

## 배향된 MFI 제올라이트 박막의 제조

송경근 · 하 광<sup>†</sup>

전남대학교 응용화학공학부  
500-757 광주시 북구 용봉동 300  
(2006년 1월 12일 접수, 2006년 4월 13일 채택)

## Preparation of Oriented MFI Zeolite Membranes

Kyeong-Keun Song and Kwang Ha<sup>†</sup>

Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, 300, Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea  
(Received 12 January 2006; accepted 13 April 2006)

### 요 약

Anodic alumina(Anodisc)를 지지체로 사용하여 MFI 제올라이트 박막을 제조하였다. 먼저 화학결합을 이용하여 지지체에 silicalite-1 종자 결정( $a$ -축 길이 1.2  $\mu\text{m}$ )을 결합시켰고, 제올라이트 단층막으로 덮인 지지체 위에 이차성장 수열합성법을 사용하여 결정들이  $a$ -축과  $b$ -축으로만 배향된 제올라이트 박막을 형성하였다. 제조된 박막은 주사형 전자현미경으로 관찰하였고, X-ray 회절로 분석하였다.

**Abstract** – MFI zeolite membranes were prepared on anodic alumina (Anodisc) as support. First, silicalite-1 ( $\approx 1.2 \mu\text{m}$ ) seed crystals were attached to the surface of the support via chemical bonding, and the  $a$ - and  $b$ -axis oriented zeolite membranes could be synthesized on the support coated with the monolayer of the seed crystals by secondary growth hydrothermal synthesis. The zeolite membranes prepared were characterized using scanning electron microscope and analyzed by X-ray diffraction.

**Key words:** Zeolite Membranes, Anodisc, MFI, Silicalite-1

### 1. 서 론

제올라이트는 결정성 알루미늄규산염의 일종으로서 내부에는 삼차원적으로 나노미터 크기의 세공과 채널이 규칙적으로 발달되어 있으며, 이온교환제, 흡착제, 고체 산촉매 또는 크기·형상선택성 촉매로서 화학공업 등에 널리 이용되고 있다[1]. 그리고 제올라이트는 그 세공의 크기가 분자들의 크기와 비슷하여 물질을 분자들의 크기별로 분리할 수 있으며, 기계적, 열적, 화학적 안정성이 매우 뛰어나기 때문에 물질을 분리하는 박막의 재료로써 이용하기 위한 연구가 많이 되어 왔다[2-5]. 최근에는 제올라이트 박막의 연구가 탄화수소 화합물의 분리에 효과가 뛰어난 silicalite-1 및 ZSM-5와 같은 MFI 제올라이트에 보다 집중되고 있다[6-8].

MFI 제올라이트 종류의 결정에는 길이가 가장 긴  $a$ -축 방향으로 세공이 존재하지 않지만,  $a$ -축 방향으로 타원형( $0.51 \times 0.55 \text{ nm}$ ) 세공을 가진 지그재그형 채널과  $b$ -축 방향으로 거의 원형( $0.54 \times 0.56 \text{ nm}$ ) 모양의 직선 채널이 발달되어 있으며, 이 두 가지 채널이 서로 교차하면서 삼차원 구조의 다공성 결정을 형성하고 있다. 세공 크기와

채널 구조가 박막을 형성하는 MFI 제올라이트 결정의 방향에 따라 달라지므로, 박막에서 결정의 방향은 물질의 분리 및 분자의 흡착과 배향성에 커다란 영향을 주게 된다. 따라서, MFI 제올라이트 박막의 생성 연구에서는 결정의 방향성 제어가 연구의 중요한 한 부분을 차지하고 있다[6-9].

