

다양한 실리카 원과 결정화 촉진제를 이용한 나노크기의 TPA-Silicalite-1 제조

정상진[†]

경성대학교 신소재공학과
(2014년 3월 22일 접수, 2014년 5월 7일 심사, 2014년 5월 8일 채택)

Preparation Nanosized TPA-Silicalite-1 with Different Silica Sources and Promoters

Sang-Jin Jung[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Kyungsoong University, Busan 608-736, Korea
(Received March 22, 2014; Revised May 7, 2014; Accepted May 8, 2014)

본 연구에서는 기체 분리를 위한 제올라이트 세라믹 멤브레인 제조에 적합한 입자크기와 형상을 갖춘 나노크기의 제올라이트를 TPAOH : SiO₂ : H₂O의 적합한 조성으로 합성하였으며 그 특성을 분석하였다. 실리카 원으로는 TEOS, LUDOX AS-40, CAB-O-SIL을 사용하고, TPAOH와 함께 출발물질로 하여 특정 조성의 TPAOH, SiO₂, H₂O gel을 합성하고, NaH₂PO₄ 및 다양한 산 염기를 결정화 촉진제로 사용하였다. 합성시간을 단축할 수 있는 방법의 일환으로 저온에서 2단계 온도 변화법을 적용한 수열합성법으로 TPA-Silicalite-1을 합성하였으며 XRD, SEM, BET, TGA 등을 사용하여 분석하였다. 그 결과, 2단계 온도 변화법을 사용하고, 결정화 촉진제로서 NaH₂PO₄를 사용하였을 때가 최적의 합성 조건으로 입자크기 100 nm, 비표면적 416 m²/g의 TPA-Silicalite-1 분말을 제조할 수 있었다.

In this study, nanosized TPA-silicalite-1 was synthesized with a suitable molar composition of TPAOH: SiO₂: H₂O for the development of zeolite ceramic membranes to utilize as gas separation. As silica sources, TEOS, LUDOX AS-40 and CAB-O-SIL were used with the starting material of TPAOH. NaH₂PO₄, and a variety of acids and bases were used as promoters after TPAOH, SiO₂, H₂O gel synthesis. To decrease synthesis time, a two step temperature change method was applied to the synthesis of TPA-silicalite-1 at a low temperature. TPA-silicalite-1 synthesized was analyzed with XRD, SEM, BET and TGA. As a result, TPA-silicalite-1 powders with a particle size of 100 nm and a specific surface area of 416 m²/g were obtained as optimum synthesis conditions when the two stage temperature change method was used with NaH₂PO₄ as promoter.

Keywords: silicalite-1, silica source, promoter, nano size, two-stage temperature change

1. 서 론

ZSM-5와 Silicalite-1 제올라이트는 이 물질이 가지고 있는 독특한 촉매활성 및 분자체호파로부터 기인하는 형상선택성[1-3]으로 인하여 다양한 유기질분리의 촉매제 및 이산화탄소분리 등의 Membrane소재로서 주목을 받고 있으며 최근 들어 나노 크기를 갖는 제올라이트합성에 관한 많은 연구가 진행되고 있다[4,5]. Zeolite Socony Mobile Number 5라고 불리워지는 ZSM-5 제올라이트는 Argauer와 Landolt[6]에 의해 수열 합성법으로 최초로 합성되었으며 ZSM-5 제올라이트와 동형체인 실리카라이트(silicalite-1)는 알루미늄 성분이 존재하지 않는

실리케이트계 제올라이트로서 Grose와 Flanigen이 최초로 합성에 성공하였다.

Silicalite-1 제올라이트 결정 형성 시의 메카니즘은 대략 두 가지로 나누어지는데, 우선 균일하게 섞인 용액에서 일차입자가 비정질고체상으로 형성되고 이어서 응집현상이 일어나 결정으로 성장하게 되어 제올라이트 결정이 형성되는 방법이 있고, 또 하나의 메카니즘으로는 균일하게 섞인 용액에서 과포화된 용액으로 변하여 그 비정질 용액 안에서 핵생성이 일어나고 성장을 하여 제올라이트 결정이 형성되는 경우가 있다. 대체로 나노크기의 제올라이트 생성 시에는 첫 번째 메카니즘을 따르는 것이 일반적이다[7].

