第 48 卷第 2 期
2020 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 2
February，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190458

多级孔道纳米 L 型分子筛的合成与表征

胡 娜，张家友，张慧智，陈祥树

(江西师范大学先进材料研究院，分子筛膜材料国家地方联合工程实验室，江西师范大学化学化工学院，南昌 330022)

摘 要：在非有机模板剂体系中、采用浓稠的初始合成溶胶高效合成 Si/Al 比为 1.9 的 L 型分子筛。借助 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、氮气吸脱附测试和 X 射线能谱仪等手段表征晶体的晶化行为和微结构，并考察了合成条件如合成时间、老化时间和溶胶配比对晶体生长的影响。结果表明：合成的纳米 L 型分子筛具有多级孔道结构。高结晶度且纯相的 L 型分子筛可在较宽的 $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$值(20~100)范围内得到。此外，优化条件下合成的纳米 L 型分子筛在 25 ℃时对 CO_2、CH_4 和 N_2 进行等温吸附测试，结果表明此分子筛具有较高的 CO_2 吸附量。

关键词：分子筛；晶体生长；纳米晶体；多级孔道；吸附
中图分类号：O643.3; O647.3　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)02–0309–07
网络出版时间：2019–12–12

Synthesis and Characterization of Hierarchical Zeolite L Nanocrystals

HU Na, *ZHANG Jiayou*, *ZHANG Huizhi*, *CHEN Xiangshu*
(Institute of Advanced Materials (IAM), State–Province Joint Engineering Laboratory of Zeolite Membrane Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

Abstract: Zeolite L with a Si/Al moles ratio of 1.9 was synthesized from initial concentrated gel in the absence of organic templates. The crystallization behavior and the crystal microstructure during crystallization were analyzed by X–ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, nitrogen adsorption–desorption and energy dispersive X–ray spectroscopy. The effects of synthesis parameters such as synthesis time, aging time and molar compositions on the crystal growth were investigated. The results show that as–synthesized zeolite nanocrystals possess hierarchical structure. Pure zeolite L with a high crystallinity was obtained within a wide ratio range of gel SiO_2/Al_2O_3 of 20–100. Moreover, the adsorption performance of the samples under the optimized synthesis conditions were evaluated *via* the equilibrium adsorption of pure gases CO_2, CH_4 and N_2 at 25 ℃. Zeolite nanocrystals exhibit a high CO_2 adsorption capacity.

Keywords: zeolite; crystal growth; nanocrystals; hierarchical structure; adsorption

L 型分子筛硅铝比适中，具有由双六元环和钙霞石笼沿着 *c* 轴方向交替生长而旋转产生十二元环的一维直孔道结构，孔径为 0.71 nm[1−2]。它们以这些独特的结构特点在择形催化、吸附分离、膜分离、光学材料等方面得到了广泛的应用[3−5]。然而，大量的研究发现微孔的分子筛在实际应用中出现了扩散受限、传质阻力大等问题，且其外比表面积远小于微孔比表面积，无法暴露更多的活性位点，从而限制分子筛在涉及大分子的分离和反应等相关领域的应用[6]。因此，具有纳米级尺寸且多级孔道结构的分子筛合成研究引起了广大研究者越来越多的关注，这种材料兼有介孔的大孔体积和外比表面积特点和微孔的酸性位点特点，可以缩短扩散距离，有利于提高其吸附扩散和催化性能[6−8]。

L 型分子筛的研究报道并不多见。通常，通过水热法在有或无有机模板剂条件下均可以获得，最普遍的工艺是采用稀水体系中发生水热反应得到[9−11]。尽管现有文献报道了多种合成工艺，但仍存

收稿日期：2019–07–01。　修订日期：2019–08–01。
基金项目：国家国际科技合作专项(2015DFA50190)项目；国家自然科学基金项目(21868013，21476099 和 21766010)资助。
第一作者：胡 娜(1984—)，女，博士，高级实验师。
通信作者：陈祥树(1966—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–07–01.　**Revised date:** 2019–08–01.
First author: HU Na (1984−), female, Ph.D., Senior Experimentalist.
E-mail: huna@jxnu.edu.cn
Correspondent author: CHEN Xiangshu (1966−), male, Ph.D., Professor.
E-mail: cxs66cn@jxnu.edu.cn

在晶化时间长、投料硅铝比高、生产成本高等问题，难以实现工业化生产[5]；若采取低的投料硅铝比($n(SiO_2)$:$n(Al_2O_3)$<15)时，晶化相区窄小，合成条件又比较苛刻[12]。近来相关研究对其合成工艺进行改进，如 Ghoroghchian 等[13]在仅有钾的合成溶胶中合成出纳米 L 型分子筛，并以此来合成分子筛膜用于气体分离；Wang 等[14]通过 Magadiite 型分子筛作为异相晶种转晶合成 1.0~1.2 μm 的 L 型分子筛，而多级孔道 L 型分子筛的合成还处于初级阶段。另外，在此基础上提高 L 型分子筛骨架中铝的含量来吸附含有极性基团或可极化基团的分子(如对于 CO_2 的吸附分离)，这对 L 型分子筛的合成研究以及应用提出了新的挑战。

