

## 탄화규소 결정상의 종류가 탄화규소 표면에 ZSM-5가 형성되는데 미치는 영향

정은진 · 이윤주 · 김영희 · 권우택 · 신동근 · 김수룡<sup>†</sup>

한국세라믹기술원  
153-801 서울 금천구 디지털로10길 77  
(2014년 7월 18일 접수, 2014년 9월 8일 수정본 접수, 2014년 9월 17일 채택)

### Effect of SiC Crystal Phase on Growing ZSM-5 on the Surface of SiC

Eunjin Jung, Yoon Joo Lee, Younghee Kim, Woo Teck Kwon, Dong-Geun Shin and Soo Ryong Kim<sup>†</sup>

Energy & Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology,  
77 Digital-ro, 10-gil, Geumcheon-gu, Seoul 153-801, Korea  
(Received 18 July 2014; Received in revised form 8 September 2014; accepted 17 September 2014)

#### 요 약

$\alpha$ -상 과  $\beta$ -상 두 가지 종류의 탄화규소(SiC) 입자 표면에 수열 합성 방법으로 ZSM-5 결정을 형성하였다. SiC는 50  $\mu\text{m}$  이상이 되는 크기의 입자를 사용하였으며, ZSM-5 결정이 SiC 표면에서부터 성장하도록 유도하기 위하여 합성 단계에 앞서 SiC 표면에 산화층을 형성하였으며, 수열합성 온도와 시간을 변화시켜 보았다. 그 결과  $\beta$ -SiC는 900 °C 조건에서도 산화막이 형성되었으며, 특히 150 °C 합성 조건에서 ZSM-5가  $\beta$ -SiC 표면에서부터 성장하였음이 뚜렷이 관찰되었다. 200 °C 조건에서는 ZSM-5의 결정의 크기가 성장할 뿐 아니라, 시간의 증가에 따라 결정의 형태가 뚜렷해지고 SiC 표면에 도포되는 양이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

**Abstract** – ZSM-5 crystals grew on the surface of  $\alpha$ -SiC and  $\beta$ -SiC particles by hydrothermal synthesis method. SiC particles which were  $> 50 \mu\text{m}$  of size were used, and oxide layer were developed on the surface of the particles to induce growth of ZSM-5 from the surface. Then, synthesis time and temperature condition were considered growing ZSM-5. In this study, oxide layer was formed on  $\beta$ -SiC at 900 °C in air, and it was controlled to grow ZSM-5 grew from the  $\beta$ -SiC surface with 150 °C synthesis condition. This is due to Si-O-Si or Si-O-Al bond, which is basic framework of ZSM-5 can be easily formed, from the silicon oxide film on the surface of  $\beta$ -SiC. When the synthesis temperature was 200 °C, the size of ZSM-5 was increased, and it covered much area of the SiC surface with better crystal shapes with longer synthesis time.

Key words: Zeolite, Silicon Carbide, SiC, Catalyst Support, Catalyst

#### 1. 서 론

제올라이트는 결정성 알루미늄 실리케이트로, 나노기공이 규칙적으로 배열된 물질이다. 제올라이트의 특징적 다공 결정구조는 물리적, 화학적 특성을 유발시키며[1,2], 그 특성은 제올라이트를 구성하는 화학 조성상의 변화에 의해 결정된다[3,4]. 제올라이트는 용액 내에서 다른 여러 종류의 금속 및 유기 양이온들과 쉽게 선택적 양이온교환 능력을 가질 뿐만 아니라, 우수한 계면활성 특성이 있고, 규칙적 세공 입구를 통과할 수 있는 크기의 다양한 유기 분자들을 선택적으로 흡수하고 분리하는 분자체로서의 기능을 발휘할 수 있기

때문에 대표적인 촉매 물질로 알려져 있다[5]. 현재 산업에 응용되는 제올라이트 종류는 기공의 크기에 따라 다양한데, 그 중 ZSM-5는 MFI 타입의 제올라이트로써 1972년 합성된 이래, 현재까지도 이의 합성과 응용에 관한 연구가 이루어지고 있다[6-9].

촉매 지지체는 안정적 촉매 효과를 확보하기 위하여 사용되고 있는데, 1987년 지지체를 사용한 제올라이트 막 제조 특허가 출원된 이래[10] 초기에는 유리 모노리스, 고분자, 실리케이트, 금속산화물 등이 지지체로 사용되어 왔다[11-13]. 그러나 이들 촉매 지지체는 강한 유기 용매, 또는 고온 반응 조건에서 취약성을 보이고 있으며, 이를 보완하기 위하여 현재는 실리콘, 알루미늄, 스테인리스스틸, 글라스, Si-SiC, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 에 이르기까지 다양한 물질이 사용되고 있다. 지지체로 사용되는 물질들은 제올라이트 막을 제조하는 과정, 또는 제조 후의 재처리 과정에서 각각 고유한 특성을 지니고 있어 그 용도에 따라 다르게 선택될 수 있다[14]. 앞에서 열거된 지지체 소재는 대체적으로 낮은 열전도도를 나타내는데, 이는 지지체의 붕괴 또는 촉매

