

Synthesis of zeolite A membranes on alumina support by hydrothermal reaction

Tae Seog Ko[†]

Department of Jewelry Design and Metalsmithing, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received April 3, 2007)

(Accepted May 25, 2007)

Abstract The synthesis of NaA zeolite membrane on a porous alumina support from clear solution by using hydrothermal reaction was investigated. Effects of reaction temperature, reaction time and seeding for transformation of zeolite A membrane and powder which are produced in the reactor were monitored through X-ray diffraction (XRD) analysis and scanning electron microscopy (SEM). The transformation process of producing Zeolite A membrane starts from the formation of the compact and continuous membrane on the surface of porous support from clear solution. The large Zeolite A poly-crystal was then formed through the dissolution process. Finally, the process was advanced from sodalite to amorphous. In case of powder, sodalite is formed in the early stage of reaction because of surrounding space difference between membrane and powder crystal. Discrete surrounding space of powder crystal makes easy to transform to sodalite. From Zeolite A to amorphous through transformed product was rapidly advanced at high temperature while the membrane with somewhat low coverage was obtained at low temperature. A compact and continuous zeolite A membrane was synthesized at 120°C in 12-hour period.

Key words Hydrothermal synthesis, Zeolite A membrane, Seeding, Membrane formation

수열반응에 의한 알루미나 지지체에 제올라이트 A 박막의 합성

고태석[†]

동신대학교 귀금속디자인세공학과, 나주, 520-714

(2007년 4월 3일 접수)

(2007년 5월 25일 심사완료)

요 약 수열합성 장치를 이용하여 중자 결정이 도포된 알루미나 지지체 위에 제올라이트 박막을 합성하였다. X-선 회절 분석과 전자현미경 사진을 이용하여 반응기 내에 생성된 제올라이트 A 분말과 제올라이트 A 박막의 생성과 전이 생성물에 대해 합성온도, 합성시간, 중자결정의 영향에 대해서 고찰하였다. 제올라이트 A 박막의 생성은 지지체 표면에 도포된 중자 결정에서 치밀한 연속적인 박막이 형성된 다음 용해과정을 거쳐 결정의 크기가 큰 다결정 층을 형성하고, 최종적으로 소다라이트를 거쳐 무정형으로 진행하였다. 반면에 분말에서는 반응초기부터 소다라이트가 관찰되는데 고정된 제올라이트 A 박막과 다르게 결정주위의 공간적인 차이에 의해 소다라이트가 생성하기에 용이한 공간을 갖기 때문에 소다라이트가 쉽게 생성되는 것으로 생각된다. 합성온도가 높으면 짧은 시간 내에 전이 생성물을 거쳐 무정형으로 진행하였고 온도가 낮으면 합성 시간이 길고 피복도가 다소 낮은 제올라이트 A 박막을 얻었다. 120°C, 12시간에서 피복도가 높은 치밀한 제올라이트 A 박막을 합성하였다.

1. 서 론

제올라이트 박막은 분자체성질을 이용하여 기체와 액체 물질 분리에 응용될 뿐만 아니라 막의 촉매적 기능과 동시에 분리를 목적으로 하는 재료로서 연구가 활발히

이루어지고 있다[1, 2]. 특히 MFI 제올라이트 박막에 집중되어 왔는데 산업적으로 중요한 물질들인 부탄 또는 자일렌 이성질체 등의 분자크기의 세공을 가지고 있기 때문이다. 그러나 산소, 질소 등 영구 기체의 분리에는 비교적 큰 세공크기를 갖고 있어 좋은 분리 막이 되지 못한다. 따라서 NaA 제올라이트와 같은 세공 크기가 작은 분리 막이 관심을 끌고 있다[3, 4].

제올라이트 A를 거쳐 소다라이트로의 전이는 많은 연구자들에 의해서 연구되었으며 일반적으로 알려진 전이

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-330-3184

Fax: +82-61-330-3184

E-mail: tskoh@dshu.ac.kr

과정은 소디움알루미노 실리케이트 중에서 열역학적으로 불안정한 상이 먼저 침전하고 시간이 지남에 따라 조금 더 안정된 상으로 전이한다. 제올라이트는 무정형 상으로부터 형성되며, SiO_2 가 충분한 상태에서 비정질 상이 생성된 후에 제올라이트 A는 2차상으로 생성된다[5]. NaOH의 농도가 낮을 때 제올라이트 A는 제올라이트 P를 생성하고 NaOH의 농도가 높을 때 제올라이트 A는 hydroxy-sodalite를 생성한다. 온도가 대략 80°C 이하에서는 제올라이트 A가 안정상으로 합성되고, 높은 온도에서는 소다라이트가 알루미노 실리케이트의 1차상으로 관찰된다. 생성된 소다라이트는 캔크리나이트로의 느린 전이가 이루어진다.

