creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공 학 석 사 학 위 논 문

혼합 리간드 ZIF-8 분리막의 합성 및 가스 분리 성능

2023년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 융 합 공 학 부

화 학 공 학 과

김 언 지

공 학 석 사 학 위 논 문

혼합 리간드 ZIF-8 분리막의 합성 및 가스 분리 성능

지도교수 권혁택

이 논문을 석사학위논문으로 제출함

2023년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 융 합 공 학 부

화 학 공 학 과

김 언 지

김언지의 공학석사 학위논문을 인준함

2023년 2월 17일

위 원 장	공학박사	임 준 혁 (인)
위 원	공학박사	박 이 슬 (인)
위 원	공학박사	권 혁 택 (인)

목 차

그림 목차 ····· iv

표 목차 ····· vi

논문 요약 ····· vii

Abstract ····· ix

Ⅰ. 서론 ·····

1. 연구의 필요성 및 목적 ····· 1

Ⅱ. 실험 방법 ·····

1. 재료 및 시약 ····· 5

2. 알파 알루미나 지지체 제조 ····· 5

3. ZIF-8 분리막 합성 ·····

3.1 2차 성장 방법 (secondary growth) ····· 6

3.2 급속 열 증착 방법 (Rapid thermal deposition) ····· 9

4. ZIF-8 분리막 표면 결함 제어 ····· 11

5. 특성 분석 ····· 11

6. 가스 투과 테스트 ····· 11

Ⅲ. 실험 결과 ·····

1. 혼합 링커 ZIF-8 파우더 특성화 ····· 13

2. 2차 성장 방법을 통한 ZIF-8 분리막 특성화 ····· 20

2.1 프로필렌/프로판 분리 ····· 26

2.2 ZIF-8 분리막 결함 제어 ····· 50

3. 급속 열 증착 방법을 통한 ZIF-8 분리막 특성화 ····· 53

3.1 다양한 가스 분리 ····· 56

Ⅳ. 결론 및 논의 ·····

1. 실험 결론 ····· 68

2. Future plan ····· 69

Ⅴ. 참고문헌 ····· 71

감사의 말씀 ····· 75

그림 목차

Figure 1. Schematic illustration of ZIF-8 membrane synthesis from secondary growth method ····· 8
Figure 2. Schematic illustration of ZIF-8 membrane synthesis from evaporation induced rapid thermal deposition ····· 10
Figure 3. The ratio of 2,4-dmIm ligand actually included in the mixed linker ZIF-8 crystal ····· 15
Figure 4. SEM images of mixed linker ZIF-8 crystals with 2,4-dmIm (a) ~ 0%, (b) ~ 2.5%, (c) ~ 3.5%, (d) ~ 6%, (e) ~ 10%, (f) ~ 14% and (g) ~ 20% ····· 16
Figure 5. XRD patterns of mixed linker ZIF-8 crystals with 2,4-dmIm (a) ~ 0%, (b) ~ 2.5%, (c) ~ 3.5%, (d) ~ 6%, (e) ~ 10%, (f) ~ 14%, (g) ~ 20%, (h) ~ 26% and (i) ~ 35% ····· 17
Figure 6. N_2 isotherm of mixed linker ZIF-8 crystals with 2,4-dmIm (a) ~ 0%, (b) ~ 2.5%, (c) ~ 3.5%, (d) ~ 6%, (e) ~ 10%, (f) ~ 14%, (g) ~ 20%, (h) ~ 26% and (i) ~ 35% ····· 18
Figure 7. SEM images of α-Al_2O_3 support with ZIF-8 seed layer ····· 22
Figure 8. SEM images of ZIF-8 membrane from secondary growth (a) ~ 0%, (b) ~ 10%, and (c) ~ 20% ····· 23
Figure 9. SEM images of ZIF-8 membrane from 5th growth (a) ~ 10%, (b) ~ 20%, and (c) ~ 0% ····· 24
Figure 10. XRD patterns of mixed linker ZIF-8 membranes with 2,4-dmIm (a) ~ 0%, (b) ~ 2.5%, (c) ~ 3.5%, (d) ~ 6%, (e) ~ 10%, (f) ~

14%, (g) ~ 20%, (h) ~ 26% and (i) ~ 35% ····· 25
Figure 11. Schematic diagram of gas permeation set-up (Wicke-Kallenbach technique) ····· 27
Figure 12. Permeance and separation factors of C_3H_6/C_3H_8 binary mixture measured on mixed linker ZIF-8 memrbrane through secondary growth ····· 29
Figure 13. Permeance and separation factors of C_3H_6/C_3H_8 binary mixture measured on mixed linker ZIF-8 memrbrane through secondary growth depending on pressure ····· 32
Figure 14. Langmuir isotherm graph of mixed linker ZIF-8 membrane through secondary growth ····· 34
Figure 15. Plots of FxPf versus [ln(1+bPf)] for C3=/C3- for the mixed linker ZIF-8 membrane at room temperature ····· 37
Figure 16. Permeance and separation factors of C_3H_6/C_3H_8 binary mixture measured on mixed linker ZIF-8 memrbrane through secondary growth depending on temperature ····· 42
Figure 17. The Arrhenius plot of diffusivity data for C3= and C3- in mixed linker ZIF-8 crystals ····· 44
Figure 18. The plot of heat of adsorption data for C3= and C3- in mixed linker ZIF-8 crystals ····· 45
Figure 19. Other single gas selectivities of mixed linker ZIF-8 membrane ····· 48
Figure 20. SEM images of ~ 10 % mixed linker ZIF-8 membrane coating PDMS from 5th growth ····· 51
Figure 21. SEM images of ZIF-8 membrane from rapid thermal

deposition (a) ~ 0%, and (b) ~ 20% ····· 54
Figure 22. XRD patterns of mixed linker ZIF-8 membranes with 2,4-dmIm from rapid thermal deposition (a) ~ 0%, (b) ~ 3.5%, (c) ~ 20%, and (d) ~ 40% ····· 55
Figure 23. Gas permeance of mixed linker ZIF-8 memrbrane through rapid thermal deposition ····· 58
Figure 24.. Selectivity of mixed linker ZIF-8 memrbrane through rapid thermal deposition ····· 59
Figure 25. Oxygen/nitrogen selectivity of ZIF-8 membrane through rapid thermal deposition compared to other report ····· 61
Figure 26. Permeance and selectivity of O_2/N_2 measured on mixed linker ZIF-8 memrbrane through rapide thermal deposition depending on pressure ····· 62
Figure 27. Olefin selectivity of mixed linker ZIF-8 membrane through rapid thermal deposition ····· 64
Figure 28. Permeance and selectivity of C_2H_4/C_3H_6 measured on mixed linker ZIF-8 memrbrane through rapide thermal deposition depending on pressure ····· 65
Figure 29. Gas permeance and separation factor of ZIF-8 memrbrane through rapid thermal deposition or secondary growth ····· 67

표 목차

Table 1. Surface area and total pore volume of ZIF-8 crystals with 2,4-dmIm ····· 19
Table 2. Permeance and separation fator of mixed linker ZIF-8 membrane through secondary growth ····· 28
Table 3. Permeance and separation factor of mixed linker ZIF-8 membrane through secondary growth depending on pressure ····· 33
Table 4. Parameters for C3=/C3- adsorption isotherms in mixed linker ZIF-8 crystals ····· 36
Table 5. Calculated diffusivity for C3=/C3- adsorption isotherms in mixed linker ZIF-8 crystals ····· 38
Table 6. Compared of diffusivity calculated for C3=/C3- adsorption isotherms in mixed linker ZIF-8 and pure ZIF-8 ····· 39
Table 7. Permeance and separation factor of mixed linker ZIF-8 membrane through secondary growth depending on temperature ····· 43
Table 8. Activation energy for diffusion and heat of adsorption of mixed linker ZIF-8 crystals ····· 46
Table 9. Other single gas permeance and separation factor of mixed linker ZIF-8 membrane ····· 49
Table 10. Permeance and separation factor of ~ 10 % mixed linker ZIF-8 membrane coating PDMS from 5th growth ····· 52
Table 11. Gas permeance of mixed linker ZIF-8 memrbrane through rapid thermal deposition ····· 60

혼합 리간드 ZIF-8 분리막의 합성 및 가스 분리 성능

김 언 지

부경대학교 대학원 화학공학과

요 약

현재 화학/석유 산업에서 가스 분리는 중요하게 여겨진다. 그중 주목해야 할 분리는 올레핀/파라핀 그리고 질소/산소 분리이다. 에너지 집약적이고 비용을 절감시킬 수 있는 막을 이용한 분리가 현재 주목되어진다. 최근 분리막 시장을 독점하고 있는 분리막은 고분자 분리막이다. 고분자 분리막은 이차전지, 수처리, 가스 분리 분야 등에 이용이 되고 있는데 열적 화학적 안정성이 떨어지고 이온이 투과될지 투과도가 낮아진다는 단점이 있다. 이러한 한계점을 보완하기 위해 새로운 분리막 재료의 필요성이 대두되고 있다. 주목받고 있는 새로운 분리막 재료 중 (Metal-organic frameworks)MOFs라는 물질의 분리막 중 한 종류인 ZIF-8을 이용하여 실험을 진행하였다. 혼합 링커 접근법은 단일 프레임워크에 둘 이상의 리간드를 포함하여 MOF의 분리 특성을 미세 조정하는 효과적인 경로 중 하나이다. 본 연구에서 ZIF-8 막의 분자체 효과를 조정하는 것을 목표로 ZIF-8(Zn2+/2-methylimidazole)에 2,4-dimethylimidazole(dmIm)을 추가하여 혼합 리간드 ZIF-8 아날로그 막을 합성하려고 한다. 2차 리간드(dmIm)의 점진적인 추가는 ZIF-8 막의 분자체 효율의 현저한 개선과 함께 프레임워크 치밀화 및 기공 개구의 감소로 인해 기체 투과성의 감소를 초래할 것이다. 자세한 가스 투과 및 분리 성능의 결과를 제시한다. 눈에 띄게, dmim을 포함하는 ZIF-8은 산소/질소 분리에서 ~7, 에틸렌/프로필렌 분리에서 ~25의 현저하게 높은 분리 성능을 나타냈으며, 이는 현재 보고된 분리막에 비해 2배 높은 성능이다.

Synthesis of mixed ligand ZIF-8 analogue membranes and their gas separation performance

Un Ji Kim

Department of Chemical engineering, The Graduate School,

Pukyong National University

Abstract

A mixed linker approach is one of effective routes to fine-tune separation properties of MOFs by involving two or more ligands in a single framework. In this contribution, we attempted to synthesize mixed ligand ZIF-8 analogue membranes by adding 2, 4-dimethylimidazole (dmIm) into ZIF-8 (Zn2+/2-methylimidazole), aiming at adjusting molecular sieving effect of a ZIF-8 membrane. Gradual addition of a secondary ligand (dmIm) resulted in reduction in gas permeance presumably due to framework densification and/or reduction in pore aperture, accompanied by significant improvement in molecular sieving efficiency of a ZIF-8 membrane. Detailed results will be presented. Noticeably, a analogue membrane including dmim exhibited remarkably high oxygen/nitrogen separation factor of ~7, and olefins separation factor of ~25, which is two times higher performance than the currently reported membrane.

Ⅰ. 서론

1. 연구의 필요성 및 목적

현재 화학 및 석유화학 산업에서 올레핀/파라핀의 분리(에탄/에틸렌 또는 프로판/프로필렌)는 중요한 분리 중 하나다. 에틸렌과 프로필렌 같은 올레핀은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(염화비닐) 및 에탄올을 포함한 하류 부문 제품에 광범위하게 적용되고[1], 원유 정제 과정에서 생산되는 상당량의 경질 올레핀은 정제 연료로 사용이 되어 과거부터 가장 중요한 화학 원료 중 하나다. 또한, 현재 천연가스 공급이 감소함에 따라 올레핀의 보존 및 회수의 필요성이 증가하고 있다. [2] 그러나 올레핀과 파라핀은 각각 물리화학적 특성이 유사하여 분리하는 것이 어렵다.

올레핀/파라핀의 분리뿐만 아니라 공기로부터 질소와 산소를 분리하는 것 또한 산업에서 중요한 분리 중 하나다. 산소 가스는 의약, 화학, 석탄 가스화, 폐수 처리, 연료 전지 및 제지산업 등 다양한 용도로 이용되고 있는 화학물질이다. 특히, 의료 및 반도체 등 현재 주요 산업에서는 고순도 산소(>99%)를 필요로 한다. [3, 4] 그러나 질소와 산소는 각각 비슷한 분자 크기를 가지고 있어 분리하는 것이 어렵다고 알려진다.

1920년대 이후부터 현재까지 전형적인 올레핀/파라핀, N_2/O_2 분리는 극저온 증류 방법에 따라 이루어지고 있다. 그러나 이 극저온 증류는 각 성분의 상대적 휘발성이 낮고 상변화를 유도하기 때문에 에너지 소비가 크고 비용이 많이 든다. [5, 6] 따라서 막대한 에너지 및 자본비용은 분리 분야의 광범위한 연구에 대한 동기를 유발하였다. 그중 에너지 효율적인 막 기

반의 분리 연구가 대안으로 지극히 관심을 끌고 있는 추세이다. 이러한 막 시장을 독점적으로 차지하고 있는 분리막은 폴리올레핀, 폴리프로필렌과 같은 폴리머 분리막이다. 하지만 폴리머 분리막은 리튬과 납이온 등 이온이 투과될 때 물리적인 노화에 의해 투과도가 감소한다는 단점이 있다. 열적, 화학적, 전기적, 물리적 안정성도 떨어진다는 한계점을 가지고 있다.

금속-유기 골격체(Metal-organic frameworks, MOFs)는 유기 리간드에 전이 금속 이온이 배위 결합하여 형성된 대단히 유망한 결정성 미세 다공성 물질이다. MOFs는 다양한 종류의 구조, 작용기, 기공의 크기 및 다공성 특징과 Langmuir 표면적 이상으로 확장되는 높은 내부 표면적을 가진다. [7] 따라서 기체 분리 및 저장, 약물 전달 및 촉매 작용 등 다양한 분야에서 응용되며 중요한 역할을 한다. 일반적으로 MOFs는 미세 다공성(<2nm) 특성을 나타내지만, 기공의 크기가 일반적으로 쌍극 또는 다중극 강성 유기 링커의 길이를 제어하여 ~ Å에서 ~ nm로 조정이 가능하다. [8] 따라서 MOFs는 최근에 다양한 분야에서의 응용을 위한 얇은 필름 또는 막의 역할로 관심을 받고 있다.

특히, MOFs의 하위 분류인 Zeolic-imidazole frameworks, 즉 ZIFs가 기체 분리에 응용된다. ZIFs는 금속 이온(Zn^{2+} 또는 Co^{2+})과 이미다졸 유기 링커의 배위 결합으로 구성된다. ZIFs는 이미다졸 링커와 연결된 금속 이온의 결합 각도(금속 - 링커- 금속)가 ~ 145°이다. 이 각은 제올라이트의 Si-O-Si 결합 각도와 비슷하여 제올라이트와 유사한 구조를 나타내고 있다. 또한 ZIFs는 다른 MOFs에 비해 탁월한 안정성과 초미세공(<5Å)으로 인해 유망한 새로운 기체 분리막으로써 광범위하게 조사되고 있다. 특히 11.6Å의 큰 기공과 3.4Å의 기공이 있는 소달라이트(SOD) 제올라이트 구

조로 형성되어 있어 더 관심을 끌고 있다. [9]

그중 ZIF-8은 2가 아연과 2-메틸이미다졸이 배위 결합하여 형성된 다공성 물질로 4.0-4.2Å 범위의 유효 기공 크기[10]를 가지고 있고 이 값은 프로필렌/프로판 사이의 크기이다. 따라서 프로필렌/프로판의 동역학적 분리가 가능하다. [11] 그러나 모든 MOFs들은 특정한 종류의 가스 분리만 가능하다는 점에서 한계가 나타난다. 이러한 한계점을 해결하기 위하여 ZIF-8 막의 합성 시 다른 유기 리간드를 첨가하여 기공 크기의 조정을 보고하였다. 혼합 링커 접근 방식은 단일 골격체에 두 개 이상의 리간드를 포함하여 MOFs의 분리 특성을 미세 조정하는 효과적인 경로 중 하나이다. [12] 또한, 다결정질 분리막은 두 가지의 확산 경로를 가진다. 첫 번째로는 입자를 통한 선택적 입자 내 확산이고 두 번째로는 입자와 입자 사이의 경계를 통한 비 선택적 입자 사이 확산이다. 여기서 입자와 입자 사이의 경계는 분리막을 합성하는 기술의 영향을 크게 받기 때문에 이를 해결해줄 빠르고 얇게 만들어지는 새로운 방법을 개발하는 것은 필수적이다.

