与黄麻纤维间的 C—O—Si 化学键作用及与 PP 基体分子链 间的机械锁结作用,复合材料的界面结合 能提高 27.22%	[73]
GROMACS 4.6.5	聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)/石英、聚酯 酸乙 烯酯 (PVA)/石英	PMMA、PVA 用 GAFF 力场 描述;石英用 CLAYFF 力场	显示 2 种聚合物在石英表面的吸附; PVA/石英表面的氢键多于 PMMA/石英	[74]

4 结语及展望

化石燃料发电厂是 CO₂ 主要排放源之一。沸石膜作为一种有潜力的 CO₂ 分离技术具有广阔的应用前景,发电厂烟气中 CO₂ 分离对于应对气候变化和实现碳减排目标具有重要意义。针对沸石与载体结合不牢的问题,调研了沸石与载体之间的结合方式及结合力特性,并对定量表征结合力强弱的方法进行归纳和总结。同时,对 DD3R 沸石膜分离烟气中 CO₂ 的经济性、成本和能耗进行讨论。

1) DD3R 沸石因其独特的孔道尺寸能区分小分子 CO₂ 与大分子 N₂,陶瓷材料具有高温下的耐受性、出色的机械强度及较大孔结构,因此将 DD3R 沸石负载在陶瓷载体上可合成用于分离烟气中 CO₂ 的 DD3R 沸石膜。通过酸处理可在陶瓷载体与沸石间形成稳定的共价键连接,有助于增强载体与沸石的结合程度,制备高性能沸石膜。此外,传统试验技术,如超声法、划痕法和压痕法,在研究载体、沸石和改性剂界面的结合力时无法提供详尽的数据。分子模拟能有效弥补这些不足,在原子尺度上模拟材料界面的结合情况并进行量化,从而为筛选最优载体改性方法提供理论基础。

2) 与未改性陶瓷相比,酸改性陶瓷制备的沸石膜增加的成本主要在于酸处理剂的价格和改性工艺,对成本影响相对较小。从使用寿命看,改性有助于提高沸石膜的稳定性,从而延长其使用寿命,降低更换成本。这些优势提高了沸石膜的经济性,有利于商业化生产。此外,DD3R 沸石膜在分离烟气中 CO₂ 应用具有潜力,还有望应用于天然气处理领域,如 CH₄/C₂H₆ 分离和纯化,以及重工业如钢铁、水泥等领域的尾气处理。这些潜在应用为 DD3R 沸石膜的市场前景提供了可能性。除解决沸石与载体结合

问题外,进一步提高沸石膜的孔道连通性也是亟需解决的关键问题。

参考文献 (References):

- [1] CHAO C, DENG Y, DEWIL R, et al. Post-combustion carbon capture [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 138: 110490.
- [2] GAO G, JIANG W, LI X, et al. Novel assessment of highly efficient polyamines for post-combustion CO₂ capture: Absorption heat, reaction rate, CO₂ cyclic capacity, and phase change behavior [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122615.
- [3] LIU M, ZHAN L, WANG Y, et al. Achieving integrated capture and reduction of CO₂: A promising electrocatalyst [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 165: 235-243.
- [4] GUO X, LIAO Y, LI G, et al. Low-carbon economic dispatch of photovoltaic-carbon capture power plant considering deep peak regulation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 420: 138418.
- [5] 凌江华. 工业烟气中二氧化碳吸附捕集过程的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2018.
- [6] ROMEO L M, CATALINA D, LISBONA P, et al. Reduction of greenhouse gas emissions by integration of cement plants, power plants, and CO₂ capture systems [J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2011, 1(1): 72-82.
- [7] 向勇, 侯力, 杜猛, 等. 中国 CCUS-EOR 技术研究进展及发展前景 [J]. *油气地质与采收率*, 2023, 30(2): 1-17.
XIANG Yong, HOU Li, DU Meng, et al. Research progress and development prospect of CCUS-EOR technology in China [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2023, 30(2): 1-17.
- [8] DINCA C, SLAVU N, BADEA A. Benchmarking of the pre/post-combustion chemical absorption for the CO₂ capture [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2018, 91(3): 445-456.
- [9] RASHIDI H, VALEHESHEYDA P, SAHRAIE S. A multiobjective experimental based optimization to the CO₂ capture process using hybrid solvents of MEA-MeOH and MEA-water [J]. *Energy*, 2020, 190: 116430.
- [10] JIANG W, LI X, GAO G, et al. Advances in applications of