수열 합성을 통한 제올라이트 박막의 합성 실험에서 알루미나 지지체에 종자결정을 도포하여 박막을 합성하면 알루미나 지지체의 종자결정위에서 제올라이트가 성장하여 박막을 합성하며 동시에 반응기 용액 내에 제올라이트 분말이 합성된다.

본 연구에서는 종자결정을 이용한 수열 합성에서 알루미나 기판위의 제올라이트 A 박막과 동시에 반응기 내에 합성된 분말 제올라이트 A의 소다라이트로의 전이 과정을 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1. 종자결정 합성

종자 결정 합성을 위한 반응모액은 $4.1(\text{TMA})\text{O}_2-0.36\text{Na}_2\text{O}-1\text{Al}_2\text{O}_3-4.4\text{SiO}_2-702.2\text{H}_2\text{O}$ 의 조성으로 준비하였다. 종자 결정은 Tetramethylammonium hydroxide 용액과 NaOH를 증류수에 용해한 용액에 알루미늄 출발물질로 알루미늄박막을 용해시켜 준비한 용액을 에틸렌 섀플병을 이용하여 16시간 100°C 로 유지하여 자체 제작한 수열 반응기에서 합성하였다. 반응 생성물은 원심분리기를 이용하여 6000 rpm으로 3회 수세하여 pH 9에 도달하도록 하였으며 얻어진 종자결정은 60°C 의 건조기에서 건조하였다.

2.2. 제올라이트 박막 합성

박막 합성에 사용되는 지지체는 연마되지 않은 다공성의 α -알루미나($10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 1\text{ mm}$)를 사용하였으며 초음파 세척기를 이용하여 알코올과 아세톤에서 30분간, 수산화나트륨용액 내에서 20분간 세척하였다. 증류수로 세척한 후 80°C 의 건조기 내에서 24시간 건조 하였다. 합성된 종자결정은 3%의 겔 농도로 스핀 코터를 이용해 3000 rpm에서 α -알루미나 지지체위에 도포시킨 후

80°C 에서 24시간 동안 건조 시켰다. 종자결정으로 도포된 알루미나 지지체와 종자 결정들 사이의 부분적인 결합과 안정화를 위하여 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 500°C 까지 승온시켜 10시간 동안 열처리 하였다. 제올라이트 박막의 합성은 자체 제작한 테프론 용기가 장착된 수열 합성반응기를 사용하였는데 종자결정으로 코팅된 알루미나 지지체는 수열반응기 내의 테프론 용기에 수직으로 세워 박막을 성장시켰으며 용액에서 합성된 제올라이트가 기판위에 침적되지 않도록 하였다.

제올라이트 박막 합성을 위한 반응 모액의 출발물질로 콜로이드 실리카(Ludox HS-40 Du pont SiO_2 40 wt%), 수산화 나트륨, 수산화 알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$), 증류수를 사용하였다. 박막합성의 모액의 조성은 $1.35\text{ SiO}_2-5\text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-1000\text{ H}_2\text{O}$ 이다.

2.3. 분석

합성한 제올라이트 A 박막의 결정구조는 X선 회절 분석은 XRD(Rigaku, Geiger)회절 분석기를 이용하여 $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 40 mA의 조건에서 $10^\circ/\text{min}$ 의 속도로 $10^\circ\sim 50^\circ$ 의 범위에서 측정하였으며, 전자 현미경사진은 SEM(Jeol, JAM-5200)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 종자결정이 도포된 알루미나 기판에서 제올라이트 박막의 합성

수열합성법을 이용한 제올라이트박막은 알루미나 지지체 위에 종자결정을 도포한 후 반응모액에 침지하여 성장시키면 알루미나 지지체 위에서 제올라이트 박막이 성장하는 외에 모액자체에서 분말 제올라이트가 합성된다. 종자 결정이 도포되지 않은 알루미나 지지체의 반대쪽 면에서 박막 합성 시간 동안 미세한 제올라이트 피크가 관찰되었으나, 의미 있는 결과는 얻지 못하였으며 본 실험 조건에서 종자결정의 도포가 제올라이트 A박막의 생성을 촉진한다고 생각된다.

