

공유결합을 이용한 무기질 섬유와 제올라이트의 결합

송경근 · 유윤종* · 김홍수* · 하 광†

전남대학교 응용화학공학부
500-757 광주시 북구 용봉동 300
*한국에너지기술연구원 기능재료연구센터
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2006년 3월 26일 접수, 2006년 4월 19일 채택)

Binding of Zeolites to Inorganic Fiber using Covalent Linkers

Kyeong-Keun Song, Yoon-Jong Yoo*, Hong-Soo Kim* and Kwang Ha†

Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, 300, Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea

*Functional Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 26 March 2006; accepted 19 April 2006)

요 약

휘발성 유기화합물을 제거하는 허니콤 흡착제의 제조 성분인 무기질 섬유에 흡착력이 뛰어난 제올라이트를 화학 결합시켰다. 무기질 섬유를 염산, 황산 또는 플루오르화 수소산 등으로 처리하여 표면의 불순물을 제거하여 제올라이트의 접합 능력을 향상시켰다. 무기질 섬유와 제올라이트의 표면에 매달은 클로로프로필, 아미노프로필 또는 에폭시기 등을 서로 반응시켜 두 물질을 화학 결합시켰으며, 연결 화합물로 고분자 폴리에틸렌이민을 사용하기도 하였다. 결합 상태는 전자현미경으로 관찰하였고, BET 표면적 분석을 통하여 제올라이트 접합량을 유추하였다. 폴리에틸렌이민을 사용하면 제올라이트를 무기질 섬유에 많이 결합시킬 수 있었다.

Abstract – Zeolites with excellent adsorption capacity of volatile organic compounds were attached onto inorganic fibers which were the raw materials of honeycomb-type adsorbers. The amounts of zeolite particles attached onto the fibers considerably increased by treating them with hydrochloric acid, sulfuric acid, or hydrofluoric acid. Various functional groups such as chloropropyl, aminopropyl and epoxy groups of silane compounds, and amine groups of polyethylenimine were employed as covalent linkage materials between the fibers and zeolite particles. The state of the fibers coated with zeolite particles was examined by scanning electron microscopy, and the amounts of zeolite particles bound to the fibers were estimated from their BET surface areas. The largest amount was obtained when polyethylenimine was employed as a linkage material. Polyethylenimine was the most effective for attaching zeolite particles onto the inorganic fibers among various linkers employed.

Key words: Inorganic Fiber, Zeolite, VOC

1. 서 론

휘발성 유기화합물(volatile organic compound, VOC)들은 대기 중의 질소 산화물과 복잡한 광화학반응을 하여 오존을 발생시킴으로써 광화학스모그 현상을 유발하며, 그 자체로도 발암성이며 인체에 유해하다. 따라서 비록 적은 양일지라도 VOC가 대기 중으로 방출되는 것을 피해야 하며, 또한 발생지에서 제거해야만 한다.

저농도의 VOC를 제거하는 여러 가지 방법 중에서 제올라이트의 우수한 흡착 능력을 이용하여 VOC를 흡착·농축하여 연소시키는

방법이 효율적이며, 비용 또한 가장 저렴하다. 제올라이트와 VOC 간의 접촉 면적을 크게 하기 위하여 세라믹 종이로 만든 원통형 허니콤(honeycomb)에 제올라이트를 담지하며, 이러한 허니콤을 장착한 회전식 흡착 방법이 다각도로 연구되었다[1-3]. 일반적으로 허니콤 흡착 소재는 세라믹과 유리 성분의 무기질 섬유를 주요 재료로 사용하여 다공성 세라믹 종이를 먼저 제조한 후 이것을 원통형 허니콤 모양으로 성형하고, 이 허니콤에 제올라이트나 활성탄소와 같은 흡착 성능이 뛰어난 흡착제를 담지하여 제조한다. 제올라이트를 허니콤에 담지시킬 때 실리카 졸과 같은 무기 접착제를 사용하는데, 실리카 졸은 제올라이트의 표면을 덮어 제올라이트 세공을 일부 막기 때문에 흡착량을 떨어뜨린다. 한편, 접착제를 사용하지 않고 세라믹 종이의 재료에 흡착제를 함께 섞어 허니콤을 제조하기도 하는

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

데[4], 제조 공정은 단순하지만 세라믹 종이의 인장강도가 약하여 제조된 허니콤의 강도가 약하고, 또한 흡착제의 손실이 크다.