本工作基于无模板剂的原位合成体系，通过减少水的投料和改变投料原料比例来节约原料的投入，在低碱度和低硅铝比的条件下合成 L 型分子筛，并结合表征手段考察合成条件对 L 型分子筛结晶状态和晶体大小的影响。

1 实验

1.1 原材料

所用试剂为氢氧化铝(含量为 99%，国药集团化学试剂公司)、硅粉(SiO_2 质量分数为 99%，青岛德信源工贸有限公司)、氢氧化钠(含量为 96%，天津福晨化学试剂厂)和氢氧化钾(含量 85%，天津福晨化学试剂厂)。

1.2 L 型分子筛的合成

将氢氧化钠及氢氧化钾溶解于一定量的去离子水中，氢氧化铝加入后微热搅拌，不移动位置冷却至室温后补水，缓慢滴加入硅粉，混合得到的合成溶胶组成摩尔比为：$n(SiO_2)$:$n(Al_2O_3)$:($n(Na_2O)$+$n(K_2O)$):$n(H_2O)$=1:(0.01~0.05):0.36:(12~20)，$n(Na_2O)$/$n(K_2O)$=3。初始溶胶经过室温剧烈震荡老化 6~24 h 后，转入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中，150 ℃晶化 0~24 h 得到产物。最后将产物中的固相离心至中性，在 100 ℃烘箱中烘干 12 h 后研磨备用。

1.3 样品表征

所得分子筛的晶相通过 Rigaku–UItima IV 型 X 射线衍射仪(XRD)进行测试，测试条件为 Cu K_α 射线，扫描速率为 4(°)/min，2θ 扫描范围为 5°~45°，相对结晶度(%)是根据所得样品 2θ=5.5°，19.3°和 22.6°这 3 个位置峰的强度与标准样品峰强度的比值来进行计算。分子筛的形貌是通过 Hitachi SU8020 型场发射扫描电子显微镜(FE–SEM)和 JEOL JEM–2100 型透射扫描显微镜(TEM)进行表征。分子筛的元素组成通过 Bruker Quantax 200 型能谱分析仪(EDX)进行测试。

分子筛的氮气吸脱附以及气体吸附行为(N_2、CO_2、CH_4)通过麦克 TriStar Ⅱ 3flex 三站全功能型多用气体吸附仪(Adsorption analyzer)上测试，其中 N_2 吸脱附中，将样品置于 100 ℃中预处理 12 h，N_2 作为吸附气体，在–196 ℃温度下进行吸附。由 BET 计算得到样品的比表面积，根据 *t*–plot 计算样品的微孔体积，BJH 模型分析其介孔孔径分布；3 种气体的吸附平衡曲线的测试温度均为 25 ℃。并通过分子筛在 CO_2、N_2 和 CH_4 这 3 种气体的等温吸附过程中的 Henry 常数(即等温线的初始斜率)，得到平衡选择性[15]。

2 结果与讨论

2.1 纳米 L 型分子筛的表征

图 1 为溶胶组成为 $n(SiO_2)$:$n(Al_2O_3)$:$n(Na_2O)$:$n(K_2O)$:$n(H_2O)$=1:0.05:0.27:0.09:12，室温老化 24 h 后 150 ℃晶化不同时间合成的分子筛 XRD 谱。从图 1 可以看出，不同晶化时间合成的分子筛的特征峰在 2θ=5.5°、11.7°、14.7°、19.3°、22.6°、28.0°、30.7°处均出现强峰，这与 L 型分子筛的标准特征峰一致，并且没有产生其他的杂晶[16]。同时，当晶化时间从 4 h 延长至 24 h，这些特征峰强度也随着逐渐增加；然而在晶化时间进一步增加至 28 h，其特征峰强度基本不变，表明晶体生长和溶解达到平衡[17]。这些结果与相应晶化时间下合成分子筛晶体的 SEM 照片(图 2)是相吻合的。当晶化时间为 4 h