미세 구조가 향상되어 잘 성장한 ZIF 막 합성의 두 가지 방법을 보고한다. 첫 번째는 미리 형성된 종자 결정을 다공성 지지체에 코팅시킨 후 결정을 성장시키는 2차 성장 방법(Secondary growth)이다. 실제로 Pan과 동료들이 2차 성장 방법을 사용하여 합성한 ZIF-8 막으로 프로필렌/프로판 가스 분리 성능(~50GPU)을 보여주었다. [13] 두 번째는 다공성 지지체를 MOFs 전구체 용액에 담그고 고온에 노출 증발시켜 지지체 내부와 외부에서 결정화가 발생시키는 급속 열 증착 방법(Rapid thermal deposition, 즉 RTD)이다. 이 방법은 비교적 짧은 시간(수십 분)에 원형 MOF, HKUST-1 및 ZIF-8의 연속적으로 잘 성장한 막을 생산할 수 있고 확장, 재현할 수 있으

며 쉽게 상업화할 수 있는 경로에 대한 가능성을 제공한다. [14] 본 연구에서는 혼합 링커 접근 방식과 두 가지의 ZIF-8 막 합성을 통해 프로필렌/프로판뿐만 아니라 화학산업에서 필수적인 다양한 가스 투과 및 분리 성능을 향상시키는 것을 목표로 한다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Ⅱ. 실험 방법

1. 재료 및 시약

본 실험에서 사용한 재료 및 시약은 Poly(vinyl alcohol)(PVA 500, 덕산 코리아), 증류수, 질산(HNO_3, 99%, 대정화금), 알루미나 분말(CR6, Baikalox USA), Zinc nitrate hexahydrate($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99%, Sigma aldrich), Zinc acetate hexahydrate($Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H2O$, 99% , Sigma, aldrich), 2-methylimidazole($CH_3C_3H_2N_2H$, 99%, Sigma aldrich), 2.4-dimethylimidazole($CH_3CH_3C_3H_2N_2H$, 95%, Sigma aldrich), 메탄올(CH_3OH, 99.5%, 대정화금), N,N-Dimethylformamide anhydrous(DMF, 99.9%, 대정화금), N,N-Dimethylacetamide anhydrous(DMAc, 99.5%, SAMCHUN), Chloroform($CHCl_3$, 99.5%, SAMCHUN), Silicone Elastomer base(Dow silicones corporation), Silicone Elastomer curing agnet, (Dow silicones corporation)이며, 모든 화학 물질은 추가 정제 없이 그대로 사용되었다.

2. 알파 알루미나 지지체 제조

알루미나 지지체는 기존 보고된 방법을 참고하여 제조되었다. [15] 지지체 제조를 위한 PVA 바인더 용액 준비 과정은 다음과 같다. 먼저 3g의 PVA 500을 95mL 증류수와 5mL 1M 질산 혼합 용액에 넣어 섞고, 알루미늄 호일로 비커 입구를 막은 후 85℃에서 1시간 30분에서 교반하며 열처리해준다. 1시간 30분 후, 올려준 온도를 끄고 교반을 계속하며 자연스럽게 바인

더 용액을 식힌다. 완성된 용액은 지속해서 지지체 준비에 사용될 수 있다, 용액을 사용하지 않는 동안은 PVA 바인더 용액이 증발하지 않도록 비커 또는 용기를 밀봉하여 4℃에서 냉장 보관한다.

알파 알루미나 지지체 제조 과정은 다음과 같다. 10g CR6 파우더와 앞서 제조한 PVA 용액 1mL를 막자와 막자사발을 이용하여 큰 덩어리가 없도록 균일하게 섞어준다. 그 후 1.75g의 혼합 분말을 직경 21mm 몰드에 넣고 5000psi 압력으로 10s 동안 가압한다. 몰드에서 제거 후 지지체를 1100℃에서 2시간 동안 소결한다. 열처리 시 승하온 및 강온속도는 5℃/min 이다.

3. ZIF-8 분리막 합성

3.1 2차 성장 방법 (Secondary growth)

본 ZIF-8 합성 방법은 기존 보고된 방법을 참고하여 진행되었다. [15, 16] 먼저 종자 결정을 다공성 지지체에 코팅하는 방법은 다음과 같다. Zinc nitrate hexahydrate 1.17g을 8mL 증류수에 용해하고 2-methylimidazole 22.7g를 80mL의 증류수에 용해해 준비한다. 금속 용액을 리간드 용액에 넣어 섞고 500rpm 속도로 5분 동안 교반한다. 교반 후 8000rpm의 속도로 30분 동안 원심분리기에 넣고 돌린다. 그 후 상층액을 따라 버린 후 메탄올 용액을 넣고 침전된 파우더를 20분 동안 초음파 분산시킨다. 파우더가 분산된 메탄올 용액을 500rpm 상온에서 12시간 이상 교반시킨다. 12시간 후 다시 8000rpm의 속도로 30분 동안 원심분리기에 넣고 돌린다. 이 과정을 3번 반복하며 파우더를 충분히 세척시킨 후 메탄올 상층액을 따라 버리

고 DMF 용액을 40mL 채워놓고 20분 동안 초음파 분산시킨다. 완성된 용액을 0.04336wt%로 희석시킨 후 종자 용액으로 이용한다. 완성된 종자 용액을 알파 알루미나 지지체에 10초 동안 딥 코팅하고 1100℃에서 6시간 동안 소결한다. 열처리 시 승온 및 강온속도는 5℃/min 이다. 이후 ZIF-8 종자 결정으로 코팅된 지지체는 ZIF-8 분리막 합성 시 사용된다.

2차 성장 방법을 위해 Zinc nitrate hexahydrate 0.11g과 2-methylimidazole 2.27g을 각각 20mL 증류수에 용해해 준비한다. 준비된 리간드 용액에 금속 용액을 넣고 3분 동안 500rpm 속도에서 교반시킨다. 코팅된 알파 알루미나 디스크를 테플론 홀더를 사용하여 테플론 라이너에 수직으로 배치한다. 테플론 라이너에 혼합 용액을 60mL씩 나누어 넣고, 오토클레이브와 결합한 후 120℃에서 6시간 가열해주었다. 가열이 끝난 후 오토클레이브를 상온에서 충분히 식혀준 후 지지체를 꺼낸다. 식힌 지지체를 120mL 메탄올에 넣고 100rpm으로 오비탈 쉐이커에서 12시간 이상 세척한다. 세척은 총 3번 반복해준다. 2차 성장을 총 4회 반복하여주고 마지막 활성화 과정을 위해서 상온에서 12시간 이상 건조 시킨 후 진공 오븐에서 90℃로 12시간 가열시켰다. 혼합 링커 방법은 2-methylimidazole:2,4-dimethylimidazole=100:0, 70:30, 50:50, 40:60의 mol% 비율로 리간드 용액을 준비하여 위와 동일한 방법으로 합성하였다. 2차 성장 방법을 이용한 ZIF-8 막 합성의 개략도는 Figure 1에 나와 있다.

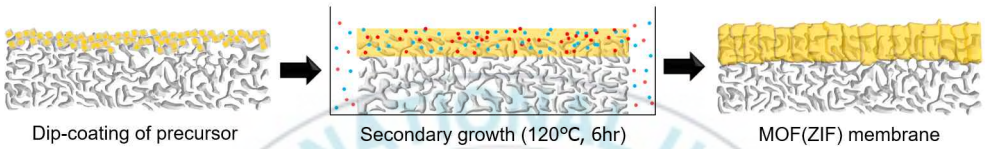

Figure 1. Schematic illustration of ZIF-8 membrane synthesis from secondary growth method

3.2 급속 열 증착 방법 (Rapid thermal deposition)

이 합성 방법에서는 Zinc acetate hexahydrate 0.33g을 10mL 증류수에 용해 시키고 (용액 A) 2-methylimidazole 0.257g을 10mL DMAc와 5mL 증류수에 용해시켜 (용액 B) 준비한다. 20mL 바이알 병에 용액 A 1mL, DMAc 2mL 그리고 용액 B 3mL를 스포이드를 이용하여 차례대로 넣어주고 350rpm 속도로 교반시킨다. 교반 후 5초 동안 초음파 분산시켜 기포를 제거한 뒤 혼합 용액을 알루미나 지지체에 10초 동안 딥 코팅한다. 딥 코팅 후 미리 200℃로 올려둔 오븐에 넣어 15분 동안 열처리한다. 열처리 후 상온까지 자연적으로 식혀준 뒤 분리막을 꺼내어 120mL 클로로폼에 넣어 1시간 동안 세척 한다. 세척 후 상온에서 1시간 건조한다. 마지막으로 활성화 과정을 위해서 180℃에서 15분 동안 가열시켰다. 혼합 링커 방법은 2-methylimidazole:2,4-dimethylimidazole=100:0, 90:10, 70:30, 50:50의 mol% 비율로 리간드 용액을 준비하여 위와 동일한 방법으로 합성하였다. 급속 열 증착 방법을 이용한 ZIF-8 막 합성의 개략도는 Figure 2에 나와 있다. [14]

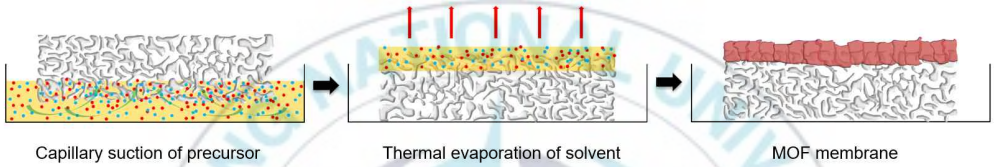

Figure 2. Schematic illustration of ZIF-8 membrane synthesis from evaporation induced rapid thermal deposition

4. ZIF-8 분리막 표면 결함 제어

본 PDMS 코팅 제법은 기존 보고된 방법을 참고하여 진행되었다. [17] 10% 농도의 PDMS 용액은 PDMS 전구체 A 용액:PDMS 경화제 B 용액 = 10:1 비율로 섞고 n-heptane 용액에 10wt%로 녹인다. 실온에서 3시간 동안 500rpm에서 교반시킨 후 합성된 ZIF-8 분리막에 딥 코팅해준다. 다음 후드에서 12시간 동안 경화해주고 추가로 진공 오븐에서 100도 열처리 후 12시간 더 경화해주어 준비한다.

5. 특성분석

합성된 ZIF-8 분리막의 X선 회절(X-Ray Diffraction, XRD) 분석은 PANalytical 사의 X'Pert3-Powder를 이용하여 구하였다. 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진은 TESCAN사의 MIRA 3를 이용하여 분석하였다. 혼합 링커의 실제 들어간 비율을 알아보기 위한 핵자기 공명 분석 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer(NMR)은 JEOL사의 JNM ECZ-400을 이용하여 구하였고 질소 흡착 등온선은 MicrotracBEL사의 BELSORP-max Ⅱ를 이용하여 구하였다.

6. 가스 투과 테스트

프로필렌/프로판 단일 및 이원 가스 투과 측정은 Wicke-Kallenbach 기술에 의해 대기압 하에서 다양한 온도에서 진행한다. 공급 및 아르곤 가스는 각각 20cc/min의 유속으로 공급 및 투과 측면에 공급하였다. 이원 측정을

위해 각각 10cc/min의 프로필렌/프로판 혼합물을 이용했다. 투과액의 조성은 YOUNGIN Chromass사의 가스 크로마토그래피(GC system controller)를 사용하여 분석한다.

탄화수소 외 다른 가스 투과 측정은 Hiden analytical사의 QGA Mass를 사용하여 분석한다. 공급 가스는 20cc/min의 유속으로 공급하고 아르곤 가스는 100cc/min으로 투과 측면에 공급하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Ⅲ. 실험 결과 및 고찰

1. 혼합 링커 ZIF-8 파우더의 특성화

분리막 합성 전 혼합 링커 방식을 도입 후 어떠한 변화가 있는지 증명하기 위하여 혼합 링커 ZIF-8 파우더를 합성하였다. 파우더 합성 후 2,4-dmIm이 실제로 들어간 비율을 핵자기 공명 분석기를 사용하여 확인했다. Figure 3는 ZIF-8 나노 결정에 2,4-dmIm가 들어간 비율을 나타낸 그래프이고 합성 시 들어간 리간드의 양이 늘수록 실제로 들어간 리간드의 양도 비례적으로 증가하는 것을 확인했다. 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM)을 사용하여 ZIF-8 결정의 형태를 조사했다.

Figure 4는 ZIF-8 나노 결정의 현미경 사진을 나타낸다. ZIF-8 결정은 마름모꼴의 12면체로 잘 정의된 면과 날카로운 모서리를 가지고 있다. 리간드가 첨가된 후에도 결정들은 매우 균일한 입자 크기를 보여주었다. Figure 5는 첨가된 2,4-dmIm의 양에 따른 ZIF-8 결정의 XRD 패턴을 보여준다. 날카롭고 깨끗한 피크를 보여주는 XRD 패턴은 합성된 결정이 결정성이 있다는 것을 확인하고 앞선 FE-SEM 이미지를 증명시켜준다. 그리고 모든 결정의 회절피크가 2Θ=7.5, 10.3, 12.4, 14.7, 16.3, 18.0에서 나타난다. 이 값은 이전의 ZIF-8 분석 피크와 모두 일치한다. [18] 본 결과는 2,4-dmIm의 첨가한 양이 증가하여도 ZIF-8과 같은 회절에서 피크가 나오는 것을 보아 기존 ZIF-8의 결정 성질을 잃지 않는다는 것을 보여준다.

