

分子筛制备化学进展

巩雁军, 孙继红, 董梅, 吴东, 孙予罕

(中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001)

GONG Yan-jun, SUN Ji-hong, DONG Mei, WU Dong, SUN Yu-han

(State Key Laboratory for Coal Conversion, Shanxi Institute of Coal Chemistry, CAS, Taiyuan Shanxi 030001, China)

【关键词】分子筛 模板剂 制备化学

【Keywords】molecular sieves 模板剂 preparative chemistry

【文章编号】1000-8144(2000)06-0450-05

【中图分类号】TQ 424.25

【文献标识码】A

沸石是水合硅铝酸盐晶体,这类材料具有如下特点^[1] (1)具有均匀的孔径,对分子按直径大小加以筛分,即筛分效应。(2)具有很大的内表面积和孔体积。(3)具有离子交换性(如可被 K^+ 、 NH_4^+ 等交换)。(4)由 SiO_4 和 AlO_4 四面体共享氧原子为基本骨架结构单元,组成短程有序和长程有序的晶体结构。沸石又称分子筛,其化学组成经验式为 $(M^{2+}M^+)_x \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ 。根据其组成硅铝比不同又可分为X型、Y型分子筛和丝光沸石等。由于沸石的高选择性、强酸性等表面活性和规整的孔结构特点,可作为很好的催化材料,因而倍受重视^[2]。

杂原子沸石分子筛及 $AlPO_4-n$ 分子筛^[3]的合成不但使骨架元素多样化而且使骨架首次不出现硅氧四面体,从此分子筛基本结构单元扩展为 TO_4 四面体。徐如人等^[3]研究表明,不同配位态的元素可以形成分子筛,使分子筛结构单元多样化。

1992年Mobil公司的科学家Beck等^[4,5]首次合成M41S系列中孔分子筛,其中最具代表性的MCM-41具有规整的有序孔道和狭窄的孔径分布,但它的骨架结构(孔壁)是无定形的^[5-8]。而后许多研究^[9-12]报道了另一类新型分子筛材料,如KIT-1具有较高的比表面积和狭窄的孔径分布,但其孔道结构的排列是无序的^[12]。

因此,从孔道排列和骨架原子的有序性分析,分子筛可以归为三类^[12]。第一类即为微孔晶体材料,如传统的沸石、 $AlPO_4$ 分子筛等,具有规整的孔道排列和骨架原子有序性,第二类为90年代以来发现的

MCM-41、SBA-1、SBA-2、SBA-3等中孔材料,其孔径尺寸分布均匀,孔道排列规整有序,但组成其骨架的原子排列无序,如同无定形硅;第三类如KIT-1分子筛,具有均匀的孔径分布(如同第二类分子筛),孔道排列及组成骨架的原子排列都是无序的,但这类分子筛具有高于MCM-41的比表面积和水热稳定性^[12]。

1 分子筛的合成方法

沸石合成方法^[5,13-17]主要有水热晶化法、非水体系合成法、极浓体系合成法、干粉法及较新颖的蒸汽法等。其中水热合成法一直被普遍采用,其基本过程为:将原料组成一定的水凝胶在高压釜中于一定温度下自生压力晶化而成,晶化温度一般在100~200℃。非水体系是与水热合成相对的另一种新的沸石合成方法,其特点为合成体系中以一种或多种有机物(如醇、胺等)代替水作为溶剂和促进剂进行分子筛合成^[17]。但体系中并非绝对无水,因为所用试剂中含有水,而且在合成过程中甚至需要加计量的水以促进前体的水解和缩聚。极浓体系、干粉体系合成皆指在合成体系中,液固比降低至仅呈湿润状态或完全没有液相溶剂及分散介质,组份分子在极浓或固相环境中形成分子筛材料^[16],有利于节

