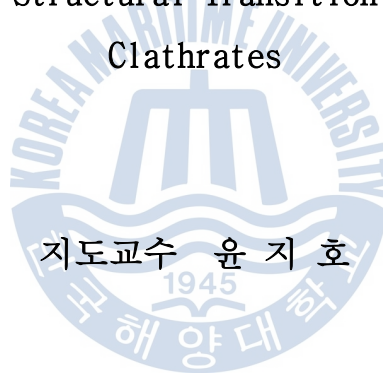


공학석사 학위논문

하이드로퀴논 포접 화합물의 압력 변화에 따른 구조 변이에 관한 연구

Pressure-driven Structural Transition of Hydroquinone
Clathrates



지도교수 윤 지 호

2012년 2월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

김 병 수

본 논문을 김병수의 공학석사
학위논문으로 인준함.

위원장 임종세



위원 장원일



위원 윤지호



2011 년 12 월

한국해양대학교 대학원

목 차

제 1 장 서론	1
1.1 연구배경	1
1.1.1 크리스레이트 포접 화합물	2
1.2 하이드로퀴논	6
1.3 연구범위	9
제 2 장 실험장치 및 방법	10
2.1 반응기	10
2.2 하이드로퀴논 합성	10
2.3 라만 분광기	13
2.4 다이아몬드 앤빌 셀	15
제 3 장 실험결과 및 토의	17
3.1 하이드로퀴논의 구조적 변화	17
3.1.1 CO ₂ 포접 유무에 따른 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼 변화	17
3.1.2 CH ₄ , CH ₃ OH, N ₂ β-하이드로퀴논의 라만 스펙트럼 변화	18
3.2 압력 변화에 따른 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼 변화	20
3.2.1 순수 하이드로퀴논의 변화	20
3.2.2 CO ₂ 가 포접된 하이드로퀴논의 변화	24
3.2.3 CH ₄ 이 포접된 하이드로퀴논의 변화	29
3.2.4 CH ₃ OH이 포접된 하이드로퀴논의 변화	34
3.2.5 N ₂ 가 포접된 하이드로퀴논의 변화	39
3.2.6 빈 동공 하이드로퀴논의 변화	44

제 4 장 결론	48
참고문헌	50



그림 목차

그림 1-1. 가스 하이드레이트의 결정 구조	3
그림 1-2. 가스 하이드레이트와 유기 크리스탈의 열역학적 특이성 비교 ..	4
그림 1-3. 하이드로퀴논의 수소 결합 구조. (a) α -Hydroquinone, (b) β -Hydroquinone	8
그림 2-1. 기상상 반응을 통한 하이드로퀴논 합성	11
그림 2-2. 마이크로 라만 분광기(micro-Raman spectroscopy) : (a) 측정 모식도, (b) 라만 측정 장치	14
그림 2-3. 고압 실험을 위해 사용된 다이아몬드 앤빌셀	15
그림 2-4. 루비 형광 라만 스펙트럼	16
그림 3-1. CO ₂ 포접 유무에 따른 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼	17
그림 3-2. CH ₄ , CH ₃ OH, N ₂ 가 포접된 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼	19
그림 3-3. 압력 증가에 따른 α -HQ의 라만 스펙트럼	20
그림 3-4. 압력 해방에 따른 α -HQ의 라만 스펙트럼	22
그림 3-5. 압력 변화에 따른 α -HQ의 라만 시프트 값	23
그림 3-6. 압력 증가에 따른 CO ₂ 포접 β -HQ의 라만 스펙트럼	24
그림 3-7. 압력 해방에 따른 CO ₂ 포접 β -HQ의 라만 스펙트럼	26
그림 3-8. 압력 증가에 따른 포접된 CO ₂ 의 라만 스펙트럼	27
그림 3-9. 압력 변화에 따른 CO ₂ 포접 β -HQ와 CO ₂ 의 라만 시프트 값	28
그림 3-10. 압력 증가에 따른 CH ₄ 포접 β -HQ의 라만 스펙트럼	30
그림 3-11. 압력 해방에 따른 CH ₄ 포접 β -HQ의 라만 스펙트럼	31
그림 3-12. 압력 증가에 따른 포접된 CH ₄ 의 라만 스펙트럼	32
그림 3-13. 압력 변화에 따른 CH ₄ 포접 β -HQ와 CH ₄ 의 라만 시프트 값	33
그림 3-14. 압력 증가에 따른 CH ₃ OH 포접 β -HQ의 라만 스펙트럼	35
그림 3-15. 압력 해방에 따른 CH ₃ OH 포접 β -HQ의 라만 스펙트럼	36

그림 3-16. 압력 증가에 따른 포접된 CH_3OH 의 라만 스펙트럼	37
그림 3-17. 압력 변화에 따른 CH_3OH 포접 β -HQ과 CH_3OH 의 라만 시프트 값 ..	38
그림 3-18. 압력 증가에 따른 N_2 포접 β -HQ의 라만 스펙트럼	39
그림 3-19. 압력 해방에 따른 N_2 포접 β -HQ의 라만 스펙트럼	41
그림 3-20. 압력 증가에 따른 포접된 N_2 의 라만 스펙트럼	42
그림 3-21. 압력 변화에 따른 N_2 포접 β -HQ과 N_2 의 라만 시프트 값	43
그림 3-22. 압력 증가에 따른 빈 동공 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼	45
그림 3-23. 압력 해방에 따른 빈 동공 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼	46
그림 3-24. 압력 변화에 따른 빈 동공 하이드로퀴논의 라만 시프트 값	47



표 목차

표 1. 하이드로퀴논의 물리화학적 성질	6
표 2. 시료 측정 조건	13



Pressure-driven Structural Transition of Hydroquinone Clathrates

Kim Byeong Soo

Department of Ocean Energy & Resources Engineering

Graduate School of

Korea Maritime University

Abstract

Organic clathrates is one of the potential host materials for gas storage, as they often form stable inclusion compounds with a variety of guest species over a wide range of temperature and pressure conditions. It has been reported that organic clathrates are more stable than clathrate hydrates over a wide range of temperature and pressure conditions. In this work, hydroquinone(HQ) is selected as a possible organic material to be used for storing and transporting gas. HQ clathrate is known to have ability of capturing various molecules while changing its crystal structure from α -form to the β -form at high pressures. The guest-free, CO₂-loaded, CH₄-loaded, N₂-loaded, and CH₃OH-loaded HQ clathrates were synthesized by gas-phase reaction and recrystallization process. The pressure-driven structural transformation of clathrate compounds was observed by a diamond anvil cell and Raman spectroscopy up to pressures of 10 GPa. The CO₂-, CH₄-, N₂- and CH₃OH-loaded HQ clathrates transformed into the crystalline α -form HQ at ~5GPa, and recovered to their original β -form HQ clathrates at ambient condition upon returning pressure. In contrast, the guest-free HQ

clathrate remained the α -form HQ upon decreasing pressure to ambient condition after its structural transition to the α -form HQ at ~ 0.25 GPa, indicating that the pressure-induced structural transition of the guest-free HQ clathrate is completely irreversible. This result provides a useful guide to determine the stability of structural integrity of organic clathrate compounds.



제 1 장 서론

1.1 연구배경

크리스레이트의 일종인 가스 하이드레이트(gas hydrate)의 경우 일본의 Nankai Through, 미국의 Gulf of Mexico 등에 미래 에너지원으로써의 메탄 하이드레이트가 대량으로 존재하고 있는 것으로 확인되었으며(Kvenvolden, 1999), 우리나라의 동해에도 부존해 있을 가능성이 높은 것으로 조사되었다. 또한, 2000기압 이상의 고압상에서 수소가 물과 결합하여 수소 하이드레이트를 형성하는 것으로 확인되었고, 이 결과를 응용한다면 수소의 경제성 있는 저장 방법의 하나로 발전시킬 수 있을 것으로 예상된다(Mao *et al.*, 2002; Mao and Mao, 2004; Patchkovskii and Tse, 2003). 이로 인해서 산업적인 측면에서 크리스레이트가 최근 주목되고 있다. 하지만 물이 호스트인 하이드레이트의 경우 물의 빙점인 0° C 근처에서 해리현상이 나타나게 되어 실제 공정에 활용하기 어려운 실정이다. 하지만 페놀, 하이드로퀴논, Diannin's compound와 같은 유기물의 경우도 물과 마찬가지로 저분자 객체(guest)와의 물리적 반응에 의해 크리스레이트를 형성할 수 있으며, 해당 유기물의 빙점이 높을 때에는 비교적 높은 온도에서도 안정화될 수 있다는 열역학적 특이성을 갖고 있다. 또한, 온도 및 압력 조건에서 다양한 종류의 객체 분자를 안정적으로 포접이 가능하기 때문에 유기물 또는 유기-무기 복합 크리스레이트 화합물은 하이드레이트의 경우보다 실제 공정에 활용하기가 용이할 것으로 기대된다. 유기 크리스레이트를 이용한 이산화탄소나 메탄, 수소 등 객체가스를 저장 및 수송하려는 연구가 활발히 진행 중에 있다. 하지만 크리스레이트에 대한 연구는 열역학적 안정성과 열분석에 대한 연구가 주요 대상이 되어왔기 때문에 특정 객체 분자의 선택적 포접 및 저장량을 높이기 위해 구조적 안정성을 파악하는 연구 및 주체-객체 상호작용 특성에 대한 보다 심도 있는 연구가 필요하다.

1.1.1 크리스레이트 포접 화합물

크리스레이트 포접 화합물은 화합물의 결정구조를 형성하는 주체(host)와 저분자 객체(guest)의 물리적 반응에 의해 생성되는 결정성 화합물의 일종이다. 이러한 포접화합물은 물 분자들이 주체 역할을 하여 저 분자량의 객체와 물리적 반응을 일으키며 고압, 저온의 조건하에서 안정하게 형성되는 가스 하이드레이트(gas hydrate)와 페놀, 하이드로퀴논, Diannin's compound와 같이 유기물이 주체가되어 형성되어 형성되는 유기 크리스레이트(organic clathrate)로 나눌 수 있다(Atwood *et al.*, 1984). 포접 화합물들은 다양한 크기와 형태를 갖는 동공들로 이루어진 구조를 가질 수 있으며 동공의 크기와 구조에 따라 포집되는 객체분자의 종류 및 크기가 결정된다(Ripmeester *et al.*, 1987; Udachin and Ripmeester, 1999). 그 중 가스 하이드레이트는 현재까지 가장 널리 알려져 있는 가장 대표적인 크리스레이트 포접 화합물으로써, 가스 하이드레이트를 형성하는 객체로는 CH_4 , C_2H_6 , CO_2 및 N_2 등이 있으며, THF 등의 유기화합물 또한 가스 하이드레이트의 형성에 관여하는 것으로 보고되어 있다(Sloan, 1998).

가스 하이드레이트를 만드는 결정 구조는 동공에 포집되는 가스 분자의 크기에 따라 다른 구조를 형성하는데 그림 1-1과 같이 McMullan and Jeffrey가 발견한 sI(McMullan and Jeffrey, 1965), Mak and McMullan가 밝혀낸 sII(Mak and McMullan, 1965)의 대표적인 두 가지 형태와 adamantane과 같이 저분자가 스에 비해 분자의 크기가 비교적 크다고 할 수 있는 물질이 가스 하이드레이트의 객체(guest)로 참여할 수 있는 sH의 구조로 이루어져 있다(Ripmeester *et al.*, 1987).

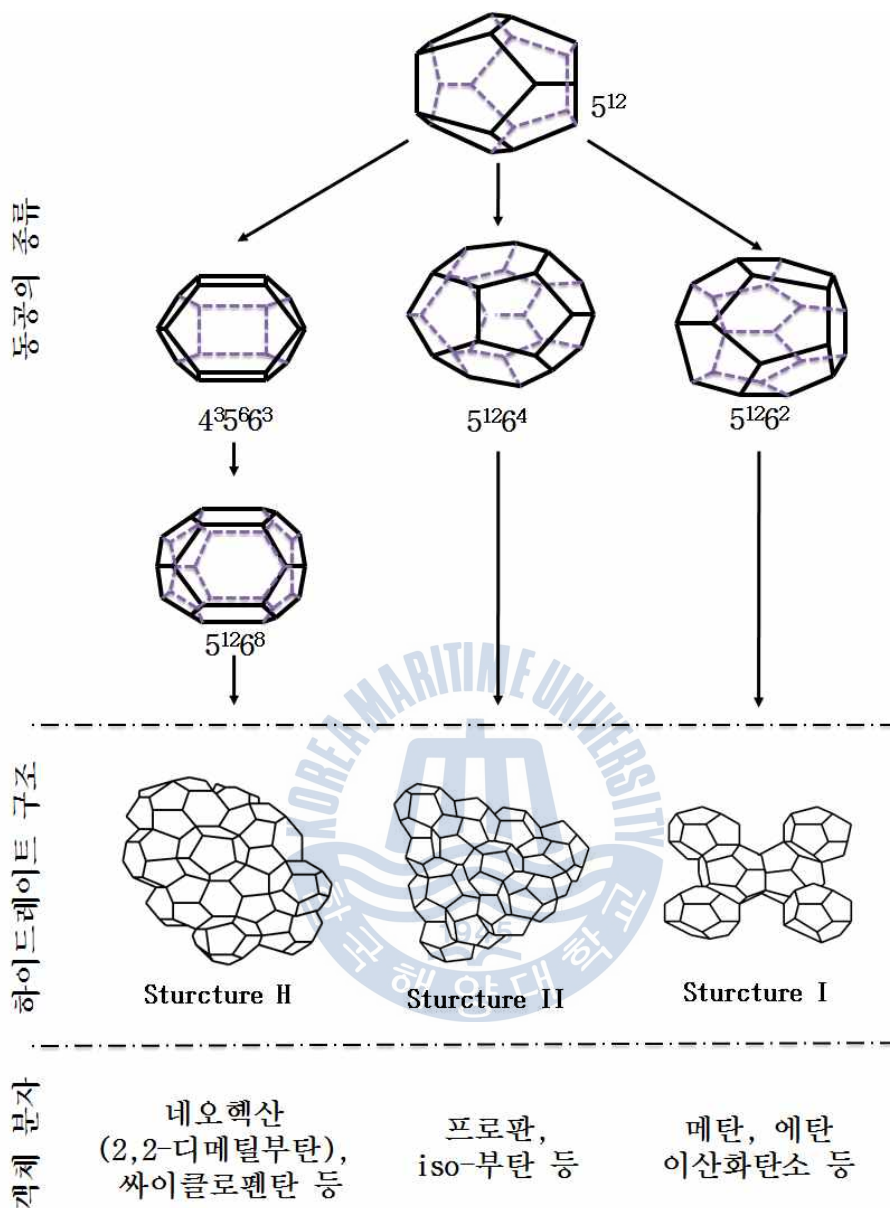


그림 1-1. 가스 하이드레이트의 결정 구조

또한, 유기물이 주체가되어 형성되어 형성되는 유기 크러스레이트의 경우도 물과 마찬가지로 저분자 객체(guest)와의 물리적 반응에 의해 크러스레이트를 형성할 수 있는 것으로 알려져 왔다(Palin and Powell, 1945). 형성된 페놀류 크러스레이트(phenolic clathrate)는 하이드레이트와 비슷한 크기의 동공 (average radius 3.95Å)을 갖고 있으며, 이들 동공 내부에 CO₂, CH₄, Ar, Kr 과 같은 게스트 성분이 포접 될 수 있는 것으로 알려져 있으며, CH₃OH과 같은 유기물도 동공 내부를 안정화시킬 수 있는 객체가 될 수 있다는 특징이 있다 (Palin and Powell, 1945).

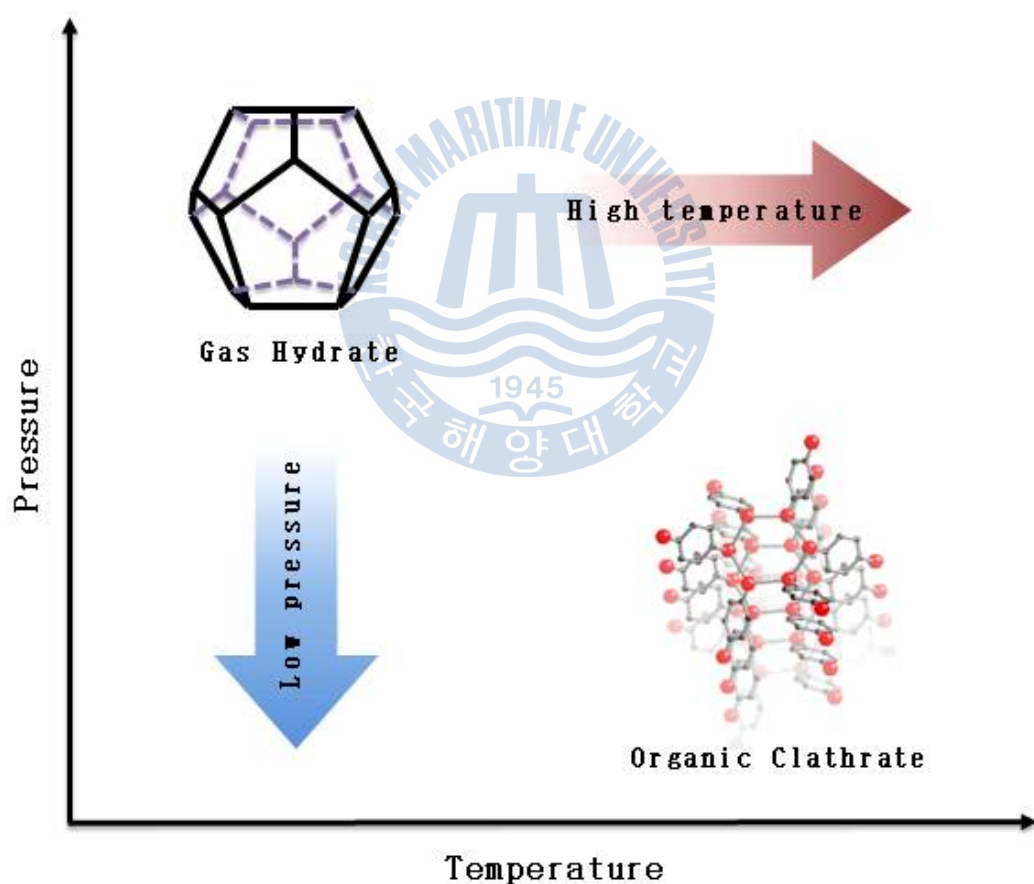


그림 1-2. 가스 하이드레이트와 유기 크러스레이트의 열역학적 특이성 비교

물이 주체인 하이드레이트의 경우 물의 빙점인 0°C 근처의 온도에서 해리 현상이 나타나게 된다. 반면 유기물 크러스레이트의 경우 해당 유기물의 빙점이 높을 때에는 비교적 높은 온도에서도 안정화 될 수 있다는 열역학적 특이성을 갖고 있다(그림 1-2). 또한 유기 크러스레이트는 하이드레이트에 비하여 격자를 형성하는 주체 분자 크기에 따라 저장 용량의 조절 및 객체 분자의 선택적인 포집이 가능하다는 이점을 가지고 있다. 이러한 이점 때문에 실제 공정에 활용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 현재 열역학적 안정성과 열분석에 대한 연구를 주요 대상으로 진행되고 있다. 하지만 크러스레이트 동공 구조 및 주체-객체 적합성에 대한 보다 심도 있는 연구가 필요하며, 이는 초고압 상태에서 크러스레이트 구조 안정성과 동공 변이 과정을 관찰함으로써 주체-객체 적합성에 대한 물리화학적 데이터를 얻을 수 있을 것이다.