Figure 6는 혼합 링커 방식으로 합성한 ZIF-8 결정의 질소 흡착 등온선이다. 질소 흡착 등온선 그래프에 보이는 계단 모양의 그래프는 ZIF-8 기공

사이의 flipping motion 효과에 의해 나타나는 것이다. 하지만 이 계단 모양이 2,4-dmIm의 양이 점진적으로 증가함에 따라 더 높은 압력으로 이동하다가 결국에는 사라지는 것을 확인하였다. 이것은 flipping motion이 사라져 기공이 줄어들었음을 암시한다. 추가로 질소 흡착 등온선 측정을 통하여 혼합 링커 방식으로 합성된 ZIF-8 결정의 표면적과 전체 기공 부피를 계산하였다. Table 1은 2,4-dmIm의 점진적인 첨가에 따른 ZIF-8 결정의 표면적과 전체 기공 부피를 정리한 것이다. 표를 보면 표면적과 전체 기공 부피가 리간드의 양이 늘어남에 따라 줄어든다. 이 결과를 통해 2-mIm보다 크기가 큰 2,4-dmIm을 첨가하여 기공의 크기가 줄어들었음을 알 수 있다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

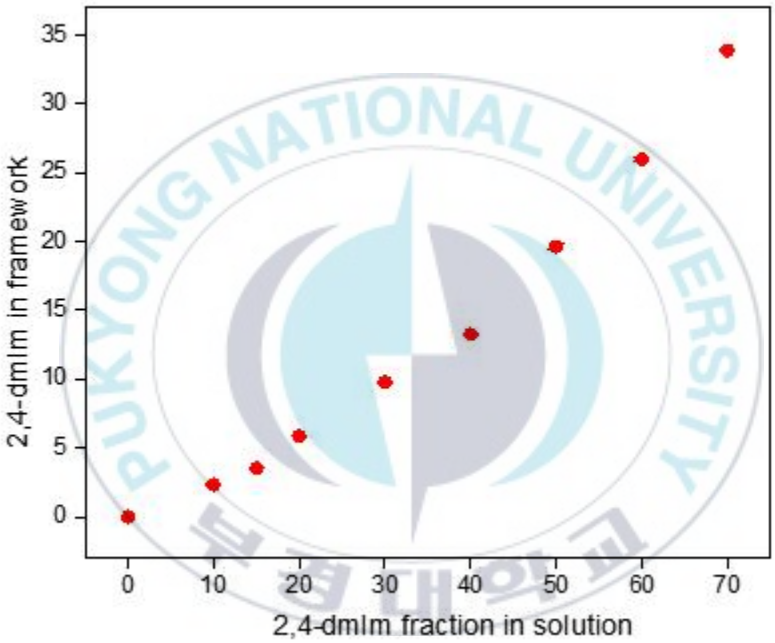

Figure 3. The ratio of 2,4-dmIm ligand actually included in the mixed linker ZIF-8 crystal

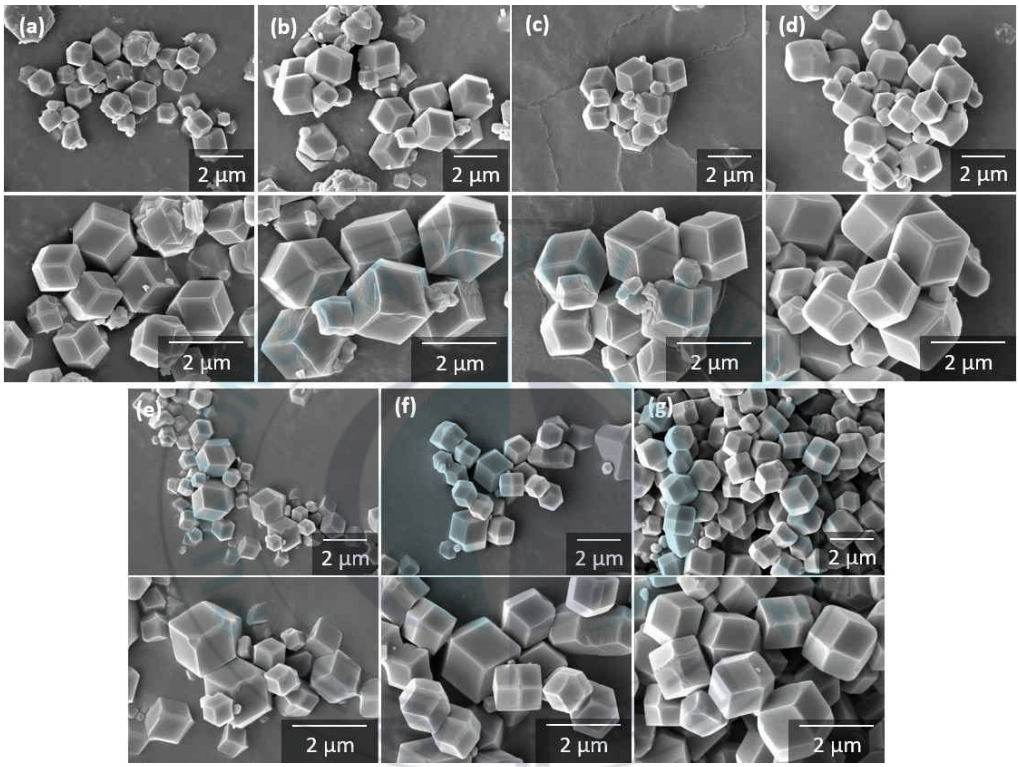

Figure 4. SEM images of mixed linker ZIF-8 crystals with 2,4-dmIm (a) ~ 0%, (b) ~ 2.5%, (c) ~ 3.5%, (d) ~ 6%, (e) ~ 10%, (f) ~ 14% and (g) ~ 20%

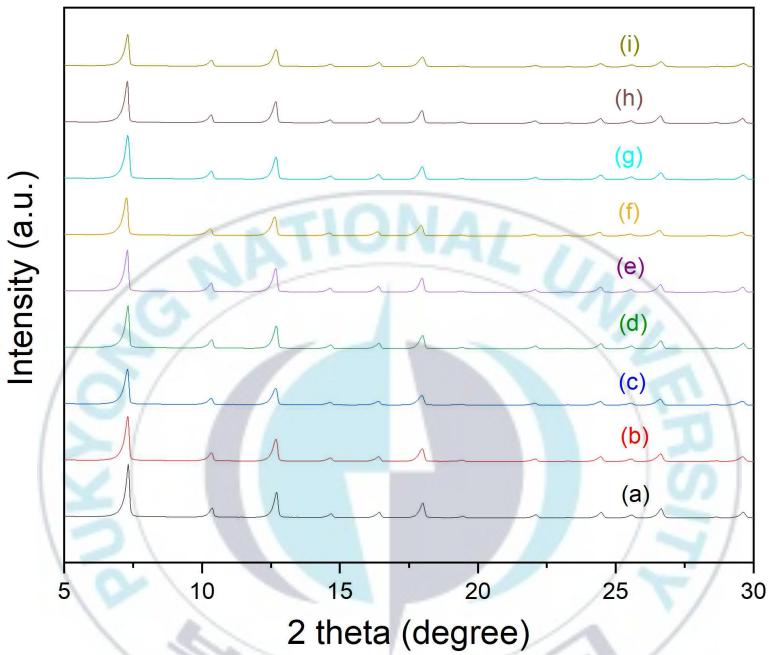

Figure 5. XRD patterns of mixed linker ZIF-8 crystals with 2,4-dmIm (a) ~ 0%, (b) ~ 2.5%, (c) ~ 3.5%, (d) ~ 6%, (e) ~ 10%, (f) ~ 14%, (g) ~ 20%, (h) ~ 26% and (i) ~ 35%

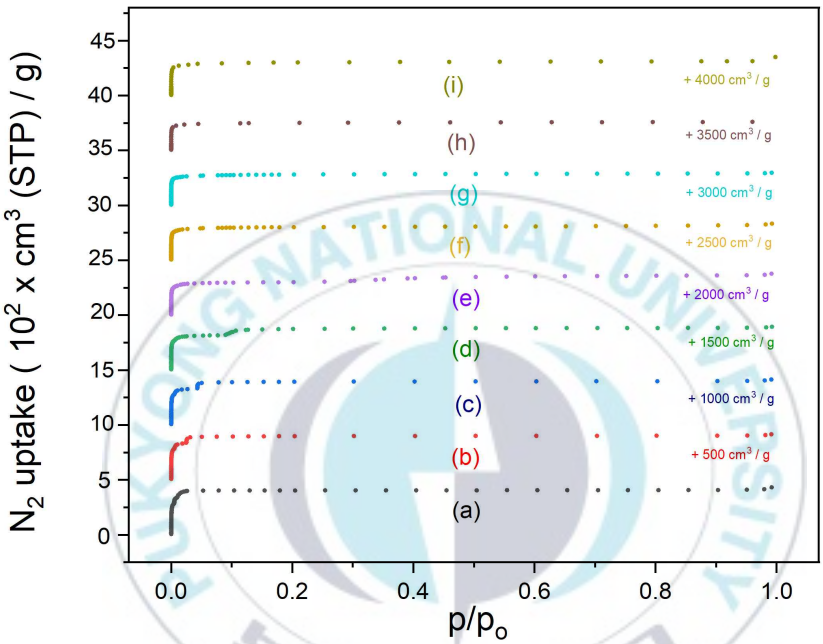

Figure 6. N_2 isotherm of mixed linker ZIF-8 crystals with 2,4-dmIm (a) ~ 0%, (b) ~ 2.5%, (c) ~ 3.5%, (d) ~ 6%, (e) ~ 10%, (f) ~ 14%, (g) ~ 20%, (h) ~ 26% and (i) ~ 35%

dmIm loading (%)	S_{BET} [x10³ m²/g¹]	V_{total} [cm³/g¹]
0	1.72	0.66
2.3	1.71	0.64
3.5	1.63	0.63
5.9	1.45	0.61
9.8	1.23	0.58
13.3	1.20	0.51
19.6	1.12	0.46
26.1	1.08	0.43
33.8	0.96	0.39

Table 1. Surface area and total pore volume of ZIF-8 crystals with 2,4-dmIm

2. 2차 성장 방법을 통한 ZIF-8 분리막 특성화

전계 방출 주자 전자 현미경을 이용하여 2차 성장 방법으로 합성하기 전 종자 결정이 코팅된 알파 알루미나 지지체와 2차 성장 방법으로 합성한 후의 분리막 형태를 살펴보았다. Figure 7은 ZIF-8 종자 결정으로 코팅된 알파 알루미나 지지체의 현미경 사진을 나타낸다. ZIF-8 종자 결정이 지지체 위에 균일하게 코팅된 것을 보여주었다.

그다음 코팅된 알파 알루미나 지지체를 물에서 2차 성장을 시켜 ZIF-8 막을 합성하였다. Figure 8은 2차 성장 방법으로 잘 성장한 ZIF-8 막의 현미경 사진을 나타낸다. 이러한 2차 성장 방법을 4번 더 반복하여 진행하였다. 4번 성장시킨 ZIF-8 막의 사진을 나타내는 Figure 9를 보면 알 수 있듯이 합성의 반복을 늘림으로써 분리막 합성 후 표면의 결정이 더 큰 입자로 잘 상호 성장하고 서로 맞물리며 조밀하고 균질한 막 구조를 형성했다. 지지체 위 성장한 ZIF-8 결정이 합성을 반복함에 따라 지속적인 핵 생성과 상호 성장을 통해 막의 결함 발생을 방지할 수 있을 것이라 예상된다.

하지만 2,4-dmIm가 들어가지 않은 ZIF-8 분리막은 4번 합성 반복 후에는 벗겨진다는 것을 Figure 9c를 통해 확인하였다. 분리막 핵의 성장 속도가 2,4-dmIm을 넣으면 느려지지만, 전혀 포함되지 않은 분리막의 성장 속도는 빠르다. 그러하여 지지체에 제대로 결합하여 자라지 못하고 위쪽으로만 자라게 되어 발생하는 현상이다. 하지만 2,4-dmIm이 ~ % 첨가된 분리막은 느린 핵 성장과 조밀한 합성으로 인해 분리막이 잘 형성된 것을 확인할 수 있다.

Figure 10은 2차 성장 방법을 이용한 2,4-dmIm 첨가 비율에 따른 알파 알루미나 지지체 상의 ZIF-8 분리막 성장의 XRD 패턴을 보여준다. 앞서 말한 ZIF-8 파우더 결정과 마찬가지로 분리막 또한 날카롭고 깨끗한 피크를 보여주는 XRD 패턴을 가지고 있다. ZIF-8과 같은 회절 피크를 나타내고 여기서 2Θ=25.5에서 나타나는 큰 피크는 알파 알루미나 지지체의 상에 기인한다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

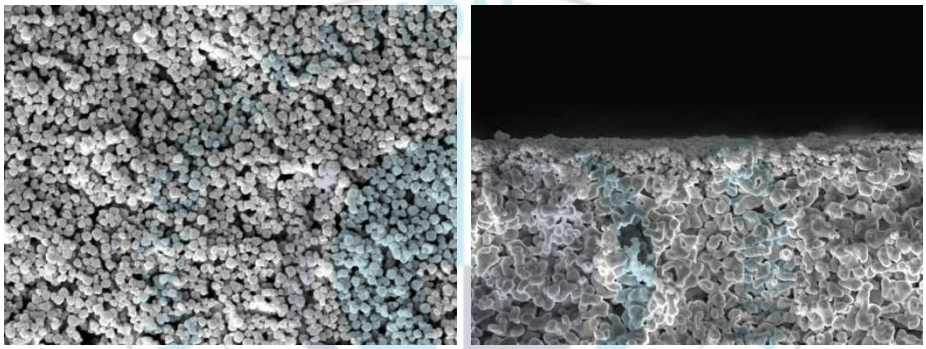

Figure 7. SEM images of α-Al_2 O_3 support with ZIF-8 seed layer

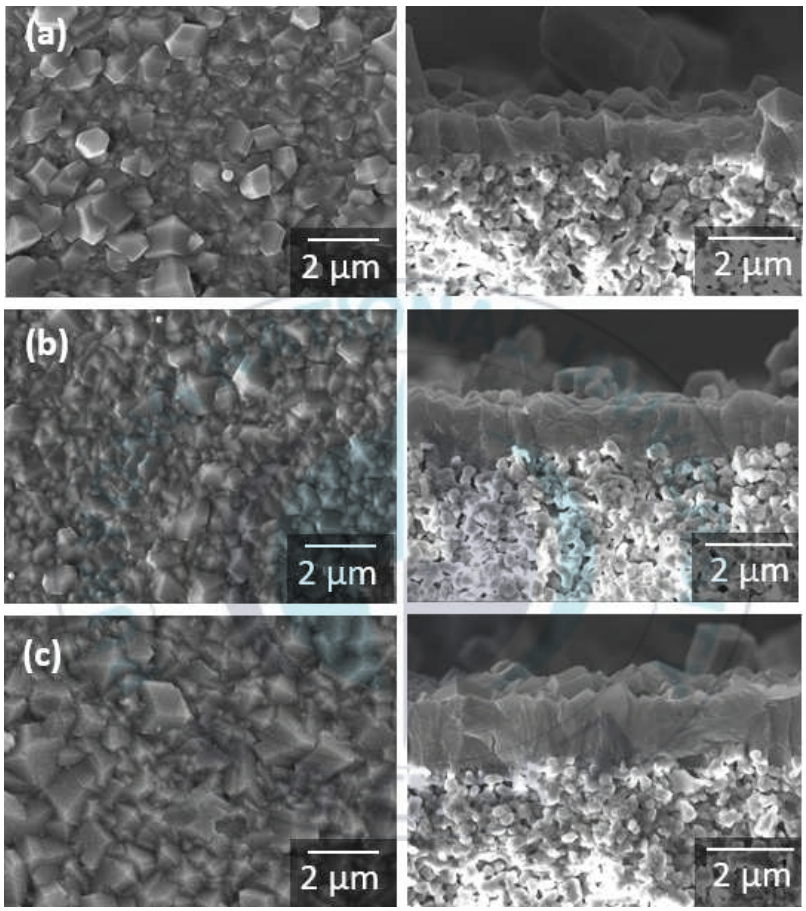

Figure 8. SEM images of ZIF-8 membrane from secondary growth (a) ~ 0%, (b) ~ 10%, and (c) ~ 20%

