

제올라이트 MFI 자일렌 분리막 연구 동향

김 동 훈[†]

전남대학교 화학공학부

(2019년 8월 26일 접수, 2019년 8월 29일 수정, 2019년 8월 29일 채택)

Review on Zeolite MFI Membranes for Xylene Isomer Separation

Donghun Kim[†]

School of Chemical Engineering, Chonnam National University, 77, Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea

(Received August 26, 2019, Revised August 29, 2019, Accepted August 29, 2019)

요약: 분자체 분리막은 분자크기의 기공을 갖는 다공성 분리막으로서 크기 또는 모양을 기반으로 혼합물을 분리하며, 높은 잠재적 에너지 효율과 뛰어난 분리능으로 많은 주목을 받아왔다. 그 중, 제올라이트 MFI 분리막은 가장 오랫동안 연구된 물질 중의 하나이며, 다양한 방면으로 개발된 기술들은 이후 다른 종류의 분자체 분리막 연구에도 많은 영향을 미쳤다. 본 총설에서는, 결정성 물질인 제올라이트 MFI의 결정 생성 및 성장을 제어하여 자일렌 이성질체 혼합물에 대한 분리막의 투과도와 선택도를 향상시킨 많은 방법들을 다룬다. 씨앗결정의 형태 제어, 결정의 효과적인 이차성장법, 씨앗결정의 코팅 방법, 결정의 방향성 제어, 이종원소 도입을 통한 결정구조의 유연성 제어, 결합 관리 등, 자일렌 이성질체 분리성능의 비약적 성능 향상을 가져온 기술들을 소개한다.

Abstract: Molecular sieve membranes separate molecules based on their size and/or shape and have been of high interest, due to their potentially high energy efficiency and high selectivity. Zeolite MFI membrane is one of the most-studied molecular sieve membranes and has affected following studies on other molecular sieve membranes. This review discusses the technical developments on the control of morphology, microstructure, and defect of MFI membranes, which have significantly improved xylene isomer separation performances. These include crystal morphology control, effective secondary growth, seed coating method, crystal orientation control, heteroatom doping, and defect healing method.

Keywords: molecular sieve, zeolite MFI, xylene isomers, zeolite synthesis

1. 서 론

분자체 물질은 분자수준의 기공크기를 갖는 다공성 물질로서, 기공보다 큰 분자를 효과적으로 배제한다. 이 특성을 기반으로, 촉매반응, 저장, 그리고 분리 등, 화학 산업에서 다방면으로 응용되었다[1]. 뛰어난 분자 여과 능력에 매료되어 많은 화학공학도들이 이 분자체물질을 기반으로 하는 분리막을 개발하여 높은 선택도의 연속 분리공정을 구현하기 위해 노력해왔다. 1990년대에 제올라이트 분리막에 대한 연구가 시작되었음에도 아직 상용화에 다다르지는 못했지만, 실험실 수준에서는 기조

적 지식 및 분리막 합성 기술에 큰 진보를 이루어 왔다.

분자체 분리막은 크기 기반의 물리적 분리방법이기 때문에 기공의 크기 조절이 매우 중요하다. 범용 분리기술로 분리하기 어려운 혼합물을 분리하기 위해서는 기공 크기가 나노미터 이하의 정확도로 조절되어야 하는데, 이를 위한 기공의 크기를 높은 정밀도로 재현성 있게 조절하는 기술은 구현하기가 매우 어렵다. 반면, 제올라이트나 metal-organic framework 등의 결정형 다공성 물질들은 아주 균일한 기공을 갖고 있기 때문에 상대적으로 쉽게 높은 선택도를 달성할 수 있다.

이런 결정형 다공성 물질 중 하나인 제올라이트는 미

[†]Corresponding author(e-mail: donghun99@chonnam.ac.kr, <https://orcid.org/0000-0003-4080-5869>)

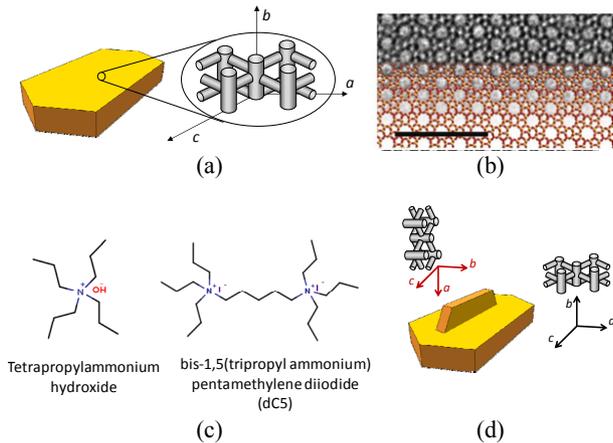


Fig. 1. Structure of zeolite MFI. (a) Schematic illustration of MFI pore structure, (b) TEM micrograph of MFI nano-sheet (top) with overlaid framework cartoon (bottom), (c) structure directing agent for MFI; TPAOH (left) and dCS (right), and (d) schematic illustration of twining. (b) Reprinted with permission from ref. [7]. Copyright 2016 Wiley-VCH.

세기공을 갖는 결정형 실리카 혹은 알루미늄실리카 물질이다. 이 중 제올라이트 MFI (ZSM-5, silicalite-1)는, Fig. 1(a)에 보는 바와 같이, a -, b -축 방향으로 2종류의 기공 채널이 교차하는 3차원 구조를 지니고 있다; a -축 방향으로 뻗어있는 타원형($0.55 \text{ nm} \times 0.51 \text{ nm}$)의 정현 곡선(sinusoidal) 형태의 기공 채널이 b -축 방향으로 곧게 뻗어있는 원형($0.56 \text{ nm} \times 0.53 \text{ nm}$)의 기공 채널과 교차한다. 이 3차원 구조 때문에 a -축 방향 기공 채널과 b -축 방향 기공 채널을 교차로 통과하며 c -축 방향으로도 물질 전달이 가능하다. Fig. 1(b)의 TEM에서 보는 바와 같이, 균일한 기공의 크기와 높은 기공 밀도를 가진 MFI는 훌륭한 분자체 분리막 재료 물질이다.

이 MFI의 기공크기는 C4부터 C8의 탄화수소 크기에 해당하며, 벤젠 유도체(자일렌, 에틸벤젠, 톨루엔 등)[2], 사슬형/가지형 탄화수소(linear/branched hydrocarbon) [3,4] 등의 분리에 높은 선택도를 보이는 것이 보고되었다. 또한 순수실리카 MFI의 경우 소수성을 보이기 때문에, 물/유기용매 등의 분리[5]에도 이용된다. 이 중 가장 대표적인 것이 자일렌 이성질체의 분리이다. 자일렌은 o -/ m -/ p -의 3종류의 이성질체가 있는데, 고분자의 전구체로 이용되기 위해서는 고순도로 분리 및 정제되어야 한다. p -자일렌의 경우 0.58 nm 의 운동지름(kinetic diameter)를 가지며, 0.68 nm 의 o -자일렌에 비해 빠르게 MFI 분리막을 통과한다. 이 자일렌 이성질체 분리는 산

업적으로도 매우 중요할 뿐 아니라[6], 자일렌 이성질체 분리성능이 MFI 분리막의 구조 및 특성에 민감하게 변하기 때문에 기반기술을 위해 많은 연구가 진행되었다.

본 총설에서는 자일렌 분리를 위한 제올라이트 MFI 분리막의 연구 동향, 성능에 미치는 인자들, 그리고 남은 과제에 대해 논한다.

2. MFI 분리막의 분리성능에 영향을 미치는 인자들

2.1. 분리막 두께

분리막의 성능은 보통 투과도(permeance)와 선택도(separation factor)로 나타내는데, 투과도는 분자들의 분리막을 통과하는 최단거리인 분리막의 두께에 크게 영향을 받는다. 제올라이트 분리막의 경우 생산 단가가 매우 높기 때문에($\$5,000 \sim 10,000 \text{ per m}^2$), 현재의 상용 분리 공정 대비 경쟁력이 생기려면 50 nm 이하로 제작되어야 한다고 Tsapatsis가 제안하였다[8].

2.2. 결함(non-zeolitic pores)

분자체 분리막의 경우 투과되는 분자의 크기가 기공의 크기와 비슷하기 때문에 투과유량(permeate flux)이 매우 낮다. 그래서 작은 크기($< 1 \mu\text{m}$)의 비선택성 기공 일지라도 이를 통과하는 유량을 무시할 수 없어, 분리막 제작 시 비선택성 기공이 없도록 만드는 것이 가장 중요하다. 이 비선택성 기공의 예로 결정들 간의 틈(intercrystalline gap), 핀홀(pinhole), 그리고 균열(crack) 등이 있다.