Silicalite-1 제올라이트 결정 생성 시 구조 결정기능뿐만 아니라 결정 생성 후 상전이를 방지하는 구조 안정화제의 기능을 하는 유도체로서 유기아민계인 TPAOH (tetrapropylammonium hydroxide)가 주로 사용되며 소성 전 3차원 채널을 채우고 있던 유도체들을 소성하여 제거하여야만 채널형태의 열린 기공을 갖게 되는 것으로 알려져 있다[8-12]. ZSM-5는 서로 교차하는 두 종류의 특이한 세공 구조로 이루어져 있

[†] Corresponding Author: Kyungsoong University, Department of Advanced Materials Engineering Busan 608-736, Korea
Tel: +82-51-663-4760 e-mail: sjjung@ks.ac.kr

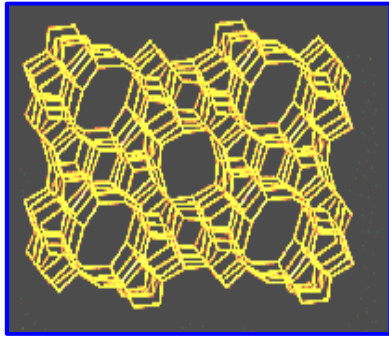


Figure 1. Structure of silicalite-1 zeolite[13].

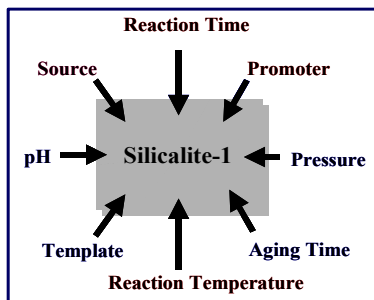


Figure 2. Synthetic factors of silicalite-1 zeolite.

는데 한 세공은 (010)면에 나란한 공은 형태의 세공이며, 다른 하나는 (100)면에 나란한 구부러진 모양이다(Figure 1)[13]. Kokotailio 등은 ZSM-5계 제올라이트는 지름이 약 6 Å이며 생성되는 공극의 크기는 9 Å이고 silicon-oxygen 사면체의 8면 고리의 많은 부분을 포함하는 사면체 골격구조를 가지고 있으며, 소성 전·후에 기공 구조에 변화가 없음을 규명하였다[9]. 이러한 특이한 세공구조 및 특성으로 인하여 ZSM-5 제올라이트는 MTG공정, 크래킹 공정 등에 유용한 석유화학 촉매로 이용되고 있으며 또, 대기 오염원을 제거하는 배기가스정화용 촉매로서의 이용도 연구되고 있다. 이 밖에도 이들 제올라이트의 구조 및 특성 분석, 제조방법 및 출발물질의 종류나 조성 변화에 따른 결정의 크기와 형상제어 그리고 결정 생성기구 규명에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다[14-23]. ZSM-5계 제올라이트를 합성함에 있어서는 Figure 2에서 나타난 여러 가지 합성 요인에 따라 생성되는 결정상이나 크기가 달라지게 된다. 최근에 연구되고 있는 합성법으로 높은 수율과 짧은 합성시간에 나노크기의 silicalite-1을 합성할 수 있는 2단계 온도 변화 합성법이 개발되어 보고되고 있다[16,18]. 본 연구에서는 반응 시간과 결정화 촉진제 등을 조절하여 결정화도가 높은 나노크기의 TPA-silicalite-1 제올라이트를 합성하는데 성공하였으며 결정구조, 형상, 표면특성 등을 조사하였다. 또한 종래에는 고온에서 단일 온도의 장시간 수열합성이 대부분이었던 반면 본 연구에서는 최근에 연구되어 온 저온에서의 2단계의 온도변화 합성법을 통하여 합성시간을 단축하였으며, 결정화 촉진제를 사용하여 이들 요인에 따라 생성된 분말 시료를 분석하였다.

Table 1. Composition of Mixture Gels in 1st Study

Name	TPAOH	Si source	H ₂ O	Note
Zeo-1	1	3 TEOS	75	
Zeo-2	1	3 LUDOX AS-40	75	60,100 °C two step synthesis
Zeo-3	1	3 Cab-O-Sil	75	

Table 2. Composition of Mixture Gels in 2nd Study

Name	TPAOH	CAB-O-SIL	Promoter	H ₂ O	Note
PM-1	1	3	0.3 NaH ₂ PO ₄	75	
PM-2	1	3	0.3 NH ₄ OH	75	60,100 °C two step synthesis
PM-3	1	3	0.3 H ₂ SO ₄	75	
PM-4	1	3	0.3 HNO ₃	75	