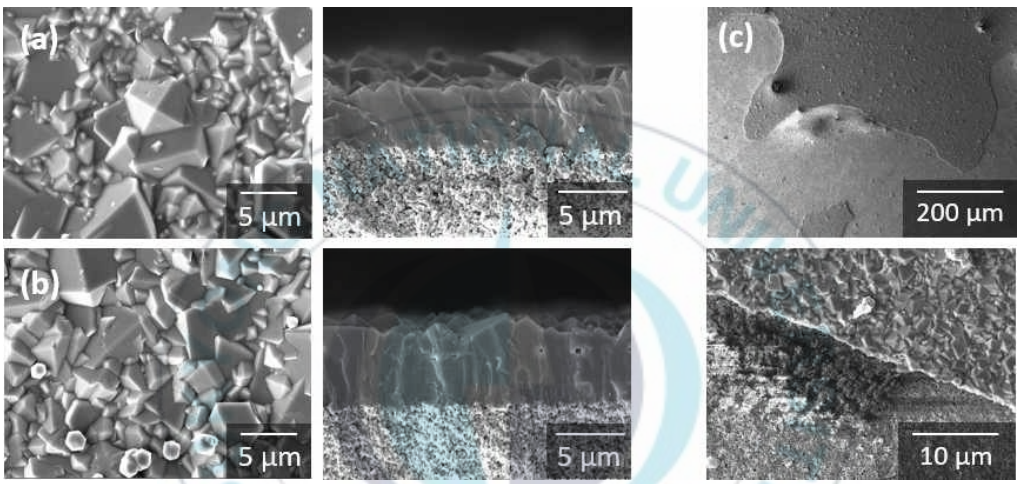

Figure 9. SEM images of ZIF-8 membrane from 5th growth (a) ~ 10%, (b) ~ 20%, and (c) ~ 0%

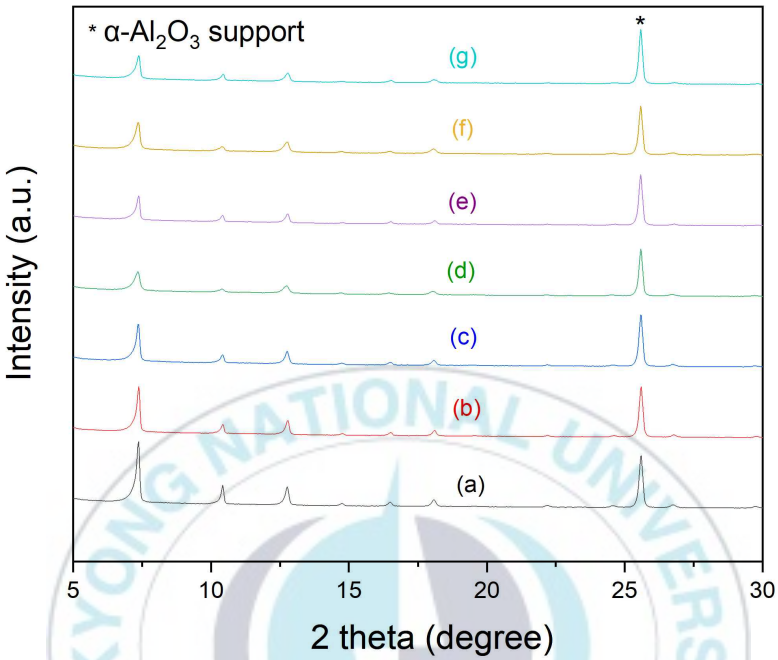

Figure 10. XRD patterns of mixed linker ZIF-8 membranes with 2,4-dmIm (a) ~ 0%, (b) ~ 2.5%, (c) ~ 3.5%, (d) ~ 6%, (e) ~ 10%, (f) ~ 14%, (g) ~ 20%, (h) ~ 26% and (i) ~ 35%

2.1 프로필렌/프로판 분리

프로필렌/프로판 가스 투과 측정은 가스 크로마토그래피를 사용하여 진행하였다. 분리 성능은 Wicke-Kallenbach 기술을 이용해 대기압 하에서 다양한 온도, 그리고 상온에서 다양한 압력으로 진행했다(Figure 11). [19] 2차 성장 방법을 이용한 ZIF-8, ~ 10% 2,4-dmIm가 첨가된 ZIF-8, 그리고 2차 성장 방법을 4번 반복한 ~ 10% ZIF-8의 투과성을 Figure 12과 Table 2로 표시하였다. 우선 2,4-dmIm의 첨가 후 분리막의 투과도가 낮아지기 시작했다. 다음 4번의 합성 반복 후 투과도가 더욱 작아진 것이 관찰되었다. 이러한 투과도 감소는 막의 조밀한 성장으로 인해 두께가 두꺼워져서 가스의 투과 흐름에 더 높은 저항을 발생시켰기 때문이다.

링커 첨가 없이 1번만 성장 시킨 분리막의 분리계수는 ~ 1.5를 나타냈다. 링커의 첨가 후 분리계수가 증가하여 ~ 8 정도로 향상하였다. 그 후 링커 첨가와 반복적인 합성에 따라 분리계수가 ~ 180까지 급격히 향상하였다. 이는 전례 없는 높은 프로필렌/프로판 분리 계수를 나타내었다. 지지체 위 성장한 ZIF-8 결정이 합성을 반복함에 따라 지속적인 핵 생성과 상호 성장을 통해 막의 결함 발생을 방지하여 나온 결론이다.

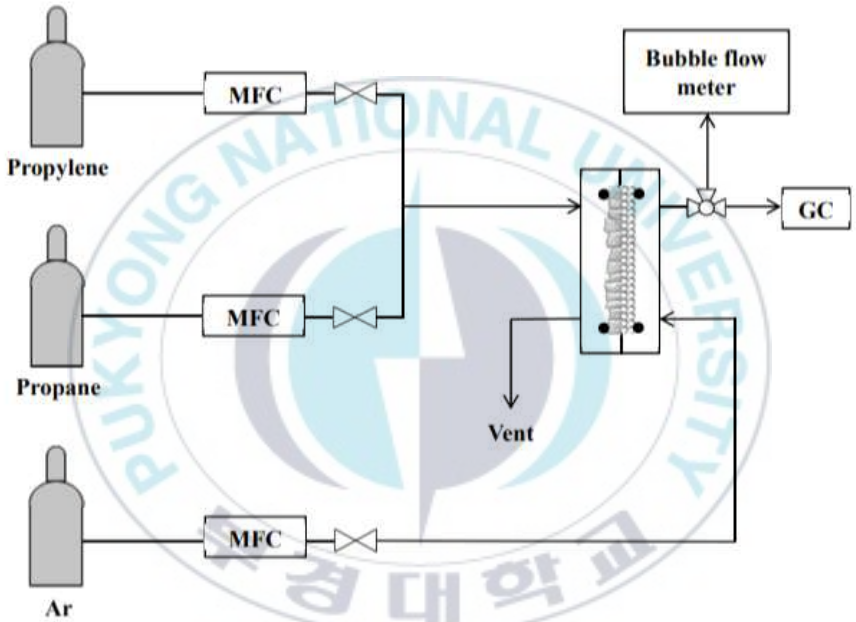

Figure 11. Schematic diagram of gas permeation set-up (Wicke-Kallenbach technique)

	Permeance (GPU)		Separation factor
	Propane	propylene	
0% ZIF-8 (2nd growth)	164.60	239.16	1.45
~ 10% ZIF-8 (2nd growth)	2.55	20.81	8.15
~ 10% ZIF-8 (5th growth)	0.085	14.72	173.29

Table 2. Permeance and separation factor of mixed linker ZIF-8 membrane through secondary growth

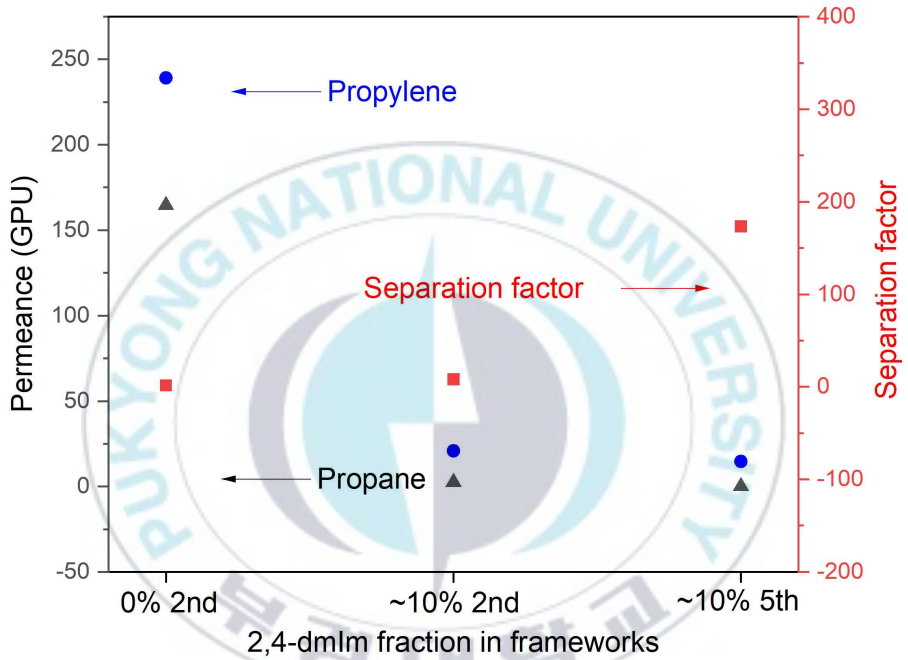

Figure 12. Permeance and separation factors of C_3H_6/C_3H_8 binary mixture measured on mixed linker ZIF-8 memrbrane through secondary growth

Figure 13과 Table 3은 ~ 10% 2,4-dmIm이 첨가된 ZIF-8의 다양한 압력에서 분리 성능을 보여준다. 두 가스는 공급 압력이 증가함에 따라 감소하는 것을 확인했다. 이것은 ZIF-8에서 프로필렌과 프로판에 대한 비선형 흡착 등온선에 의한 것이다. equation 1의 Langmuir 방정식으로 설명된다. [10]

$$q = C_s \frac{bP}{1+bP} \qquad \text{(equation 1)}$$

여기서 q는 흡착량, Cs와 b는 ZIF-8의 프로필렌과 프로판에 대한 등온 상수값이고 P는 압력이다. 정량적으로 Figure 13에서 보이는 투과-압력 상관관계는 equation 1을 equation 2에 대입하여 나타낸다. 여기서 equation 2는 ZIF-8 막에 대한 가스 투과도와 ZIF-8 층의 확산, 흡착 특성과의 상관관계를 나타낸 식이다. [20, 21]

$$F = \frac{\phi\rho}{P_f - P_p} \int_{q_f}^{q_p} \frac{D_c \, d\ln p}{d\ln p} dp \qquad \text{(equation 2)}$$

여기서 q_p와 q_f는 각각 공급 측과 투과 측에서의 ZIF-8 분리막의 가스 농도이고 ϕ는 ZIF-8 분리막의 공극률과 비틀림 계수를 설명하는 상수이다. [21] D_c는 ZIF-8 결정의 가스에 대한 보정된 확산도이다. L은 분리막의 두께이다. 분리막의 두께 L은 Figure 9a를 통해 5μm인 것을 확인하였다. equation 1을 equation 2에 대입하면 equation 3이 나온다.

$$F = \frac{\phi \rho C_s D_c}{(P_f - P_p)L} \frac{\ln(1+bP_f)}{\ln(1+bP_p)} \quad \text{(equation 3)}$$

투과 가스의 흐름이 스위핑 가스인 아르곤의 흐름보다 현저히 작아서 무시 가능하여 p_p ~ 0으로 가정하고 식을 간단히 해준다.

$$F = \frac{\phi \rho C_s D_c}{P_f L} \ln(1+bP_f) \quad \text{(equation 4)}$$

위 식을 계산하기 위하여 ~ 10% 2,4-dmIm이 첨가된 ZIF-8 분리막의 프로필렌과 프로판의 Langmuir isotherm 그래프가 Figure 14에 나타나있다. Langmuir isotherm 그래프를 통해 구해진 isotherm parameters들은 Table 4에 정리되어있다. Figure 15는 상온에서 ~ 10% 2,4-dmIm이 첨가된 ZIF-8 분리막의 프로필렌과 프로판에 대한 FxPf vs. ln(1+bPf) 그래프이다. 이 데이터는 기울기는 $\frac{\phi \rho C_s D_c}{P_f L}$로 정의되며 Table 5에 표시된 확산도를 계산하는데 이용할 수 있다. Table 4의 값들과 기존 ZIF-8의 파라미터 값[21]들을 이용하여 기울기와 확산도를 계산하였고 Table 5에 정리되어있다.

계산된 확산도를 순수 ZIF-8 막 확산도와 비교해보았다(Table 6). 확산도는 기공의 크기가 줄어들수록 감소하는데, 2,4-dmIm이 첨가된 ZIF-8 막의 확산도가 순수 ZIF-8 막 확산도보다 감소한 것을 확인하였고 따라서 2,4-dmIm의 첨가로 인해 기공의 크기가 줄어들어 분리 성능이 향상하였다는 것을 증명한다.

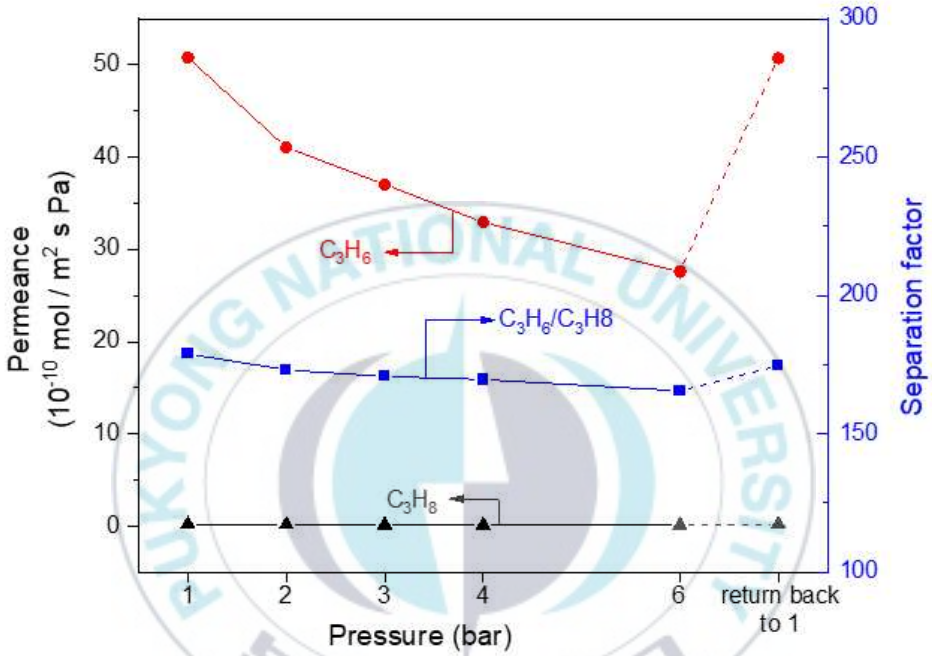

Figure 13. Permeance and separation factors of C_3H_6/C_3H_8 binary mixture measured on mixed linker ZIF-8 memrbrane through secondary growth depending on pressure

Pressure (bar)	30% mixed linker ZIF-8 membrane		
	Permeance (10^{-10}mol/m^{2}sPa)		Separation factor
	propylene	propane	
1	50.70	0.28	178.9
2	41.01	0.24	173.1
3	37.00	0.22	170.7
4	32.93	0.19	169.6
6	27.63	0.17	165.5
return back to 1	50.64	0.29	174.6

Table 3. Permeance and separation factor of mixed linker ZIF-8 membrane through secondary growth depending on pressure