【收稿日期】1999-05-17。

【作者简介】巩雁军,女(1966-),山西省曲沃县人,博士生。联系人:孙予罕,电话:0351-4049859。

【基金项目】国家自然科学基金资助项目(29973057,29625307)。

省能源和保护环境。

随着对中孔分子筛的研究日益增加,诸如微波诱导法^[18,19]、磁场诱导合成^[20]及乳液相合成^[21]等新技术应运而生。

上述方法均是一步完成目标产物的合成。如 FSM 型^[22]中孔材料及 M41S 等相关分子筛的合成,皆是利用一定配比的无机物作前体,与表面活性剂分子相互作用,一步形成稳定的一维或多维网状结构。也可以通过两步法合成。Fyfe 等^[23]采用阳离子表面活性剂与立方结构的硅酸盐簇团作用,根据条件不同分别形成层状或棒状结构,然后再经过酸性蒸汽处理逐步得到立方、层状和六方有序的中孔相,并证明有可能实现中孔材料的结构裁剪和骨架的进一步有序化。Holland 等^[24]采用两步法首次合成了 AlPO_4 、 GaAlPO_4 中孔分子筛,其过程为:首先形成具有四面体结构的阳离子“簇团”与阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDS)分子预先排列的层状中孔的盐前体,如 $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}/\text{SDS}$,然后加入 $\text{NaHPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 作为“联系分子”,在上述 $\text{Al}_{13}/\text{SDS}$ 中孔结构的盐模板中进一步处理得到。这类分子筛具有高的比表面积和阴离子交换能力。由此可见,无论一步合成还是两步合成大都是在表面活性剂参与下或表面活性剂与无机组份相互作用下生成新一类中孔分子筛。

中孔分子筛具有孔径尺寸可调、比表面积高等独特优势,但较差的水热稳定性限制其应用范围,因此研究新的合成方法及过程,是制备具有新型结构和性能的重要分子筛的重要手段。

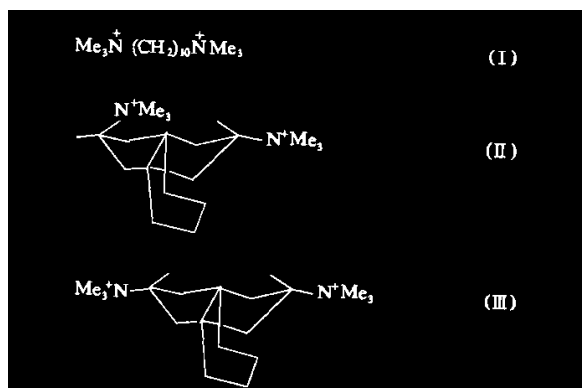
2 模板剂的种类及作用

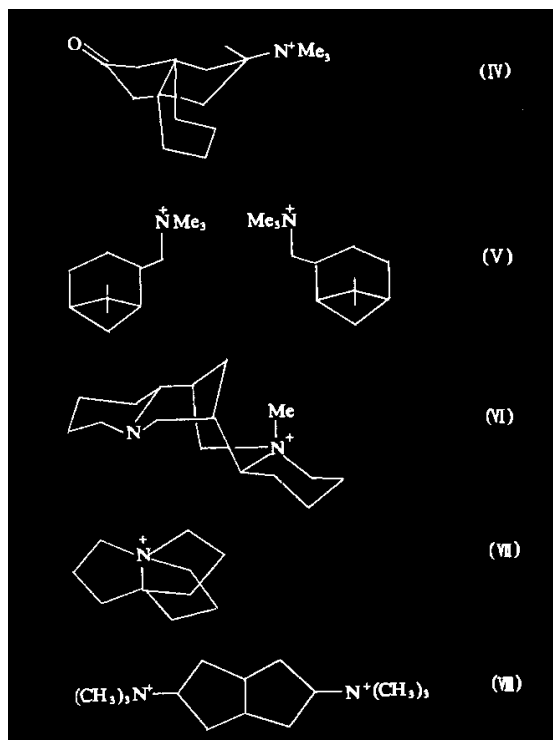
分子筛的合成过程中,模板剂(客体分子)一直是人们关注的热点。近年来十二元环以上沸石分子筛以及中孔材料的合成都应归功于对模板剂的正确选择。如 VPI-5^[25](18元环)、 AlPO_4-8 ^[26](14元环)、UTD-1^[27,28](14元环)、MCM-41、HMS、MSU- n ^[29-32]等分子筛的合成,使人们通过定向设计模板剂从而制备结构可控的分子筛有了突破性的进展。而模板剂的作用已不仅仅是只在凝胶化或成核过程中作为中心结构单元,而是通过有机物-无机物之间的相互作用,形成有序分子筛结构。主要表现为(1)在形成无机物骨架过程中作为空间填充物,即支撑稳定骨架。(2)满足与无机物骨架之间的电荷匹配,即电荷匹配原理。(3)具有自组装能