실란 화합물을 이용한 화학결합을 통하여 제올라이트 결정들을 유리, 운모, 실리카, 알루미늄, 면섬유 등과 같은 여러 가지 지지체 위에 제올라이트 단층막을 형성하거나 결합시키는 다양한 방법들이 개발되었다[5-10]. 그러나 무기질 섬유에 제올라이트를 화학결합시켜 VOC의 흡착 소재로 사용하는 방법은 아직 시도되지 않았다.

이 연구에서는 허니콤 흡착 소재를 제조하는 세라믹 종이의 재료로 사용되는 세라믹 섬유와 유리 섬유에 제올라이트를 화학결합시키는 여러 방법에 대하여 고찰하였으며, 무기질 섬유에 고정된 제올라이트의 접합 상태와 접합량을 전자현미경과 BET 분석을 통하여 유추하였다.

2. 실험

2-1. 무기질 섬유와 제올라이트의 전처리

무기질 섬유로는 유리 섬유(glass fiber, GF; 한국 파이버, 직경 $\approx 10\mu\text{m}$)와 세라믹 섬유(ceramic fiber, CF; (주)KCC, 직경 $1\sim 10\mu\text{m}$)를 사용하였다. 제올라이트를 접합시키기 전에 무기질 섬유의 표면에 존재하는 불순물을 제거하고, 표면을 활성화시키기 위하여 산을 이용하여 세척하였다.

유리 섬유는 진한 황산(H_2SO_4 , 98%) 20 ml에 과황산 암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 98%) 1 g을 녹인 용액 또는 플루오르화 수소산(HF, 0.1 M 또는 0.2 M)으로 처리하였으며, 세라믹 섬유는 염산(HCl, 10% 또는 30%)이나 플루오르화 수소산으로 처리하였다. 무기질 섬유 약 5 g씩을 언급한 산 용액에 각각 넣고 초음파 세척기를 이용하여 먼저 분산을 시켜 주었다. 상온에서 24시간 정도 담가 놓은 후 분리해 내어 증류수로 잘 세척하고 건조시켰다.

흡착제로는 Si/Al 비가 100 이상인 공업용 제올라이트 Y(Hisiv-1000, UOP, 입자 크기 $1\sim 2\mu\text{m}$, BET 비표면적 $585\text{ m}^2/\text{g}$, 세공 크기 $< 8.0\text{ \AA}$)와 ZSM-5(Hisiv-3000, UOP, 입자 크기 $1\sim 2\mu\text{m}$, BET 비표면적 $419\text{ m}^2/\text{g}$, 세공 크기 $< 6.3\text{ \AA}$)를 사용하였다. 제올라이트 약 10 g씩을 증류수 100 ml에 넣고 10분 정도 초음파 세척기로 잘 분산시킨 후에 거름종이(Whatman, No. 5)로 걸러 내어 120°C 에서 4시간 동안 건조시켜 사용하였다.

2-2. 실란 화합물과의 반응

산으로 전처리한 유리 섬유 또는 세라믹 섬유 2 g씩을 톨루엔 20 ml가 들어 있는 반응용기에 각각 넣고 3-chloropropyltrimethoxysilane (CPS; Aldrich, 97%) 0.5 ml를 가하였다. 3시간 가열한 후 기질을 여과하고 톨루엔으로 잘 세척하였다. 무기질 섬유 표면의 수산기(OH)가 CPS와 반응하게 되면 표면에 chloropropyl(CP) 작용기가 결합하게 된다. 이와 유사한 방법으로 무기질 섬유와 3-aminopropyltrimethoxysilane(APS; Aldrich, 98%) 또는 [3-(2,3-epoxypropoxy)propyl]trimethoxysilane(EPS; Aldrich, 99%)을 반응시켜서 무기질 섬유의 표면에 aminopropyl(AP)기와 epoxy(EP)기를 매달았다.