1.2 하이드로퀴논

하이드로퀴논은 퀸논에 수소(H_2)가 붙은 조성을 뜻하는 물질로 Quinole이라고도 하며 구조상으로는 p-디하이드록시벤젠(p-dihydroxybenzene) 또는 1,4-벤젠디올(1,4-benzenediol)이라고도 명명된다. 화학식이 $C_6H_4(OH)_2$ 인 무색의 침상 결정으로 분자량 110.11, 녹는점 $170.3^\circ C$, 끓는점 $287^\circ C$, 비중 1.33이며 뜨거운 물이나 에탄올, 에테르 등에는 잘 녹지만, 찬물에는 거의 녹지 않는 특징이 있으며, 주요 특성은 표 1에 나타내었다. 그 동안 하이드로퀴논은 사진 현상제, 산화 방지제, 염료 합성 원료, 의약 원료 등으로 주로 사용되어 왔다.

표 1. 하이드로퀴논의 물리화학적 성질

Properties	
Molecular Formula	$C_6H_4(OH)_2$
Molar Mass	110.1 g/mol
Melting Point	445 K($172^\circ C$)
Boiling Point	560 K($287^\circ C$)
Density	1.3 g/cm ³
Appearance	White solid
Solubility in water	5.9 g/100ml($15^\circ C$)

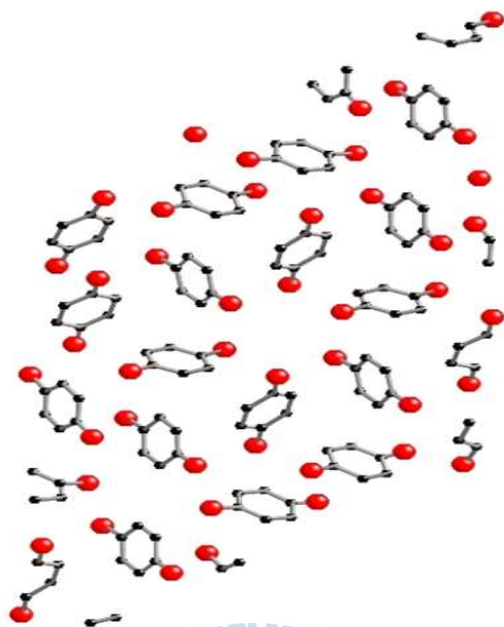
하이드로퀴논은 1945년 영국의 파웰이 메탄올에서 결정화시킨 퀸놀 $CH_3OH \cdot 3C_6H_4(OH)_2$ 에서 하이드로퀴논의 OH에 의한 수소결합으로 연결된 3차원 골격의 틈에 메탄올 분자가 갇혀 있다는 것을 발견한 뒤 포접 화합물(clathrate compound)로서의 가능성이 제기되었다.

그림 1-3 (a)는 순수한 α -하이드로퀴논의 구조를 나타낸 것으로 실온 상태에서 매우 안정하고, 수소 결합된 double helices와 구면의 cage로 구성되었으나 여기에 높은 압력을 유지해야만 He나 Ne 같은 작은 객체 분자들을 가둘 수 있

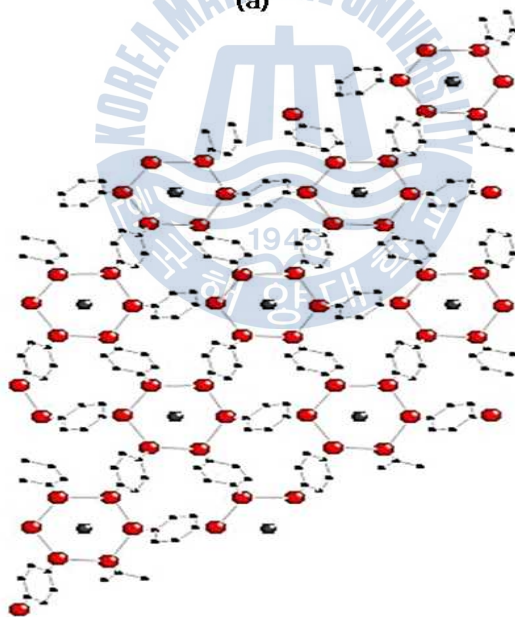
다(Mock *et al.*, 1961). 반면, 수소 결합과 관계된 β -하이드로퀴논의 결정 구조는 주체 물질과 CO_2 , CH_4 , CH_3OH , H_2 등과 같은 객체 분자 사이의 인력에 의해 구성되었으며 일단 β -하이드로퀴논 구조체는 객체 분자를 가둔 뒤에는 실온 상태에서도 안정한 β -구조를 유지할 수 있다(Palin and Powell, 1945; Van der Walls and Platteeuw, 1959). 또한, β -구조에서 동공의 파괴 없이도 온도 조건에 의해 작은 객체 분자의 이동이 가능하다(Daschbach *et al.*, 2006). 그림 1-3 (b)에 open cage를 가지는 β -하이드로퀴논 구조를 나타내었다. 그림에서 나타난 open cage에 객체 분자들이 삽입되어 β -하이드로퀴논 포접 화합물을 형성한다.

하이드로퀴논 포접 화합물은 분자 저장 물질로서 응용가능성이 많은 물질임에도 불구하고 부족한 기초 실험으로 인해 응용 개발이 미비한 실정이다. 앞으로 이 물질에 대한 응용 개발을 위해 더 높은 관심과 충분한 기초 실험이 수행되어야 할 것이다.





(a)



(b)

그림 1-3. 하이드로퀴논의 수소 결합 구조. (a) α -Hydroquinone,
(b) β -Hydroquinone

1.3 연구범위

10MPa 정도의 압력 하에서는 같은 동공 구조라 하더라도 여러 가지 객체가 크러스레이트 동공 구조에 포접 될 수 있기 때문에 객체에 따른 정확한 객체-주체 상호작용을 이해할 수 있는 실험적 결과를 얻어내기가 어렵다. 그러나 1GPa 이상의 압력에서는 크러스레이트를 형성하고 있는 동공 구조가 변하기 때문에 압력 변화에 따른 객체의 동공 적합성 및 안정성에 대한 결과를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 대표적인 유기 포접 화합물의 하나인 하이드로퀴논을 사용하여, 하이드로퀴논과 다양한 객체 가스를 반응시킨 후 분광학적 방법을 통해 압력 변화에 따른 포접 화합물의 주체-객체 상호작용과 동공 안정성에 대해 분석하고자 하였다.

압력 변화에 따른 구조 변이 및 객체-주체 상호작용을 관찰하기 위해 사용된 객체를 포접한 β -하이드로퀴논 포접 화합물은 순수한 하이드로퀴논과 CO_2 , CH_4 , N_2 등의 객체 분자를 가스상 반응을 통해 합성하였으며, 객체 분자가 기체가 아닌 CH_3OH 은 재결정화 반응 통해 합성하였다. 또한, CO_2 를 포접한 하이드로퀴논 내에 CO_2 를 제거하여 객체를 포접하고 있지는 않지만 동공을 가지는 빈 동공 하이드로퀴논을 만들었다.

합성된 하이드로퀴논 포접 화합물은 압력 변화에 따른 동공 구조의 변이 및 주체-객체 상호작용 관찰을 위해 초고압 실험을 접목시켜 진행하였다.

압력 변화를 위한 초고압 실험은 지구 내부의 지질구조 변화나 행성 내부의 물질 존재 유무를 판단하기 위하여 사용되어온 다이아몬드 앤빌셀(diamond anvil cell)을 이용하였다. 다이아몬드 앤빌셀을 통해 10 GPa까지의 초고압 상태를 인공적으로 만들었으며, 압력 변화에 따른 하이드로퀴논 포접 화합물의 객체 이동현상과 동공 구조 변이 과정을 관찰하기 위해 실시간 라만 분광법(in-situ Raman spectroscopy)을 통해 초고압에 따른 객체 포접 변이 및 구조 변이를 관찰하였다.

제 2 장 실험장치 및 방법

2.1 반응기

하이드로퀴논을 합성하기 위해서는 온도와 압력조절이 용이한 고압반응기를 이용하였다. 반응기의 내부 용량은 55ml 이며, 반응기의 재질은 스테인레스 재질을 사용하여 부식을 방지하였다. 또한 β -하이드로퀴논을 합성 시 필요한 고압조건을 만족시키기 위하여 20MPa의 압력을 견딜 수 있도록 제작하였으며, 가스의 주입-배출을 위한 밸브를 장착하였다.

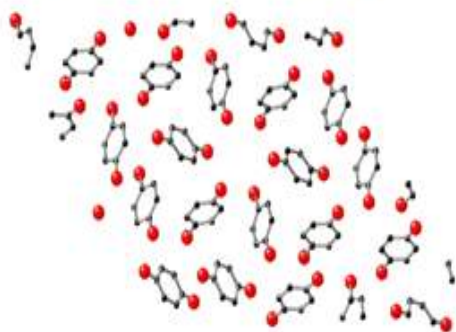
2.2 하이드로퀴논 합성

실험에 사용된 하이드로퀴논(α -HQ)은 SIGMA-ALDRICH로부터 구매하였으며(순도 99%) 추가 정제 없이 사용하였다. β -하이드로퀴논 합성 및 초고압 실험을 위해서 하이드로퀴논을 마노유발에 넣어 같은 뒤 체를 이용하여 45 μ m 이하의 입자크기를 가지는 α -하이드로퀴논을 얻었다.

β -하이드로퀴논을 합성하기 위해서 고압반응기에 α -하이드로퀴논을 넣고 진공펌프를 이용하여 12시간 동안 반응기내 잔류 가스를 제거해 진공상태를 만들었다. 이후 그림 2-1에서와 같이 CH₄ 가스(순도 99.95%)와 CO₂ 가스(순도 99.999%), N₂ 가스(순도 99.999%)를 상온 상태에서 각각 12MPa, 4MPa, 12MPa의 압력을 셀 내부에 가한 상태로 순환 장치를 이용하여 263K과 353K의 온도에서 각각 1시간 동안 반응시켰으며, 완전한 β -하이드로퀴논으로의 전환을 위해서 동일한 과정을 약 30회 이상 반복하여 시료를 제작하였다(Jang *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2010).

α -Hydroquinone($\sim 40\mu\text{m}$)

Guests molecules



-10°C (1 hour)

80°C (1 hour)

30 times

Guest load Hydroquinone

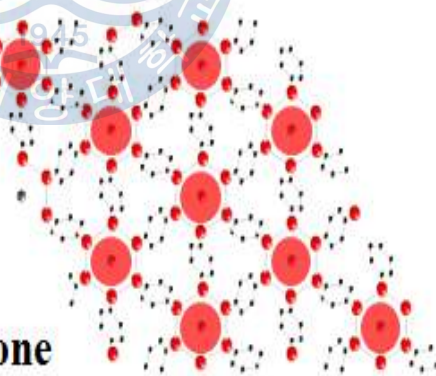


그림 2-1. 가스상 반응을 통한 하이드로퀴논 합성

CO₂가 포접된 하이드로퀴논의 경우 대기상태에서 298K에서 398K까지 온도를 증가시키게 되면, 하이드로퀴논 크러스레이트의 구조 변이가 발생하면서 CO₂는 빠져나가게 되고 378K 이상의 온도에서는 α-하이드로퀴논으로 구조가 전환된다(Yoon *et al.*, 2009). 이러한 구조변이 과정을 이용하여 CO₂가 포접된 하이드로퀴논을 353K의 온도에서 20시간 동안 유지시킴으로써 CO₂를 제거하여 빈 동공을 가지는 하이드로퀴논(empty-β-HQ)을 제작을 하였다. 그리고 CH₃OH이 포접된 β-하이드로퀴논은 다른 시료와는 달리 SIGMA-ALDRICH로부터 구매한 CH₃OH(순도 99.9%)에 하이드로퀴논을 용해시킨 후 공기 중에 건조시켜 재결정화 후 파우더 형태로 제작하였다.



2.3 라만 분광기

본 연구에서는 한국해양대학교 친환경 에너지 공학 실험실에서 보유하고 있는 마이크로 라만 분광기(micro-Raman spectroscopy)를 사용하여 시료 분석 및 다이아몬드 앤빌셀 내부의 압력을 측정하였다. 그림 2-2에 측정에 사용된 라만 분광기의 모식도 및 측정 장치를 나타내었다. 합성된 하이드로퀼논 포접화합물 시료는 291K의 온도에서 532nm 파장을 가지는 Nd-YAG 레이저를 사용하여 측정하였으며, 레이저의 빛을 집적시키기 위해 Mitsutoyo사의 긴 초점거리(working distance)를 가지는 20배율 렌즈를 사용하였다. 1800groove/mm의 grating과 CCD detector를 이용하여 데이터를 획득하였으며, exposure time은 1sec, Accumulation time은 5회로 설정하여 S/N ratio를 증가시켜 보다 정확한 데이터를 획득하였다. 표 2에 측정 조건을 나타내었다.

표 2. 시료 측정 조건

Experimental Condition	
Temperature	291K
Laser	Nd-YAG (532nm)
Laser power	150mW
Spectra range	1000~4000cm ⁻¹
Grating	1800 grooves/nm
Microscope	x20

다이아몬드 앤빌셀 내부의 압력 측정은 시료 측정과 동일한 환경에서 루비 형광 측정(Measuring Ruby Fluorescence)을 통해 압력에 따른 루비 결정의 스펙트럼이 이동되는 정도를 통해서 0~10GPa 범위의 압력을 측정하였다.

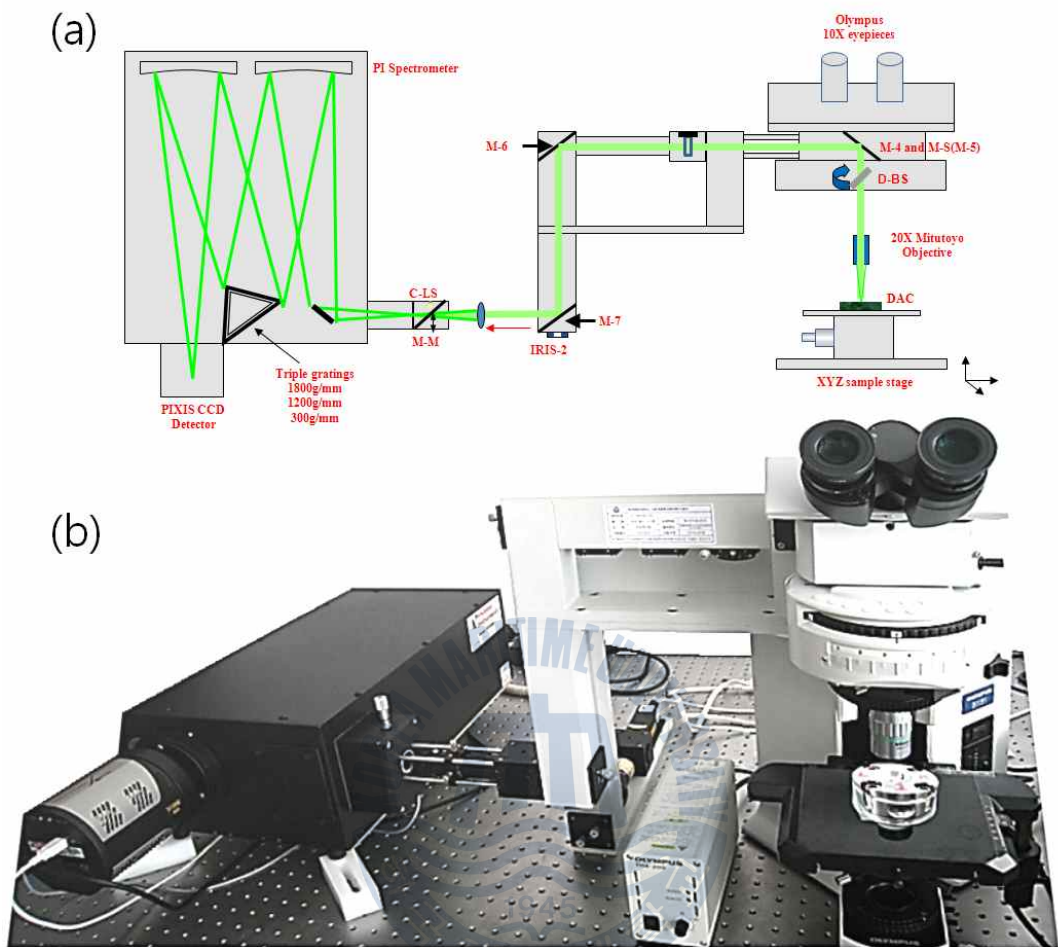


그림 2-2. 마이크로 라만 분광기(micro-Raman spectroscopy): (a) 측정 모식도, (b) 라만 측정 장치

2.4 다이아몬드 앤빌셀

실험에 사용된 다이아몬드 앤빌셀(Diamond Anvil Cell ; DAC)은 원통형의 실린더 형태로써 400 μ m 지름의 쿨렛(브릴리언트 컷의 테이블에 평행한 바닥의 평면)을 갖는 type-1 다이아몬드 쿨렛 양쪽사이에 150 마이크론의 홀을 가진 개스킷을 장착하여 개스킷 홀 속에 시료를 넣은 후 양쪽에 위치한 네 개의 스크류를 조임으로서 기계적인 압력을 다이아몬드 앤빌셀 사이에 놓인 시료에 수 GPa의 압력을 받을 수 있게 하였으며 그림2-3에 사용된 다이아몬드 앤빌셀을 나타내었다. 다이아몬드 앤빌셀 내 시료가 받는 압력범위는 0~10GPa이고, 한번에 약 0.5~1GPa 정도의 압력을 가하였다.

