



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](#)

공학석사 학위논문

온도-의존 하이드로퀴논 크러스레이트의  
구조적 변화 및 객체분자의 거동에 관한 연구

Temperature-Dependent Release of Guest Molecules and Structural  
Transformation of Hydroquinone Clathrates

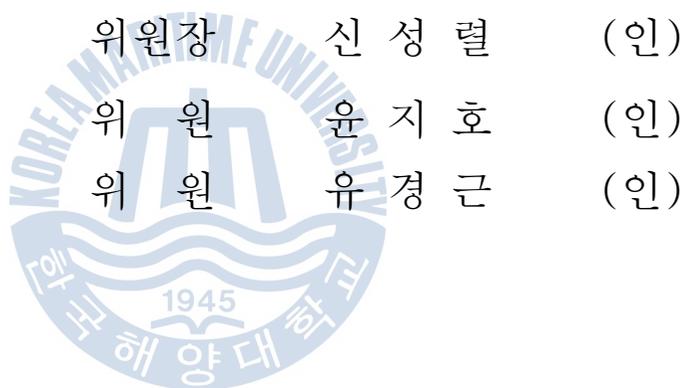


한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

박 정 우

본 논문을 박정우의 공학석사 학위논문으로 인준함.



2013년 12월 27일

한국해양대학교 대학원

# 목 차

List of Tables .....	iv
List of Figures .....	v
Abstract .....	vii

## 1. 서 론

1.1 연구배경 .....	1
1.1.1 가스하이드레이트 (gas hydrate) .....	2
1.1.2 하이드로퀴논 (hydroquinone) .....	8
1.2 연구범위 .....	10

## 2. 실험장비 및 방법

2.1 하이드로퀴논 합성 .....	11
2.2 반응기 .....	12
2.3 High resolution Powder X-ray diffraction .....	12
2.3.1 실험원리 .....	12
2.3.2 실험장비 및 방법 .....	12
2.4 Raman spectroscopy .....	14
2.4.1 실험원리 .....	14
2.4.2 실험장비 및 방법 .....	15

<b>3. 실험결과 및 토의</b>	
3.1 X-선 회절 분석 .....	19
3.2 Raman 분광법 분석 .....	21
3.2.1 Raman 분광 측정 결과 .....	21
3.2.2 in-situ Raman 분광 측정 결과 .....	23
<b>4. 결론</b> .....	33
<b>참고문헌</b> .....	35
<b>감사의 글</b> .....	37



## List of Tables

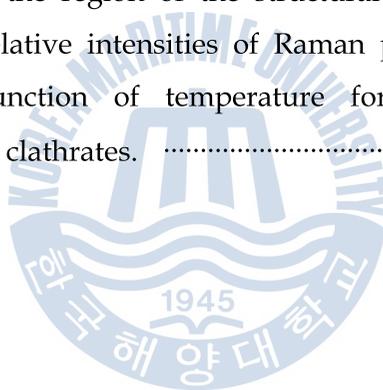
<b>Table 1</b> Structural characteristics of gas hydrate .....	4
<b>Table 2</b> Chemicophysical properties of hydroquinone .....	8
<b>Table 3</b> Experimental condition of Raman spectroscopy .....	16



## List of Figures

<b>Fig. 1.1</b> Photography of gas hydrate .....	3
<b>Fig. 1.2</b> Crystalline lattice of gas hydrate, sI. ....	5
<b>Fig. 1.3</b> Crystalline lattice of gas hydrate, sII. ....	6
<b>Fig. 1.4</b> Crystalline lattice of gas hydrate, sH. ....	7
<b>Fig. 1.5</b> Hydrogen-bond of hydroquinone (a) $\alpha$ -hydroquinone (b) $\beta$ -hydroquinone .....	9
<b>Fig. 2.1</b> Synthesize of hydroquinone .....	11
<b>Fig. 2.2</b> Smartlab. high resolution powder X-ray diffraction .....	13
<b>Fig. 2.3</b> Species of Raman scattering .....	14
<b>Fig. 2.4</b> Schematic diagram of Raman scattering .....	15
<b>Fig. 2.5</b> Raman spectroscopy .....	17
<b>Fig. 3.1</b> Powder X-ray diffraction patterns of hydroquinone compounds : (A) $\alpha$ -form hydroquinone; (B) guest-free $\beta$ -form hydroquinone; (C) CH <sub>4</sub> -loaded $\beta$ -form hydroquinone; (D) CO <sub>2</sub> -loaded $\beta$ -form hydroquinone; (E) CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> -loaded $\beta$ -form hydroquinone .....	19
<b>Fig. 3.2</b> Raman spectra of hydroquinone compounds : (A) $\alpha$ -form hydroquinone; (B) guest-free $\beta$ -form hydroquinone; (C) CH <sub>4</sub> -loaded $\beta$ -form hydroquinone; (D) CO <sub>2</sub> -loaded $\beta$ -form hydroquinone; (E) CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> -loaded $\beta$ -form hydroquinone ..	21
<b>Fig. 3.3</b> Temperature-dependent Raman profiles of CH <sub>4</sub> -loaded $\beta$ -form hydroquinone clathrate, showing the structural transformation to $\alpha$ -form hydroquinone .....	23
<b>Fig. 3.4</b> Raman spectra of hydroquinone clathrates containing CH <sub>4</sub> molecules encaged in the hydroquinone clathrate framework in the temperature range 300-385 K. ....	24

<b>Fig. 3.5</b>	Raman spectra of hydroquinone clathrates containing CO <sub>2</sub> molecules encaged in the hydroquinone clathrate framework in the temperature range 300-385 K. ....	25
<b>Fig. 3.6</b>	Normalized relative intensities of Raman peaks at 1380 and 2903 cm <sup>-1</sup> as a function of temperature for the CO <sub>2</sub> -loaded β-form and CH <sub>4</sub> -loaded β-form hydroquinone clathrates. ....	26
<b>Fig. 3.7</b>	Raman spectra of CH <sub>4</sub> -loaded β-form hydroquinone clathrate at temperature in the region of the structural transformation. ....	28
<b>Fig. 3.8</b>	Raman spectra of CO <sub>2</sub> -loaded β-form hydroquinone clathrate at temperature in the region of the structural transformation. ....	29
<b>Fig. 3.9</b>	Raman spectra of guest-free β-form hydroquinone clathrate at temperature in the region of the structural transformation. ....	30
<b>Fig. 3.10</b>	Normalized relative intensities of Raman peaks at 1380 and 2903 cm <sup>-1</sup> as a function of temperature for the CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> -loaded hydroquinone clathrates. ....	32



# Temperature-Dependent Release of Guest Molecules and Structural Transformation of Hydroquinone Clathrates

Park, Jeong Woo

Department of Ocean Energy & Resources Engineering  
Graduate School of Korea Maritime University

## Abstract

The CO<sub>2</sub>-, CH<sub>4</sub>-, and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-loaded β-form hydroquinone (HQ) clathrates were synthesized by the gas phase reaction between α-form HQ and high pressure gases. Temperature-dependent Raman spectra of guest-free, CO<sub>2</sub>-loaded, CH<sub>4</sub>-loaded, and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-loaded β-form HQ clathrates were measured in the temperature range 300–385K at increments of 5 K. The CH<sub>4</sub> molecules rapidly escaped from the β-form HQ clathrate in the temperature range 360–380 K, whereas the CO<sub>2</sub> molecules were gradually released from the β-form HQ clathrate framework in the wide temperature range 300–380 K. It was also found that both CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> molecules were rapidly released from the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-loaded β-form HQ clathrate framework in the temperature range 360–380 K. However, all of the guest-free and guest-loaded β-form HQ clathrates were fully converted to the α-form HQ at the same

temperature of 385 K. These results demonstrate the strong effect of temperature on both guest–host interactions and the stability of the framework structure.

**KEY WORDS:** hydroquinone; clathrate; Raman spectroscopy; Structural transformation; guest-host



# 제 1 장 서론

## 1.1 연구배경

크리스토레이트는 일반적으로 주체분자와 객체분자 사이의 물리적 작용에 의해 생성되는 결정성 화합물의 일종이다.(Atwood, et al., 1984; Lee, et al., 2005; Seo & Lee, 2003) 가스하이드레이트는 얼음과 같은 고체수화물으로써 현재까지 가장 널리 알려져 있는 대표적인 크리스토레이트 포접화합물이다. 최근, 가스하이드레이트에 대한 에너지원으로서의 활용뿐만 아니라 수송적인 측면에서도 경제적으로 엄청난 잠재력을 지니고 있다는 보고가 줄을 잇는 현 시점에서 가스하이드레이트에 관한 관심은 범지구적으로 증대하고 있는 실정이다.(Makogon, et al., 2007) 하지만 하이드레이트의 생성 메커니즘에 입각한 그 과정을 고려하여 볼 때, 물의 빙점인 섭씨 0°C 근처에서 저온으로 지속적으로 유지(Lee, et al., 2012)시켜야 한다는 단점이 있어, 이를 실제 현장에 적용할 시 비용적인 측면에서 약간의 손실을 감안해야 된다고 짐작해볼 수 있다. 이로 인해 최근에는 마일드한 조건, 즉 고체상으로 존재하고 상온에서도 안정하게 가스의 포접이 가능한 유기 크리스토레이트에 대한 관심이 집중적으로 조명되고 있다.

