



저작자표시-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



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.

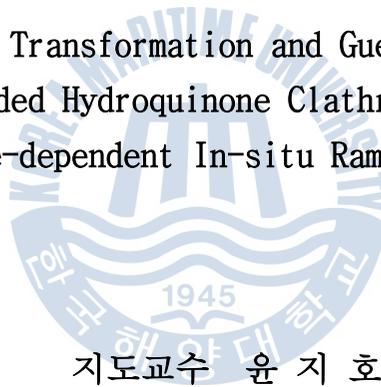
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

온도의존 실시간 라만분석을 통한
메탄올 하이드로퀴논의 구조적 변화
및 객체 거동에 관한 연구

Structural Transformation and Guest Dynamics of
Methanol-loaded Hydroquinone Clathrates Observed by
Temperature-dependent In-situ Raman Spectroscopy



지도교수 윤 지 호

2012년 2월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

남 병 옥

본 논문을 남병욱의 공학석사
학위논문으로 인준함.



2011년 12월

한국해양대학교 대학원

목 차

Abstract

제 1 장 서 론	1
1.1 연구배경	1
1.1.1 가스하이드레이트 (gas hydrate)	3
1.1.2 하이드로퀴논 (hydroquinone)	11
1.1.3 메탄올 (Methanol)	13
1.2 연구범위	14
제 2 장 실험장비 및 방법	15
2.1 메탄올 하이드로퀴논 제작	15
2.2 High resolution powder X-ray diffraction	15
2.2.1 실험원리	15
2.2.2 실험장비 및 방법	17
2.3 Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy	19
2.3.1 실험원리	19
2.3.2 실험장비 및 방법	21
2.4 Raman spectroscopy	23
2.4.1 실험원리	23
2.4.2 실험장비 및 방법	26
제 3 장 실험결과 및 토의	28
3.1 하이드로퀴논 내 메탄올 포집 유무 확인	28
3.1.1 X선 회절분석 결과	28
3.1.2 핵자기 공명 분광 측정 결과	32

3.2 메탄올 하이드로퀴논의 열역학적 안정영역 파악	36
3.2.1 Raman 분광 측정 결과	36
3.2.2 In situ Raman 분광 측정 결과	38
제 4 장 결 론	46
참고문헌	48



그림목차

그림 1-1	NGH의 상변화에 따른 부피 비교	3
그림 1-2	두 개의 5^{12} 동공과 6개의 $5^{12}6^2$ 동공으로 이루어진 하이드레이트 구조 I의 결정 구조	6
그림 1-3	16개의 5^{12} 동공과 8개의 $5^{12}6^4$ 동공으로 이루어진 하이드레이트 구조 II의 결정 구조	8
그림 1-4	3개의 5^{12} 동공과 2개의 $4^35^66^3$, 1개의 $5^{12}6^8$ 동공으로 이루어진 하이드레이트 구조 H의 결정 구조	10
그림 1-5	(a) α 구조 하이드로퀴논과 (b) β 구조 하이드로퀴논의 수소 결합 구조	12
그림 2-1	결정에 대한 X선 회절	16
그림 2-2	포항가속기연구소의 8C2 beam-line high resolution powder X-ray diffraction	18
그림 2-3	NMR 분광기의 기본구조	20
그림 2-4	한국기초과학지원연구원의 400 MHz Solid State NMR	22
그림 2-5	라만 산란현상의 종류	23
그림 2-6	라만 현상의 모식도	24
그림 2-7	사염화탄소의 진동라만 스펙트럼	25
그림 2-8	라만 분광기의 모식도	27

그림 3-1	(a) α 구조의 하이드로퀴논, (b) empty- β 구조의 하이드로퀴논, (c) β 구조의 하이드로퀴논의 X선 회절분석 결과	28
그림 3-2	메탄올 하이드로퀴논의 X선 회절 결과	30
그림 3-3	(a) α 구조의 하이드로퀴논, (b) 이산화탄소 β 구조의 하이드로퀴논, (c) empty- β 구조 하이드로퀴논의 NMR 측정결과	32
그림 3-4	메탄올 하이드로퀴논의 NMR 측정 결과	34
그림 3-5	(a) α 구조의 하이드로퀴논, (b) empty- β 구조의 하이드로퀴논, (c) 메탄올 하이드로퀴논의 라만 분석 측정 결과	36
그림 3-6	온도에 따른 메탄올 하이드로퀴논의 실시간 라만 분석 측정 결과	38
그림 3-7	온도에 따른 메탄올 하이드로퀴논의 실시간 라만 분석 측정 결과 중 3627 cm^{-1} 피크부분	40
그림 3-8	하이드로퀴논(검은 실선)과 메탄올(파란 실선)의 Intensity 비 비교	42
그림 3-9	β 구조의 메탄올 하이드로퀴논의 온도에 따른 변화 양상	44

표 목차

표 1	하이드레이트의 구조의 결정학적 특성	4
표 2	하이드로퀴논의 물리화학적 성질	12



Structural Transformation and Guest Dynamics of Methanol-loaded Hydroquinone Clathrates Observed by Temperature-dependent In-situ Raman Spectroscopy

Nam Byong Uk

Department of Ocean Energy & Resources Engineering

*Graduate School of
Korea Maritime University*

Abstracts

Hydroquinone (HQ) clathrate is one of the inclusion compounds formed from two or more molecular species and associated with the enclosure of guest molecules within hydrogen-bonded framework formed by the HQ host molecules. The crystal structure of methanol-loaded HQ clathrate was checked by X-ray diffraction and nuclear magnetic resonance spectroscopy. The structural transition from methanol-loaded HQ clathrate to crystalline α -form HQ was observed by in-situ Raman spectroscopy as a function of temperatures. The vibrational Raman bands at 1160 and 1600 cm^{-1} were used as an indication to determine the structural transition of the HQ clathrate. Temperature-dependent Raman measurements showed that the methanol-loaded HQ clathrate is stable at temperatures below 380 K and gradually transforms to the crystalline α -form HQ between 380–410 K. At the transition region, we observed a dramatic decrease of the O-H stretching Raman band of methanol at 3627 cm^{-1} , indicating the rapid release of methanol molecules from the HQ clathrate framework.

제 1 장 서론

1.1 연구배경

최근, BRICs(Brasil, Russia, India, China)등의 신흥경제국 및 개발도상국들의 급격한 고도의 경제적 성장에 따라 석유, 석탄 및 천연가스 등의 화석연료의 사용량이 현저하게 증가하고 있으며, 화석연료의 연소과정에서 부득이하게 발생하는 유해물질들은 심각한 환경오염을 초래하고 있다. 특히 이산화탄소의 경우 산업혁명 이전인 1750년과 1880년대 사이에 대기 중 농도가 280 ppm 정도에 불과하였지만 20세기말에 들어서면서 350 ppm으로 약 25 % 증가된 것으로 조사되었다. 대기 중 이산화탄소의 증가는 지구의 온실효과를 일으키며 지구 환경에 큰 영향을 끼치게 된다. 이에 1997년 12월 선진 38개국이 일본 교토에서 2008 ~ 2012년 사이에 온실가스 배출량을 1990년 수준의 5.2 %로 감축시켜야 한다는 교토의정서를 채택하였다. 당시 우리나라는 개도국 중 하나로 감축의 의무가 없었으나 온실가스 배출량이 약 0.8만 톤으로 세계 10위권 내에 들어서면서 2013년부터는 온실가스 감축 의무를 이행해야 하는 실정이다. 따라서 대기 중 이산화탄소의 농도를 낮추기 위한 연구가 활발히 수행 중에 있다(김철희, 2007).

또한 이산화탄소를 발생시키는 화석연료를 대신하는 무공해, 재생 가능한 새로운 에너지로서 태양열, 조력, 풍력 등의 자연에너지와 물을 원료로 하는 수소에너지 등에 대한 연구가 진행되고 있다. 그 중에서 수소에너지는 수소를 연료로 사용할 경우 연소 시 극소량의 NO_x(질소산화물)가 발생하는 것을 제외하고는 공해물질이 생성되지 않으며, 직접 연소에 의한 연료 또는 산소와 반응시켜 전기를 발생하는 연료전지로 이용이 가능하다. 또한 수소는 무한히 존재하는 물을 원료로 하여 제조할 수 있으며, 사용 후에는 다시 물로 재순환이 가능하다. 현재 이러한 수소를 저장하는 방법으로는 액체수소저장법, 기체수소저장

법, 수소저장합금의 형태가 있다. 기체수소저장법은 높은 수소저장능력을 갖는 반면에 이를 저장하기 위한 고압이 필요하고 상온에서 수소를 다루는 위험성을 가지기 때문에 수소기체를 극히 저온에서 압축시켜 액체수소를 만들어 저장하는 액체수소저장이 응용되기 시작하였다. 하지만 수소의 끓는점은 20 K (-252.15 °C)로 매우 낮아 액체수소를 보관하기 위해서는 완벽히 열을 차단할 수 있는 저온용기가 필요하고 저장 중에도 계속 기체 상태로 증발하는 어려움이 있다(Lee and Kim, 2006).

이러한 이산화탄소를 인위적으로 저장하여 대기 중의 이산화탄소 함량을 줄이는 이산화탄소 저장과 에너지원으로서의 수소의 안전한 수송 및 저장을 위하여 크러스레이트 포접화합물을 이용하여 저장하는 방법이 활발히 연구되고 있으며 연구되고 있는 포접화합물의 종류로는 가스하이드레이트와 유기 크러스레이트의 일종인 하이드로퀸, 플러렌 등이 있다.



1.1.1 가스하이드레이트 (gas hydrate)

가스하이드레이트란 저온·고압의 조건에서 수소결합으로 구성된 물 분자 (host)의 동공(cage)내로 메탄, 이산화탄소, 질소 등과 같은 가스분자(guest)가 들어가 물 분자와 서로 물리적인 결합에 의해서 형성되는 포접화합물로서 외관상 얼음과 유사하나 결정구조는 매우 다른 모습을 보이고 있다.

그림 1-1은 천연가스 하이드레이트(Natural Gas Hydrate, NGH)의 해리 시 천연가스와 물의 부피를 나타내고 있다. 이론적으로 단위부피당 약 170배의 가스 압축력을 갖기 때문에 천연가스나 메탄가스등의 에너지 저장에 매우 효율적으로 사용될 수 있다(Sloan, 1998).

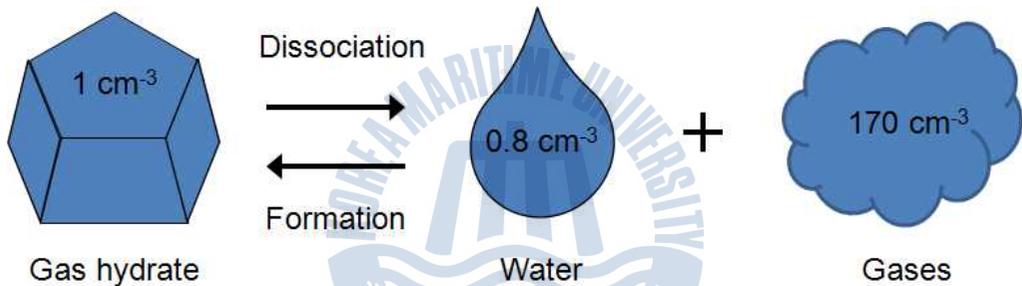


그림 1-1. NGH의 상변화에 따른 부피 비교

가스 하이드레이트의 결정 동공은 Jeffrey가 제안한 명명법에 의해 $n^i m^j$ 로 표기되며 동공의 유형으로는 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $5^{12}6^8$, $4^3 5^6 6^3$ 이 있으며, 예를 들어 $5^{12}6^2$ 는 12개의 5각형 면과 2개의 6각형 면으로 이루어진 14면체의 동공을 말한다(Jeffrey, 1984).

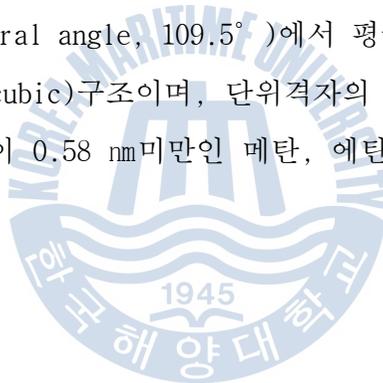
가스하이드레이트를 구성하는 결정구조는 동공에 포집되는 가스 분자의 크기에 따라 McMullan and Jeffrey가 발견한 구조 I, Mak and McMullan이 발견한 구조 II, 그리고 Ripmeester 등의 연구진에 의해서 밝혀진 구조 H와 같이 크게 3가지로 구분되며, 각 구조의 결정학적 특성과 기하학적 구조를 표 1에 나타내었다.

표1. 하이드레이트의 구조의 결정학적 특성

Hydrate crystal structure	I		II		H		
Crystal type	cubic		cubic		hexagonal		
Space group	Pm3n		Fd3m		P6/mmm		
Lattice parameters(nm)	a=1.293		a=1.731		a=1.226, c=1.017		
Cavity	small	large	small	large	small	medium	large
Cavity type	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Number of cavities	2	6	16	8	3	2	1
Average cavity radius(nm)	0.391	0.433	0.3902	0.4683	0.391 ^a	0.406 ^a	0.571 ^a
Variation Radius ^b (%)	3.4	14.4	5.5	1.73	Not Available		
Coordination number ^c	20	24	20	28	20	20	36
Number of water molecules in the unit cell	46		136		34		
Ideal composition ^d	6X · 2Y · 46H ₂ O		8X · 16Y · 136H ₂ O		1X · 3Y · 2Z·34H ₂ O		

- a. Estimates of structure H cavities from geometric models.
 b. Variation in distance of oxygen atoms from center of cage.
 c. Number of oxygens at the periphery of each cavity.
 d. X and Y refer to large voids and 12-hedra, respectively;
 Z indicates the $4^35^66^3$ cavity.