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: srkim@kicet.re.kr

‡이 논문은 한양대학교 배성열 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

의 활성 능력을 상실하게 되는 원인이 되기도 한다. 그래서 최근, 내마모성, 내부식성의 기계적 특성이 좋고 높은 열안정성, 내약품성, 그리고 우수한 열전도도를 갖는 탄화규소(silicon carbide, SiC) 지지체에 대한 연구가 진행되고 있다[15-17]. 탄화규소는 화학적으로는 불활성 물질이며 고온안정성이 높고 기계적 강도 또한 우수하기 때문에 촉매 지지체로 활용될 수 있다. 뿐만 아니라 수명이 다한 제올라이트를 불산으로 쉽게 세척한 후 재사용할 수 있다는 장점 또한 갖고 있다.

S. Ivanova, P. Losch, 등의 연구에 의하면, 폼(foam) 형태의 탄화규소 표면에 성장된 제올라이트의 촉매 활성 효과는 지지체인 탄화규소의 표면 상태와 순도에 의존하는 것으로 알려져 있다[18,19]. SiC 표면에 제올라이트를 성장시키는 연구는 다수 발표되어 왔지만, 현재까지는 탄화규소의 결정 구조에 따른 차이점이 보고된 바 없다. 상용으로 사용되는 탄화규소는 대표적으로  $\alpha$ -와  $\beta$ -상이 존재하는데, 이들 두 결정상은 열안정성 등에 차이가 있어 표면에 제올라이트를 형성하는 데에도 영향을 미칠 수 있다. 이에, 본 연구에서는 SiC 표면에 제올라이트를 성장시키기 위하여 입경 50  $\mu\text{m}$  이상의  $\alpha$ -SiC 분말,  $\beta$ -SiC 분말을 사용하여 제올라이트가 성장할 때의 차이점을 관찰하였다. 제올라이트의 종류는 ZSM-5를 선택하였으며, 이 때의 반응 온도는 150  $^{\circ}\text{C}$ 와 200  $^{\circ}\text{C}$ 로 하였다.

## 2. 반응 및 분석법

### 2-1. SiC 분말 산화

본 연구에서는 > 50  $\mu\text{m}$  크기의  $\alpha$ -와  $\beta$ - 두 가지 상의 SiC 분말을 사용하였다. 먼저  $\alpha$ -SiC 분말은 SIKA KOREA에서 구입한 상용 분말을 사용하였으며,  $\beta$ -SiC 분말은 합성 분말을 사용하였다. SiC 합성은 직접 탄화법으로 metal silicon 분말과 carbon black을 몰비율 1 : 1.2로 혼합하여 아르곤 분위기 1800  $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 반응 하였다. 또한 분말 입자의 입경을 키우기 위하여 추가 열처리를 진행하였다. ZSM-5 합성 실험에 앞서, SiC 입자의 표면에 ZSM-5 결정이 형성되는 것을 돕기 위하여 상기 두 종류의 분말을 900  $^{\circ}\text{C}$  대기에서 6시간 이상 열처리 하여 표면을 산화하였다.

### 2-2. ZSM-5 합성

ZSM-5 제조에 사용된 실리카와 알루미늄이나 공급원으로는 tetraethyl orthosilicate (TEOS, 98%, Sigma Aldrich)와 aluminum nitrate nonahydrate ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , > 98%, Sigma Aldrich)를 사용하였으며, template로는 tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH, 1.0 M in  $\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich)를 사용하였다. TEOS와  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , TPAOH,  $\text{H}_2\text{O}$ 를 각각 1.0 : 1.5 : 0.03 : 107.5의 몰비로 혼합한 용액을 상온에서 50분간 교반하였다. 수열합성 반응을 위해서 상기 혼합용액 30 ml에 SiC 분말을 3 g 첨가한 후 10분간 추가로 교반 하였다. SiC 분말이 첨가된 혼합용액 30 ml를 100 ml 크기의 테플론 용기에 넣고 150~200  $^{\circ}\text{C}$ 로 예열된 오븐에서 7시간 수열 합성하였다. 합성이 종료된 후 반응용기는 자연 냉각 시키고 증류수를 이용하여 수 회 세척한 후 동결 건조 하였다. 동결 건조된 분말은 550  $^{\circ}\text{C}$ 에서 10시간 하소 하였다.