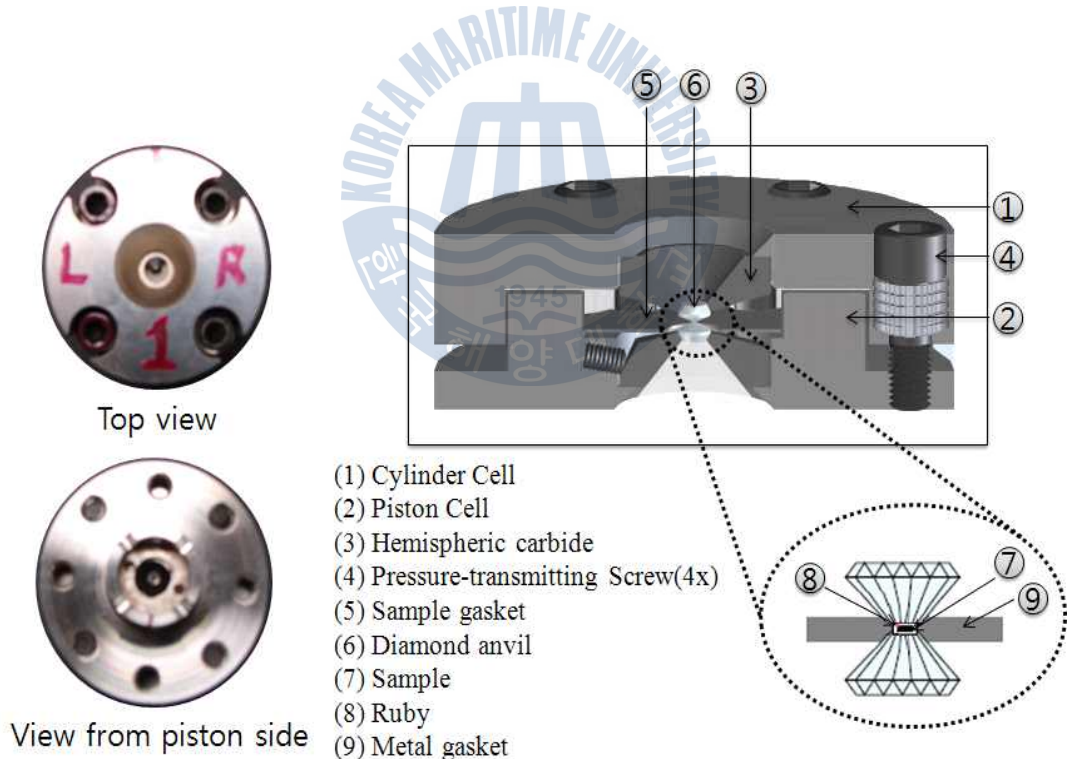


그림 2-3. 고압 실험을 위해 사용된 다이아몬드 앤빌셀

압력 측정을 위해 루비 형광선의 파장이 압력에 의해 변하는 성질을 이용하기 위해 다이아몬드 앤빌 셀 내부에 장착된 개스킷의 홀에 시료와 루비입자를 함께 넣었다(Bell and Mao, 1979). 시료에 혼합된 루비 결정에 빛을 조사하여 694.2nm의 파장을 가진 R1선이라 불리는 형광선의 파장변화를 분광계로 관측하여 샘플 내부의 압력을 측정하였다(Mao *et al.*, 1978). 그림 2-4는 0~10GPa 범위에서 압력의 증가와 감소에 따른 루비 형광선의 변화를 관찰한 것이다.

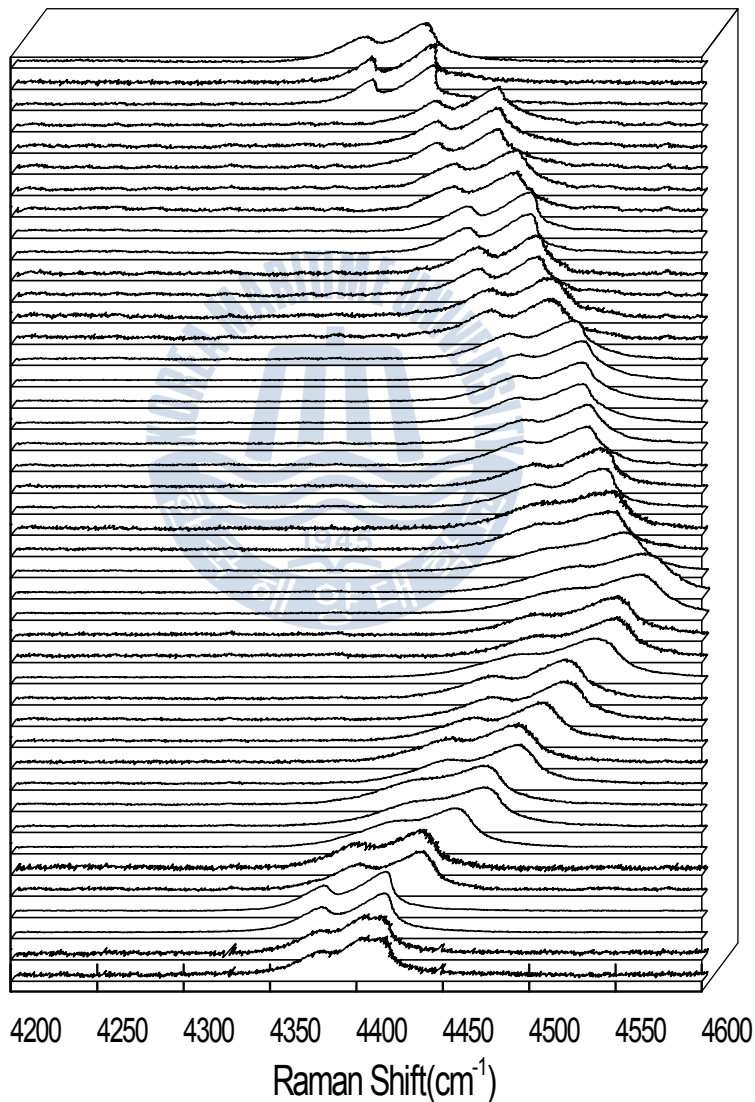


그림 2-4. 루비 형광 라만 스펙트럼

제 3 장 실험결과 및 토의

3.1 하이드로퀴논의 구조적 변화

3.1.1 CO₂ 포집 유무에 따른 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼 변화

그림 3-1은 입자 크기가 40 μm 미만의 순수한 하이드로퀴논과 CO₂를 포집하고 있는 β -하이드로퀴논, CO₂가 제거된 빈 동공 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼이다.

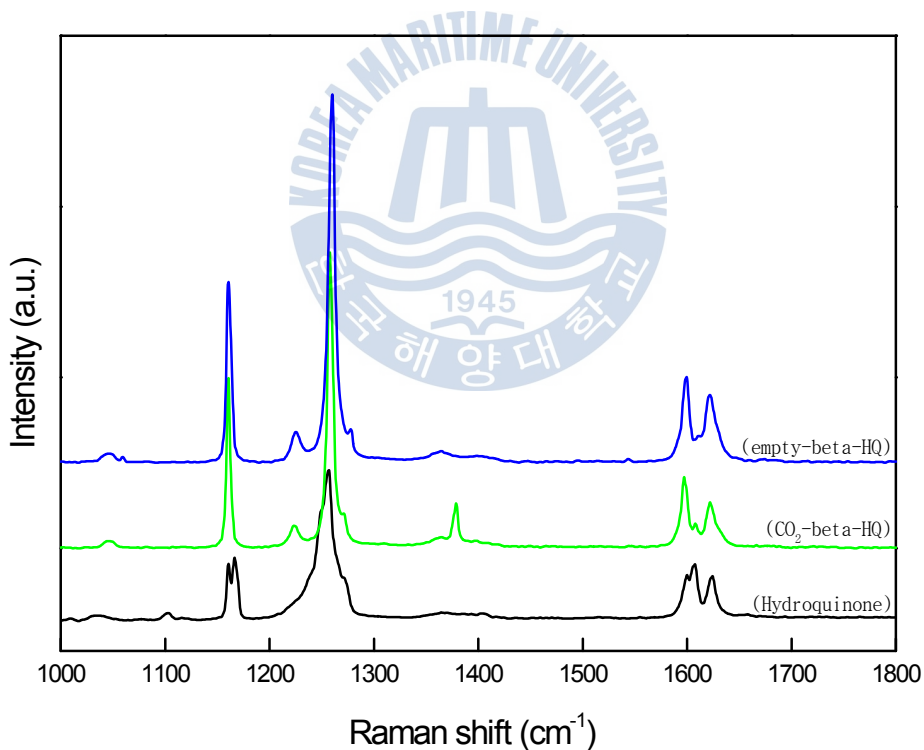


그림 3-1. CO₂ 포집 유무에 따른 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼

각 시료의 구조적인 차이는 1160cm^{-1} 과 1600cm^{-1} 의 라만 시프트 값에서 나타나며, CO_2 의 포접 유무는 1380cm^{-1} 의 CO_2 피크를 통해 알 수 있다. CO_2 를 포접한 하이드로퀴논과 빈 동공 HQ에서의 객체 분자의 이동 현상을 비교를 위한 라만 측정 결과 CO_2 를 포접한 하이드로퀴논의 라만 피크와 이산화탄소 하이드레이트의 라만 피크(1271 and 1379 cm^{-1})는 유사하다는 것을 알 수 있다(Uchida *et al.*, 2006; Nakano *et al.*, 1998). 빈 동공 하이드로퀴논의 경우 1160cm^{-1} 의 위치에서는 변화가 없지만 1600cm^{-1} 에서의 약간의 구조적 변화가 발생함을 알 수 있으며, 이는 순수한 하이드로퀴논과 큰 차이를 보인다. CO_2 가 포접된 하이드로퀴논과 달리 CO_2 피크는 사라지고 β -구조의 특징적인 피크를 나타내는 것은 CO_2 는 제거 되었지만 그 동공을 유지하는 빈 동공을 가지는 구조를 나타냈기 때문이다.

3.1.2 CH_4 , CH_3OH , N_2 β -하이드로퀴논의 라만 스펙트럼 변화

CO_2 보다 작은 객체 분자인 CH_4 , N_2 를 각각 포접한 β -하이드로 퀴논과 가스상 반응이 아닌 재결정화 반응을 통해서 CH_3OH 을 포접한 β -하이드로퀴논의 라만 스펙트럼을 그림 3-2에 나타내었다.

CO_2 β -하이드로퀴논과 동일하게 1160cm^{-1} 과 1600cm^{-1} 부근의 라만 시프트 값에서 β -구조의 특징적인 피크가 확인되었으며, 포접된 객체 분자인 CH_4 , CH_3OH , N_2 에 대해서 대략 2900cm^{-1} , $2800\sim 300\text{cm}^{-1}$, 2322cm^{-1} 에 포접된 객체 분자의 피크가 나타났다. 객체 분자가 포접된 β -하이드로퀴논의 경우 라만 스펙트럼에서의 구조적인 특징은 유사하며, CH_4 과 N_2 의 경우 하이드레이트 동공에 포접된 라만 시프트 값과 하이드로퀴논 동공 구조에 포접된 값이 동일하게 나타났다.

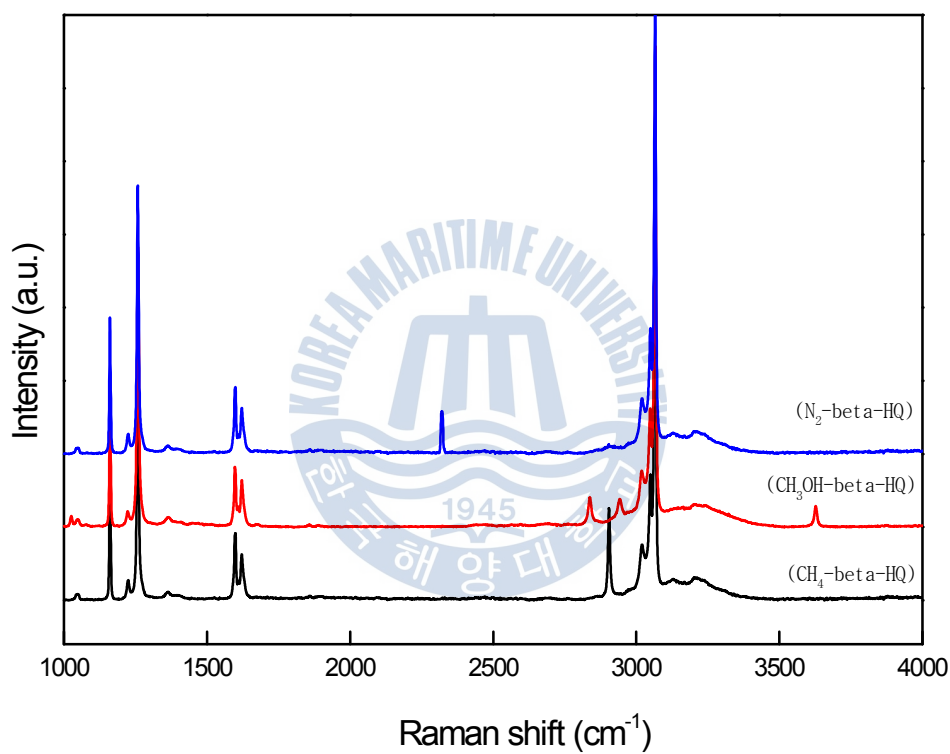


그림 3-2. CH₄, CH₃OH, N₂가 포집된 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼

3.2 압력 변화에 따른 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼 변화

3.2.1 순수 하이드로퀴논의 변화

순수한 하이드로퀴논(α -HQ)에 대해서 0~9GPa의 압력 범위에서 약 0.5GPa씩 압력을 증가시켜 구조적 변화를 관찰하였다. 순수한 하이드로퀴논의 경우 1160cm^{-1} 의 위치에서 두 개의 피크가 나타나며, 1600cm^{-1} 의 위치에서 α -구조의 특징적인 피크 모양이 나타나는 것을 알 수 있다.

그림 3-3은 압력이 증가함에 따라 하이드로퀴논의 특징적인 피크의 변화를 나타낸 것이며, 압력 증가에 따른 피크의 이동은 압력에 따른 라만 스펙트럼의 이동에 의한 것이다. α -HQ의 구조적 변화는 나타나지 않음을 알 수 있으며, 그림 3-4에 나타나듯이 압력을 감소시키면 점차적으로 초기 상태로 회복된다. 이후 대기압 상태에서는 최초 순수한 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼을 나타내었다.

압력 증가에 따른 α -HQ의 구조적 변화는 그림 3-5에 나타내었으며, 압력과 구조의 상관관계는 하이드로퀴논의 구조적 특징을 나타내는 1160cm^{-1} 부근의 라만 시프트 값을 사용하였다.