Fig. 1은 알루미나 표면에 종자결정을 도포한 후 100°C , 120°C , 140°C 에서 합성시간 3시간과 30시간에서 합성된 제올라이트 A 분말(a)과 박막(b)의 X-선회절 그림이다. 캔크리나이트의 회절 피크는 소다라이트 회절 피크에 몇 개의 여분의 피크가 첨가되기 때문에 소다라이트로부터 캔크리나이트로의 완전 전이는 확인이 다소 어렵지만[6, 7], 합성된 제올라이트 A 분말의 X-선회절 분석에서 상당한 양의 소다라이트와 더불어 캔크리나이트로 보이는 회절피크가 관찰되었다.

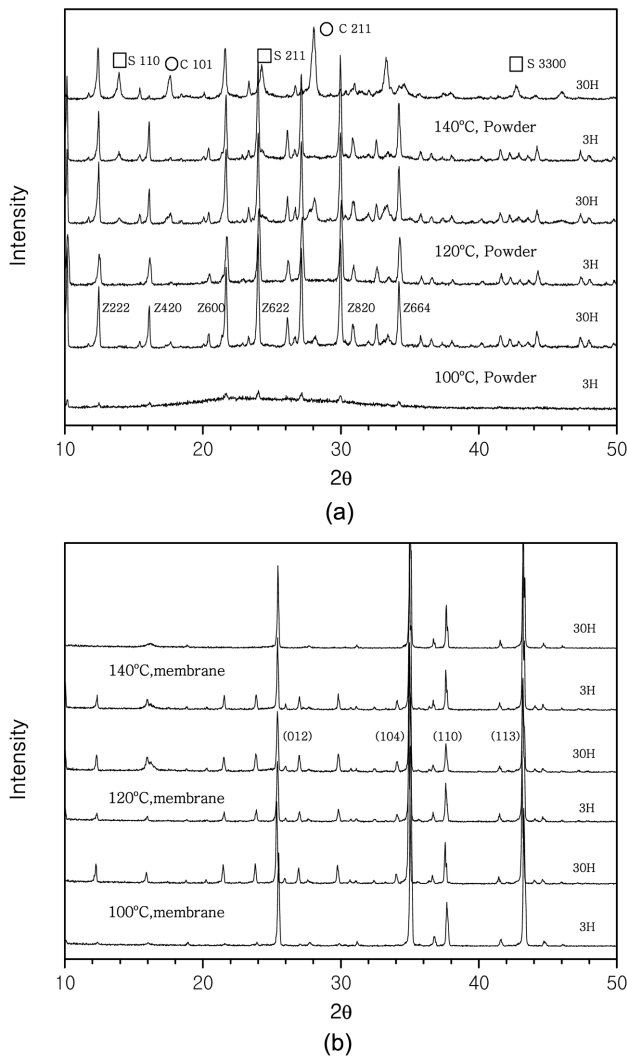


Fig. 1. XRD patterns for the as-synthesised, membrane layers and powder at different temperature and hour. The four indexed peaks at the 120°C represent the α - Al_2O_3 support : (a) powder, (b) membrane.

140°C에서 합성된 분말에서는 반응초기 3시간부터 소다라이트와 캔크리나이트가 나타나며, 30시간에서는 소다라이트와 캔크리나이트의 전이 생성물과 함께 제올라이트의 (222)면과 (600)면만 남아있는 거의 제올라이트의 구조가 무너진 무정형으로 된다. Fig. 2의 박막의 전자 현미경 사진에서 온도가 높아지고 합성시간이 길어지면 소다라이트가 확인되지만, 합성시간 동안 X-선회절 분석으로부터 의미 있는 소다라이트 생성결과를 얻지 못하였는데 제올라이트 A에 비해서 상대적으로 적은 양이 생성되어 X-선 회절 양이 적은 것으로 생각된다. 140°C에서 30시간 합성된 박막에서는 분말에서와 다르게 제올라이트의 (222)면과 (600)면까지도 완전히 무너진 무정형 상태로 되고 지지체로 사용된 알루미늄의 회절피크만 관찰된다.

반응시간에 대한 제올라이트 A 박막의 전자 현미경

사진을 Fig. 2에 보였다. 합성온도 100°C에서 초기에 피복도가 다소 낮은 제올라이트 박막이 합성되며 크기가 작은 다결정 제올라이트 결정들이 종자 결정 주위에서 성장하는 것으로 관찰되는데 결정화가 종자결정 사이의 빈 공간을 채우면서 성장한다는 Dincer등의 결과와 유사하며[8], 합성시간 9시간에서 피복도가 우수한 박막을 형성한다. 크기가 큰 다결정도 관찰되나 소다라이트의 생성은 21시간이 경과하여도 관찰되지 않았으며, 30시간이 경과하면 털실을 감아놓은 둥근모양의 소다라이트 결정들이 관찰된다[9].