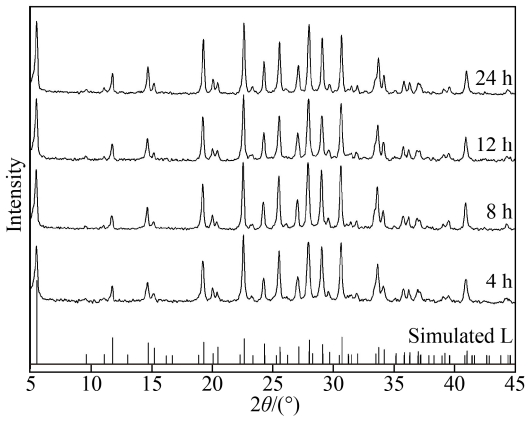
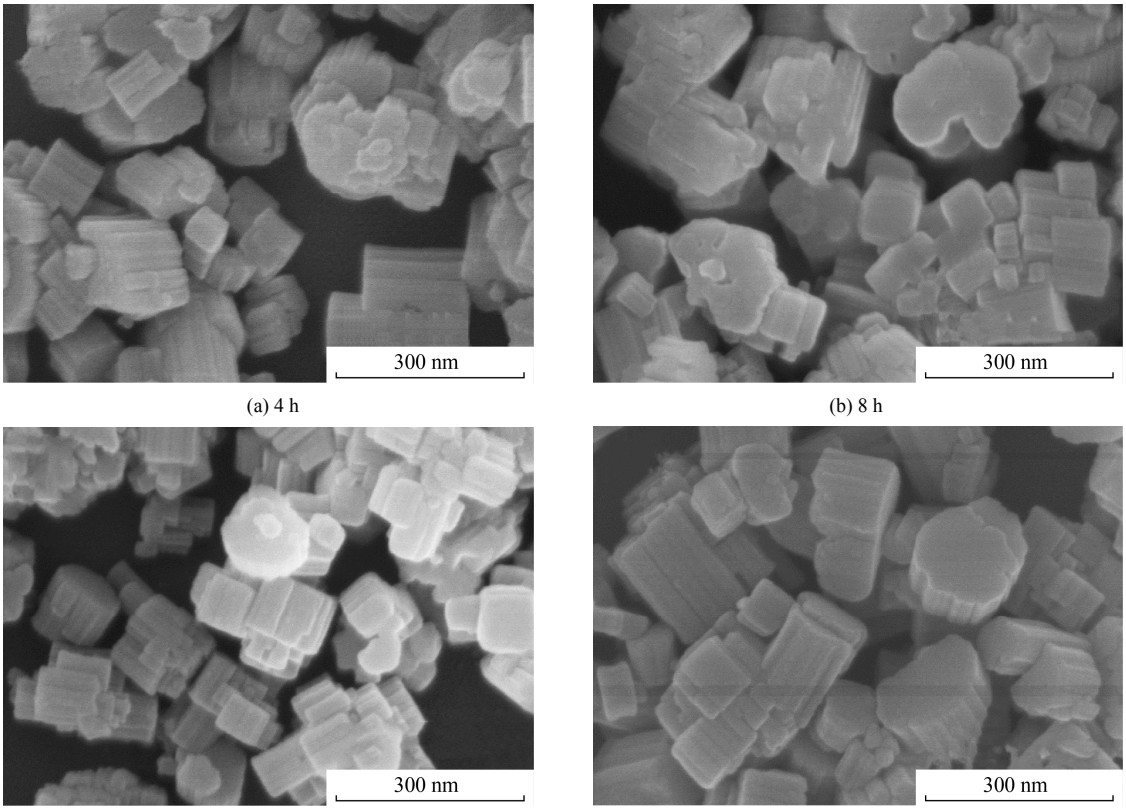


图 1 不同晶化时间合成的分子筛 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of zeolite samples synthesized for different synthesis time



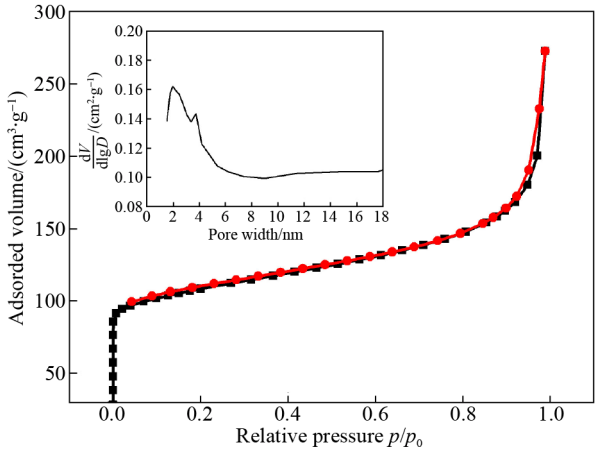
(a) 4 h　(b) 8 h　(c) 12 h　(d) 24 h

图 2　不同晶化时间合成的分子筛 SEM 照片

Fig. 2　SEM images of zeolite samples synthesized for different synthesis time

时，晶体呈现出由平均尺寸~50 nm 的棒状纳米晶体堆叠形成的团聚体，整体颗粒大小为 60~120 nm；随着晶化时间的延长，晶体颗粒逐渐增宽且更趋均一；当晶化时间延长至 24 h 时，晶体长径比降低，整体形貌表现为短的柱状聚集体，大小约 100 nm，说明晶化 24 h 为最优化条件。