하이드레이트 구조 I 은 McMullan and Jeffrey에 의해 에틸렌 옥사이드의 X선 회절분석 연구결과 밝혀졌다(McMullan and Jeffrey, 1965). 그림 1-2와 같이 구조 I 의 기본 구조는 1,203 nm의 차원을 가지며, 작은 동공인 2개의 12면체(Pentagonal Dodecahedron: 5^{12})와 큰 동공인 6개의 14면체(Tetrakaidcahedron; $5^{12}6^2$)로 구성되어 있다. 작은 동공인 12면체는 대표적인 하이드레이트의 구조인 구조 I, 구조 II, 구조 H에 공통적으로 포함되어 있는 유클리드 식에 의해 증명되는 가장 큰 오각다면체이며 각각 0-0-0 결합각(109.5°)을 가지고 있다. 큰 동공인 14면체는 하나의 육각형 면에 각각의 오각형 면이 붙어있는 두 개의 컵으로 형성되어 있으며 구조 I, 구조 II를 이루는 동공 중에 가장 비구면의 형태를 지니고 있다. 이러한 동공으로 이루어진 구조 I 은 수소 결합의 길이가 0.2766 nm에서 0.2844 nm에 달하며, 결합각은 105.5° 에서 124.3° 사이로 사면체형 각(tetrahedral angle, 109.5°)에서 평균 3.7° 의 편차를 가지고 변한다. 형태는 입방체(cubic)구조이며, 단위격자의 크기는 1.293 nm이다. 일반적으로 가스분자 직경이 0.58 nm미만인 메탄, 에탄, 질소, 이산화탄소 등이 구조 I 을 형성한다.



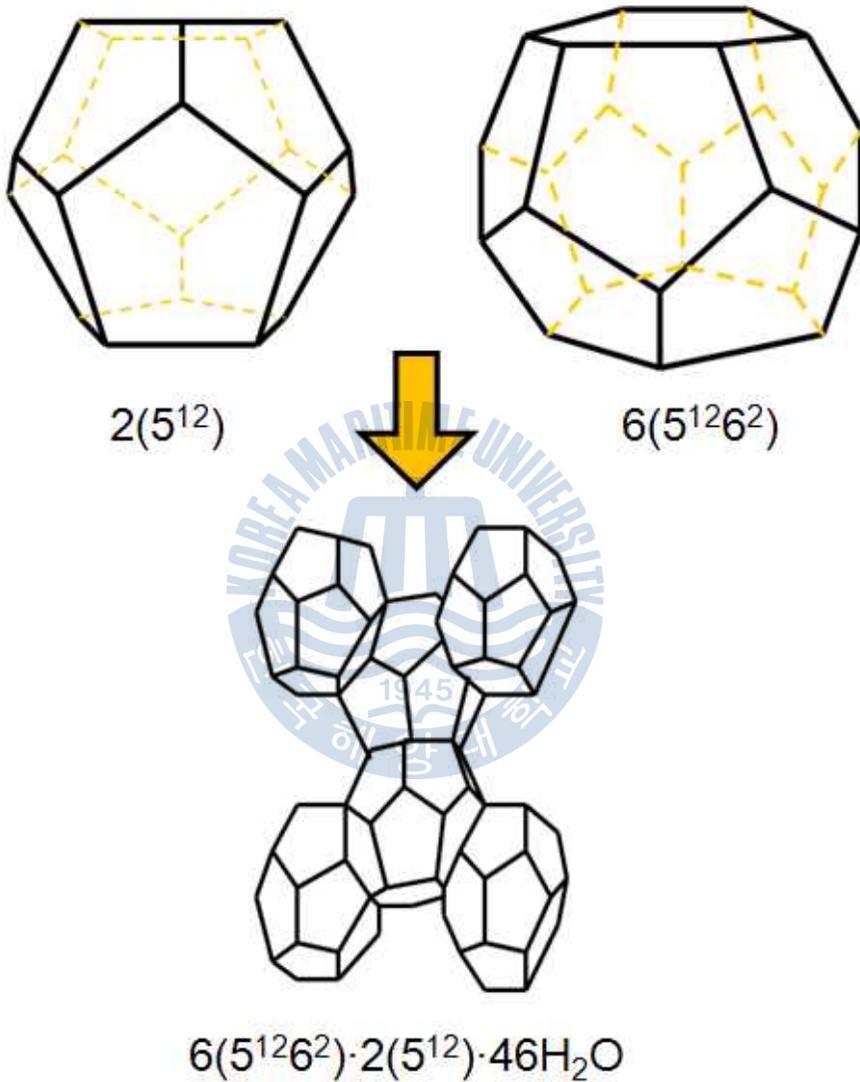


그림 1-2. 두 개의 5^{12} 동공과 6개의 $5^{12}6^2$ 동공으로 이루어진 하이드레이트 구조 I의 결정 구조

Mak and McMullan에 의해 THF(Tetrahydrofuran)와 황화수소를 X선 회절 분석한 결과 밝혀진 하이드레이트 구조 II는 그림 1-3과 같이 다이아몬드 형태의 격자를 가지며 16개의 12면체(5^{12})와 8개의 16면체($5^{12}6^4$)로 구성되어 있다(Mak and McMullan, 1965). 구조 II에서의 작은 동공인 12면체의 경우 구조 I에서의 작은 동공과 같은 형태이지만 표 1에서 확인할 수 있듯이 구조 II를 구성하면서 동공의 반경이나 물 분자와의 Variation Radius가 구조 I에서의 12면체와 차이가 있는 것을 알 수 있다. 이는 구조 II의 작은 동공인 12면체가 구조 II의 큰 동공과 결합하며 뒤틀림이 생기기 때문이다. 구조 II에서의 큰 동공인 16면체는 각각의 육각형의 면이 오각형의 면으로 싸여있는 모양으로 대표적인 하이드레이트를 이루는 다섯 가지의 동공 중에서 가장 구형을 띠고 있다. 이러한 동공들로 이루어진 구조 II는 수소결합의 길이가 0.2767 nm에서 0.812 nm까지 변하며, 결합각은 105.73° 에서 119.87° 사이로 사면체형 각에서 평균 3.0° 의 편차를 가지고 변한다. 구조 II 또한 구조 I 과 마찬가지로 입방체 구조이며, 단위격자의 크기는 1.731 nm이다. 가스분자의 직경이 0.59 ~ 0.69 nm 인 프로판과 이소부탄(iso-butane), 옥탄 등이 구조 II를 이루는 가스에 속한다.

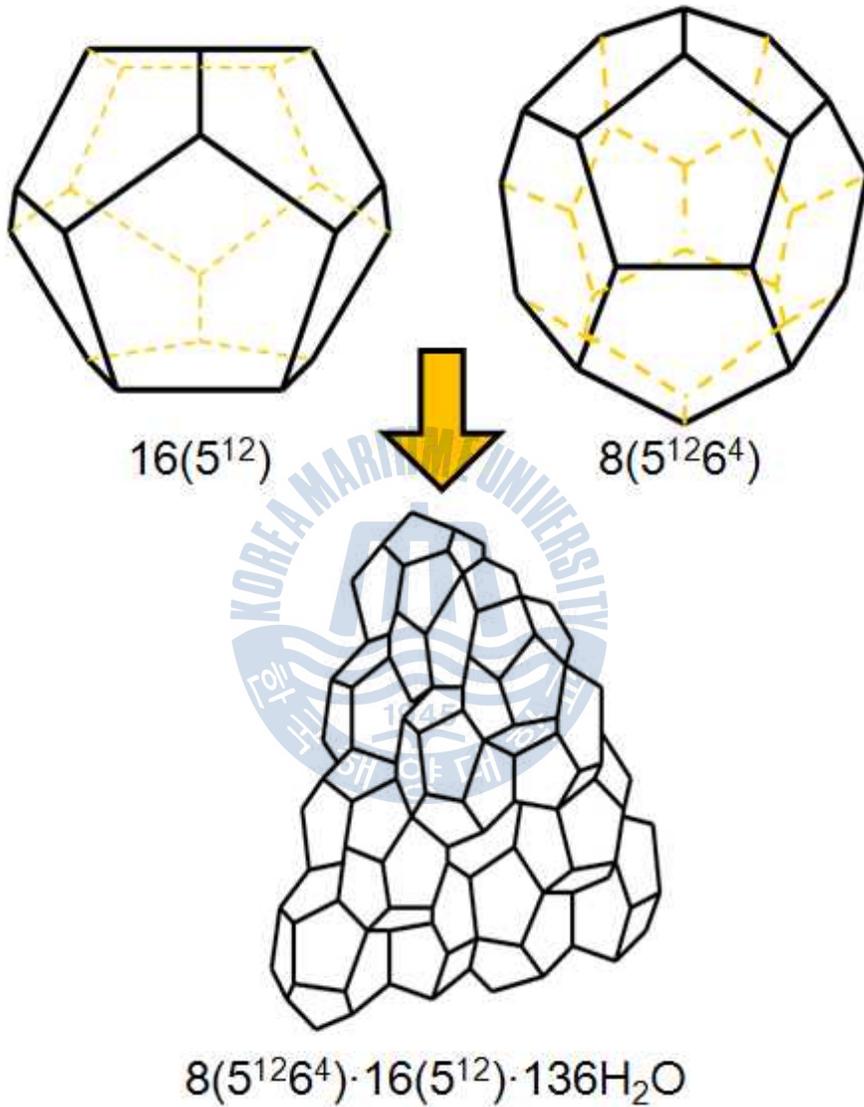


그림 1-3. 16개의 5^{12} 동공과 8개의 $5^{12}6^4$ 동공으로 이루어진 하이드레이트 구조 II의 결정 구조

일반적으로 노르말 부탄(n-butane)보다 분자 직경이 큰 분자들은 가스 하이드레이트를 형성시키지 못한다고 알려져 왔으나 Ripmeester 등의 연구진이 메틸시클로hex산과 네오hex산 등을 핵자기 공명 분광법과 X선 회절 분석한 결과 구조 H를 이루는 것으로 밝혀졌다(Ripmeester et al., 1987). 구조 H는 그림 1-4와 같이 3개의 12면체(5^{12}), 2개의 다른 12면체($4^35^66^3$) 및 1개의 20면체($5^{12}6^8$) 동공의 결합으로 구성되어 있다. 구조 H는 구조 I, 구조 II와는 다르게 작은 동공과 큰 동공 이외에도 중간 동공을 가지고 있어 세 개의 동공으로 이루어진 육방정계 구조를 이루며, 구조가 안정적이기 위해서는 2종류 이상의 가스분자(guest)가 존재하여야 한다. 구조 H의 작은 동공은 구조 II와는 달리 구조 I에서의 작은 동공과 같은 반경을 가지는 것으로 알려져 있으며 구조 H만 가지고 있는 중간 동공인 12면체($4^35^66^3$)는 Ripmeester 등에 의해 제논을 통한 핵자기 공명 분광 분석을 통하여 동공의 크기가 확인되었다(Ripmeester et al., 1988). 하이드레이트를 구성하는 다섯 가지 동공 중 가장 큰 동공인 20면체는 다른 동공들 보다 반경이 0.1 nm 이상 크며, 물의 van der Waals 지름으로 추정된 결과 반경이 0.571 nm인 것으로 알려져 있다. 구조 H를 형성하는 물질로는 메틸시클로hex산, 메틸시클로펜탄, 네오hex산 등이 있다.

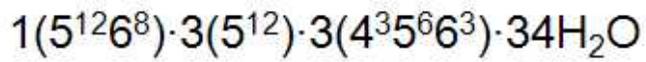
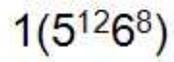
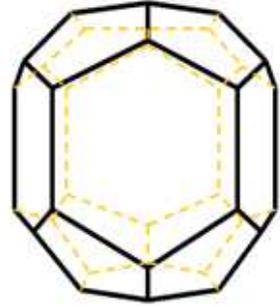
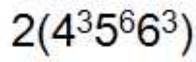
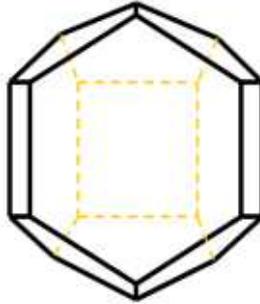
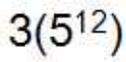
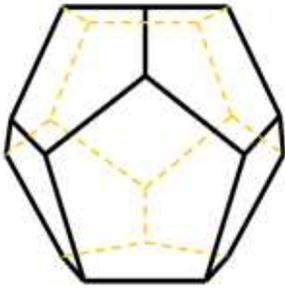


그림 1-4. 3개의 5^{12} 동공과 2개의 $4^3 5^6 6^3$, 1개의 $5^{12} 6^8$ 동공으로 이루어진 하이드레이트 구조 H의 결정 구조

1.1.2 하이드로퀴논 (hydroquinone)

p-디하이드록시벤젠(p-dihydroxybenzene), 퀴놀(quinole) 또는 1,4-벤젠디올(1,4-benzenediol)이라 불리는 하이드로퀴논은 페놀류에 속하는 방향족 유기물로 화학식은 $C_6H_4(OH)_2$ 이다. 벤젠고리의 para 위치에 하이드록시기 두 개가 붙어 있는 구조이며, 상온, 대기압에서 무색의 침상결정형태를 띤다. 하이드로퀴논은 1945년 영국의 파웰이 메탄올에서 결정화 시킨 퀴놀에서 하이드로퀴논의 하이드록시기에 의한 수소결합으로 연결된 3차원 격자구조 내에 메탄올 분자가 갇혀 있다는 것을 발견한 후 포접화합물로서의 가능성이 제기되었다(Ahn, 2011). 표 2는 하이드로퀴논의 물리화학적 성질을 정리한 것으로 하이드로퀴논을 이용하여 실험을 진행하면서 기초자료로 활용하였다.