산업혁명 이래로 석탄과 석유와 같은 화석연료는 에너지 생산을 위한 중요한 자원으로 활용되어 왔다. 하지만 사용되는 화석연료의 양이 증가함에 따라 연소 부산물로 발생하는 CO<sub>2</sub>의 양도 증가하여 대기 중으로 방출되면서 지구온난화 및 이상기후와 같은 환경 문제가 중대한 문제로 떠올랐다. 현재 대기 중의 CO<sub>2</sub> 농도를 감소시키기 위해 CO<sub>2</sub>의 회수와 분리뿐만 아니라 격리 기술이 요구되고 있다. 대기 중으로 방출되는 CO<sub>2</sub> 중 화력발전소에서 배출되는 가스의 비중이 많은 부분을 차지한다. 이를 해결하기 위해 흡착법이나 막분리를 이용하여 CO<sub>2</sub>를 회수하거나 분리하는 작업에 대한 연구는 많이 이루어 졌다. 하지

만 이러한 기술의 경우 에너지 소비가 많은 반면에 분리/회수되는 CO<sub>2</sub> 양이 많지 않으며, 효율성 저하 또는 부식이라는 치명적인 문제를 가지고 있다. 기존 기술의 문제를 해결하기 위해 가스 하이드레이트를 이용한 CO<sub>2</sub> 저장 및 회수 방법이 제안되고 있지만 앞서 밝힌 문제점으로 인하여 이에 대한 대체재로 활용될 수 있는 유기 크러스테이트에 대한 특정 가스저장 특성 및 열역학적 안정 영역 그리고 구조적 변화에 대한 심도 있는 연구가 필요할 것으로 사료된다.



### 1.1.1 가스하이드레이트 (gas hydrate)

가스하이드레이트는 낮은 온도와 높은 압력에서 가스와 물이 결합하여 형성된 고체 수화물로서, 해저면의 저온·고압 상태에서 물 분자 간의 수소 결합으로 형성되는 3차원 격자 구조로 형성되어 있으며, 격자 구조 내의 빈 공간에 메탄, 에탄, 프로판, 이산화탄소 등 작은 가스분자가 화학적 결합이 아닌 물리적으로 결합한 것이다. 따라서 상온·상압 상태에서는 물과 가스로 분리되며, 1 m<sup>3</sup> 가스 하이드레이트 안에는 약 170 m<sup>3</sup>의 가스가 함유되어 있기 때문에 불을 붙이면 불꽃을 내며 탄다고 해서 일명 '불타는 얼음'으로 불린다.



Fig. 1.1 Photography of gas hydrate

가스 하이드레이트의 결정 동공은 Jeffrey가 제안한 명명법에 의해  $n^i m^j$ 로 표기된다.(Jeffrey, 1984) 동공의 유형은  $5^{12}$ ,  $5^{12}6^2$ ,  $5^{12}6^4$ ,  $5^{12}6^8$ ,  $4^35^66^3$ 이 있으며, 이것의 의미는 예를 들면  $5^{12}6^4$ 는 12개의 5각형 면과 4개의 6각형 면으로 구성된 16면체의 동공을 말한다. 가스하이드레이트를 만드는 결정구조는 동공에 포집되는 가스 분자의 크기에 따라 다른 구조를 형성하는 McMullen and Jeffery가 발견한 sI 구조, Mark and McMullen이 밝혀낸 sII 구조, Ripmeester 등에 의해 알려진 sH 구조 세 가지가 존재한다. Table 1에서는 각 구조의 결정학적 특성과 기하학적 구조를 나타내었다.

**Table 1** Structural characteristics of gas hydrate

Hydrate crystal structure	sI		sII		sH		
Crystal type	cubic		cubic		hexagonal		
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	0.406	0.571
Coordination number <sup>a</sup>	20	24	20	28	20	20	36
Number of water molecules in the unit cell	46		136		34		
Ideal composition <sup>b</sup>	$6X \cdot 2Y \cdot 46H_2O$		$8X \cdot 16Y \cdot 136H_2O$		$1X \cdot 3Y \cdot 2Z \cdot 34H_2O$		

a. Number of Oxygen at the periphery of each cavity

b. X and Y refer to large voids and 12-hedra, respectively;

Z indicates  $4^35^66^3$  the cavity.

하이드레이트 sI 구조는 McMullen and Jeffery에 의한 에틸렌 옥사이드 X-ray 회절분석 연구결과로 인해 밝혀졌다. 일반적으로 sI 구조는 물 분자가  $5^{12}$  동공 2개와  $5^{12}6^2$  동공 6개를 갖는 입방체 즉, cubic 형태로 존재하며, 가스분자 직경이 6 Å 미만인 메탄, 에탄, 질소, 황화수소, 이산화탄소 등이 sI 구조에 속한다.

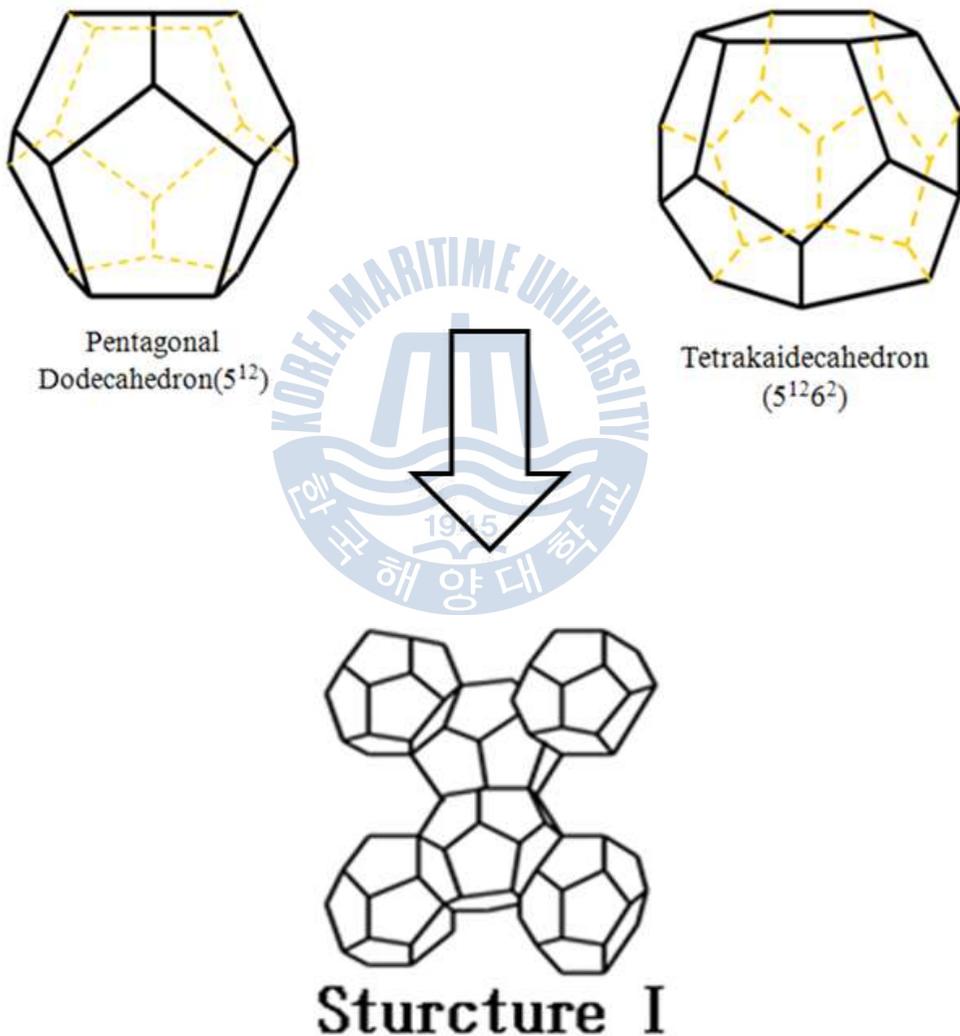
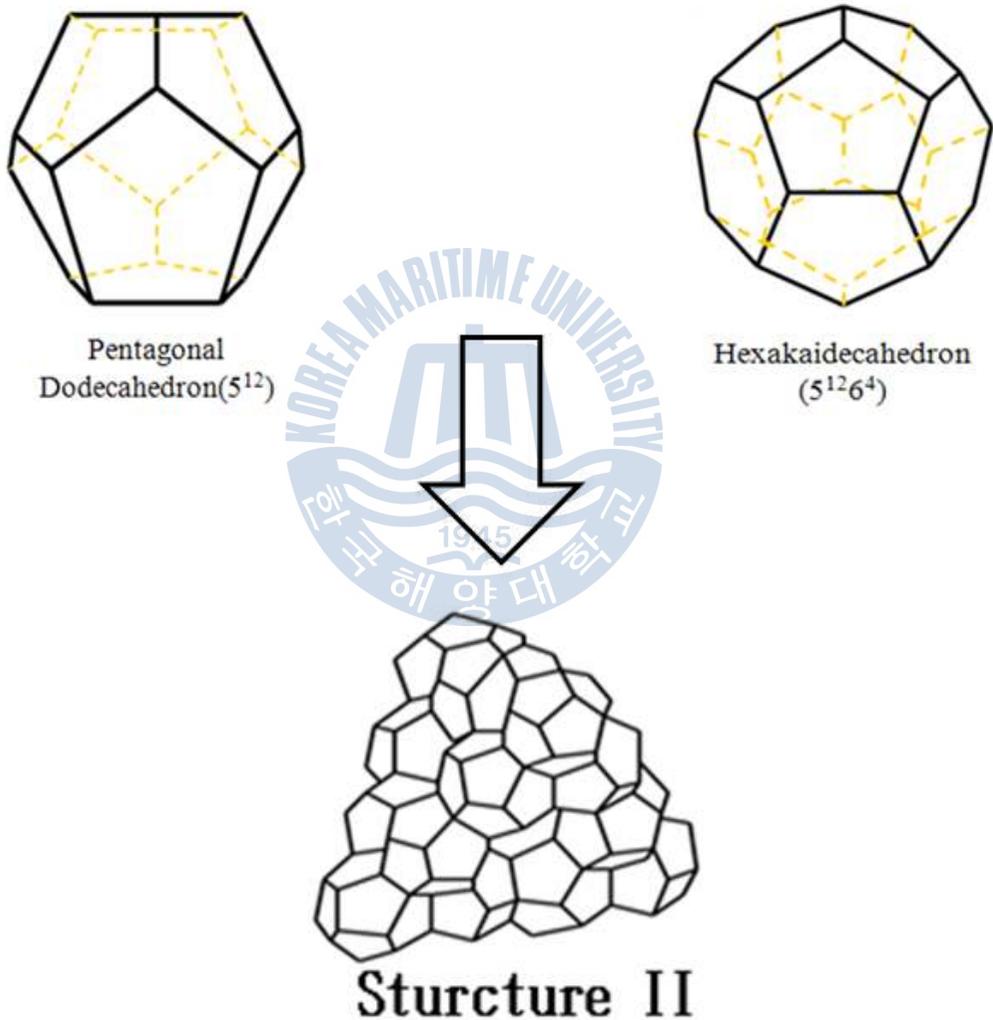


Fig. 1.2 Crystalline lattice of gas hydrate, sI.