2.3. 결정의 방향성

MFI는 이방성(anisotropic) 기공 구조를 갖기 때문에, 분리막 내의 결정의 방향성에 따라 분리막의 수직 방향으로의 물질전달 속도가 다르다. 특히, b -축 방향으로 일직선의 기공 채널을 갖기 때문에, 이 b -축을 지지체의 수직 방향으로 정렬하려는 연구가 많이 진행되었다[9]. 반대로, c -축 방향으로 기공의 비틀림(tortuosity)이 가장 심하기 때문에, c -축 방향으로 물질전달이 가장 느리다.

2.4. 결정 크기(결정입계)

제올라이트 분리막이 단일 결정으로 만들어진다면 제올라이트 내 분자가 일정하게 전달되겠지만, 현실적으로 제올라이트 분리막은 다결정질로 만들어진다. 따라

서 불가피하게 결정입계(결정 간 경계면, grain boundary)가 존재하게 되며, 제올라이트의 기공 채널은 이 결정 간 경계면에서 불연속적일 가능성이 크다. 이렇게 제올라이트 결정입계에서의 물질전달 저항은 intergrowth된 결정으로 이루어진 모델 시스템에서 실험적으로 증명되었다. 예로, 단일결정과 다결정 내에서의 톨루엔의 확산 계수가 1,000 정도 차이가 나는 것이 실험적으로 측정되었다[10]. 또한, intergrowth된 결정들 간의 경계면에서의 분자 확산저항이 confocal fluorescence microscopy 등을 통해서 시각적으로 관찰되었다[11]. 결정입계는 또한, 선택도에도 큰 영향을 미친다. 분리막의 합성 시 결정입계가 충분히 닫히지 않아 비선택적 물질전달 채널로 작용하거나, 분리막의 열처리(구조유도체 제거를 위한 하소, calcination) 시 기계적 강도 부족으로 균열이 생길 수 있다. 따라서 분리막은 이 결정입계가 적을수록 높은 분리능(투과도와 선택도)을 달성하는데 유리하며, 이는 다시 말하면, 결정의 크기가 클수록 유리할 수 있다는 것을 의미한다.

2.5. 상변환

제올라이트 MFI는 피흡착물질과의 상호작용에 의해 상변환이 일어난다. 이 현상은 흡착 실험을 통해 잘 알려졌는데, 자일렌의 농도가 증가할수록 MFI에 흡착되는 자일렌양이 단위 격자당 4분자에서 완만해지다가, 다시 급격히 증가하여 단위 격자당 7.8분자까지 증가한다[12,13]. 이 불연속적 변화 시, MFI는 ORTHO상에서 PARA상으로 변환된다. 이에 수반되어, 정현곡선형의 a -축 방향 기공 단면의 이심률이 증가하며($0.51 \text{ nm} \times 0.55 \text{ nm} \rightarrow 0.61 \text{ nm} \times 0.40 \text{ nm}$)[14] 더 많은 o -자일렌의 흡착을 허용하게 된다[15]. 이때, MFI 채널 내부의 o -자일렌은 p -자일렌의 투과속도를 급격히 늦추게 되어, PARA상의 MFI 분리막의 투과도는 ORTHO에 비해 낮아진다. 따라서 이 상변환이 일어나지 않는 한도 내에서 최대한 주입부(feed)의 자일렌 농도를 높이는 것이 최적의 운용 조건이 될 것이다.

3. 제올라이트 MFI 막의 합성

우수한 분리능의 MFI 분리막을 합성하기 위해서는, 결함이 없는 연속적인 얇은 MFI 분리막을 다공성 지지체 위에 제작해야 하며, 동시에 위에서 언급한 특성들을 효과적으로 제어해야 한다. 하지만, 전구체로부터 MFI를

결정화 시키면서 동시에 그 결정의 형태, 방향성 등을 제어하는 것은 쉽지 않다. 지난 20여 년간 다양한 기술들이 개발되면서 MFI 분리막의 두께와 미세구조를 최적화할 수 있게 되었고, 이를 기반으로 분리막의 성능이 크게 향상되었다. 아래에서는, 분리막의 형태와 미세구조를 효과적으로 제어할 수 있는 다양한 기술들을 소개한다.

3.1. 씨앗결정층의 이차성장법

연구 초기에 MFI 분리막은 직접합성법으로 제작되었다. Fig. 2(a)처럼, 전구체 수용액에 지지체를 넣고 수열반응을 통해 지지체 표면에 MFI를 결정화 시키고, 이들을 성장시켜 연속적인 분리막을 얻었다. 하지만 이 경우 높은 밀도로 결정을 생성하는 것이 어려워, 결함이 없는 연속적인 막을 형성하기 위해서는 결정을 크게 성장시켜야 한다. 이 때문에, 이 방법을 통해 얻은 분리막은 매우 두꺼워 낮은 투과도를 갖는다.

제올라이트 MFI 분리막의 두께는 씨앗결정층의 이차성장법(secondary growth of seed layer)[16]을 통해 급격히 줄어 들 수 있었다. 이 방법은 Fig. 2(b)에 보는 바와 같이 MFI 결정을 먼저 합성한 후 이를 지지체에 코팅하여 씨앗결정층을 형성한 후, 이를 이차성장시켜 연속적인 막을 얻는다. 이 방법은 MFI의 결정 생성(nucleation) 단계와 결정 성장(growth) 단계를 분리함으로써 합성 조건의 유연성을 주어, 결정 특성의 제어 능력을 크게 향상시켰다. 그리고 조밀하게 형성된 씨앗결정층을 기반으로 결정 간 틈을 차단할 정도만 결정을 성장시키기 때문에, 분리막의 두께를 비약적으로 감소시킬 수 있게 하였다.

또한, 이 씨앗결정층의 이차성장법은 분리막 내 MFI 결정의 배향을 조절할 수 있다. Fig. 2(c)에 보는 바와 같이, MFI 결정이 한 축 방향으로 두께가 얇은 이방성을 갖는다면, 평편한 지지체 위에 코팅 시, 이 두께가 얇은 방향의 결정축은 항상 지지체의 수직방향과 평행하다. 따라서 특정 축이 MFI 분리막의 수직방향으로 배열된 MFI 분리막을 제작할 수 있다[9]. MFI의 경우 이방성의 기공 구조를 갖기 때문에 결정 방향에 따라 분자의 확산속도가 다르다. 이 방법을 이용하여, 직선의 b -축 기공 채널을 분리막의 수직 방향으로 배열하므로써 MFI 분리막의 투과성능이 크게 향상되었다.

이 씨앗결정층의 이차성장법은 1) 적절한 형태를 갖는 씨앗결정의 합성법, 2) 조밀하고 결함 없는 씨앗결정층을 형성하는 코팅방법, 그리고 3) 씨앗결정층 내 결

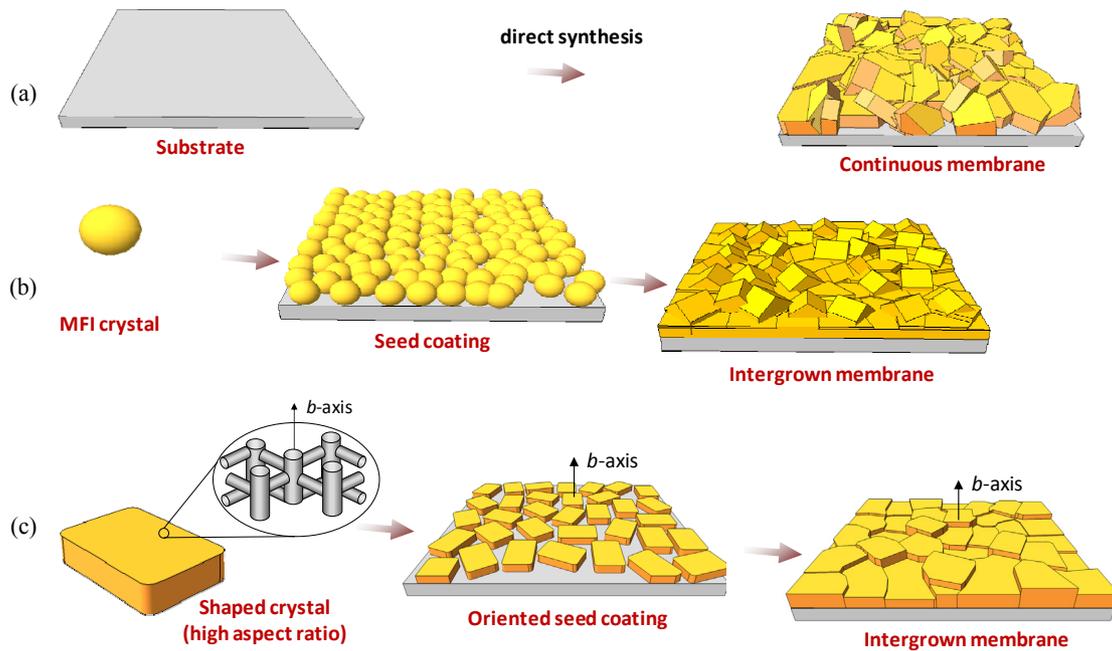


Fig. 2. Synthesis method for zeolite MFI membranes. (a) Direct synthesis; (b), (c) seeded growth method based on equiaxial seed crystals (b) and anisotropic seed crystals (c).