제올라이트 Y(Y) 및 ZSM-5(Z) 표면에도 수산기가 있으므로 위와 같은 방법으로 세 가지 실란 화합물과 반응시켜서 제올라이트 표면에 CP, AP 또는 EP 작용기들을 결합시켰으며 상온에서 건조시킨 후 밀봉하여 보관하였다.

2-3. 무기질 섬유와 제올라이트의 결합

CP 작용기가 매달린 무기질 섬유(GF-CP 또는 CF-CP)에 다음 방법으로 제올라이트를 결합시켰다[7]. 먼저 제올라이트(Y 또는 Z, 30 mg)를 톨루엔(20 ml)이 들어 있는 반응용기에 넣고 초음파 세척기로 진동을 가하여 분산시켰다. 이 현탁액에 GF-CP 또는 CF-CP(각 50 mg)를 넣고 1~2분가량 초음파 진동을 시킨 후에 3시간 환류시키며 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후에 제올라이트가 접합된 무기질 섬유를 여과하고 물리적으로 붙어 있는 제올라이트를 제거하기 위해 톨루엔으로 세척하였다.

그리고 위와 같은 방법으로 GF-CP(또는 CF-CP)에 AP 작용기가 부착된 제올라이트(Y-AP 또는 Z-AP)를 결합시켰다. 반대로 GF-AP(또는 CF-AP)에 Y-CP(또는 Z-CP)를 결합시키거나 GF-EP(또는 CF-EP)에 Y-AP(또는 Z-AP)를 결합시켰다.

2-4. 고분자 연결자를 사용한 결합

CP 작용기가 부착된 무기질 섬유(GF-CP 또는 CF-CP)와 제올라이트(Y-CP 또는 Z-CP)를 polyethylenimine(PEI; Aldrich, M_w , 25000)을 가운데 연결자로 사용하여 이들을 결합시켰다[6, 10].

먼저 GF-CP 또는 CF-CP(각 2 g)를 에탄올(30 ml)이 들어 있는 반응용기에 넣고 PEI(300 mg)를 첨가한 다음 3시간 동안 환류시키면서 표면에 있는 CP기와 PEI를 반응시켰다. 상온으로 냉각한 후에 PEI가 결합된 무기질 섬유를 여과하고 에탄올로 세척하여 반응하지 않은 PEI를 제거하였다.

Y-CP 또는 Z-CP(각 30 mg)를 톨루엔(20 ml)이 들어 있는 반응용기에 넣고 초음파 세척기에서 진동시켰다. 이 현탁액에 GF-CP-PEI 또는 CF-CP-PEI(각 50 mg)를 넣고 1분 정도 초음파로 진동시킨 후에 천천히 교반하면서 3시간 동안 가열하였다. 제올라이트가 결합된 무기질 섬유를 분리하여 톨루엔으로 세척하였다.

2-5. 분석

무기질 섬유의 표면 및 제올라이트가 접합된 무기질 섬유의 형태는 주사형 전자현미경(scanning electron microscope, SEM; Jeol JSM-5400, Japan)으로 관찰하였다.

무기질 섬유에 결합된 제올라이트의 BET 비표면적은 ASAP2020(Micromeritics)으로 측정하였다. 시료 0.1 g을 시료관에 넣고 300°C 에서 4시간 배기한 후 액체질소 온도에서 질소의 흡착등온선을 구하였으며, 여기에 BET식을 적용하여 표면적을 계산하였다.