합성온도 120°C에서는 9시간에서 작은 결정의 박막에 다결정 형태의 10 μm 이상 크기의 결정들과 결정 층 표면에 소다라이트 결정이 관찰되기 시작한다. 21시간이 경과하여 제올라이트 박막 층 표면에 소다라이트 결정이 크기가 큰 다결정 형태의 제올라이트 A와 함께 관찰되며, 제올라이트 박막 층이 크기가 큰 다결정형태로 바뀌면서 동시에 소다라이트의 큰 결정은 소다라이트의 작은 결정으로 분해가 이루어진다. 합성시간 21시간에서 결정성이 다소 낮아지고 30시간에서 피복도가 좋은 10 μm 이상크기의 큰 결정의 제올라이트의 다결정박막 층을 형성하고 있다.

140°C에서는 합성시간 3시간에서부터 소다라이트 결정이 관찰되며 합성시간 9시간에서 결정의 크기가 큰 다결정 형태의 제올라이트 결정이 소다라이트와 동시에 관찰되고 12시간에서 결정들이 용해하는 형태를 보이고 소다라이트는 관찰되지 않는다. 시간이 더 경과하면 새로운 제올라이트 층이 형성됨과 동시에 큰 다결정과 소다라이트가 나타나고 무정형으로 변해간다.

생성된 큰 다결정형태의 제올라이트는 치밀한 제올라이트 박막 층에서 같은 층을 형성하면서 성장되는 것이 관찰되지만 소다라이트는 박막 층 내부에서는 관찰되지 않고 제올라이트 박막 층 표면 위에서 관찰되고, 치밀한 제올라이트 박막 층 표면에서는 미량 또는 거의 관찰되지 않는다.

Fig. 3은 100°C, 120°C, 140°C 각각의 온도에서 합성시간 21시간 경과한 제올라이트 박막 단면의 전자현미경 사진이다. 100°C에서는 제올라이트의 치밀한 박막이 형성됨을 보이고 있고 알루미늄 지지체의 세공 내부에서도 제올라이트 A의 결정이 성장되어 있음을 보인다. 120°C에서는 지지체 내부에서도 제올라이트 A 결정이 관찰되고 있고 제올라이트 A 박막 층 표면 위에 제올라이트 A 다결정과 더불어 다량의 소다라이트의 결정이 관찰된다. 140°C에서 지지체 표면에서 제올라이트 A와 소다라이트의 분해생성물로 보이는 물질들과 더불어 내부에서 미약하나마 결정질이 관찰된다. 그러나 지지체 내부에서와 제올라이트 A 박막 층 내부에서 소다라이트는 관찰 되지 않았다. 제올라이트 A 박막 층 위에 생성