### 2-3. 분석 방법

실험에서 사용된 SiC 분말표면의 산화여부를 확인하기 위하여 400~4000  $\text{cm}^{-1}$  범위에서 FT-IR (JASCO FTIR 4100, Jasco Inc.)을 측

정하였다. FT-IR spectra는 건조된 KBr을 이용하여 투과 모드로 측정하였다. 분말의 합성여부, 결정성, 불순물의 존재 유무를 확인하기 위해 X-선 회절분석 (P/MAX 2200V/PC, Rigaku Corp., Cu target( $K_{\alpha}$  = 1.54  $\text{\AA}$ ))을 실시하였다. ZSM-5의 형상 및 크기, 모체로 사용된 SiC 표면과의 부착여부 확인은 FE-SEM (JSM-6700F, JEOL)을 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. SiC 입자의 특성 평가

본 연구에서 사용된 SiC 입자의 형상 및 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 1과 2, 3에 도시하였다.  $\alpha$ -상의 SiC 분말은 Fig. 1(a)에서와 같이 입자의 크기가 50  $\mu\text{m}$  내외인 상용 분말을 사용하였다. X-선 회절 분석 결과 상용분말은  $\alpha$ -상의 SiC임을 확인하였다(Fig. 2).  $\beta$ -상의 SiC 분말은 합성 분말을 사용하였는데, 이 때 초기 분말입자의 입경은 1  $\mu\text{m}$ 에 미치지 못한다. 따라서, 보다 넓은 면적에 제올라이트의 성장을 유도하기 위하여 상기 입자를 기존 연구방법에 따라 열처리 하여[20] 상용 분말과 유사한 크기로 성장시켰다(Fig. 1(b)). 이 경우 열처리 과정 중에 상 변화가 발생할 수 있는데, Fig. 3(a)에 따르면 합성된 초기 SiC의 경우 35.7 $^{\circ}$ , 41.4 $^{\circ}$ , 60.0 $^{\circ}$  위치에서 X-선 회절 피크가 뚜렷하게 나타나는 것으로 보아(JCPDS No. 74-2307),  $\beta$ -상으로 형성된 입자임을 확인할 수 있었다. 그러나 성장 입자의 X-선 회절 분석 결과로부터 34.1 $^{\circ}$ 와 38.1 $^{\circ}$  위치에 새로운 피크가 나타나는 것을 확인하였다. 본래,  $\beta$ -상의 회절 peak는 모두  $\alpha$ -상에서 나타나는 회절 peak 위치와 일치한다. 다만, 34.1 $^{\circ}$ 와 38.1 $^{\circ}$  위치의 peak는  $\alpha$ -상의 회절 peak에 해당하는 것으로(JCPDS No. 74-1302),  $\beta$ -상과 뚜렷하게 구분된다. Fig. 2(b)에서 나타난 이들 peak의 intensity는 비교적 낮은

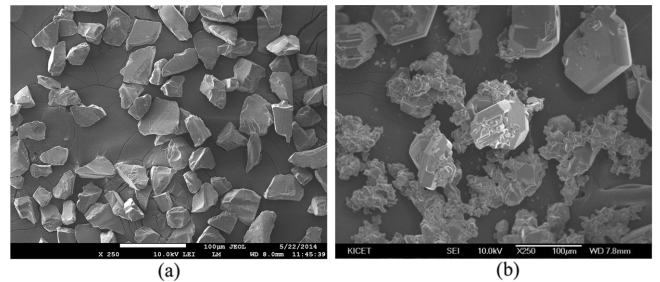


Fig. 1. Microstructure of the commercial (a)  $\alpha$ -SiC particles and (b) synthesized  $\beta$ -SiC particles.

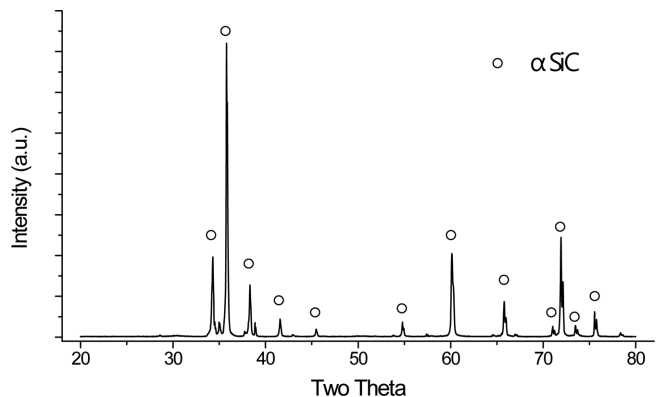


Fig. 2. X-ray diffraction spectra of commercial  $\alpha$ -SiC particles.

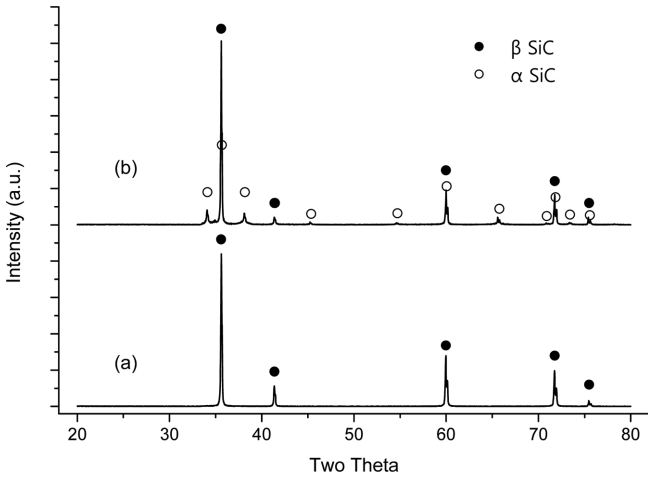


Fig. 3. X-ray diffraction spectra of (a) synthesized  $\beta$ -SiC as obtained, and (b) the  $\beta$ -SiC after heat treatment.