图 3 为在优化条件下合成 L 型分子筛样品的 N_2 吸脱附等温线。由图 3 可见，样品表现出典型的 I 型和 IV 型等温线，在较低的压力(p/p_0<0.01)下，样品的吸附量急剧增加发生单层吸附，这是由于微孔填充起主要作用，随后吸附量随压力的增加而迅速增加；而在高比压区(~0.91 p/p_0)出现较强的氮气毛细管凝聚现象，造成了吸附和解吸分支之间出现了一个滞环，说明该样品存在高度开放的颗粒间介孔结构。由此得出，样品除了具有符合微孔的结构之外，同时也存在一定的介孔[6−8, 18]。这也从图 3 中的插图(利用 BJH 法得到的孔径分布图)和孔结构特性数据得到了证实。从孔径分布图可以看出，在 2.5~4.0 nm 处出现了显著的介孔峰，而样品的比表面积 S_{BET} 为 403.9 m^2/g，微孔比表面积为 263.8 m^2/g，外比表面积 S_{EXT} 为 140.1 m^2/g(S_{ext}/S_{BET}=0.35)；总孔体积为 0.42 cm^3/g，微孔体积为 0.11 cm^3/g，介孔体积为 0.31 cm^3/g(V_{Meso}/V_{Total}=0.74)，表明样品具有较大的介孔表面积和介孔体积。图 4 为优化条件下合成标准分子筛样品的 TEM 照片。样品的晶体是由颗粒尺寸约为 50 nm 的纳米晶体聚集组合而成，这些小的晶体堆叠聚集产生空隙使其表面呈现出明亮的部分。因此，结合 TEM 图和吸脱附曲线都证明了优化条件下合成分子筛具有微孔和介孔的多级孔



Insert is pore size distributions obtained by the BJH analysis.

图 3　优化条件下合成 L 型分子筛样品的 N_2 吸脱附等温线

Fig. 3　N_2 adsorption–desorption isotherms of zeolite L samples synthesized with the optimized synthesis conditions

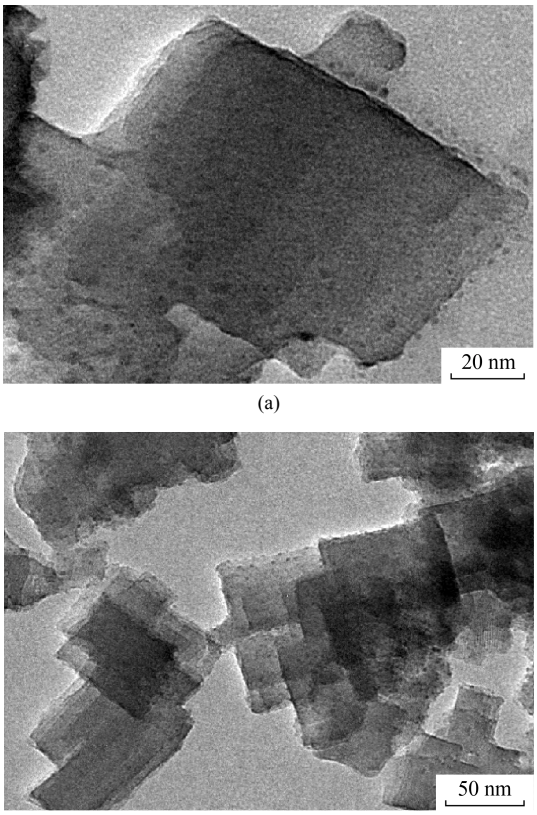


图 4 优化条件下合成 L 型分子筛样品的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of zeolite L samples synthesized with the optimized synthesis conditions

道的特性，而其介孔特性是由于小的纳米晶体堆叠团聚时产生的空隙而造成的[19]。

2.2 影响纳米 L 型分子筛合成的因素

2.2.1 老化时间对合成分子筛的影响 老化过程可促进纯相的分子筛生成而避免杂晶[20]。图 5 为不同老化时间合成分子筛的 XRD 谱。从图 5 可见，当老化时间为 6 h，样品的主相显示为 L 型分子筛并伴有 ANA 杂晶相共生；随着老化时间的延长，ANA 杂晶峰强度逐渐降低；当老化时间为 24 h 时，ANA 分子筛特征衍射峰完全消失，L 型分子筛衍射特征峰达到最高，从而获得纯相的 L 型分子筛。这些结果表明老化时间过短，溶胶通过聚合-解聚产生的大量四元环相互连接易形成含八元环的 ANA 型分子筛，老化时间延长时则可能造成更多的六元环释放，从而形成双六元环和六元环为主的 can 笼，最终获得纯相的 L 型分子筛。