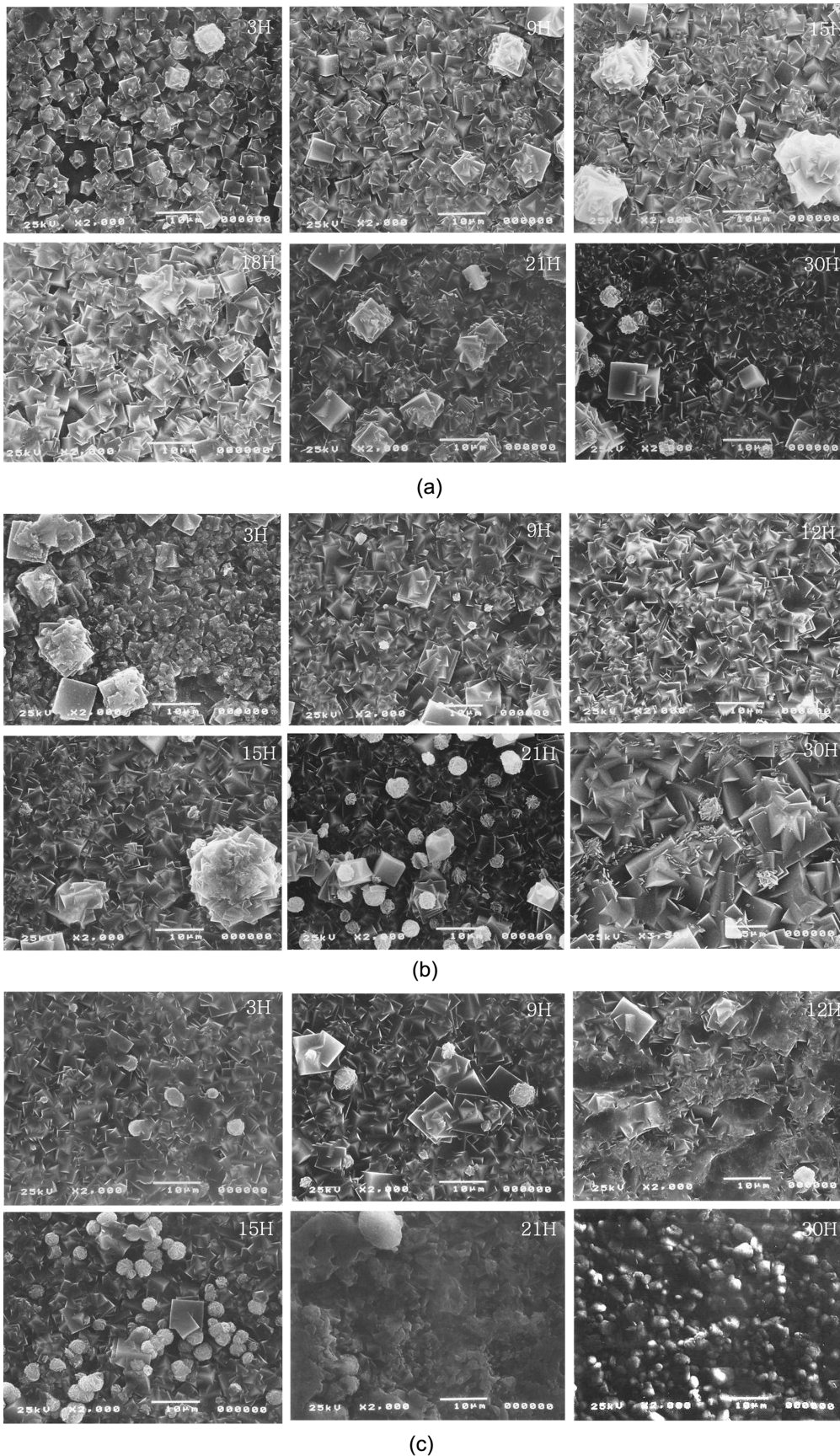


Fig. 2. SEM images of the as-synthesized membrane on the seeded support with different synthesis time and temperature :
(a) 100°C, (b) 120°C, (c) 140°C.

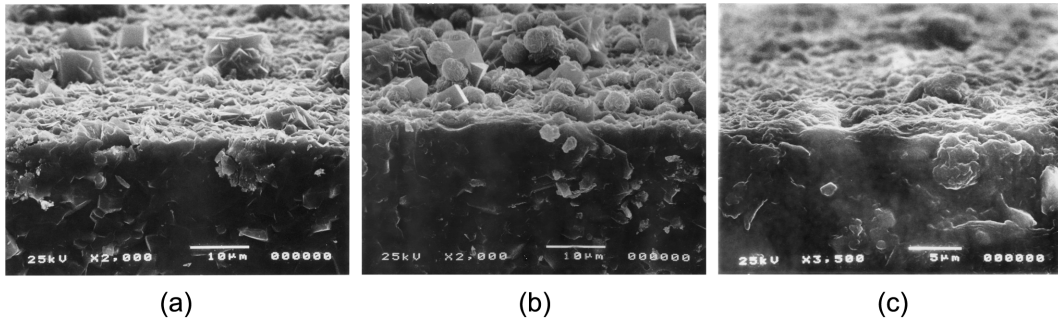


Fig. 3. SEM image of the as-synthesized membrane cross section on the seeded support with 21 h synthesis time and temperature : (a) 100°C, (b) 120°C, (c) 140°C.

된 다결정 형태의 제올라이트 A 결정의 크기는 대략 8 마이크로 정도로 초기에 종자결정으로부터 생성된 2~3 μm 크기의 제올라이트 A 결정보다 상당히 크며 다결정 형태를 하고 있고 피복도도 낮다.