제올라이트 박막의 제조 방법에는 지지체를 제올라이트 합성 용액에 담가 지지체 위에 바로 제올라이트 박막을 생성시키는 일차성장 수열합성법[8, 10]과 지지체의 표면에 제올라이트 종자 결정들을 물리적 또는 화학적 결합을 이용하여 먼저 붙인 다음 합성 용액에 담가 제올라이트 박막을 제조하는 이차성장 수열합성법 등이 있다[6, 7, 15]. MFI 제올라이트 박막의 지지체로서는 실리카, 실리콘 기판, 유리, 알루미늄판, 철 섬유 등 다양한 물질들이 사용되고 있지만, 제올라이트와 성분이 유사하고 표면에 수산기가 존재하는 다공성 세라믹과 알루미늄 등이 지지체의 대부분을 차지하고 있다[11-16]. 그러나 일반적으로 다공성 세라믹과 알루미늄의 경우 기공의 크기가 균일하지 않고 기공의 형태가 구부러진 모양을 가지고 있어 박막의 지지체로 적용하기에는 한계가 있다.

최근에 제올라이트 박막의 지지체로 사용되고 있는 양극 알루미늄(anodic alumina, Anodisc)은 고순도의 평평한 알루미늄 금속을

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: hakwang@chonnam.ac.kr

양극에서 산화시키는 방법으로 제조한다. Anodisc에는 약 200 nm 크기의 구멍들이 수직으로 나 있고, 그 끝에 20~30 nm 크기의 작은 구멍들이 분포되어 있다. 이러한 Anodisc는 50~60%에 해당하는 높은 공극률을 가지고 있으며, 기계적 강도가 높고 화학적으로도 안정하므로 박막의 지지체로서 좋은 조건을 갖추고 있다[10]. 그리고 수습에서 수백 나노미터까지 다양한 크기의 세공을 균일하게 가지고 있는 Anodisc를 제조할 수 있기 때문에, 그 세공을 이용하여 금속뿐만 아니라 여러 가지 물질의 나노와이어, 나노튜브 등을 제조하는 연구가 활발하게 진행되고 있다[17, 18]. 나아가서 평평한 Anodisc 위에 MFI 제올라이트 결정을 한 방향으로 배향시킨 박막을 제조하게 되면 물질을 분리하는 박막으로서뿐만 아니라 광학이나 전자 장치의 재료로도 응용할 수 있으리라 본다.

이 연구에서는 Anodisc를 지지체로 사용하여 일차성장 또는 이차성장 수열합성법으로 Anodisc 위에 배향된 MFI 제올라이트 박막의 제조를 시도하였다. 이차성장 수열합성법의 경우에는 제올라이트 종자 결정을 먼저 화학결합을 이용하여 *b*-축 방향으로 정렬시켜 단층막으로 Anodisc에 접합시킨 다음 박막 제조에 사용하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 지지체

제올라이트 박막의 지지체로는 Anodisc(Whatman, No. 13, 직경 13 mm)를 사용하였다. Anodisc를 먼저 에탄올에 넣고 30분 동안 환류시킨 후 상온에서 건조하였고, 톨루엔에서 다시 30분 동안 환류시켜 세척하였다. 세척된 지지체는 100 °C에서 3시간 건조한 후 박막 제조에 사용하였다.

### 2-2. 제올라이트 종자 결정의 합성

Silicalite-1 제올라이트 종자의 합성에는 tetraethyl orthosilicate(Junsei, 95% TEOS)와 tetrapropylammonium hydroxide(Acros Organics, 10% TPAOH)를 사용하여 *c*-축 길이가 약 0.5, 1.2 또는 4 μm 크기인 세 가지 종류의 결정을 합성하였다.

약 0.5 μm 크기의 silicalite-1은 TEOS : TPAOH : H<sub>2</sub>O = 3 : 1 : 300의 몰비로 합성하였다. 플라스틱 비커에 증류수 51.0 g, TEOS 9.4 g, TPAOH 29.0 g을 함께 넣고 맑은 용액이 될 때까지 상온에서 약 6 시간 동안 교반하여 합성 모액을 만들었다. 고압반응술에 합성 모액을 넣고 180 °C에서 6시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 반응이 끝난 후 고압반응술을 상온에서 충분히 냉각시켰고, 생성된 silicalite-1 결정을 합성 모액과 분리한 다음 증류수로 여러 차례 세척하였다. 세척된 결정을 100 °C에서 약 3시간 동안 건조한 후 550 °C에서 3시간 소성하여 구조지지체 화합물로 사용된 TPAOH를 제거하였다.