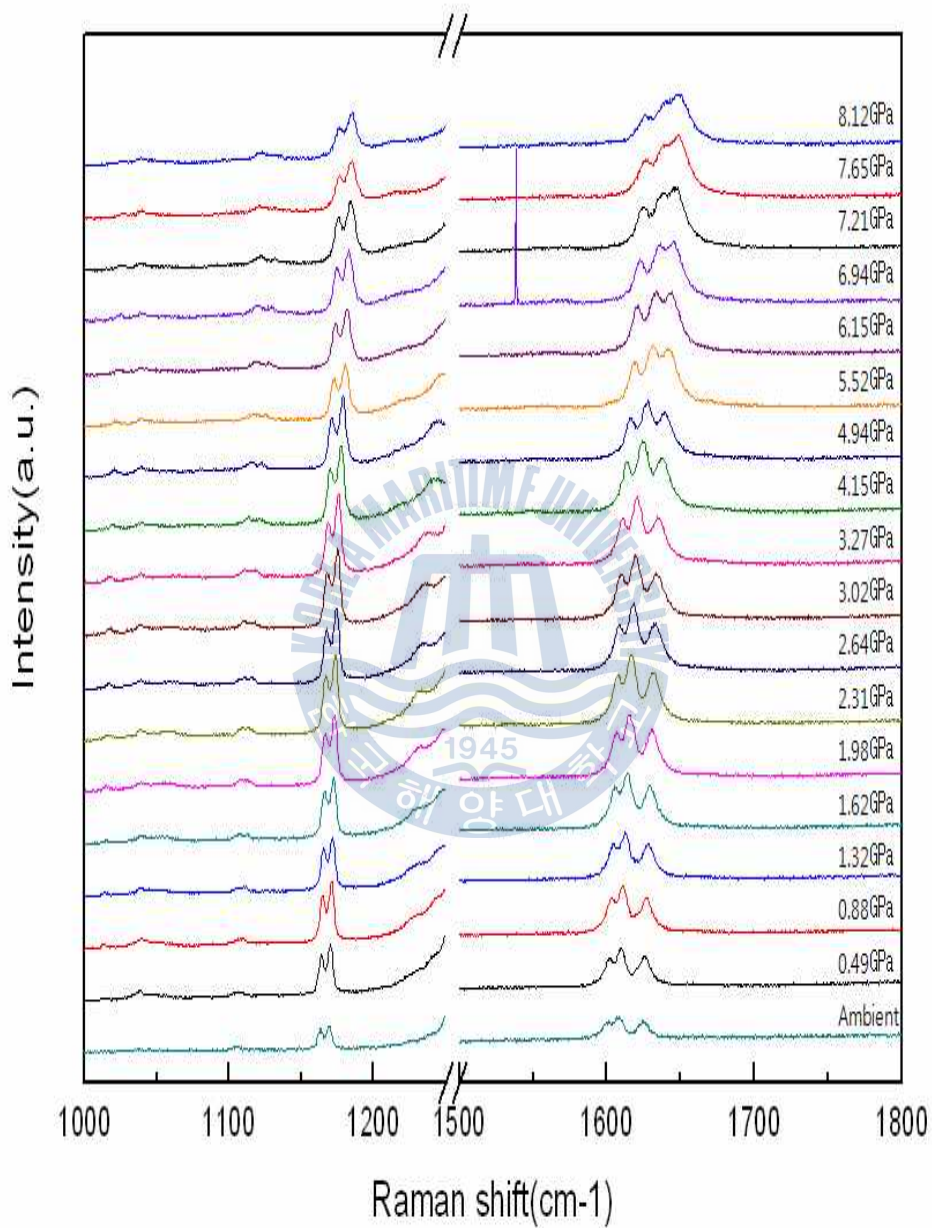


그림 3-3. 압력 증가에 따른 α -HQ의 라만 스펙트럼

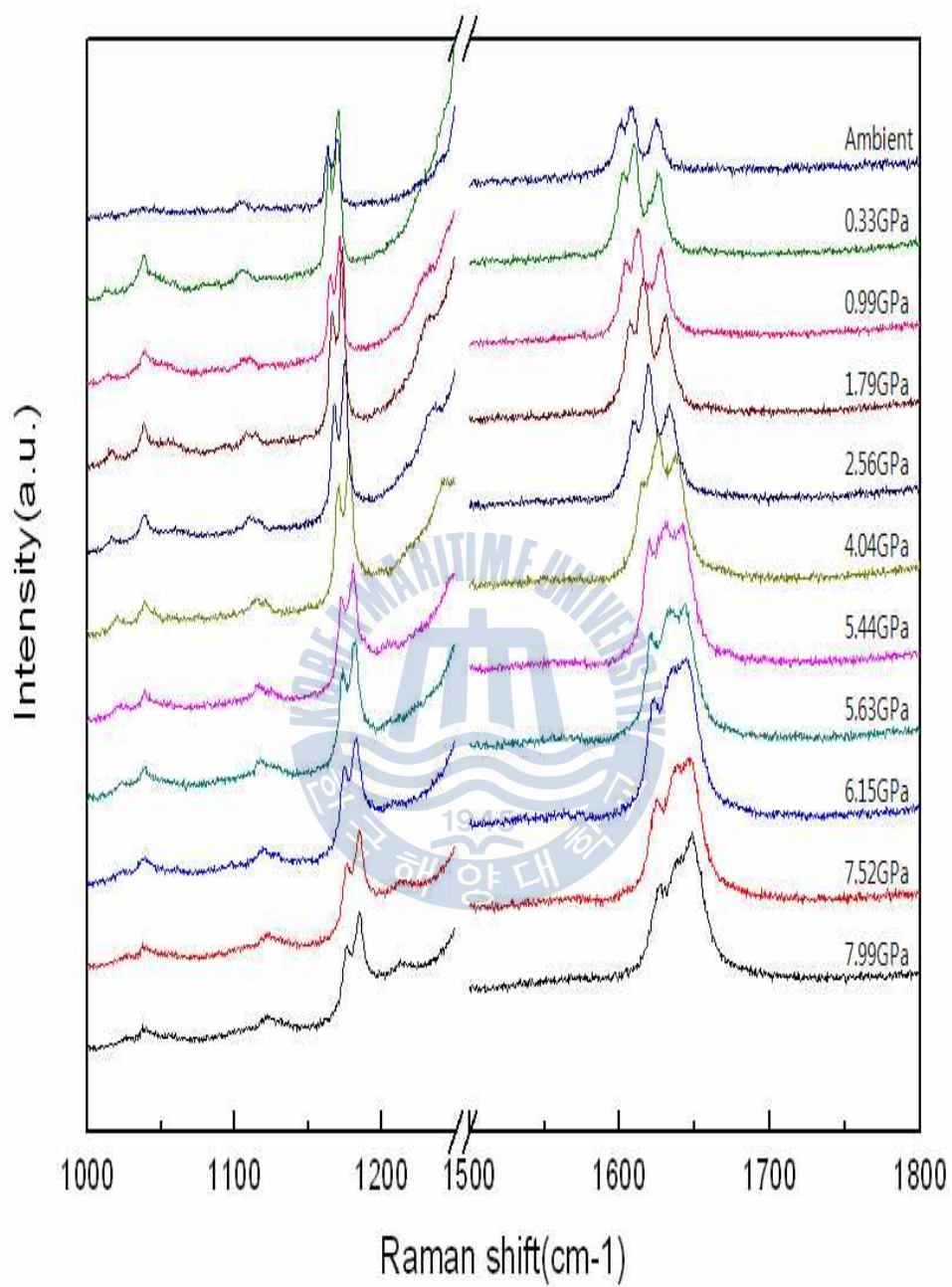


그림 3-4. 압력 해방에 따른 α -HQ의 라만 스펙트럼

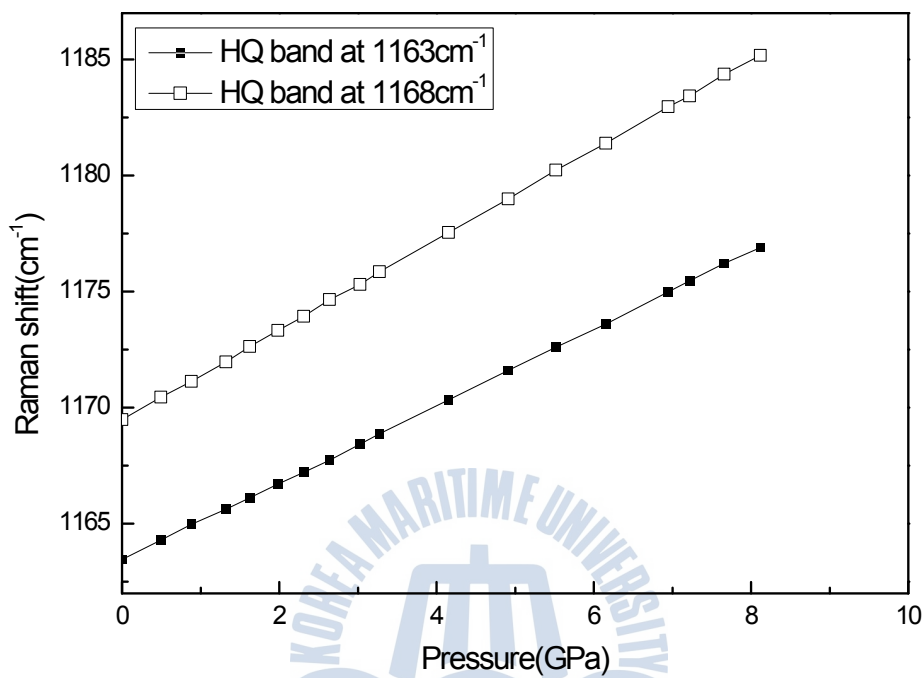


그림 3-5. 압력 변화에 따른 α -HQ의 라만 시프트 값

1160cm⁻¹ 부근에서 α -HQ의 라만 피크의 특징은 1163과 1168cm⁻¹에서 두 개의 피크로 나타나는 것이다. 이러한 구조적 특징을 나타내는 피크는 압력의 증가에 따른 이동현상은 나타나지만 추가적인 구조 변화가 나타나지 않음을 알 수 있다.

3.2.2 CO₂가 포접된 하이드로퀴논의 변화

CO₂가 포접된 하이드로퀴논(CO₂ β-HQ)의 경우 약 0~9GPa의 범위에서 약 0.5GPa씩 압력변화를 주었다. 압력의 증가와 해방에 따른 1160cm⁻¹과 1600cm⁻¹에서의 구조적 특징을 나타내는 피크의 변화는 그림 3-6와 그림 3-7에 각각 나타내었으며, 압력 증가 시 약 5GPa 부근에서 α-하이드로퀴논의 구조적 특징을 나타내는 피크가 나타남을 확인 할 수 있다. 이때의 CO₂의 피크와 압력의 상관관계는 그림 3-9에 나타내었다.

CO₂ β-HQ의 경우 압력의 증가에 따라서 점차적으로 α-구조로 전환되는 것을 확인 할 수 있으며, 압력의 해방에 따라 그림 3-7에 나타나듯이 초기의 β-하이드로퀴논의 구조로 회복되는 것을 확인 할 수 있다.

그림 3-8은 압력변화에 따른 CO₂의 라만 스펙트럼을 나타낸 것으로 CO₂의 피크 위치인 1380cm⁻¹에서 압력에 따른 이동 현상을 나타낸 것이다.

그림 3-9에서는 β-구조에서 α-구조로의 변이 발생 시 CO₂의 라만 시프트 값의 변화가 발생하는 것을 나타내는데, 이러한 변화는 압력 변화에 따른 CO₂ β-하이드로퀴논에서 CO₂의 이동과 구조의 변이가 동시에 일어나기 때문이다.

