

종이나 섬유를 지지체로 이용한 제올라이트 박막의 제조

송경근 · 하 광[†]

전남대학교 응용화학공학부
500-757 광주시 북구 용봉동 300
(2005년 10월 13일 접수, 2005년 11월 24일 채택)

Preparation of Zeolite Membranes on Papers or Fibers

Kyeong-Keun Song and Kwang Ha[†]

Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, 300, Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea
(Received 13 October 2005; accepted 24 November 2005)

요 약

종이 필터, 면섬유, 유리섬유 필터 등과 같은 지지체 위에 이차성장 수열합성법에 의하여 제올라이트 박막을 제조하였다. 먼저, 제올라이트 종자로 사용하기 위하여 제올라이트 NaA($\approx 0.5 \mu\text{m}$)와 silicalite-1($\approx 0.2 \mu\text{m}$) 결정들을 합성하였고, 이 결정들을 지지체의 표면에 화학결합을 이용하여 부착시켰다. 종자 결정으로 덮힌 지지체 위에 NaA나 silicalite-1 제올라이트 박막이 생성되었으며, 제조된 박막은 주사형 전자현미경으로 관찰하였고, X-ray 회절로 분석하였다.

Abstract – Zeolite membranes on various supports such as filter paper, cotton fiber, and glass fiber filter were prepared by secondary growth hydrothermal synthesis. First, zeolite NaA ($\approx 0.5 \mu\text{m}$) and silicalite-1 ($\approx 0.2 \mu\text{m}$) crystals were synthesized as zeolite seed crystals, and they were attached to the surfaces of the supports via chemical bonding. Zeolite NaA or silicalite-1 membranes could be synthesized on the supports coated with the seed crystals. The prepared zeolite membranes were observed by scanning electron microscope and analyzed by X-ray diffraction.

Key words: Zeolite Membranes, Zeolite NaA, Silicalite-1

1. 서 론

‘끓는(zeo) 돌(lite)’이라는 의미가 있는 제올라이트는 나노미터 크기의 세공과 채널이 규칙적으로 발달한 삼차원적 구조를 지닌 결정성 알루미늄규산염의 일종으로서 이온교환제, 흡착제 등으로 널리 사용되며, 고체 산촉매 또는 크기형상선택성 촉매로서도 화학공업 등에 많이 이용되고 있다. 그리고 제올라이트는 기계적, 열적, 화학적 안정성이 뛰어나고, 세공의 크기가 분자들의 크기와 비슷하여 물질을 분자들의 크기별로 분리할 수 있다는 뜻으로 분자체(molecular sieve)라고 불리기도 한다. 그밖에 제올라이트는 세공 내부에 미세한 금속 입자들을 담지시켜 화학 반응의 촉매, 화학 센서의 호스트, 반도체 양자점이나 비선형광학 분자들을 내포할 수 있는 매체, 그리고 세공은 분자 한두 개만을 담을 수 있으므로 나노 크기의 미세 반응용기 등으로 활용되기도 한다[1-5].

화학산업의 공정 중에서 물질의 분리는 중요한 한 분야를 차지하고 있다. 예를 들어, 질소, 산소, 에틸렌, 이산화탄소와 같은 가스 등은 대규모 공정에 자주 사용되며 혼합 상태에서 분리가 되어야 한

다. 여러 가지 분리 방법 중에서 박막을 이용하는 물질의 분리는 가장 빠르며, 또한 효과적이다. 박막 가운데서 무기질 박막은 유기질 박막에 비하여 고온과 산화제 등에 안정하여 다양한 분야에 적용될 수 있다[1]. 제올라이트 박막은 일종의 무기질 박막으로서 기체 또는 액체의 분리를 위한 분자체로 쓰일 수 있다. 일반적으로 제올라이트는 미세한 가루 형태로 합성되며, 이를 용도에 따라 접합제를 사용하여 작은 알갱이, 반지나 원기둥 등 다양한 형태로 다시 만들어서 사용한다. 제올라이트의 세공과 채널 등 구조적인 특성을 활용하여 물질의 분리 소재로서 이용하기 위해서는 제올라이트를 필름이나 박막의 형태로 만드는 것이 바람직하다.