편으로,  $\beta$ -SiC 분말의 입자 성장 과정에서 일부의  $\beta$ - 결정이 고온 안정상인  $\alpha$ - 상으로 전환된 것으로 예상된다. 비록 일부 상이  $\alpha$ - 상으로 전환되기는 하였으나, 본 연구에서는 이 합성 분말을  $\beta$ -SiC로 구분하였다.

두 가지 상의 SiC 입자 표면에 ZSM-5 제올라이트를 성장시키기 위해서는 분말 표면의 산화처리가 필요하다. 산화 과정에서 SiC 표면의 탄소 원자(C)는 산소와 함께 CO를 형성하여 gas 상태로 소실되고, 남은 실리콘 원자(Si)는 산소와 함께 Si-O network을 이루어 SiC 표면에 산화층을 형성하게 된다. 서론에서 언급한 바와 같이, 제올라이트는 실리케이트 기반의 물질이므로, 표면에 형성된 실리카(산화실리콘) 층은 제올라이트의 형성을 용이하게 한다[21]. 이에, 본 연구에서는  $\alpha$ -와  $\beta$ - 상의 두 가지 SiC 입자를 대기중에서 900 °C 온도조건에서 6시간 열처리하여 표면에 산화층 형성을 유도하였으며, 이를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 실시하였다. 산화 반응을 시킨  $\alpha$ -와  $\beta$ - 상의 SiC 분말에 대한 FT-IR 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Si-C의 bond stretching vibration은 800  $\text{cm}^{-1}$  부근의 영역에서 감지되며, Si-O의 경우는 1000~1200  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 나타나므로

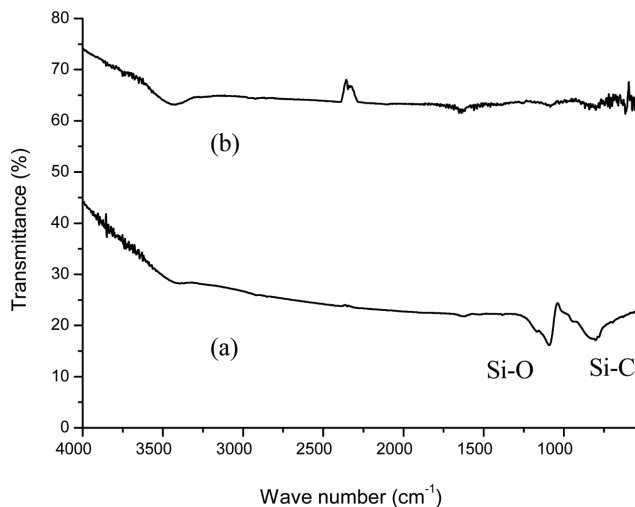


Fig. 4. FT-IR spectra of (a)  $\beta$ -SiC and (b)  $\alpha$ -SiC powders after oxidation step at 900 °C in air.

[22], 산화여부를 뚜렷하게 확인할 수 있다. Fig. 4의 (a)는  $\beta$ -SiC의 결과인데, 809  $\text{cm}^{-1}$ 와 1089  $\text{cm}^{-1}$  위치에서 각각 Si-C와 Si-O 결합에 의한 peak가 뚜렷이 관찰되었다. 따라서 상기 조건의 산화 반응에 의하여 Si-O 결합이 형성되었음을 확인하였다. 반면,  $\alpha$ -SiC의 결과인 Fig. 4(b)에서는 상기 두 peak가 매우 약하게 검출되었다. 이렇게 Si-O 결합 정도가 다르게 나타나는 것은  $\beta$ -SiC 분말이  $\alpha$ -SiC 분말과 비교하여 낮은 온도에서 합성되기 때문에 [23] 고온안정성이 상대적으로 저하되고, 이에 따라서 주위의 산소와 비교적 쉽게 반응하여 Si-O 결합 생성이 용이하기 때문으로 판단된다.

3-2. ZSM-5의 형성 및 X선 회절분석

ZSM-5의 합성은 150 °C와 200 °C 두 온도 조건에서 수열 반응 하였으며, 이의 합성 여부는 X선 회절 분석으로 확인하였다. 일반적으로 제올라이트와 같은 다공성 실리케이트는 30° 이하의 저각(low angle) 영역에서 확인할 수 있는데,  $\beta$ -SiC와  $\alpha$ -SiC 표면에 형성된 ZSM-5의 X선 회절 분석 결과는 각각 Fig. 5와 6에 도시하였다. ZSM-5는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 대한  $\text{SiO}_2$ 의 몰비가 약 30에 해당하는 제올라이트 트로 7~9 영역과 22~25 영역에서 확인이 가능한데(JCPDS No. 44-