톨루엔에 대한 시료의 평형 흡착량은 중량법 흡착량 측정장치(Rubotherm, MSB-30G500P)를 이용하여 구하였다. 시료 약 20 mg을 반응기 내 시료 그릇에 담아 놓고 200°C 에서 10^{-6} Torr 정도의 진공 상태를 1시간 동안 유지하여 흡착제에 흡착된 물질들을 완전히 제거하였다. 30°C 에서 톨루엔을 일정한 압력으로 공급하여 무게 변화가 없을 때까지 유지시켜서 평형 흡착량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 산을 이용한 무기질 섬유의 전처리

HCl이나 HF 용액으로 24시간 처리한 세라믹 섬유 표면의 SEM 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 10% HCl 용액으로 처리한 섬유의 표면에 티끌 같은 불순물이 조금 보이지만(Fig. 1(a)), 30% HCl 용액으로 처리하면 표면에 불순물이 상당히 많다(Fig. 1(b)). 일반적으로

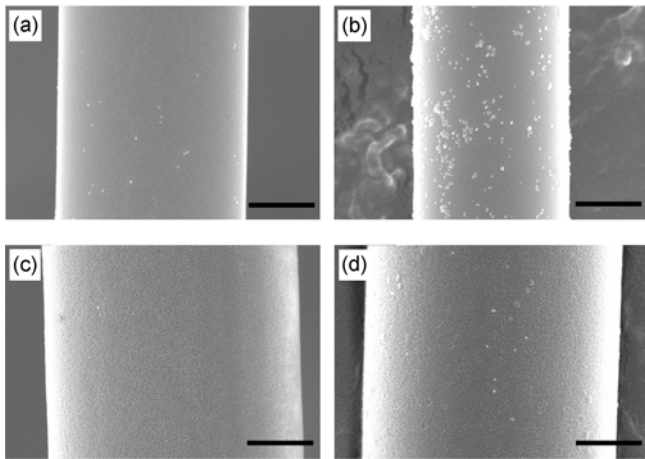


Fig. 1. SEM images of the surfaces of ceramic fibers treated with (a) 10 % HCl, (b) 30 % HCl, (c) 0.1 M HF, and (d) 0.2 M HF for 24 h. Each scale bar represents 0.5 μm .

세라믹 섬유에는 HCl 용액으로 표면을 세척하게 되면 처리하지 않은 경우보다 제올라이트가 잘 결합하지만, 10% 이상의 용액으로 장시간 처리하게 되면 표면에 불순물이 더욱더 많이 형성되어 오히려 제올라이트 결합량이 줄어든다.

세라믹 섬유를 HF 용액에 담가 두면 세라믹 성분의 일부가 용해되어 표면이 거칠어지며, HF 용액의 농도가 증가할수록 표면이 더 울퉁불퉁해진다(Fig. 1(c), (d)). 세라믹 섬유를 HF 용액으로 처리하면 표면에 수산기가 생성된다는 보고가 있다[11]. 표면에 수산기가 많아질수록 작용기들이 더 많이 결합하게 되며, 제올라이트의 결합량도 더 증가하게 된다. 표면의 유기 불순물을 제거하기 위해 세라믹 섬유를 아세톤이나 톨루엔과 같은 유기 용매로 세척하는 것보다 HF 용액으로 처리하는 것이 제올라이트가 잘 결합하였다. 이후 실험에서는 세라믹 섬유를 0.1 M HF 용액으로 처리하여 사용하였다.

유리 섬유를 황산/과황산 암모늄 혼합액이나 HF 용액으로 처리하여 측정한 제올라이트 결합량은 거의 비슷하였다. 유리 섬유는 HF 용액에 잘 녹기 때문에 HF 용액 대신 과황산 암모늄(1 g)/진한 황산(20 ml) 용액으로 처리하였다.