3.2. 제올라이트의 결정화 과정

반응시간에 따른 제올라이트 A의 결정화도를 Fig. 4에 나타내었다. 결정화도는 X-선 회절 분석결과로부터 회절강도가 크고 다른 전이 생성물과 중첩되지 않은 제올라이트 A의 (222)면의 회절 강도를 이용하여, 120°C의 합성온도에서 30시간에서 합성된 분말 제올라이트 A의 회절강도에 대한 각각의 온도와 합성시간에서 합성된 제올라이트 A의 (222)면의 회절 강도의 비율로 나타내었다. 결정화도는 온도에 따라 다소 차이를 보이나 분말의 결정화도에 대한 박막의 결정화도는 대략 1/10 정도로 박막의 적층양이 적어 회절량이 적은 것으로 생각된다.

분말과 박막의 결정성장은 거의 유도기를 보이지 않으며 합성온도가 증가함에 따라 초기 결정성장속도는 증가함을 보인다. 박막에서는 100°C의 온도에서 짧은 유도기를 경과하여 결정으로 성장하며 온도가 증가함에 따라 유도기는 짧아지고 약 9시간 부근에서 결정화도는 최고점에 도달한 뒤 감소하고 다시 증가 후 감소하는 과정을 거친다. 반면에 제올라이트 A 분말에서는 거의 유도기가 나타나지 않았고, 종자결정을 사용하여 제올라이트 A를 합성할 때와 유사한 유도기가 생략된 S자 형태의 결정화도 곡선을 보였으며, 박막에 도포된 종자결정이 지지체 표면으로부터 부분적으로 이탈하여 분말의 종자결정으로 작용한 것으로 생각된다.

제올라이트 박막의 두께, 피복도, 적층 밀도 등이 알루미늄 지지체의 X-선 회절 양에 영향을 주며 알루미늄 지지체의 회절강도로부터 간접적으로 박막의 상태를 유추할 수 있다[10]. 여기에 제시하지 않았지만 제올라이트 박막 합성과정에서 알루미늄 지지체의(104)면에서 X-선 회절 강도는 9시간까지는 모든 온도에서 감소하는

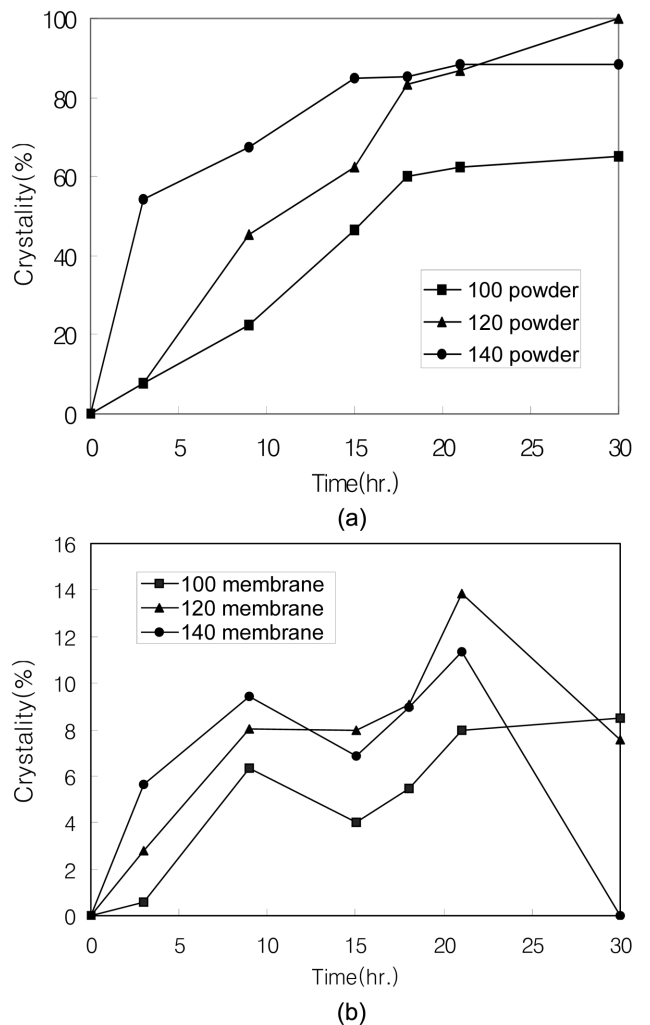


Fig. 4. Crystallization curve of zeolite A (222) plane at different temperature: (a) the solution products (zeolite powder), (b) zeolite membrane.