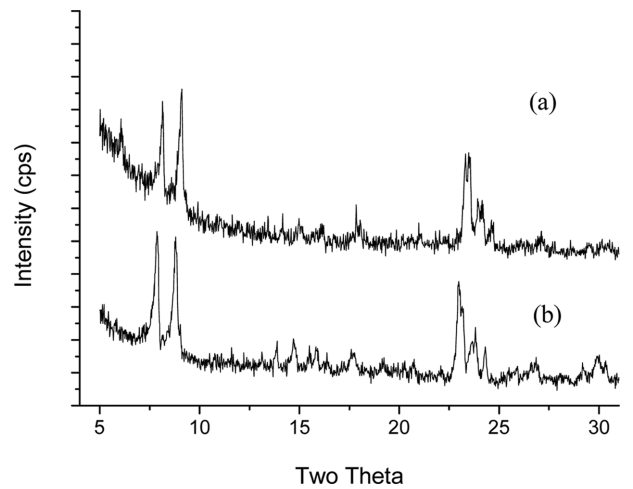


Fig. 5. XRD spectra of ZSM-5 which was grown on  $\beta$ -SiC at (a) 150 °C and (b) 200 °C.

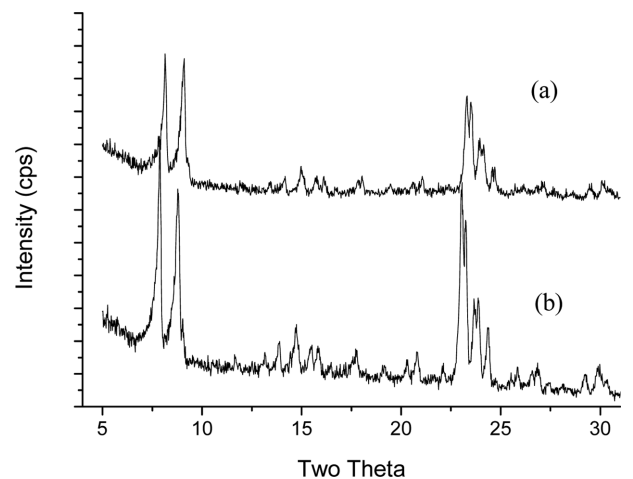


Fig. 6. XRD spectra ZSM-5 which was grown on  $\alpha$ -SiC at (a) 150 °C and (b) 200 °C.

0003), Si/Al 몰비가 증가함에 따라서 X-선 peak의 폭이 넓어지는 것으로 알려져 있다[24]. Fig. 5의  $\beta$ -SiC 위에 ZSM-5를 합성한 X-선 회절 분석결과는 Fig. 6의  $\alpha$ -SiC 위에 ZSM-5를 합성한 결과와 비교하여 X-선 peak 폭이 넓은 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 900 °C 열처리 과정에서  $\beta$ -SiC가  $\alpha$ -SiC 보다 더 많이 산화되었기 때문에 결과적으로 ZSM-5의 원료가 되는 Si/Al 몰비가 증가하였기 때문이라 판단된다. 이렇게 Si/Al의 몰비는 결정특성뿐만 아니라 촉매특성에도 민감한 영향을 미치기 때문에 [25,26] 사용하는 용도에 따라서 최적의 Si/Al 몰비를 선정하는 것이 중요하다. Fig. 5와 6의 X-선 회절 분석 결과에 따르면, 7.9°, 8.9°, 23.1°, 24°, 24.5° 위치에서 회절 peak가 뚜렷이 관찰되었으므로, 150 °C와 200 °C 두 반응온도 모두 ZSM-5의 성장에 적합한 조건임을 확인하였다.

3-3. SiC 표면에 형성된 ZSM-5의 미세구조

150 °C 조건에서 7시간 ZSM-5를 성장시킨 SiC 분말의 SEM 측정 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 결과에 의하면, 상기 온도에서 ZSM-5는 약 1  $\mu$ m 미만의 크기로 성장하였으며,  $\beta$ -와  $\alpha$ - 상의 SiC 표면에 고르게 분포되어 있다. 그러나,  $\beta$ -SiC의 경우에는 ZSM-5 입자가 SiC 분말 표면과 밀착이 잘 되어 있는 반면(Fig. 7(b)),  $\alpha$ -SiC의 경우에는 ZSM-5 입자가 다양한 방향으로 분산되어 있다(Fig. 7(d)). 이를 보다 자세히 확인하기 위하여 고 배율 이미지를 Fig. 7에 도시하였

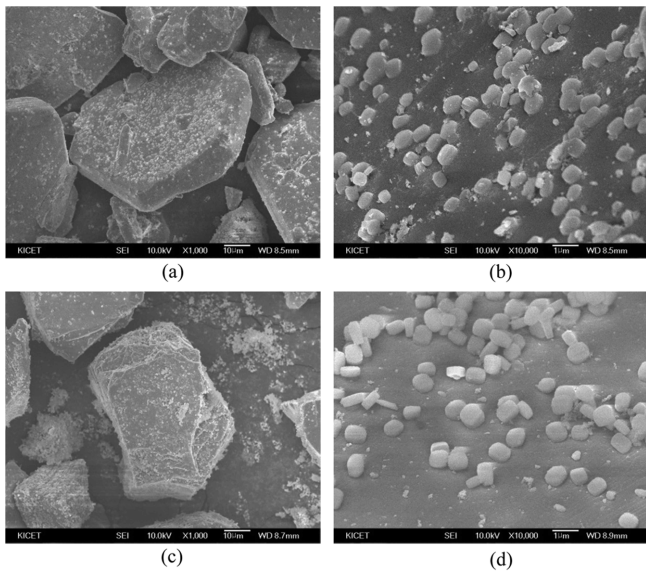


Fig. 7. SEM images of (a), (b)  $\beta$ -SiC and (c), (d)  $\alpha$ -SiC on which ZSM-5 was grown at 150 °C.