정 간 틈을 차단하기 위한 결정의 이차성장법이 필요하며, 이는 지난 20여 년간 크게 발전해왔다. Fig. 3은 다양한 MFI 결정을 씨앗결정으로 이용하여 합성한 MFI 분리막을 보여준다.

3.2. 씨앗결정의 합성법

MFI 분리막의 투과성능은 분리막의 두께에 크게 영향을 받기 때문에, 얇은 분리막을 제작할 수 있는 작은 씨앗결정이 선호된다. 따라서 초기 연구는 MFI 나노입자 중심으로 진행되었고, MFI 분리막의 두께를 비약적으로 줄일 수 있었다($< 1 \mu\text{m}$)[17,18]. 50~100 nm 크기의 MFI 나노입자들은 1단계 혹은 2단계 수열합성을 통해 합성되었다[19,20]. 후에, 3차원 나노구조를 갖는 카본 물질을 이용하여 주형합성을 통해 10~40 nm 크기의 나노입자도 합성되어[21], MFI 분리막 합성에 이용되었다(Fig. 3(b))[22].

또한 분리막 내 결정의 방향성을 제어하기 위해 중형비가 높은 이방성의 MFI 결정을 합성하기 위한 노력이 지속되었다. 앞에서 설명한 바와 같이, 한 축 방향으로 얇은 결정의 경우 이 축을 지지체에 수직으로 정렬하여 MFI 분리막을 제작할 수 있다. MFI는 b -축 방향으로 직선의 기공 채널을 갖고 있기 때문에, b -축 방향으로 얇은 이방성의 씨앗결정이 선호된다. 일반적인 구조 유도

체인 tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH, Fig. 1(c), left)로 합성된 MFI 결정의 경우에도 b -축 방향으로 얇은 이방성의 결정이 합성된다(Fig. 3(a))[23]. 이 TPA cation의 다합체의 경우 MFI 결정의 형태를 조절할 수 있음이 보고되었다[24,25]. TPA 양이온의 경우 MFI 결정화시 a -축 기공 채널과 b -축 기공 채널의 교차지점에 위치하게 된다. 그리고 TPA 양이온 두개가 탄화수소로 연결된 이합체(예: Fig. 1(c), right)도 MFI를 생성할 수 있는데, 이때, MFI 구조 안에 이합체의 위치는 연결사슬의 길이에 의해 결정된다. 다양한 이합체 중, 두 양이온을 연결하는 사슬의 탄소수가 6개인 이합체는 b -축 방향으로 인접하는 교차지점 두개에 걸쳐 위치하게 되고, 연결사슬의 탄소수가 7개인 이합체의 경우 a -축 방향으로 인접하는 교차지점 두개에 걸쳐 위치하게 된다. 이를 이용하여, 이합체와 삼합체의 연결사슬 탄소숫자를 변화시켜 결정의 모양(축별 길이의 비율)을 변화시키는 것이 가능하며, a -축 방향으로 얇은 결정도 합성할 수 있게 되었다[24].

씨앗층의 이차성장법에 가장 적합한 결정 모양은 b -축 방향으로서는 아주 얇으면서도, a -, c -축 방향으로서는 큰 결정이다. b -축 방향으로 얇은 이방성 결정이기 때문에 b -축을 수직 방향으로 정렬 가능하고, 동시에 아주 얇은 두께의 분리막을 제작 가능하다. 또한, a -, c -축 방향으로

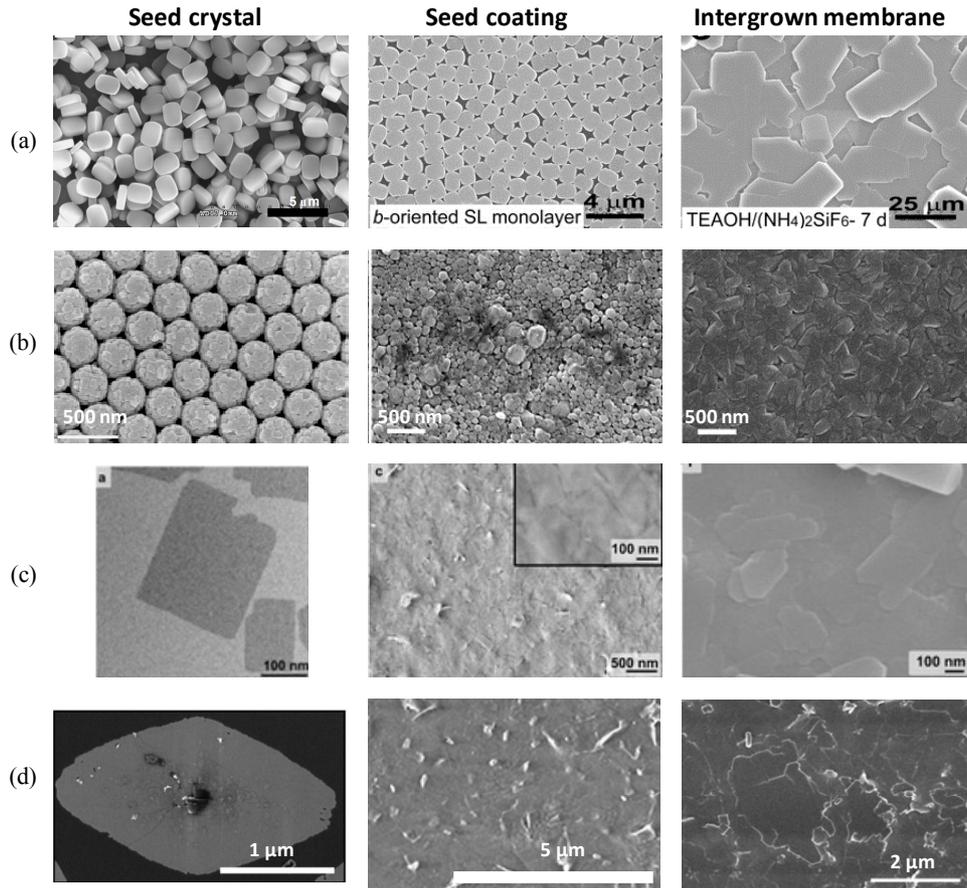


Fig. 3. Various MFI seed crystals (left), seed coating layers (middle), and resulting membranes (right) for (a) micron-size crystal (reproduced from ref. [23]. Copyright 2011 AAAS), (b) nanoparticle (reproduced from ref. [22]. Copyright 2010 WILEY-VCH), (c) exfoliated nanosheet (reproduced from ref. [40]. Copyright 2015 WILEY-VCH), and (d) directly-synthesized nanosheet (reproduced from ref. [27]. Copyright 2017 Springer Nature).

는 충분히 커서, 넓은 영역을 덮을 수 있어야 한다. 이 요건을 잘 충족하는 이상적인 결정 형태가 나노막이다. 분리막에 응용이 가능할 정도의 높은 순도와 양의 MFI 나노막은 MFI 다층막의 박리를 통해 처음 만들어졌다 (Fig. 3(c))[26]. MFI 다층막을 고분자와 섞어 강한 전단응력하에서 박리시킨 후 다단계 분리공정을 통해 나노막을 얻는 이 방법을 통하여, 3 nm 두께, 평균 크기 200 nm의 나노막을 얻을 수 있다. 이후에, *b*-축 방향으로의 MFI 결정 성장 속도가 매우 늦은 bis-1,5(triisopropyl ammonium) pentamethylene diiodide (Fig. 1(c), right) 구조유도체와 rotational intergrowth를 억제하는 씨앗결정의 이차성장법의 조합으로 5 nm 두께, 2 μm 크기의 나노막을 높은 수율로 얻을 수 있는 직접 합성법이 개발되었다(Fig. 3(d))[27]. 이 5 nm 두께와 2 μm 크기의 나노막은 기존의 MFI 결정(> 200 nm)보다 매우 얇고, 나

노입자(10~100 nm)나 박리법으로 제작된 나노막(~200 nm)보다 매우 크기 때문에, 다층의 씨앗결정층을 이용해서도 매우 얇으면서도 결정입계 밀도가 적은 분리막을 만들 수 있었으며, 이는 매우 높은 선택도를 나타내는 것이 보고되었다[28].