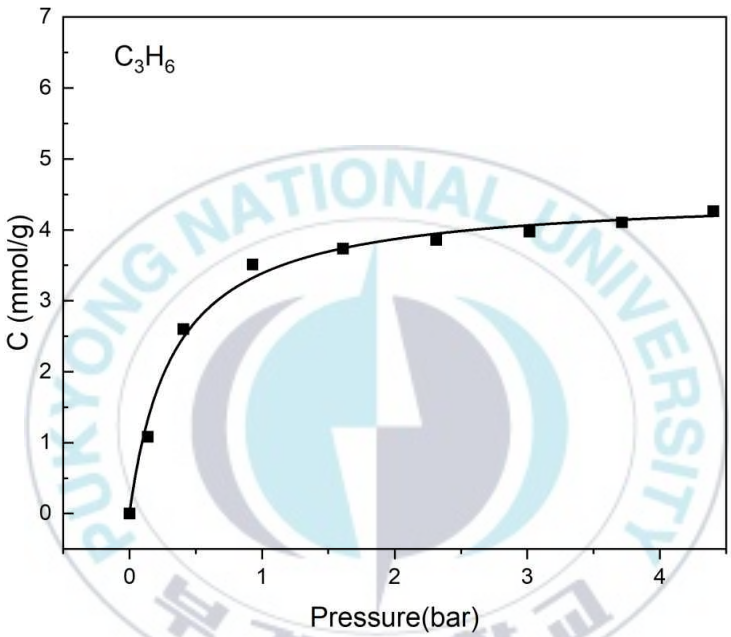

Figure 14-1. Langmuir isotherm graph of mixed linker ZIF-8 membrane through secondary growth

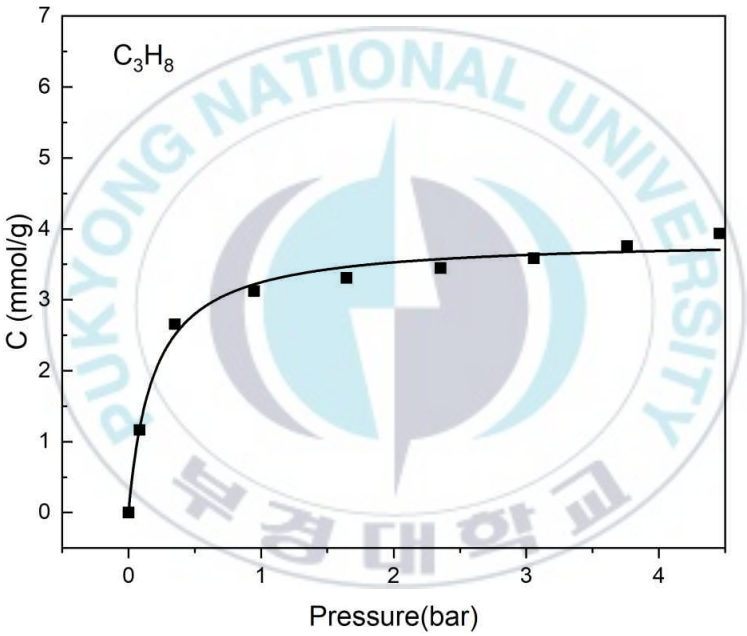

Figure 14-2. Langmuir isotherm graph of mixed linker ZIF-8 membrane through secondary growth

	Isotherm parameters	
	Cs (mmol/g)	b
C3=	3.82	3.49
C3-	3.42	6.18

Table 4. Parameters for C3=/C3- adsorption isotherms in mixed linker ZIF-8 crystals

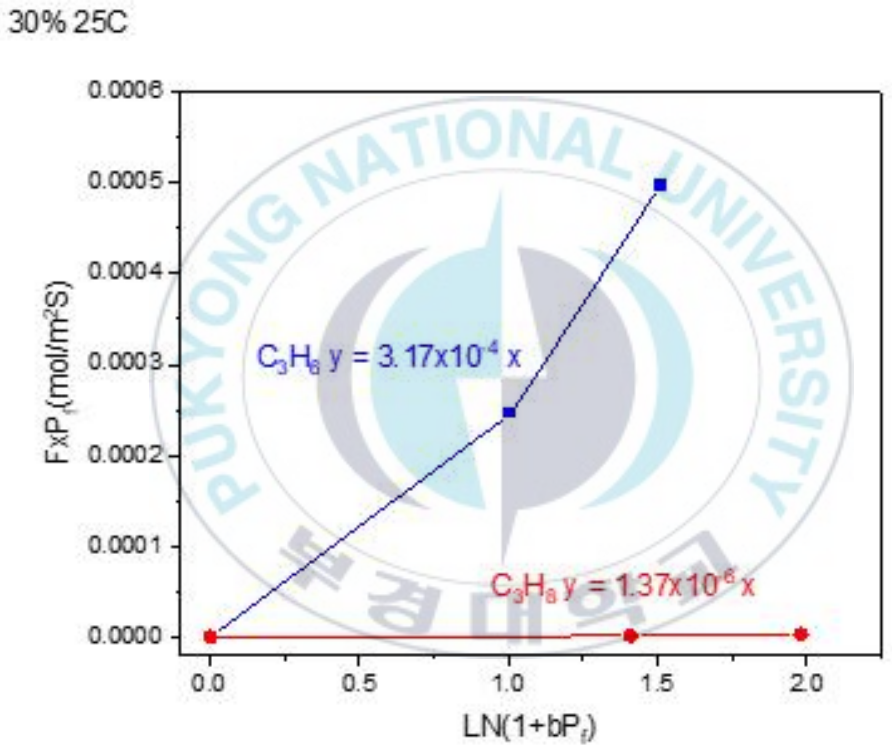

Figure 15. Plots of FxPf versus [ln(1+bPf)] for C3=/C3- for the mixed linker ZIF-8 membrane at room temperature

	$\rho\phi C_s D_c / L$ (mol/m²/s)	Diffusivity, Dc (cm²/s)
C3=	3.17×10^{-4}	1.29×10^{-10}
C3-	1.37×10^{-6}	6.24×10^{-13}

Table 5. Calculated diffusivity for C3=/C3- adsorption isotherms in mixed linker ZIF-8

	Diffusivity, Dc (cm^2/s)		$D_{C,C3=}/D_{C,C3-}$
	C3=	C3-	
mixed linker ZIF-8	1.29×10^{-10}	6.24×10^{-13}	207
ZIF-8[10]	2.9×10^{-8}	2.0×10^{-10}	145

Table 6. Compared of diffusivity calculated for C3=/C3- adsorption isotherms in mixed linker ZIF-8 and pure ZIF-8

다음 Figure 16와 Table 7은 ~ 10% 2,4-mIm이 첨가된 ZIF-8의 다양한 온도에서 분리 성능을 보여준다. 온도는 25, 50, 75, 100℃로 올려가며 측정을 진행하였고 마지막 다시 25℃로 낮춘 후 재측정한 결과 처음과 변화 없는 결과가 나왔다. 이는 본 연구에서 합성한 ZIF-8 막이 우수한 열 안정성을 가지고 있음을 의미한다. 분리하고자 하는 프로필렌/프로판 두 구성 요소의 온도 의존성은 제올라이트 막에 널리 사용되는 Maxwell-Stefan 표면 확산 모델로 설명된다. [22, 23, 24] 이 모델에 따르면 투과 온도를 높이면 확산 속도가 증가하지만, 표면 흡착이 감소한다. 이에 따라 가스가 온도 범위에서 어떻게 변화하는가에 대한 여부는 흡착열 과 확산 활성화 에너지에 의존한다. [23]

Figure 16을 보면 프로필렌의 투과도는 온도에 따라서 거의 선형적으로 감소한다. 프로판의 경우 처음에는 투과도가 선형적으로 증가하는 것을 확인하였다. 프로필렌과 프로판의 흡착열과 확산 활성화 에너지를 확인하기 위하여 앞선 방법과 같이 여러 온도에서 확산도를 계산하여, ZIF-8 막에서 프로필렌과 프로판의 확산에 대한 활성화 에너지를 제공하는 확산 데이터의 Arrhenius 그래프가 Figure 17에 나타난다. Figure 18에는 흡착열 그래프가 나타나 있다. Table 8에 프로필렌과 프로판의 확산에 대한 활성화 에너지와 흡착열이 정리돼 있다. 프로필렌의 경우. 흡착열이 확산 활성화 에너지보다 크고 반대로 프로판의 경우 확산 활성화 에너지가 흡착열보다 크다. 프로필렌의 투과는 흡착의 감소에 의해 먼저 지배되고 그 다음 확산의 증가에 의해 지배되기 때문에 가장 낮은 온도에서 가장 큰 투과도를 나타냈다. 반면에 프로판의 투과는 확산의 증가에 의해 먼저 지배되고 그 다음에 흡착의 감소에 의해 지배된다. 따라서 연구된 온도 범위에서 가장 높은 온도에서 최댓값이 관찰되었다.

온도는 또한 분리막의 미세 구조에 영향을 준다. 온도를 높이면 기공 크기의 열팽창이 발생하며 더 많은 결함이 생길 수 있다. 그렇다면 분자체 효과가 감소하고 선택성이 감소한다. Figure 16를 확인하면 가장 낮은 상온에서 분리 성능이 가장 좋고 온도가 올라감에 따라 성능이 하향하는 것을 확인할 수 있다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

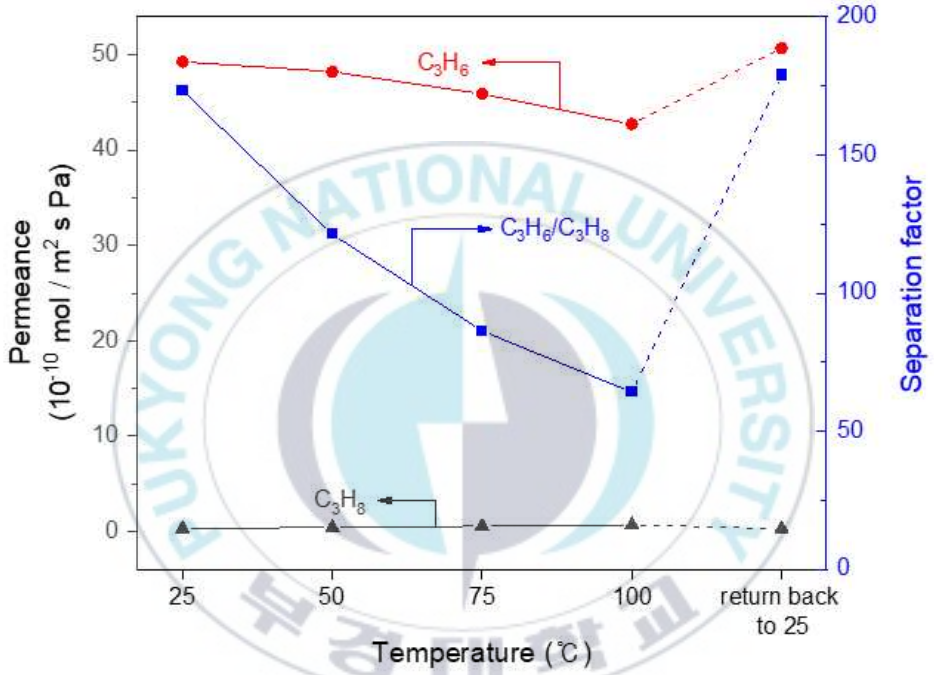

Figure 16. Permeance and separation factors of C_3H_6/C_3H_8 binary mixture measured on mixed linker ZIF-8 memrbrane through secondary growth depending on temperature

Temperature (℃)	30% mixed linker ZIF-8 membrane		
	Permeance (10^{-10}mol/m^{2}sPa)		Separation factor
	C3=	C3-	
25	49.27	0.28	173.2
50	48.22	0.40	121.2
75	45.89	0.53	86.3
100	42.72	0.67	64.0
return back to 25	50.70	0.28	178.9

Table 7. Permeance and separation factor of mixed linker ZIF-8 membrane through secondary growth depending on temperature

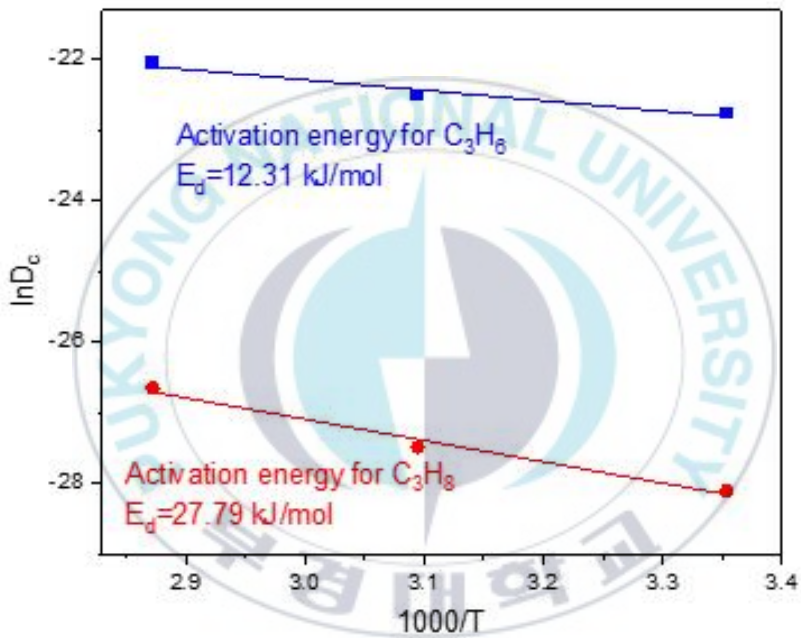

Figure 17. The Arrhenius plot of diffusivity data for C3= and C3- in mixed linker ZIF-8 crystals

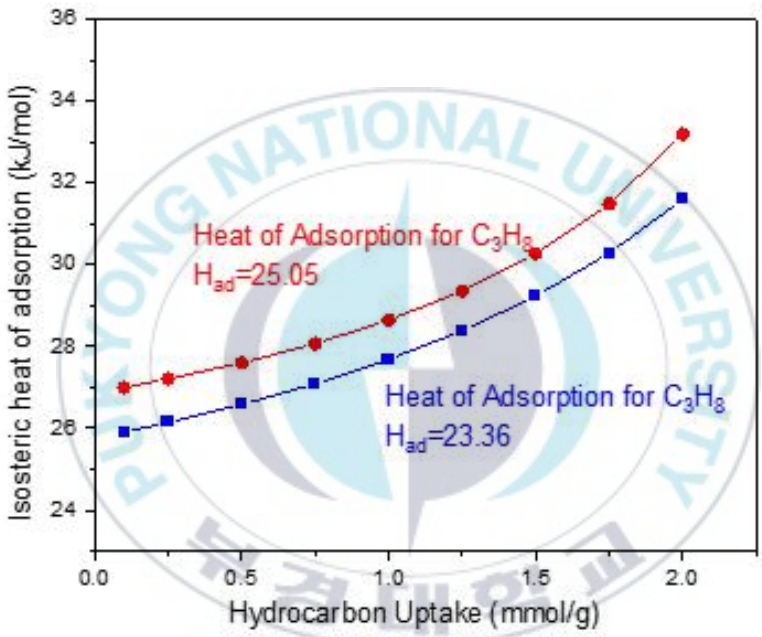

Figure 18. The plot of heat of adsorption data for C3= and C3- in mixed linker ZIF-8 crystals

	C3-	C3=
Activation energy for diffusion	27.79	12.31
Heat of adsorption	25.05	23.36

Table 8. Activation energy for diffusion and heat of adsorption of mixed linker ZIF-8 crystals

프로필렌/프로판을 제외한 다른 다양한 가스들의 투과도 및 분리 성능이 Figure 19과 Table 9에 나타나 있다. ~ 180 정도의 분리계수를 나타내던 프로필렌/프로판과 달리 다른 가스들은 현저히 낮은 분리계수를 나타낸다. 현재 다양한 화학 산업에서 프로필렌/프로판 분리뿐만 아니라 필수적으로 해결되어야 하는 가스 분리 성능을 높일 다른 합성 방법을 고안해내는 것이 도전과제이다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