2. 실험

2.1. 합성 원료

본 실험에 사용된 출발원료들은 silicalite-1 제올라이트의 주성분인 Si 공급원으로 TEOS (tetraethylorthosilicate 99.9%, Aldrich), LUDOX AS-40 (colloidal silica 40 wt.% suspension in water, Aldrich), Cab-O-Sil M-5 (fumed silica 100%, Cabot Co.)를 사용하였으며, 유기 템플레이트는 TPAOH (tetrapropylammonium hydroxide 20% in water, Aldrich), 결정화 촉진제(promoter)로는 NaH₂PO₄ (99%, Aldrich) 및 HCl (99.99%, Aldrich), HNO₃ (60~62% in water, DAEJUNG Co.), H₂SO₄ (95%, DAEJUNG Co.), NH₄OH (28~30% in water, JUNSEI)를 사용하였다.

2.2. 합성 실험

실험은 크게 두 가지로 나누어 실험을 진행하였다. 첫 번째는 세 가지 Si source를 사용하여 가장 결정성이 좋고, 입자 크기가 작으며 반응이 빨리 진행된 것을 찾는 실험이었고, 두 번째는 첫 번째 실험에서 가장 좋은 조건으로 합성된 Si source에서의 조성에 대하여 여러 가지 산, 염기성 물질을 결정화 촉진제로 사용하여, TPA-silicalite-1을 합성하고, 촉진제를 사용하지 않았을 때와 비교하여 핵생성과 성장속도가 어떻게 차이가 나는지에 대한 실험을 행하였다.

2.2.1. Si source에 따른 합성

TPA-silicalite-1 결정은 Table 1과 같은 화학 조성으로 합성하였다. 먼저 TPAOH와 약간의 물을 섞은 후 1 h 가량 교반을 행하였다. 균일하게 섞인 용액에 Si source를 천천히 넣어 다시 수 시간 동안 교반을 실시하였다. 이 후 Teflon제질의 반응기에 용액을 담아 건조오븐에서 60 °C와 100 °C의 두 단계로 수열합성을 진행하였다. 합성이 끝난 후 반응기를 실온으로 냉각시키고, 진공필터를 이용하여 침전을 분리하여 85 °C에서 12 h 건조하여 각종 물질을 측정하였다.

2.2.2. 다양한 산 염기 첨가에 의한 실험

앞서 실험한 세 가지 경우 중 가장 좋은 특성을 가진 Si source의 조건을 가지고 여러 결정화 촉진제를 사용하여 그 특성을 분석 평가하였다(Table 2).

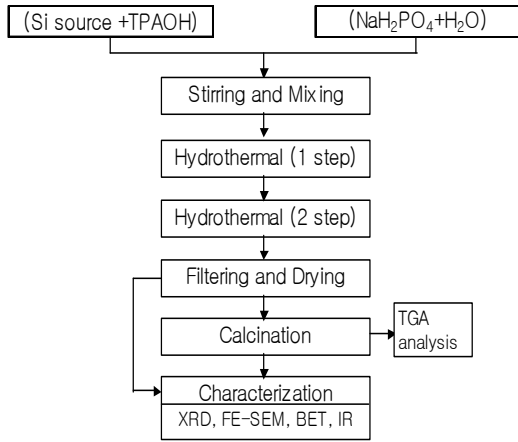


Figure 3. Overall experimental flow chart of zeolite silicalite-1.

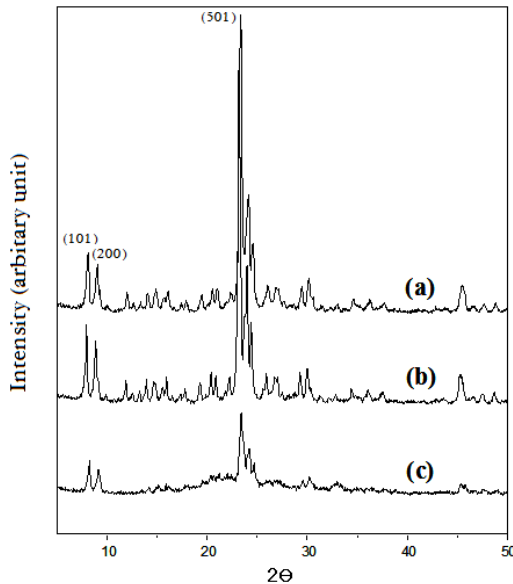
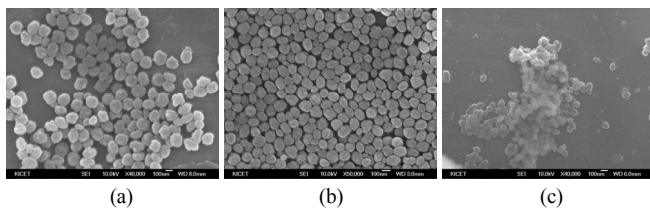


Figure 4. FE-SEM microscopes and XRD patterns of nanosized TPA-Silicalite-1 synthesized by Si source such as (a) TEOS, (b) LUDOX AS-40 and (c) Cab-O-Sil.