- ionic liquids for phase change CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136767.
- [11] LU R, MENG Z, RAO D, et al. A promising mon-olayer membrane for oxygen separation from harmful gases: Nitrogen-substituted polyphenylene[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(17): 9960-9964.
- [12] ZHU X, SHI Y, CAI N. Integrated gasification combined cycle with carbon dioxide capture by elevated temperature pressure swing adsorption[J]. *Applied Energy*, 2016, 176: 196-208.
- [13] LIU Z, GRANDE C A, LI P, et al. Multi-bed vacuum pressure swing adsorption for carbon dioxide capture from flue gas[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 81(3): 307-317.
- [14] KRISHNAMURTHY S, RAO V R, GUNTUKA S, et al. CO₂ capture from dry flue gas by vacuum swing adsorption: A pilot plant study[J]. *AIChE Journal*, 2014, 60(5): 1830-1842.
- [15] HASAN H F, ALSUDANI F T, ALBAYATI T M, et al. Solid adsorbent material: A review on trends of post-combustion CO₂ capture[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 182: 975-988.
- [16] 王勇.多孔石墨烯(类石墨烯)用于低浓度CO₂烟道气分离的电荷筛分机理研究[D].太原:太原理工大学,2016.
- [17] LIANG D, ZHANG R, LIU Y, et al. A review of high-efficient synthetic methods for zeolite membranes and challenges of their directional growth control[J]. *Comments on Inorganic Chemistry*, 2023, 43(4): 305-356.
- [18] TAWALBEH M, TEZEL F H, ALISMAILY M, et al. Highly permeable tubular silicalite-1 membranes for CO₂ capture[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 676: 305-320.
- [19] 孟凡朋.多孔陶瓷管内表面NaA分子筛膜的制备及渗透汽化性能研究[D].济南:山东大学,2017.
- [20] ZHAO T, WEI Y, WANG J, et al. Microporous carbon coated zeolite particles for efficient carbon capture from wet flue gas[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 317: 123762.
- [21] XU L, YUAN J. Thermodynamic properties calculation of the flue gas based on its composition estimation for coal-fired power plants[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 90: 366-375.
- [22] YUAN M, LIGUORI S, LEE K, et al. Vanadium as a potential membrane material for carbon capture: Effects of minor flue gas species[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(19): 11459-11467.
- [23] MIROSHNICHENKO D, SHALYGIN M, BAZ-HENOV S. Simulation of the membrane process of CO₂ capture from flue gas via commercial membranes while accounting for the presence of water vapor[J]. *Membranes*, 2023, 13(8): 2-13.
- [24] KANEHASHI S, CHEN G Q, CIDDOR L, et al. The impact of water vapor on CO₂ separation performance of mixed matrix membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 492: 471-477.
- [25] BELL J G, BENHAM M J, THOMAS K M. Adsorption of carbon dioxide, water vapor, nitrogen, and sulfur dioxide on activated carbon for capture from flue gases: Competitive adsorption and selectivity aspects[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(9): 8102-8116.
- [26] HOU W, CHENG J, LIU N, et al. Selection-diffusion-selection mechanisms in ordered hierarchically porous MOF-on-MOF: ZIF-8@NH₂-MIL-125 for efficient CO₂ separation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 108029.
- [27] CAO Z, ANJIKAR N D, YANG S. Small-pore zeolite membranes: A review of gas separation applications and membrane preparation[J]. *Separations*, 2022, 9(2): 2-27.
- [28] KIM E, HONG S, JANG E, et al. An oriented, siliceous dodecahedral 3R (DDR) zeolite film for effective carbon capture: Insight into its hydrophobic effect[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(22): 11246-11254.
- [29] NASKAR M K, KUNDU D, CHATTERJEE M. Silicalite-1 zeolite membranes on unmodified and modified surfaces of ceramic supports: A comparative study[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2009, 32: 537-541.
- [30] DE MEIS D, RICHETTA M, SERRA E. Microporous inorganic membranes for gas separation and purification[J]. *InterCeramic International Ceramic Review*, 2018, 67: 16-21.
- [31] 刘光瑞.NaA型沸石膜及其复合膜的制备和表征[D].大连:大连理工大学,2019.
- [32] 高逸飞,易群,齐凯,等.MOFs基膜材料的研究现状及其在H₂/CH₄分离中的应用[J]. *化工进展*, 2022, 41(12): 6395-6407.
- GAO Yifei, YI Qun, QI Kai, et al. The research status of MOFs-based membrane materials and their application in H₂/CH₄ separation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(12): 6395-6407.
- [33] KAYVANI FARD A, MCKAY G, BUEKENHOUDT A, et al. Inorganic membranes: Preparation and application for water treatment and desalination[J]. *Materials*, 2018, 11(1): 74.
- [34] 王志虎.镁合金微弧氧化陶瓷层表面耐蚀/导电涂层的制备及性能表征[D].西安:西安理工大学,2021.
- [35] 张利杰,孙彦民,李贺,等.催化剂涂覆工艺研究进展[J]. *无机盐工业*, 2023, 55(2): 19-25.
- ZHANG Lijie, SUN Yanmin, LI He, et al. Research progress of catalyst coating process[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2023, 55(2): 19-25.
- [36] 黄双艳,李永红,张玲,等.基材表面性质对合成支撑β-沸石膜的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2004, 23(2): 21-24.
- HUANG Shuangyan, LI Yonghong, ZHANG Ling, et al. Effects of substrate surface properties on the synthesis of supported β-zeolite membranes[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 23(2): 21-24.
- [37] TRINO D L, BRONZE-UHLE S E, GEORGE A, et al. Surface physicochemical and structural analysis of functionalized titanium dioxide films[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 546: 168-178.
- [38] LANG L, LIU X, ZHANG B. Controlling the orientation and coverage of silica-MFI zeolite films by surface modification[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(9): 4886-4890.
- [39] HUANG A, LIU Q, WANG N, et al. Covalent synthesis of dense zeolite LTA membranes on various 3-chloropropyltrimethoxysilane