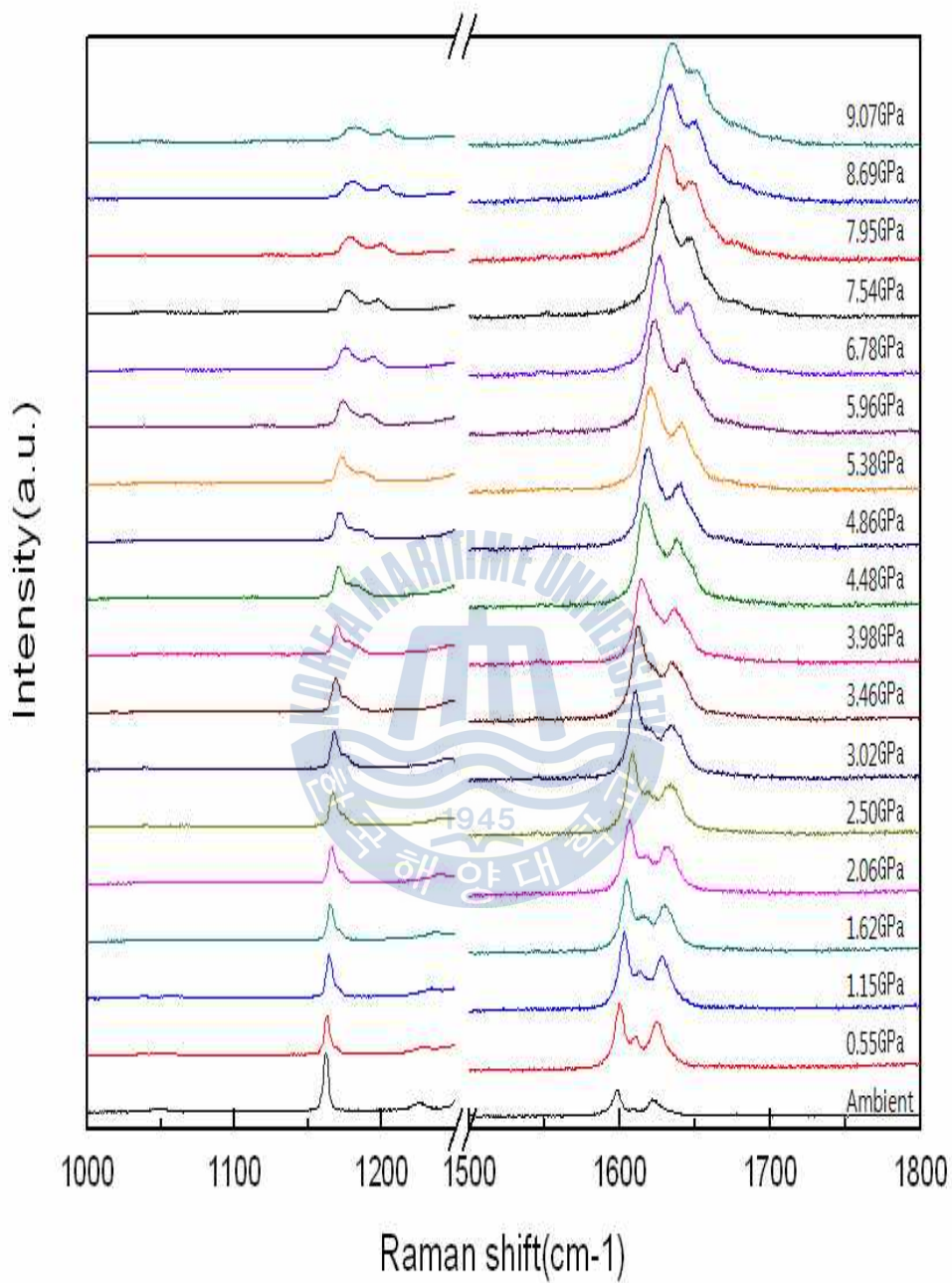


그림 3-6. 압력 증가에 따른 CO₂ 포집 β -HQ의 라만 스펙트럼

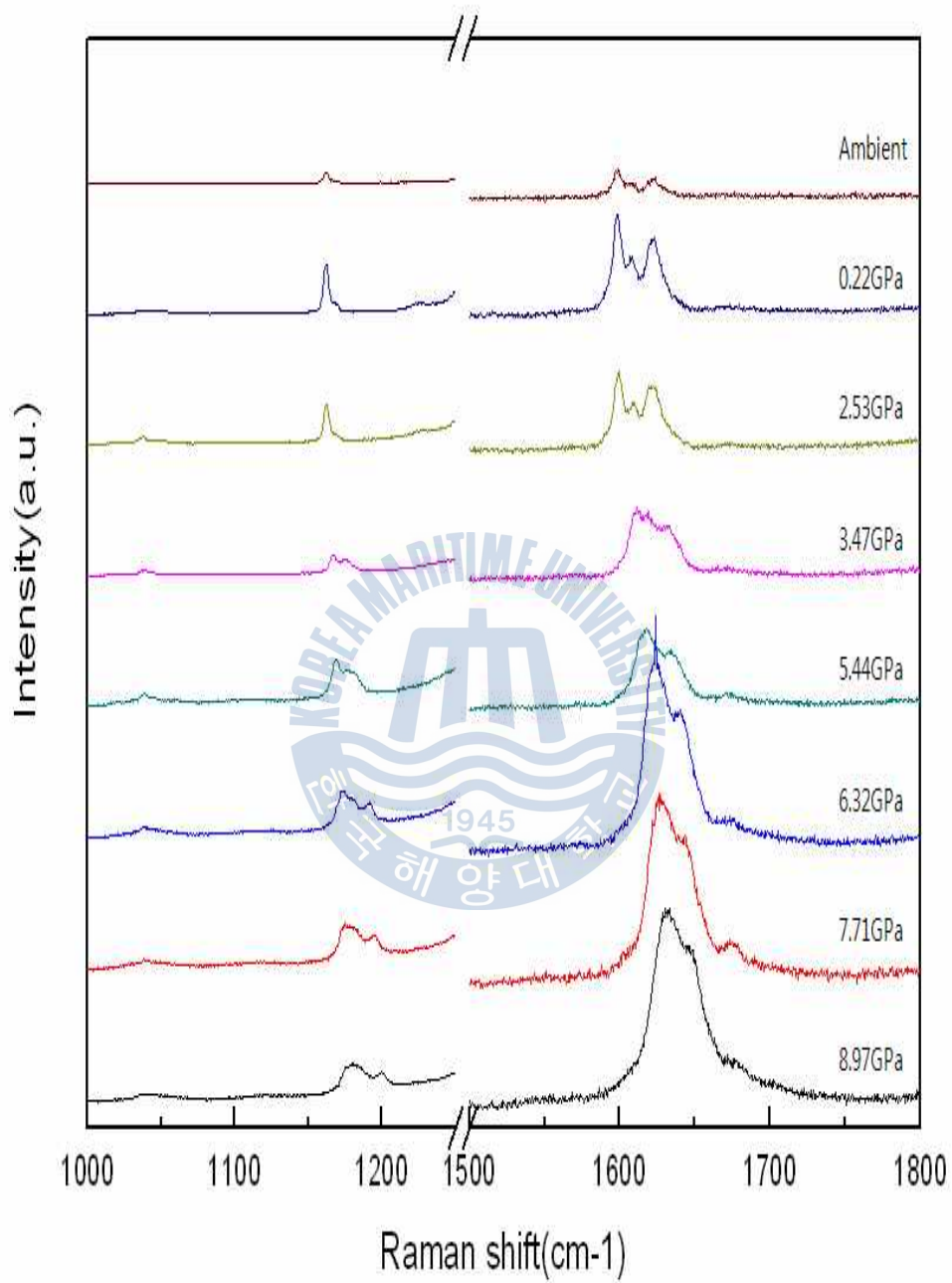


그림 3-7. 압력 해방에 따른 CO₂ 포집 β-HQ의 라만 스펙트럼

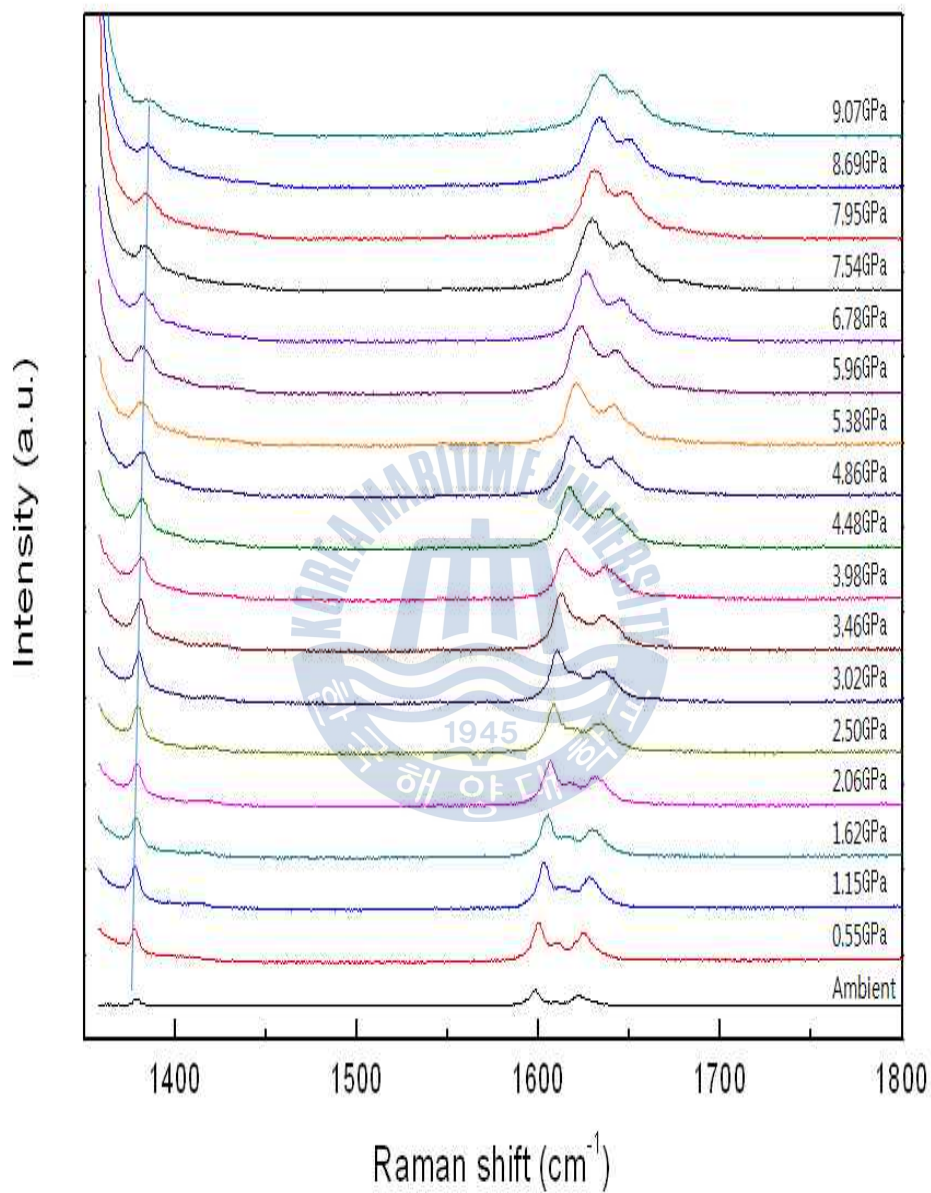


그림 3-8. 압력 증가에 따른 포집된 CO₂의 라만 스펙트럼

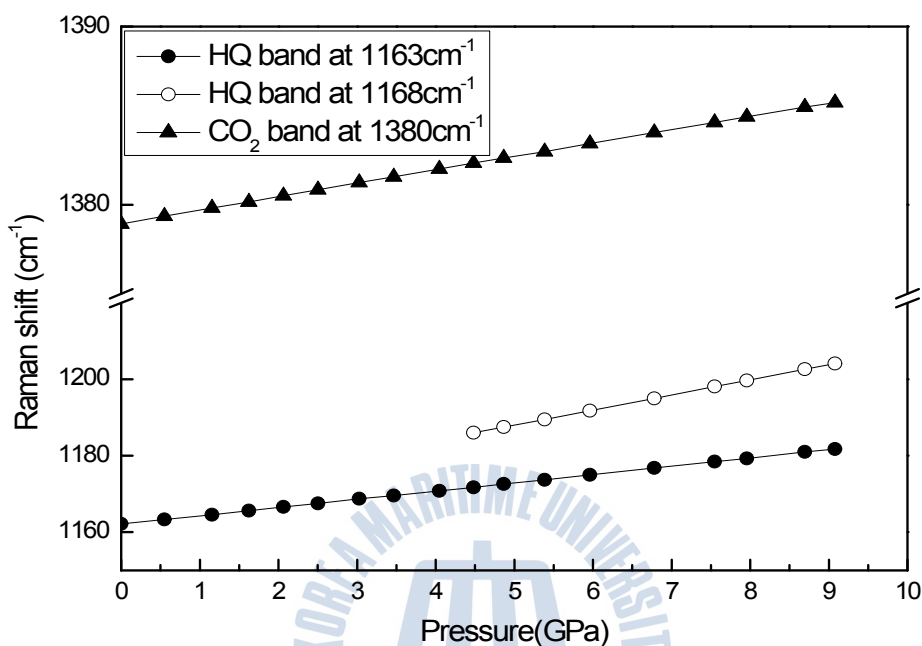


그림 3-9. 압력 변화에 따른 CO₂ 포집 β-HQ와 CO₂의 라만 시프트 값

CO₂ 포집 β-HQ의 구조적인 특징을 나타내는 1160cm⁻¹ 부근에서의 라만 피크는 압력의 증가에 따라 점차 1163과 1168cm⁻¹의 두 개의 피크로 나누어지며, 이는 α-HQ으로의 구조 변이를 의미한다. 하지만 포집된 CO₂의 1380cm⁻¹에서의 라만 피크는 압력에 따른 이동 현상만이 발생하는 것을 알 수 있다.

3.2.3 CH₄이 포접된 하이드로퀴논의 변화

CH₄이 포접된 하이드로퀴논(CH₄ β-HQ)의 경우 약 0~8GPa의 범위에서 약 0.7GPa씩 압력변화를 주었다. 압력의 증가와 해방에 따른 1160cm⁻¹과 1600cm⁻¹에서의 구조적 특징을 나타내는 피크의 변화는 그림 3-10과 그림 3-11에 각각 나타내었다.

그림 3-12는 압력변화에 따른 CH₄의 라만 스펙트럼을 나타낸 것으로, CH₄의 피크 위치인 2900cm⁻¹에서 압력에 따른 이동 현상을 나타낸다. 약 7GPa 부근에서 CH₄의 이동이 발생하는 것을 관찰 할 수 있다.

약 4GPa 부근에서 α-HQ의 구조적 특징을 나타내는 피크가 나타남을 확인 할 수 있었으며, 약 7GPa 이후에서는 α-구조나 β-구조가 아닌 다른 형태로의 구조가 나타남을 알 수 있다. 이때의 CH₄ 피크와 압력의 상관관계는 그림 3-13에 나타내었다.

CH₄를 포접한 하이드로퀴논의 경우 압력의 증가에 따라서 점차적으로 α-구조로 전환되며, 그림 3-11에 나타나듯 압력의 해방에 따라 초기의 CH₄ β-HQ 구조로 회복되는 것을 알 수 있다.

α-구조로의 압력 변이가 나타나는 지점이 이산화탄소를 포접한 하이드로퀴논과 약간의 압력 차이가 있으며, β-구조에서 알파 구조로의 변이 발생 시 CH₄의 라만 시프트 값의 변화가 발생하는 것을 알 수 있다. 또한 약 7GPa 부근에서는 새로운 구조의 라만 스펙트럼을 보이면서 CH₄ 피크의 이동이 나타나는 것을 알 수 있다.

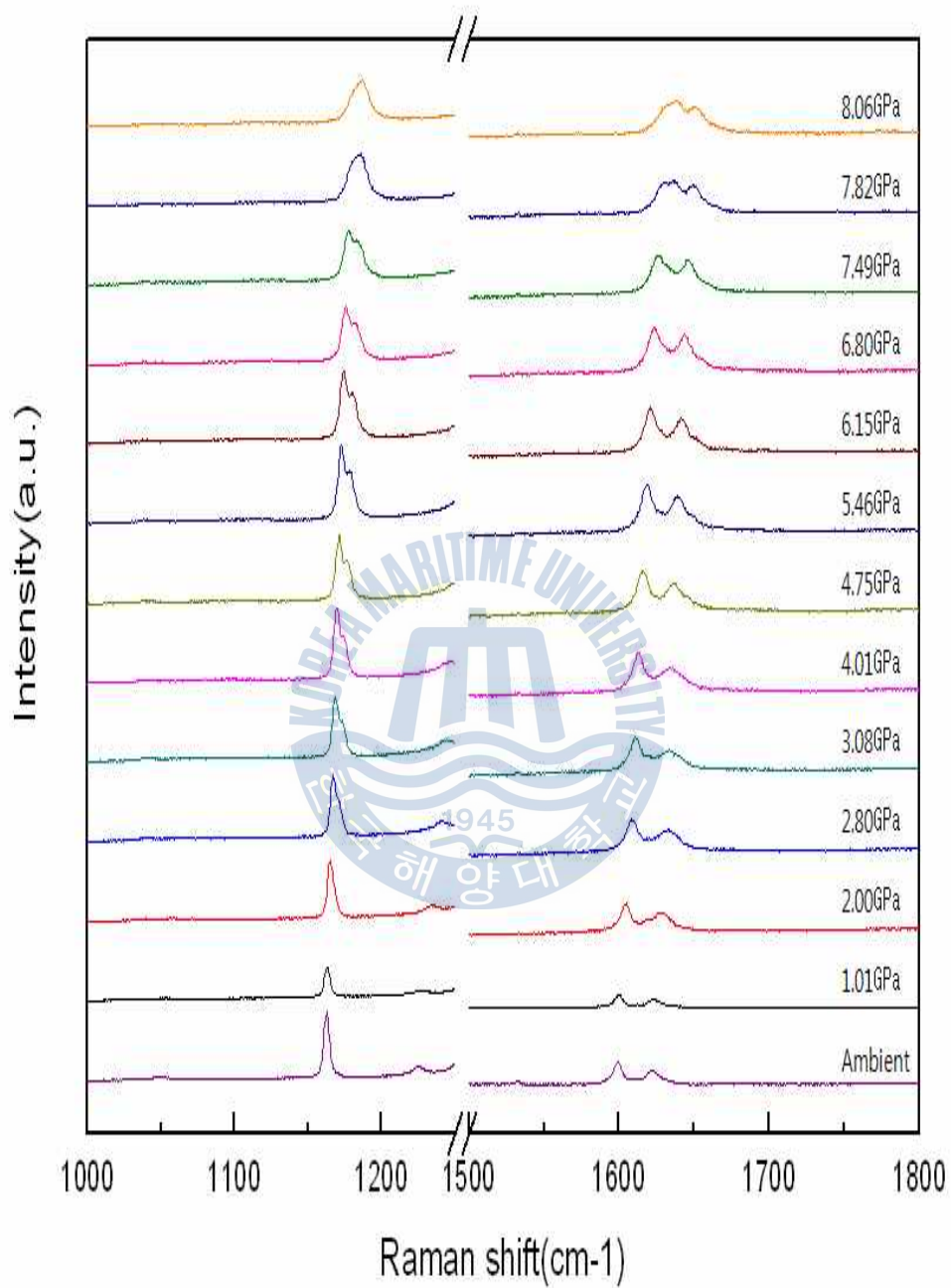


그림 3-10. 압력 증가에 따른 CH₄ 포집 β-HQ의 라만 스펙트럼

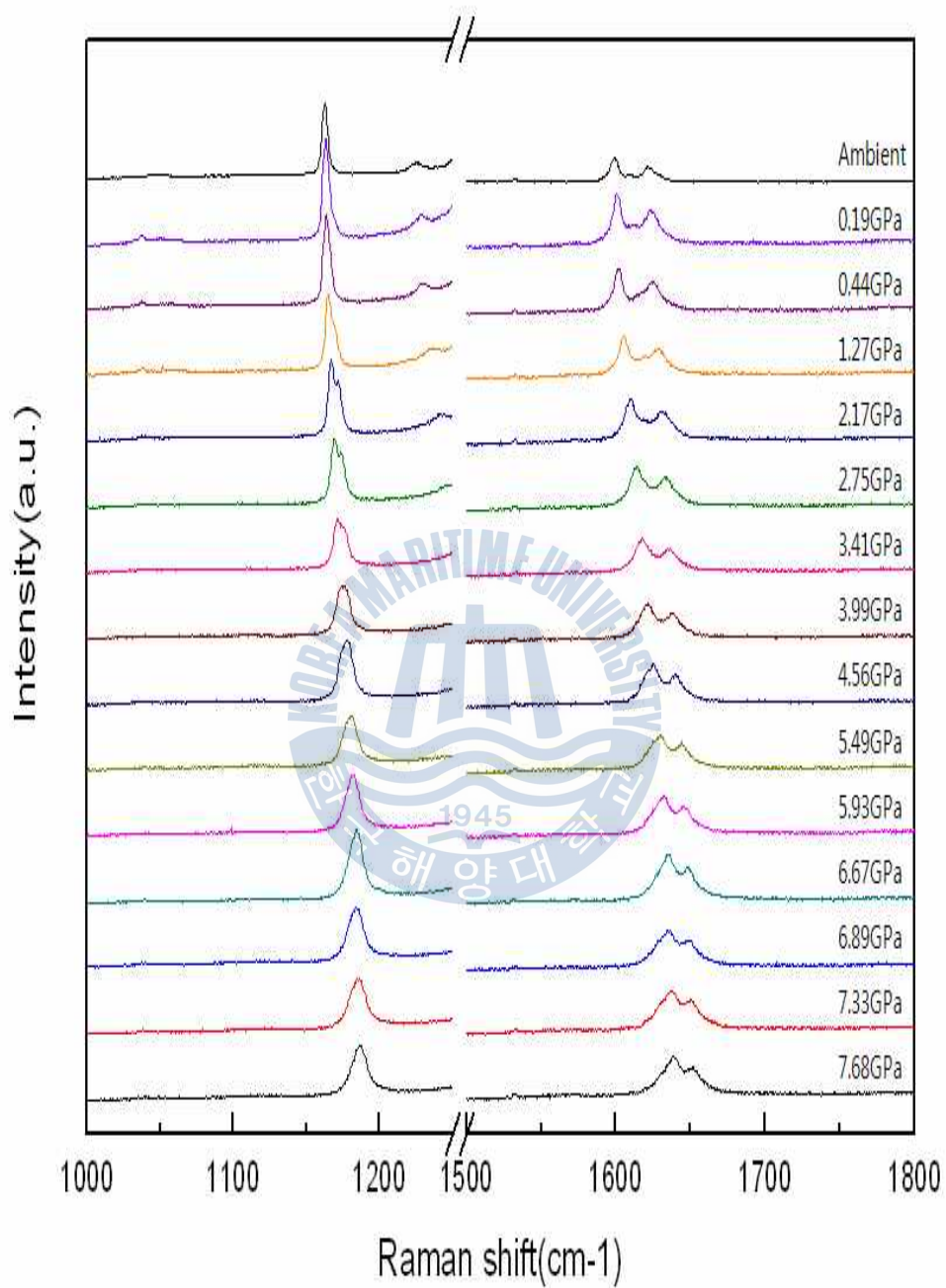


그림 3-11. 압력 해방에 따른 CH₄ 포접 β -HQ의 라만 스펙트럼

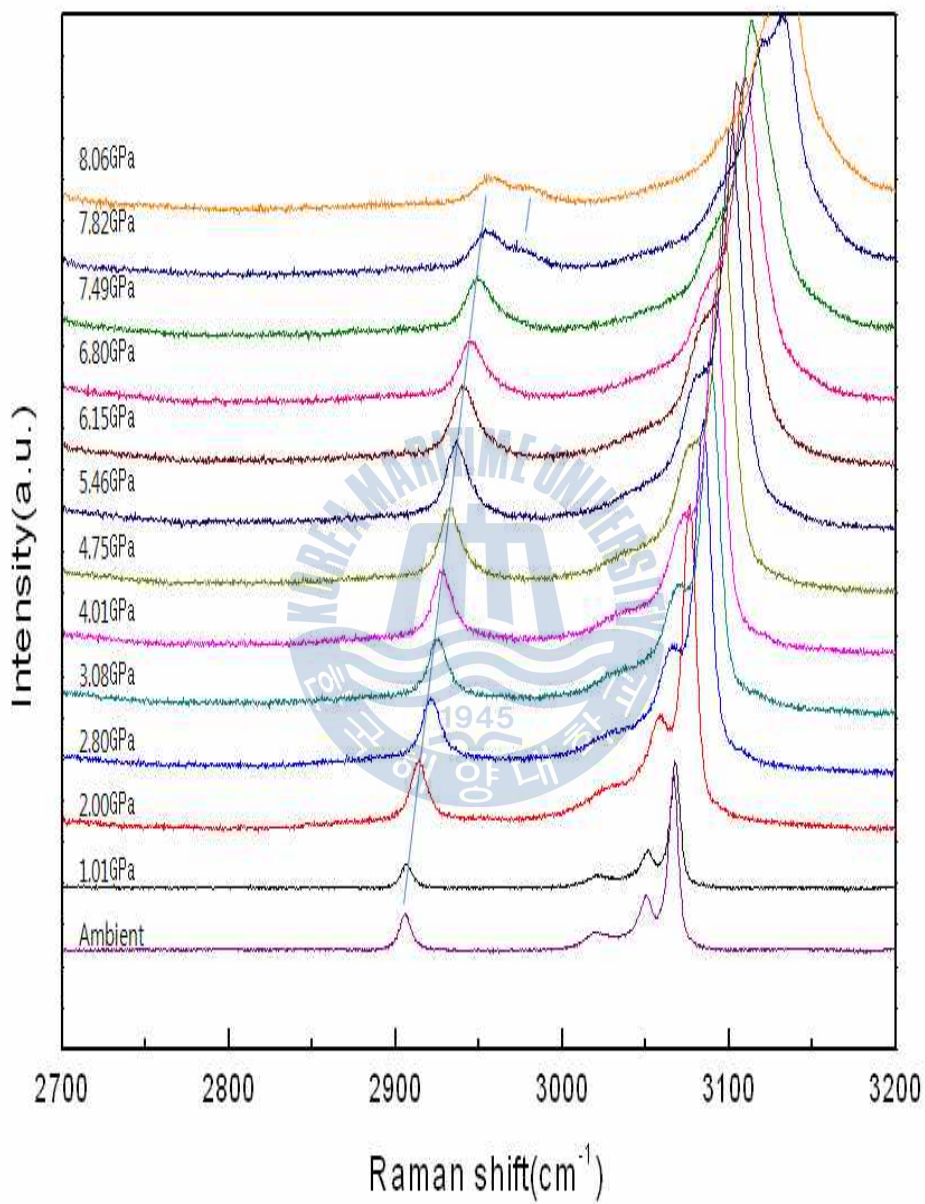


그림 3-12. 압력 증가에 따른 포집된 CH₄의 라만 스펙트럼

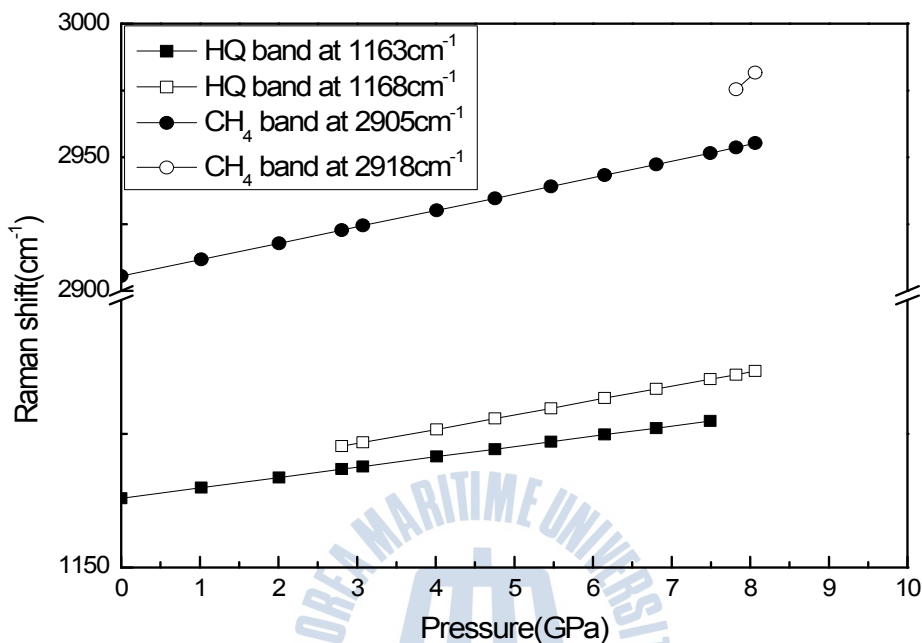


그림 3-13. 압력 변화에 따른 CH₄ 포접 β-HQ와 CH₄의 라만 시프트 값

CH₄ 포접 β-HQ의 구조적인 특징을 나타내는 1160cm⁻¹ 부근에서의 라만 피크는 압력의 증가에 따라 점차 1163과 1168cm⁻¹의 두 개의 피크로 나누어지며, 이후 1163cm⁻¹의 라만 피크가 사라지는 것을 관찰 할 수 있다. 또한, 포접된 CH₄의 2905cm⁻¹에서의 라만 피크 역시 1163cm⁻¹의 피크가 사라질 때 CH₄의 가스상 라만 시프트 값인 2918cm⁻¹에서 라만 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 압력에 따른 구조 변이의 발생에 따른 포접된 CH₄의 이동 현상을 의미한다.