크기가 대략 1.2 μm인 silicalite-1 결정은 TEOS : TPAOH : H<sub>2</sub>O = 7 : 1 : 300의 몰비로 그리고 대략 4 μm 크기의 결정은 TEOS : TPAOH : H<sub>2</sub>O = 7 : 1 : 500의 몰비로 위에 언급한 방법과 유사하게 합성하였다.

### 2-3. 제올라이트 박막의 제조

박막의 제조에는 Anodisc를 제올라이트 합성 모액에 넣고 바로 박막을 생성시키는 방법(일차성장, primary growth) 또는 제올라이트 종자 결정을 지지체에 화학결합을 이용하여 먼저 고정시킨 다음

박막이 종자 결정 위에서 성장하게 하는 방법(이차성장, secondary growth)을 사용하였다.

Anodisc에 종자 결정들을 정렬시켜 화학 결합시키기 위하여, 먼저 지지체와 제올라이트를 각각 톨루엔 용매에서 3-chloropropyltrimethoxysilane 화합물과 반응시켜서 표면에 먼저 chloropropyl 작용기를 매달았다. 그리고 가운데 연결자로 polyethylenimine을 사용하였으며[19], Anodisc 양옆에 유리판(18 mm × 18 mm)을 대고 초음파 접합 방법을 이용하여 지지체와 종자 결정을 결합시켰다[20].

합성 모액의 출발 물질로는 TEOS와 NaOH(Daejung, 98%)를 사용하였고, MFI 제올라이트의 구조 지지체 화합물로서 TPAOH나 tetrapropylammonium bromide(Aldrich, 98% TPABr)를 사용하였다. TPAOH를 사용한 경우에는 NaOH를 혼합하지 않았다.

NaOH 용액에 TEOS를 넣고 상온에서 약 4시간 교반한 후 TPABr을 넣고 2시간 더 교반하여 합성 모액을 제조하였다. 합성 모액이 담긴 고압반응술에 제올라이트 종자가 결합된 Anodisc를 테프론 지지대를 이용하여 수직으로 세우고 고정된 후 고압반응술을 밀봉하였다. 고압반응술을 건조기에 넣고 100~180 °C에서 12~72시간 동안 반응시켜 Anodisc 지지체 위에 박막이 생성되도록 하였다. 표면에 제올라이트 박막이 생성된 Anodisc를 합성 모액과 분리하여 증류수로 여러 차례 세척한 후 100 °C에서 약 2시간 건조하였다. 주형 화합물을 제거하기 위하여 500 °C에서 4시간 소성하였다.

### 2-4. 분석

합성된 제올라이트와 제올라이트 박막은 Rigaku(Model R-XAS, Japan) X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, XRD)로 분석하였다. Ni 필터를 통과한 CuKα X-선을 사용하였고, 40 kV와 40 mA의 조건에서 선회절 반사각(2θ)을 5°~50°까지 변화시키면서 측정하였다. 제올라이트와 제올라이트 박막의 표면 모양 및 결정 형태는 주사형 전자현미경(scanning electron microscope, SEM, Jeol JSM-5400, Japan)으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Anodisc에 제올라이트 종자 결정의 결합

지지체로 사용된 Anodisc의 면과 silicalite-1 종자 결정의 크기에 따라서 두 물질 간의 결합 상태가 다르게 나타났다. Anodisc에 0.5 μm 크기의 작은 결정을 결합시킨 경우에는 면에 따라서 결정들이 비교적 고르게 분산되어 결합된 곳(Fig. 1(a))과 결정들이 서로 뭉쳐서 한 방향으로 정렬되지 못한 채 붙어 있는 곳(Fig. 1(b))이 함께 보였다. Anodisc의 표면에는 많은 구멍이 나 있으며(Fig. 2), 구멍에 비하여 종자 결정의 크기가 상대적으로 작다면 결정들이 구멍으로 들어가게 되어 결정들을 한 방향으로 완전히 정렬시켜 결합시키기가 어렵게 된다. 따라서 제올라이트의 크기가 너무 작은 경우에는 종자 결정으로 사용하기에 적당하지 않은 것으로 보인다.