2.2.2 $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$对合成分子筛的影响 图 6 给出了其他条件不变改变 $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$合成分子筛的 XRD 谱。由图 6 可见，在 $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$为 20~100 范围内变化时均可以合成高结晶度的纯相 L 型分子筛。另外，当合成溶胶中 $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$从 100 降低到 20 时，分子筛骨架中的 Si/Al 比随之从 2.5 降低到 1.9 (如表 1 所示)，晶体颗粒大小从 60 nm (如图 7b 所示)增加到 100 nm(如图 2d 所示)。这可能是因为低硅分子筛的合成中合成溶胶的铝含量增加使其晶化速度加快，聚集效应更加明显使得晶体

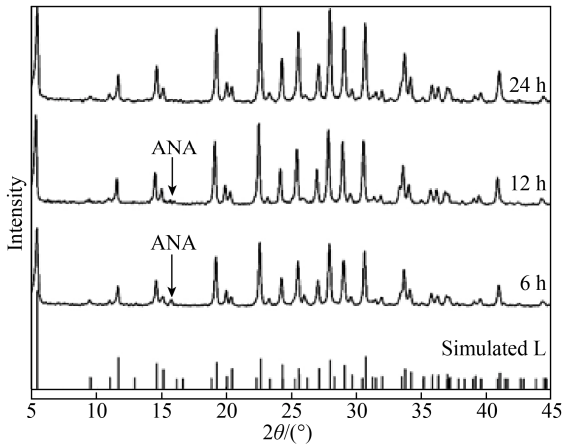


图 5 不同老化时间下合成分子筛的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of zeolite samples synthesized for different aging time

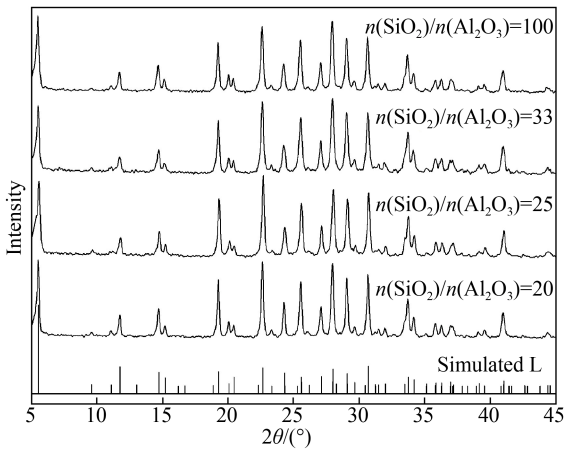


图 6 不同 $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$下合成分子筛的 XRD 谱

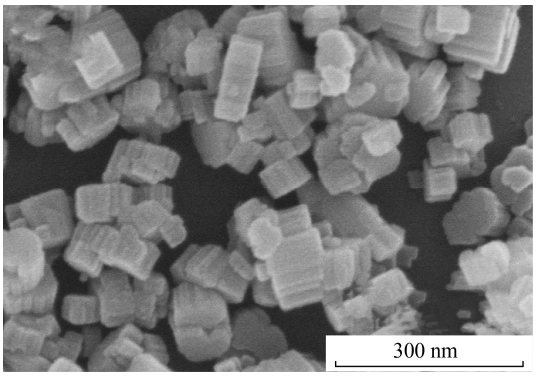
Fig. 6 XRD patterns of zeolite samples synthesized with different gel SiO_2/Al_2O_3 ratios

表 1 不同 $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$下合成分子筛的 EDX 元素分析结果

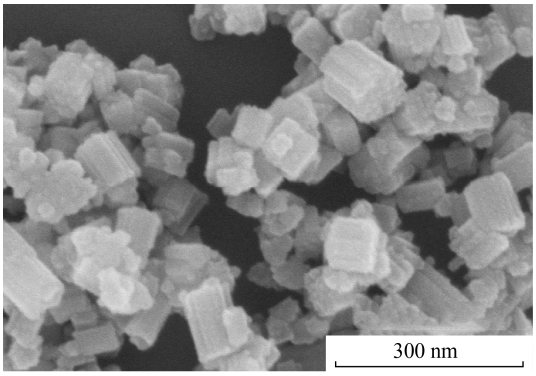
Table 1 Chemical composition of zeolite samples synthesized with different gel SiO_2/Al_2O_3 ratios

SiO_2/Al_2O_3 mol ratio in gel	Chemical composition *x*/%					Si/Al ratio in framework
	Si	Al	O	K	Na	
100	17.8	7.1	67.7	7.0	0.4	2.5
50	17.3	8.3	65.9	8.1	0.4	2.1
33	15.2	7.6	69.2	7.7	0.3	2.0
20	17.8	9.3	65.8	6.5	0.6	1.9

*x is mole fraction; Synthesis gel composition: $1SiO_2$:(0.05–0.01)Al_2O_3:0.27Na_2O:0.09K_2O:12H_2O; Aging time is 24 h; Crystallization at 150 ℃ for 24 h.