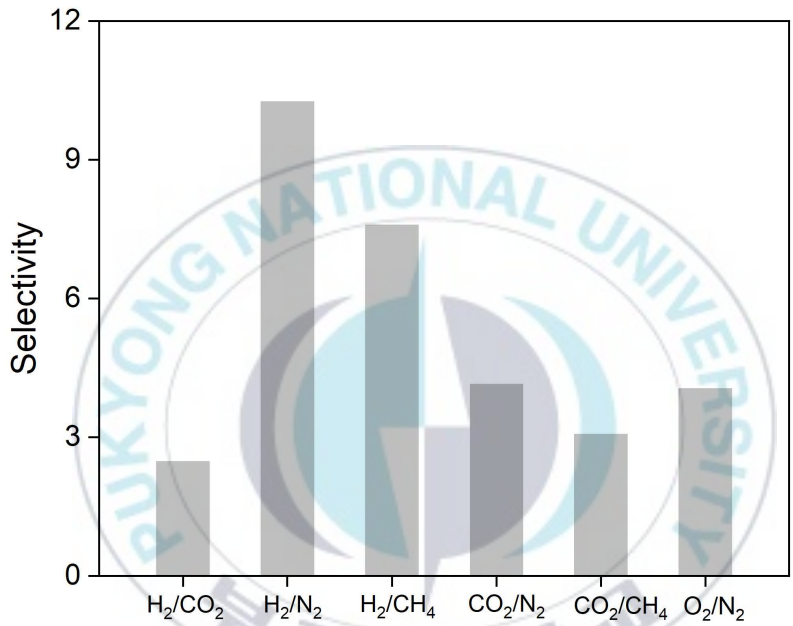

Figure 19. Other single gas selectivity of mixed linker ZIF-8 membrane

	Permeance (GPU)
H_2	953.2
CO_2	385.4
N_2	92.9
O_2	376.7
CH_4	125.7

Table 9. Other single gas permeance and separation factor of mixed linker ZIF-8 membrane

2.2 ZIF-8 분리막 결함 제어

합성의 반복만으로 메꿔지지 않는 분리막 표면의 결함을 제어하기 위한 대안이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 ZIF 분리막 위에 고분자를 이용한 후처리를 진행하였다. 여러 고분자 물질 중 실리콘 고무와 비슷한 성질을 가진 polydimethylsiloxane (PDMS)을 선택하였고, PDMS 코팅으로 입자와 입자 사이의 경계를 제어하는 전략을 보고하였다. PDMS 층의 코팅은 고분자 또는 유기/무기 막의 결함 문제를 극복하기 위한 손쉬운 전략으로 간주되어 가스 막 분리의 개발에 많이 이용된다. [25] PDMS는 본질적인 ZIF-8 막에 비해 투과성이 매우 높지만 프로필렌/프로판 혼합물에 대한 선택성이 낮아 ZIF-8 막 본질의 분리 성능에 영향을 미치지 않는다.

Figure 20은 2차 성장 방법으로 ~10%의 2,4-dmIm를 섞은 잘 성장한 ZIF-8 막 위에 PDMS 층을 코팅한 현미경 사진을 나타낸다. Figure 8b와 Figure 20을 비교해보면 분리막 위에 PDMS 층이 잘 코팅되었다는 것을 확인할 수 있다. PDMS 코팅한 후 ZIF-8 막의 투과도와 분리 계수는 Table 10에 나타내었다. 동일한 ~ 10%의 2,4-dmIm가 첨가된 ZIF-8 막 투과도(Table 2)와 비교해보면 PDMS 코팅 후 투과도가 낮아지고 분리 성능이 향상한 것이 확인된다. PDMS 코팅 후 분리 계수가 ~ 200 가까이 현저히 큰 값이 나왔다. 이는 코팅 이후에 분리막 표면의 결함이 PDMS로 인해 막혀 결함이 줄어들었다는 것을 의미한다. 반복적인 합성과 PDMS 코팅으로 인해 분리막 표면의 결함이 최소화 되었다는 결론이다.

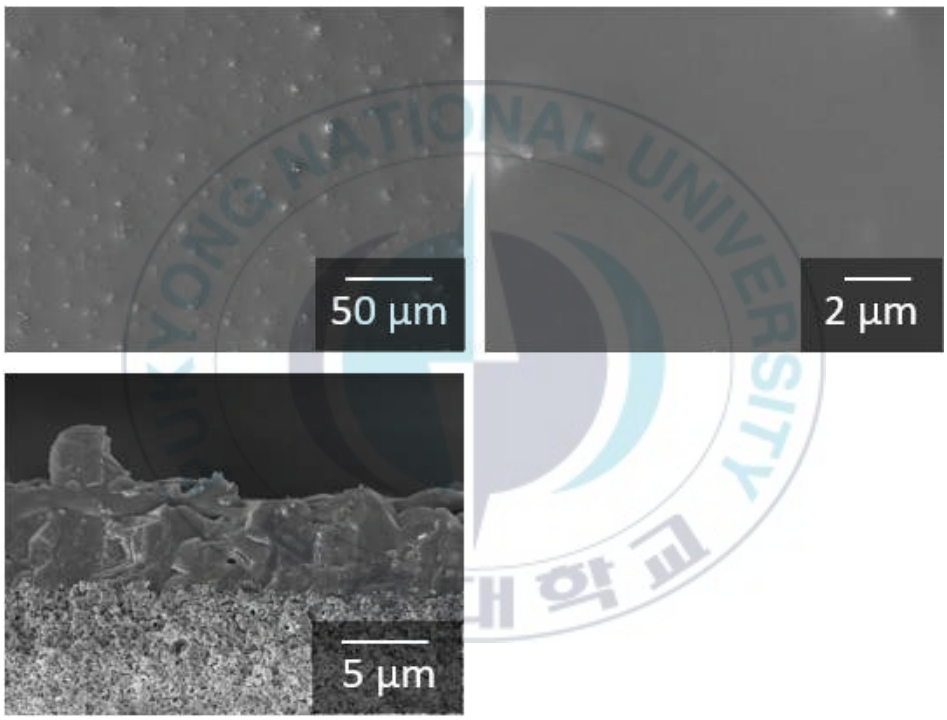

Figure 20. SEM images of ~ 10 % mixed linker ZIF-8 membrane coating PDMS from 5th growth

	Permeance (GPU)		Separation factor
	Propane	propylene	
~ 10% ZIF-8 (5thgrowth) + PDMS coating	0.072	14.26	198.39

Table 10. Permeance and separation factor of ~ 10 % mixed linker ZIF-8 membrane coating PDMS from 5th growth

3. 급속 열 증착 방법을 통한 ZIF-8 분리막 특성화

알파 알루미나 지지체 위에 전구체 솔루션을 딥 코팅 방법을 통해 흡수 코팅 시킨 후, 바로 고온에서 열처리를 하여 분리막을 합성하는 방법이다. 앞선 방법과 동일하게 2,4-dmIm을 다양한 비율로 섞어 합성을 진행했다. 이 방법의 장점은 고온에서 빠르게 용액을 증발시켜 빠르게 과포화 상태가 되어 ZIF-8 막 결정화를 시킨다. 앞서 진행한 2차 성장 방법보다 공정의 시간이 훨씬 짧고 코팅을 위한 전구체 용액만 사용되기 때문에 비용도 줄어든다.

본 방법을 통해 성장 시킨 ZIF-8 막의 현미경 사진이 Figure 21에 나타나 있다. Figure 21을 보면 알 수 있듯이 본 합성 방법을 이용하여 생성된 분리막은 링커를 혼합하지 않은 ZIF-8에 비해 혼합 링커 ZIF-8 막이 더 조밀하고 균질한 막 구조를 형성한다. Figure 22는 급속 열 증착 방법을 이용한 2,4-dmIm 첨가 비율에 따른 알파 알루미나 지지체 상의 ZIF-8 분리막 성장의 XRD 패턴을 보여준다. 앞서 말한 2차 성장 방법으로 합성한 ZIF-8과 마찬가지로 분리막 또한 날카롭고 깨끗한 피크를 보여주는 XRD 패턴을 가지고 있다. ZIF-8과 같은 회절 피크를 나타내고 여기서 2Θ=25.5에서 나타나는 큰 피크는 알파 알루미나 지지체의 상에 기인한다. 이 방법을 통한 혼합 링커 ZIF-8 막도 결정상의 흐트러짐 없이 잘 성장하였다는 것을 의미한다. 이로써 다른 유기 리간드가 들어간다고 하여도 ZIF-8 고유의 결정성은 망가지지 않고 잘 유지된다는 것을 알았다.

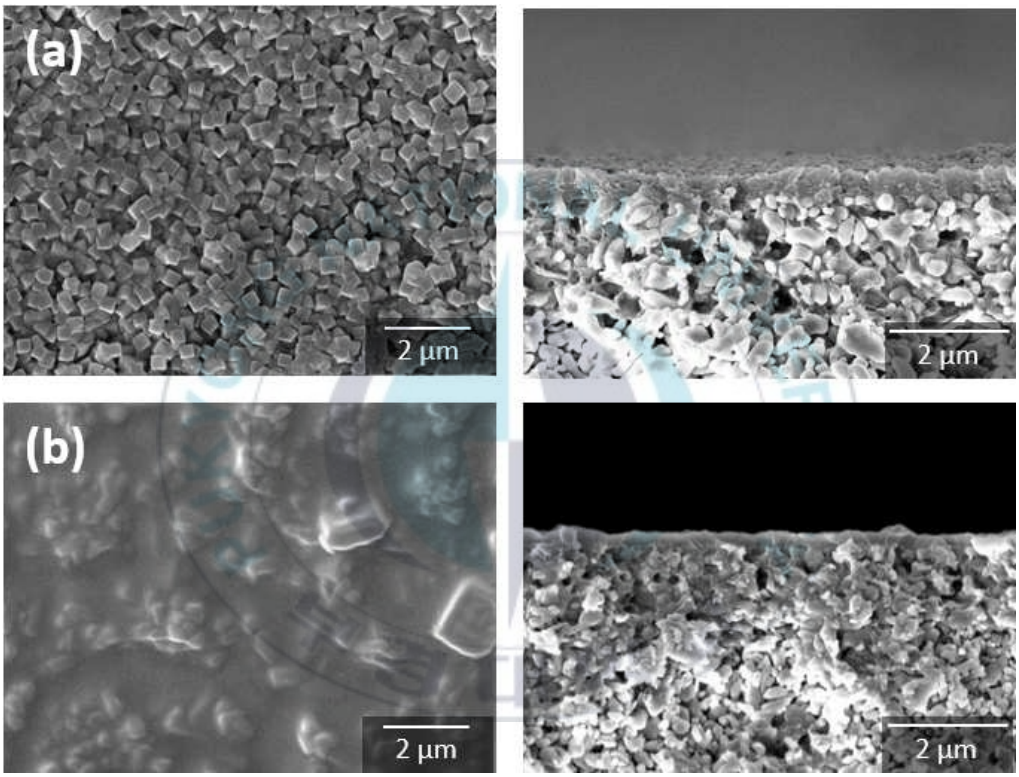

Figure 21. SEM images of ZIF-8 membrane from rapid thermal deposition (a) ~ 0%, and (b) ~ 20%

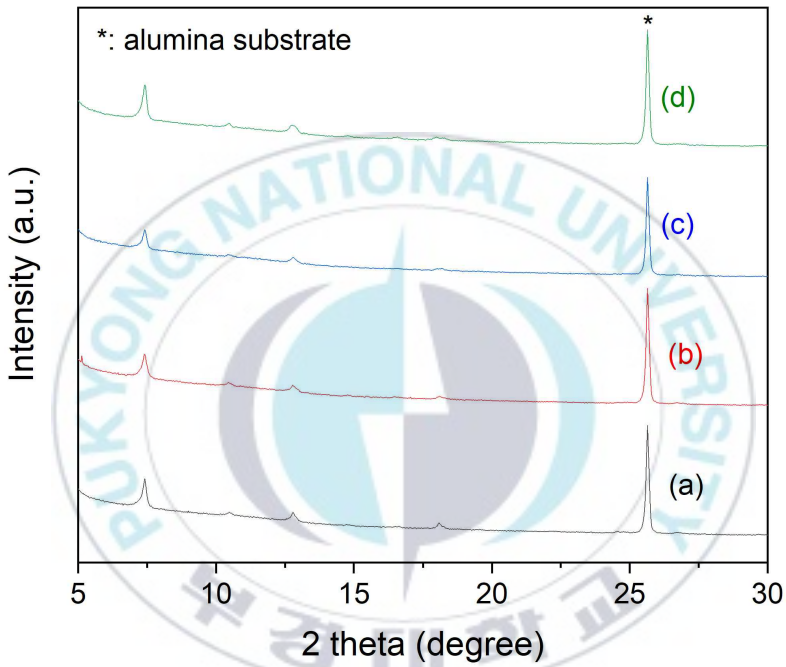

Figure 22. XRD patterns of mixed linker ZIF-8 membranes with 2,4-dmIm from rapid thermal deposition (a) ~ 0%, (b) ~ 3.5%, (c) ~ 20%, and (d) ~ 40%

3.1 다양한 가스 분리

앞서 2차 성장 방법을 통한 혼합 링커 ZIF-8 막은 프로필렌/프로판 성능이 뛰어나다는 것을 확인했다. Figure 23, Figure 24과 Table 11은 RTD 방식을 통해 합성된 다양한 비율의 혼합 링커 ZIF-8 막의 가스 투과도와 분리 계수를 나타낸 것이다. 2차 성장 방법과 마찬가지로 가스의 투과도가 2,4-dmIm의 첨가양이 늘어남에 따라 감소하는 것을 확인했다. 또한 첨가양이 늘어남에 따라 선택도는 증가하였다. 이것은 ZIF-8 막에 2,4-dmIm을 추가하면 기공 크기의 감소로 인한 확산 기반 분리 개선으로 인해 가스 투과도가 점진적으로 감소하고 선택성이 증가할 수 있는 것이다. 모든 비율의 막에서 프로판(~4.3Å)의 매우 낮은 투과성을 고려하면, RTD 방식으로 합성된 ZIF-8 막의 미세 결함(일반적으로 ~1nm)은 무시할 수 있으므로 합성된 막이 이상적인 것으로 간주된다. 따라서 가스 전달은 막의 입자를 통해 발생하는 것으로 생각하는 것이 합리적이다. RTD 방법으로 합성한 후의 가스 분리는 전체적인 가스에서도 좋은 분리 성능이 나왔다. 특히 이 중 주목해봐야 할 분리는 질소와 산소, 그리고 에틸렌과 프로필렌의 분리이다.

앞서 서론에서 설명하였듯이 현재 화학 산업에 있어 공기 중 질소와 산소 분리, 그리고 MTO 공정에서의 올레핀 분리는 중요한 부분을 차지하고 있다. 본 연구에서 RTD 방식으로 합성한 혼합 링커 ZIF-8 분리막의 선택도는 질소와 산소 분리에서 ~ 7 정도의 높은 분리 성능을 보였다. 현재 보고되어 있는 분리막들의 산소/질소의 분리 성능은 최대 5정도이고 분리막 위에 고분자 코팅제를 코팅한 후의 성능이 7로 향상하였다. 하지만 본 연구에서는 다른 고분자 후처리 없이 순수 혼합 링커 분리막 자체로 높은 성능

을 보인 것이다. [26] 이 작업에서 산소/질소 분리 성능이 다른 막에 비해 좋은 결과를 보여 RTD 방식으로 합성한 혼합 링커 ZIF-8 막이 막 전구체로서 좋은 특성을 가짐을 나타낸다.