3.3 씨앗결정의 코팅방법

MFI 분리막의 두께를 최소화하는 동시에 결함 없는 막을 형성하기 위해서는, 조밀하면서도 빈틈없이 씨앗결정을 지지체 위에 코팅하는 것이 매우 중요하다. 결정간의 틈의 크기가 작을수록, 연속적인 분리막을 만들기 위해 필요한 결정의 이차성장 정도가 작아져 얇은 막을 제작하는 것이 유리하기 때문이다.

MFI 결정층을 만들기 위한 코팅 방법의 초기 연구는 덩코팅[29,30], 대류조립법[31] 등 유체의 흐름에 따라

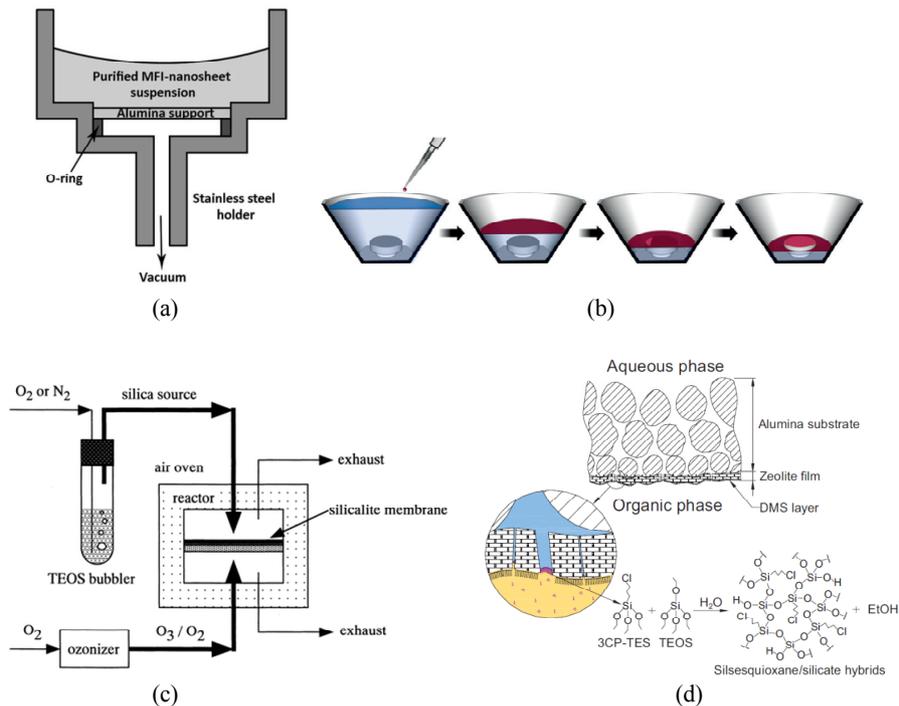


Fig. 4. Schematic illustration for (a) vacuum-assisted filtration (reprinted with permission from ref. [47]. Copyright 2013 American Institute of Chemical Engineers), (b) floating particle coating method (reprinted with permission from ref. [28]. Copyright 2018 Wiley-VCH), (c) counter diffusion CVD (reprinted with permission from ref. [48]. Copyright 1997 American Chemical Society), and (d) defect-patching via the counter-diffusion CLD (reprinted with permission from ref. [49]. Copyright 2008 Wiley-VCH).

결정이 지지체 쪽으로 이동하여 지지체의 표면에 물리적으로 흡착되는 방법을 사용하였다. 이후, 결정과 지지체 간 화학 결합을 도입함으로써 결정층을 단층결정층(seed crystal monolayer)에 가깝게 제작이 가능하게 되었다. 이때, 결정과 지지체간 수소 결합[32,33], 이온결합[34,35], 또는 공유 결합[36] 등을 만들기 위해 표면 개질이나 박막 코팅을 통해 작용기를 도입하였고, 초음파처리[37]나 러빙[38] 등을 통해 지지체 표면을 결정으로 효과적으로 코팅하였다. 이 방법들은 ref. [39]에 이미 잘 정리가 되어 있으므로, 여기서는 간단히 논한다.

물리적 결합에 의존하는 코팅 방법들은 화학적 결합에 기반한 코팅 방법들에 비해 간단하지만, 지지체와 결정 간 인력이 약해 결합이 없는 단층 결정층을 만드는 것이 매우 어렵다. 이 문제는 MFI 나노막이 개발되면서 쉽게 해결되었다. 두께가 100 nm 또는 그 이상인 MFI 결정은 얇은 분리막을 얻기 위해서 단층 결정층이 필요하지만, 두께가 10 nm 이하인 나노막의 경우에는 다층을 형성하더라도 씨앗결정층의 두께가 일반적인 결정 크기보다 작다(예, 50 nm[40]). 따라서 나노막의 다층 결

정층에 기반한 MFI 분리막의 경우 상대적으로 제작이 용이하면서도 높은 성능을 보인다.

나노막을 이용한 최초 MFI 분리막 연구는 진공여과법을 이용하여 씨앗결정층을 제작하였다(Fig. 4(a))[26]. 용매가 다공성 지지체를 통해 빠져나갈 때 용매의 흐름에 따라 나노막이 지지체 표면에 안착되는 이 방법은, 나노막이 덮이지 않은 지지체 부분에서 용매의 흐름이 빠르기 때문에, 빈 영역에 선택적으로 나노막이 덮이게 되어 효과적으로 결합이 없는 씨앗결정층을 제작한다. 이후, 물-공기 계면에 형성된 나노막의 단층 결정층을 지지체에 전사하는 방식으로 더 얇으면서도 결합 없는 결정층이 제작되었다. Langmuir-Blodgett[41] 또는 Langmuir-Schaefer[42]라고 불리는 이 방법은 초기에는 계면활성제나 단백질의 단층막을 제작할 때 사용되었으나, 후에 산화 그래핀[43]과 metal-organic framework[44] 등의 2D 물질의 단층막을 제작하는데 이용되었다. 제올라이트 결정의 단층 결정층 제작도 역시 오래전부터 연구가 되었으나[45,46], 결합 없는 단층 결정층을 대면적에서 구현하기 어려워 분리막으로 제작 및 보고되지는

않았다. 이후, Langmuir-Schaefer 방법을 변형하여, 물-공기 계면의 MFI 나노막의 단층 결정층을 성공적으로 다공성 지지체 위로 전사하였다[28]. Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이, 직접합성법으로 만들어진 MFI 나노막을 물-공기 계면에 증착한 후, 준비된 나노막의 단층 결정층을 물의 수위를 내리면서 물 아래의 지지체 위에 전사하였다. Floating particle coating이라 불리는 이 방법은 나노막의 단층 결정층을 실리콘 웨이퍼 등의 비다공성 지지체 뿐 아니라, 분리막 제작에 필수적인 다공성 지지체 위에도 전사하는 것이 가능하다. 이 방법을 3번 반복하여 얻은 3층 결정층의 경우 결함이 거의 없는 분리막을 제작할 수 있음을 높은 선택도를 통하여 증명하였다.

3.4. MFI 결정의 이차성장법

조밀하고 균일하게 코팅된 씨앗결정층 내 결정들은 이차성장을 통하여 결정들을 상호성장(intergrowth)시켜 연속적인 제올라이트 분리막으로 만들 수 있다. 이때, 이차성장법은 결정의 추가 결정화(nucleation) 없이 씨앗결정들만 성장시킬 수 있어야 한다. 이를 통해 지지체 위에 증착된 이방성 씨앗결정들의 방향성을 유지하면, 결정방향이 제어된 MFI 분리막을 제작하는 것이 가능하다.

일반적으로 결정화가 이차성장보다 높은 농도가 필요하기 때문에, 조성과 합성 조건을 정교하게 조절하면 결정화 없이 이차성장시킬 수 있다. 하지만, 일반적인 구조유도체인 TPA 양이온의 경우, *a*-축과 *b*-축이 *c*-축을 기준으로 90° 회전하여 쌍정(twin crystal)을 형성한다. Rotational intergrowth라고 불리는 이 결정 성장 현상은 Fig. 1(d)에 보는 바와 같이, *b*-축이 수직으로 제어된 씨앗결정층에 *a*-축이 수직으로 배향된 결정을 생성한다. 이 때문에 *b*-축 방향이 수직으로 배향된 씨앗층을 성장시키더라도, 제어된 배향을 유지하는 MFI 분리막을 만들 수 없었다. 따라서 쌍정과 추가 결정화 없이 씨앗결정들을 성장시킬 수 있는 합성 조건을 찾는 연구가 많이 진행되었다[50-53].