力,即结构导向原理。尽管每一种单一的有机客体分子不能必然地导致一种新的无机主体结构(有些要受到能否成键、电荷匹配等因素限制),但研究不同有机客体结构之间的关系具有重要的指导和借鉴作用。

2.1 有机物小分子作模板剂

结构简单的小分子有机物如醇胺、有机铵盐、烷基氢氧化胺等,起初用于 ZSM、磷铝分子筛等微孔结构的合成,逐步在中孔材料的合成过程中用作辅助剂,起协同稳定无机物骨架的作用。而具有复杂结构的季铵盐对调控分子筛的孔结构起关键作用,为了改善分子筛孔口尺寸及一维孔道易被堵塞的缺陷,沸石化学家对以设计模板剂调控其结构作了大量的工作。1991年 Shannon 等^[33]首次用十烷双胺溴化物(模板剂 I)晶体合成了 Nu-87 这种具有 10 元环相互交错的二维孔道的中孔高硅沸石,并发现其具有很高的催化活性。1992年 Zones 等^[34]通过多步骤制备模板剂 II 并以相应的同分异构体 III 作模板剂,水热合成 12 元环多维孔道的沸石分子筛 SSZ-26,而将其合成副产物 IV 作为模板剂,在同样条件下得不到 SSZ-26,这可能是电荷匹配、阳离子大小及溶解性的影响,证明了模板剂中对称的双铵离子在合成 SSZ-26 分子筛中的重要作用。1995年 Davis 等^[35]用模板剂 V 合成了 12 元环与 10 元环相互交错的多硅硼沸石 CIT-1,研究表明 CIT-1 的长程有序应归功于模板剂的作用。而 1997年 Wagner^[36]用模板剂 VI 且在 Li^+ 共同存在下合成了具有一维孔道的 14 元环高硅沸石 CIT-5。CIT-5 成功的关键在于模板剂和 Li^+ 的共同作用。合成带笼型的 SSZ-29^[34]分子筛选用了具有 D_{3h} 对称的模板剂 VII。而选用模板剂 VIII 只得到了具有一维结构的 ZSM-12/EU-1 分子筛^[34]。模板剂(I)~(VIII)的结构式如下。





为合成具有相互交错孔道结构的大孔分子筛,研究人员从设计一定结构的模板剂入手,得到了较为理想的无机物主体结构。用具有线型轴结构的二叔胺化合物作模板剂,大多生成一维孔道体系;小分子环状的、多环的饱和碳氢为基本结构的胺化合物能够产生腔的孔体系,打破线型体系以环、多环烷烃结构铵盐作模板剂可在分子筛中引入相互交错的分维孔道,一般选择 D_{3h} 对称的分子较好^[34]。

2.2 表面活性剂分子作模板剂

2.2.1 阳离子表面活性剂

自Beck等^[4,5]用 $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+X^-$ ($n=8\sim 16$, $X=Br, Cl, OH$)为模板剂合成了M41S系列中孔硅铝分子筛(1.5~10 nm)之后,相应的阳离子表面活性剂得到开发,如溴代十六烷基吡啶同样可以合成MCM-41及杂原子Ti、Zr等中孔材料^[37,38]。