3.2.4 CH₃OH이 포접된 하이드로퀴논의 변화

CH₃OH을 포접한 하이드로퀴논(CH₃OH β-HQ)의 경우 약 0~10GPa의 범위에서 약 0.5GPa씩 압력변화를 주었다. 압력의 증가와 해방에 따른 1160cm⁻¹과 1600cm⁻¹에서의 구조적 특징을 나타내는 피크의 변화는 그림 3-14와 그림 3-15에 나타내었다.

약 2GPa 부근에서 α-HQ의 구조적 특징을 나타내는 피크가 나타남을 확인 할 수 있었으며, 약 6GPa 이후에서는 α-구조가 β-구조가 아닌 다른 형태의 구조가 나타남을 알 수 있었다.

그림 3-16은 압력변화에 다른 CH₃OH 피크를 나타내 것으로 CH₃OH의 피크 위치인 2830cm⁻¹~2950cm⁻¹에서 압력에 따른 이동 현상을 나타내었다. 6GPa 부근에서 CH₃OH의 피크가 거의 사라지는 것을 알 수 있다.

CH₃OH의 피크와 1160cm⁻¹에서 나타나는 하이드로퀴논의 구조적 특징과의 상관관계는 그림 3-17에 나타내었다.

CH₃OH를 포접한 하이드로퀴논의 경우 압력의 증가에 따라서 점차 적으로 α-구조로 전환되는 것을 확인 할 수 있으며, 압력 해방 이후에는 초기의 CH₃OH β-HQ의 구조로 회복되는 것을 알 수 있다. 하지만 약 6GPa 부근에서의 α-구조의 유사한 라만 스펙트럼을 보이지만 약간의 차이가 나는 것을 알 수 있다. 또한, 구조 변화가 발생하는 시점에서 CH₃OH 피크가 점차 사라지는 것을 확인 할 수 있으며, 이는 압력을 해방시키면서 다시 초기 상태로 회복되었다. 이러한 현상은 가스상 반응과 재결정화 반응을 통한 합성의 차이로 인한 것이라 예상된다.

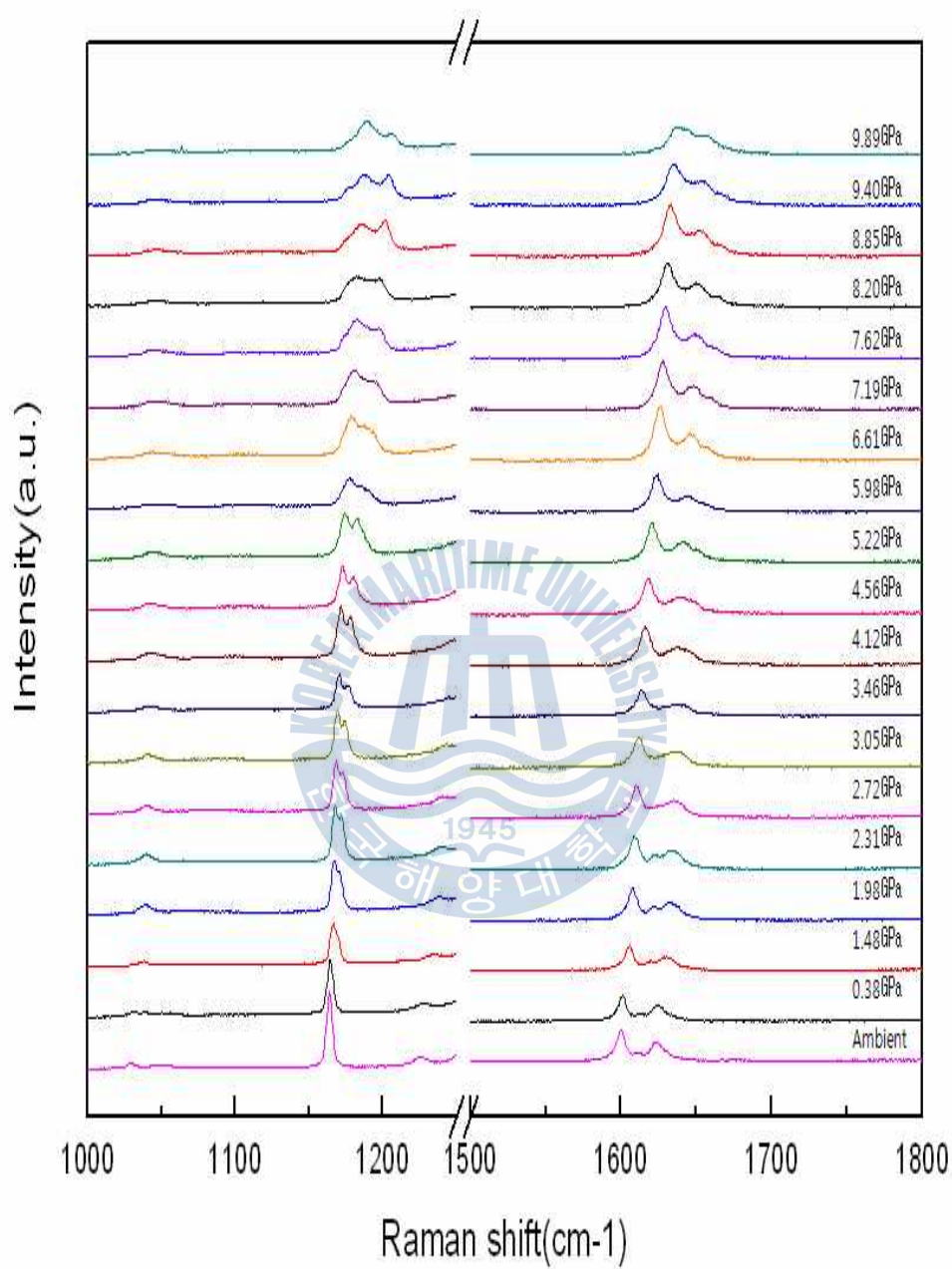


그림 3-14. 압력 증가에 따른 CH_3OH 포집 $\beta\text{-HQ}$ 의 라만 스펙트럼

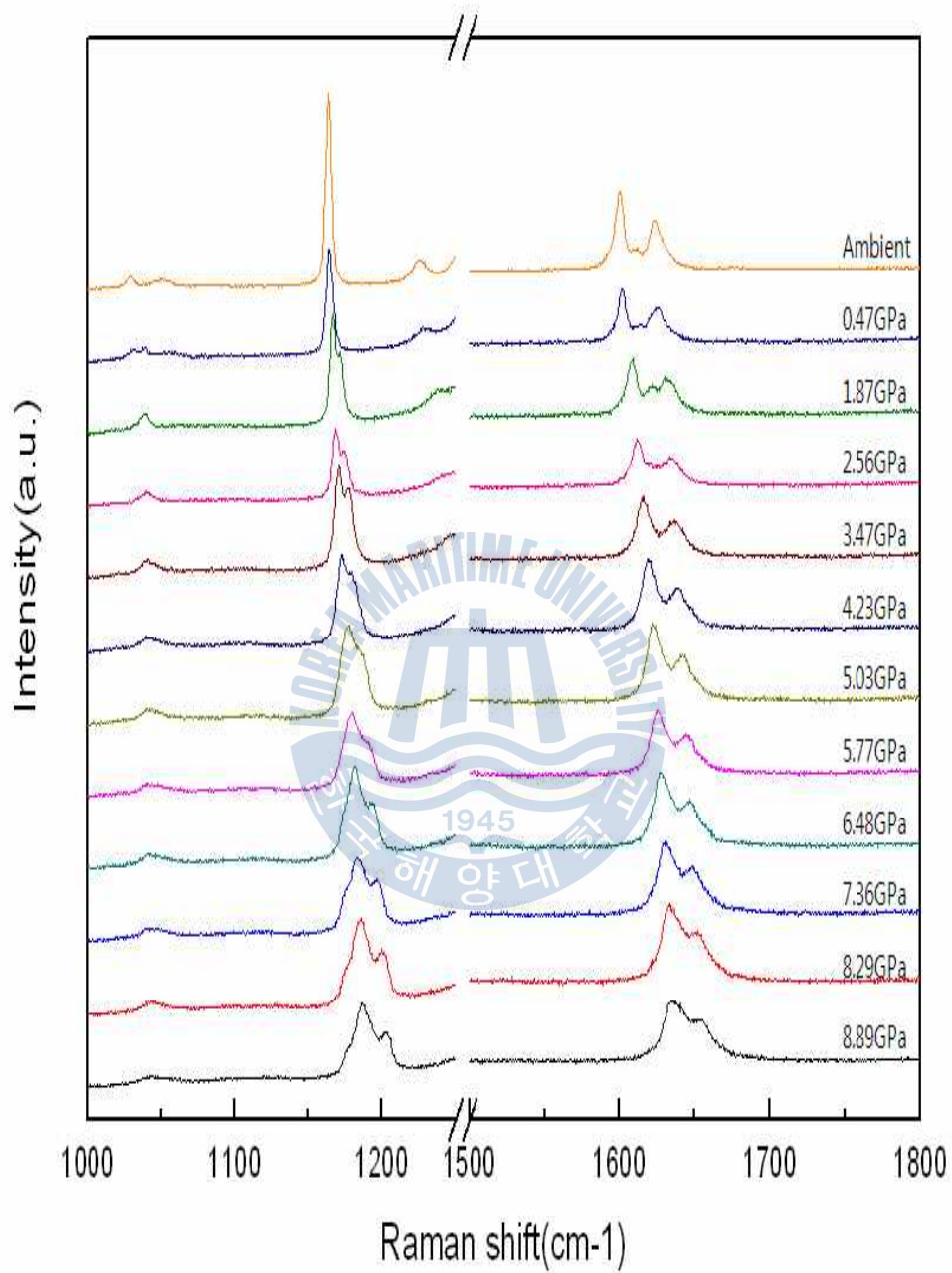


그림 3-15. 압력 해방에 따른 CH₃OH 포집 β-HQ의 라만 스펙트럼

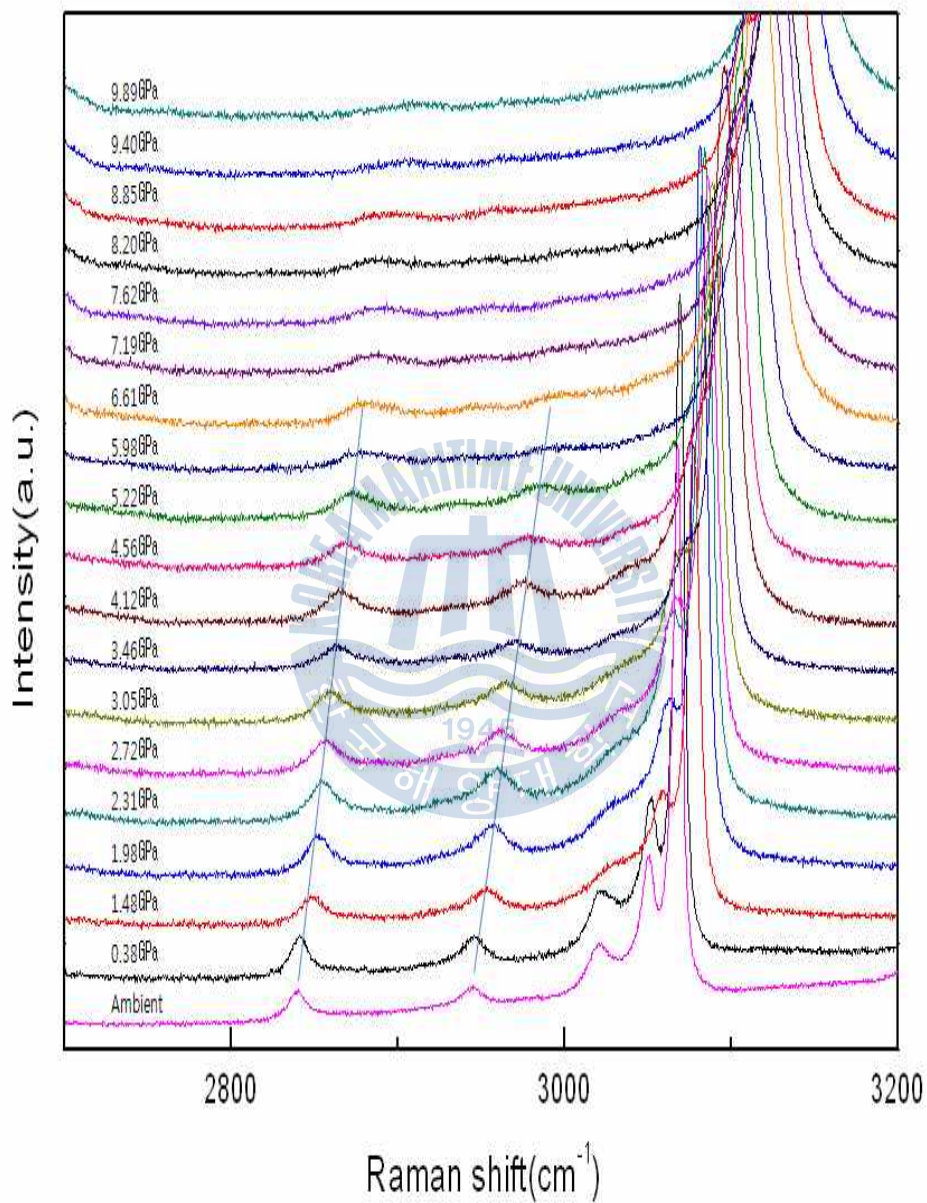


그림 3-16. 압력 증가에 따른 포집된 CH_3OH 의 라만 스펙트럼

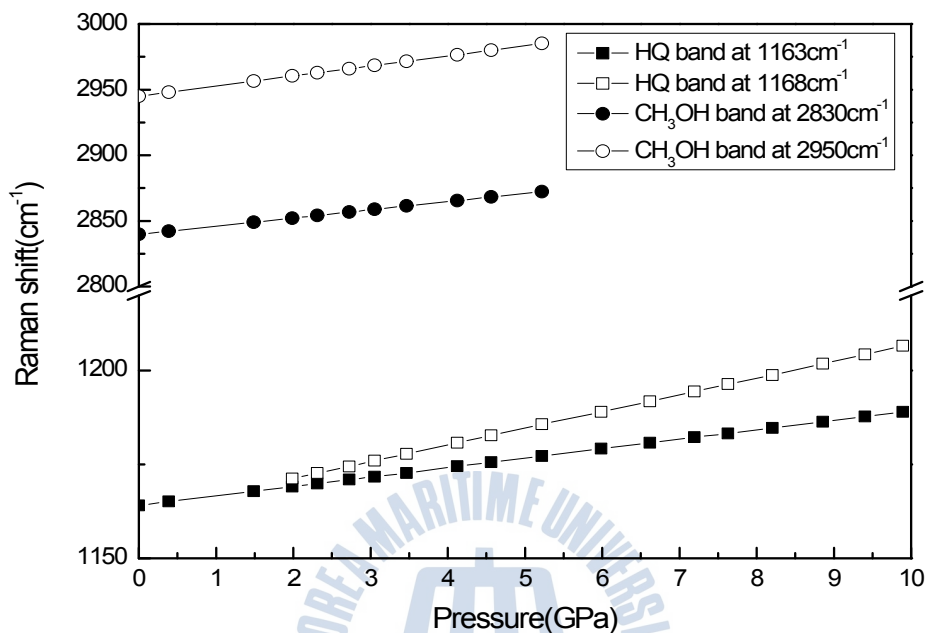


그림 3-17. 압력 변화에 따른 CH₃OH 포접 β-HQ와 CH₃OH의 라만 시프트 값

CH₃OH 포접 β-HQ의 구조적인 특징을 나타내는 1160cm⁻¹ 부근에서의 라만 피크는 압력의 증가에 따라 점차 1163과 1168cm⁻¹의 두 개의 피크로 나누어지며, 이는 α-HQ으로의 구조 변이를 의미한다. 또한, 포접된 CH₃OH의 2830과 2950cm⁻¹에서의 라만 피크의 경우 압력 증가에 따라 피크가 점차 사라지는 것을 확인 할 수 있다.

3.2.5 N₂가 포접된 하이드로퀴논의 변화

N₂가 포접된 하이드로퀴논(N₂ β-HQ)의 경우 약0~8GPa의 범위에서 약 0.5GPa 씩 압력변화를 주었다. 압력의 증가와 해방에 따른 1160cm⁻¹과 1600cm⁻¹에서의 구조적 특징을 나타내는 피크의 변화는 그림 3-18과 그림 3-19에 나타내었다.