또한, 결정화와 이차성장의 속도 차이를 마이크로웨이브를 통하여 증가시킬 수 있음이 보고되었다. 마이크로웨이브를 통하여 가열 시 매우 빠르게 MFI 결정을 성장시킬 수 있는데, 이를 이용하면 새로운 결정핵이나 쌍정이 생성되기 전에 씨앗결정들을 연속적인 막으로 성장시킬 수 있다[54].

한편, MFI 결정의 이차성장을 성공적으로 달성할 수

있는 구조유도체를 찾는 연구도 진행됐다. TEOAH의 경우 MFI의 결정을 생성시키지는 못하지만, F⁻ 이온과 같이 이용되면 MFI 결정을 효과적으로 이차성장시킬 수 있었다(Fig. 3(a)). 반응 시간이 길어지면 쌍정과 결정화가 진행되는 TPA 기반의 결정성장법과는 달리, TEOAH/F⁻ 기반의 gel을 이용하는 이 이차성장법은 장시간의 반응(예, 7일)에도 결정 생성 없이 MFI 결정을 이차성장시킬 수 있다. 후에, F⁻ 이온 없이, TEOAH만으로도 MFI 결정을 효과적으로 이차성장시킬 수 있는 합성용액의 조성이 보고되었다[55,56].

또한, 일반적인 sol이나 gel을 이용하는 액상 기반의 이차성장법이 아닌, 용매 없이 이차성장시키는 gel-free secondary growth가 개발되었다[57]. 씨앗결정층이 증착된 다공성 지지체를 TPA⁺ 혹은 TEA⁺ 기반의 염기성 용액에 담지한 후, 폐쇄반응기에서 가열하는 이 방법은 MFI 결정의 추가 생성 없이 씨앗결정을 연속적인 분리막으로 성장시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 씨앗결정들이 그 아래 코팅된 실리카 전구체들을 소모하면서 성장하는데, 기상 반응의 특성상 결정 성장을 실리카 전구체와 씨앗결정들이 만나는 계면 근처로 제한할 수 있는 효과를 지닌다. 그리고 용매를 사용하지 않기 때문에 생성되는 화학폐기물의 양이 적어, 경제적으로도 환경적으로도 많은 이점이 있다. 이 이차성장법은 후에 나노막을 기반으로 하는 MFI 분리막 제작에 적용되어 높은 분리능을 달성하는데 중요한 역할을 했다[27,28,40]. 하지만 이 방법은 다공성 실리카 지지체만 사용 가능하고, 알루미나 지지체에는 사용이 불가능하다는 제약이 있다. 이와 비슷한 방법으로, TPABr과 NH₄F를 이용하는 비액상 이차성장법도 개발되어, 결정방향이 제어된 MFI 필름 제작에 응용되었다[58]. 또한, 일반적인 구조유도체인 4기암모늄 양이온(quaternary ammonium cation)에 의존하지 않고 에탄올을 이용하는 비액상 이차성장법도 최근 보고되었다[59].

4. 상 변환 방지

앞에서 설명하였듯이, MFI 기공 내 자일렌의 흡착량이 단위 격자당 4분자 이상이 될 때, ORTHO상에서 PARA상으로 변환이 되며 기공의 크기가 커져, MFI 기공 내 더 많은 *o*-자일렌이 흡착된다. *o*-자일렌이 기공안으로 들어갈 수 있게 되면서 분리막의 선택도가 저하될 뿐 아니라[17,60], 느린 투과 속도의 *o*-자일렌이 *p*-자일

렌의 투과속도를 저해시켜 *p*-자일렌 투과도도 같이 감소하게 된다[60].

초기 MFI 분리막은 투과증발법(pervaporation)을 통해 자일렌 이성질체를 분리하였다[61]. 투과증발법은 혼합물이 끓는 점 아래의 온도에서 액상으로 공급이 되며, 분리막의 다른 쪽에서 진공을 통하여 증기를 수집하는 방법으로 진행이 된다. 이 방법은, 끓는점 이하에서 운용되어, 에너지적으로 효율이 높다 할 수 있다. 하지만, 높은 *p*-자일렌 농도에서는 상변환이 일어나는 MFI의 특성상, 낮은 분리능이 보고되었다. 주입부의 자일렌 혼합물의 *p*-자일렌 비율을 낮추면, 상대적으로 높은 선택도를 달성할 수 있지만, 시간이 지남에 따라 성능 저하가 관찰되었다[62]. 뿐만 아니라 *o*-자일렌이 *p*-자일렌보다 흡착이 더 잘되기 때문에 투과도가 역전되기도 한다[62,63].

이러한 문제 때문에 보통 MFI 자일렌 이성질체 분리막의 성능은 매우 낮은 자일렌 공급농도 조건에서 측정하여 보고되었다[9,27,40,64,65]. 예로, *p*-자일렌 공급농도가 500 Pa 이하인 증기투과법(vapor permeation)에서는, 150 °C 운용 조건에서 매우 높은 선택도(> 1,000)을 얻을 수 있고 장시간 운용 시에도 상변환에 따른 분리 성능의 급격한 저하가 관찰되지 않는다. 하지만, 이런 낮은 자일렌 공급농도에서는 필연적으로 투과유량(permeate flux)이 매우 작다는 단점이 있다($< 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)[27].

MFI 분리막의 상변환에 따른 분리능의 감소를 이중 원소 도핑을 통해 억제시킬 수 있음이 보고되었다. 제올라이트 구조에 붕소나 알루미늄 원자가 실리콘 원자를 대체할 수 있는데, 이 경우 제올라이트 구조의 유연성이 감소된다[66]. 이에 따라 상변환도 억제될 것이라는 가정하에 B-ZSM-5와 Al-ZSM-5가 합성하여 자일렌 이성질체 분리 성능을 증기투과법[60,67]과 투과증발법[68]으로 측정하였다. 증기투과법의 경우는 공급되는 *p*-자일렌의 부분압력 2 kPa 이내에서 선택도를 유지하였으나 그 이상의 부분압력에서는 선택도가 감소하였다[67]. 투과증발법의 경우 공급되는 *p*-자일렌의 분율이 증가할수록 0.5까지는 선택도의 향상이 있었으나, 시간에 따른 선택도의 감소가 관측되었다[68].

5. 선택적 결합제거법

다양한 기술들이 얹으면서도 결합이 없는 제올라이트 분리막을 제작하기 위해 개발되었지만, 대면적(> 1 m²)의 제올라이트 분리막에서 결합을 완전히 배제하는 것은 현실적으로 어렵다. 이 문제는 제작비용이 높은 제올라이트 분리막의 수율을 떨어뜨리므로, 제올라이트 분리막의 상용화에 가장 큰 걸림돌이다. 제올라이트 분리막의 선택적 결합제거법은 이 문제에 좋은 해결책이다.

결합을 통한 누출을 막기 위해서는 이 결합을 물리적으로 차단해야 하는데, 이때 선택적 투과를 담당하는 제올라이트의 기공도 같이 막힐 수가 있다. 따라서 투과유량을 유지하면서 선택도를 높이기 위해서는, 제올라이트 기공의 투과성을 유지한 채 결합막을 선택적으로 차단해야 한다. 일반적으로, 결합의 크기가 제올라이트 기공(~0.55 nm)보다 크다는 것을 이용하여, 제올라이트 기공에 접근이 불가능한 물질을 기반으로 결합의 선택적 제거가 가능하다. 예로, 1,3,5-triisopropylbenzene (TIPB)의 경우 운동지름이 0.84 nm로 제올라이트 MFI의 기공 안으로 접근이 불가능하다. MFI 분리막을 액체 TIPB와 접촉시킨 후 열처리를 통해서 결합을 차단할 수 있다는 것이, *n*-*i*-butane의 선택도 향상을 통해 증명되었다[69]. 또한, 두개의 반응물이 참여하는 반응을 이용하여 선택적으로 분리막의 결합을 차단할 수 있다. Fig. 4(c)에서 보는 바와 같이, chemical vapor deposition 기술의 경우 실리카의 분자전구체(tetraethyl orthosilicate, TEOS)와 오존을 반응시켜 비결정질의 실리카를 만들 수 있는데, 분리막을 사이에 두고 이 두 반응물을 양쪽방향에서 역환산(counter diffusion)시켜, TEOS가 통과할 수 있는 큰 이동경로에만 실리카를 증착시킬 수 있다. 이 방법을 통해 분리막의 결합을 효과적으로 줄일 수 있는 것을 역시 *n*-*i*-butane 선택도 향상을 통해 보고되었다[48]. 이와 비슷한 개념의 액상 반응을 이용한 결합 제거법도 개발되었다. MFI 분리막 표면을 소수성으로 개질하여 물-기름 계면을 분리막의 표면에 위치시킨 후, TEOS와 (3-chloropropyl)triethoxysilane을 물-기름 계면에서 공중합시켜 silica/organosilica 하이브리드 물질로 결합을 차단하는 기술이 보고되었다(Fig. 4(d))[49].