산, 염기가 첨가된 TPA-silicalite-1의 합성에 대한 전체적인 공정은 Figure 3에 보인 것과 같다. 우선 TPA-silicalite-1 합성을 위한 출발용액 제조를 위해 (a)TPAOH와 Si source를 혼합하여 1 h 교반시킨 용액과 (b) Promoter와 H₂O (증류수)를 혼합한 용액을 만든 후 (b)를 (a)에 넣어 수 시간 교반시켰다. 이렇게 만든 혼합 졸을 테프론 재질의 반응기에 담아 건조오븐(convection oven) 내에 넣고 승온 속도를 조절하여 60 °C (1 stage)에서 12 h 동안 수열 합성을 시작하였다. 그 후 100 °C

(2 stage)로 건조오븐의 온도를 올려 다시 12 h 동안 합성하였다. 반응이 끝난 후의 생성물은 실온에서 냉각한 후 10000 rpm으로 1 h 동안 원심분리(MICRO17+, Hanil Science)한 후 증류수로 세척하여 85 °C에서 오븐에 넣어 24 h 동안 건조하였다. 이후 2 °C/min의 승온 속도로 600 °C의 온도까지 승온시킨 후 10 h 동안 소성하여 순수한 Si와 O로만 이루어진 TPA-silicalite-1 결정체를 제조하여 각종 물성을 측정하였다.

2.2.3. 특성 분석

언어진 TPA-Silicalite-1 분말에 대한 결정화도 및 상 규명을 위하여 X-선 회절 분석(XRD KFX-987228-SE MAC Science, Cu-K α radiation, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)을 수행하였다. X-선 회절 분석의 조건을 보면 분석 회절각의 범위는 5-50°, scan speed는 5°/min였다. 또 결정의 입자형상 및 입도분포를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope (SEM) JEOL JSM-6700F, operated at 15 kv, 20 μ A)을 이용하여 관찰하였다. 온도변화에 따른 중량 감소 및 상변화를 관찰하기 위하여 합성한 분말에 대하여 열분석(TGA 851, Mettler Toledo Co. 승온속도 5 °C · min⁻¹)을 실시하였으며, BET비표면적은 350 °C, 진공 열처리하여 완전 탈수시켜 BET Surface area analyser (Micromeritics ASAP 2010)를 통해 측정하였다. 제올라이트의 주요 작용기에 대해서는 FT-IR분광기(FTS 165, BIO-RAD)를 이용하였으며 KBr wafer상으로 측정하였다(시료: KBr = 1 : 200 weight ratio).

3. 결과 및 고찰

3.1. Si source의 변화에 따른 실험

세 가지 Si source을 가지고 동일한 시간과 조성으로 합성한 분말을 SEM을 통해서 관찰한 결과 TEOS, LUDOX AS-40, Cab-O-Sil이 각각 200, 120, 80 nm 정도의 입자크기를 보였다. 생성된 분말의 XRD 회절 패턴을 보면 TPA-Silicalite-1의 특성 피크인 $2\theta = 7.9^\circ, 8.8^\circ, 23.2^\circ$ 에서 강한 회절피크가 나타나는 것이 일반적이거나 Cab-O-Sil의 경우는 주 피크가 상대적으로 다른 Si source에 비해 낮으며, $2\theta = 20 \sim 30^\circ$ 사이의 broad한 피크는 amorphous 형태가 남아있다는 것을 의미하므로, 아직 결정화가 완전하게 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 따라서 Cab-O-Sil을 사용하여 TPA-Silicalite-1을 합성하였을 때가 세 가지 중 가장 작은 80 nm 정도의 입자분포를 보였지만 TEOS나 LUDOX AS-40를 사용하였을 때와는 달리 결정화가 100% 이루어지지 않았음을 확인하였다(Figure 4). 일반적으로 Cab-O-Sil이 다른 Si source 보다 결정화 속도가 느린 것으로 보고되어 있는 것으로 보아 이러한 결과는 서로 다른 Si source의 결정화 시간 차이에 기인할 수 있다고 생각된다[17]. 이에 다음 실험에서는 합성시간은 그대로 두고 Si source로써 Cab-O-Sil만을 고정적으로 사용하였다. 다시 위 합성조성 사이에 NaH₂PO₄ 및 HNO₃, H₂SO₄, NH₄OH를 결정화 촉진제로 첨가하여, 결정화도, 입자크기 및 비표면적 등을 측정하여 결정화 촉진제를 넣지 않았을 때와 비교해 보았다.