박막은 크게 생물 박막과 인공 박막으로 나눌 수 있으며, 인공 박막은 다시 대칭과 비대칭 박막으로 분류할 수 있다. 대칭적 박막은 한 가지 물질로만 이루어져 있는 반면에, 비대칭적 박막은 화학적 조성과 구조가 다른 두 가지 이상의 물질로 구성되어 있다[2]. 비대칭적 제올라이트 박막은 일반적으로 어떤 지지체의 표면 위에 제올라이트를 합성함으로써 생성된다. 지지체로서는 비결정질의 실리카, 실리콘 기판, 유리, 알루미늄판, 철 섬유, 다공성 세라믹과 알루미늄 등 다양한 물질들이 사용되고 있다[5-19]. 이들의 제조 방법으로는 수열합성법[8, 9, 11, 19], 이차성장 수열합성법[13, 14, 18], 그리고 기

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hakwang@chonnam.ac.kr

상합성법[15] 등을 들 수 있다. 지지체를 제올라이트 합성 용액에 담가 지지체 위에 바로 제올라이트 박막을 생성시키는 수열합성법에서는 제올라이트의 전형적인 합성 변수와 함께 지지체의 성질도 고려되어야 하는데, 반응기 내에서 지지체가 놓이는 위치 등의 요소까지 고려하여야 한다. 지지체에 따라 제올라이트가 지지체의 표면에 붙어서 생성되어 바로 박막의 제조가 가능하기도 하지만, 그렇지 않은 경우에는 지지체 표면의 성질을 화학적 또는 기계적 처리로 변화시켜 박막을 생성하기도 한다[12]. 또한, 지지체의 표면에 제올라이트 씨앗 결정들을 물리적 결합 또는 화학결합을 이용하여 먼저 붙인 다음 합성 용액에 담가 제올라이트 박막을 제조하는 이차성장 수열합성법을 사용하기도 한다. 기상합성법에서는 지지체에 합성 모액을 분산, 코팅한 다음 기상에서 박막을 성장시킨다. 최근에 다공성 실리카로 처리한 α -알루미나 지지체 위에 MFI 제올라이트를 한 방향으로 정렬시킨 박막을 만들어 자일렌(xylene) 이성질체의 분리도를 크게 향상시켰다[16, 17]. 또한, α -알루미나의 FAU 제올라이트 박막은 Si/Al의 비와 이온교환된 양이온에 따라서 이산화탄소, 메탄, 질소의 투과도와 선택도가 달라졌다[18].

비대칭 박막은 대칭 박막에 비하여 기계적 강도가 세지만, 지지체와 제올라이트의 열팽창계수가 다르므로 박막에 균열이 생기게 되며, 이로 인하여 물질을 분리할 때 선택도가 많이 떨어지게 된다. 제올라이트 박막은 여러 산업 공정에 적용할 수 있는 많은 장점을 가지고 있다. 현재 새로운 지지체, 안정성, 선택도, 공업적 적용 등 많은 분야에서 연구가 진행되고 있지만, 균열이 생기지 않는 박막, 정렬된 박막의 제조 등을 위해서 앞으로도 많은 연구가 필요한 분야이기도 하다.

이 연구에서는 박막 제조 후에 쉽게 제거할 수 있는 종이와 섬유 그리고 유리섬유 필터 등을 지지체로 사용하여 수열합성법으로 NaA와 silicalite-1의 제올라이트 박막을 제조하였으며, 지지체의 종류에 따른 영향 인자에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2-1. 지지체

제올라이트 박막의 지지체로는 종이 필터(Whatman), 유리섬유 필터(Whatman), 면섬유 등을 사용하였다. 지지체는 그 크기를 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 로 절단하여 에탄올에서 30분 동안 환류시킨 후 상온에서 건조하였고, 톨루엔에서 다시 30분 동안 환류시켜 세척하였다. 세척된 지지체는 100°C 에서 3시간 건조하여 다음 반응에 사용하였다.

2-2. 제올라이트 종자 결정의 합성

제올라이트 NaA의 합성 및 박막의 제조에는 콜로이드 용액 상태의 Ludox HS-40(DuPont, 40 wt% SiO_2), sodium silicate(Junsei, 98% Na_2SiO_3), sodium aluminate(Kanto Chemical, 31-35% Na_2O , 34-39% Al_2O_3 , NaAlO_2), sodium hydroxide(Daejung, 98% NaOH) 등을 사용하였으며, silicalite-1의 합성 및 박막의 제조에는 tetraethyl orthosilicate(Junsei, 95% TEOS)와 tetrapropylammonium hydroxide(Acros Organics, 10% TPAOH)를 사용하였다.