그림 1-5의 (a)는 순수한 α -하이드로퀴논의 구조를 나타낸 것으로서 상온, 대기압 조건에서 매우 안정하고 수소결합으로 이루어진 Double helices와 구면의 동공으로 구성되어 있으며 고압의 상태를 유지시키면 헬륨이나 네온과 같은 작은 객체 분자들을 가둘 수 있다(Mock et al., 1961). β -하이드로퀴논의 결정구조는 주체물질과 이산화탄소, 메탄, 메탄올, 수소 등과 같은 객체 분자 사이의 인력에 의해 구성되었으며, β -하이드로퀴논의 framework에 객체 분자가 포집되면 상온에서 안정적으로 β 구조를 유지할 수 있다(Palin and Powell, 1945; Van der Walls and Platteeuw, 1959). 그림 1-5 (b)에서 나타낸 바와 같이 산소원자가 육각형의 형태로 이어진 cage에 객체분자들이 포집되어 β -하이드로퀴논 포접화합물을 형성하게 된다(Palin and Powell, 1947; Powell, 1948).

표 2. 하이드로퀴논의 물리화학적 성질

Properties	
Molecular Formula	$C_6H_4(OH)_2$
Molar Mass	110.11 g/mol
Appearance	White Solid
Boiling Point	287 °C (560 K)
Melting Point	172 °C (445 K)
Vapor Pressure	1 mmHg at 132 °C
Vapor Density	3.81
Density	1.3 g/cm ³
Solubility in water	7 g/100 ml at 25 °C

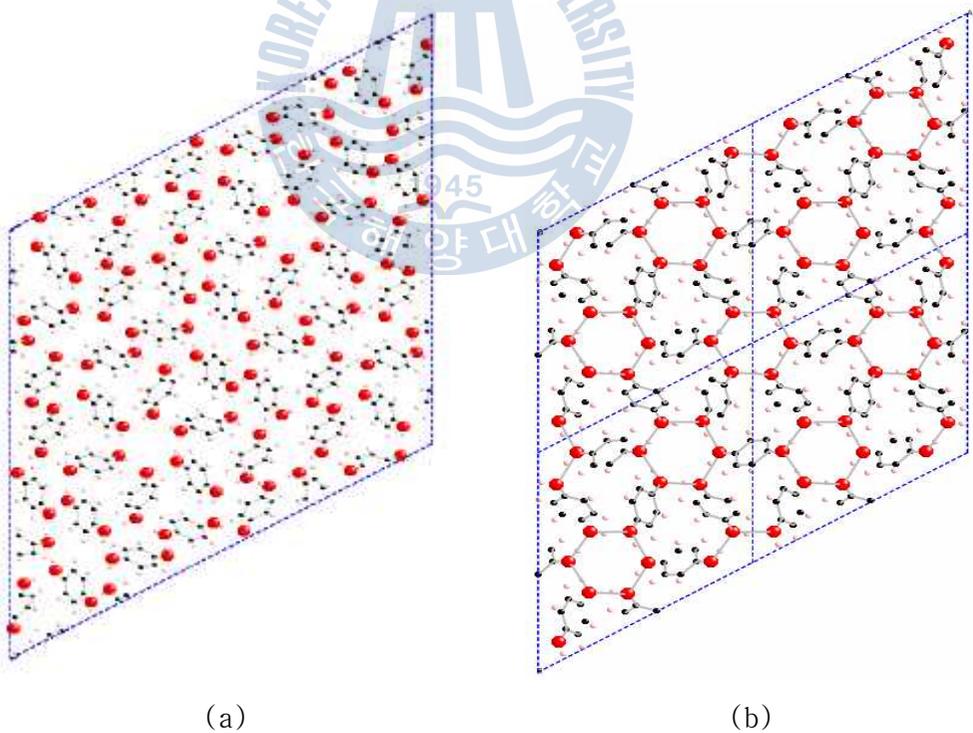


그림 1-5. (a) α구조 하이드로퀴논과 (b) β구조 하이드로퀴논의 수소 결합 구조

1.1.3 메탄올 (Methanol)

메탄올은 무색투명하며 수용성 용액으로 1661년 로버트 보일이라는 화학자에 의해 최초로 발견되었다. 화학식은 CH_3OH 로 알킬기에 하이드록실기(OH, 수산기)가 붙은 형태이다. 비등점은 338 K(65 °C)이며 비중은 7.91 kg/cm³, 증기압은 20 °C에서 128 mmHg이다. 수요는 2007년 기준 약 4천만 톤으로 연평균 3 ~ 4 %의 완만한 성장이 지속되고 있으며, 특히 최근 고유가가 장기화되면서 석유 대체 자원의 확보가 국가 및 기업의 중대한 과제로 부상하고 있는 가운데 포스트 석유 자원의 후보로 관심이 높아지고 있다(김진경 외, 1999).

메탄올은 1970년대 석유 파동 시 한때 자동차의 연료로서의 사용이 검토되었으나 유가하락과 가솔린 디젤 엔진의 급속한 발전에 따라 경제성을 상실하였으며, 이 후 상용화를 위한 작업이 거의 중단되었었다. 그러나 유가가 가파르게 상승하고 교토의정서에 따른 온실가스 배출 규제가 강화되면서 환경이 급변하였다. 각국이 대체 연료 확보에 적극적으로 나서기 시작한 것이다. 미국의 경우 가솔린 소비를 20 % 감축하는 대신 대체 연료의 공급을 대폭 늘린다는 발표를 하였으며 중국은 메탄올을 자동차용 대체 연료로 선정하고 관련 규정 정비 등 구체적인 준비 작업에 착수하였다.

메탄올을 연료로 사용하는 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫 번째로 메탄올을 직접 연료로 사용하는 것이다. 대표적인 예로 중국 정부는 메탄올을 가솔린과 혼합하여 자동차 연료로 사용하는 방안을 추진 중에 있다. 또한 바이오 디젤 생산에 소요되는 메탄올 사용 확대도 예상된다. 바이오 디젤은 대두유, 유채유 등 식물성 기름이나 폐식용유 등을 메탄올과 반응시켜 만드는데 대체 연료로서의 이용이 늘면서 최근 생산이 급격히 증가하는 추세이다. 두 번째 방법으로 메탄올을 가공하여 연료로 사용하는 간접적인 방식으로 DME(Dimethyl Ether)를 들 수 있다. DME는 메탄올의 탈수소화 반응을 통해 만들어진다. 지금까지는 주로 스프레이 제품의 분사추진체로 이용되어 왔으나, 최근 들어 연료로서의 관심이 높아지고 있다. DME는 메탄올에 비해 열량이 높아 디젤엔진에 보다 적합한 것으로 알려져 있다. 또한 DME는 LPG와 유사하여 별도의 인프라

구축이 필요 없다는 장점을 지니고 있으며 환경친화성도 뛰어나 최근 일본에서는 가정용, 산업용, 발전용까지 이용을 확대하는 방안이 검토되고 있다.

1.2 연구범위

본 논문에서는 가스 저장을 위한 유기 포접화합물인 하이드로퀴논을 이용하여 메탄올을 하이드로퀴논에 포접시킴으로써 하이드로퀴논이 포접화합물로서의 안정성을 확인하고 안정영역을 파악하기 위한 기초연구로써 포스트 석유 자원의 일종인 메탄올을 저장 및 수송하는 연구뿐만 아니라 하이드로퀴논과 친화적인 메탄올을 이용하여 하이드로퀴논의 가스 저장 확인 및 안정영역을 확인하기 위해 실험을 진행하였다. 본 실험에 의한 결과는 객체 분자인 메탄올에 영향을 미치는 것이 아니라 주체인 하이드로퀴논에 영향을 미치기 때문에 동공 내에 메탄올이 아닌 다른 객체분자를 주입하여 실험을 진행하여도 같은 결과가 보일 것으로 사료된다. 실험을 위해 하이드로퀴논에 메탄올을 포접시킨 다음 분광학적 방법을 이용하여 메탄올의 안정적인 포접을 확인한 후 메탄올 하이드로퀴논의 열역학적 안정영역을 파악하고 온도변화에 따라 하이드로퀴논이 어떠한 구조적 변화가 생기는지 확인하고자 하였다.

순수한 하이드로퀴논에 메탄올을 포접시켜 β 구조의 메탄올 하이드로퀴논을 제작하여 X선 회절분석을 실시하여 선행 연구되었던 기존 자료들과 비교, 분석하여 메탄올 하이드로퀴논의 구조를 확인하고 핵자기 공명 분광법과 라만 분광법 등의 분광학적 분석을 통해 메탄올이 하이드로퀴논 내에 안정적으로 포접되어 있음을 확인하였다. 또한 온도 스테이지를 이용한 in-situ Raman 분광법을 이용하여 상온에서부터 온도를 상승시켜가며 실시간 분광학적 분석을 실시하여 β 구조의 메탄올 하이드로퀴논의 열역학적 안정영역을 확인하고 메탄올 하이드로퀴논의 온도 변화에 따른 구조적 변화를 확인하였다.

제 2 장 실험장비 및 방법

2.1 메탄올 하이드로퀴논 제작

실험에 사용된 하이드로퀴논과 메탄올은 SIGMA-ALDRICH로부터 구입한 것으로 하이드로퀴논의 경우 순도 99.5 %의 하이드로퀴논으로 추가적인 정화작용을 거치지 않고 실험에 사용하였고 메탄올은 CHROMASOLV®PLUS, for HPLC 99.9 % 등급을 사용하였다. 메탄올에 하이드로퀴논을 용해시킨 후 교반기를 이용하여 교반시켜주며 자연 건조시켜 재결정화 된 메탄올 하이드로퀴논을 얻었다. 이를 X선 회절분석 및 라만 분석 등 분광학 분석에 용이 하도록 시료를 100 μm 이하의 입자크기를 가지도록 막자사발에 넣고 분쇄한 후 체질을 하였다.

2.2 High resolution Powder X-ray diffraction

2.2.1 실험원리

그림 2-1과 같이 임의의 결정이고 원자가 간격 d 를 가지고 평행한 격자면 A, 11B, C, ...로 배열되어 있을 때 이 결정에 파장 λ 인 X선을 입사각 θ 로 조사하면, X선은 원자에 의해 모든 방향으로 산란된다. 산란된 X선의 행로차 P'RP" 이 입사 X선 파장의 정수배로 된 X선은 간섭효과에 의해 강해진다. 이 현상을 회절현상이라 하고, 이렇게 하여 발생된 X선을 회절 X선이라 부른다.

회절현상이 발생하는 경우 입사 X선의 파장 λ 및 입사각 θ 와 격자면 d 사이에는 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda$$

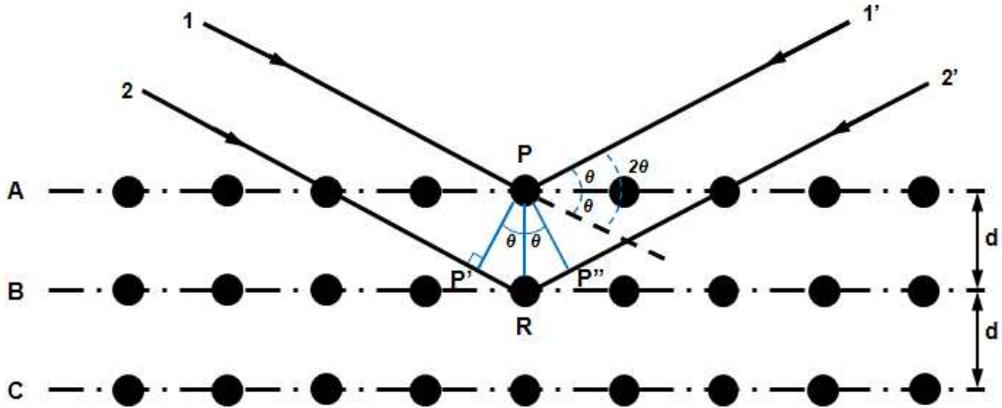


그림 2-1. 결정에 대한 X선 회절

이 관계식을 Bragg식이라 부르며, 회절 X선이 나타내는 입사각 θ 가 정해지면 격자면 간격 d 가 구해지게 된다. 보통, X선 회절 법에 관해서는 입사 X선과 격자 면이 이루는 각도 θ 보다도 측정계의 기하학적인 배치를 잘 반영하는 각도 2θ (회절 각이라 부르고 입사각의 2배)가 사용되고 있다.

조사한 X선의 파장에 대한 2θ - d 대조표가 구해져 있어서, 이 표로부터 격자면 간격 d 를 알 수 있다. 분쇄한 시료를 사용한 분말 X선 회절법에는 각 입자의 배열이 λ 로 존재하여 여러 가지 격자면 간격의 원자면이 나타난다. 입사 X선의 각도를 연속적으로 변화시키면서 회절 X선의 강도를 기록하면 다른 복수의 회절 피크로부터 형식(pattern)을 얻을 수 있다. 결정성 물질 원자와 나란한 방향 즉, 결정구조는 물질에 따라 상이하여 회절 형식은 물질에 고유한 값으로 나타난다.