2.2.2 阴离子表面活性剂

根据静电匹配原则,阴离子表面活性剂用于具有阳离子聚合过程的无机材料的合成,如金属氧化物中孔材料的制备。Holland等人^[24]采用SDS作模板剂两步法合成磷酸铝、磷酸镓铝中孔分子筛材料,选择阴离子模板剂不仅为中孔材料的制备提供了一种新的合成方法,而且这类材料可以进行多种阴离子交换,在色谱、催化等领域具有新的应用前景。

2.2.3 非离子表面活性剂

采用非离子模板剂制备中孔材料的方法有很多报道^[29-32],Tanev和Pinnavaia^[29,30]通过中性伯胺和中性无机物前体之间氢键相互作用自组装成有序中孔材料(HMS),相应的增加了骨架壁厚,且模板剂很容易通过简单的溶剂处理回收再利用,随后Pinnavaia等^[31]引入廉价、无毒、具有生物降解能力的聚环氧乙烷(PEO)表面活性剂作为结构导向剂,PEO所形成的柔性棒状或螺旋状胶束的亲水界面和TEOS的部分水解产物形成氢键,自组成无机氧化物骨架。而且他们所合成的中孔材料(MSU- n)具有均匀的孔径而孔道排列是无序的(第三类分子筛),其孔径可根据改变表面活性剂分子的大小和结构来调控。基于上述思路的启发,最近Pinnavaia等^[39]通过双胺型中性模板活性剂 $C_nH_{2n+1}NH(CH_2)_2NH_2$ 的超分子组装,合成了囊泡状(vesicle-like)具有一定等级结构的超稳定中孔分子筛,并得到了预想不到的高热稳定性(1000℃)和水热稳定性(100℃,150h)。可见这类表面活性剂不但具有低毒、可生物降解回收再利用等优点,而且在改善分子筛的稳定性方面显示了极大的优越性,为中孔材料的开发和应用奠定了基础。

2.3 有机金属复合物作模板剂

1996年Freyhardt等^[27,28]首次用双-(五甲基-环戊二烯基)钴(III)的氢氧化物与硅胶在压热釜中175℃下水热合成14元环的大孔沸石分子筛(UTD-1),而且热稳定性高(1000℃)。钴复合物模板剂的应用成功为开发一类新的模板剂开辟了新途径。

2.4 特种模板剂

2.4.1 冠醚

由于冠醚特殊的环状结构和极强的配位络合能力,在超分子化学中作为很好的主体分子而受到重视。近年来18-冠-6、15-冠-5^[40,41]及杂氮冠醚^[42]作为模板剂分别合成了六角相类八面沸石分子筛和立方结构分子筛-EMT等。由于冠醚具有毒性及合成收率低等原因,近年来这方面研究较少。但冠醚分子极具平衡的亲水疏水性和环状结构等特点,将为中孔分子筛的合成带来新的前景。

2.4.2 有机聚合物

有机嵌段共聚物不但被用来稳定无机金属和半导体纳米晶过程和控制各向异性无机晶体的生长,而且近年来被用作模板剂合成中孔分子筛^[31]。

Zhao^[43]等使用亲水的三嵌段共聚物直接导向硅物种的聚合,制备了有序的六角相中孔硅结构(SBA-15),孔径达30 nm,壁厚6.4 nm,大大提高了其水热稳定性(100 °C, 50 h)。试验和理论研究表明^[44],有机共聚物作模板剂可以通过改变其本身的化学结构、链长、官能团,达到调节产物孔尺寸、机械性能和热性能的目的,从而合成理想的分子筛。孙予罕等^[45~48]采用不同的共聚物,通过调节亲水基和疏水基的链长、位置及添加量,可以有效地实现对硅氧烷水解缩聚过程中网络结构的调控。可以预见,通过选择和设计一定结构的模板分子,能够实现预期的结构裁剪,合成预期的分子筛。