3.2. 다양한 산, 염기 첨가에 의한 실험

Cab-O-Sil을 Si source로 사용하고, 결정화 시간 단축을 목적으로 다양한 promoter를 사용하여 앞선 실험과 동일한 시간으로 나노크기의 TPA-Silicalite-1을 합성하였다. Figure 5에서 보는 바와 같이 4가지의 산·염기를 사용한 분말 모두 잘 분산된 결정성이 좋은 TPA-Silicalite-1으로 합성되었음을 알 수 있었다. 입자크기는 100~200 nm로 앞선 실

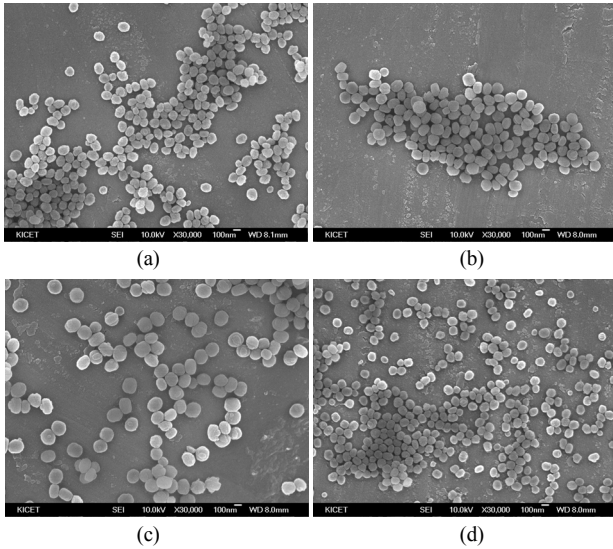


Figure 5. FE-SEM microscopes of TPA-Silicalite-1 synthesized by promoters such as (a) NaH_2PO_4 , (b) H_2SO_4 , (c) HNO_3 , (d) NH_4OH .

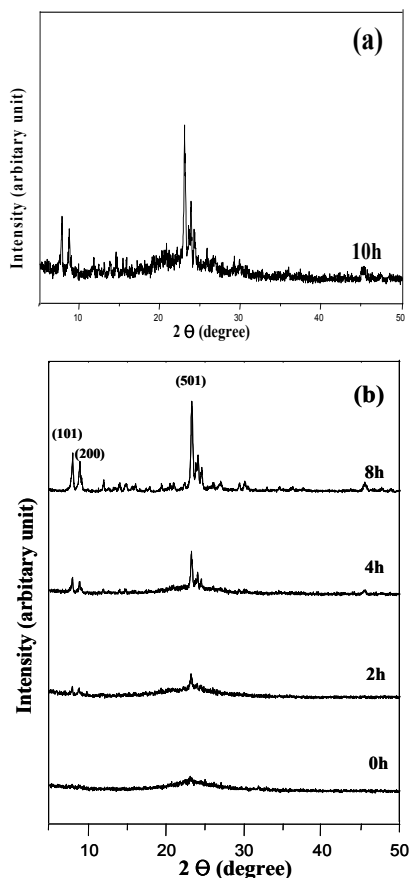


Figure 6. X-ray diffraction patterns of nanosized TPA-Silicalite-1 synthesized by (a) without promoter, (b) NaH_2PO_4 -induced hydrothermal synthesis (at 2nd stage 100 °C after definite time of 60 °C).

함에서의 분말보다 커졌다. 완전히 결정화가 되는 시간은 거의 비슷한 8 h 안팎이었고, 그중에서도 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- \geq \text{PO}_4^{3-}$ 순으로

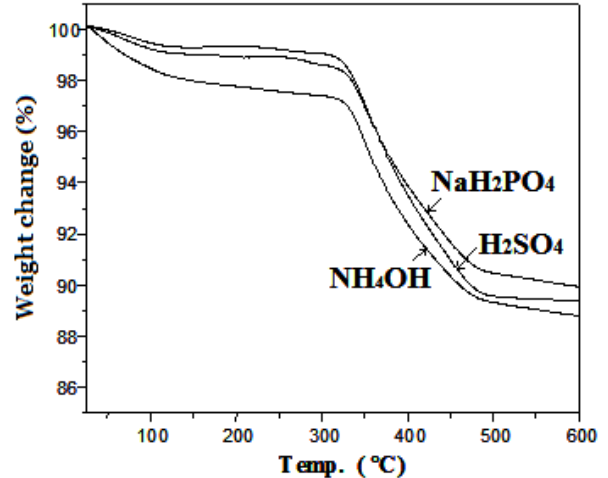


Figure 7. TGA curves of nanosized TPA-Silicalite-1 synthesized by NaH_2PO_4 , H_2SO_4 , and NH_4OH as promoter.