2.2.2 실험장비 및 방법

본 논문에서는 그림 2-2의 포항가속기연구소의 8C2 beam-line high resolution powder X-ray diffraction을 이용하여 하이드로퀴논의 구조를 분석하였다. 8C2 고 분해능 분말 회절 빔라인은 고 분해능 분말회절 패턴을 이용한 정밀 결정구조 해석, 결정구조 또는 전자상태 무질서도를 가진 재료연구에 활용될 수 있는 공명산란 연구, 표면 격자 변형을 및 잔류응력 관찰 등에 이용되고 있다. 이 빔 라인의 특징은 온도조절 장치를 갖추고 있어 10-900 K(-263-627 °C)까지의 큰 온도 범위 내에서 측정이 가능하다. 광원으로는 Bending magnet 타입을 사용하며, 최대 에너지는 2.8 keV이다. 검출기는 #1에서부터 #7 까지 총 7개가 21도의 범위를 가지고 동시에 스캔하기 때문에 빠른 시간 내에 시료 측정이 가능하다. 본 연구에서는 #2-#7 까지 6개의 검출기를 사용하였다. X-ray diffraction의 calibrated wavelength는 0.15496 nm이며, step length는 0.01° , fixed time은 1 sec로 하여 시료의 회절 패턴을 측정하였다. Phase identification을 위해서 CMPR 프로그램(Toby, 2005)을 이용하였으며, 격자 상수(unit cell parameter) 등 세부적인 정보들은 EXPGUI 패키지(Toby, 2001)를 사용하여 획득하였다.

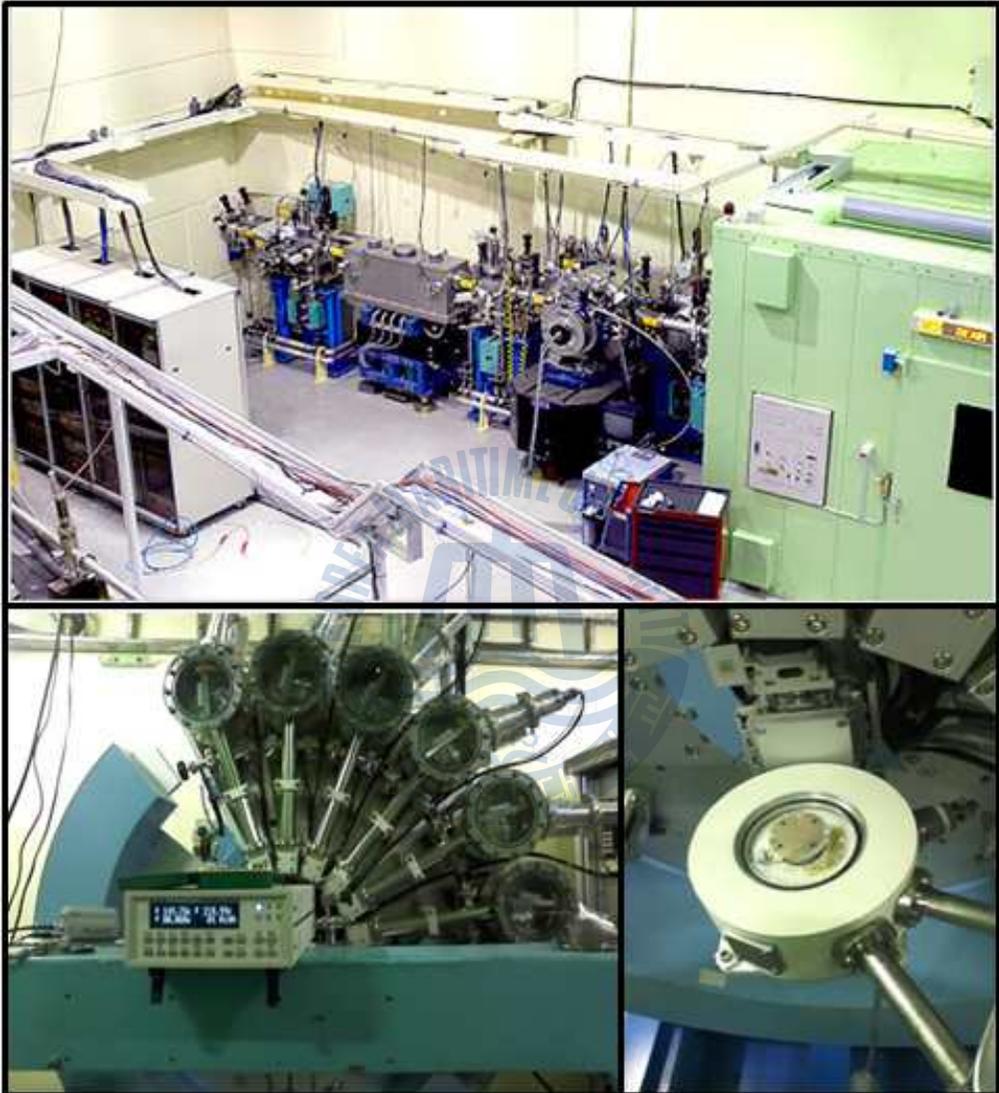


그림 2-2. 포항가속기연구소의 8C2 beam-line
high resolution powder X-ray diffraction

2.3 Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy

2.3.1 실험원리

핵자기 공명(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)은 외부 자기장 하에 놓인 원자핵과 특정 주파수를 가진 전자기파 사이에 발생하는 물리적인 현상이다. 이런 원자핵에 의해 흡수되거나 방출되는 에너지로부터 물질 내의 자기적 조건을 측정할 수 있다. 전자가 스핀을 가지고 있는 것과 마찬가지로 핵도 스핀을 가지고 있다. 이런 핵의 스핀 때문에 핵은 고유한 유도 자기장을 가지게 되고 외부에서 자기장을 걸어주면 그 자기장의 방향과 같은 방향으로 핵의 유도자기장이 정렬된다. 이 때 라디오파 정도의 주파수를 외부에서 에너지로 제공해주면 핵의 스핀은 에너지를 받아서 외부 자기장에 정반대 방향으로 스핀 상태를 변화시킬 수 있다. 화합물에서 각각의 원자가 가지고 있는 핵스핀의 정도가 다르기 때문에 같은 세기의 자기장을 걸어줘도 흡수하는 주파수가 다르다. 따라서 NMR에서 흡수하는 주파수를 측정함으로써 어떤 원자가 존재하는지 추론하여 물질의 고유한 값을 이용하여 물질의 정보를 알 수 있다. 그림 2-3에서는 NMR spectroscopy의 기본구조를 개요도로 나타내었다.

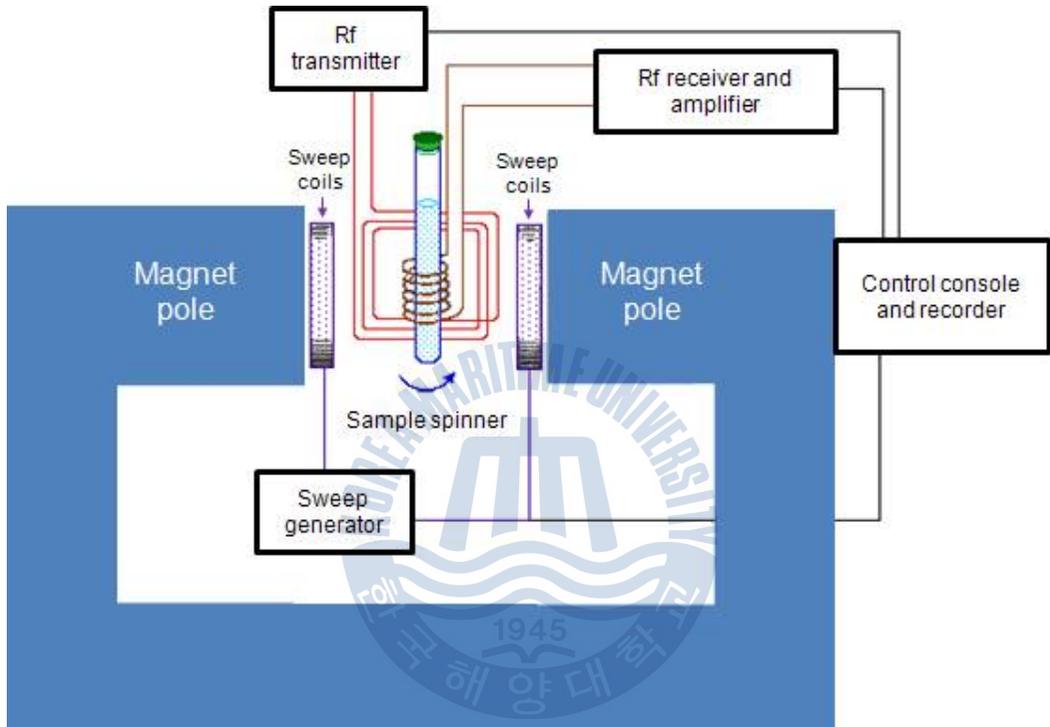


그림 2-3. NMR 분광기의 기본구조

2.3.2 실험장비 및 방법

실험을 위해 한국기초과학지원연구원(KBSI)의 Bruker DSX400 NMR spectrometer(그림 2-4)를 이용하였다. 이 장비는 고체상태 뿐만 아니라 Sol, Gel, 점액성이 큰 액체, 기체, 고체표면에 흡착된 물질 등 다양한 상태의 시료 분석이 가능하며 부정형처럼 규칙성을 갖지 못하는 물질도 분석이 가능하여 각 원자의 3차원 구조와 운동성에 대한 정보를 구할 수 있다. 실험 가능 온도 범위는 5-277 K(-268-550 °C)까지 가능하며 마이크로이미징을 통해 데이터를 획득할 수 있다. 본 실험에서는 라머주파수(Larmor frequency)를 100.6 MHz로 정하여 실험을 진행하였다. 하이드로퀴논 내의 메탄올 분자의 확인을 위해서 ^{13}C cross-polarization(CP) NMR 측정을 실시하였다. 제조한 메탄올 하이드로퀴논 시료를 4.0 mm 직경의 zirconia rotor에 주입한 후 시료의 보존을 위해서 240 K의 온도에서 측정을 하였다. 세부적인 실험 조건으로 300 K에서 공명에 의한 화학이동(chemical shift)값이 38.3 ppm인 adamantane이 기준물질로 사용되었으며 ^{13}C CP NMR은 pulse length for proton이 4.2 μs , pulse repetition delay는 3 s, contact time은 2 ms로 측정되었다.



그림 2-4. 한국기초과학지원연구원의 400 MHz Solid State NMR

2.4 Raman spectroscopy

2.4.1 실험원리

빛이 어떤 매질을 통과할 때 빛의 일부는 산란되어 진행 방향에서 이탈해 다른 방향으로 진행하는데 이 때 산란된 빛은 원래의 에너지를 그대로 가지고 있기도 하지만 원래 빛의 에너지보다 적거나 많은 에너지를 가진 경우도 있다. 그림 2-5에 나타난 바와 같이 산란된 빛 중 원래의 에너지를 그대로 유지하면서 산란되는 과정을 레일리 산란(Rayleigh scattering)이라 하고, 에너지를 잃거나 얻으면서 산란되는 과정을 라만 산란(Raman scattering)이라고 한다.

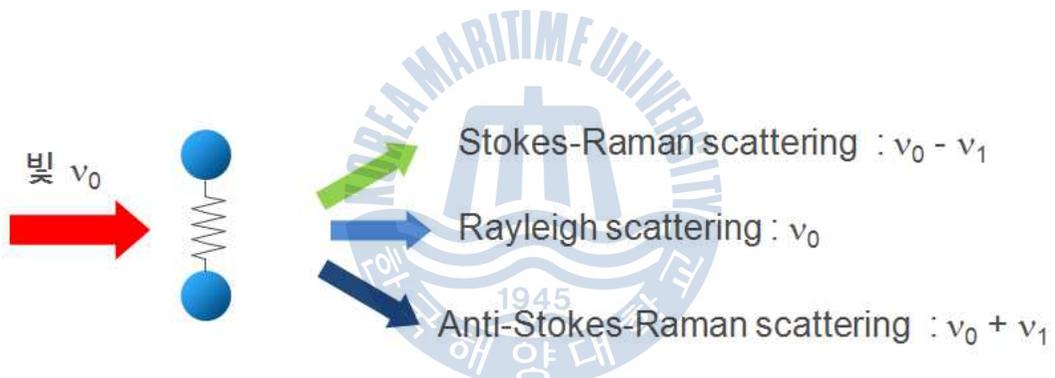


그림 2-5. 라만 산란현상의 종류

산란된 빛의 세기를 주파수에 따른 띠(band) 혹은 반복적 피크(series of peaks)로 표시되는 스펙트럼을 이용한 라만 분광학은 분자의 진동 스펙트럼을 측정하여 분자의 진동 구조를 연구하거나 물질의 정성, 정량 분석에 이용되고 있다.