약 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 크기의 제올라이트 NaA는 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=4:1:2:80$ 의 몰비로 합성하였다. 플라스틱 비커 두 개에 각각 증류수 20.0 g 씩을 넣고 여기에 NaAlO_2 6.3 g 과 콜로이드 실리카 10.0 g 을 각각 넣은 다음 약 10분 동안 교반하여 맑은 용액이 되도록 하

였다. 생성된 두 용액을 혼합하고 여기에 NaOH 용액을 넣어 상온에서 12시간 교반시킨 후 폴리프로필렌(Nalgen, 250 ml) 병에 담아 밀봉하여 오븐에 놓아두었다. 100°C 에서 6시간 반응시킨 후 상온으로 냉각하고, 생성된 NaA를 여과하여 반응 모액과 분리한 다음 증류수로 여러 번 세척하고 100°C 에서 2시간 동안 건조하였다.

크기가 약 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 인 silicalite-1은 TEOS:TPAOH: $\text{H}_2\text{O}=3:1:330$ 의 몰비로 합성하였다. 플라스틱 비커에 증류수 58.7 g , TEOS 9.4 g , TPAOH 29.0 g 을 함께 넣고 맑은 용액이 될 때까지 상온에서 약 6시간 교반시켜 주었다. 합성 겔을 고압 반응용기에 넣고 밀봉하여 180°C 에서 6시간 동안 교반을 하면서 반응시켰다. 생성된 silicalite-1을 여과해 내어 증류수로 여러 번 세척한 후 100°C 에서 3시간 동안 건조했다.

2-3. 제올라이트 박막의 제조

박막의 제조에는 지지체에 따라 지지체를 제올라이트 합성 겔에 넣고 바로 박막을 생성시키는 방법(일차성장, primary growth), 또는 제올라이트 종자 결정을 지지체에 화학결합을 이용하여 먼저 고정하고 정한 다음 박막이 종자 결정 위에서 성장하게 하는 방법(이차성장, secondary growth)을 사용하였다.

지지체와 제올라이트 결정의 표면에는 수산기(OH)가 있으므로, 이 두 가지를 화학결합시키기 위하여 각각 톨루엔 용매에서 3-chloropropyltrimethoxysilane(CPMS) 화합물과 반응시켜서 표면에 먼저 chloropropyl 작용기를 매달았다. 그리고 가운데 연결자로 polyethylenimine(PEI)을 사용하여 지지체와 종자 결정을 결합시켰다[20, 21].

NaA의 박막은 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 증류수 60 g 씩 들어 있는 두 개의 플라스틱 비커에 Na_2SiO_3 12.2 g 과 NaAlO_2 14.0 g 을 각각 넣고 교반을 시켜 맑은 용액이 되게 하였다. 두 용액을 혼합하고 NaOH 용액을 넣어준 후에 상온에서 4시간 동안 교반하였다. 생성된 겔 용액을 폴리프로필렌 병에 옮기고, 그 속에 지지체를 수직으로 세운 다음 밀봉하여 100°C 오븐에 놓아두어 지지체 위에 박막이 생성되도록 하였다. Silicalite-1 박막의 제조 방법은 다음과 같다. 증류수 58.7 g 과 TPAOH 29.0 g 을 혼합하여 교반하면서 여기에 TEOS 9.4 g 을 서서히 첨가하였다. 혼합 용액을 상온에서 6시간 더 교반시키고 고압 반응용기에 넣었다. 그 속에 지지체를 수직으로 세우고 밀봉하여 180°C 오븐에서 박막이 생성되도록 하였다. 지지체 위에 생성된 제올라이트 박막은 반응 모액과 분리하여 증류수로 여러 차례 세척한 후 100°C 오븐에서 약 2시간 건조시켰다.

제올라이트 NaA 및 silicalite-1 박막을 제조할 때 지지체에 종자 결정을 먼저 고정했는지의 여부, 성분의 몰비, 반응 온도 등 실험 조건을 Table 1과 2에 나타내었다.