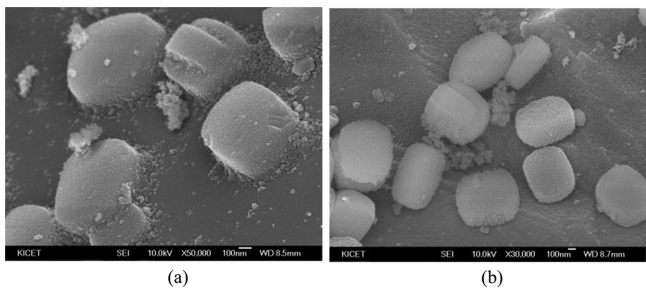


Fig. 8. High-magnification SEM images of ZSM-5 which were grown on (a)  $\beta$ -SiC and (b)  $\alpha$ -SiC at 150 °C.

는데,  $\beta$ -SiC의 경우에는 ZSM-5와 SiC의 경계가 뚜렷하지 않은 것으로 보아 ZSM-5의 성장이 SiC의 표면에서부터 형성된 것임을 확인할 수 있다(Fig. 8(a)). 반면,  $\alpha$ -SiC 표면에 존재하는 ZSM-5 입자는 위치하는 방향이 일정하지 않고 SiC 표면에 밀착되어 있지 않으므로, ZSM-5가 SiC 표면에서 성장하기 보다는 독립적으로 형성된 후 SiC 입자 표면에 도포된 것으로 보인다.

이는 앞서의 FT-IR 분석 결과와 비교하여 볼 수 있는데, 산화 처리 후의 SiC 분말은  $\beta$ - 상의 경우에서 Si-O 결합이 뚜렷이 나타났음을 확인한 바 있다. SiC의  $\alpha$ - 상은  $\beta$ - 에 비하여 안정한 결정상인데,  $\alpha$ -SiC는  $\beta$ -SiC에 비하여 산화조건에서의 열 안정성 또한 좋기 때문에 산화층이 적게 형성된 것으로 예상된다. 오히려  $\beta$ -SiC 분말의 표면에는 ZSM-5 성장에 충분한 산화층이 형성됨으로써, 산화층에서 제공되는 Si, O에 의하여 ZSM-5 결정이 빠르게 성장할 수 있었던 것으로 추정된다.

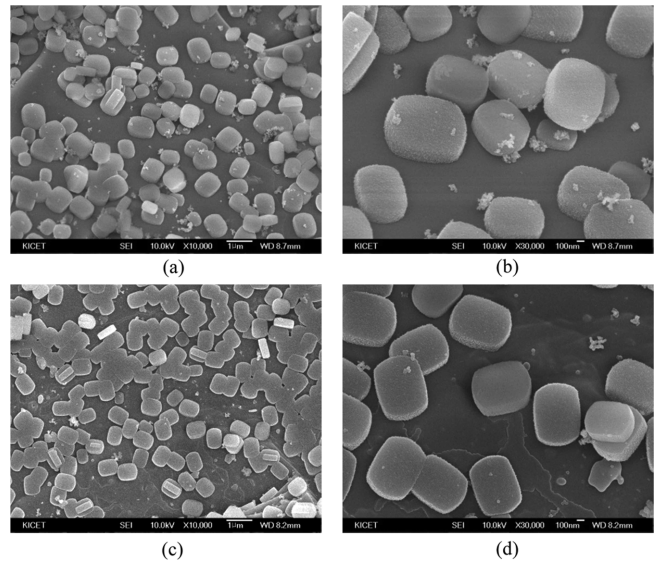


Fig. 9. SEM images of ZSM-5 which was grown on (a), (b)  $\beta$ -SiC and (c), (d)  $\alpha$ -SiC at 200 °C for 7 h.