하이드레이트 sII 구조는 1965년 Mark and McMullen에 의해 THF와 황화수소를 X-ray 회절 분석한 결과로 인해 밝혀졌다. 136개의 물 분자가  $5^{12}$ 동공 16개와  $5^{12}6^2$ 동공 6개를 갖는 입방체 결정형태를 가지며, 수소결합의 길이는 0.277 nm에서 0.812 nm 까지 변한다. 일반적으로 가스분자의 직경이 0.59 nm ~ 0.69 nm인 프로판과 옥탄 등이 이에 속한다.



**Fig. 1.3** Crystalline lattice of gas hydrate, sII.

하이드레이트 sH 구조는 1987년 Ripmeester 등에 의해 메틸사이클로hex산과 네오hex산 등을 NMR 스펙트럼과 X-ray 회절 분석한 결과 밝혀졌다. 이 구조는 34개의 물 분자가 3개의  $5^{12}$ 동공 2개의  $4^35^66^3$  그리고 1개의  $5^{12}6^8$ 동공의 결합으로 구성되어 있다. sH 구조가 안정되기 위해서는 2개 이상의 게스트(guest)분자가 존재해야 하며, 일반적으로 메틸사이클로hex산, 메틸사이클로펜탄 등이 구조 sH 하이드레이트를 형성한다.

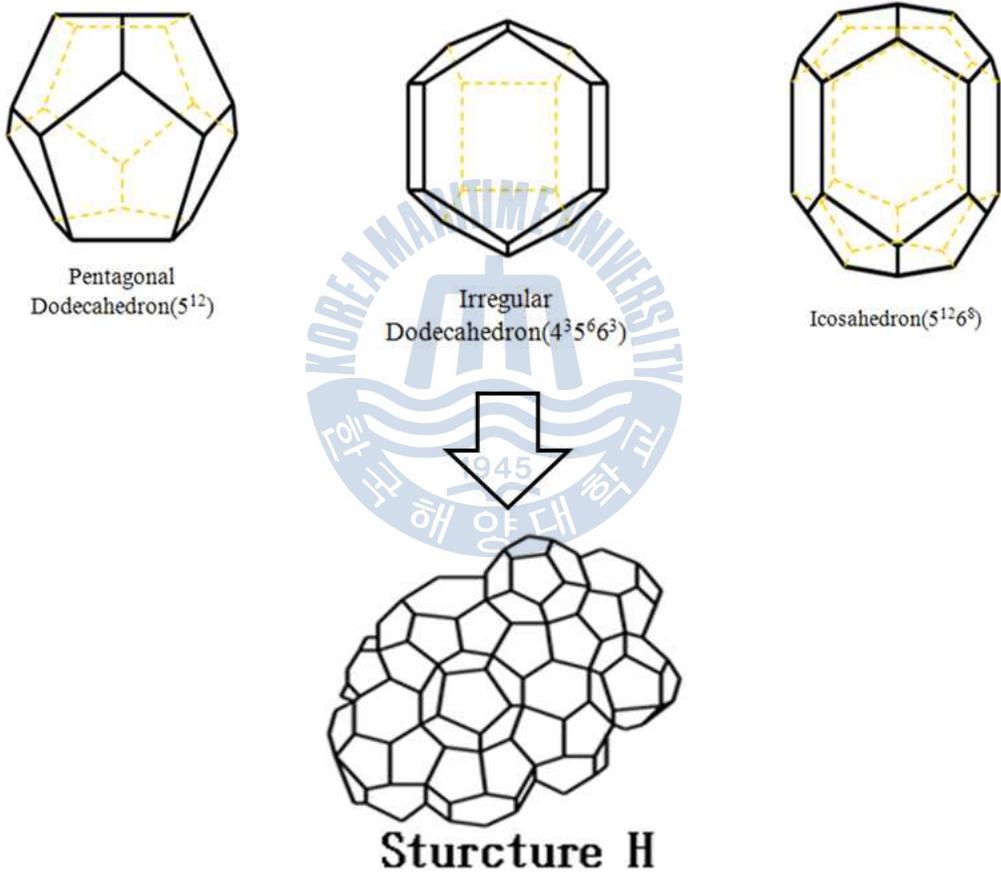


Fig. 1.4 Crystalline lattice of gas hydrate, sH.

### 1.1.2 하이드로퀴논 (hydroquinone)

p-디하이드록시벤젠(p-dihydroxybenzene), 1,4-벤젠디올(1,4-benzendiol) 또는 퀴놀(quinole)이라 불리는 하이드로퀴논은 페놀류에 속하는 방향족 유기물로서, 벤젠고리 양쪽 파라 포지션에 하이드록시기 두 개가 붙어있는 구조로 화학식은  $C_6H_4(OH)_2$ 이다. 하이드로퀴논은 1945년 영국의 파웰이 메탄올에서 결정화시킨 퀴놀에서 하이드록시기에 의한 수소결합으로 연결된 3차원 격자구조 내에 메탄올 분자가 갇혀 있다는 것을 발견한 뒤 포접화합물로서 가능성이 제기 되었고,(Palin & Powell, 1947; Palin & Powell, 1948) Table 2는 하이드로퀴논의 물리화학적 성질을 정리한 것으로 실험을 진행함에 있어 기초자료로 활용하였다.

**Table 2** Chemicophysical properties of hydroquinone

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

Fig. 1.5 (a) 순수한  $\alpha$ -form 하이드로퀴논의 구조를 나타낸 것으로 상온과 대기압에서 안정하고, 수소결합으로 이루어진 double helices와 구면의 동공으로 구성되어 있으며, 높은 압력을 유지할 시 He 이나 Ne 같은 작은 객체분자들을 가둘 수 있다.(Atwood, et al., 1984; Mock, et al., 1961; Yoon, et al., 2009)  $\beta$ -form 하이드로퀴논의 결정구조는 주체 분자와 객체 분자 사이의 반데르발스 힘에 의한 인력이 작용되며(van der Waals & Platteuw, 1959),  $\beta$ -form 하이드

로퀴논에 객체 분자가 포집되면 상온에서도 안정적으로 구조를 유지할 수 있다. Fig. 1.5 (b)는 열린 동공을 가지는  $\beta$ -form 하이드로퀴논 구조를 나타내었다. 그림에서 나타난 동공에 객체 분자들이 포접되어  $\beta$ -form 하이드로퀴논 포접화합물을 형성하게 된다.

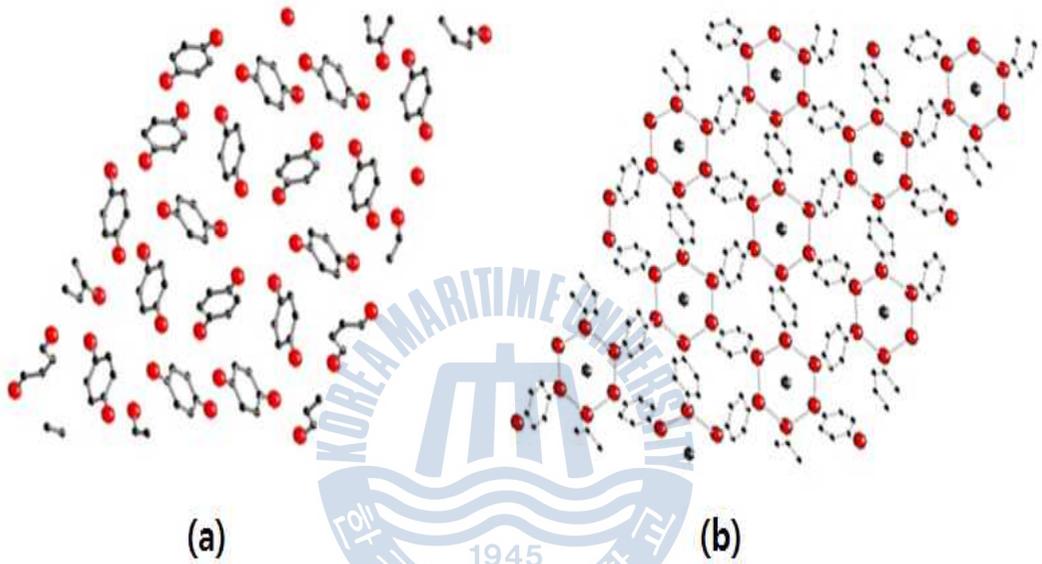
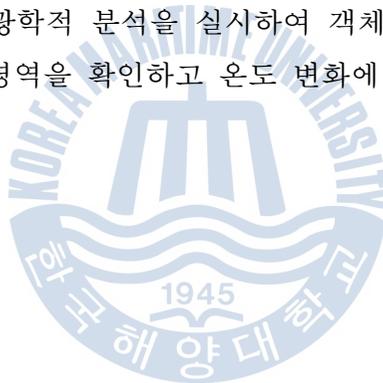