2-4. 분석

제올라이트와 제올라이트 박막의 결정 분석 및 결정화 정도의 측

Table 1. Synthesis conditions for preparation of zeolite NaA membranes

Method	Seeding	$\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Crystallization time (h)
A-1	×	2 : 1 : 3.8 : 160	100	6
A-2	○	2 : 1 : 3.8 : 160	100	6
A-3	○	2 : 1 : 3.8 : 160	100	12

Table 2. Synthesis conditions for preparation of silicalite-1 membranes

Method	Seeding	TEOS:TPAOH:H ₂ O	Temp. (°C)	Crystallization time (h)
S-1	×	3 : 1 : 330	180	12
S-2	○	3 : 1 : 330	180	6
S-3	×	7 : 1 : 330	180	12
S-4	○	7 : 1 : 330	180	6

정에는 Rigaku(Model R-XAS, Japan) X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, XRD)를 이용하였다. X-선은 Ni 필터를 통과한 CuK α -선을 사용하였으며, 40 kV 및 40 mA의 조건에서 회절 반사각(2 θ)을 5°에서 60°까지 변화시키면서 분석하였다. 그리고 지지체, 제올라이트 종자 결정, 제올라이트 박막 등의 표면 모양과 결정 형태를 주사형 전자현미경(scanning electron microscope, SEM; Jeol JSM-5400, Japan)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 종이 필터 위에 제올라이트 박막의 성장

제올라이트 NaA 박막을 종이 필터 위에 생성시키기 위하여 Table 1에 요약한 A-1, A-2, A-3방법 등을 사용하였으며, 지지체로 사용된 종이 필터의 SEM 사진을 Fig. 1(a)에 나타내었다. 먼저 에탄올과 톨루엔으로 세척한 종이 필터를 합성 모액에 넣고 지지체 위에 바로 박막을 생성하게 하는 A-1 반응에서는 박막이 필터 위에 붙어 생성되지 않고, 반응 용기 내에 제올라이트 NaA 결정들이 따로 합성되

었으며, 종이 필터에는 제올라이트가 거의 붙어 있지 않았다. 그러나 CPMS와 PEI를 사용하여 NaA 종자 결정을 종이 필터에 결합시킨 지지체(Fig. 1(b))를 사용한 A-2와 A-3 반응에서는 필터에 붙어 있는 NaA 종자로부터 제올라이트 NaA가 이차성장하여 종이 필터의 형태에 따라 박막이 잘 형성된 것을 SEM으로 관찰할 수 있었다(Fig. 1(c)). 반응 시간이 다른 이들 반응에서는 박막을 구성하고 있는 제올라이트의 형태가 약간 달랐으며, 반응 시간이 긴 A-3 반응에서 생성된 제올라이트 박막의 X-선 회절 패턴을 Fig. 3(b)에 나타냈으며, 또한 비교를 위하여 종이 필터 지지체에 기인한 패턴을 Fig. 3(a)에 나타내었다. 문헌에 나와 있는 회절 패턴과 비교해 보면 종이 필터 위에 NaA 제올라이트가 형성되었음을 알 수 있다[22].

제올라이트 NaA 박막의 제조시와 마찬가지로 silicalite-1 박막 제조의 경우에서도 지지체를 합성 모액에 바로 넣고 박막을 형성하게 하는 반응(S-1과 S-3)에서는 종이 필터 위에 박막이 생성되지 않았다. 그러나 silicalite-1 종자 결정이 결합되어 있는 지지체(Fig. 2(a))를 사용한 S-2와 S-4 반응에서는 silicalite-1 박막이 형성되었다. S-2 반응에서는 형성된 박막이 종이 필터 전체를 완전하게 덮지는 못하였지만(Fig. 2(b)), TEOS의 양이 상대적으로 많은 S-4 반응 조건에서는 종이 필터 위에 silicalite-1 박막이 전체적으로 잘 형성되었음을 SEM으로 관찰할 수 있었다. S-4 반응에서 생성된 박막의 표면을 확대한 SEM 사진을 Fig. 2(c)에 나타냈으며, X-선 회절 패턴을 Fig. 3(c)에 나타내었다.