3 合成机理的探讨

80年代后,沸石合成机理存在着固相机理、液相机理、固液转变机理之争^[3]。由于缺乏有效的测试手段和试验技能,上述机理均得不到肯定的结论。随着分子筛结构不断向中孔、超大孔发展,对其形成机理也作了大量的研究。Mobil科学家以长链有机铵阳离子模板剂在碱性介质中合成M41S分子筛,并以MCM-41为代表研究了其形成机理,认为是通过表面活性剂分子形成超分子液晶而形成分子筛^[5]。这种液晶模板机理包括两种可能的形成方式,即(1)表面活性剂分子先形成六方有机胶束排列,硅在周围填充进一步形成MCM-41分子筛。(2)无机硅粒子与表面活性剂通过电荷平衡与表面活性剂胶束相互作用形成胶束棒,再自组合聚集形成六方相。进一步研究表明,M41S中孔相形成,没有预先形成的液晶相存在,后来Monnier等^[49]和Steel等^[50]认为六方相的形成是经过层状相中间过程,提出Lamellar-Hexagonal转相机理。Chen等^[51]通过透射电镜观察,对Beck等提出的液晶机理的第一种方式提出质疑,他们认为液晶机理应起源于硅酸根离子,不支持层状中间相形成过程。关于M41S中孔分子筛的形成过程研究,经历了曲折的认识过程,至今仍在不断的补充和完善,详见文献^[52~55]。

在不同的反应体系以及不同合成条件下,MCM-41分子筛的形成机理不尽相同^[51]。结合²H、¹³C、²⁹Si和⁸¹Br NMR、XRD及偏光显微测试手段,对水介质中硅酸盐-表面活性剂液晶行为进行全面细致的考察,包括液晶的形成条件、控制自组装条件及表面活性剂官能、反离子等的影响,进一步对中孔

相形成机理的探讨提供了理论依据和测试方法^[56]。

Pinnavaia等^[29~33]使用中性模板剂分别合成HMS和MSU-*n*,提出中性模板机理(S⁰I⁰)即硅源与模板剂通过氢键作用形成中性物种。而最近他们所合成的有一定等级结构囊泡状超稳定的中孔分子筛MSU-G^[39],是在一类双胺型表面活性剂与TEOS水热条件下,也是通过静电作用由变形层状中孔结构过渡进一步得到。所以深入研究各类表面活性剂分子及聚集体与周围无机物骨架的相互作用,对更好地理解分子筛的合成机理,定向设计“裁剪”合成预期的中孔材料有很重要的意义。

4 结语

为了满足炼油工业、石化工业与精细化工的实际需要及其它领域的应用,通过软化学途径进行定向设计和化学裁剪具有优良性能的中孔或大孔分子筛,是现代无机合成和制备化学中的前沿课题之一^[57]。因此,着重解决的问题有(1)设计更新的研究过程,包括合成、表征及分子筛性质的调变,结合无机或有机功能材料复合、组装与杂化的概念达到预期的研究结果。目前,孙予罕等人合成的疏水中孔分子筛及双孔分布的有机官能化分子筛,改善了分子筛的骨架环境和表面性能,在有机大分子合成领域中具有潜在的应用前景^[58,59]。(2)对中孔分子筛合成机理的认识仍是研究的热点,同时随着计算机模拟分子筛形成过程的进一步发展及现代表征技术手段的提高,将有助于从分子水平或微观结构上更好的理解有机表面活性剂-无机物骨架之间的相互作用。(3)寻找新的模板分子,设计特殊的空间构象(如手性结构),为分子筛的合成和应用提供有价值的选择路线。

【参 考 文 献】

- [1] 邓景发. 催化作用原理导论[M]. 长春:吉林科学技术出版社, 1984. 343-357.
- [2] Haynes H W J R. [J]. *Catal Rev*, 1978, 17(2): 273-336.
- [3] 徐如人, 庞文琴, 屠文岗, 等. 沸石分子筛的结构与合成[M]. 长春:吉林大学出版社, 1987. 1-200.
- [4] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. [J]. *J Amer Chem Soc*, 1992, 114: 10834-10843.
- [5] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. [J]. *Nature*, 1992, 359: 710-712.
- [6] Davis M E. [J]. *Chem Ind*, 1992, 137-139.