크기가 약 4 μm인 제올라이트 종자 결정을 접합시킨 Anodisc의 전자현미경 사진을 Fig. 1(c)에 나타내었다. 이 경우에는 Anodisc에 종자 결정들이 잘 결합되지 않았으며, 단층막 위에 물리적으로 붙어 있는 결정들을 톨루엔 용매에서 초음파 진동을 이용하여 제거하는 과정에서 많은 양의 제올라이트가 다시 떨어져 나가 이차성장 수열합성법의 지지체로 이용할 수가 없었다.

Fig. 1(d)에 크기가 대략 1.2 μm인 silicalite-1 결정을 고정시킨

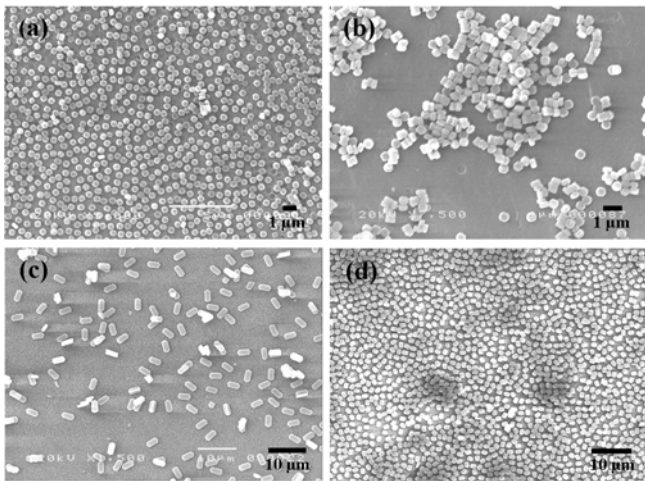


Fig. 1. SEM images of the Anodiscs attached with silicalite-1 crystals with different sizes of (a) 0.5  $\mu\text{m}$ , (b) 0.5  $\mu\text{m}$ , (c) 4  $\mu\text{m}$ , and (d) 1.2  $\mu\text{m}$ .

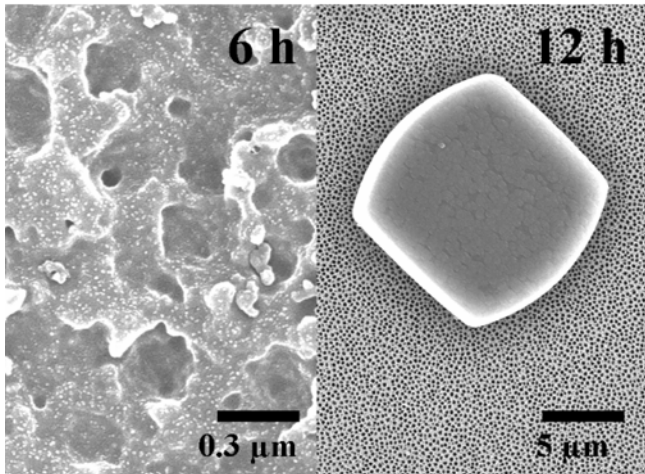


Fig. 2. SEM images showing the surfaces of Anodiscs after hydrothermal reaction in the synthesis gel with a molar composition of  $\text{TEOS} : \text{TPABr} : \text{NaOH} : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1 : 300$  at  $180^\circ\text{C}$  for 6 h and 12 h.

Anodisc의 전자현미경 사진을 나타내었다. 제올라이트 결정들이 비교적 고르게 분산되어 있으며,  $b$ -축 방향으로만 정렬되어 Anodisc 위에 단층막을 형성하고 있는 것을 볼 수 있다.