6. 균열 방지 기술

제올라이트 MFI 분리막의 결함 중 가장 크게 문제가 되는 것이 균열이다. 제올라이트 분리막은 합성 후 기공을 생성하기 위해 열처리를 통해 구조유도체를 제거해야하는데, 높은 처리 온도(~450 °C) 하에서 제올라이트 분리막에 균열이 생길 수 있다. 이 균열은 제올라이트에서 구조유도체 제거에 따른 체적의 감소와 제올라이트와 지지체의 열팽창 계수 불일치에 따른 응력을 견디지 못하기 때문에 발생하며[70], 분리막의 선택도를 크게 떨어뜨린다. 일반적으로는 가열 및 냉각 시, 매우 낮은 온도변화속도(< 1 °C/min)를 이용하여 균열의 발생을 억제한다. 또한, 구조 유도체가 열분해되는 온도 이하(예, 350 °C)에서 전처리를 함으로써 분리막의 기계적 물성을 강화시켜 균열의 발생을 억제하기도 했다[70]. 이와 비슷한 원리이지만 전혀 다른 접근 방법으로서, 열처리 공정의 가열 속도를 높여 균열 발생을 억제하는 것이 보고되었다. Rapid thermal processing (RTP)라 명명된 이 공정은 제올라이트 분리막을 700 °C까지 1분 내에 가열하여 열처리는 하는 방법으로, 구조유도체 분해에 따른 체적감소가 일어나기 전에 결정 간 결합을 강화하여 제올라이트 분리막의 기계적 물성을 강화시킨다[71].

또한, 구조유도체 제거에 필요한 고온 열처리 공정 시 발생하는 균열을 방지하기 위해, 구조유도체를 요하지 않는 제올라이트 MFI 결정 성장법이 이용되었다. 제올라이트의 수많은 구조 중 특정 구조를 결정화시키기 위해 구조유도체(MFI의 경우 tetrapropylammonium 양이온)가 필요한데, 특정 조건에서는 이 구조유도체 없이 MFI 결정을 이차성장시킬 수 있다. 이 분리막의 경우, 높은 온도의 열처리 없이 분리능을 보이는 것이 보고되었으나[72-74], 구조유도체를 이용하여 제작된 분리막 같이 높은 선택도가 달성되지는 않았다. 최근에도, 결정 방향이 조절된 MFI 분리막이 구조유도체 없이 제작되는 등[75] 관련 연구가 계속 진행되고 있다.

7. MFI 자일렌 분리막의 과제

본문에서 다룬 바와 같이 제올라이트 MFI 분리막은 많은 기술적 진보를 이뤄왔지만, 아직 제올라이트 분자체 분리막의 상용화는 요원하다. MFI 분리막의 상용화

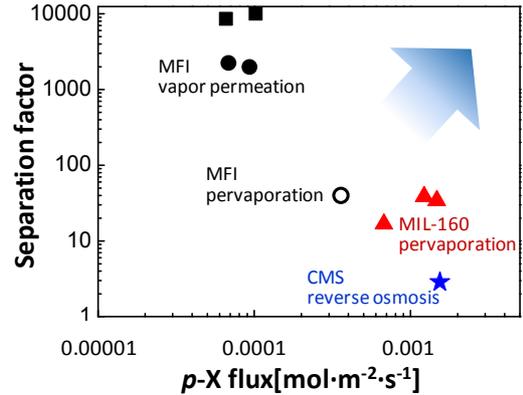


Fig. 5. Separation performance comparison for various xylene separation membranes. Separation factors vs p -xylene fluxes for MFI membranes (■: ref. [28], ●: ref. [27], ○: ref. [73]), MOF membranes (▲: MIL-160, ref. [77]), and carbon molecular sieve membrane (★: ref. [76]).

를 위해 극복되어야 할 과제로 1) 높은 생산비용, 2) 낮은 생산성, 3) 대면적 분리막 생산 기술 등이 있다.

먼저, MFI 분리막의 경우, 높은 투과성능을 위해 다공성 지지체 위에 얇게 제작된다. 이때, 다공성 지지체 표면은 매우 균일해야하며 비대칭의 기공 구조를 갖는다(분리막쪽 표면으로 갈수록 지지체의 기공 크기가 작아진다). 비대칭 기공 구조의 견고한 다공성 지지체는 생산 비용이 높아 전체적으로 분리막 가격을 상승시키기 때문에, 저가의 다공성 지지체 생산 기술이 필요하다. 또한, 작은 결함이라도 분리성능을 크게 떨어뜨리는 분자체 분리막의 특성상 수율이 매우 낮은데, 이 문제는 대면적으로 갈수록 더 심각해진다. 이 문제를 극복하기 위해 대면적의 분리막에 적용 가능한 효과적인 선택적 결함 제거 기술이 필요하다.

두 번째로, MFI 분리막의 생산성을 높여야 한다. MFI 분리막의 경우 놀라울 정도로 높은 선택도를 보여주나, 안타깝게도 투과유량은 매우 낮다. 특히, 주입부(feed)의 p -자일렌 농도가 높을 시 상변화에 따른 분리성능 저하가 나타나기 때문에 낮은 자일렌 농도 조건에서 운용이 되어왔고, 지난 20여 년간의 연구에도 불구하고 MFI 분리막의 투과유량의 큰 향상은 보고되지 않았다. 반면, 기공 크기가 정교하게 제어된 탄소기반의 분자체 분리막[76]과 metal-organic framework (MIL-160)[77]의 경우 많은 성능 향상을 보였다. Fig. 5에 여러 자일렌 분리막의 선택도와 투과유량을 비교하였다. MIL-160(▲)[77]과 카본 분자체막(★)[76]의 경우 각각 투과증발과 역삼

투압(reverse osmosis) 공정으로 운용되었으며, MFI 분리막(■[28], ●[27]: 증기투과법, ○: 투과증발[73])에 비해 월등히 높은 투과유량을 보여주었다(증기투과방식의 MFI 분리막 대비 10배의 투과유량). 다만, 이들 물질의 경우 MFI 같이 뛰어난 선택도는 보고되지 않았다.

마지막으로, 본문에서 다룬 고성능 MFI 분리막 제작 기술은 수 cm² 면적의 분리막에 적용되었을 뿐, 수 m² 크기의 대면적을 가진 고성능 분리막 제작 가능 여부는 아직 증명되지 않았다. 제조비용 대비 생산성을 향상시킬 수 있는 동시에 대면적의 분리막을 대량생산이 가능하도록 간단한 분리막 합성 기술이 필요하기 때문에, 제올라이트 MFI 분리막의 상용화를 근시일 안에 달성하는 것은 매우 어려운 것이다. 하지만, 제올라이트의 뛰어난 기계적/열적/화학적 안정성과 높은 선택도는 다른 분자체 물질에 비해 충분히 매력적이기 때문에, 많은 연구가 지속될 것이다.

Acknowledgements

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2019R1F1A1060434).