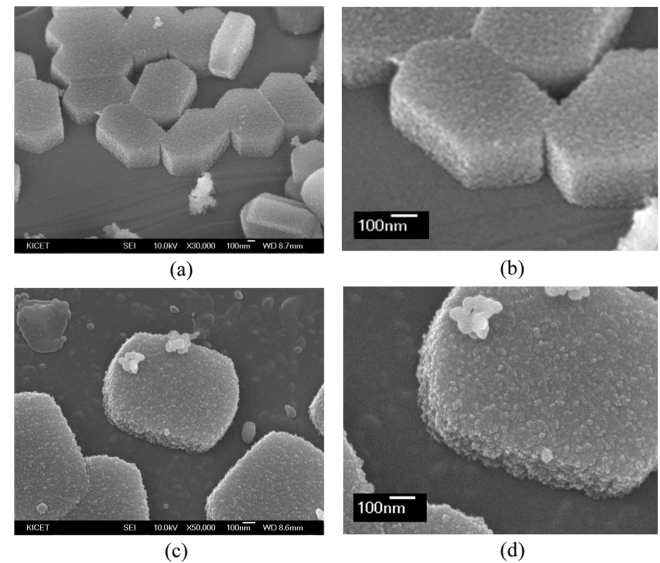


Fig. 10. SEM images of ZSM-5 which was grown on (a), (b)  $\beta$ -SiC and (c), (d)  $\alpha$ -SiC at 200 °C for 12 h.

200 °C에서 7시간 동안 ZSM-5를 성장시킨 SiC 표면의 SEM 측정 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 반응 온도를 상승시킨 경우 150 °C의 조건에 비하여 ZSM-5 입자의 크기는 1 μm로 성장하였으며 입자의 형상은 보다 뚜렷해진 것으로 나타났다. 다만, 이 조건에서는 SiC의 종류에 따른 차이점이 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 뿐만 아니라, 150 °C 조건에 비하여 형성된 ZSM-5의 양이 많고 입자간 necking이 형성되었다. 이에, 동일 조건(200 °C)에서 반응 시간을 보다 길게(12 시간) 유지하여 얻은 분말 시료에 대한 SEM 결과를 Fig. 10에 도시하였다. 반응 시간의 변화는 ZSM-5의 입자성장에는 별다른 영향을 주지는 못하였으나, β-SiC의 경우 표면에 형성된 ZSM-5 결정의 shape이 보다 뚜렷해졌다. 하지만 계면과의 접합 경계면 또한 뚜렷한 것으로 보아 150 °C 조건에 비하여 SiC 표면에서부터 성장되었다고 보이지는 않았다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 SiC 결정의 종류와 반응 조건이 SiC 표면에 ZSM-5가 형성되는데 미치는 영향을 확인하고자 하였다. SiC의 α-, β- 두 가지 결정상은 산화조건에서의 열 안정성이 다르며, 이로 인해서 형성되는 산화 막에 의하여 SiC 표면에 ZSM-5 입자가 형성되는 과정에 차이를 보이는 것으로 나타났다. FT-IR 결과에 의하면 β-SiC는 900 °C 조건에서도 산화막이 형성되었으며, 특히 150 °C 합성 조건에서 ZSM-5가 SiC 표면에서부터 성장하였음이 뚜렷이 관찰되었다. 이는, ZSM-5 형성 과정에서 SiC 표면에 형성된 실리콘 산화막으로부터 ZSM-5의 기본 골격이 되는 Si-O-Si 또는 Si-O-Al 결합이 쉽게 형성될 수 있으므로, SiC 표면으로부터 ZSM-5의 빠른 성장을 유도하였기 때문인 것으로 예상된다. 그러나, 본 연구에서 실시한 200 °C 조건에서의 시간변화는 ZSM-5 입자의 크기와 형태, 분포도에는 영향을 미치지 않았으나, ZSM-5가 SiC 표면에 성장하는 데에는 별다른 영향을 미치지 못하였다.

#### 감 사

본 연구는 한국세라믹기술원의 정책연구사업과 환경부 환경기술 개발사업(RE201403136)의 연구비 지원에 의하여 지원 되었으며, 이에 감사 드립니다.