Anodisc의 한쪽 면에는 약 200 nm 크기의 구멍이 나 있고, 그 반대 면에는 20~30 nm 크기의 구멍을 가지고 있다. 제올라이트 종자 결정의 결합 정도는 결정의 크기에 따라서 차이를 보여 주었지만, Anodisc 면에 따라서도 많은 차이를 보여 주었다. 제올라이트 결정들은 Anodisc의 작은 구멍을 가진 면에 결합이 더 잘 되었다. 이것은 이쪽 면이 그 반대 면에 비하여 표면이 더 고르고, 또한 구멍이 작아서 제올라이트 결정과 접합할 수 있는 면적이 넓기 때문으로 보여진다. 그리고 물리적으로 붙어 있는 제올라이트 종자를 제거하여 단층막을 형성하는 과정에서 Anodisc의 큰 구멍 면에 붙어 있는 결정들이 훨씬 더 많이 떨어져 나감을 확인할 수 있었다.

Anodisc 표면에 제조된 MFI 제올라이트 박막의 형태와 XRD 측

정은 작은 구멍을 가진 면을 기준으로 하였다. XRD로 분석한 결과에 의하면 Anodisc는 아무런 회절 피크를 나타내지 않는 무정형 상태였으며, silicalite-1 종자 결정들이  $b$ -축 한 방향으로만 정렬되어 결합된 Anodisc는 MFI 제올라이트 결정이 나타내는  $(0\ k\ 0)$  면의 특성 회절 피크만을 보였다.

### 3-2. 일차성장법을 이용한 MFI 제올라이트 박막의 합성

일차성장 수열합성법으로 Anodisc에 바로 MFI 제올라이트 박막을 제조하기 위하여 주형 화합물로서 TPAOH나 TPABr을 사용하였다. TPAOH를 사용한 경우에는  $\text{TEOS} : \text{TPAOH} : \text{H}_2\text{O} = x : 1 : 300$  ( $x=3$  또는 8)의 몰비로 합성 모액을 제조하였다. TPAOH가 혼합된 합성 모액에서는 조성에 관계없이 Anodisc가 녹아 버려서 박막이 생성되지 않았다.

TPABr의 경우에는  $\text{TEOS} : \text{TPABr} : \text{NaOH} : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1 : 300$ 의 몰비로 합성 모액을 제조하였다. Anodisc를 합성 모액에 담가  $180^\circ\text{C}$ 에서 6시간 동안 반응을 시킨 경우에는 제올라이트 결정이 아직 형성되지 않았으며, 겔 형태로 Anodisc 표면에 남아 있는 것을 볼 수 있었다(Fig. 2, 6h). 그러나 합성 시간을 12시간으로 늘렸을 때에는 Anodisc 위에 연속적인 박막은 형성되지 않았지만, 약 10  $\mu\text{m}$  크기의 제올라이트 결정들이 군데군데 발견되었다(Fig. 2, 12h).

### 3-3. 이차성장법을 이용한 MFI 제올라이트 박막의 합성

이차성장 수열합성법을 이용한 MFI 제올라이트 박막의 제조를 위해서 지지체로 1.2  $\mu\text{m}$  크기의 silicalite-1 종자 결정이 단층막으로 결합된 Anodisc(Fig. 1(d))를 사용하였다.

$\text{TEOS} : \text{TPABr} : \text{NaOH} : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1 : x$  ( $x = 200$  또는 300)의 몰비 조성을 가지는 합성 모액으로  $180^\circ\text{C}$ 에서 12시간 합성한 제올라이트 박막의 형태와 그 단면의 전자현미경 사진을 Fig. 3에 나타냈으며, X-선 회절 패턴을 Fig. 4에 나타내었다. 종자 결정을 사용하지 않은 Anodisc 지지체 위에는 제올라이트 결정만 드문드문 생성되었지만, 종자 결정이 단층막으로 뒤덮인 Anodisc에서는 지지체에 결합된 결정으로부터 제올라이트가 성장하여 연속적인 제올라