데 Fig. 4의 결정화도 그림에서 9시간 까지 결정화도가 증가하는 것과 일치된 결과이며 이 시간대에서 지지체 위의 박막결정의 두께 또는 적층 밀도가 증가되는 것으로 생각된다. 특히 알루미늄 지지체의 X-선 회절 강도는

100°C의 박막합성에서 많이 감소하였는데, 결정화도 그림과 비교하여 적층밀도가 큰 제올라이트 A 박막이 얻어졌음을 의미한다. 제올라이트 A의 결정화도가 감소하는 9시간부터 15시간 사이 알루미늄의 회절강도도 낮은 상태로 유지되는데 합성된 제올라이트 A 박막의 용해와 다른 결정질로 전이되는 과정으로 생각된다.

다공성 지지체위에서 제올라이트 모액으로부터 제올라이트 박막의 성장 기구는 우선 지지체 표면에서 겔 층이 형성되고 다음에 핵생성과 결정성장을 거쳐 막이 형성된다. 반응모액으로부터 제올라이트 A의 결정화는 액상생성기구를 따르는데 먼저 얼마간의 합성시간이 경과한 후 형성된 제올라이트 A는 용해하고 다른 형태의 제올라이트 생성을 유리하게 하는 어떤 화학종의 농도가 증가하여 특정농도에 도달하면 다른 형태의 제올라이트가 성장하기 시작한다. 종자결정이 도포된 제올라이트 박막의 합성에서는 유도기에 해당되는 겔층의 형성과 핵 생성이 생략되며 종자 결정으로부터 결정이 성장하기 때문에 박막을 빠른 시간에 형성하게 된다[11-13].

제올라이트 박막 합성 과정에서 알루미늄 지지체 위에 박막 생성과 더불어 용액 내에서 분말 제올라이트가 생성되는데 박막과 분말은 성장 분위기가 다르다. 박막에서는 제올라이트 결정이 지지체 표면에 고정되어 성장하는 반면 분말의 결정은 용액 속에서 고정되지 않은 상태에서 성장한다. 전이가 이루어지기 위해서는 기존의 제올라이트 결정 배치 공간과 새로운 전이생성물 결정의 공간적인 차이와 결정의 구조의 차이가 작아야 한다. 분말에서는 전이 생성물이 합성될 수 있는 충분한 공간이 제공되는 반면 박막에서는 공간이 제공되기 어렵다는 점에서 제올라이트 박막 층에서 전이 생성물이 생성되기 위한 조건이 분말에서보다 훨씬 어려울 것으로 생각된다. 따라서 분말의 생성에서 반응 초기부터 소다라이트가 관찰되는 점과 비교하여, 결정구조가 같은 크기가 큰 제올라이트 다결정은 박막 층에서 생성이 가능하지만, 제올라이트 A 박막의 치밀한 구조가 소다라이트 결정의 생성을 억제하기 때문에 소다라이트 결정은 제올라이트 박막 층에서 성장하지 못하고, 제올라이트 A 박막 층이 완전히 생성된 후 박막 층이 표면으로부터 용해하면서 새로운 소다라이트결정이 박막 층 표면 위에서 생성되는 것으로 생각된다.

100°C의 박막 생성에서 합성시간 3시간 경과하여 지지체 표면의 입방정의 제올라이트 A박막은 피복도가 다소 낮은 박막을 형성하고 있으며 9시간에서 치밀한 박막을 보인다. 종자 결정이 도포된 제올라이트 합성에서 초기에 종자결정에서 핵심이 형성되고 제올라이트 A로 성장하여 초기에 치밀한 구조를 만들기 때문에 생성된 제올라이트 A 박막의 공간적인 방해가 받아 박막 합성 초기에 소다라이트 결정이 생성되지 않는 것으로 생각

된다.

온도에 따라 차이는 있지만 시간에 대해서 결정화도 곡선은 크게 두 영역으로 나눌 수 있는데 약 9시간 까지의 치밀한 박막의 생성과정 영역과 이후의 용해과정을 거쳐 결정 크기가 큰 제올라이트 A 다결정과 소다라이트가 생성되는 영역이다. 9시간 이전에 소다라이트의 생성은 치밀한 제올라이트 박막의 공간적인 제약으로 인해서 생성이 어렵고, 시간이 경과하며 용해과정을 거쳐 박막 표면에서 소다라이트로 전이되는 것으로 생각된다.

종자 결정이 도포되지 않은 박막의 합성에서 초기에 다른 형태의 제올라이트로 전이가 이루어진다는 결과와 비교하여 종자 결정이 도포된 제올라이트 A 박막의 합성에서 초기에 연속적인 치밀한 막이 생성되기 때문에 소다라이트로의 전이가 어렵고 치밀한 박막의 용해를 거쳐 소다라이트로의 전이가 이루어지기 때문에 종자결정의 도포가 소다라이트로의 전이를 억제한다는 결과와 일치한다[14].