합성시간이 빨랐다. 결정화 촉진제의 산소 음이온의 존재는 주위의 실리케이트와 TPA양이온의 알킬그룹의 수화영역에 극성을 가지게 한다. 그 때문에 핵생성이 일어나는 동안 실리케이트 격자에 TPA양이온이 쉽게 포개지게 된다. 그리고 결정화 과정의 시작으로 실리케이트-TPA형태로써 더 빨리 축합과정이 진행될 결과이다[21].

입자 크기도 또한 합성 시간이 짧을수록 커지는 것을 확인할 수 있었는데 그 이유는 여러 가지가 있겠지만, TPA양이온이 결정화 촉진제의 음이온들과 용해되는 과정에서 핵생성과 성장을 촉진시키는 반응이 촉진제에 따라서 어느 정도의 차이가 일어난다는 것이 지배적이다[14].

Figure 6는 합성한 생성물을 반응 시간에 따라 분석한 X-ray 회절 패턴이다. 그림에서 2θ 가 23° 근처의 피크가 silicalite-1의 특성을 나타내는 대표적인 피크이다. 결정화 촉진제를 넣지 않고 합성했던 분말은 10 h 이 지난 후 결정이 나타남을 확인하였지만 여전히 미 반응물이 남아 있는 것이 확인되었고, 이에 반해 결정화 촉진제를 넣어서 합성했던 분말은 반응이 시작된 지 4 h 후부터 silicalite-1의 결정이 나타나기 시작하여 반응 후 8 h 이 지나면 silicalite-1의 결정이 거의 100%에 이르는 것을 알 수 있다.

3.3. 합성된 TPA-silicalite-1의 부가적인 특성 평가

위에서 보였던 4가지 생성물에 대해서 그들의 결정화도에 대한 특성을 분석하였다. 우선 공기 중에서 상온으로부터 700 °C까지 승온에 따른 중량감소를 열중량 분석(TGA)으로 나타낸 그림이 Figure 7이다. 시료의 TGA분석을 시행한 결과 100 °C, 150~250 °C, 320~485 °C 부근에서 전체 10~12% 정도의 무게 감량을 보여 주어 이론적인 TPA-silicalite-1의 중량 감소값과 잘 일치한다. 100 °C 즉, 수분이 증발하는 구간에서는 중량감소가 거의 일어나지 않는 것을 관찰할 수 있다. 이 결과는 분말이 소수성의 표면 특성이라는 것을 보여주고 있는데 이는 기 보고된 문헌의 결과와도 잘 일치하고 있다[19]. 150~250 °C 부근의 무게감소는 결정수가 빠져나감에 따른 것으로 보여지고, 320~485 °C 부근에서는 유기 템플레이트인 TPA양이온이 열분해되어 무게감소가 일어나는 것을 알 수 있다.

다음은 결정화가 잘 이루어진 4개의 결과물 HNO_3 , H_2SO_4 , NH_4OH , NaH_2PO_4 를 600 °C에서 소성시켜 BET surface area를 측정할 결과 각

Table 3. Characteristic Spectrum Bands of TPA-Silicalite-1

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
450	SiO ₄ tetrahedra bending mode
550	Distorted double 5-membered ring
560	External link complex 5-membered ring
795	SiO ₄ symmetric stretching
1095	SiO ₄ asymmetric stretching
1220	Asymmetric stretching mode of 5-membered ring

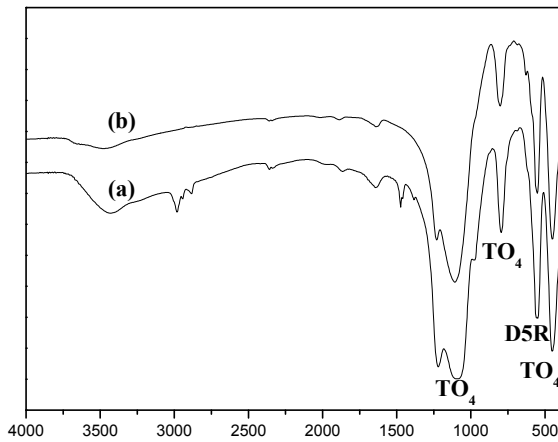


Figure 8. FT-IR spectra of TPA-Silicalite-1 by H₂PO₄ (a) as-synthesized and (b) calcined samples. The remaining bands are typical for TPA-Silicalite-1. TO₄ : (Si)O₄, D5R : double 5 ring.