지지체에 제올라이트 결정 입자를 결합시키기 위하여 사용된 CPMS와 PEI가 제올라이트 박막의 형성에 미치는 영향에 대해서

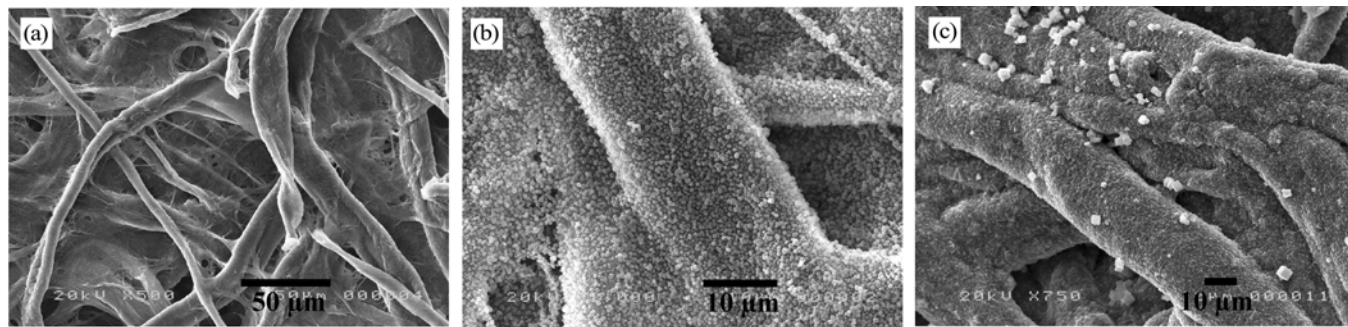


Fig. 1. SEM images showing: (a) the morphology of filter paper, (b) zeolite NaA crystals attached to the surface of filter paper, (c) zeolite NaA membrane on filter paper after the reaction A-3.

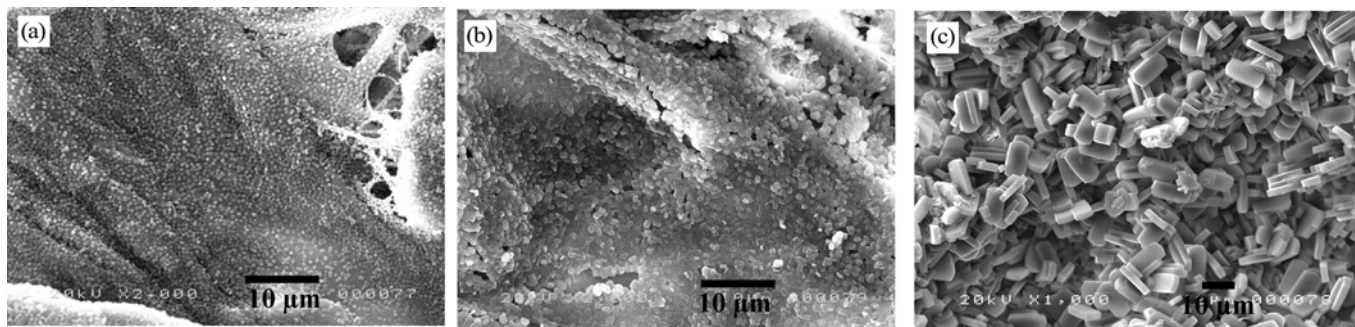


Fig. 2. SEM images showing: (a) silicalite-1 crystals attached to the surface of filter paper, (b) silicalite-1 membrane on filter paper after the reaction S-2, (c) silicalite-1 membrane on filter paper after the reaction S-4.

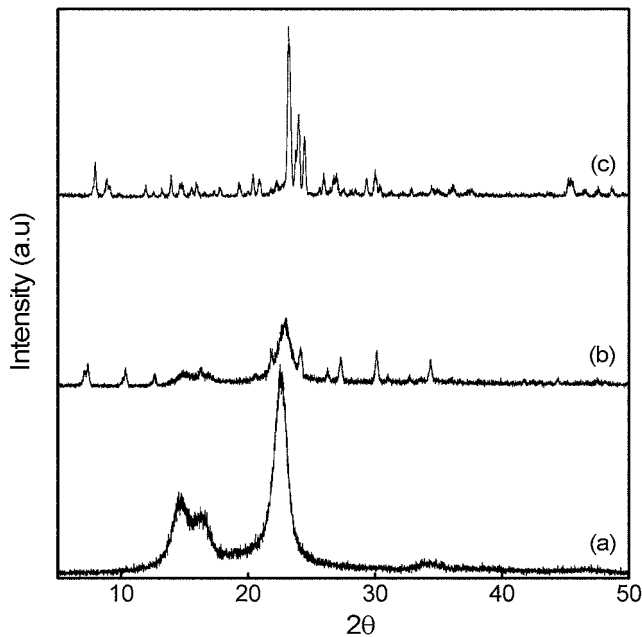


Fig. 3. XRD patterns of (a) a bare filter paper, (b) zeolite NaA membrane on filter paper after the reaction A-3, and (c) silicalite-1 membrane on filter paper after the reaction S-4.