우선 압력별로 질소와 산소의 투과 및 분리 성능 결과가 Figure 26에 나와 있다. 질소와 산소 모두 등온흡착선이 직선으로 나타나는 가스이기 때문에 압력에 따른 투과도와 선택 성능의 변화가 거의 없는 것을 발견하였다. 이 압력별 투과도는 더 세부적인 분리성능을 알아보기 위한 확산도 계산에 이용이 된다. 추후 2,4-dmIm가 첨가된 모든 비율의 분리막의 압력별 성능을 측정하여 확산도 계산도 진행할 것이다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

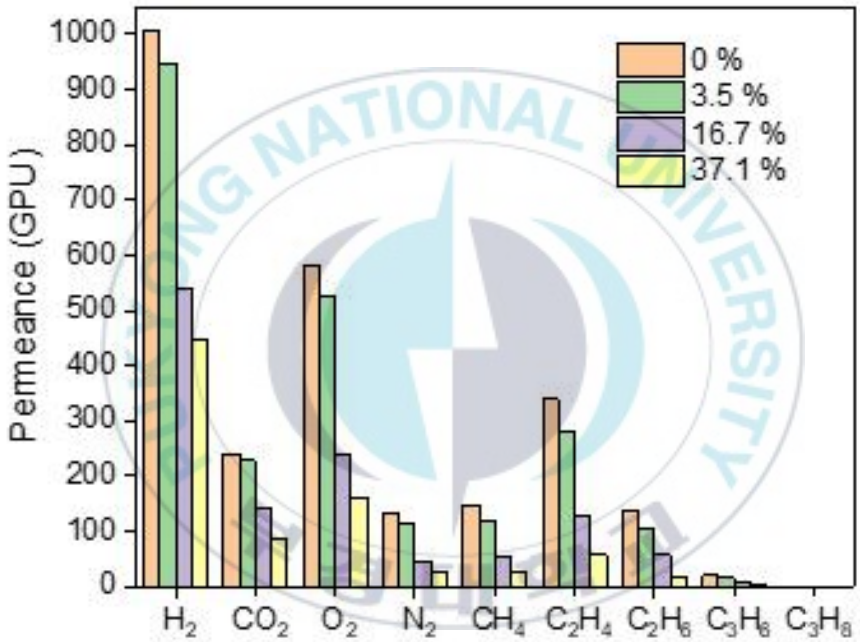

Figure 23. Gas permeance of mixed linker ZIF-8 memrbrane through rapid thermal deposition

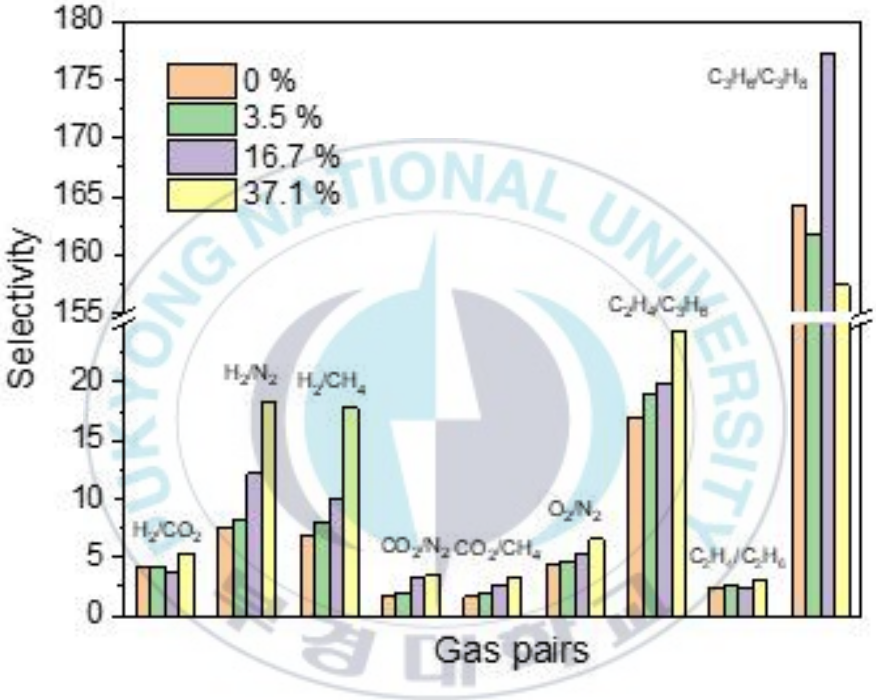

Figure 24.. Selectivity of mixed linker ZIF-8 memrbrane through rapid thermal deposition

	Permeance (GPU)			
	0%	3.5%	16.7%	37.1%
H_2	1009.0	947.9	539.9	384.5
CO_2	291.9	227.7	143.3	71.1
N_2	157.5	114.0	44.4	21.1
O_2	648.2	524.5	238.6	141.6
CH_4	195.0	119.7	53.6	21.1
C_2H_4	391.5	281.3	130.2	48.9
C_2H_6	152.6	105.1	56.4	16.1
C_3H_6	26.8	14.8	6.5	2.2
C_3H_8	0.18	0.09	0.04	0.01

Table 11. Gas permeance of mixed linker ZIF-8 memrbrane through rapid thermal deposition

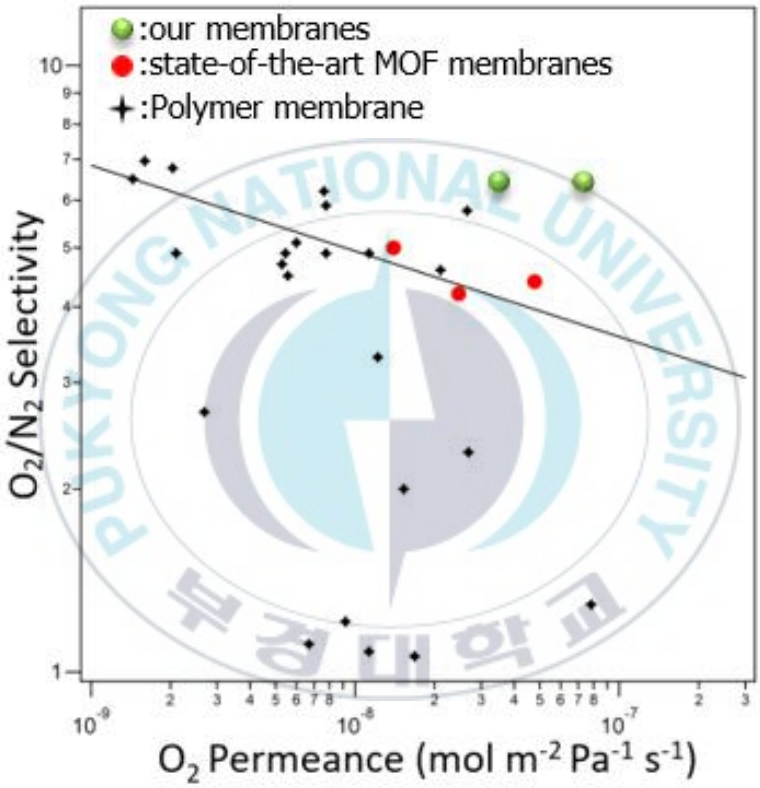

Figure 25. Oxygen/nitrogen selectivity of ZIF-8 membrane through rapid thermal deposition compared to other report

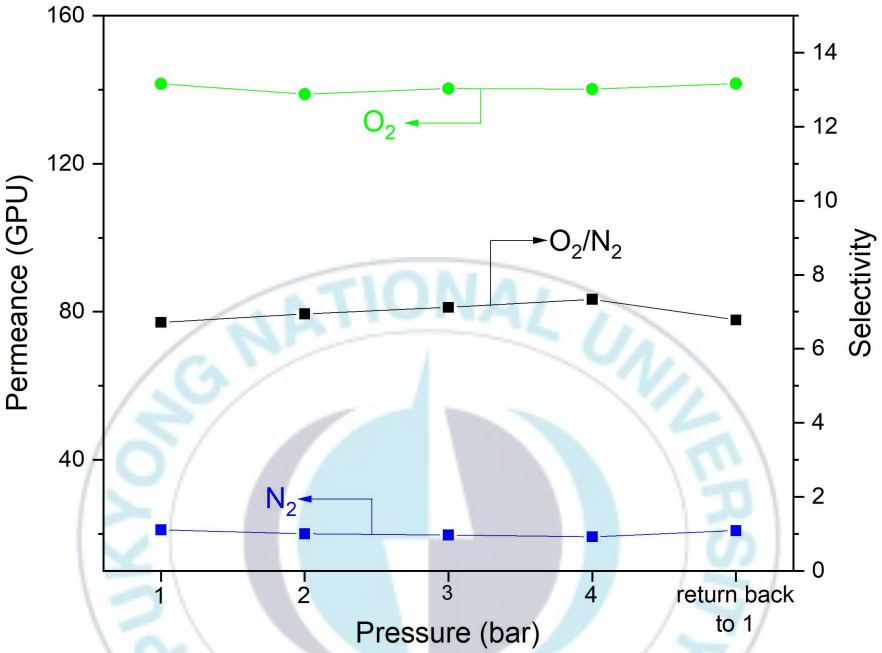

Figure 26. Permeance and selectivity of O_2/N_2 measured on mixed linker ZIF-8 memrbrane through rapide thermal deposition depending on pressure

산소/질소 분리뿐만 아니라 올레핀 분리도 좋은 성능이 나온 것을 확인할 수 있다(Figure 27). RTD 방식으로 합성한 혼합 링커 ZIF-8 막은 분리 성능이 ~ 22로 나왔다. 하지만 현재 보고되어진 분리막의 올레핀 분리 성능은 약 10이 최대 성능이다. 다른 분리막들에 비해 2배가 넘는 분리 성능이 나왔다.

Figure 28에는 압력별 올레핀의 분리 성능 및 투과도가 나와있다. 올레핀, 즉 에틸렌과 프로필렌은 실제 산업에서 고압에서 분리가 이루어지고 있다. 또한 실제 산업에서는 높은 투과도와 높은 분리 성능을 요규한다. 본 연구의 결과를 보면 알 수 있듯이 올레핀의 분리 성능 및 투과도가 고압으로 갈수록 좋아지는 것을 확인할 수 있었다. 실험실 기계의 환경상 최대 4bar의 압력까지밖에 측정하지 못하였지만 본 트렌드를 보았을 때 더 고압으로 갈수록 분리 성능과 투과도가 훨씬 증가할 것으로 예상된다. 따라서 이번 연구에서의 혼합 링커 방식 ZIF-8 막은 실제 산업에서 유용하게 이용될 미래지향적인 분리막이다.

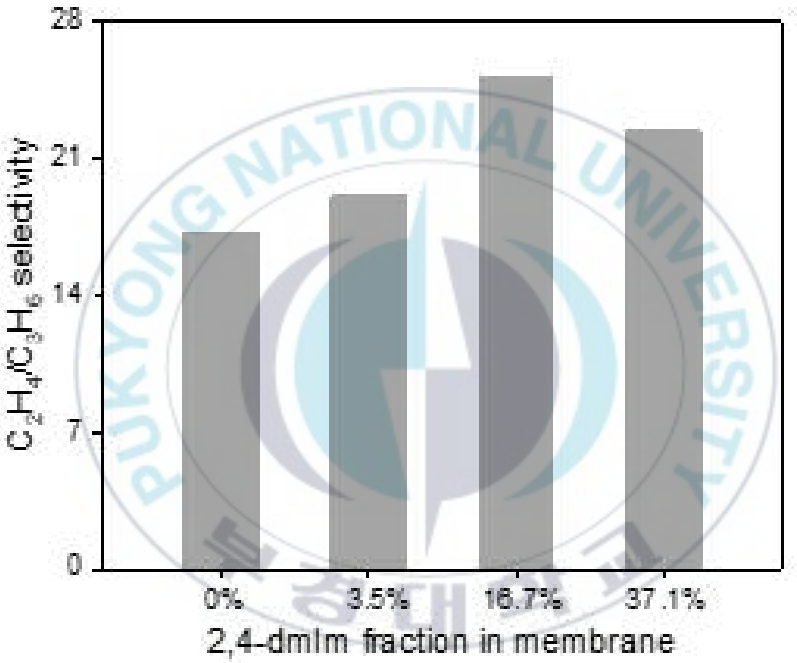

Figure 27. Olefin selectivity of mixed linker ZIF-8 membrane through rapid thermal deposition

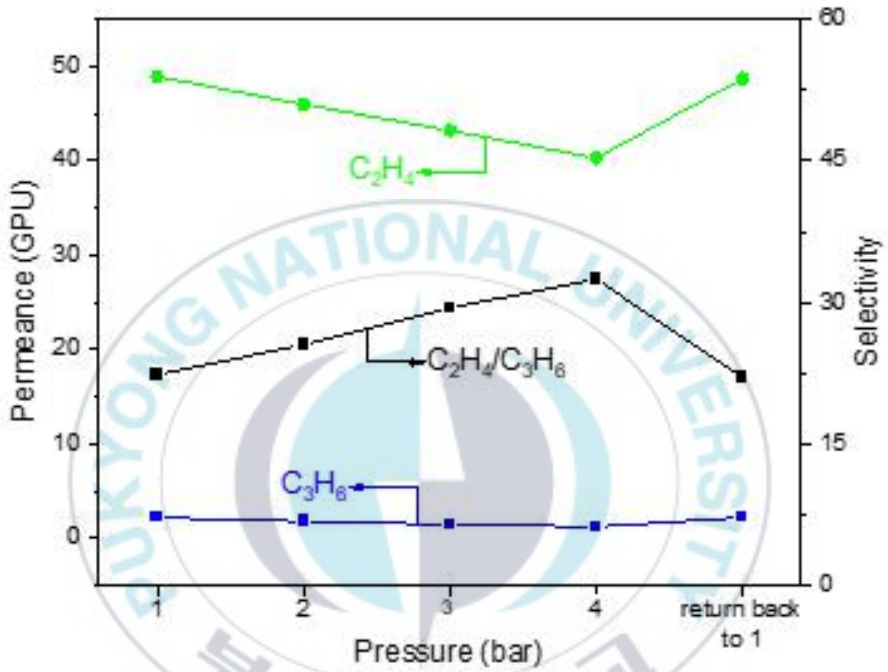

Figure 28. Permeance and selectivity of C_2H_4/C_3H_6 measured on mixed linker ZIF-8 memrbrane through rapide thermal deposition depending on pressure

다음 Figure 29는 2차 성장 방법과 RTD 방법으로 합성한 ZIF-8 막의 성능 비교를 정리해놓은 것이다. 비교시 2,4-dmIm를 첨가하지 않은 순수 ZIF-8 성능을 비교하였다. Figure 25를 보면 알 수 있듯이 2,4-dmIm을 첨가하지 않은 순수 ZIF-8 분리막의 성능이 2차 성장 방법보다 RTD 방법으로 합성한 분리막이 더 좋은 성능을 나타내는 것으로 보인다. 2차 성장 방법의 ZIF-8 분리막은 ~ 1.5 정도이지만 RTD 방법의 ZIF-8 분리막은 ~ 170으로 매우 큰 값이 나타난다. 즉, RTD는 합성 시간을 다른 방법에 비해 합성 및 공정 시간을 극적으로 단축하고 더 나은 분리막을 생성한다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