3-2. 실란 화합물을 이용한 무기질 섬유와 제올라이트의 결합

유리 섬유와 세라믹 섬유를 각각 CPS와 반응시켜 표면에 CP 작용기를 결합시킨 후에 아무런 작용기가 매달리지 않은 제올라이트를 접합시켰다. 유리 섬유에 제올라이트 Y 또는 ZSM-5가 결합되어 있는 SEM 사진을 Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)에 보였으며, 세라믹 섬유에서도 비슷한 모습을 볼 수 있었다. CPS만을 사용하여 결합시키면 무기질 섬유의 표면이 평평하지 못하고 작용기의 길이가 짧아서 무기질 섬유와 제올라이트 결합이 제대로 결합되지 않아서 제올라이트의 결합량이 적었다.

두 번째 방법에서는 CP 작용기가 결합된 무기질 섬유(GF-CP 또는 CF-CP)에 AP 작용기가 매달린 제올라이트(Y-AP 또는 Z-AP)를 결합시켰다. Fig. 3의 SEM 사진에서 보면 CPS만을 사용한 방법에 비하여 제올라이트가 무기질 섬유에 많이 결합되어 있다. Chloropropyl기와 aminopropyl기가 반응하여 결합하므로 섬유와 제올라이트 사이를 연결할 수 있는 작용기 길이가 늘어나기 때문에 더 많이 결합한다

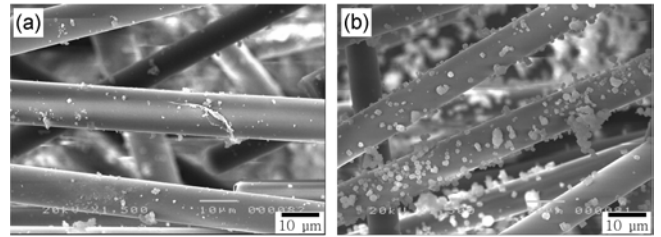


Fig. 2. SEM images of the CPS-treated glass fibers (GF-CP) attached with (a) zeolite-Y and (b) ZSM-5.

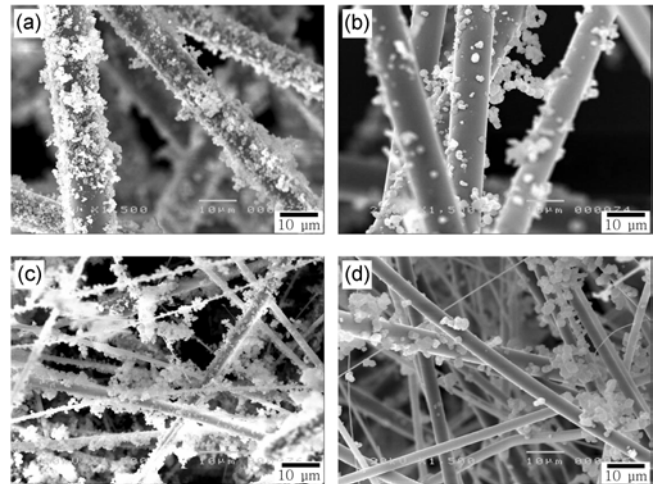


Fig. 3. SEM images of the CPS-treated glass fibers (GF-CP) attached with (a) AP-coated zeolite-Y (Y-AP), (b) AP-coated ZSM-5 (Z-AP), and the CPS-treated ceramic fibers (CF-CP) attached with (c) AP-coated zeolite-Y (Y-AP), (d) AP-coated ZSM-5 (Z-AP).