- [7] Steel A , Carr S W , Anderson M W . [J] . *Chem Mater* , 1995 (7) : 1829 .
- [8] Chen C Y , Li H X , Davis M E . [J] . *Microporous Mater* , 1993 , (2) : 17 - 19 .
- [9] Chen C Y , Xiao S Q , Davis M E . [J] . *Microporous Mater* , 1995 , (4) : 1 - 3 .
- [10] Bagshaw S A , Prouzet E , Pinnavaia T J . [J] . *Science* , 1995 **269** : 1242 - 1244 .
- [11] Guo C J . *Stud Surface Sci Catal* [J] . 1995 **97** : 165 - 171 .
- [12] Ryoo R , Kim J M , Shin C H , et al . [J] . *J Phys Chem* , 1996 ; **100** : 17718 - 17721 .
- [13] Nadimi S . *Stud Surface Sci Catal* [J] . 1994 **84** : 319 - 321 .
- [14] Xu W Y , Li J Q , Wang H X . [J] . *Zeolites* , 1990 (10) : 259 - 265 .
- [15] Bibby D M , Dale M P . [J] . *Nature* , 1985 **317** : 157 - 158 .
- [16] 冀涛 . 分子筛合成中的固体化学及分子筛新材料 [D] . 太原 : 中国科学院山西煤炭化学研究所 , 1998 .
- [17] 冀涛 . [J] . 燃料化学学报 , 1997 **25** (1) : 16 - 20 .
- [18] Wu C G , Thomas B . [J] . *Chem Commun* , 1996 : 925 - 926 .
- [19] 赵杉林 , 张扬健 , 孙桂大 , 等 . [J] . 石油化工 , 1999 **28** : 139 - 141 .
- [20] Firouzi A , Schaefer D J . [J] . *Amer Chem Soc* , 1997 **119** : 9466 - 9477 .
- [21] Imhof A , Pine J . [J] . *Nature* , 1997 **389** : 948 - 951 .
- [22] Yanagisawa Y , Shimozu T , Kuwata K , et al . [J] . *Bull Chem Soc Jpn* , 1990 **63** : 988 - 989 .
- [23] Fyfe C A , Fu G Y . [J] . *J Amer Chem Soc* , 1995 **117** : 9709 - 9714 .
- [24] Holland B T , Isbester P K , Blandford C F , et al . [J] . *J Amer Chem Soc* , 1997 **119** : 6796 - 6803 .
- [25] Davis M E , Carlos S , Consuelo M , et al . [J] . *Nature* , 1988 **331** : 698 - 699 .
- [26] Dessau R M , Schlenker J L , Higgins J B . [J] . *Zeolites* , 1990 , (10) : 522 - 524 .
- [27] Freyhardt C C , Tsapatsis M , Lobo R F , et al . [J] . *Nature* , 1996 , **381** : 295 - 298 .
- [28] Lobo R F , Ysapatsis M , Freyhardt C C , et al . [J] . *J Amer Chem Soc* , 1997 **119** : 8474 - 8484 .
- [29] Tanev P T , Pinnavaia T J . [J] . *Science* , 1995 **267** : 865 - 867 .
- [30] Tanev P T , Pinnavaia T J . [J] . *Mater Res Soc Symp Proc* , 1996 **371** : 63 - 65 .
- [31] Bagshaw S , Prouzet A E , Pinnavaia P J . [J] . *Science* , 1995 **269** : 1242 - 1244 .
- [32] Tanev P T . [J] . *Chem Mater* , 1996 (8) : 2068 - 2076 .
- [33] Shannon M D , Casci J L , Cox P A , et al . [J] . *Nature* , 1991 , **353** : 417 - 420 .