(a) $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$=50



(b) $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$=100

图 7　不同 $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$下合成分子筛的 SEM 照片

Fig. 7　SEM images of zeolite samples synthesized with different gel SiO_2/Al_2O_3 ratios

颗粒变大。此结果在其他分子筛合成过程中也存在类似现象[21−22]。所以，当 $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$为 20 时，颗粒大小比较均一且骨架 Si/Al 比最低。

2.2.3　$n(H_2O)/n(SiO_2)$对合成分子筛的影响　图 8 为不同 $n(H_2O)/n(SiO_2)$合成分子筛的 XRD 谱。从图 8 可以看出，当 $n(H_2O)/n(SiO_2)$=12 时，样品仅为纯相的 L 型分子筛，这说明浓稠的初始合成溶胶中以六元环为主导，有利于形成 2 个六元环连接成的双六元环和 5 个六元环连接成的 can 笼，这是组成 L 型分子筛的次级结构单元，即可获得纯的 L 型分子筛；然而随着合成溶胶稍变稀 $n(H_2O)/n(SiO_2)$从 16 增加到 20)，出现弱的 T 型特征峰和强的 GIS 型特征峰。这可能是由于在富铝的合成溶胶中稀释降低了晶体的生长速率，且低于其成核速率，那么较稀的溶胶释放出更多的四元环，在成核过程中倾向形成这些以四元环为主的 GIS 型(双四元环形成的 gsm 笼)和 T 型分子筛(3 个八元环形成的 gme 笼)晶核而导致最终与 L 型分子筛共生生长[23]。

2.3　L 型分子筛的晶化行为

图 9 为优化条件下合成的 L 型分子筛的晶化曲线。从图 9 可以看出，合成过程中的成核诱导期为

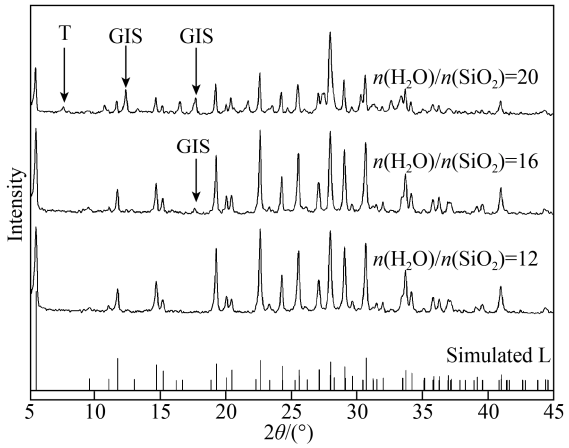


图 8　不同 $n(H_2O)/n(SiO_2)$下合成分子筛的 XRD 谱

Fig. 8　XRD patterns of zeolite samples synthesized with different gel H_2O/SiO_2 ratios

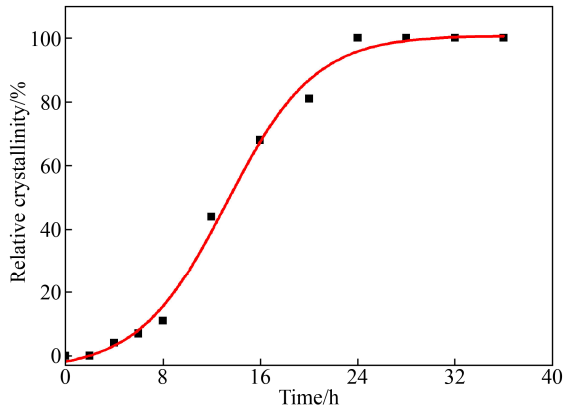


图 9　在优化条件下合成的 L 型分子筛的晶化曲线

Fig. 9　Crystallization curves of zeolite L samples synthesized with the optimized synthesis conditions

3 h，晶化时间从 4 h 开始进入快速生长期，直至晶化时间达到 24 h，相对结晶度达到 100%，这表明晶体生长达到平衡状态。于是，结合图 2 和图 4 的结果认为：浓稠的合成溶胶中硅铝物料相溶解混合形成超饱和溶液，释放出四元环和六元环组成目标分子筛的次级结构单元(双六元环和 can 笼)，经过 24 h 老化后析出了大量的晶核，而这些晶核以最快的速度组装形成了小的原始晶粒，这些小晶粒经过水热晶化逐渐繁殖生长并有序或无序团聚，最终形成纳米 L 型分子筛团聚体。已报道的文献中发现 Y 型分子筛也有类似的晶化过程中[7,24]。