그림 3-20은 압력변화에 따른 N₂ 피크를 나타내 것으로 N₂의 피크 위치인 2322cm⁻¹에서 압력에 따른 이동 현상을 나타낸 것으로, 5GPa 부근에서 N₂의 이동을 관찰 할 수 있다.

약 3GPa 부근에서 α-하이드로퀴논의 구조적 특징을 나타내는 피크가 나타남을 확인 할 수 있었으며, 약 6GPa 이후에서는 α-구조가 β-구조가 아닌 다른 형태로의 구조가 나타남을 알 수 있었다. 이때의 N₂의 피크와의 상관관계는 그림 3-21에 나타내었다.

N₂ β-HQ의 경우 압력의 증가에 따라서 점차 적으로 α-구조로 전환되는 것을 확인 할 수 있으며, 압력의 해방 이후에는 초기의 β-하이드로퀴논의 구조로 회복되는 것을 확인 하였다. α-구조로의 압력 변이가 나타나는 지점이 CH₄을 포접한 하이드로퀴논과 약간의 압력 차이가 있으며, β-구조에서 α-구조로의 변이 발생 시 N₂의 라만 시프트 값의 변화가 발생하는 것을 알 수 있다. 또한 약 6GPa 부근에서는 새로운 구조의 라만 스펙트럼을 보이면서 N₂ 피크의 이동이 나타나는 확인 할 수 있다. 또한, CH₄과 N₂를 포접한 하이드로퀴논은 CO₂를 포접한 하이드로퀴논에 비해서 낮은 압력에서 구조 변이가 나타남을 알 수 있다.

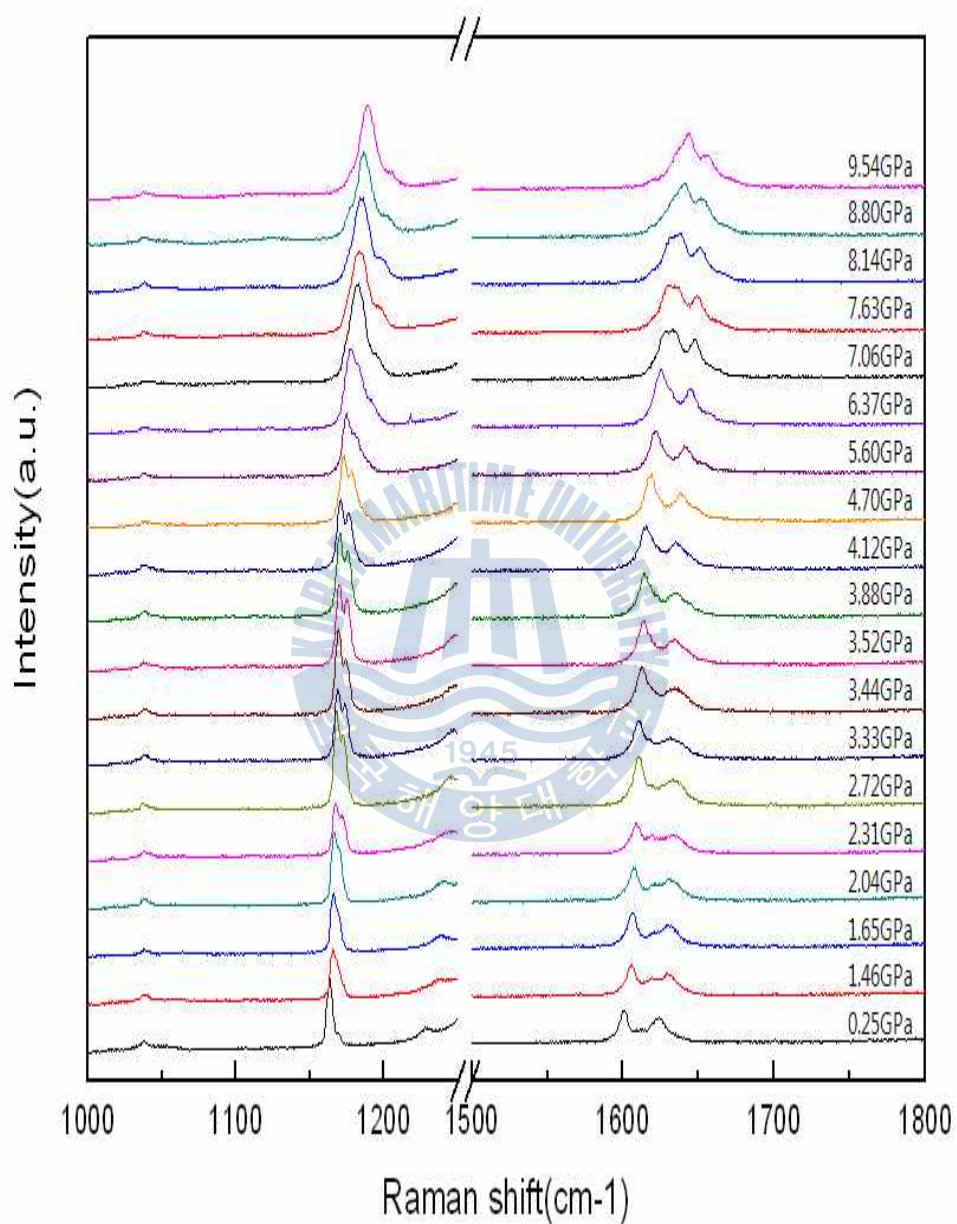


그림 3-18. 압력 증가에 따른 N₂ 포집 β-HQ의 라만 스펙트럼

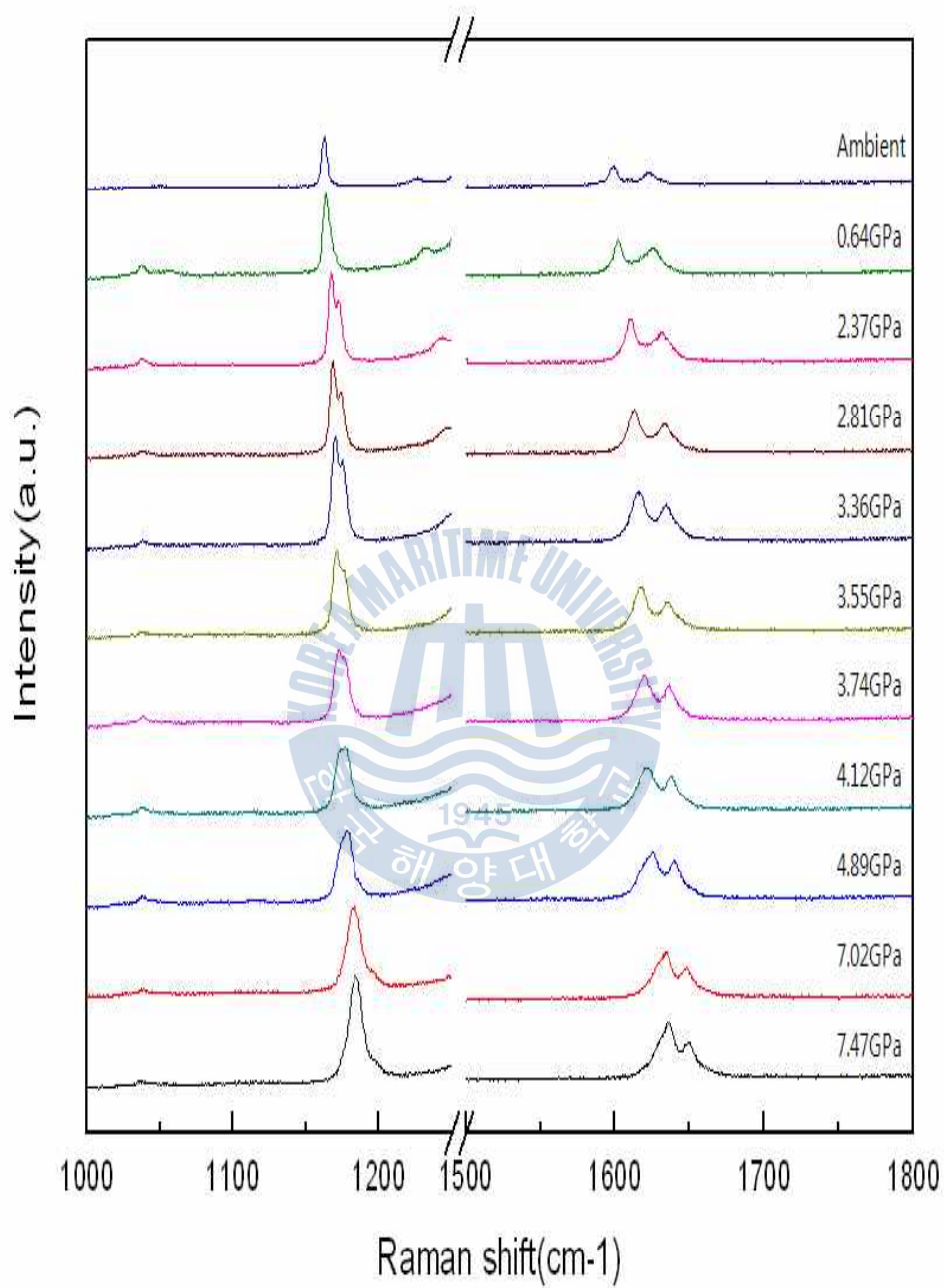


그림 3-19. 압력 해방에 따른 N_2 포집 β -HQ의 라만 스펙트럼

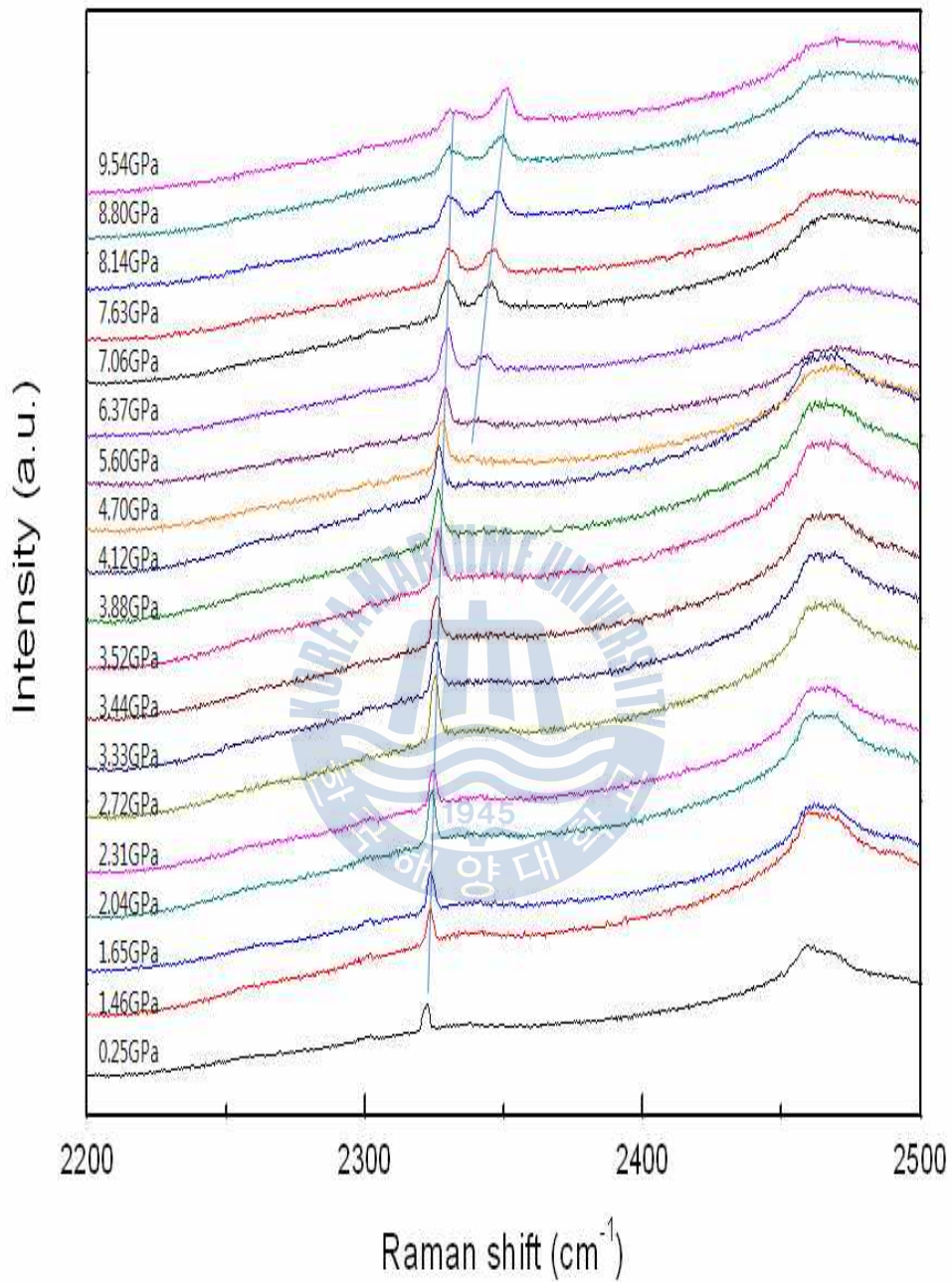


그림 3-20. 압력 증가에 따른 포접된 N_2 의 라만 스펙트럼

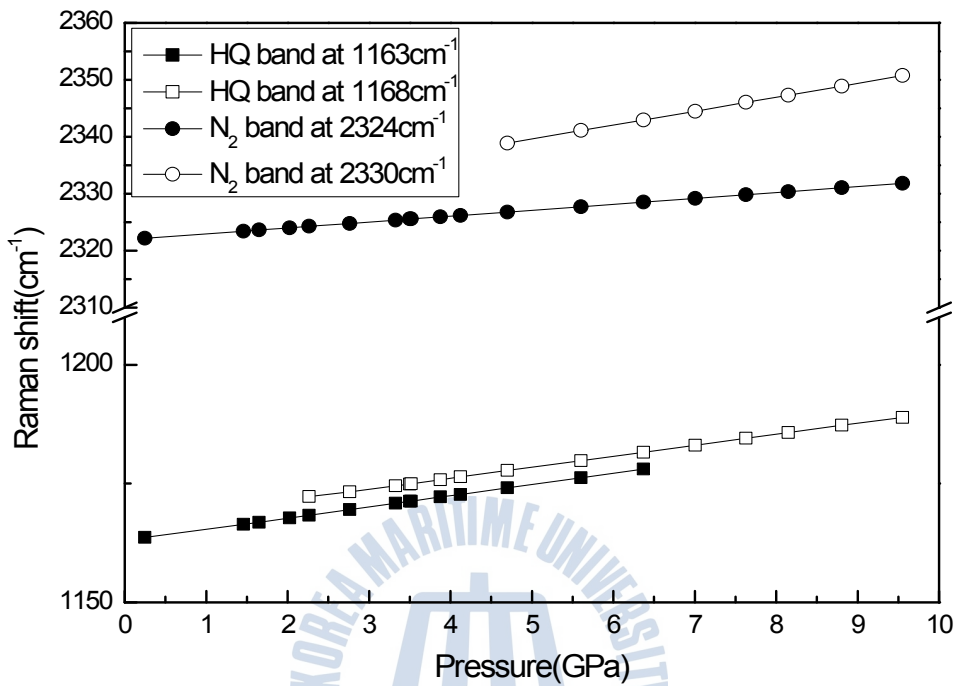


그림 3-21. 압력 변화에 따른 N₂ 포접 β-HQ와 N₂의 라만 시프트 값

N₂ 포접 β-HQ의 구조적인 특징을 나타내는 1160cm⁻¹ 부근에서의 라만 피크는 압력의 증가에 따라 점차 1163과 1168cm⁻¹의 두 개의 피크로 나누어지며, 이후 1163cm⁻¹의 라만 피크가 사라지는 것을 관찰 할 수 있다. 또한, 포접된 N₂의 2324cm⁻¹에서의 라만 피크 역시 1163cm⁻¹의 피크가 사라질 때 N₂의 가스상 라만 시프트 값인 2330cm⁻¹에서 라만 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 압력에 따른 구조 변이의 발생에 따른 포접된 N₂의 이동 현상을 의미한다.

3.2.6 빈 동공 하이드로퀴논의 변화

빈 동공 하이드로퀴논은 β -HQ 동공 구조 내에 객체 분자가 제거 된 것으로 라만 스펙트럼은 그림 3-1과 같이 β -구조와 거의 동일하다. 하지만 그림 3-22에서 나타나듯이 약 0~2GPa 압력 범위에서 약간의 압력 증가에 따른 1160cm^{-1} 과 1600cm^{-1} 에서의 피크는 약 0.25GPa에서 β -구조에서 α -구조로 변한다.

객체를 포접한 하이드로퀴논과는 달리 다소 낮은 압력인 0.25GPa에서 구조 변화가 발생하게 되며, 이는 그림 3-23에서 나타나듯이 압력을 해방 하더라도 초기의 상태가 아닌 α -구조인 순수한 하이드로퀴논의 구조를 나타낸다.

객체가 없는 상태의 빈 동공 구조의 경우 객체를 포접한 하이드로퀴논에 비해서 동공 구조의 안정성이 낮은 것으로 판단된다. 압력 증가에 따른 빈 동공 하이드로퀴논의 구조적 변화의 관계는 그림 3-24에 나타내었으며, 그림 3-24에 나타나듯이 낮은 압력에서의 구조 변이와 변이 후에 일정한 변화를 나타내는 것을 알 수 있다.

약 0.25GPa에서의 구조 변이가 발생하며 0.5GPa에서 완전한 α -구조의 피크가 나타나게 된다. 이후 압력의 증가에도 일정한 변화를 나타내며, 이는 초기 상태로 회복을 하지 못하고 순수한 상태로 완전한 구조 변이가 발생한다는 것을 의미한다.