Fig. 1.5 Hydrogen-bond of hydroquinone (a)  $\alpha$ -hydroquinone  
(b)  $\beta$ -hydroquinone

## 1.2 연구범위

본 연구는 온도변화에 따른 포접화합물 내 객체의 거동과 구조적 변화를 관찰하기 위하여 대표적인 유기물질 중 하나인 하이드로퀴논에 다양한 객체를 반응시켜 분광학적 방법을 통하여 포접 화합물의 주체-객체 상호 작용과 열역학적 안정영역에 대해 분석하고자 한다. 순수한 하이드로퀴논과 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 그리고 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 혼합가스를 가스화 반응을 통하여 객체가 포접된  $\beta$ -form 하이드로퀴논으로 합성하였고, CO<sub>2</sub>-loaded  $\beta$ -form 하이드로퀴논 내에 CO<sub>2</sub>를 제거하여 빈 동공을 가지는 guest-free  $\beta$ -form 하이드로퀴논을 제작하였다. X-ray 회절 분석을 실시하여 선행 연구되었던 기존 자료들과 비교 분석을 실시하였으며, 또한 하이드로퀴논의 구조적 변이 및 객체거동에 대해 확인하기 위하여 온도 스테이지를 이용한 in-situ Raman 분광법을 이용하여 상온에서부터 온도를 상승시켜가며 실시간 분광학적 분석을 실시하여 객체가 포접된  $\beta$ -form 하이드로퀴논의 열역학적 안정영역을 확인하고 온도 변화에 따른 구조적 변화를 관찰하였다.



## 제 2 장 실험장비 및 방법

### 2.1 하이드로퀴논 합성

실험에 사용된 하이드로퀴논은 Sigma-Aldrich Co.로부터 구입한 것으로 순도 99 %의 추가적인 정화작용을 거치지 않고 실험에 사용하였고, 모든 가스는 순도 99 % 이상의 Headong Gas Co.사의 제품을 이용하였다.  $\beta$ -form 하이드로퀴논의 합성 및 온도 변화에 따른 실험을 위하여 하이드로퀴논을 마노유발에 넣어 곱게 갈은 뒤 체를 이용하여 50  $\mu\text{m}$  이하의 입자크기를 가지는  $\alpha$ -form 하이드로퀴논을 얻었다.  $\beta$ -하이드로퀴논을 합성하기 위해서 고압반응기에  $\alpha$ -하이드로퀴논을 넣고 진공펌프를 이용하여 24시간 동안 반응기내 잔류 가스를 제거해 진공상태를 만들었다. 이후  $\text{CH}_4$  가스(순도 99.95 %)와  $\text{CO}_2$  가스(순도 99.999 %)를 상온 상태에서 각각 8 MPa, 4 MPa의 압력을 셀 내부에 가한 상태로 순환장치를 이용하여 263 K과 353 K의 온도에서 각각 1시간 동안 반응시켰으며, 완전한  $\beta$ -form 하이드로퀴논으로의 전환을 위해서 동일한 과정을 약 30회 이상 반복하여 시료를 제작하였다.(Lee, at al., 2010; Jang, at al., 2009)

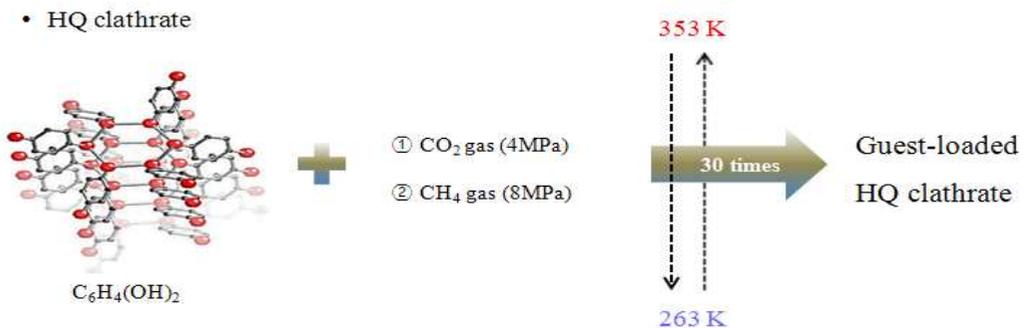


Fig. 2.1 Synthesize of hydroquinone

## 2.2 반응기

하이드로퀴논을 합성하기 위해서 온도와 압력조절이 용이한 고압반응기를 이용하였다. 반응기의 내부 용량은 60 cm<sup>3</sup> 이며, 반응기의 재질은 스테인리스 스틸 재질을 사용하여 부식을 방지하였다. 또한  $\beta$ -form 하이드로퀴논 합성 시 필요한 고압 조건을 만족시키기 위하여 15 Mpa의 압력을 견딜 수 있도록 제작하였으며, 가스의 주입-배출을 위한 밸브가 장착되어 있다.

## 2.3 High resolution Powder X-ray diffraction

### 2.3.1 실험원리

회절현상이 발생하는 경우에 입사 X선의 파장  $\lambda$ , 입사각  $\theta$ , 그리고 격자면  $d$  사이에는 다음 (1)과 같은 관계가 성립된다.

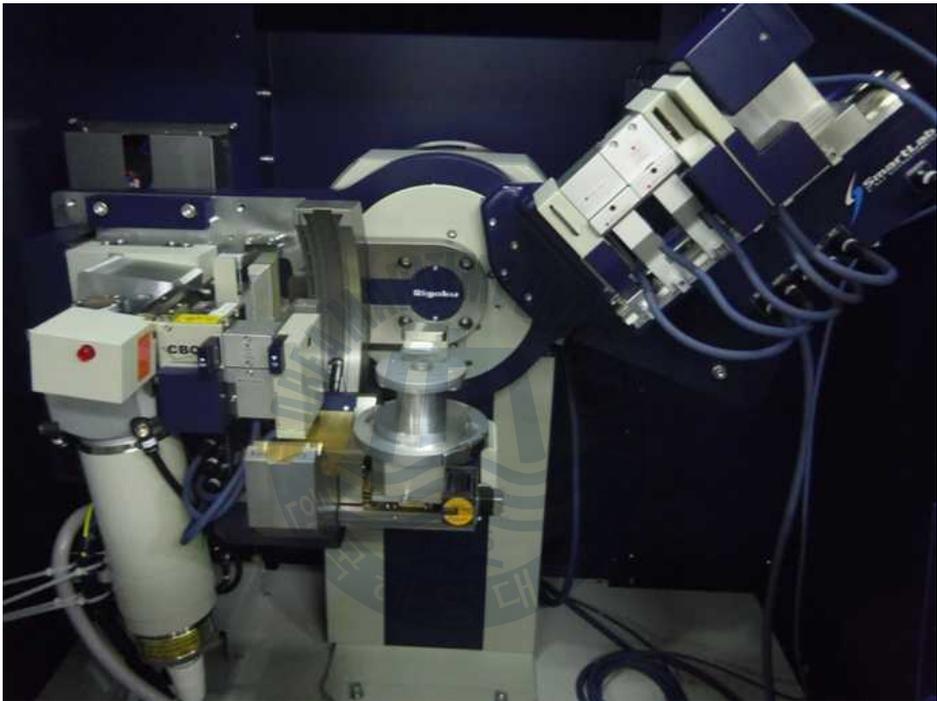
$$2d \cdot \sin = n\lambda \quad (1)$$

이러한 관계식을 Bragg 식이라 부르며, 회절 X선이 나타내는 입사각  $\theta$ 가 정해지면 격자면 간격  $d$ 가 계산된다. 일반적으로 X선 회절법에 관해서는 입사 X선과 격자 면이 이루는 각도  $\theta$ 보다도 측정계의 기하학적인 배치를 잘 반영하는 각도  $2\theta$ 가 사용되고 있다. 조사된 X선의 파장에 대한  $2\theta$ - $d$  대조표가 구해져 있어서, 이 표로부터 격자면 간격  $d$ 를 알 수가 있다. 분쇄한 시료를 사용한 분말 X선 회절법에는 각 입자의 배열이  $\lambda$ 로 존재하여 여러 가지 격자면 간격의 원자면이 나타난다. 입사 X선의 각도를 연속적으로 변화시키면서 회절 X선의 강도를 기록하면 다른 복수의 회절 피크로부터 특정한 패턴을 얻을 수 있다.

### 2.3.2 실험장비 및 방법

본 연구에서는 Fig. 2.2의 Rigaku사의 SmartLab.을 이용하여 하이드로퀴논의 구조를 분석하였다. X-ray diffraction의 wavelength는 1.54056 Å이며, step size는 0.02 °, step time은 3초로 하여 5 - 45 ° 범위의 시료의 회절 패턴을 측정하

였다. Phase 식별을 위해서 CMPR 프로그램을 이용하였으며, 격자 상수 등 세부적인 정보들은 EXPGUI 패키지를 사용하여 획득하였다.(Toby, 2001; Toby, 2005)



**Fig. 2.2** Smartlab. high resolution powder X-ray diffraction

## 2.4 Raman spectroscopy

### 2.4.1 실험원리

빛이 어떤 매질을 통과할 때 빛의 일부는 산란되어 진행 방향으로 진행한다. 산란된 빛은 원래의 에너지를 그대로 가지고 있기도 하지만 원래 빛의 에너지보다 적거나 많은 에너지를 가진 경우가 있다. Fig. 2.3에 나타난 바와 같이 산란된 빛 중 원래의 에너지를 그대로 유지하면서 탄성 산란되는 과정을 레일리 산란 (Rayleigh scattering)이라 한다. 에너지를 잃거나 얻으면서 비탄성 산란되는 과정을 라만 산란 (Raman scattering)이라고 하는데, 라만산란은 스톡스 산란과 (Stokes scattering) 과 안티-스톡스 산란 (Anti-stokes scattering) 으로 나뉜다. 입사된 광원보다 에너지를 잃어 긴 파장의 빛이 산란되는 것을 스톡스 산란 (Stokes scattering), 에너지를 얻고 짧은 파장의 빛이 산란되는 것을 안티-스톡스 산란 (Anti-stokes scattering) 이라고 한다.