조사하였다. 종이 필터에 단지 CPMS 또는 CPMS/PEI로 처리하고 종자 결정을 붙이지 않은 지지체 위에는 NaA나 silicalite-1 박막이 형성되지 않았다.

3-2. 면섬유에 제올라이트 박막의 합성

면섬유는 셀룰로오스가 94~98%로 주성분을 이루고, 약간의 리그닌, 펙틴, 단백질 등으로 이루어져 있다. Mintova 등은 면섬유를 화학적, 기계적으로 처리를 하여 섬유의 불순물을 제거한 후에 제올라이트를 섬유 위에 바로 합성하였다[11, 12]. 이 연구에서는 면섬유에 제올라이트 NaA 종자 결정을 화학결합에 의해 먼저 고정화한 후 그 위에 박막을 생성시켰다.

제올라이트 합성 모액에 유기용매로 세척한 면섬유를 넣고 바로 박막을 생성하게 하는 A-1 반응은 면섬유 위에 NaA 박막이 형성되지 않았으며, 다만 합성된 제올라이트 입자들이 묻쳐서 섬유 위에 군데군데 묻어 있는 것을 볼 수 있었다. 반면에, NaA 종자 결정이 CPMS/PEI 연결자로 결합한 면섬유(Fig. 4(a))를 사용한 A-2 반응에서는 제올라이트 NaA가 종자로부터 이차성장하여 박막이 면섬

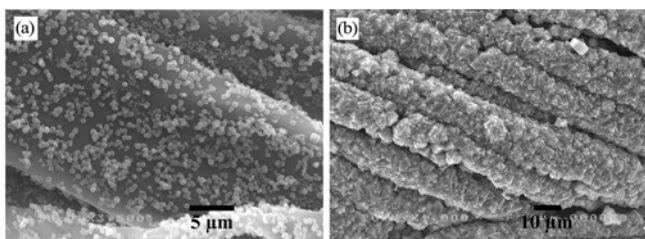


Fig. 4. SEM images showing: (a) zeolite NaA crystals attached to the surfaces of cotton fibers, (b) zeolite NaA membrane on cotton fibers after the reaction A-2.

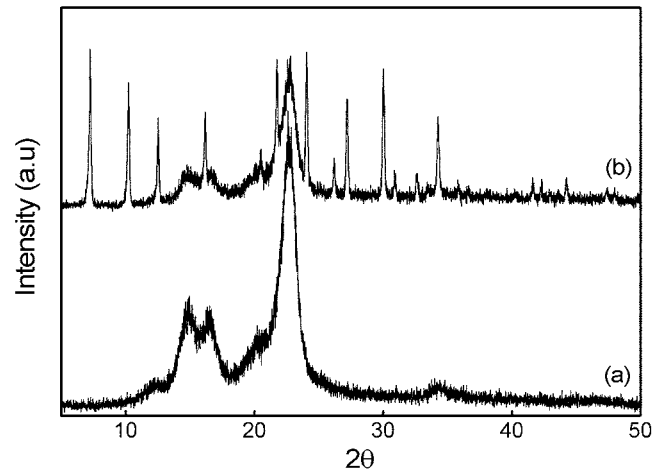


Fig. 5. XRD patterns of (a) cotton, (b) zeolite NaA membrane after the reaction A-2 on cotton.

유의 형태를 따라 잘 형성되었음을 관찰할 수 있다(Fig. 4(b)). Fig. 5에는 지지체로 사용된 면섬유와 면섬유 위에 형성된 제올라이트 NaA 박막의 XRD 패턴을 함께 나타내었다.

면섬유 위에는 silicalite-1 박막이 형성되지 않았다. 제올라이트 종자를 사용하지 않은 S-1과 S-3 반응에서는 silicalite-1 결정들이 면섬유 사이에서 형성되어 물리적으로 부착되어 있는 것을 볼 수 있었고, 종자를 사용한 S-2와 S-4 반응에서는 제올라이트가 종자 결정에서 이차 성장하였지만 면섬유에서 떨어져 나와 있는 모습을 관찰할 수 있었다.