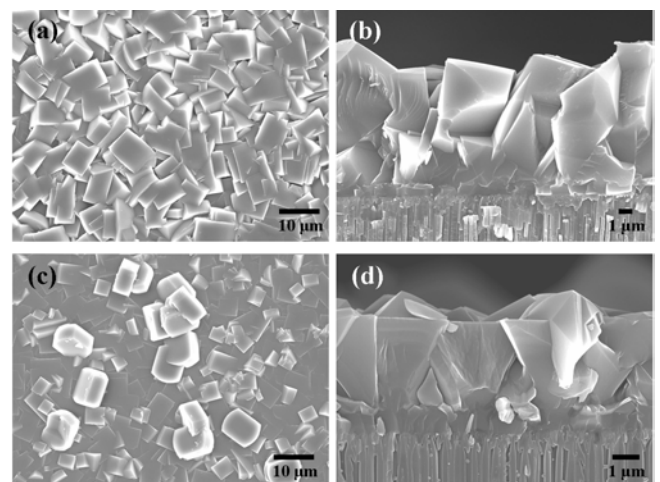


Fig. 3. SEM images (a, c: top views; b, d: cross sections) of the MFI zeolite membranes on Anodisc prepared in the synthesis gel with a molar composition of  $\text{TEOS} : \text{TPABr} : \text{NaOH} : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1 : x$ , where  $x$  is 200 (a, b) or 300 (c, d), at  $180^\circ\text{C}$  for 12 h.

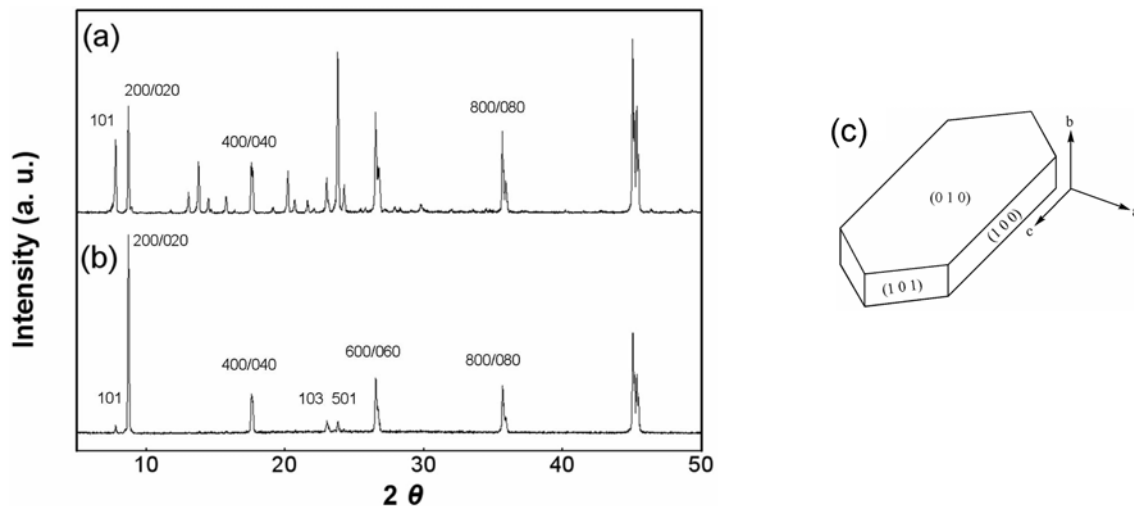


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) the sample a in Fig. 3, (b) the sample c in Fig. 3, and (c) a schematic drawing of an MFI crystal with crystallographic axes and planes.

이트 박막이 형성되었음을 SEM으로 관찰할 수 있었다. 합성 모액에서 물의 상대적 조성 비율에 따라 생성된 박막의 두께와 모양 그리고 XRD 패턴이 다를 수 있다. 물의 몰비가 200으로 낮은 경우에는 제올라이트 결정의 성장 속도가 빨라서 박막의 두께가 약 10  $\mu\text{m}$ 에 이르렀으며(Fig. 3(a), (b)), 물의 몰비가 300인 합성 모액에서 생성된 박막(Fig. 3(c), (d))보다 약 두 배 정도 두꺼웠다. 그리고 XRD 패턴을 살펴 보면 물의 함량에 따라 결정의 배향성에서도 커다란 차이를 보이고 있다. 물의 함량이 낮은 경우에는 결정들이  $a$ -축,  $b$ -축 그리고 (1 0 1)면 방향, 즉 적어도 세 개의 방향으로 놓여 있다(Fig. 4(a)). 그러나 물의 함량이 높아지면 (1 0 1)면의 피크가 상대적으로 매우 약해지고  $a$ -축 배향이 약간 섞인  $b$ -축 배향의 제올라이트 박막이 생성되었음을 알 수 있다.