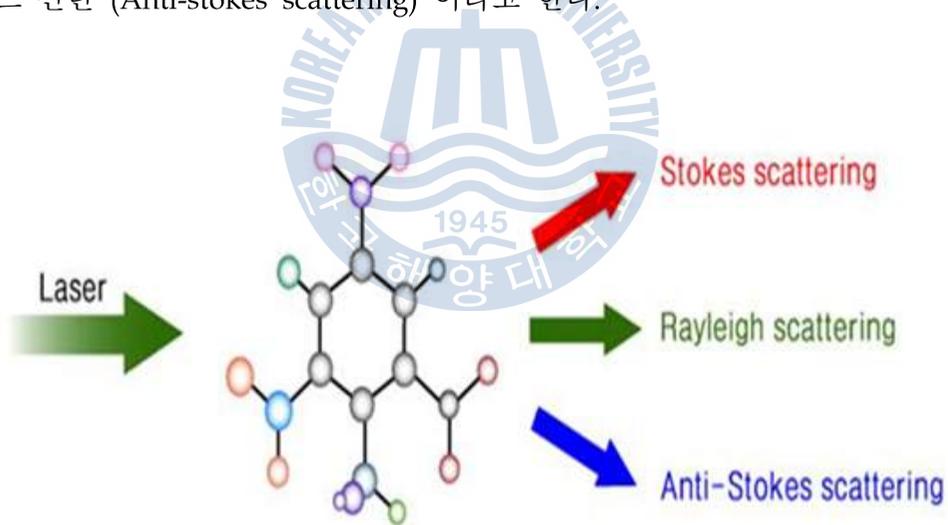
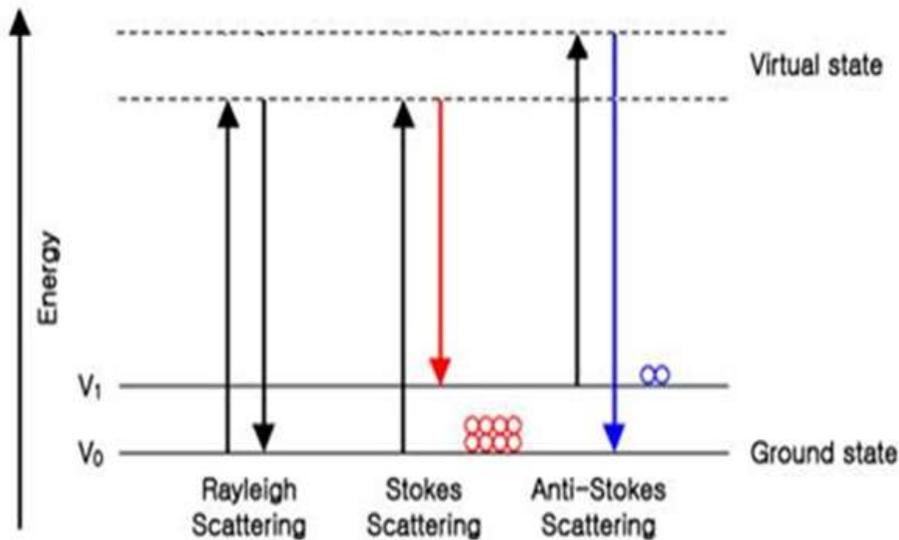


Fig. 2.3 Species of Raman scattering

산란된 빛의 세기를 주파수에 따른 띠(band) 혹은 반복적인 피크로 표시되는 스펙트럼을 이용한 라만 분광학은 분자의 진동 스펙트럼을 측정하여 분자의 특유한 진동 구조를 연구하거나 물질의 정성, 정량 분석에 이용되고 있다.



**Fig. 2.4** Schematic diagram of Raman scattering

분자가 자외선이 가시광선을 받았을 때 분자는 여기 상태(excited state)로 들뜬 상태가 되고 이 여기 상태의 분자는 세 가지 기전을 거쳐 다시 바닥상태로 내려오게 되는데 이를 모식화 하면 Fig. 2.4와 같다. 라만 산란과정은 분자의 진동 전위 변화를 일으키며 산란되는 빛이 레일리 산란과 비교해 얼마만큼 에너지를 잃었는가 혹은 얻었는가를 관찰함으로써 진동에너지를 측정한다. 스펙트럼은 산란된 빛이 레일리 산란에 대해 얼마만큼 shift 되었는가를 Raman shift로 표시하며 이 Raman shift는 분자의 진동 주파수에 해당한다.

### 2.4.1 실험장비 및 방법

Fig. 2.5의 라만 분광기(Raman spectroscopy) 시스템은 한국해양대학교 친환경 에너지 공학 연구실에 보유하고 있는 마이크로 라만 분광기(micro-Raman spectroscopy)로서, 가스 하이드레이트 및 유기물질의 라만 분광 측정을 위해 주문 제작한 것으로 광원으로 542 nm의 파장과 150 mW의 출력을 가지는 Nd-YAG Laser를 사용한다. Tabel 3 에서는 측정 조건을 나타내었다.

**Table 3** Experimental condition of Raman spectroscopy

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

본 연구에서는 532 nm의 레이저와 1800 grooves/nm의 grating을 사용하여 높은 분해능을 가지는 1000-3200 cm<sup>-1</sup>사이의 라만 피크들을 획득하였다. 또한 S/N ratio의 증가를 위해 Exposure time은 0.9초, Accumulation time은 10회로 설정하여 77 K부터 873 K까지 조절이 가능한 온도 조절 스테이지인 THMS600 모델을 이용하여 300 K에서 385 K까지 온도를 5 K씩 상승시킨 후 10분간 안정시키는 방식으로 실험을 진행하였다.

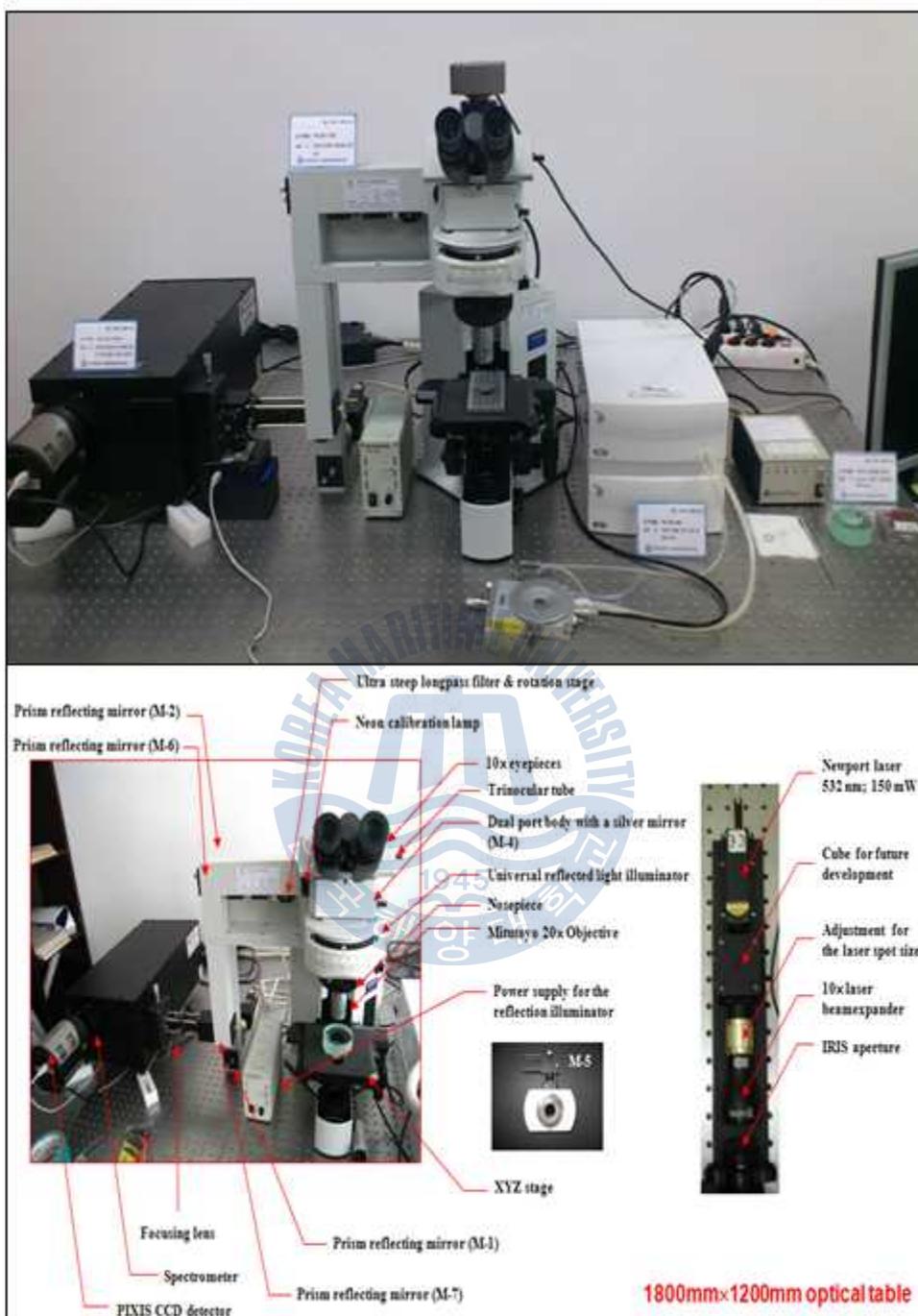
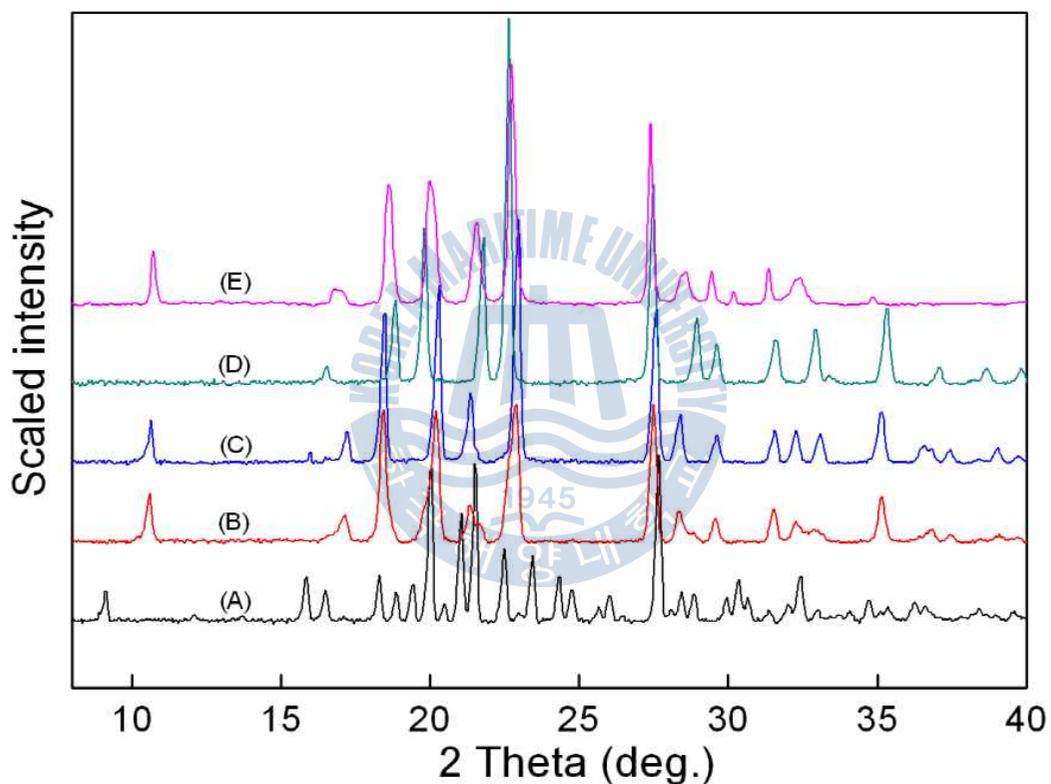