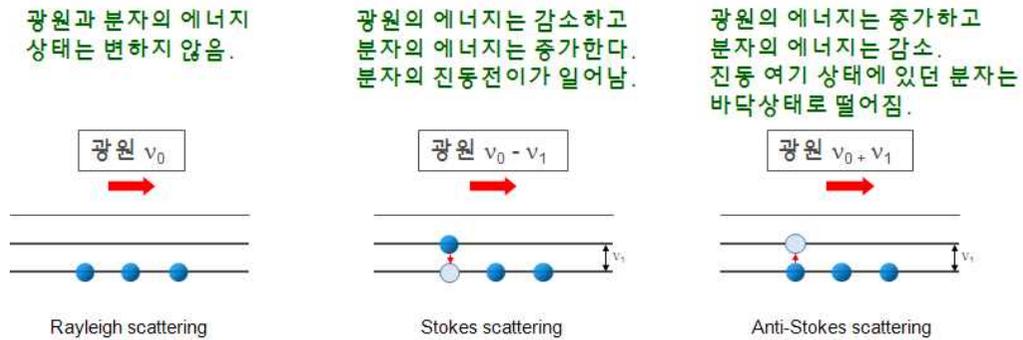


그림 2-6. 라만 현상의 모식도

분자가 자외선이나 가시광선을 받았을 때 분자는 여기 상태(excited vibrational state)로 들뜬 상태가 되고 이 여기 상태의 분자는 세 가지 기전을 거쳐 다시 바닥상태(ground state)로 내려오게 되는데 이를 모식화 하면 그림 2-6과 같다. 물질이 흡수 혹은 방출하는 에너지는 각 물질을 구성하는 분자 구조와 밀접한 관계가 있고 라만 산란에 따른 산란광은 각 물질에 따라 고유하므로 산란광을 분석하면 물질의 분자구조를 추론할 수 있다.

라만 산란과정은 분자의 진동 전위 변화를 일으키며 산란되는 빛이 레일리 산란과 비교해 얼마만큼 에너지를 잃었는가 혹은 얻었는가를 관찰함으로써 진동 에너지를 측정한다. 스펙트럼은 산란된 빛이 레일리 산란에 대해 얼마만큼 shift 되었는가를 Raman shift로 표시하며 이 Raman shift는 분자의 진동 주파수에 해당한다. 실온에서는 바닥상태에 있는 분자의 수가 진동 여기 상태에 있는 분자보다 많기 때문에 그림 2-7과 같이 stokes 효과가 anti-stokes 효과보다 더 크게 나타나 스펙트럼에서 더 큰 강도를 보인다. 따라서 라만 스펙트럼 측정은 stokes 효과만 측정하는 것이 일반적이다.

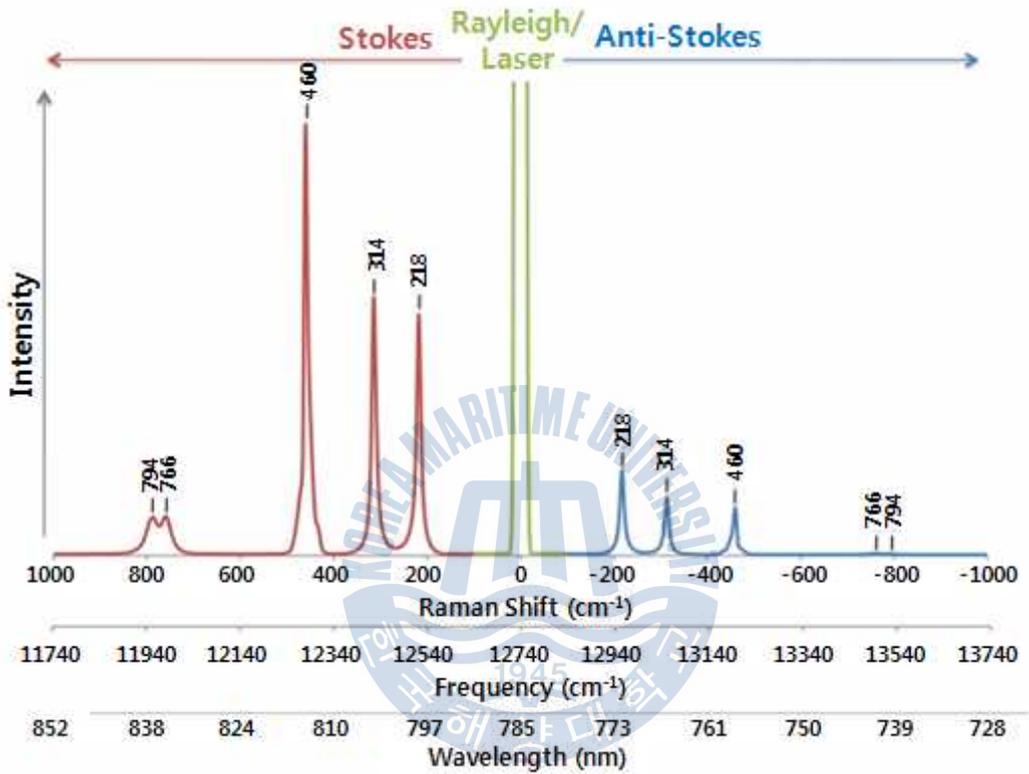


그림 2-7. 사염화탄소의 진동라만 스펙트럼

2.4.2 실험장비 및 방법

그림 2-8의 라만 분광기(Raman spectroscopy) 시스템은 가스 하이드레이트 및 유기물질의 라만 분광 측정을 위해 주문 제작한 것으로 여기 광원으로 532 nm의 파장과 150 mW의 출력을 가지는 Nd-YAG(Neodymium-doped yttrium aluminium garnet) Laser를 사용한다. 레이저가 경로를 따라 시료에 도달하게 되면 약 10 mW의 세기로 감소된 후 시료의 분자들을 여기 시키게 된다. 이 때 레이저의 빛을 축적시키기 위해 Mitsudoyo사의 긴 초점거리(working distance)를 가지는 20배율의 렌즈를 사용하였다. 또한 분광기(spectrometer)에는 세 종류의 grating(300, 1200, 1800 groove/mm)이 내장되어 있으며 검출기는 Multi-channel air-cooled type의 CCD detector(-75 °C)를 사용하여 시료의 측정 시간 단축에 용이하다. 그리고 접안렌즈 상단부에 CMOS camera를 장착하여 시료를 실시간으로 사진 촬영할 수 있고 액체질소(Liquid Nitrogen)를 이용하여 저온인 -196 °C부터 600 °C까지 온도 조절이 가능한 온도 조절 스테이지인 THMS600 모델을 이용하여 저온조건에서 실험을 진행하여야 하는 가스 하이드레이트 시료의 측정 또는 가스 하이드레이트 및 유기물의 상변화를 관찰하기 위한 변온실험도 가능하다.

본 연구에서는 532 nm의 레이저와 1800 grooves/mm의 grating을 사용하여 높은 분해능(0.1 cm^{-1})을 가지는 $1000\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$ 사이의 라만 피크들을 획득하였다. 또한 S/N ratio의 증가를 위해 Exposure time은 1 sec, Accumulation time은 5회로 설정하여 실험을 하였다. 초기 실험에서는 하이드로퀸논 내에 메탄올의 유무 및 메탄올 피크를 확인하기 위해 상온, 대기압 상태에서 측정을 하였으며, 메탄올의 안정영역 파악을 위해 THMS600 장비를 이용하여 300 K에서 445 K까지 온도를 5 K씩 상승시킨 후 10분간 안정을 시켜 안정된 후 측정하는 방법으로 실험을 진행하였다.

- | | |
|---------------------|------------------|
| 1. CCD detector | 7. 20X objective |
| 2. Nd:YAG Laser | 8. CMOS camera |
| 3. XYZ sample stage | 9. PC |
| 4. Sample | 10. THMS600 |
| 5. Aperture | 11. LN bottle |
| 6. 10X eyepieces | 12. TH4-200 |

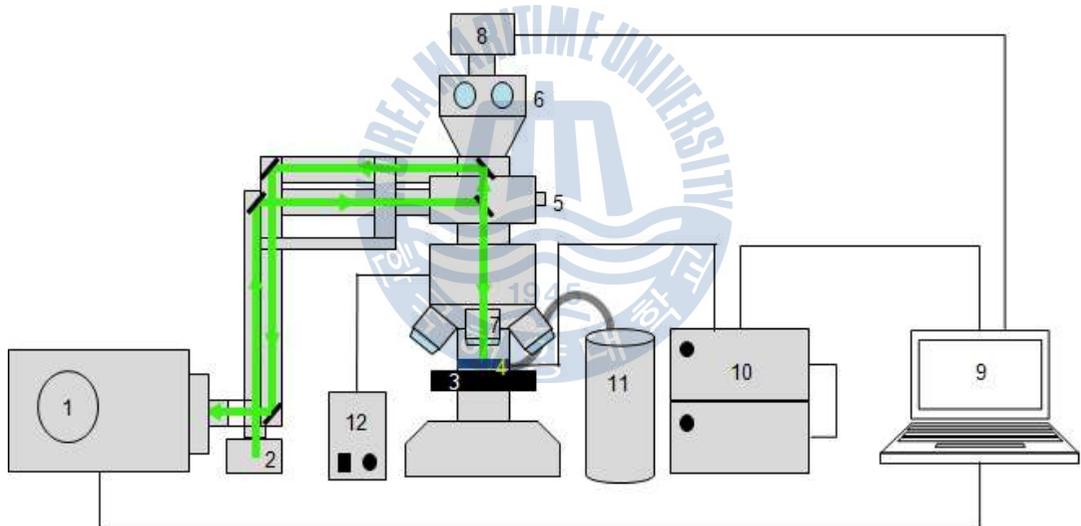


그림 2-8. 라만 분광기의 모식도

제 3 장 실험결과 및 토의

3.1 하이드로퀴논 내 메탄올 포접 유무 확인

3.1.1 X선 회절분석 결과

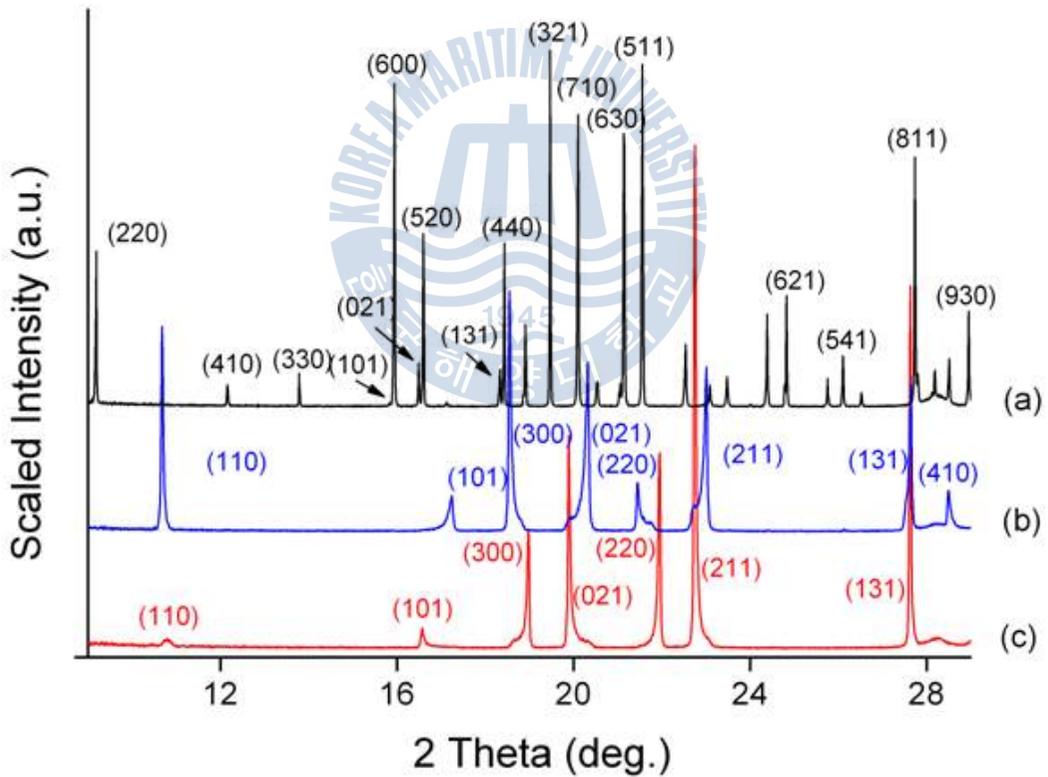
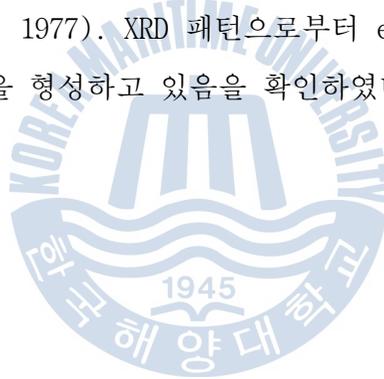


그림 3-1. (a) α구조의 하이드로퀴논, (b) empty-β구조의 하이드로퀴논, (c) β구조의 하이드로퀴논의 X선 회절분석 결과

그림 3-1은 하이드로퀴논에 메탄올을 포접시키기 이전에 선행 연구로 진행한 α 구조의 하이드로퀴논, β 구조의 하이드로퀴논, empty- β 구조의 하이드로퀴논의 XRD 패턴이다. 실험을 통해 구한 값과 이미 밝혀진 하이드로퀴논의 crystal data를 material studio 2.1 프로그램을 이용하여 이론적으로 계산된 각각의 XRD 패턴(Lee et al., 2011)과 비교하여 각각의 구조와 일치함을 확인하였다. β 구조의 경우 α 구조의 하이드로퀴논에 객체분자를 주입함으로써 구조가 바뀌었음을 XRD 패턴을 통해 확인할 수 있으며, β 구조와 empty- β 구조 하이드로퀴논의 XRD 패턴을 비교해보면 피크의 위치가 유사하지만 조금씩 다른 위치에서 Intensity의 차가 있음을 확인할 수 있는데 이는 하이드로퀴논 동공 내의 객체가스의 분자가 포집되어 있을 때(β 구조)와 빠져나간 후 동공이 비었을 때(empty β 구조)의 하이드로퀴논 구조의 단위 셀의 부피가 변하기 때문이다(Boeyens and Pretorius, 1977). XRD 패턴으로부터 empty β 구조는 객체 가스를 포집할 수 있는 동공을 형성하고 있음을 확인하였다.