Reference

1. M. E. Davis, "Ordered porous materials for emerging applications", *Nature*, **417**, 813 (2002).
2. C. D. Baertsch, H. H. Funke, J. L. Falconer, and R. D. Noble, "Permeation of aromatic hydrocarbon vapors through silicalite-zeolite membranes", *J. Phys. Chem.*, **100**, 7676 (1996).
3. J. Coronas, J. L. Falconer, and R. D. Noble, "Characterization and permeation properties of ZSM-5 tubular membranes", *AIChE J.*, **43**, 1797 (1997).
4. H. H. Funke, A. M. Argo, J. L. Falconer, and R. D. Noble, "Separations of cyclic, branched, and linear hydrocarbon mixtures through silicalite membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 137 (1997).
5. T. Sano, H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, and K. Haraya, "Separation of ethanol/water mixture by silicalite membrane on pervaporation", *J. Membr. Sci.*, **95**, 221 (1994).
6. D. S. Sholl and R. P. Lively, "Seven chemical separations to change the world", *Nature*, **532**, 435 (2016).
7. H. Zhang, Q. Xiao, X. Guo, N. Li, P. Kumar, N. Rangnekar, M. Y. Jeon, S. Al-Thabaiti, K. Narasimharao, S. N. Basahel, B. Topuz, F. J. Onorato, C. W. Macosko, K. A. Mkhoyan, and M. Tsapatsis, "Open-pore two-dimensional MFI zeolite nanosheets for the fabrication of hydrocarbon-isomer-selective membranes on porous polymer supports", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 7184 (2016).
8. M. Tsapatsis, "Toward high-throughput zeolite membranes", *Science*, **334**, 767 (2011).
9. Z. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J. G. Nery, K. Sujaoti, M. A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R. W. Thompson, M. Tsapatsis, and D. G. Vlachos, "Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation", *Science*, **300**, 456 (2003).
10. G. Muller, T. Narbeshuber, G. Mirth, and J. A. Lercher, "Infrared microscopic study of sorption and diffusion of toluene in ZSM-5", *J. Phys. Chem.*, **98**, 7436 (1994).
11. L. Karwacki, M. H. F. Kox, D. A. M. de Winter, M. R. Drury, J. D. Meeldijk, E. Stavitski, W. Schmidt, M. Mertens, P. Cubillas, N. John, A. Chan, N. Kahn, S. R. Bare, M. Anderson, J. Kornatowski, and B. M. Weckhuysen, "Morphology-dependent zeolite intergrowth structures leading to distinct internal and outer-surface molecular diffusion barriers", *Nat. Mater.*, **8**, 959 (2009).
12. C. G. Pope, "Sorption of benzene, toluene and p-xylene on silicalite and H-ZSM-5", *J. Phys. Chem.*, **90**, 835 (1986).
13. R. E. Richards and L. V. C. Rees, "The sorption of p-xylene in ZSM-5", *Zeolites*, **8**, 35 (1988).
14. H. van Koningsveld, F. Tuinstra, H. van Bekkum, and J. C. Jansen, "The location of p-xylene in a single crystal of zeolite H-ZSM-5 with a new, sorbate-induced, orthorhombic framework symmetry", *Acta Crystallogr. B*, **45**, 423 (1989).
15. S. Mohanty and A. V. McCormick, "Prospects for

- principles of size and shape selective separations using zeolites”, *Chem. Eng. J.*, **74**, 1 (1999).
16. M. Tsapatsis, T. Okubo, M. Lovallo, and M. E. Davis, “Synthesis and structure of ultrafine zeolite KL (LTL) crystallites and their use for thin film zeolite processing”, *MRS Proc.*, **371**, 21 (1994).
 17. G. Xomeritakis and M. Tsapatsis, “Permeation of aromatic isomer vapors through oriented MFI-type membranes made by secondary growth”, *Chem. Mater.*, **11**, 875 (1999).
 18. J. Hedlund, J. Sterte, M. Anthonis, A. J. Bons, B. Carstensen, N. Corcoran, D. Cox, H. Deckman, W. de Gijnst, P. P. de Moor, F. Lai, J. McHenry, W. Mortier, J. Reinoso, and J. Peters, “High-flux MFI membranes”, *Microporous Mesoporous Mater.*, **52**, 179 (2002).
 19. A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, and J.-E. Otterstedt, “The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1”, *Zeolites*, **14**, 557 (1994).
 20. Q. Li, D. Creaser, and J. Sterte, “The nucleation period for TPA-silicalite-1 crystallization determined by a two-stage varying-temperature synthesis”, *Microporous Mesoporous Mater.*, **31**, 141 (1999).
 21. W. Fan, M. A. Snyder, S. Kumar, P.-S. Lee, W. C. Yoo, A. V. McCormick, R. L. Penn, A. Stein, and M. Tsapatsis, “Hierarchical nanofabrication of microporous crystals with ordered mesoporosity”, *Nat. Mater.*, **7**, 984 (2008).
 22. W. C. Yoo, J. A. Stoeger, P. S. Lee, M. Tsapatsis, and A. Stein, “High-performance randomly oriented zeolite membranes using brittle seeds and rapid thermal processing”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 8699 (2010).
 23. T. C. T. Pham, H. S. Kim, and K. B. Yoon, “Growth of uniformly oriented silica MFI and BEA zeolite films on substrates”, *Science*, **334**, 1533 (2011).
 24. G. Bonilla, I. Díaz, M. Tsapatsis, H. K. Jeong, Y. Lee, and D. G. Vlachos, “Zeolite (MFI) crystal morphology control using organic structure-directing agents”, *Chem. Mater.*, **16**, 5697 (2004).
 25. S. H. Keoh, W. Chaikittisilp, K. Muraoka, R. R. Mukti, A. Shimojima, P. Kumar, M. Tsapatsis, and T. Okubo, “Factors governing the formation of hierarchically and sequentially intergrown MFI zeolites by using simple diquaternary ammonium structure-directing agents”, *Chem. Mater.*, **28**, 8997 (2016).
 26. K. Varoon, X. Zhang, B. Elyassi, D. D. Brewer, M. Gettel, S. Kumar, J. A. Lee, S. Maheshwari, A. Mittal, C. Y. Sung, M. Cococcioni, L. F. Francis, A. V. McCormick, K. A. Mkhoyan, and M. Tsapatsis, “Dispersible exfoliated zeolite nanosheets and their application as a selective membrane”, *Science*, **334**, 72 (2011).
 27. M. Y. Jeon, D. Kim, P. Kumar, P. S. Lee, N. Rangnekar, P. Bai, M. Shete, B. Elyassi, H. S. Lee, K. Narasimharao, S. N. Basahel, S. Al-Thabaiti, W. Xu, H. J. Cho, E. O. Fetisov, R. Thyagarajan, R. F. DeJaco, W. Fan, K. A. Mkhoyan, J. I. Siepmann, and M. Tsapatsis, “Ultra-selective high-flux membranes from directly synthesized zeolite nanosheets”, *Nature*, **543**, 690 (2017).
 28. D. Kim, M. Y. Jeon, B. L. Stottrup, and M. Tsapatsis, “para-Xylene ultra-selective zeolite MFI membranes fabricated from nanosheet monolayers at the air-water interface”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 480 (2018).
 29. M. C. Lovallo, A. Gouzinis, and M. Tsapatsis, “Synthesis and characterization of oriented MFI membranes prepared by secondary growth”, *AIChE J.*, **44**, 1903 (1998).
 30. X. Chen, J. Wang, D. Yin, J. Yang, J. Lu, Y. Zhang, and Z. Chen, “High-performance zeolite T membrane for dehydration of organics by a new varying temperature hot-dip coating method”, *AIChE J.*, **59**, 936 (2013).
 31. J. A. Lee, L. Meng, D. J. Norris, L. E. Scriven, and M. Tsapatsis, “Colloidal crystal layers of hexagonal nanoplates by convective assembly”, *Langmuir*, **22**, 5217 (2006).
 32. J. S. Park, G. S. Lee, Y.-J. Lee, Y. S. Park, and K. B. Yoon, “Organization of microcrystals on glass by adenine-thymine hydrogen bonding”, *J. Am. Chem.*