Fig. 2.5 Raman spectroscopy



## 제 3 장 실험결과 및 토의

### 3.1 X-선 회절 분석



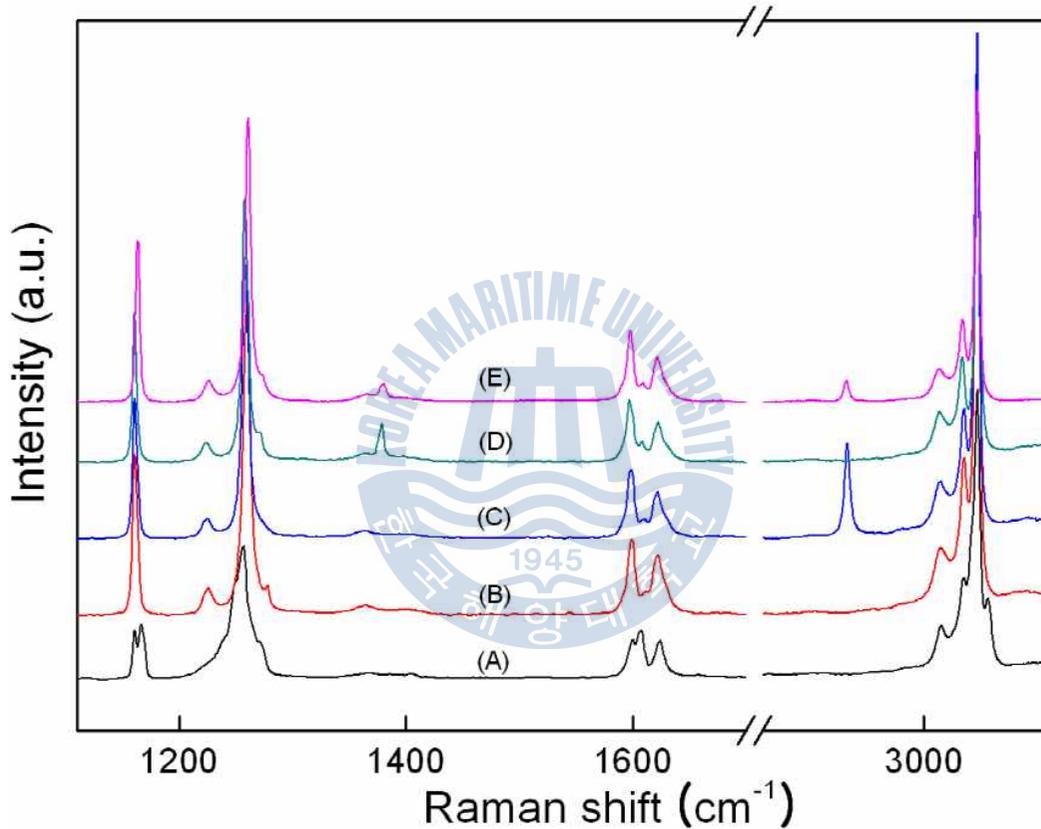
**Fig. 3.1** Powder X-ray diffraction patterns of hydroquinone compounds : (A)  $\alpha$ -form hydroquinone; (B) guest-free  $\beta$ -form hydroquinone; (C)  $\text{CH}_4$ -loaded  $\beta$ -form hydroquinone; (D)  $\text{CO}_2$ -loaded  $\beta$ -form hydroquinone; (E)  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -loaded  $\beta$ -form hydroquinone

기준에 이미 밝혀진  $\alpha$ -form 하이드로퀴논은 각 각의 단위 유닛 셀 안에 54개의 분자들과 함께 R3 공간군으로 결정화되어 있고, 격자상수는  $a = 38.46 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.650 \text{ \AA}$  이다. 이에 반해  $\beta$ -form 하이드로퀴논은 R3 공간군으로  $a = 16.65 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.453 \text{ \AA}$ 으로 새로운 구조로 변화된 것이 확인되었다.(Sloan & Koh, 2008; Boeyens & Pretorius, 1977) Figure. 3.1 은 하이드로퀴논의 powder XRD pattern을 나타낸 것으로  $\alpha$ -form 하이드로퀴논과  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  그리고  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  혼합가스와 반응 시킨  $\beta$ -form 하이드로퀴논을 나타낸 것이다. 여기에서 흥미로운 점은 guest-free  $\beta$ -form 하이드로퀴논의 경우 비록 격자 구조 안에 가스는 없지만, 가스의 포접이 가능한 특정한 구조가 형성되어 있어 XRD pattern에서 guest-free  $\beta$ -form 하이드로퀴논이 guest-loaded  $\beta$ -form 하이드로퀴논과 유사한 유형을 나타내는 것을 확인할 수 있다.



## 3.2 Raman 분광법 분석

### 3.2.1 Raman 분광 측정 결과



**Fig. 3.2** Raman spectra of hydroquinone compounds : (A)  $\alpha$ -form hydroquinone; (B) guest-free  $\beta$ -form hydroquinone; (C) CH<sub>4</sub>-loaded  $\beta$ -form hydroquinone; (D) CO<sub>2</sub>-loaded  $\beta$ -form hydroquinone; (E) CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-loaded  $\beta$ -form hydroquinone

라만 분광법은 하이드로퀴논의 구조에 대한 정보뿐만 아니라 객체의 거동과 관련된 정보 또한 제공해 준다. Fig. 3.3은  $\alpha$ -form 하이드로퀴논, guest-free  $\beta$ -form 하이드로퀴논,  $\text{CH}_4$ -loaded  $\beta$ -form 하이드로퀴논,  $\text{CO}_2$ -loaded  $\beta$ -form 하이드로퀴논 그리고  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -loaded  $\beta$ -form 하이드로퀴논에 대한 라만 스펙트럼을 나타낸 그림이다. 일반적으로  $\alpha$ -form과  $\beta$ -form은  $1160\text{ cm}^{-1}$ 영역과  $1600\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 확연한 차이를 보여 구조적 변이가 일어났다는 것을 판별할 수 있다. 먼저  $1160\text{ cm}^{-1}$ 영역에서의  $\alpha$ -form은 두 갈래로 갈라져 있지만  $\beta$ -form에서는 하나의 피크로 나타나는 것을 확인할 수 있으며,  $1600\text{ cm}^{-1}$ 영역에서의  $\alpha$ -form은 세 갈래로 갈려진 peak 중 가운데 peak이 나머지 둘에 비해 뾰족이 솟아오르는 것을 확인할 수 있는 반면에  $\beta$ -form에서는 가운데 peak가 양 옆의 peak보다 훨씬 아래에 위치해 있다는 것을 확인함으로써 구조적 변이 유무를 판단할 수 있다.(Nam, et al., 2012) 객체에 관한 정보도 마찬가지로 peak의 영역대를 확인함으로써 어떠한 객체가 포접되어 있는지 알 수 있다.  $\text{CO}_2$ 의 경우  $1380\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 peak가 나타나는 것을 확인할 수 있고  $\text{CH}_4$ 의 경우에는  $2903\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 peak를 확인할 수 있다. guest-free  $\beta$ -form 하이드로퀴논의 경우 구조적 변화는 확인되지만, 객체에 대한 어떠한 정보도 확인 할 수 없는 즉, 빈 동공 구조 상태에 있다는 것을 확인할 수 있다.