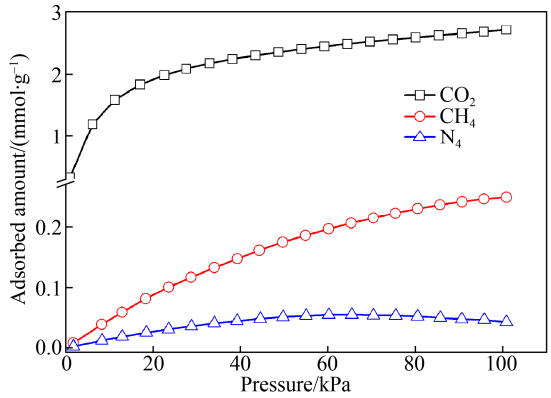
2.4　气体吸附行为

图 10 为在 25 ℃时多级孔道 L 型分子筛对不同气体等温吸附曲线。图中虚线是利用 Langmiur−Freundlich 方程拟合得到的，其方程表示为[15]：

$$q=\frac{q_m(kp)^{1/m}}{(kp)^{1/m}+1} \tag{1}$$

其中：q 为吸附量(mmol/g)；q_m 为饱和吸附量(mmol/g)；p 为压力(kPa)；m 为异质性因子；k 为吸附的亲和力常数，kPa^{-1}。

从图 10 可以看出，分子筛对于不同气体的吸附量随着压力的增大而增大，且 3 种气体在 25 ℃、100 kPa 时饱和吸附量(q_m)大小顺序为 CO_2 (2.71 mmol/g)、CH_4 (0.25 mmol/g)、N_2(0.04 mmol/g)，表明 L 型分子筛对 CO_2 优先吸附，这可能是由于 CO_2 的极化和四极矩高于 N_2 和 CH_4，导致分子筛表面与 CO_2 的静电相互作用强于 N_2 和 CH_4，类似的结果也发生在 T 型分子筛的吸附结果[15]。值得一提的是此分子筛对 N_2 的吸附随压力增加稍微有所下降，可能是 L 型分子筛对 N_2 较弱的吸附造成的。由此可得出，当吸附温度为 25 ℃时，CO_2/N_2 表现出较高的平衡选择性(70)，而 CO_2/CH_4 的平衡选择性只有 18。



The symbols are experimental data and dotted lines are fitted by Langmuir–Freundlich equation.

图 10 在 25 ℃时在优化条件下合成 L 型分子筛对 CO_2、CH_4 和 N_2 等温吸附曲线

Fig. 10 Adsorption isotherms of CO_2, CH_4 and N_2 on the sample under the optimized conditions at 25 ℃

表 2 列出了拟合 Langmiur−Freundlich 方程得到的各参数值。可以看出，m 和 k 的大小顺序为 CO_2、CH_4、N_2，表明分子筛对 CO_2 表现出较高的非均质性和亲和力，同时也证明了上述分子筛对 CO_2 具有良好吸附的结论。

表 2 25 ℃时 CO_2、CH_4 和 N_2 的吸附实验值拟合 Langmiur−Freundlich 方程得到各参数值

Table 2 Average adsorption parameters of Langmuir–Freundlich equation for CO_2, CH_4 and N_2 at 25 ℃

Adsorbate	q_m/(mmol·g^{-1})	k/kPa	m
CO_2	3.14	0.09	1.25
CH_4	0.41	0.02	0.90
N_2	0.05	0.06	0.46

3 结论

1) 在无有机模板剂的浓稠合成溶胶中，直接水热成功合成出具有高结晶度、多级孔道的 L 型分子筛，骨架 Si/Al 比为 1.9，颗粒大小约为 100 nm；

2) 降低合成溶胶中水的投入，有利于加快晶化速率，缩短晶化时间，使得 L 型分子筛的结晶相区扩大，可以在 $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$为 20~100 较宽的区间和较低碱度内均可得到纯相的 L 型分子筛；

3) 优化条件下合成的 L 型分子筛表现出对 CO_2 的优先强吸附和对 N_2 的弱吸附，拟合 Langmiur−Freundlich 方程得到 25 ℃时 CO_2 的饱和吸附量为 3.14 mmol/g，具有较好的吸附性能，为下一步其分子筛膜在气体分离的应用提供基础。

参考文献:

[1] LI R, LINARES N, CHAWLA J G S A, et al. Ultrasmall zeolite L crystals prepared from highly–interdispersed alkali–silicate precursors[J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 130: 11453–11458.

[2] BAN T, MORIMOTO J, OHYA Y. Fabrication of zeolite L thin films with different orientations using anisotropic growth of seed crystals by secondary growth method[J]. Mater Chem Phys, 2008, 109: 347–351.