- Soc.*, **124**, 13366 (2002).
33. M. Zhou, M. Grahn, H. Zhou, A. Holmgren, and J. Hedlund, "The facile assembly of nanocrystals by optimizing humidity", *Chem. Commun.*, **50**, 14261 (2014).
 34. A. Huang, F. Liang, F. Steinbach, and J. Caro, "Preparation and separation properties of LTA membranes by using 3-aminopropyltriethoxysilane as covalent linker", *J. Membr. Sci.*, **350**, 5 (2010).
 35. G. S. Lee, Y.-J. Lee, and K. B. Yoon, "Layer-by-layer assembly of zeolite crystals on glass with polyelectrolytes as ionic linkers", *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9769 (2001).
 36. Y. S. Chun, K. Ha, Y.-J. Lee, J. S. Lee, H. S. Kim, Y. S. Park, and K. B. Yoon, "Diisocyanates as novel molecular binders for monolayer assembly of zeolite crystals on glass", *Chem. Commun.*, **17**, 1846 (2002).
 37. J. S. Lee, K. Ha, Y.-J. Lee, and K. B. Yoon, "Ultrasound-aided remarkably fast assembly of monolayers of zeolite crystals on glass with a very high degree of lateral close packing", *Adv. Mater.*, **17**, 837 (2005).
 38. J. S. Lee, J. H. Kim, Y. J. Lee, N. C. Jeong, and K. B. Yoon, "Manual assembly of microcrystal monolayers on substrates", *Angew. Chemie.*, **46**, 3087 (2007).
 39. K. B. Yoon, "Organization of zeolite microcrystals for production of functional materials", *Acc. Chem. Res.*, **40**, 29 (2007).
 40. K. V. Agrawal, B. Topuz, T. C. T. Pham, T. H. Nguyen, N. Sauer, N. Rangnekar, H. Zhang, K. Narasimharao, S. N. Basahel, L. F. Francis, C. W. Macosko, S. Al-Thabaiti, M. Tsapatsis, and K. B. Yoon, "Oriented MFI membranes by gel-less secondary growth of sub-100 nm MFI-nanosheet seed layers", *Adv. Mater.*, **27**, 3243 (2015).
 41. K. B. Blodgett, "Monomolecular films of fatty acids on glass", *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 495 (1934).
 42. I. Langmuir and V. J. Schaefer, "Activities of urease and pepsin monolayers", *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1351 (1938).
 43. R. Y. N. Gengler, A. Veligura, A. Enotiadis, E. K. Diamanti, D. Gournis, C. Józsa, B. J. van Wees, and P. Rudolf, "Large-yield preparation of high-electronic-quality graphene by a langmuir-schaefer approach", *Small*, **6**, 35 (2010).
 44. R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata, and H. Kitagawa, "Surface nano-architecture of a metal-organic framework", *Nat. Mater.*, **9**, 565 (2010).
 45. K. Morawetz, J. Reiche, H. Kamusewitz, H. Kosmella, R. Ries, M. Noack, and L. Brehmer, "Zeolite films prepared via the Langmuir - Blodgett technique", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **198-200**, 409 (2002).
 46. Z. Wang, L. H. Wee, B. Mihailova, K. J. Edler, and A. M. Doyle, "Langmuir - Blodgett deposited monolayers of silicalite-1 seeds for secondary growth of continuous zeolite films", *Chem. Mater.*, **19**, 5806 (2007).
 47. K. V. Agrawal, B. Topuz, Z. Jiang, K. Nguenkam, B. Elyassi, L. F. Francis, M. Tsapatsis, and M. Navarro, "Solution-processable exfoliated zeolite nanosheets purified by density gradient centrifugation", *AIChE J.*, **59**, 3458 (2013).
 48. M. Nomura, T. Yamaguchi, and S. Nakao, "Silicalite membranes modified by counterdiffusion CVD technique", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4217 (1997).
 49. B. Zhang, C. Wang, L. Lang, R. Cui, and X. Liu, "Selective defect-patching of zeolite membranes using chemical liquid deposition at organic/aqueous interfaces", *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 3434 (2008).
 50. Y. Liu, Y. Li, and W. Yang, "Fabrication of highly *b*-oriented MFI film with molecular sieving properties by controlled in-plane secondary growth", *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 1768 (2010).
 51. J. Choi, S. Ghosh, Z. Lai, and M. Tsapatsis, "Uniformly *a*-oriented MFI zeolite films by secondary growth. *Angew*", *Chem. Int. Ed.*, **118**, 1172 (2006).
 52. X. Li, Y. Peng, Z. Wang, and Y. Yan, "Synthesis of highly *b*-oriented zeolite MFI films by suppressing twin crystal growth during the secondary growth", *Cryst. Eng. Comm.*, **13**, 3657 (2011).

53. Y. Peng, X. Lu, Z. Wang, and Y. Yan, "Fabrication of *b*-oriented MFI zeolite films under neutral conditions without the use of hydrogen fluoride", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 5709 (2015).
54. Y. Liu, Y. Li, R. Cai, and W. Yang, "Suppression of twins in *b*-oriented MFI molecular sieve films under microwave irradiation", *Chem. Commun.*, **48**, 6782 (2012).
55. M. Shete, M. Kumar, D. Kim, N. Rangnekar, D. Xu, B. Topuz, K. V. Agrawal, E. Karapetrova, B. Stottrup, S. Al-Thabaiti, S. Basahel, K. Narasimharao, J. D. Rimer, and M. Tsapatsis, "Nanoscale control of homoepitaxial growth on a two-dimensional zeolite", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 535 (2017).
56. D. Kim, M. Shete, and M. Tsapatsis, "Large-grain, oriented, and thin zeolite mfi films from directly synthesized nanosheet coatings", *Chem. Mater.*, **30**, 3545 (2018).
57. T. C. T. Pham, T. H. Nguyen, and K. B. Yoon, "Gel-free secondary growth of uniformly oriented silica MFI zeolite films and application for xylene separation", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 8693 (2013).
58. X. Lu, Y. Yang, J. Zhang, Y. Yan, and Z. Wang, "Solvent-free secondary growth of highly *b*-oriented MFI zeolite films from anhydrous synthetic powder", *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 2916 (2019).
59. Q. Wu, L. Zhu, Y. Chu, X. Liu, C. Zhang, J. Zhang, H. Xu, J. Xu, F. Deng, Z. Feng, X. Meng, and F.-S. Xiao, "Sustainable synthesis of pure silica zeolites from a combined strategy of zeolite seeding and alcohol filling", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 12138 (2019).
60. C. J. Gump, V. A. Tuan, R. D. Noble, and J. L. Falconer, "Aromatic permeation through crystalline molecular sieve membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 565 (2001).
61. K. Wegner, J. Dong, and Y. S. Lin, "Polycrystalline MFI zeolite membranes: Xylene pervaporation and its implication on membrane microstructure", *J. Membr. Sci.*, **158**, 17 (1999).
62. J. O'Brien-Abraham, M. Kanezashi, and Y. S. Lin, "Effects of adsorption-induced microstructural changes on separation of xylene isomers through MFI-type zeolite membranes", *J. Membr. Sci.*, **320**, 505 (2008).
63. T. Matsufuji, N. Nishiyama, M. Matsukata, and K. Ueyama, "Separation of butane and xylene isomers with MFI-type zeolitic membrane synthesized by a vapor-phase transport method", *J. Membr. Sci.*, **178**, 25 (2000).
64. K. Keizer, A. J. Burggraaf, Z. A. E. P. Vroon, and H. Verweij, "Two component permeation through thin zeolite MFI membranes", *J. Membr. Sci.*, **147**, 159 (1998).
65. G. Xomeritakis, S. Nair, and M. Tsapatsis, "Transport properties of alumina-supported MFI membranes made by secondary (seeded) growth", *Microporous Mesoporous Mater.*, **38**, 61 (2000).
66. R. Szostak, *Molecular Sieves, Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold: New York (1989).
67. Z. Deng, C.-H. Nicolas, Y. Guo, A. Giroir-Fendler, and M. Pera-Titus, "Synthesis and characterization of nanocomposite B-MFI-alumina hollow fibre membranes and application to xylene isomer separation", *Microporous Mesoporous Mater.*, **133**, 18 (2010).
68. J. O'Brien-Abraham and Y. S. Lin, "Effect of isomorphous metal substitution in zeolite framework on pervaporation xylene-separation performance of MFI-type zeolite membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 809 (2010).
69. Y. Yan, M. E. Davis, and G. R. Gavalas, "Preparation of highly selective zeolite ZSM-5 membranes by a post-synthetic coking treatment", *J. Membr. Sci.*, **123**, 95 (1997).
70. J. Dong, Y. S. Lin, M. Z.-C. Hu, R. A. Peascoe, and E. A. Payzant, "Template-removal-associated microstructural development of porous-ceramic-supported MFI zeolite membranes", *Microporous Mesoporous Mater.*, **34**, 241 (2000).
71. J. Choi, H.-K. Jeong, M. A. Snyder, J. A. Stoeger, R. I. Masel, and M. Tsapatsis, "Grain boundary de-

- fect elimination in a zeolite membrane by rapid thermal processing”, *Science*, **325**, 590 (2009).
72. J. Hedlund, M. Noack, P. Kölsch, D. Creaser, J. Caro, and J. Sterte, “ZSM-5 membranes synthesized without organic templates using a seeding technique”, *J. Membr. Sci.*, **159**, 263 (1999).
73. W. Yuan, Y. S. Lin, and W. Yang, “Molecular sieving MFI-type zeolite membranes for pervaporation separation of xylene isomers”, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4776 (2004).
74. F. Banihashemi, L. Meng, A. A. Babaluo, and Y. S. Lin, “Xylene vapor permeation in MFI zeolite membranes made by templated and template-free secondary growth of randomly oriented seeds: Effects of xylene activity and microstructure”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 16059 (2018).
75. F. Banihashemi, A. F. M. Ibrahim, A. A. Babaluo, and J. Y. S. Lin, “Template-free synthesis of highly b-oriented MFI-type zeolite thin films by seeded secondary growth”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **131**, 2541 (2019).
76. D.-Y. Koh, B. A. McCool, H. W. Deckman, and R. P. Lively, “Reverse osmosis molecular differentiation of organic liquids using carbon molecular sieve membranes”, *Science*, **353**, 804 (2016).
77. X. Wu, W. Wei, J. Jiang, J. Caro, and A. Huang, “High-flux high-selectivity metal-organic framework MIL-160 membrane for xylene isomer separation by pervaporation”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 15354 (2018).