3-3. 유리섬유 필터에 silicalite-1 박막의 합성

유리섬유의 주성분은 제올라이트와 같이 실리카와 알루미늄이며, 여기에 약간의 광물질이 혼합되어 있어서 제올라이트 박막의 지지체로 많이 연구되고 있다[19]. 유리섬유는 염기성 용액에 녹기 때문에 강한 염기성 용액에서 합성되는 NaA 박막은 제조할 수 없었으며, 유리섬유 필터 위에 silicalite-1 박막의 제조를 시도하였다. 이 경우에는 TEOS와 TPAOH의 몰비 그리고 종자 결정이 부착되어 있는가에 따라 각각 다른 결과가 얻어졌다.

Silicalite-1 종자 결정이 결합하여 있지 않은 유리섬유를 사용한 S-1과 S-3의 실험에서는 박막이 형성되지 않았다. 그러나 TEOS와 TPAOH의 몰비에 따라 크기가 다른 silicalite-1 결정들이 유리섬유 표면에 붙어서 합성되었음을 볼 수 있었다. 지지체로 사용된 유리섬유 필터와 S-1 및 S-3 반응에 의해 유리섬유 위에서 합성된 silicalite-1 결정의 SEM 사진을 Fig. 6(a), (b), (c)에 각각 나타내었다.

유리섬유에 먼저 silicalite-1 종자 결정을 결합시킨 후에 지지체로 사용한 S-4 반응에서는 silicalite-1 결정들이 유리섬유 필터 사이를 가득 채우면서 자라나 박막이 잘 생성되어 있음을 관찰할 수 있다(Fig. 6(d)).

4. 결 론

이 연구에서는 종이 필터, 면섬유, 유리섬유 필터 등을 지지체로 사용하여 제올라이트 NaA 또는 silicalite-1의 박막을 제조하였다. 이와 같은 지지체를 사용할 경우에는 제올라이트 박막을 그 지지체

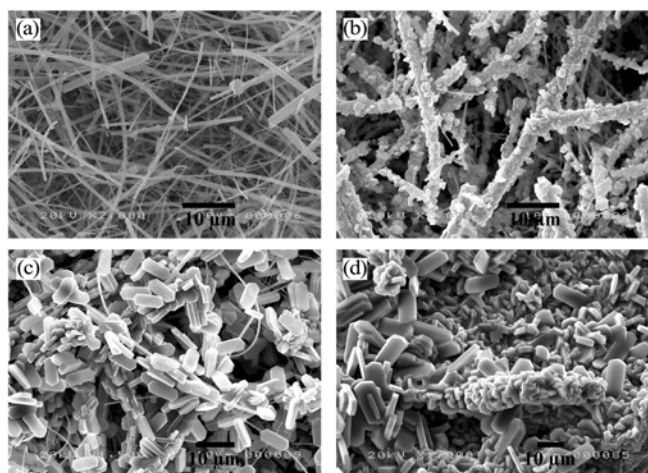


Fig. 6. SEM images showing: (a) the glass fibers, (b) silicalite-1 crystals synthesized on the surfaces of glass fibers after the reaction S-1, (c) after the reaction S-3, (d) silicalite-1 membrane on glass filter after the reaction S-4.

위에 바로 생성시키기는 어려웠지만, 화학결합을 이용하여 지지체에다 먼저 제올라이트 종자 결정들을 고정해준 후 그 위에 제올라이트를 이차 성장시킬 경우에는 제올라이트 박막이 잘 형성됨을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 2003년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구 되었으며, 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Bein, T., "Synthesis and Applications of Molecular Sieve Layers and Membranes," *Chem. Mater.*, **8**(8), 1636-1653(1996).
2. Tavoraro, A. and Drioli, E., "Zeolite Membranes," *Adv. Mater.*, **11**(12), 975-996(1999).
3. Caro, J., Noack, M., Kölsch, P. and Schäfer, R., "Zeolite Membranes—state of Their Development and Perspective," *Microporous Mesoporous Mat.*, **38**(1), 3-24(2000).
4. Noack, M., Kölsch, P., Toussaint, P. and Caro, J., "Molecular Sieve Membranes for Industrial Application: Problems, Progress, Solutions," *Chem. Eng. Technol.*, **25**(3), 221-230(2002).
5. Valtchev, V., Mintova, S. and Konstantinov, L., "Influence of Metal Substrate Properties on the Kinetics of Zeolite Film Formation," *Zeolites*, **15**(8), 679-683(1995).
6. Valtchev, V., Schoeman, B. J., Hedlund, J., Mintova, S. and Sterte, J., "Preparation and Characterization of Hollow Fibers of Silicalite-1," *Zeolites*, **17**(5-6), 408-415(1996).
7. Valtchev, V., Hedlund, J., Schoeman, B. J., Sterte, J. and Mintova, S., "Deposition of Continuous Silicalite-1 Films on Inorganic