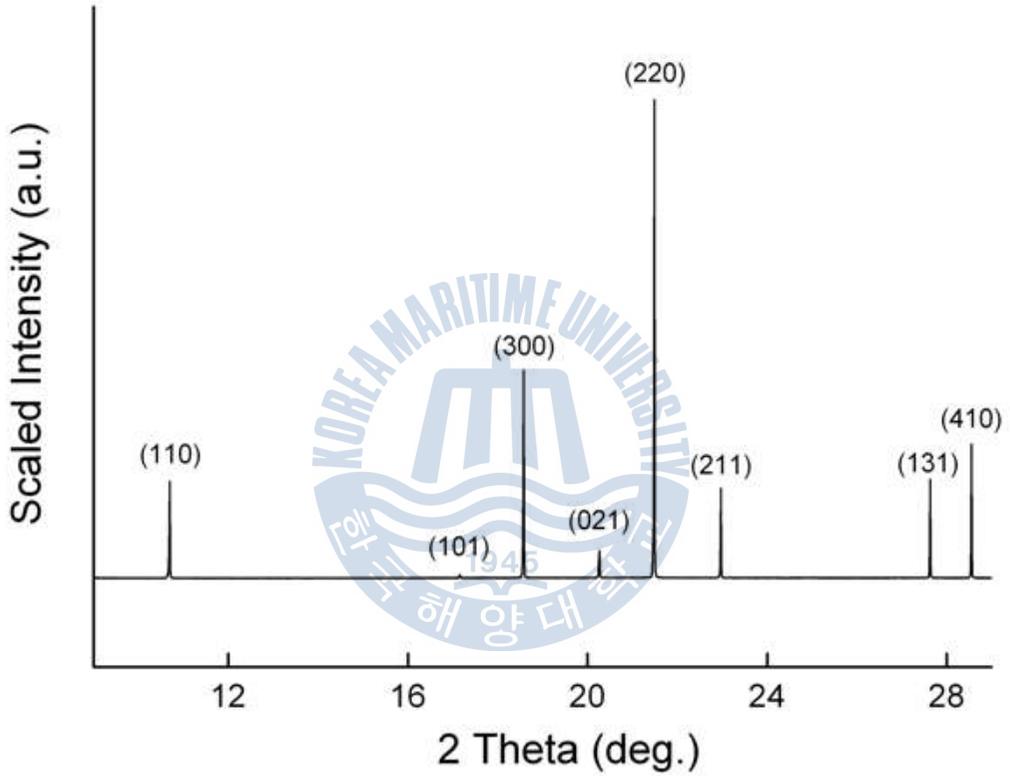


그림 3-2. 메탄올 하이드로퀴논의 X선 회절 결과

그림 3-2는 선행 연구를 진행한 후 수행한 본 실험으로 하이드로퀴논을 메탄올에 합성시킨 후 입자크기를 100 μm 이하로 분쇄한 시료의 X선 회절 분석을 통해 획득한 패턴이다. 그림 3-1과 비교하였을 때 α 구조와는 달리 β 구조, 또는 empty- β 구조의 피크와 유사한 패턴임을 확인하였으며 보다 정확한 확인을 위해 선행 연구와 같은 방법으로 실험값과 crystal data를 material studio 2.1 프로그램에 적용하였을 때 계산 값을 비교한 결과 메탄올을 이용하여 β 구조의 하이드로퀴논이 생성되었음을 다시 한 번 확인하였다($a=1.6619$ nm, $c=0.5504$ nm). 이는 이전 연구(Lee et al., 2010)와 비교해 본 결과 유사한 결과를 획득했음을 확인할 수 있다.



3.1.2 핵자기 공명 분광 측정 결과

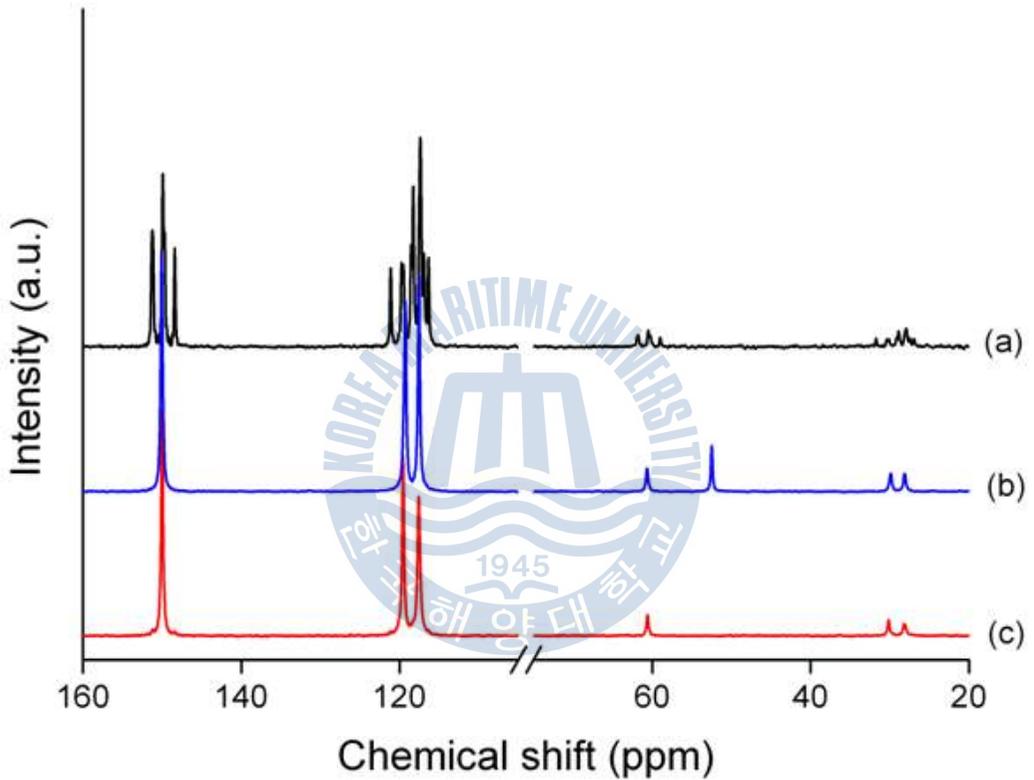


그림 3-3. (a) α 구조의 하이드로퀴논, (b) 메탄 β 구조의 하이드로퀴논, (c) empty- β 구조 하이드로퀴논의 NMR 측정결과

그림 3-3은 선행 연구로 진행한 α 구조의 하이드로퀴논, 메탄이 포집된 β 구조의 하이드로퀴논, empty- β 구조의 하이드로퀴논의 NMR 패턴이다. 가로축은 화학적 이동을 나타내고 있으며 단위는 ppm이고, 세로축은 신호세기 (intensity)를 상대적인 단위인 arbitrary unit(a.u.)으로 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있듯이 100 ppm과 160 ppm사이에서 하이드로퀴논 분자에서의 특징적인 피크를 ^{13}C NMR 스펙트럼을 통해 확인할 수 있었다. 특히 α 구조의 경우 β 구조와 비교하여 눈에 띄는 차이를 보이는 것을 확인할 수 있다. ^{13}C NMR 스펙트럼은 오직 세 개의 resonance line을 보이는데 이는 centro-symmetric $R3$ 구조를 가지는 β 구조의 하이드로퀴논에 들어있는 세 개의 구조적으로 다른 탄소 원자들에 의해 나타나게 된다.

β 구조와 empty- β 구조는 유사한 피크의 형태를 보이지만 β 구조의 하이드로퀴논의 경우 52.4 ppm의 메탄의 피크를 보이며 메탄이 포집된 β 구조의 하이드로퀴논임을 확인할 수 있다.



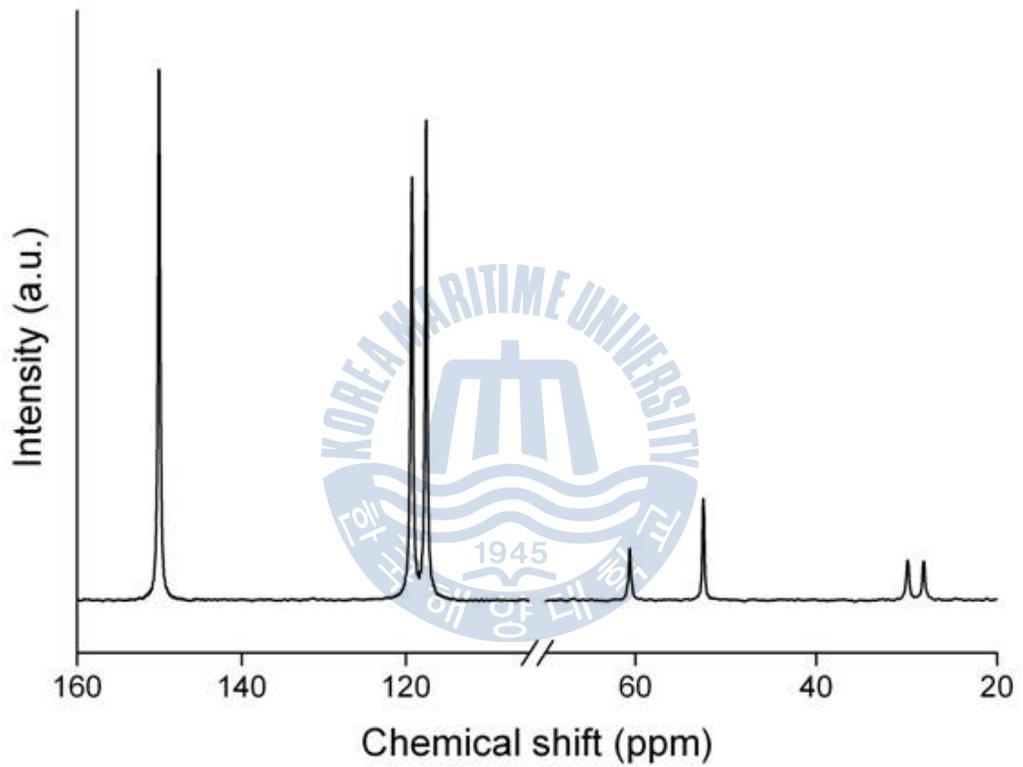


그림 3-4. 메탄올 하이드로퀴논의 NMR 측정 결과

다음으로 메탄올의 포접유무를 확인하고 구조를 확인하기 위해 메탄올 하이드로퀴논의 ^{13}C CP/MAS NMR 측정을 실시하였다. 그 결과 그림 3-4와 같이 empty- β 구조와 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 특히 ^{13}C NMR 스펙트럼에 의해 나타난 resonance line에서 하이드록실 그룹에 연관된 탄소 원자의 화학 이동 값은 150 ppm에서 확인되었으며, 반면 나뉜 라인(119.3 ppm, 117.5 ppm)은 이전 연구(Ripmeester et al., 1982; Corvish et al., 1984)를 통하여 결정학적으로 다른 두 하이드록실 탄소 원자에 의한 결과로 보임을 확인하였다. Cage occupancy와 guest 분자의 자연적 변화에 따른 화학 이동 값의 차(1.8 ppm)는 β 구조의 메탄 하이드로퀴논과 유사한 값을 가진다. 하지만 ^{13}C 라인에서 확인한 52.5 ppm에서의 값은 β 구조 하이드로퀴논의 동공 내의 메탄올 분자의 것으로 확인되었다.