- functionalized supports[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 437: 57-64.
- [40] HUANG A, CARO J. Facile synthesis of LTA molecular sieve membranes on covalently functionalized supports by using diisocyanates as molecular linkers[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(30): 11424-11429.
- [41] HUANG B, LIU Q, CARO J, et al. Iso-butanol dehydration by pervaporation using zeolite LTA membranes prepared on 3-aminopropyltriethoxysilane - modified alumina tubes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 455: 200-206.
- [42] REUSS S, SANWALD D, SCHÜLEIN M, et al. Supported zeolite beta layers via an organic templatefree preparation route [J]. *Molecules*, 2018, 23(1): 220.
- [43] CHOI S Y, LEE Y, PARK Y S, et al. Monolayer assembly of zeolite crystals on glass with fullerene as the covalent linker[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(21): 5201-5209.
- [44] KULAK A, LEE Y J, PARK Y S, et al. Orientation - controlled monolayer assembly of zeolite crystals on glass and mica by covalent linkage of surface-bound epoxide and amine groups [J]. *Angewandte Chemie*, 2000, 112(5): 980-983.
- [45] LEE G S, LEE Y, 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.
- [46] 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 linkers [J]. *Advanced Materials*, 12(15): 1114-1117.
- [47] 余少兵,李永红,陈洪钊.支撑 β 分子筛膜的制备[J].*膜科学与技术*,2004,24(5):1-5.
YU Shaobing, LI Yonghong, CHEN Hongfang. Preparation of supported β zeolite membranes[J]. *Membrane Science and Technology*, 2004, 24(5): 1-5.
- [48] 周明,张宝泉,刘秀凤.沸石分子筛的表面定向生长与组装[J].*科学通报*,2008,53(3):257-270.
ZHOU Ming, ZHANG Baoquan, LIU Xiufeng. Surface oriented growth and assembly of zeolite molecular sieves[J]. *Science Bulletin*, 2008, 53(3): 257-270.
- [49] LEE G S, LEE Y, YOON K B. Layer-by-layer assembly of zeolite crystals on glass with polyelectrolytes as ionic linkers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(40): 9769-9779.
- [50] HEDLUND J, MINTOVA S, STERTE J. Controlling the preferred orientation in silicalite-1 films synthesized by seeding[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 28(1): 185-194.
- [51] WU J, MENG X, CHU R, et al. Molecular dynamics simulation of the implantation of b-oriented ZSM-5 film modified α -quartz substrate surface with different modifiers[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 746.
- [52] DAS J K, DAS N, BANDYOPADHYAY S. Highly oriented improved SAPO-34 membrane on low cost support for hydrogen gas separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(16): 4966-4973.
- [53] ZHOU M, LIU X, ZHANG B, et al. Assembly of oriented zeolite monolayers and thin films on polymeric surfaces via hydrogen bonding[J]. *Langmuir*, 2008, 24(20): 11942-11946.
- [54] PARK J S, LEE G S, LEE, Y J, et al. Organization of microcrystals on glass by adenine-thymine hydrogen bonding[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(45): 13366-13367.
- [55] 张晓蕾.超声提高 SU-8 光刻胶/金属基底界面结合强度研究 [D].大连:大连理工大学,2015.
- [56] ZHOU L, WANG Z. A comparison study on the removal of paraffin wax deposition plug by ultrasound treatment, chemical demulsifier and combination of ultrasound and chemical demulsifier[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2020, 38(9): 690-697.
- [57] KIM W K, XI D, KIM B H. Nanoscale indentation and scratching tests of single crystal sapphire using molecular dynamics simulation [J]. *Computational Materials Science*, 2019, 170: 109195.
- [58] 潘晓龙,胡小刚,赵婧,等.薄膜/涂层材料界面结合强度评价方法研究进展[J].*表面技术*,2022,51(4):50-65.
PAN Xiaolong, HU Xiaogang, ZHAO Jing, et al. Research progress on evaluation methods of interfacial bonding strength of film/coating materials[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(4): 50-65.
- [59] 刘婧.石英光纤表面负载掺锡氧化铟薄膜的制备和表征 [D].杭州:浙江理工大学,2011.
- [60] 王强,董勇军,陶业成,等.一种涂层结合强度的超声导波检测方法;CN202110465186.8[P].2022-11-08.
- [61] PARK J S, LEE Y, YOON K B. Marked increase in the binding strength between the substrate and the covalently attached monolayers of zeolite microcrystals by lateral molecular cross-linking between the neighboring microcrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(7): 1934-1935.
- [62] 尚伦霖.金属陶瓷涂层/碳、氮基薄膜复合涂层制备及性能研究[D].兰州:兰州理工大学,2023.
- [63] 谷佳宾,李建勇,李刘合,等.溅射技术对 TiN 涂层结构和力学性能的影响[J].*表面技术*,2023,52(9):160-169.
GU Jiabin, LI Jianyong, LI Liuhe, et al. Effects of sputtering technology on the structure and mechanical properties of TiN coatings[J]. *Surface Technology*, 2023, 52(9): 160-169.
- [64] YAN Y, WANG Y, ZHOU P, et al. Near-field microscopy inspection of nano scratch defects on the monocrystalline silicon surface[J]. *Precision Engineering*, 2019, 56: 506-512.
- [65] GUO S, LI L, ZHANG G, et al. Adhesion analysis of electroless ni coating on sicp/al composite mirror substrate [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(6): 960-963.
- [66] CHICOT D, DÉMARÉCAUX P, LESAGE J. Apparent interface toughness of substrate and coating couples from indentation tests [J]. *Thin Solid Films*, 1996, 283(1/2): 151-157.
- [67] CHICOT D, ARAUJO P, HORNY N, et al. Application of the interfacial indentation test for adhesion toughness determination [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200(1/4): 174-177.