- Fibers," *Microporous Materials*, **8**(1-2), 93-101(1997).
8. Okada, K., Shinkawa, H., Takei, T., Hayashi, S. and Yasumori, A., "In-situ Coating of Zeolite Na-A on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass Fibers," *J. Porous Mat.*, **5**(2), 163-168(1998).
9. Zhang, F.-Z., Fuji, M. and Takahashi, M., "In-situ Growth of Continuous *b*-Oriented MFI Zeolite Membranes on Porous α -Alumina Substrates Precoated with a Mesoporous Silica Sub-layer," *Chem. Mater.*, **17**(5), 1167-1173(2005).
10. Yamazaki, S. and Tsutsumi, K., "Synthesis of an A-Type Zeolite Membrane on Silicon Oxide Film-Silicon, Quartz Plate and Quartz Fiber Filter," *Microporous Materials*, **4**(2-3), 205-212(1995).
11. Valtchev, V., Mintova, S., Vulchev, I. and Lazarova, V., "Influence of Reactive Radicals in Cellulose Fibers on the Formation of Zeolite Coating," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2087-2088(1994).
12. Mintova, S. and Valtchev, V., "Deposition of Zeolite A on Vegetable Fibers," *Zeolites*, **16**(1), 31-34(1996).
13. Bernal, M., Xomeritakis, G. and Tsapatsis, M., "Tubular MFI Zeolite Membranes Made by Secondary (seeded) Growth," *Catal. Today*, **67**(1-3), 101-107(2001).
14. Lai, R. and Gavalas, G. R., "Surface Seeding in ZSM-5 Membrane Preparation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(11), 4275-4283(1998).
15. Dong, J., Payzant, E. A., Hu, M. Z. C. and Depaoli, D. W., "Synthesis of MFI-type Zeolite Membranes on Porous α -alumina Supports by Wet Gel Crystallization in the Vapor Phase," *J. Mater. Sci.*, **38**(5), 979-985(2003).
16. Lai, Z., Bonilla, G., Diaz, I., Nery, J. G., Sujaoti, K., Amat, M. A., Kokkoli, E., Terasaki, O., Thompson, R. W., Tsapatsis, M. and Vlachos, D. G., "Microstructural Optimization of a Zeolite Membrane for Organic Vapor Separation," *Science*, **300**(5618), 456-460(2003).
17. Lai, Z., Tsapatsis, M. and Nicolich, J. P., "Siliceous ZSM-5 Membranes by Secondary Growth of *b*-Oriented Seed Layers," *Adv. Funct. Mater.*, **14**(7), 716-729(2004).
18. Hasegawa, Y., Tanaka, T., Watanabe, K., Jeong, B.-H., Kusakabe, K. and Morooka, S., "Separation of $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ and $\text{CO}_2\text{-N}_2$ Systems Using Ion-exchanged FAU-type Zeolite Membranes with Different Si/Al Ratios," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(2), 309-313(2002).
19. Larlus, O., Valtchev, V., Patarin, J., Faust, A.-C. and Maquin, B., "Preparation of Silicalite-1/Glass Fiber Composites by one- and Two-Step Hydrothermal Synthesis," *Microporous Mesoporous Mat.*, **56**(2), 175-184(2002).
20. Lee, G. S., Lee, Y.-J., Ha, K. and Yoon, K. B., "Preparation of Flexible Zeolite-Tethering Vegetable Fibers," *Adv. Mater.*, **13**(19), 1491-1495(2001).
21. Ha, K., Chun, Y. S., Kulak, A., Park, Y. S., Lee, Y.-J. and Yoon, K. B., "Polyamines as Strong Covalent Linkers for the Assembly of Mono and Double Layers of Zeolite Crystals on Glass," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, 3137-3144(2001).
22. Treacy, M. M. J. and Higgins, J. B., "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites," 4th Ed., International Zeolite Association, Elsevier(2001).