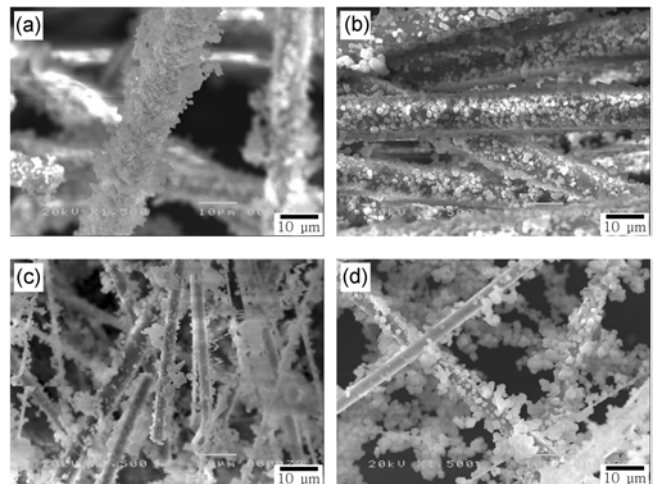


Fig. 4. SEM images of the APS-treated glass fibers (GF-AP) attached with (a) CP-coated zeolite-Y (Y-CP), (b) CP-coated ZSM-5 (Z-CP), and the APS-treated ceramic fibers (CF-AP) attached with (c) CP-coated zeolite-Y (Y-CP), (d) CP-coated ZSM-5 (Z-CP).

고 볼 수 있다[10]. CPS와 APS를 바꾸어 무기질 섬유에 AP 작용기를 결합시키고(GF-AP 또는 CF-AP), 제올라이트에는 CP 작용기를 매달아(Y-CP 또는 Z-CP) 반응시키는 세 번째 방법으로 만든 시료의 SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 이 방법으로 만든 시료에는

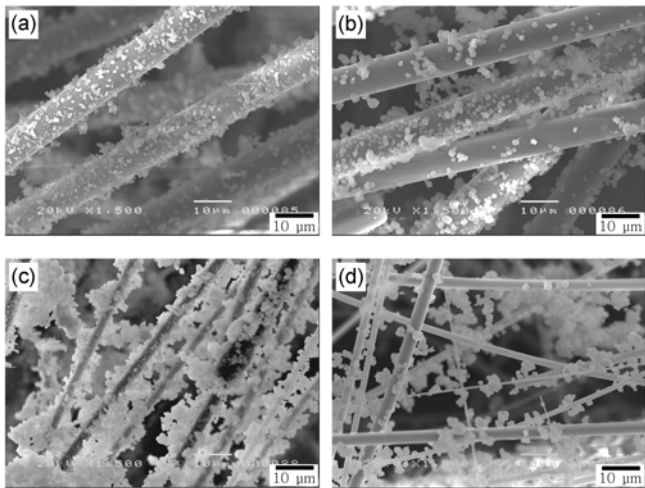


Fig. 5. SEM images of the EPS-treated glass fibers (GF-EP) attached with (a) AP-coated zeolite-Y (Y-AP), (b) AP-coated ZSM-5 (Z-AP), and the EPS-treated ceramic fibers (CF-EP) attached with (c) AP-coated zeolite-Y (Y-AP), (d) AP-coated ZSM-5 (Z-AP).

두 번째 방법에 비해 제올라이트가 조금 더 많이 결합되어 있다. EP 작용기가 달린 무기질 섬유(GF-EP 또는 CF-EP)와 AP 작용기가 달린 제올라이트(Y-AP 또는 Z-AP)를 결합시키는 네 번째 방법에서도 앞의 두 가지 방법과 제올라이트 결합량이 거의 비슷하였다(Fig. 5).

3.3. CPS와 PEI를 이용한 무기질 섬유와 제올라이트의 결합

무기질 섬유에 CPS와 PEI를 사용하여 제올라이트를 결합시키는 방법의 개략도를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 7의 SEM 사진에서 보면 무기질 섬유와 제올라이트에 매단 chloropropyl기를 아민기가 있는 고분자 물질로 연결시키는 방법에 의해 앞서 언급한 네 가지 방법으로 결합시켰을 때보다 제올라이트가 훨씬 많이 결합되었다. 고분자 물질이 커서 표면 상태에 관계없이 무기질 섬유와 제올라이트

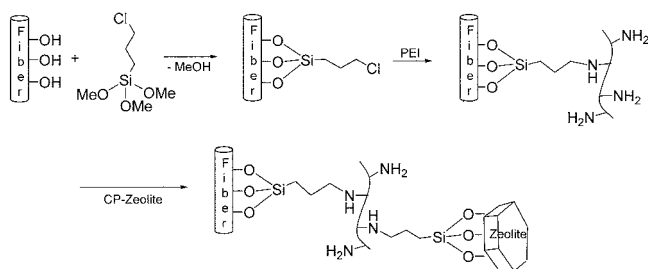


Fig. 6. Schematic diagram of the procedure for binding zeolites to inorganic fibers using CPS and PEI.