#### References

- Baerlocher, C., Meier, W. M. and Olson, D. H., "Atlas of Zeolite Structure Types," Vol 190. London, Elsevier (1996).
- Van Donk, S., Janssen, A. H., Bitter, J. H. and de Jong, K. P., "Generation, Characterization, and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts," *Catal. Rev.*, **45**, 297-319(2003).
- Dartheuif, D., "Zeolite Acidity Dependence on Structure and Chemical Environment. Correlations with Catalysis," *Mater. Chem. Phys.*, **17**, 49-71(1987).
- Meusinger, J. and Corma, A., "Influence of Zeolite Composition and Structure on Hydrogen Transfer Reactions from Hydrocarbons and from Hydrogen," *J. Catal.* **159**, 353-360(1996).
- Weitkamp, J., "Zeolites and Catalysis," *Solid State Ion.*, **131**, 175-188(2000).
- Argenauer, R. J. and Landolt, G. R., "Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the Same," US Patent 3,702,886(1972).
- Olson, D. H., Haag, W. O. and Lago, R. M., "Chemical and Physical Properties of the ZSM-5 Substitutional Series," *J. Catal.*, **61**, 390-396(1980).
- Yang, G., He, J., Yoneyama, Y., Tan, Y., Han, Y. and Tsubaki, N., "Preparation, Characterization and Reaction Performance of H-ZSM-5/Cobalt/Silica Capsule Catalysts with Different Sizes for Direct Synthesis of Isoparaffins," *Appl. Catal. A*, **329**, 99-105 (2007).
- Lee, Y.-J., Kim, Y.-W., Viswanadham, N., Jun, K.-W. and Bae, J. W., "Novel Aluminophosphate (AIPO) Bound ZSM-5 Extrudates with Improved Catalytic Properties for Methanol to Propylene (MTP) Reaction," *Appl. Catal. A*, **374**, 18-25(2010).
- Suzuki, H., "Composite Membrane Having a Surface Layer of an Ultrathin Film of Cage-shaped Zeolite and Processes for Production Thereof," US Patent 4,699,892(1987).
- Rauscher, M., Selvam, T., Schwieger, W. and Freude, D., "Hydrothermal Transformation of Porous Glass Granules into ZSM-5 Granules," *Micropor. Mesopor. Mat.*, **75**, 195-202(2004).
- Louis, B., Ocampo, F., Yun, H. S., Tessonnier, J. P. and Pereira, M. M., "Hierarchical Pore ZSM-5 Zeolite Structures: From Micro to Macro-Engineering of Structured Catalysts," *Chem. Eng. J.*, **161**, 397-402(2010).
- Eslava, S., Iacopi, F., Baklanov, M. R., Kirschhock, C. E., Maex, K. and Martens, J. A., "Ultraviolet-Assisted Curing of Polycrystalline Pure-Silica Zeolites: Hydrophobization, Functionalization, and Cross-Linking of Grains," *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9288-9289(2007).
- Seijger, G. B. F., Oudshoorn, O. L., Van Kooten, W. E. J., Jansen, J. C., Van Bekkum, H., Van Den Bleek, C. M. and Calis, H. P. A., "In Situ Synthesis of Binderless ZSM-5 Zeolitic Coatings on Ceramic Foam Supports," *Micropor. Mesopor. Mat.*, **39**, 195-204(2000).
- Ledoux, M. J. and Pham-Huu, C., "Silicon Carbide: a Novel Catalyst Support for Heterogeneous Catalysis," *Cattech*, **5**, 226-246 (2001).
- Moene, R., Makkee, M. and Moulijn, J. A., "High Surface Area Silicon Carbide as Catalyst Support Characterization and Stability," *Appl. Catal. A: Gen.*, **167**, 321-330(1998).
- Krawiec, P. and Kaskel, S., "Thermal Stability of High Surface Area Silicon Carbide Materials," *J. Solid State Chem.*, **179**, 2281-2289 (2006).
- Ivanova, S., Vanhaecke, E., Louis, B., Libs, S., Ledoux, M. J., Rigolet, S. and Pham-Huu, C., "Efficient Synthesis of Dimethyl Ether over HZSM-5 Supported on Medium-Surface-Area β-SiC Foam," *ChemSusChem*, **1**, 851-857(2008).
- Losch, P., Boltz, M., Soukup, K., Song, I. H., Yun, H. S. and Louis, B., "Binderless Zeolite Coatings on Macroporous A-sic Foams," *Micropor. Mesopor. Mat.*, **188**, 99-107(2014).
- Jung, E. J., Lee, Y. J., Kim, S. R., Kwon, W. T., Choi, D. J. and Kim, Y., "Purification and Particle Size Control of β-SiC Powder Using Thermocycling Process," *Adv. Appl. Ceram.*, **113**, 352-357 (2014).
- Basso, S., Tessonnier, J.-P., Cuong, P.-H., Ledoux, M. J. and Wine, Gauthier, "Zeolite/SiC Composites and Their Use in Catalysis," US Patent 7,179,764.
- Merle-Méjean, T., Abdelmounm, E. and Quintard, P., "Oxide Layer on Silicon Carbide Powder: a FT-IR Investigation," *J. Mol. Struct.*, **349**, 105-108(1995).

23. Kwon, W. T., Kim, S. R., Kim, Y., Lee, Y. J., Won, J., Park, W. K. and Oh, S. C., "Effect of Temperature and Carbon Contents on the Synthesis of  $\beta$ -SiC from Silicon Sludge by Direct Carbonization Method," *Mater. Sci. Forum.*, **724**, 45-48(2012).
24. Shirazi, L., Jamshidi, E. and Ghasemi, M. R., "The Effect of Si/Al Ratio of ZSM-5 Zeolite on Its Morphology, Acidity and Crystal Size," *Cryst. Res. Technol.*, **43**, 1300-1306(2008).
25. Nawaz, Z., Xiaoping, T. and Wei, F., "Influence of Operating Conditions, Si/Al Ratio and Doping of Zinc on Pt-Sn/ZSM-5 Catalyst for Propane Dehydrogenation to Propene," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**, 1528-1532(2009).
26. Kim, H. G., Yang, Y. C., Jeong, K. E., Kim, T. W., Jeong, S. Y., Kim, C. U., Jhung, S. H. and Lee, K. Y., "Effect of Metal Addition and Silica/Alumina Ratio of Zeolite on the Ethanol-to-Aromatics by Using Metal Supported ZSM-5 Catalyst," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 418-425(2013).