이제 합성 모액의 조성을 TEOS : TPABr : NaOH :  $\text{H}_2\text{O}$  = 3 : 1 : 1 : 300의 몰비로 고정하고 반응 온도와 합성 시간을 달리하였

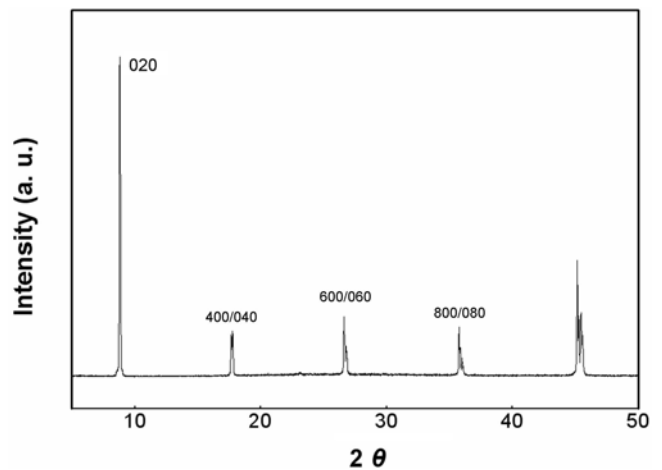


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of the sample c in Fig. 5.

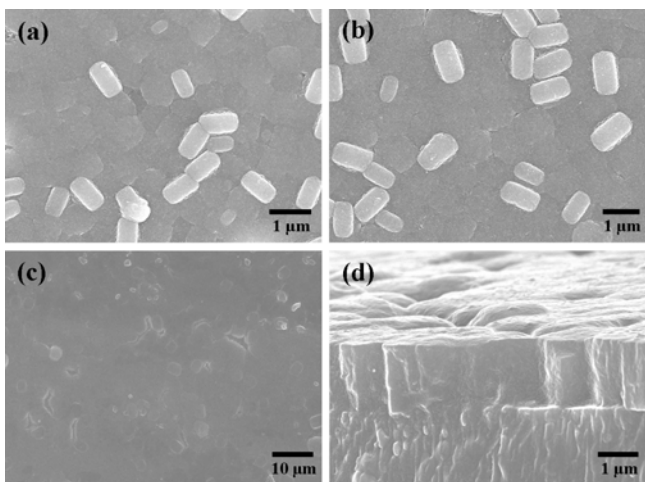


Fig. 5. SEM images of the MFI zeolite membranes on Anodisc prepared in the synthesis gel with a molar composition of TEOS : TPABr : NaOH :  $\text{H}_2\text{O}$  = 3 : 1 : 1 : 300 at 100  $^{\circ}\text{C}$  for (a) 24 h, (b) 48 h, and (c, d) 72 h. SEM image (d) represents the cross section of the sample c.

다. 온도는 180에서 100  $^{\circ}\text{C}$ 로 낮추었으며, 합성 시간을 24, 48, 72 시간 등으로 변화시켜 보았다. 합성 시간이 증가할수록 제올라이트 결정 자체가 점점 커지고 연속적인 박막이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 5). 72시간이 경과한 후에는 약 2  $\mu\text{m}$  두께의 제올라이트 박막이 생성하였으며, 생성된 박막의 X-선 회절 패턴을 Fig. 6에 나타내었다. SEM 사진과 XRD 패턴에서 보이듯이 제올라이트 결정의 방향은 대부분  $b$ -축으로 배향되어 있으며,  $a$ -축 배향이 함께 섞여 있음을 알 수 있다. 이것은 종자 결정으로 사용된 silicalite-1 결정 일부가 쌍둥이 결정(twin crystal)을 형성하고 있고, 이 쌍둥이 결정에서  $a$ -축 방향으로 제올라이트 결정이 일부 성장하여 박막을 형성하기 때문으로 여겨진다[21]. 그리고 일차성장 수열합성법에 의하여 양극 알루미늄 위에 연속적인 ZSM-5 제올라이트 박막을 제조하였지만, XRD 분석에 따르면 제올라이트 결정들이 전혀 배향되어 있지 않은 것으로 나타났다[10]. 따라서 이차성장 수열합성법이 배향된 MFI 제올라이트 박막을 제조하는 데 쓰일 수 있는 하나의 좋은 방법으로 여겨진다.