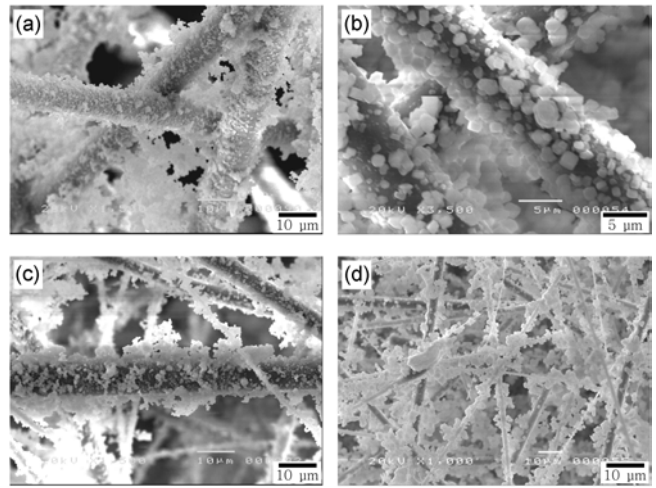


Fig. 7. SEM images of the CPS/PEI-treated glass fibers (GF-CP-PEI) attached with (a) CP-coated zeolite-Y (Y-CP), (b) CP-coated ZSM-5 (Z-CP), and the CPS/PEI-treated ceramic fibers (CF-CP-PEI) attached with (c) CP-coated zeolite-Y (Y-CP), (d) CP-coated ZSM-5 (Z-CP).

의 사이를 가장 효과적으로 연결할 수 있고, 반응에 관여할 수 있는 결합 자리가 월등히 많기 때문이다[6, 10].

무기질 섬유에 결합된 제올라이트량은 직접적으로 측정하는 것이 매우 어렵기 때문에 BET 표면적을 측정하여 간접적으로 추정하였다. CP 작용기가 달린 제올라이트의 BET 표면적은 제올라이트 Y(Y-CP)가 381 m²/g, ZSM-5(Z-CP)가 319 m²/g이었다. PEI로 무기질 섬유에 제올라이트를 결합시킨 시료의 BET 표면적, 결합한 제올라이트량을 무기질 섬유에 대한 상대적인 무게비로 Table 1에 나타내었다. 이 결과에 따르면 유리 섬유보다 세라믹 섬유에 제올라이트 Y는 약 네 배, ZSM-5 제올라이트는 약 1.6배 더 많이 결합하였다. 유리 섬유보다 세라믹 섬유의 직경이 더 작아서 표면적이 넓기 때문에 제올라이트가 더 많이 결합한다고 볼 수 있다. 공기와 톨루엔을 혼합하여 톨루엔의 부분압력이 5 Torr를 나타내는 조건에서 측정한 톨루엔의 평형 흡착량을 Table 1에 함께 나타내었다. 제올라이트 결합량으로부터 예측할 수 있듯이 세라믹 섬유에 결합된 제올라이트 Y 시료에 톨루엔이 가장 많이 흡착되었다.

4. 결 론

인체에 유해한 휘발성 유기화합물을 흡착·제거하는 허니콤을 제조하는 유리 섬유와 세라믹 섬유 등 무기질 섬유에 흡착력이 뛰어난 Y 및 ZSM-5 제올라이트를 실란 화합물을 사용하여 화학 결합시켰다. 무기질 섬유 표면의 불순물을 제거하고, 표면을 활성화하기

Table 1. The amount of zeolite particles attached onto glass or ceramic fibers, the BET surface area and toluene adsorption amount of samples prepared using CPS and PEI via CP-PEI-CP linkages