### 3.2.2 in-situ Raman 분광 측정 결과

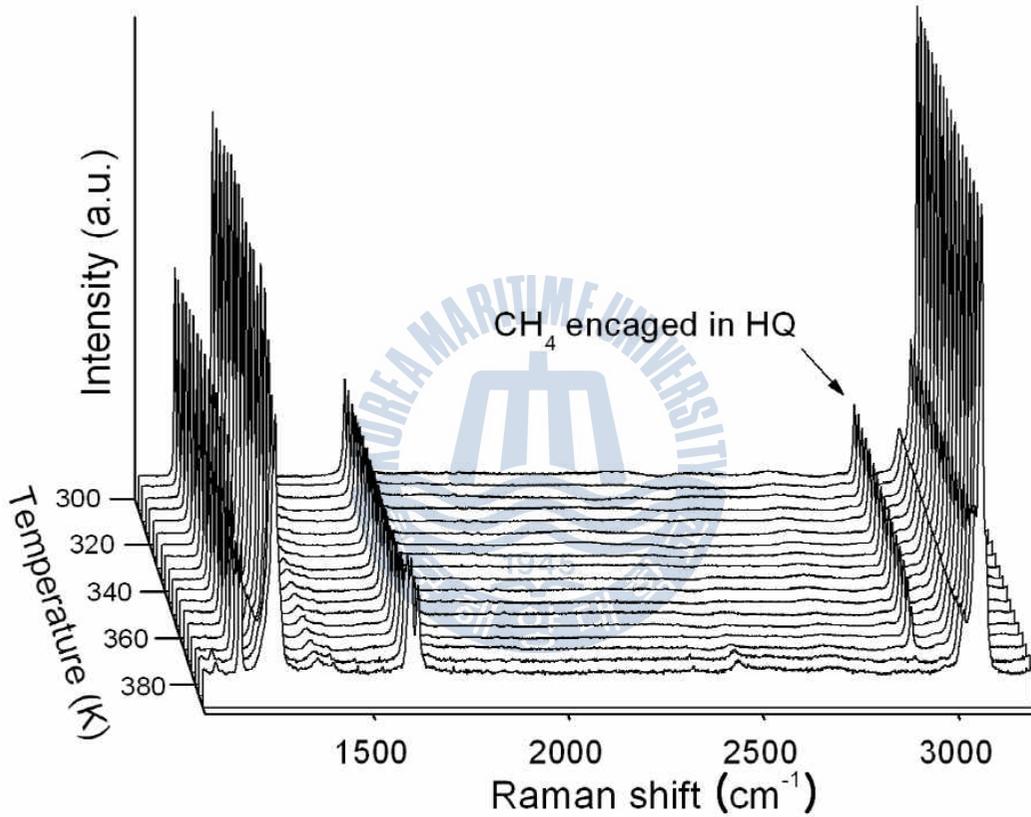
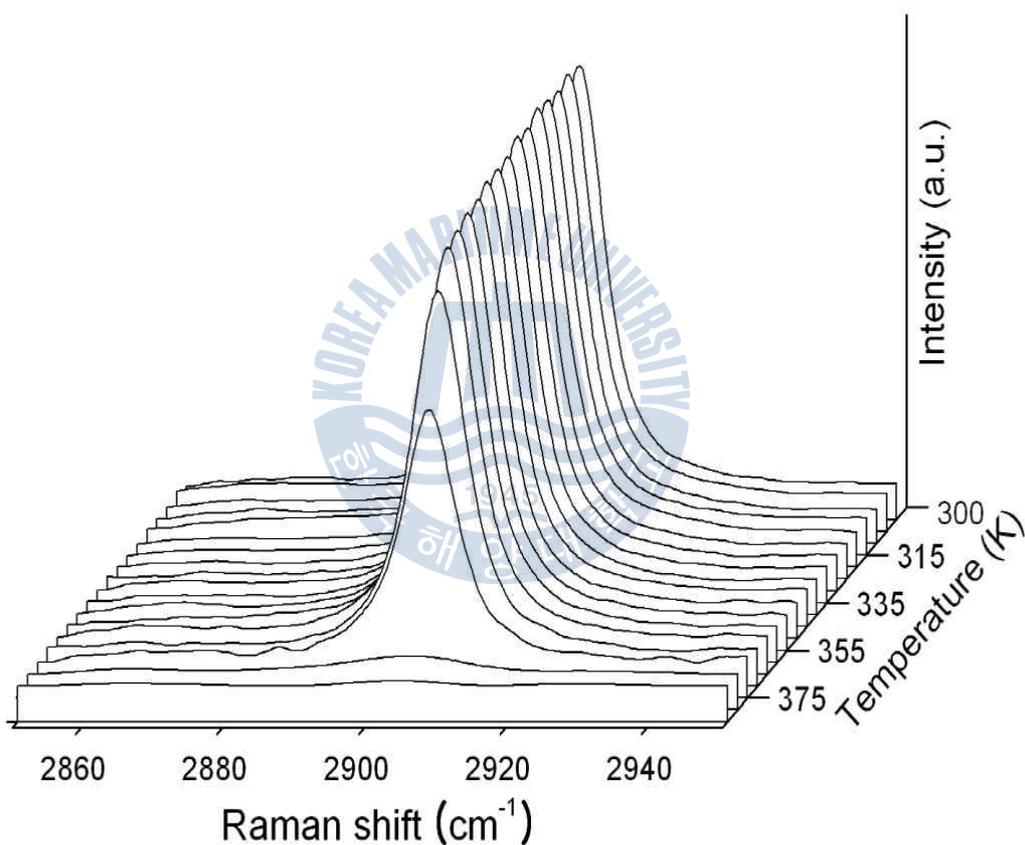


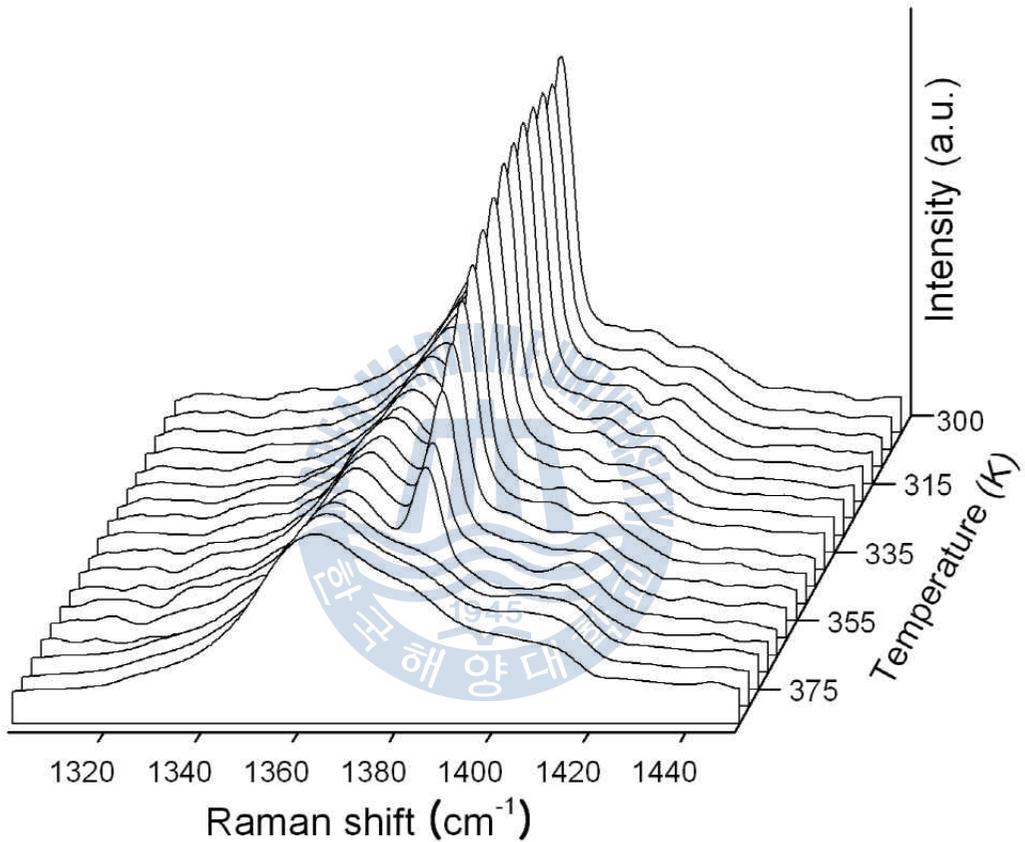
Fig. 3.3 Temperature-dependent Raman profiles of CH<sub>4</sub>-loaded β-form hydroquinone clathrate, showing the structural transformation to α-form hydroquinone

Fig. 3.3은 실시간 온도변화에 따른 1100~3200  $\text{cm}^{-1}$ 영역에서의 메탄분자의 거동 및 하이드로퀴논의 구조적 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 보면 300~375 K 온도사이에는 어떠한 스펙트럼의 변화가 없는 것을 확인 할 수 있다. 하지만, 380 K 온도 근처를 도달 해 385 K 온도 이상 넘어가 버리면  $\beta$ -form에서  $\alpha$ -form으로 완전히 변이되는 것을 확인할 수 있다. Fig 3.4는 온도변화에 따른 메탄분자의 거동에 관하여 나타낸 것이다.



**Fig. 3.4** Raman spectra of hydroquinone clathrates containing  $\text{CH}_4$  molecules encaged in the hydroquinone clathrate framework in the temperature range 300-385 K.

Fig. 3.5는 실시간 온도변화에 따른 1300~1450  $\text{cm}^{-1}$ 영역에서의  $\text{CO}_2$  분자의 거동을 나타낸 그림으로 1380  $\text{cm}^{-1}$ 영역에서 포접이 확인되는  $\text{CO}_2$  분자가 380 K 온도 이후로 완전히 빠져나가는 것을 확인할 수 있다.