- [34] Zones S I , Olmsted M M , Santilli D S . [J] . *J Amer Chem Soc* , 1992 **114** : 4195 - 4201 .
- [35] Lobo R F , Davis M E . [J] . *J Amer Chem Soc* , 1995 **117** : 3766 - 3779 .
- [36] Wagner P , Yoshizawa M , Lovallo M , et al . [J] . *Chem Commun* , 1997 : 2179 - 2180 .
- [37] 张兆荣 , 索继栓 , 张小明 , 等 . [J] . 物理化学学报 , 1998 **14** (3) : 243 - 247 .
- [38] 张小明 , 张兆荣 , 索继栓 , 等 . [J] . 分子催化 , 1998 **12** (1) : 59 - 62 .
- [39] Su S , Zhang W Z , Pinnavaia T J . [J] . *Science* , 1998 **282** : 1302 - 1305 .
- [40] Delprato F , Delmotte L , Guth J L , et al . [J] . *Zeolites* , 1990 , (10) : 546 - 552 .
- [41] Su B L , Manoli J M , Potvin C , et al . [J] . *J Chem Soc Faraday Trans* , 1993 **89** : 857 - 862 .
- [42] Schreyeck L , D'agosto F , Stumbe J , et al . [J] . *Chem Commun* , 1997 : 1241 - 1242 .
- [43] Zhao D Y , Jiang L F , Fuo Q S , et al . [J] . *Science* , 1998 **279** : 548 - 552 .
- [44] Templin M , Franck A , Chesne A D , et al . [J] . *Science* , 1997 , **278** : 1795 - 1798 .
- [45] 孙继红 , 吴东 , 孙予罕 . [J] . 化学进展 , 1999 **11** (1) : 80 - 85 .
- [46] 孙予罕 , 孙继红 , 吴东 , 等 . 一种二氧化硅溶胶胶粒表面修饰方法 [P] . CN 98124657.5 - A , 1998 - 11 - 04 .
- [47] Sun J H , Fan W H , Wu D , et al . [J] . *Stud Surface Sci Catal* , 1997 **118** : 617 - 619 .
- [48] 孙继红 , 吴东 , 孙予罕 , 等 . [J] . 材料研究学报 , 1999 **13** (3) : 301 - 304 .
- [49] Monnier A , Schuth F , Huo Q , et al . [J] . *Science* , 1993 **261** : 1299 - 1303 .
- [50] Steel A , Carr S W , Anderson M W . [J] . *Chem Commun* , 1994 , 1571 - 1572 .
- [51] Chen C F . [J] . *Chem Phys Letter* , 1995 **244** : 117 .
- [52] Ciesla U , Schuth F . [J] . *Microporous Mesoporous Mater* , 1999 , **27** : 131 - 149 .
- [53] Abdelhamid S , Liu P . [J] . *Microporous Mater* , 1997 (12) : 149 - 151 .
- [54] 吴越 , 刘持彪 . [J] . 石油化工 , 1998 **27** (3) : 212 - 220 .
- [55] 袁忠勇 , 陈铁红 , 王敬中 , 等 . [J] . 物理化学学报 , 1997 **13** (5) : 452 - 454 .
- [56] Firouzi A , Atef F , Oertli A G , et al . [J] . *J Amer Chem Soc* , 1997 **119** : 3596 - 3610 .
- [57] 徐如人 . [J] . 中国科学基金 , 1997 (2) : 79 - 84 .
- [58] 孙予罕 , 巩雁军 , 孙继红 , 等 . 一种合成疏水性介孔分子筛的方法 [P] . CN 99103705.7 - A , 1999 - 03 - 03 .
- [59] 孙予罕 , 巩雁军 , 吴东 , 等 . 双孔分布的有机官能化介孔分子筛的制备方法 [P] . CN 99106806.8 - A , 1999 - 05 - 24 .