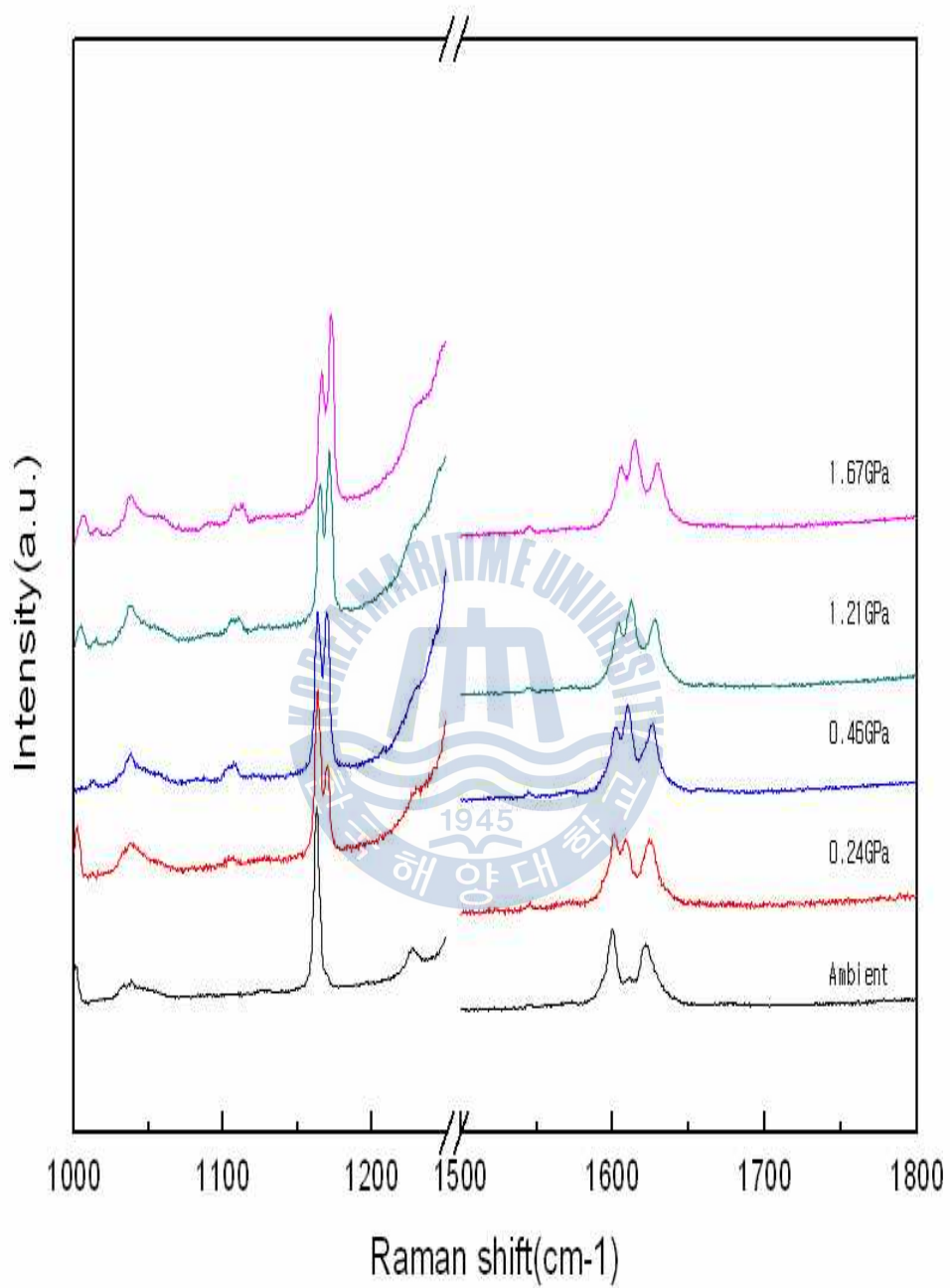


그림 3-22. 압력 증가에 따른 빈 동공 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼

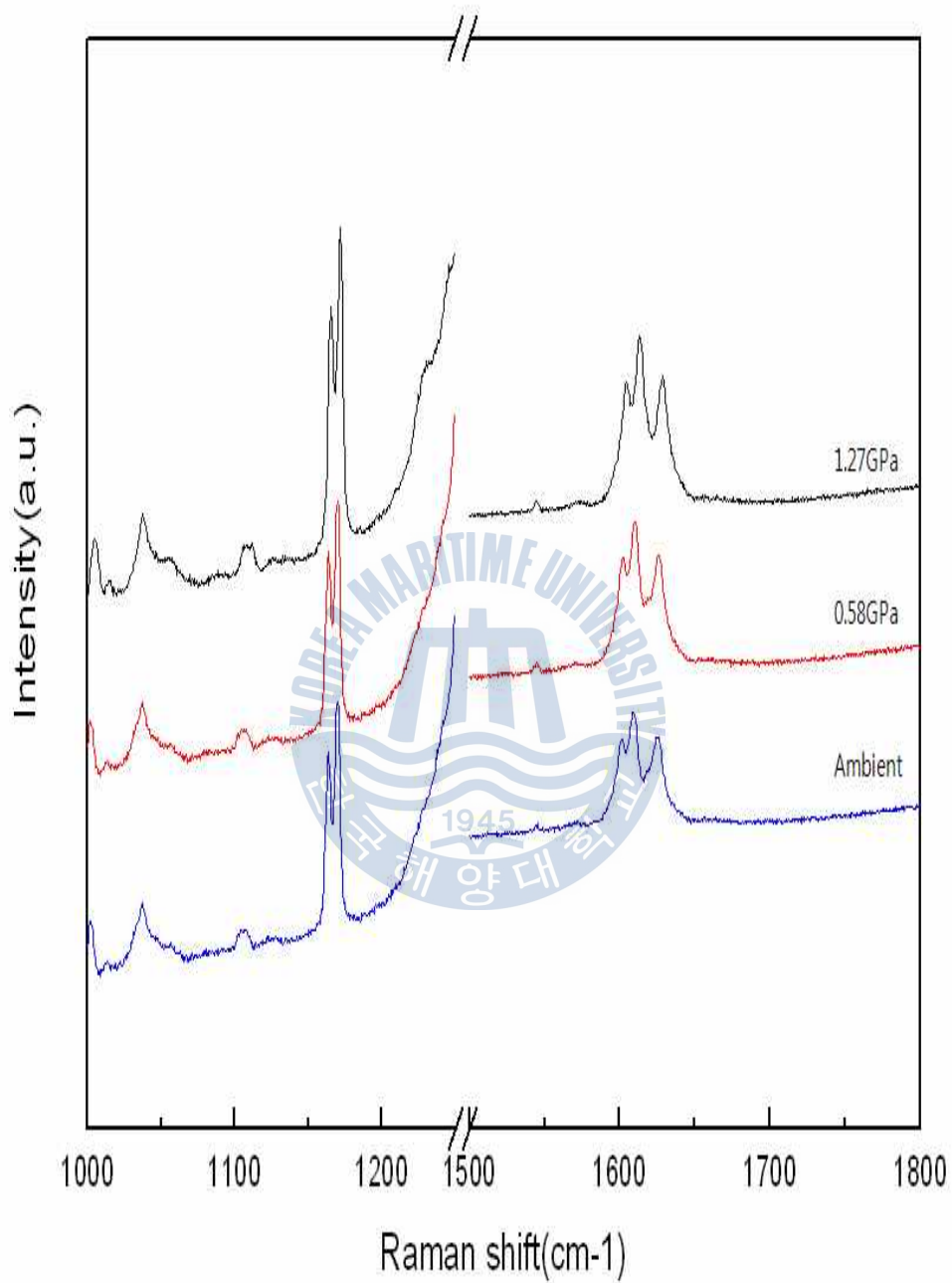


그림 3-23. 압력 해방에 따른 빈 동공 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼

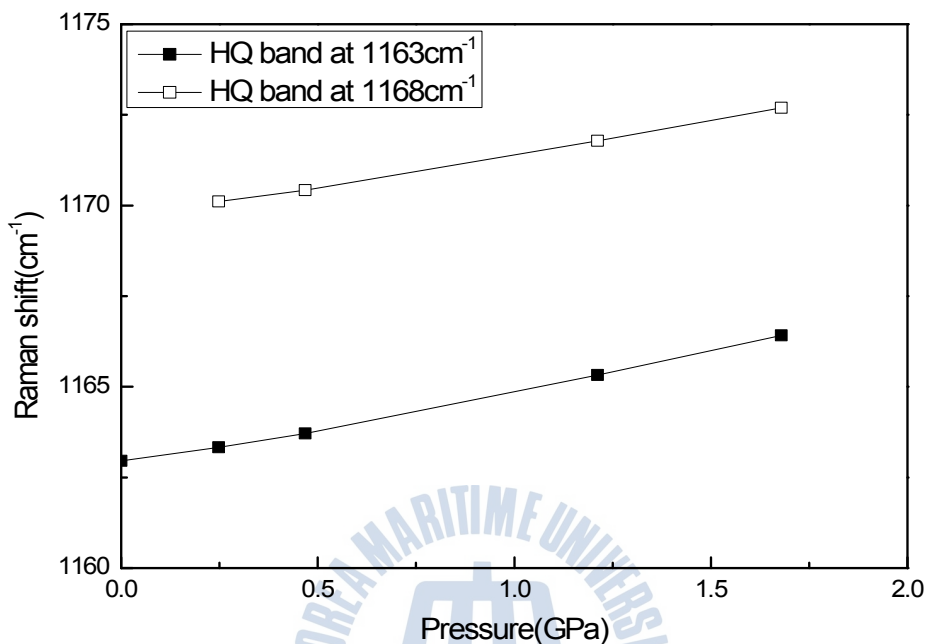


그림 3-24. 압력 변화에 따른 빈 동공 하이드로퀴논의 라만 시프트 값

β -HQ의 구조적인 특징을 나타내는 1160cm^{-1} 부근에서의 나타나는 하나의 라만 피크는 빈 동공 하이드로퀴논에서 동일하게 나타난다. 하지만, 압력의 증가에 따라 비교적 낮은 압력에서 1163 과 1168cm^{-1} 의 두 개의 피크로 나누어지며, 압력의 해방 이후에도 객체를 포접한 β -HQ 과는 달리 초기 상태로 회복되지 않음을 알 수 있다. 이는 빈 동공의 경우 객체를 포접한 β -HQ에 비해 구조적인 안정성이 낮음을 의미한다.

제 4 장. 결론

유기 크리스테인의 일종인 하이드로퀸은 크리스테인의 물리화학적 안정영역을 분석하기 위해서 주체인 하이드로퀸과 객체 분자를 가스상 반응과 재결정화 반응을 통해 합성을 하여 β -구조 하이드로퀸은 포접화합물을 제작하였다. 또한, 빈 동공을 가지는 하이드로퀸을 생성하여 크게 β -구조와 빈 동공 구조에 대해서 압력변화에 따른 구조 변이에 관한 실험을 진행하였다. 동일한 구조를 가지지만 객체의 포접 유무에 따른 구조적 안정영역을 분석하였으며, 포접된 객체 분자에 따른 주체-객체 상호작용에 대한 분석을 하였다. 이러한 분석을 위해서 다이아몬드 앤빌셀과 라만 분광학을 이용하여 연구를 수행하였다.

순수한 하이드로퀸과 객체를 포접한 하이드로퀸은, 빈 동공을 가지는 하이드로퀸의 압력 변화에 따른 구조의 변이 시점이 차이가 있다. 순수한 하이드로퀸의 경우 구조의 완전 파괴 이전까지는 구조적인 변화가 없으며, CO_2 β -하이드로퀸의 경우 약 5GPa 부근에서 α -구조로의 변이가 발생하기 시작한다. 또한 CH_4 β -하이드로퀸, CH_3OH β -하이드로퀸과 N_2 β -하이드로퀸의 경우에도 각각 4GPa, 6GPa, 3GPa 부근에서 구조 변이가 발생한다. β -하이드로퀸의 경우에 압력을 해방시켜 대기압 상태로 되돌렸을 때 대부분 초기 상태로의 되돌아가는 것을 확인하였다. 하지만 빈 동공 하이드로퀸의 경우에는 0.25GPa 부근에서 α -구조로의 구조 변이가 발생하였으며, 이는 압력을 감소시켜 대기압 상태로의 전환이후에도 초기 상태로의 회복이 되지 않고 순수한 하이드로퀸의 상태 즉, α -구조를 나타내었다. 이는 빈 동공 하이드로퀸의 구조가 객체를 포접한 β -하이드로퀸에 비해서 물리화학적, 구조적 안정성이 낮다는 것을 나타낸다. β -하이드로퀸의 경우 압력이 증가하면서 객체분자의 피크가 이동하는 경향을 보여주는데 이러한 현상은 압력증가로 인해 구조의 변이가 발생하게 되고, 이에 따라 포접된 객체 분자의 안정성 저하를 나타낸다.

포접된 객체 분자의 종류에 따라 안정영역의 차이가 조금씩 달라지는데 이는 포접 객체 분자의 크기와 동공 구조 간의 상관관계에 의한 것으로 예측된다.

이러한 현상은 기존 크러스레이트에서 다루어지던 열역학적 안정성과 열분석에 대한 연구와는 달리 압력 변화에 따른 크러스레이트 구조 안정성과 동공 변이 과정을 관찰하여 주체-객체 적합성에 대한 물리화학적 데이터를 제시하는 것이다. 또한, 고압 환경에 따른 구조 변이를 통해서 하이드로퀸논 크러스레이트의 가스저장 성능 향상 및 혼합 가스에서의 특정 객체의 선택적인 포접이 가능한 동공의 설계를 할 수 있을 것이다.

본 연구에서의 결과는 주체인 유기물과 객체 분자간의 결합특성 및 상호작용에 대한 많은 정보를 제공하며, 크러스레이트의 상태도를 이해하는데 유용하게 이용될 것이다. 압력 변화에 따른 크러스레이트 동공 설계 기술을 산업체에 응용한다면 메탄, 수소 등 에너지가스의 수송 및 가스저장 등과 같은 새로운 개념의 공정개발에 기여할 수 있을 것이다. 또한 실험을 통하여 얻어진 물리화학적 데이터는 크러스레이트 관련 신소재 개발을 위한 기본데이터로 활용될 수 있을 것이며, 물리화학적 안정성 파악을 위한 다이아몬드 앤빌셀을 이용한 라만 분광학적 분석은 동공구조에 따른 주체-객체 상호작용을 이해하는데 매우 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

참고문헌

- Atwood, J. L., Davies, J. E. D., MacNicol, D. D. 《Inclusion Compounds》, London, Academic Press (1984)
- Bell, P. M., Mao, H. K. 「Absolute pressure measurements and their comparison with the ruby fluorescence (R1) pressure scale to 1.5 Mbar」, *Carnegie Inst Washington Year Book*, 78, 665-669 (1979)
- Daschbach, J. L., Chang, T.-M., Corrales, R., Dang, L. X., McGrail, P. 「Molecular Mechanisms of Hydrogen-Loaded β -Hydroquinone Clathrate」, *J. Phys. Chem. B*, 110, 17291-17295 (2006)
- Jang, J. S., Jeon, T.-I., Lee, Y.-J., Yoon, J.-H., Lee, Y. 「Characterization of α -hydroquinone and β -hydroquinone clathrates by THz time-domain spectroscopy」, *Chem. Phys. Lett.* 468, 37-41. (2009)
- Kvenvolden, K. A. 「Potential Effects of Gas Hydrate on Human Welfare」 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96, 3420-3426 (1999)
- Lee, J.-W., Lee, Y., Takeya, S., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Lee, Y.-J., Yoon, J.-H. 「Gas-Phase Synthesis and Characterization of CH_4 -Loaded Hydroquinone Clathrates」, *J. Phys. Chem. B*, 114, 3254-3258 (2010)

Mak, T. C. W., McMullan, R. K. 「Polyhedral clathrate hydrate. X. Structure of the double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sulfide」, *J. Chem. Phys.* 42, 2732-2737 (1965)

Mao, H. K., Bell, P. M., Shaner, J. W., Steinberg, D. J. 「Specific volume measurements of copper, molybdenum, palladium, and silver and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar」, *Appl. Phys.* 49, 3276-3283 (1978)

Mao, W. L., Mao, H.-K. 「Hydrogen storage in molecular compounds」, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 101, 708-710 (2004)

Mao, W. L., Mao, H.-K., Goncharov, A. F., Struzhkin, V. V., Guo, Q., Hu, J., Shu, J., Hemley, R. J., Somayazulu, M., Zhao, Y. 「Hydrogen clusters in clathrate hydrate」, *Science*. 297, 2247-2249 (2002)

McMullan, R. K., Jeffrey, G. A. 「Polyhedral clathrate hydrate. IX. The structure of ethylene oxide hydrate」, *J. Chem. Phys.* 42, 2725-2732 (1965)

Mock J. E., Myers J. E., Trabant E. A. 「Crystallization of the rare-gas clathrates」, *Ind. Eng. Chem.* 53, 1007-1010 (1961)

Nakano, S., Moritoki, M., Ohgaki, K. 「High-pressure phase equilibrium and Raman microprobe spectroscopic studies on CO₂ hydrate system」, *J. Chem. Eng. Data*. 43, 807-810 (1998)

Palin, D. E., Powell, H. M. 「Hydrogen bond linking of quinol molecules」, *Nature*. 156, 334-335 (1945)

Patchkovskii, S., Tse, J. S. 「Thermodynamic stability of hydrogen clathrates」, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 100, 14645-14650 (2003)

Ripmeester, J. A., Tse, J. S., Ratcliffe, C. I., Powell, B. M. 「A new clathrate hydrate structure」, *Nature*. 325, 135-136 (1987)

Sloan Jr, E. D. 「Clathrate Hydrates of Natural Gases」 2nd ed.; Marcel Dekker: New York (1998)

Uchida, T., Ohmura, R., Ikeda, I. Y., Nagao, J., Takeya, S., Hori, A. 「Phase equilibrium measurements and crystallographic analyses on structure-H type gas hydrate formed from the CH₄-CO₂ Neohexane-water system」, *J. Phys. Chem. B*. 110, 4583-4588 (2006)

Udachin, K. A., Ripmeester, J. A. 「A complex clathrate hydrate structure showing bimodal guest hydration」, *Nature*. 397, 420-423 (1999)

Van der Waals, J. H., Platteeuw, J. C. 「Clathrate Solutions」, *Adv. Chem. Phys.* 2, 1 (1959)

Yoon, J. -H., Lee, Y. -J., Park, J., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Komai, T., Takeya, S., Han, S. S., Lee, J. -W. and Lee, Y. 「Hydrogen molecules trapped in interstitial host channels of α -Hydroquinone」, *Chem. Phys.* 10, pp. 352-355 (2009)