Sample (zeolite/fiber)	Y/GF	ZSM-5/GF	Y/CF	ZSM-5/CF
Binding amount (wt%)	10	15	39	24
BET surface area (m ² /g)	37	49	149	91
Toluene adsorption amount (wt%) at 5 Torr toluene partial pressure	0.45	1.30	3.46	2.20

위하여 무기질 섬유를 황산/과황산 암모늄 또는 플루오르화 수소산 등으로 처리하면 표면의 수산기 수가 증가하여 제올라이트의 접합 능력이 향상되었다. 무기질 섬유와 제올라이트의 표면에 클로로프로필, 아미노프로필 또는 에폭시 등의 작용기를 각각 매단 후 이들을 반응시켜 결합시켰으며, 클로로프로필기를 연결해주는 화합물로서는 고분자인 폴리에틸렌이민도 사용하였다. 전자현미경과 BET 표면적 분석을 통하여 제올라이트 결합 상태와 접합량을 유추해 보면 CPS와 폴리에틸렌이민을 사용할 때 무기질 섬유에 제올라이트가 가장 많이 결합하였으며, 결합량은 대략 섬유 무게의 10~40%에 해당하였다. 이 중에서 세라믹 섬유에 제올라이트 Y를 PEI로 결합시켰을 때 제올라이트의 결합량이 가장 많았으며, 톨루엔의 평형 흡착량도 가장 많았다.

감 사

본 연구는 과학기술부에서 지원한 2005년도 핵심연구개발사업의 수행 결과이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Yoo, Y. J., Cho, C. H., Kim, H. S., Ahn, Y. S., Han, M. H. and Jang, G. E., "Fabrication of Honeycomb Adsorbents by Using the Ceramic Paper and Adsorption Characteristics of VOC," *J. Korean Ceram. Soc.*, **39**(11), 1035-1041(2002).
2. Yoo, Y. J., Cho, C. H., Kim, H. S., Ahn, Y. S. and Jang, G. E., "Toluene and MEK Adsorption Behaviors of Rotary Adsorption System with Zeolite-Impregnated Honeycomb Rotor Installed," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(6), 852-856(2003).
3. Han, M. H., Kim, M. S., Chue, K. T., Yoo, Y. J. and Bae, J. S., "Honeycomb Rotor for Adsorption of Volatile Organic Compounds and Preparation Thereof," KR0337127(2002).
4. Kodama, A., Goto, M., Hirose, T. and Kuma, T., "Experimental Study of Optimal Operation for a Honeycomb Adsorber Operated with Thermal Swing," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **26**(5), 530-535(1993).
5. Kulak, A., Lee, Y.-J., Park, Y. S. and Yoon, K. B., "Orientation-Controlled Monolayer Assembly of Zeolite Crystals on Glass and Mica by Covalent Linkage of Surface-Bound Epoxide and Amine Groups," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**(5), 950-953(2000).
6. Kulak, A., Park, Y. S., Lee, Y.-J., Chun, Y. S., Ha, K. and Yoon, K. B., "Polyamines as Strong Molecular Linkers for Monolayer Assembly of Zeolite Crystals on Flat and Curved Glass," *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(38), 9308-9309(2000).
7. Ha, K., Lee, Y.-J., Lee, H. J. and Yoon, K. B., "Facile Assembly of Zeolite Monolayers on Glass, Silica, Alumina, and Other Zeolites Using 3-Halopropylsilyl Reagents as Covalent Linkers," *Adv. Mater.*, **12**(15), 1114-1117(2000).
8. Ha, K., Lee, Y.-J., Jung, D.-Y., Lee, J. H. and Yoon, K. B., "Micropatterning of Oriented Zeolite Monolayers on Glass by Covalent Linkage," *Adv. Mater.*, **12**(21), 1614-1617(2000).
9. 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).
10. 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).
11. Lee, J. C., Song, H. J., Park, M. J. and Shin, H. I., "Pore Development in Alumino-Silicate Fiber Treated in Hydrofluoric Acid Solutions," *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **187-188**, 399-403(2001).