각 431, 420, 428, 416 m²/g의 값을 나타내었다. 결정화 촉진제를 넣지 않고 합성했던 분말은 328 m²/g의 값을 나타내어 결정화 촉진제를 넣어 합성했던 분말과 약 80~100 m²/g 정도의 차이를 나타냈다. 따라서 결정화가 잘 된 ZSM-5 제올라이트 분자체의 비표면적이 400 m²/g임을 감안할 때 이 분말들은 결정화가 잘 되었다는 것을 알 수 있다.

TPA-silicalite-1의 구조특성 및 구조 발달 정도를 알아보기 위하여 FT-IR 스펙트럼 분석을 수행하였다. silicalite-1의 특성피크는 결정구조에 의한 흡수영역인 1400~400 cm⁻¹에 나타나는 흡수 스펙트럼으로부터 확인할 수 있다. Figure 8에서 보여주는 바와 같이 450 cm⁻¹ 부근의 흡수밴드는 SiO₄ 사면체 내부의 굽힘 진동에 해당하는 피크이며 550 cm⁻¹ 부근의 흡수밴드는 SiO₄ 사면체들이 결합되어 형성되는 distorted D5R에 대한 피크로서 silicalite-1 결정구조를 규명하는데 가장 중요한 기준이 되는 피크이다. 마지막으로 1220 cm⁻¹ 부근의 흡수밴드는 2회전축(two-fold axis) 주변에 D5R이 4개 연결된 사슬 구조가 존재하는 ZSM-5 제올라이트의 기본단위가 되는 5-membered ring의 비대칭 신축진동에 해당한다. 이들 특성피크들에 대한 스펙트럼 밴드를 요약하여 Table 3에 나타내었다. 따라서 FT-IR분석 결과 3차원 체널 형태의 기공구조를 갖는 TPA-silicalite-1 제올라이트 결정이 만들어졌음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

저온에서의 2단계의 온도변화 합성법과 합성시 결정화 촉진제를 사용하여 나노 크기의 결정성이 좋은 TPA-silicalite-1 제올라이트를 합성하는데 성공하였다. TPA-silicalite-1 제올라이트의 합성 및 특성에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 다양한 Si source (TEOS, LUDOX AS-40, Cab-O-Sil)를 2단계 온도변화법을 사용하면 종래의 수열합성법과는 달리 짧은 시간에 나노 입자를 만들 수 있었으나, 가장 작은 입자크기를 보였던 Cab-O-Sil (Fumed silica)의 경우 낮은 결정화도를 보였다.

2. 선행실험에서 얻은 나노크기의 TPA-silicalite-1 조건의 조성에 빠른 핵생성과 핵성장을 일으키기 위해 다양한 결정화 촉진제를 첨가하여, 낮은 온도와 짧은 시간에서 결정화도가 높은 나노크기의 TPA-Silicalite-1 제올라이트를 합성할 수 있었다. 결정화 촉진제로서 NaH₂PO₄를 사용하였을 때가 최적의 합성 조건으로 입자크기 100 nm, 비표면적 416 m²/g의 분말을 제조할 수 있었다.

3. 각 결정화 촉진제의 영향을 세부적으로 살펴보면, HNO₃, H₂SO₄, NaH₂PO₄는 그 안에 들어있는 NO₃⁻¹, SO₄⁻², PO₄⁻³ 이온과 TPA⁺이온이 용해되면서 빠른 핵생성과 성장을 유발했고, 또한 결정화 촉진제 안에 들어있는 산소 음이온들의 전하에 따라 반응 속도의 차이가 있을 것이라고 생각된다. NH₄OH의 경우는 OH⁻이온이 반응성이 낮은 실리카들을 용해시켜 반응성이 큰 실리카 입자들을 생성시켜 결정의 성장을 가속시키며 반응 혼합물로부터 결정들이 성장하기까지의 유도시간을 단축시키는 역할을 한 것으로 본다.