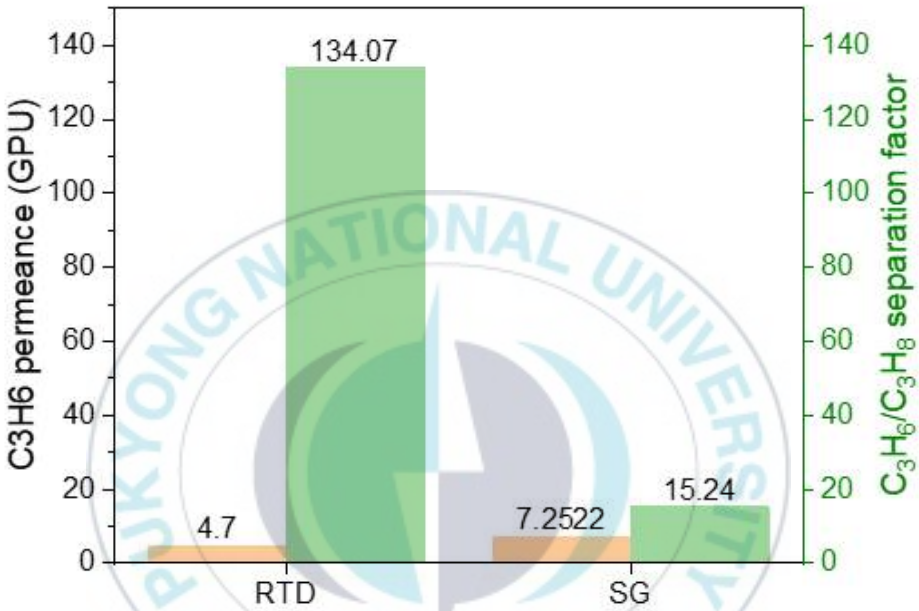

Figure 29. Gas permeance and separation factor of ZIF-8 memrbrane through rapid thermal deposition or secondary growth

Ⅳ. 결론 및 논의

1. 결론

본 연구에서는 혼합 링커 접근법인 ZIF-8 막의 분자체 효과를 조정하는 것을 목표로 ZIF-8에 2,4-dmIm을 추가하여 혼합 리간드 ZIF-8 아날로그 막을 재현 가능하게 제조하였다. 합성 방법으로는 2차 성장 방법과 급속 열 증착 방법을 이용하여 고품질 분리막을 합성했다. 혼합 링커 ZIF-8 막을 통한 단일/이중 가스 투과도는 미세 다공성 막을 통한 가스 투과에 대해 수학적 모델로 측정 및 분석하였다. 또한 XRD, NMR, N_2 흡착 및 1H NMR 분석을 포함한 다양한 분석 기술을 적용하여 구조적 진화를 탐색했다. 2차 리간드(dmIm)의 점진적인 추가는 ZIF-8 막의 분자체 효율의 개선하고 프레임워크 치밀화 및 기공 크기의 감소로 인해 기체 투과성의 감소를 초래하고 분리 성능을 기여하였다. 올레핀/파라핀 이원 혼합물에 대해 탁월한 분리 성능을 보여주었고 뿐만 아니라 질소/산소 그리고 MTO 공정에서 발생하는 올레핀의 분리까지도 기존 보고된 분리막을 뛰어넘었다. 결과적으로, 기공 크기의 감소로 인하여 다양한 가스의 분리가 가능해졌고 성능이 향상하였다. 현재 연구는 산업에서의 에너지 효율적이고 비용을 절감할 수 있는 재료의 개발을 보고한다.

2. Future plan

첫 번째로 본 연구에서는 2차 리간드로 2,4-dmIm을 선택하여 혼합 리간드 방식을 진행하였다. 여기서 나아가 2,4-dmIm뿐만 아니라 다른 크기의 리간드 (ex. 4,5-dimethylimidazoel, 2-ethylimidazole, 2-isopropylimidazole)들을 이용하여 혼합 리간드 방식에 적용한다면 더 다양한 기공 크기의 조정이 가능할 것이라고 예상된다.

두 번째로 본 연구에서는 분리막의 전체를 혼합 리간드 방식으로 실험을ㅈ 진행하였다. 그러나 보다 큰 크기의 리간드가 첨가된다면 투과도가 낮아지게 되는데 현재 산업에서는 높은 투과도와 높은 분리 성능을 요구한다. 따라서 분리막의 전체가 아닌 표면만 리간드 교환을 진행하여 막을 합성한다면 투과도는 크게 줄어들지 않고 분리 성능의 향상을 유도할 수 있을 것이다. 이 방법은 MOFs 막은 합성 후에도 리간드 교환이 가능하다는 특성을 이용한 것으로 기존 순수한 ZIF-8 막을 합성한 후 기상으로 2,4-dmIm 또는 다른 2차 리간드를 선택하여 표면에 흘려주면 표면만 리간드 교환이 일어나 혼합 링커 방식의 ZIF-8 막이 준비된다.

세 번째로 현재 올레핀/파라핀 분리 중 C_2 이원 혼합물은 물리적/화학적 성질이 비슷하고 C_3 이원 혼합물에 비해 크기가 작아 분리에 어려움을 겪고 있다. C_2 혼합 가스의 분리를 위하여 혼합 리간드 방식에 이은 혼합 금속 방식을 도입할 예정이다. 은 또는 구리 금속 이온은 C_2에 존재하는 파이 결합과 반응하여 C_2 흡착 성능이 향상되게 된다. 따라서 혼합 리간드 방식과 유사하게 혼합 금속 방식을 도입하여 ZIF-8 합성시 금속 이온을 아연과 더불어 일정량의 은 또는 구리 금속 이온을 첨가하여 제조한다면

C_2 이원 혼합물의 분리 성능이 향상할 것으로 기대된다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

참고문헌

(1) Marius S. Vassiliou, (2018), H*istorical Dictionary of the Petroleum Industry, 2nd edition,* MD: Rowman and Littlefield, Lanham

(2) R. B. Eldridge. (1993), Olefin/Paraffin Separation Technology: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res,* 32, 2208 - 2212

(3) J. C. Santos, P. Cruz, T. Regala, F. D. Magalhaes, & A. Mendes. (2007), High-Purity Oxygen Production by Pressure Swing Adsorption, *Ind. Eng. Chem.* Res, 46, 591 - 599

(4) Min-Bae Kim, Jeong-Geun Jee, Youn-Sang Bae, & Chang-Ha Lee. (2005), Parametric Study of Pressure Swing Adsorption Process To Purify Oxygen Using Carbon Molecular Sieve, *Ind. Eng. Chem. Res,* 44, 7208 - 7217

(5) Ryan L. Burns, & William J. Koros. (2003), Defining the challenges for C3H6/C3H8 separation using polymeric membranes, *Journal of Membrane Science,* 211, 299 - 309

(6) Salil U. Rege, & Ralph T. Yang. (1997), Limits for Air Separation by Adsorption with LiX Zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res,* 36(12), 5358 - 5365

(7) Zhenxia Zhao, Xiaoli Ma, Alexandra Kasik, Zhong Li, & Y. S. Lin. (2013), Gas Separation Properties of Metal Organic Framework (MOF-5) Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res,* 52, 1102－1108

(8) Qi-Long Zhu, & Qiang Xu.(2014), Metal - organic framework composites, *Chem. Soc. Rev,* 43, 5468-5512

(9) Kyo Sung Park, Zheng Ni, Adrien P. Cote, & Omar M. Yaghi.

(2006), Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proc Natl Acad Sci USA,* 103(27):10186-10191

(10) Chen Zhang, Ryan P. Lively, Ke Zhang, Justin R. Johnson, Oguz Karvan, & William J. Koros. (2012), Unexpected Molecular Sieving Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-8, J. *Phys. Chem. Lett,* 3(16), 2130 - 2134

(11) Kunhao Li, David H. Olson, Jonathan Seidel, Thomas J. Emge, Hongwei Gong, Heping Zeng, & Jing Li. (2009), Zeolitic Imidazolate Frameworks for Kinetic Separation of Propane and Propene, *J. Am. Chem. Soc,* 131(30), 10368 - 10369

(12) Hui Sun, Hao Jiang, Ruiqi Kong, Danni Ren, Dan Wang, Jialun Tan, Di Wu, Weinan Zhu, & Benxian Shen. (2019), Tuning n-Alkane Adsorption on Mixed-Linker Zeolitic Imidazolate framework-8-90 via Controllable Ligand Hybridization: Insight into the Confinement from an Energetics Perspective, *Ind. Eng. Chem. Res,* 58(29), 13274 - 13283

(13) Yichang Pan, Tao Li, Gabriella Lestari, & Zhiping Lai. (2012), Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes, *Journal of Membrane Science,* 93(9), 390 - 391

(14) Miral N. Shah, Mariel A. Gonzalez, Michael C. McCarthy, & Hae-Kwon Jeong. (2013), An Unconventional Rapid Synthesis of High Performance Metal - Organic Framework Membranes, *Langmuir,* 29(25), 7896 - 7902

(15) Yichang Pan, Yunyang Liu, Gaofeng Zeng, Lan Zhao, & Zhiping Lai. (2011), Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system, *Chem. Commun,* 47, 2071 - 2073

(16) Moon Joo Lee, Hyuk Taek Kwon, & Hae-Kwon Jeong. (2017), Defect-dependent stability of highly propylene-selective zeolitic-imidazolate framework ZIF-8 membranes, *Journal of Membrane Science,* 529, 105-113

(17) Jingxian Hua, Chang Li, Hongxu Tao, Lei Wang, Eryue Song, Haiqian Lian, Chongqing Wang, Jinlong Jiang, Yichang Pan, & Weihong Xing. (2021), *Journal of Membrane Science,* 636, 119613

(18) Kyo Sung Park, Zheng Ni, Adrien P Cote, Jae Yong Choi, Rudan Huang, Fernando J Uribe-Romo, Hee K Chae, Michael O'Keeffe, & Omar M Yaghi. (2006), Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proc Natl Acad Sci USA,* 103(27), 10186-10191

(19) Hyuk Taek Kwon, & Hae-Kwon Jeong. (2013), In Situ Synthesis of Thin Zeolitic‐Imidazolate Framework ZIF-8 Membranes Exhibiting Exceptionally High Propylene/Propane Separation, *J. Am. Chem. Soc,* 135(29), 10763‐10768

(20) Zhenxia Zhao, Xiaoli Ma, Zhong Li, & Y. S. Lin. (2011), Synthesis, characterization and gas transport properties of MOF-5 membranes, *Journal of Membrane Science,* 382, 82-90

(21) M. Kanezashi, & Y. S. Lin. (2009), Gas Permeation and Diffusion Characteristics of MFI-Type Zeolite Membranes at High Temperatures, *J. Phys. Chem,* 113(9), 3767‐3774

(22) Wridzer J. W. Bakker, Leo J. P. Van Den Broeke, Freek Kapteijn, & Jacob A. Moulijn (1997), Temperature dependence of one-component permeation through a silicalite-1 membrane, *AIChE Journal,* 43(9),

2203-2214

(23) Joseph C Poshusta, Richard D Noble, & John LFalconer. (1999), Temperature and pressure effects on CO2 and CH4 permeation through MFI zeolite membranes, *Journal of Membrane Science,* 160, 115-125

(24) M.P Bernal, J Coronas, M Menendez, J Santamarıia. (2002), Characterization of zeolite membranes by temperature programmed permeation and step desorption, *Journal of Membrane Science,* 195(1), 125-138

(25) Luqian Sheng, Chongqing Wang, Fan Yang, Long Xiang, Xiaojian Huang, Jian Yu, Lixiong Zhang, Yichang Pan, & Yanshuo Li. (2017), Enhanced C3H6/C3H8 separation performance on MOF membranes through blocking defects and hindering framework flexibility by silicone rubber coating, *Chem. Commun,* 53, 7760-7763

(26) Pusfita Sari, Triyanda Gunawan, Wan Norharyati Wan Salleh, Ahmad Fauzi Ismail, & Nurul Widiastuti. (2019), Simple Method to Enhance O2/N2 Separation on P84 co-polyimide Hollow Fiber Membrane, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering,* 546, 042042

감사의 말씀

대학교에 입학을 한지 엊그제 같은데 벌써 학사 과정 4년, 그리고 석사 과정 2년의 공부를 끝마치며 학위 논문을 마지막으로 대학 생활을 마무리할 때가 다가오니 감회가 새롭습니다. 많이 부족하였던 제가 무사히 학위 논문을 마무리할 수 있기까지 많은 분들의 도움이 있었습니다. 작게나마 이 글을 통해 감사의 인사를 전합니다.

바쁘신 가운데에도 제 학위 논문 심사를 맡아주시고 여러 조언을 아끼지 않으며 이끌어주신 임준혁 교수님, 박이슬 교수님 그리고 권혁택 교수님께 감사드립니다.

제 대학원 생활이 무사히 마무리될 수 있는 데에 있어 가장 큰 도움을 주신 지도 교수님인 권혁택 교수님께 마음 깊이 감사드립니다. 부족한 점이 많고 실수가 잦은 저를 끝까지 격려해주시며 지도해주신 덕분에 지금까지 성장할 수 있었다고 생각합니다. 교수님의 지도 덕분에 저에게 부족한 점이 어떤 것인지, 어떻게 행동해야 하는지 다시 한번 생각하고 공부할 수 있었습니다. 교수님의 귀중한 가르침을 잊지 않고 한 걸음 더 나아가는 연구원이 되기 위해 노력하겠습니다. 함께 고생하고 도움을 준 분리공정 연구실 구성원분들에게도 감사의 마음을 전합니다. 연구실에서 제가 가장 편히 얘기하고 의견을 나눌 수 있는 존재로 다가와 주며 2년 동안 같이 달려와 준 정윤이에게 고맙다고 말하고 싶습니다. 또, 같이 졸업하는 익지 오빠에게도 축하의 말을 전합니다. 좋은 사람들을 만나 실험실 생활을 즐겁게 마무리할 수 있었습니다.

힘든 석사 과정 동안 의지할 수 있는 든든한 존재가 되어준 이지에게 고마운 마음을 전하고 싶습니다. 혼자였더라면 버티지 못했을 힘든 시간을 함께 고민을 나누며 서로에게 큰 위로가 되어 이겨낼 수 있었습니다. 졸업 후, 앞으로 서로의 길에서 최고가 되어 나아가며 좋은 결과가 있기를 바랍니다. 또, 본인의 일처럼 같이 웃어주고 화내주고 도움을 준 아정이, 태희에게도 감사합니다. 항상 징징거리는 저로 인해 많이 귀찮았을 텐데도 공감해주고 위로해주어 저에게 큰 힘이 되었고 힘든 나날들을 함께 지내줘서 고마웠다고 이 자리를 빌려 말하고 싶습니다. 바빠서 자주 만나지 못하는데도 늘 응원하며 직접 찾아와서 위로해주던 친구 남경이, 은희, 수빈이, 태은이 모두에게 다시 한번 고마운 마음을 전합니다.

마지막으로 항상 부족한 저를 믿어주고 응원해준 사랑하는 우리 가족에게 감사드립니다. 대학원에 가겠다는 결정을 무작정 통보한 딸인데도 이해해주시고 제가 나아가고 싶어 하는 길을 묵묵히 응원해주셔서 제가 해낼 수 있었다고 생각합니다. 힘든 일이 있을 때 뒤돌아보면 항상 엄마와 아빠가 있을 거라는 말이 저에게 그 어떠한 말보다 힘이 되었습니다. 헌신적으로 저를 길러주신 부모님께 진심으로 감사드립니다. 제멋대로인 동생이 올바른 길을 가게끔 부모님보다 더 잔소리하고 꾸짖어 주는 우리 정대 오빠에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 오빠가 해주는 말들이 다 저에게 피가 되고 살이 되어 성장할 수 있었습니다. 때로는 부모님보다 저를 더 챙겨주고 아껴주며 든든한 버팀목이 되어주어 고맙다는 마음을 전합니다.

끝으로 아낌없이 도움을 주신 모두에게 다시 한번 감사의 인사를 전합니다. 제가 받았던 힘을, 저도 모두에게 나눠줄 수 있는 사람이 되도록 하겠습니다. 감사합니다.