3.2 메탄올 하이드로퀴논의 열역학적 안정영역 파악

3.2.1 Raman 분광 측정 결과

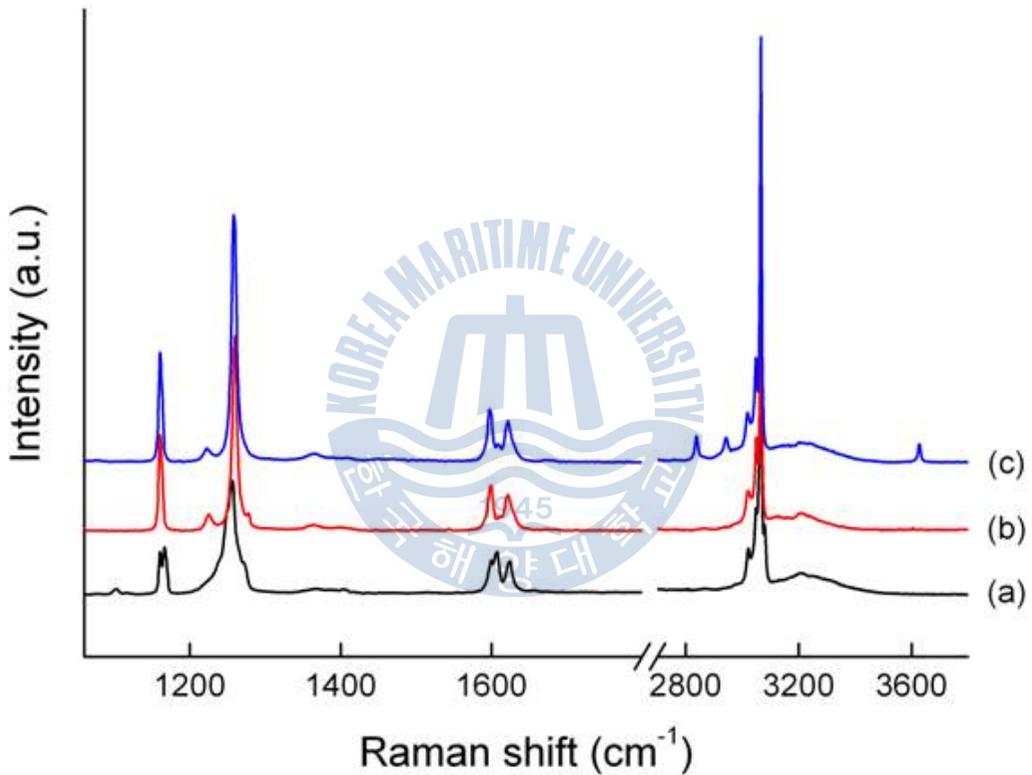


그림 3-5. (a) α 구조의 하이드로퀴논, (b) empty- β 구조의 하이드로퀴논,
(c) 메탄올 하이드로퀴논의 라만 분석 측정 결과

그림 3-5는 α 구조, empty- β 구조와 β 구조 메탄올 하이드로퀴논은 라만 분석 측정 결과이다. α 구조와 empty- β 구조 하이드로퀴논을 비교하였을 때 1200 cm^{-1} 이하 피크와 $1550\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ 대의 피크에서는 확연한 수소 결합의 차이를 보이며 이전 연구(Han, 2010)와 같은 구조적 차이를 보임을 확인하였다. 1200 cm^{-1} 이하 피크의 경우 α 구조의 하이드로퀴논에서는 두 갈래로 갈라져 있지만 β 구조에서는 하나의 피크로 나타나는 것을 확인할 수 있으며, $1550\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ 대의 피크에서는 β 구조에서는 찾아볼 수 없었던 피크가 α 구조의 피크에서 나타난 것을 볼 수 있다. β 구조 메탄올 하이드로퀴논의 경우 이전 연구(Devies, 1971)를 통해 메탄올 분자의 C-H symmetric stretching mode에서 확인 가능한 2837 cm^{-1} 피크와 2942 cm^{-1} , O-H stretching mode에서의 3627 cm^{-1} 피크가 나타났음을 확인하였다.



3.2.2 in-situ Raman 분광 측정 결과

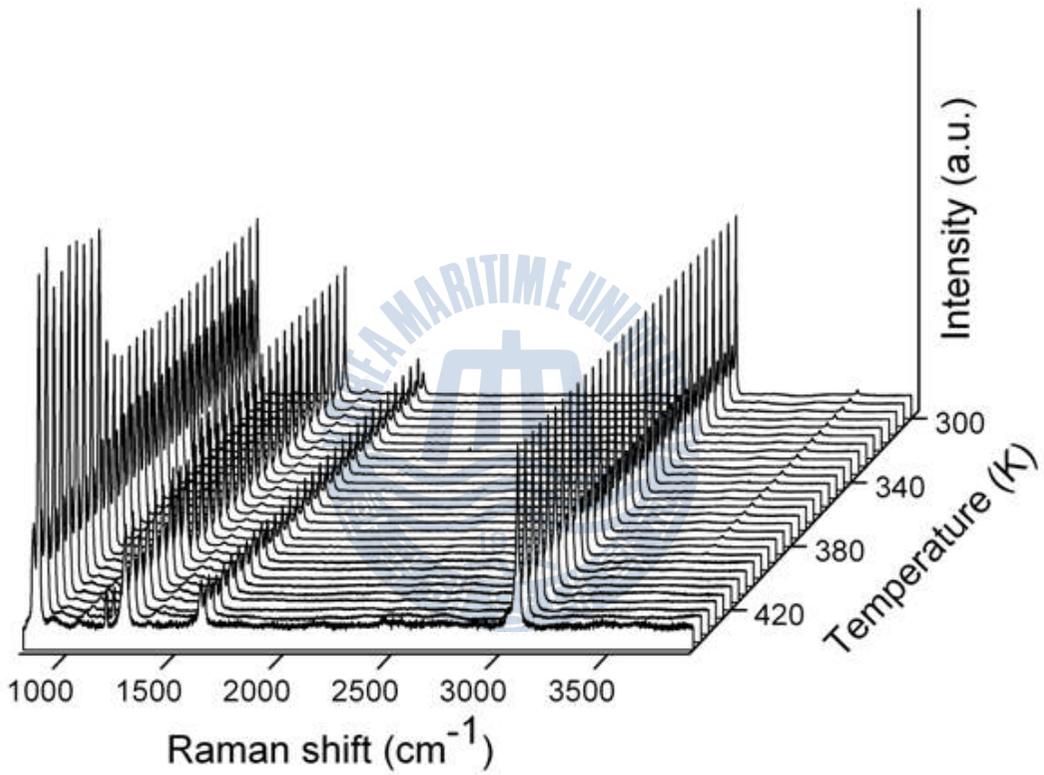


그림 3-6. 온도에 따른 메탄올 하이드로퀴논의 실시간 라만 분석 측정 결과

β 구조의 메탄올 하이드로퀴논을 온도변화에 따른 실시간 라만 분석을 이용하여 온도에 따른 안정영역을 파악하였다. 이를 위해 온도를 상승시켜가며 라만 분광법으로 측정, 분석하여 데이터를 획득한 후 피크들의 Intensity 차를 명확하게 분석하기 위해 하이드로퀴논의 피크인 3066 cm^{-1} 의 피크로 평준화하여 보정하고 기준선을 보정하여 그 분석 결과를 그림 3-6과 같이 나타내었다. 온도가 상승함에도 불구하고 400 K 이전에서는 큰 변화를 확인하지 못했지만 400 K 부근에서부터 857 cm^{-1} 피크의 증가와 1258 cm^{-1} 피크의 감소, $1550\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ 대의 피크의 변화를 확인 할 수 있었다. 또한 하이드로퀴논의 피크 뿐 아니라 메탄올의 피크인 3627 cm^{-1} 피크가 400 K 이 후의 어느 온도에서 사라짐을 확인하였다. 이를 보다 정확하게 확인하기 위해 메탄올 피크 부분을 확대하여 그래프로 나타내었다.



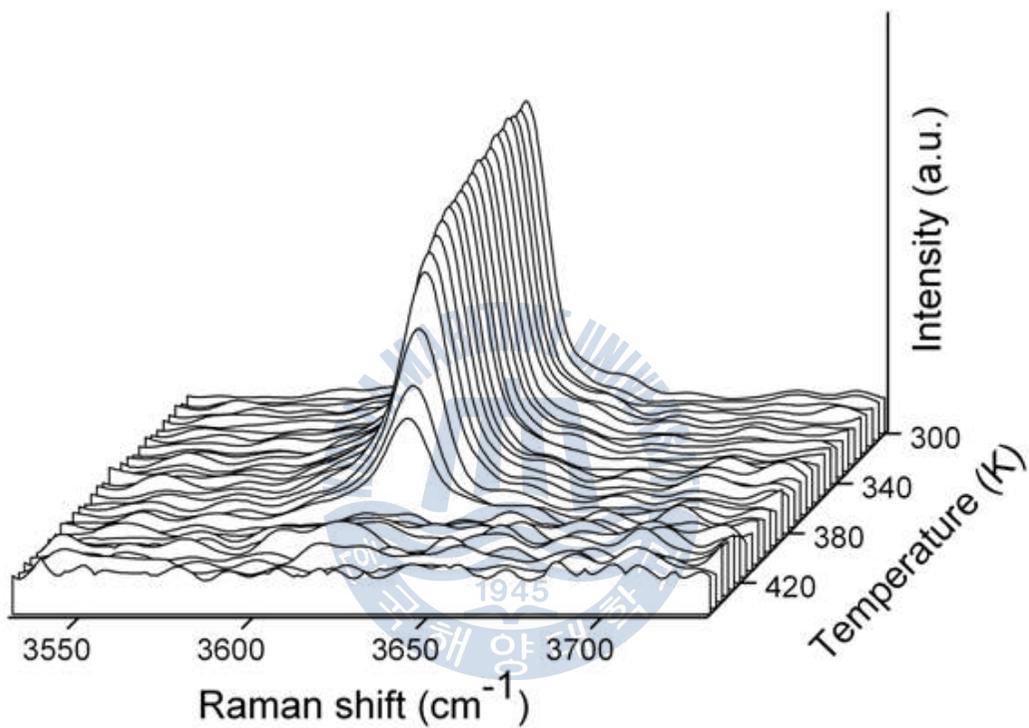


그림 3-7. 온도에 따른 메탄올 하이드로퀴논의 실시간 라만 분석 측정 결과 중 3627 cm^{-1} 피크부분

그림 3-7은 그림에서 메탄올의 O-H stretching mode에서의 3627 cm^{-1} 피크부분의 감소 영역을 자세히 확인하기 위해 그림 3-6에서 X축의 Raman shift $3530\text{-}3730\text{ cm}^{-1}$ 까지 부분 확대한 것으로 메탄올의 3627 cm^{-1} 피크는 300-380 K 까지 온도에 대한 뚜렷한 변화를 보이지 않았지만 380-410 K 사이의 영역에서 피크가 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 410 K 이 후부터는 메탄올의 피크가 확인되지 않았으며 이는 380 K 이하의 온도에서는 메탄올 하이드로퀴논 내의 메탄올이 안정적으로 하이드로퀴논에 포집되어 있었지만 380 K 이후 메탄올이 하이드로퀴논 내에서 점차 빠져나가면서 410 K 이 후 모두 빠져나갔음을 나타내고 있다.



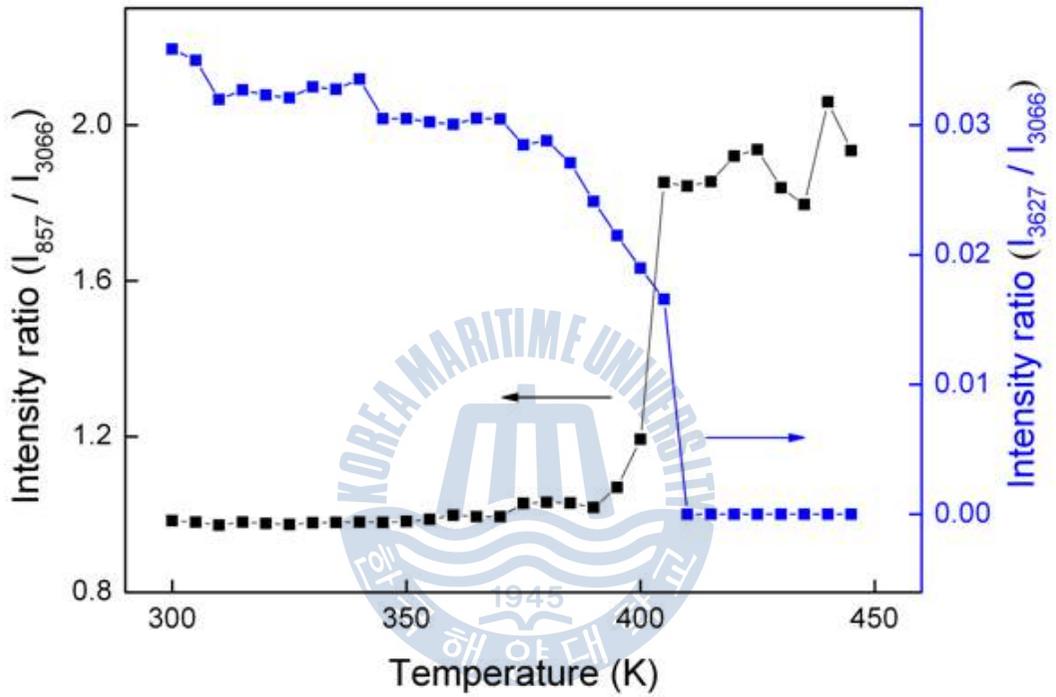


그림 3-8. 하이드로퀴논(검은 실선)과 메탄올(파란 실선)의 Intensity 비 비교

좀 더 확실한 변화양상을 확인하기 위하여 그림 3-6에서의 평준화 시킨 3066 cm^{-1} 피크와 메탄올의 O-H stretching mode에 의해 3627 cm^{-1} 에서 나타나는 피크, 3066 cm^{-1} 피크와 α 구조에서 나타나는 특징적인 피크인 857 cm^{-1} 피크의 각각 상대적인 intensity 비를 그림 3-8에 나타내었다. 그림 3-7에서 메탄올 피크를 통해 메탄올이 400 K 전후로 급격하게 빠져나간 것과 마찬가지로 그림 3-8에서의 메탄올 피크와 3066 cm^{-1} 피크와의 비교를 통해서도 410 K 이전에 메탄올이 모두 빠져나갔음을 확인할 수 있었으며, 857 cm^{-1} 피크와 3066 cm^{-1} 피크의 비교에서 α 구조의 대표적인 피크인 857 cm^{-1} 피크가 급격히 상승한 것으로 보아 메탄올에 의해 β 구조를 형성하던 하이드로퀴논이 메탄올이 빠져나가면서 α 구조로 변했음을 확인할 수 있다.