References

1. R. W. Grose and E.M. Flanigen, Crystalline silica, *US Patent* 4,061,724 (1977).
2. B. P. Perline, Synthesis of zeolite ZSM-5, *US Patent* 4,100,262 (1978).
3. A. Erdem and L. B. Sand, Crystallization and metastable phase transformations of zeolite ZSM-5 in the (TPA)₂O Na₂O K₂O Al₂O₃ SiO₂ H₂O system, *J. Catal.*, **60**, 241-256 (1979).
4. C. H. Lee, B. J. Ahn, W. Chang, and Y. D. Park, A Study of Quartz Formation from ZSM-5 Zeolite, *Appl. Chem.*, **2**, 1016-1019 (1998).
5. Q. Li, Boriana Mihailova, D. Creaser, and J. Sterte, The nucleation period for crystallization of nanosized TPA-Silicalite-1 with varying silica source, *Micro. Meso. Mater.* **40**, 53-62 (2000).
6. R. J. Argaure and G. R. Landolt, Crystalline zeolite zsm-5 and method of preparing the same, *US Patent* 3,702,886 (1972).
7. R. van grieken, J. L. Sotelo, J. M. Menéndez, and J. A. Melero, Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5, *Micro. Meso. Mater.* **39**, 135-147 (2000).
8. Z. Gabelica, E. G. Derouane, and N. Blom, Synthesis and characterization of pentasil type zeolites: II. Structure-directing effect of the organic base or cation, *Appl. Catal.*, **5**, 109-117 (1983).
9. G. T. Kokatailo, S. L. Lawton, D. H. Olison, and W. M. Meier, Structure of Synthetic Zeolite ZSM-5, *Nature*, **272**, 437-438

- (1978).
10. R. Szostak, *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold, 79-101, NY, USA (1989).
 11. E. M. Flanigen, Review and New Perspectives in Zeolite Crystallization, *Adv. Chem. Ser.*, **121**, 119-139 (1973).
 12. S. H. Hyun, J. K. Song, and J. H. Kim, Synthesis and characterization of zeolite composite membrane (II): Synthesis and CO₂ separation efficiency of ZSM-5 zeolite composite membrane, *J. Ko. Ceram. Soc.*, **34**, 747-757 (1997).
 13. C. Baerlocher, L. B. McCusker, and D. H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, 6th ed., 212-213, Elsevier, NY, USA (2007).
 14. R. Kumar, P. Mikherjee, R. K. Pandey, P. Rajmohanan, and A. Bhaumik, Role of oxyanions as promoter for enhancing nucleation and crystallization in the synthesis of MFI-type microporous materials, *Micro. Meso. Mater.*, **22**, 23-31 (1998).
 15. C. S. Tsay and A. S. T. Chiang, The synthesis of colloidal zeolite TPA - silicalite-1, *Micro. Meso. Mater.*, **26**, 89-99 (1998).
 16. Q. Li, D. Creaser, and J. Sterte, The nucleation period for TPA-silicalite-1 crystallization determined by a two-stage varying-temperature synthesis, *Micro. Meso. Mater.*, **31**, 141-150 (1999).
 17. S. Mintova and V. Valychev, Effect of the silica source on the formation of nanosized silicalite-1: an in situ dynamic light scattering study, *Micro. Meso. Mater.*, **55**, 171-179 (2002).
 18. Q. Li, Boriana Mihailova, D. Creaser, and J. Sterte, Aging effects on the nucleation and crystallization kinetics of colloidal TPA-silicalite-1, *Micro. Meso. Mater.*, **43**, 51-59 (2001).
 19. S. H. Hyun, J. H. Kim, and J. K. Song, Synthesis and Characterization of Zeolite Composite Membranes (I) : Synthesis of ZSM-5 Type Zeolites, *J. Ko. Ceram. Soc.*, **33**, 1064-1072 (1996).
 20. D. A. Jacobs and J. A. Marteus, Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolite, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **33**, 80-101 (1987).
 21. B. J. Scheoman, J. Sterte, and J. E. Otterstadt, Analysis of the crystal growth mechanism of TPA-silicalite-1, *Zeolite*, **14**, 568-575 (1994).
 22. E. L. Wu, S. L. Lawton, D. H. Olson, A. C. Rohrman, and G. T. Kokatailo, ZSM-5 Type Materials : Factors Affecting Crystal Symmetry, *J. Phy. Chem.*, **83**, 2777-2781 (1979).
 23. Y. H. Ko, S. J. Kim, M. H. Kim, J. H. Park, J. B. Parise, and Y. S. Uh, New route for synthesizing Mn-silicalite-1, *Micro. Meso. Mater.*, **30**, 213-218 (1999).