#### 4. 결 론

이 연구에서는 Anodisc를 지지체로 사용하여 MFI 제올라이트 박막을 제조하였다. 먼저 화학결합을 이용하여 지지체에다 제올라이트 종자 결정을 결합시켰고, 제올라이트 단층막으로 덮인 지지체 위에 이차성장 수열합성법을 사용하여 지지체를 완전히 덮는 제올라이트 박막을 생성하였다. 합성 온도가 180 °C일 때는 배향되지 않은 제올라이트 박막이 형성하였지만, 온도가 100 °C일 경우에는 결정들이 *a*-축과 *b*-축으로만 배향된 MFI 제올라이트 박막이 형성되었다.

#### 감 사

이 논문은 2003년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었으며, 지원에 감사드립니다(KRF-2003-003-C00071).

#### 참고문헌

1. Breck, D. W., "Zeolite Molecular Sieve," Wiley, New York(1974).
2. Bein, T., "Synthesis and Applications of Molecular Sieve Layers and Membranes," *Chem. Mater.*, **8**(8), 1636-1653(1996).
3. Tavaloro, A. and Drioli, E., "Zeolite Membranes," *Adv. Mater.*, **11**(12), 975-996(1999).
4. 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).
5. 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).
6. 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).
7. 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).
8. Zhang, F.-Z., Fuji, M. and Takahashi, M., "In Situ Growth of Continuous *b*-Oriented MFI Zeolite Membranes on Porous  $\alpha$ -Alumina Substrates Precoated with a Mesoporous Silica Sublayer," *Chem. Mater.*, **17**(5), 1167-1173(2005).
9. Kim, H. S., Lee, S. M., Ha, K., Jung, C., Lee, Y.-J., Chun, Y. S., Kim, D., Rhee, B. K. and Yoon, K. B., "Aligned Inclusion of Hemicyanine Dyes into Silica Zeolite Films for Second Harmonic Generation," *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(2), 673-682(2004).
10. Chiou, Y. H., Taai, T. G., Sung, S. L., Shih, H. C., Wu, C. N. and Chao, K. J., "Synthesis and Characterization of Zeolite (MFI) Membrane on Anodic Alumina," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**(6), 1061-1066(1996).
11. 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).
12. 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).
13. 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).
14. Bernal, M., Xomeritakis, G. and Tsapatsis, M., "Tubular MFI Zeolite Membranes Made by Secondary (seeded) Growth," *Catal. Today*, **67**(1-3), 101-107(2001).
15. Lai, R. and Gavalas, G. R., "Surface Seeding in ZSM-5 Membrane Preparation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(11), 4275-4283(1998).
16. 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).
17. Schwanbeck, H. and Schmidt, U., "Preparation and Characterization of Magnetic Nanostructures Using Filtration Membranes," *Electrochim. Acta*, **45**(27), 4389-4398(2000).
18. Yang, S. M., Che, K. H. and Yang, Y. F., "Synthesis of Polyaniline Nanotubes in the Channels of Anodic Alumina Membrane," *Synth. Met.*, **152**(1-3), 65-68(2005).
19. 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).
20. Lee, J. S., Ha, K., Lee, Y.-J. and Yoon, K. B., "Ultrasound-Aided Remarkably Fast Assembly of Monolayers of Zeolite Crystals on Glass with a Very High Degree of Lateral Close Packing," *Adv. Mat.*, **17**(7), 837-841(2005).
21. Hedlund, J. and Jareman, F., "Texture of MFI Films Grown from Seeds," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **10**(5-6), 226-232(2005).