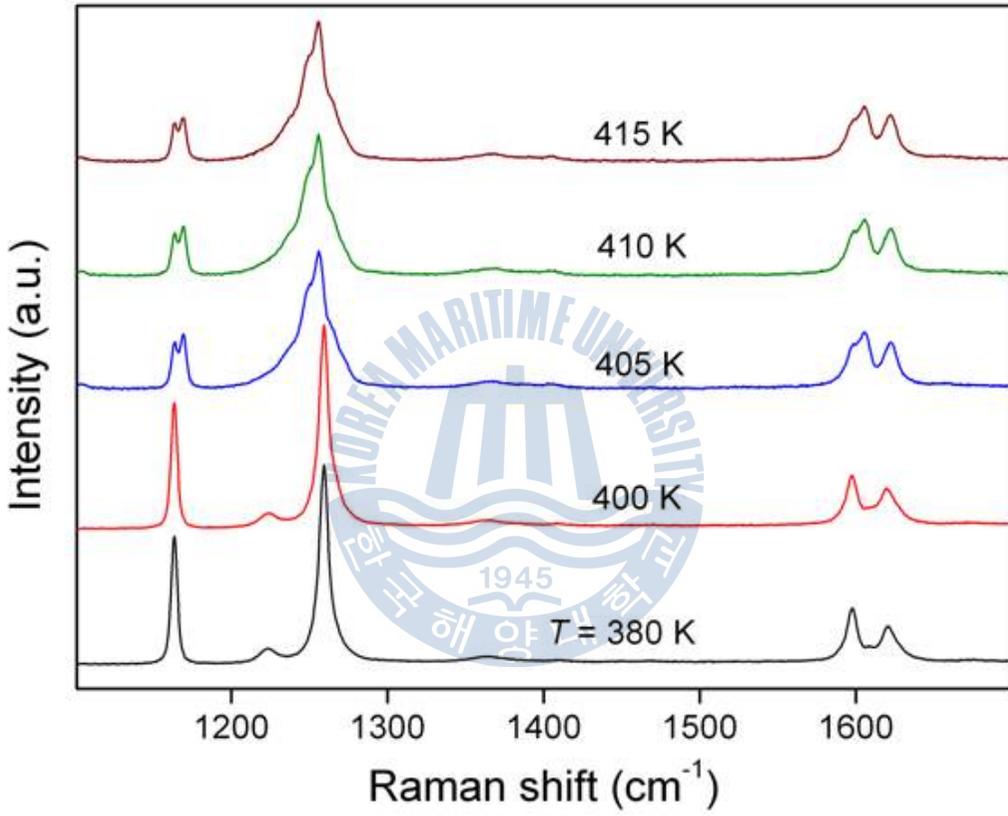


그림 3-9. β 구조의 메탄올 하이드로퀴논의 온도에 따른 변화 양상

β 구조의 하이드로퀴논이 α 구조로 변하였음을 보다 정확하게 확인하기 위해 하이드로퀴논의 대표적인 피크를 온도별로 비교하여 그림 3-9에 나타내었다. 857 cm^{-1} 피크 이외에도 하이드로퀴논의 구조적 변화를 확인할 수 있는 피크인 $1160, 1600\text{ cm}^{-1}$ 피크를 확인하기 위해 Raman shift 영역을 $1100\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ 로 지정하여 나타내었다. 여기에서도 마찬가지로 400 K 이하의 온도에서 메탄올 하이드로퀴논이 β 구조를 유지하였지만 405 K 에서 1160 cm^{-1} 의 피크의 Intensity가 줄어들며 피크가 두 개로 갈라지고 1600 cm^{-1} 대의 피크 역시 눈에 띄게 변하며 급격하게 β 구조에서 α 구조로 바뀌는 것을 확인 할 수 있다.



제 4 장 결론

본 연구는 유기 포집화합물의 일종인 하이드로퀴논을 이용하여 가스 포집 이후 열역학적 안정영역을 확인하기 위한 연구로써 차세대 대체에너지의 일종이자 하이드로퀴논과 친화력이 뛰어난 메탄올을 하이드로퀴논을 이용하여 유기크러스트레이트 형태로 포집하여 구조 분석 및 열역학적 안정영역을 파악하기 위해 분광학적 분석을 실시하였다.

99.5 % 이상의 순도를 가지는 하이드로퀴논을 메탄올에 용해시킨 후 가열하여 획득한 메탄올 하이드로퀴논 결정을 이용하여 실험을 진행하였다. 우선 α 구조, β 구조, empty- β 구조의 X선 회절 분석을 진행한 후 메탄올 하이드로퀴논의 X선 회절 분석을 실시한 결과 메탄올 하이드로퀴논이 β 구조와 유사한 구조를 보임을 확인하였으며 메탄올과 반응하여 α 구조에 β 구조로 구조가 바뀌었음을 확인하였다. 또한 핵자기 공명 분광 측정을 이용하여 같은 방법으로 α 구조, 메탄 β 구조, empty- β 구조의 하이드로퀴논을 측정 후 메탄올 하이드로퀴논을 측정하였다. 핵자기 공명 분광 측정에서도 X선 회절 분석과 마찬가지로 메탄올 하이드로퀴논이 β 구조를 이루는 것을 확인하였다. 특히 하이드록실 그룹에 연관된 탄소 원자의 화학 이동 값은 150 ppm에서 나타났으며, 반면 나뉜 119.3 ppm, 117.5 ppm의 라인은 결정학적으로 다른 두 하이드록실 탄소 원자에 의한 결과로 나타났다. 52.5 ppm은 β 구조 하이드로퀴논의 동공 내의 메탄올 분자가 포집된 것으로 확인되었다. 라만 분광 측정 결과도 마찬가지로 1200 cm^{-1} 이하 피크와 $1550\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ 대의 피크의 비교 결과 메탄올이 하이드로퀴논에 포집되어 β 구조를 띄는 것을 다시 한 번 확인하였다.

메탄올이 포집되어 있는 β 구조의 하이드로퀴논을 이용하여 메탄올이 어느 온도까지 안정적인지를 확인하기 위하여 열역학적 안정영역 파악을 위해 실시간 라만을 측정하였다. 먼저 메탄올 하이드로퀴논과 α 구조, empty- β 구조의 하이드로퀴논의 비교를 위해 상온, 대기압에서 측정을 실시한 후 구조의 변화

를 그래프를 통해 확인하였다. 이 후, 온도 변화에 따른 메탄올 하이드로퀴논의 변화를 확인하고자 대기압 하에서 온도를 300 ~ 445 K까지의 범위에서 측정하여 하이드로퀴논의 3066 cm^{-1} 피크를 이용하여 평준화하여 나타내 본 결과 3627 cm^{-1} 피크가 380 K 이하의 온도에서는 큰 변화를 보이지 않다가 400 K 이후 감소, 410 K 이후 사라지는 것을 확인하였고 3627 cm^{-1} 피크가 사라지는 동시에 α 구조의 하이드로퀴논의 특징적인 피크인 857 cm^{-1} 피크의 Intensity가 증가하는 것을 확인하였다. 이는 메탄올 하이드로퀴논이 대기압 하에서 380 K 이하의 온도에서는 안정적으로 β 구조의 하이드로퀴논으로 메탄올을 포접하고 있지만 380 K 이후부터 메탄올이 β 구조에서 빠져나가며 410 K 이후에서는 메탄올이 모두 빠져나간 후 다시 α 구조로 돌아온다고 할 수 있다. 따라서 메탄올을 하이드로퀴논으로 포접할 시 380 K 이하의 온도에서 수송 및 저장이 가능할 것으로 보인다.

이상의 결과를 통해 하이드로퀴논을 이용하여 메탄올의 안정적인 저장이 가능함을 확인하였고, 온도에 따른 안정영역을 파악하였다. 이는 하이드로퀴논이 유기포접화합물로서 뛰어난 저장능력을 가지고 있으며 고온에서도 안정적으로 객체 분자를 포접할 수 있음을 확인한 것이다. 이번 연구로 얻어진 결과들은 하이드로퀴논을 이용하여 가스를 유기 크리슬레이트 형태로 저장 및 수송에 적용하는데 유용한 데이터로 적용될 수 있을 것이며, 관련 분야에 매우 유용한 정보를 제공할 수 있을 것이다.

참고문헌

김진경, 문 일, 주오심, 한성환 「역수성가스 반응을 이용한 새로운 메탄올 합성 공정의 예비 설계 및 경제성 평가」, *Hwahak Konghak*, Vol. 37, pp. 670-678 (1999)

김철희 「지구온난화의 원인과 진행, 그리고 대책」, 국회도서관보 제 44권 제 4호 통권 제 335호 (2007)

Ahn, S. H. 「Spectroscopic Analysis and Hydrogen Storage Properties of Hydroquinone-Fullerene Mixture Clathrate」, *Korea Maritime Univ.* (2011)

Boeyens, J. C. A., Pretorius, J. A. 「X-ray and Neutron Diffraction Studies of the Hydroquinone Clathrate of Hydrogen Chloride」, *Acta Crystallogr.*, Vol. 33, pp. 2120-2124 (1977)

Corvish, A., Nicholls, K.M., Scott, D., Hunter, B.K., Aston, W.J., Higgins, I.J., Sanders K.M. 「In vivo ^{13}C NMR Investigations of Methanol Oxidation by the Obligate Methanotroph *Methylosinus trichosporium* OB3b」 *J. General Micro*, Vol. 130, pp. 2565-2575 (1984)

Davies, J. E. D. 「The Raman spectra of the guest molecules formic acid, methanol, and acetonitrile in β -quinol clathrates」, *J. Mol. Structure*. Vol. 9, pp. 483-485 (1971)

Han, K, W. 「Selective Separation of Carbon dioxide from Gas Mixtures using Guest-Free Hydroquinone Clathrate」, *Korea Maritime Univ.* (2010)

Jeffrey, G. A. «Inclusion Compounds» *Academic Press: London* (1984)

Lee, J.-W., Lee, Y., Takeya, S., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Lee, Y.-J., Yoon, J.-H. 「Gas-Phase Synthesis and Characterization of CH₄-Loaded Hydroquinone Clathrates」, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 114, pp. 3254-3258 (2010)

Lee, Y.-J., Han, K.W., Jang, J.S., Jeon, T.-I., Park, j., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Sugahara, T., Vogt, T., Lee, J.-W., Lee, Y., Yoon, J.-H. 「Selective CO₂ Trapping in Guest-Free Hydroquinone Clathrate Prepared by Gas-Phase Synthesis」, *ChemPhysChem.*, Vol. 12, pp. 1056-1059 (2011)

Lee, Y.-S., Kim, S.-D. 「Research Trends of Hydrogen Storage Technology using Carbon Materials」 *Prospectives of Industrial Chemistry* Vol. 9, pp. 29-38 (2006)

Mak, T. C. W., McMullan, R. K. 「Polyhedral Clathrate Hydrate X. Structure of the Double Hydrate of Tetrahydrofuran and Hydrogen Sulfide」 *J. Chem. Phys.* Vol. 42, pp. 2725-2732 (1965)

McMullan, R. K., Jeffrey, G. A. 「Polyhedral Clathrate Hydrates. IX. Structure of Ethylene Oxide Hydrate」 *J. Chem. Phys.* 42, pp. 2725-2731 (1965)

Mock, J. E., Myers, J. E., Trabant, E. A. 「Crystallization of the Rare-ras Clathrates」, *Ind. Eng. Chem.* Vol. 53, pp. 1007-1010 (1961)

Palin, D. E., Powell, H. M. 「Hydrogen Bond Linking of Quinol Molecules」, *Nature*. Vol. 156, pp. 334 (1945)

Palin, D. E., Powell, H. M. 「50. The structure of Molecular Compounds. Part III. Crystal Structure of Addition Complexes of Quinol with Certain Volatile Compounds」, *J. Chem. Soc.*, pp. 208-221 (1947)

Palin, D. E., Powell, H. M., 「163. The Structure of Molecular Compounds. Part VI. The β -type Clathrate Compounds of Quinol」, *J. Chem. Soc.*, pp. 815-821 (1948)

Powell, H. M., 「15. The Structure of Molecular Compounds. Part IV. Clathrate Compounds」, *J. Chem. Soc.*, pp. 61-73 (1948)

Ripmeester, J. A., Tse, J. S., Davidson, D. W. 「 ^{13}C NMR Characterization of Acetonitrile-Hydroquinone Clathrate」 *Chem. Phys. Lett*, Vol. 86, pp. 428-433 (1982)

Ripmeester, J. A., Ratcliffe, C. I., Tse, J. S. 「The Nuclear Magnetic Resonance of ^{129}Xe Trapped in Clathrates and Some other Solids」 *J. Chem. Soc.*, Vol. 84, pp. 3731-3745 (1988)

Ripmeester, J. A., Tse, J. S., Ratcliffe, C. I., Powell, B. M. 「A New Clathrate Hydrate Structure」 *Nature* Vol. 325, pp. 135-136 (1987)

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

Toby, B. H. 「EXPGUI, A Graphical User Interface for GSAS」 *J. Appl. Cryst.* Vol. 34, 210-213 (2001)

Toby, B. H. 「CMPR - A Powder Diffraction Toolkit」 *J. Appl. Cryst.* Vol. 38, 1040-1041 (2005)

Van der Walls J. H., Platteeuw J. C., 「Clathrate Solutions」, *Adv. Chem. Phys.* Vol. 2, pp. 1-57 (1959)