[3] WHITE J, DUTTA P K, SHQAU K, et al. Synthesis of zeolite L membranes with sub–micron to micron thicknesses[J]. Micropor Mesopor Mater, 2008, 115: 389–398.

[4] ADAM F, WONG J T, NG E P. Fast catalytic oxidation of phenol over iron modified zeolite L nanocrystals[J]. Chem Eng J, 2013, 214: 63–67.

[5] 柯明, 朱坤磊, 宋昭峥, 等. L 沸石的合成及其在催化方面应用的研究进展[J]. 化工科技, 2005, 13(6): 46–51.
KE M, ZHU K L, SONG Z Z, et al. Sci Technol Chem Ind (in Chinese), 2005, 13(6): 46–51.

[6] FELICZAK–GUZIK A. Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties[J]. Micropor Mesopor Mater, 2018, 259: 33–45.

[7] ZHAO X M, MENG X L, SHANG Y S, et al. Efficient assembly of hierarchical NaY aggregates by using an organosilane modified SDA[J]. Micropor Mesopor Mater, 2018, 264: 92–103.

[8] ZHANG K, FEMANDEZ S, O'BRIEN J T, et al. Organotemplate–free synthesis of hierarchical beta zeolites[J]. Catal Today, 2018, 316: 26–30.

[9] 刘昶江, 苏双青, 杨静, 等. 钾长石粉体合成 L 型分子筛[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41: 1151–1157.
LIU C J, SU S Q, YANG J, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41: 1151–1157.

[10] BRENT R, LOBO A J W. Modifying the crystal habit of zeolite L by addition of an organic space filler[J]. J Phys Chem C, 2010, 114: 18240–18246.

[11] Yong Sig Ko, Wha Seung Ahn. Crystallization of zeolite L from Na_2O–K_2O–Al_2O_3–SiO_2–H_2O system[J]. Powder Technol, 2004, 145: 10–19.

[12] 董家禄, 须沁华. L 沸石分子筛导向剂的配方及配制方法[P]. CN Patent, 91106970.4. 1991–10–16.

DONG J L, XU Q H. Formulation and preparation of the guiding agent for zeolite L (in Chinese). CN Patent, 91106970.4. 1991–10–16.

[13] GHOROGHCHIAN F, AGHABOZORG H, FARHADI F, et al. Controlled synthesis of a thin LTL zeolitic membrane using nano–sized seeds: characterization and permeation performance[J]. Chem Eng Technol, 2010, 33: 2066–2072.

[14] WANG Y, LV T M, MA Y, et al. Synthesis and characterization of zeolite L prepared from hydrothermal conversion of magadiite[J]. Micropor Mesopor Mater, 2016, 228: 86–93.

[15] JIANG Q Y, RENTSCHLER J, SETHIA G, et al. Synthesis of T–type zeolite nanoparticles for the separation of CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 by adsorption process[J]. Chem Eng J, 2013, 230: 380–388.

[16] TREACY M M, HIGGINS J J B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites[M]. Elsevier: Amsterdam, 2007: 220.

[17] CUNDY C S, COX P A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism[J]. Micropor Mesopor Mater, 2005, 82: 1–78.

[18] WANG S Y, HE B, TIAN R, et al. Synthesis and catalytic performance of hierarchically structured MOR zeolites by a dual–functional templating approach[J]. J Colloid Interface Sci, 2018, 527: 339–345.

[19] ITANI L, LIU Y, ZHANG W P, et al. Investigation of the physicochemical changes preceding zeolite nucleation in a sodium–rich aluminosilicate gel[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131: 10127–10139.

[20] AZIZI S N, YOUSEFPOUR M. Static and ultrasonic-assisted aging effects on the synthesis of analcime zeolite[J]. Z Anorg Allg Chem, 2010, 636: 886–890.

[21] HASEGAWA Y, ABE C, NISHIOKA N, et al. Influence of synthesis gel composition on morphology, composition, and dehydration performance of CHA–type zeolite membranes[J]. J Membr Sci, 2010, 363: 256–264.

[22] LIU B, ZHENG Y H, HU N, et al. Synthesis of low–silica CHA zeolite chabazite in fluoride media without organic structural directing agents and zeolites[J]. Micropor Mesopor Mater, 2014, 196: 270–276.

[23] 李玉琴, 胡娜, 张飞, 等. 异相晶种诱导快速合成低硅菱沸石分子筛[J]. 无机化学学报, 2018, 34(12): 2143–2152.
LI Y Q, HU N, ZHANG F, et al. Chin J Inorg Chem (in Chinese), 2018, 34(12): 2143–2152.

[24] YIN X Y, LI Z F, WANG S W, et al. Hydrothermal synthesis of hierarchical zeolite T aggregates using tetramethylammonium hydroxide as single template[J]. Micropor Mesopor Mater, 2015, 201: 247–257.