- [68] 马峰.薄膜体系界面结合强度及其测试研究[D].上海:上海交通大学,2002.
- [69] 徐齐,王超,饶少凯.一种膜层结合力的测试方法:CN202011119341.2[P].2021-02-12.
- [70] YIN K, ZOU D, ZHONG J, et al. A new method for calculation of elastic properties of anisotropic material by constant pressure molecular dynamics[J]. Computational Materials Science, 2007, 38(3): 538-542.
- [71] LUO X, QIAN G, WANG, E. Molecular-dynamics simulation of Al/SiC interface structures[J]. Physical Review B, 1999, 59(15):10125-10131.
- [72] CHU R, YANG D, MENG X, et al. Effect of surface structure and adsorption activity on implanting of b-oriented ZSM-5 zeolite film on modified[J]. Zeolite Chemistry and Applications, 2019, 7: 00636.
- [73] 刘璇,崔益华,杨赉,等.纳米SiO₂@黄麻纤维/PP复合材料多相界面结构与增韧机制[J].复合材料学报,2022,39(3): 1026-1035.
- LIU Xuan, CUI Yihua, YANG Yun, et al. Multiphase interface structure and toughening mechanism of nano-SiO₂@ jute fiber/PP composites[J]. Library Theory and Practice, 2022, 39(3): 1026-1035.
- [74] YAN L, YANG Y, JIANG H, et al. The adsorption of methyl methacrylate and vinyl acetate polymers on α -quartz surface: A molecular dynamics study [J]. Chemical Physics Letters, 2016, 643: 1-5.