4. 결 론

제올라이트 박막을 합성하기 위한 수열 반응기 내에서는 상층에서의 박막결정의 성장과 더불어 반응물 내에서는 제올라이트 분말이 얻어졌다.

제올라이트 A 분말에서의 결정화도는 반응시간동안 연속적으로 증가하며 제올라이트 A외에 소다라이트와 캔크리나이트가 생성되었다.

종자 결정이 도포된 제올라이트 A 박막에서 결정성장은 분말에서 결정성장과 다르게 치밀한 박막을 형성한 후에 용해 과정을 거쳐 박막 표면에서 다결정형태의 결정크기 큰 결정을 만든 후에 재 용해과정을 거치면서 소다라이트로 전이하며 소다라이트의 분해와 용해를 거쳐 무정형 상태로 진행한다.

박막생성에서는 분말의 생성과는 달리 공간 장애와 지지체와의 제올라이트와 경계 효과 때문에 제올라이트 A 박막이 생성되는 동안 박막 층 내에서 소다라이트는 생성되지 않으며 박막 층이 형성된 후 제올라이트 표면에서 제올라이트의 용해를 거쳐 소다라이트를 생성한다.

온도가 높아지면 제올라이트 A 박막 표면에 소다라이트의 생성시간은 빨라졌으나 본 실험 조건에서 약 9시간에 치밀한 제올라이트 A 박막을 얻을 수가 있었다.

감사의 글

이 논문은 2003학년도 동신대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] M. Noack, P. Kolsch, R. Schafer, P. Toussaint and J. Caro, "Molecular sieve membranes for industrial application", *Chem. Eng. Technol.* 25 (2002) 221.
- [2] J.C. Jansen, J.H. Koegler, H. van Bekkum, H.P.A. Calis, C.M. van den Bleek, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, E.R. Geus and N. van der Puil, "Zeolitic coatings and their potential use in catalysis", *Micropor. Mesopor. Mater.* 21 (1998) 213.
- [3] K. Aoki, K. Kusakabe and S. Morooka, "Gas permeation properties of A-type zeolite membrane formed on porous substrate by hydrothermal synthesis", *J. Membr. Sci.* 141 (1998) 197.
- [4] X.C. Xu, W.S. Yang, J. Liu and L.W. Lin, "Synthesis of a high-permeance NaA zeolite membrane by microwave heating", *Adv. Mater.* 12 (2000) 195.
- [5] S.P. Zhdanov, *Molecular Sieve zeolite-I*, *Advances in Chemistry Series*, No 111 (American Chemical Society, Washington, DC, 1971) 20.
- [6] K. Zheng, A.R. Gerson, J. Addai-Mensah and R.S. Smart, "The influence of sodium carbonate on sodium aluminosilicate crystallisation and solubility in sodium aluminate solutions", *J. Cryst. Growth* 171 (1997) 197.
- [7] A.R. Gerson and K. Zheng, "Bayer process plant scale : transformation of sodalite to cancrinite". *J. Cryst. Growth* 171 (1997) 209.
- [8] E. Dincer, A. Culfaz and H. Kalipcilar, "Effect of seeding on the properties of MFI zeolite membrane", *Euromembrane* (September, 2006) 24.
- [9] X.C. Xu, Y. Bao, C.S. Song, W.H. Yang, J. Liu and L.W. Lin, "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of hydroxy-sodalite zeolite membrane", *Micropor. Mesopor. Mater.* 75 (2004) 173.
- [10] Y.H. Ma, Y.J. Zhou, R. Poladi and E. Engwall, "The synthesis and characterization of zeolite A membranes", *Separation and Purification Technology* 25 (2001) 235.
- [11] T. Nakazawa, M. Sadakata and T. Okubo, "Early stages of MFI film formation", *Micropor. Mesopor. Mater.* 21 (1998) 325.
- [12] K. Zheng, A.R. Gerson, J. Addai-Mensah and R.S. Smart, "The influence of sodium carbonate on sodium aluminosilicate crystallisation and solubility in sodium aluminate solutions", *J. Cryst. Growth* 171 (1997) 197.
- [13] J.C. Jansen, M. Stocker, H.G. Karge and J. Weitkamp, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 85 (Elsevier, Amsterdam, 1994) p. 215.
- [14] X.C. Xu, W.S. Yang, J. Liu and L.W. Lin, "Synthesis of NaA zeolite membranes from clear solution", *Micropor. Mesopor. Mater.* 43 (2001) 299.