**Fig. 3.5** Raman spectra of hydroquinone clathrates containing  $\text{CO}_2$  molecules encaged in the hydroquinone clathrate framework in the temperature range 300-385 K.

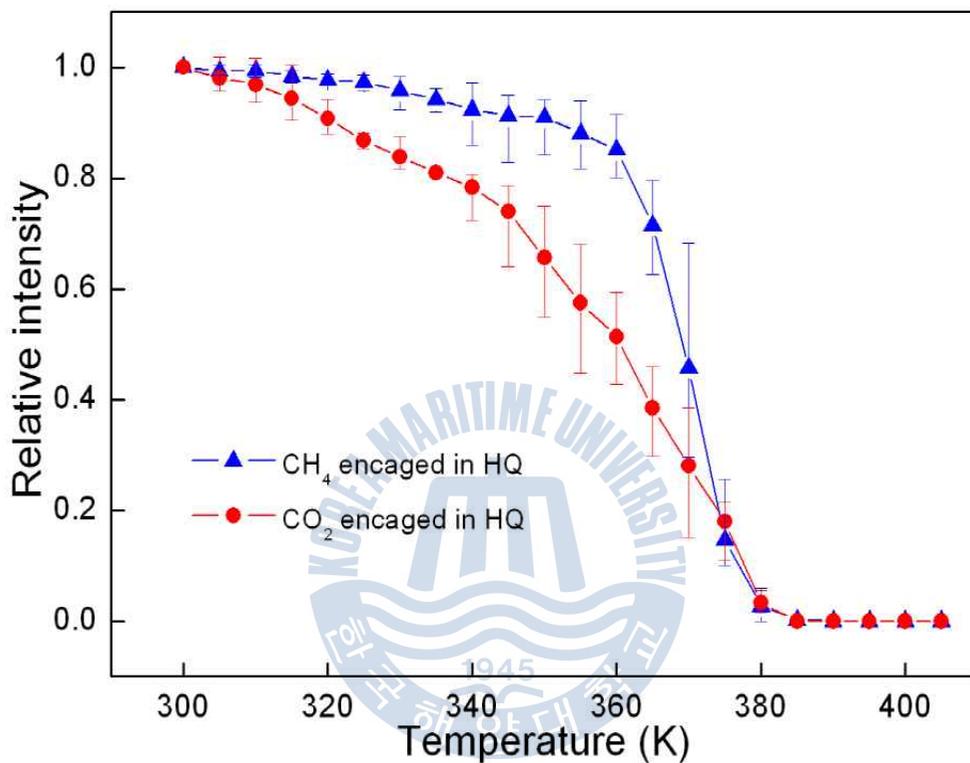


Fig. 3.6 Normalized relative intensities of Raman peaks at 1380 and 2903  $\text{cm}^{-1}$  as a function of temperature for the  $\text{CO}_2$ -loaded  $\beta$ -form and  $\text{CH}_4$ -loaded  $\beta$ -form hydroquinone clathrates.

Fig. 3.6은 Raman peak  $3066\text{ cm}^{-1}$ 에 따른  $\text{CO}_2$ -loaded  $\beta$ -form과  $\text{CH}_4$ -loaded  $\beta$ -form 하이드로퀸은 각 각의 객체 분자와 관련된 peak를 상대적인 강도로 정규화 시킨 그림으로  $\text{CH}_4$ 가 포접된 하이드로퀸은  $360\sim 380\text{ K}$  온도에서  $\text{CH}_4$  분자가 급격하게 빠져나가는 것을 확인할 수 있다. 반면에  $\text{CO}_2$ 가 포접된 하이드로퀸은 처음부터 점차적으로  $\text{CO}_2$  분자가 빠져나가는 것을 확인할 수 있다. 이는 곧 객체가 포접된 하이드로퀸 내에  $\text{CO}_2$  분자가  $\text{CH}_4$  분자보다 온도에 반응하여 더 민감하다는 사실을 알 수 있다.(Lee, et al., 2011) 따라서  $360\text{ K}$  온도영역 이하에서는  $\text{CH}_4$ -loaded  $\beta$ -form 하이드로퀸이  $\text{CO}_2$ -loaded  $\beta$ -form 하이드로퀸보다 열역학적으로 보다 더 안정하다고 추측할 수 있다.



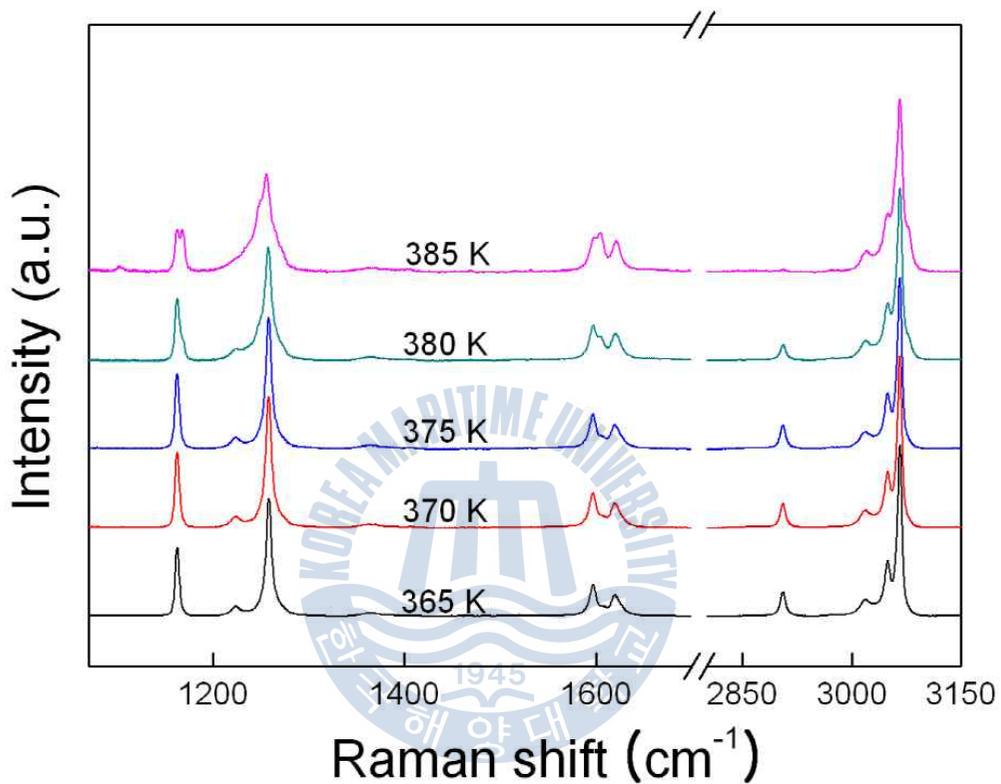


Fig. 3.7 Raman spectra of CH<sub>4</sub>-loaded β-form hydroquinone clathrate at temperature in the region of the structural transformation.

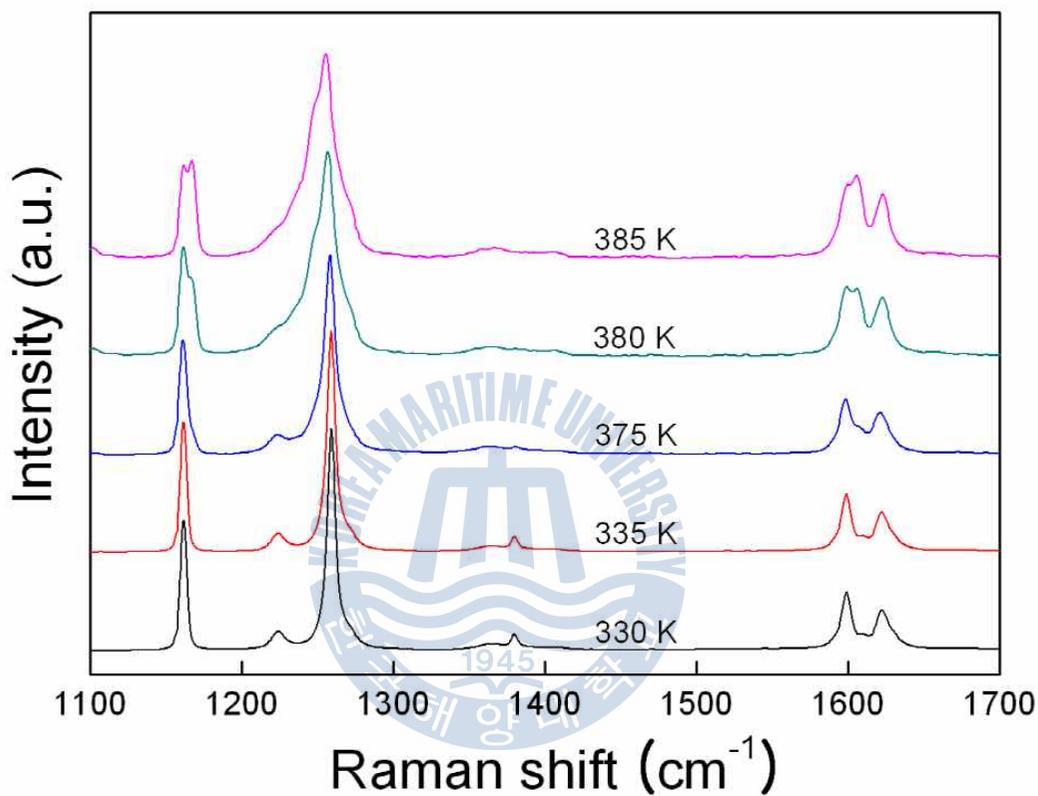


Fig. 3.8 Raman spectra of CO<sub>2</sub>-loaded β-form hydroquinone clathrate at temperature in the region of the structural transformation.

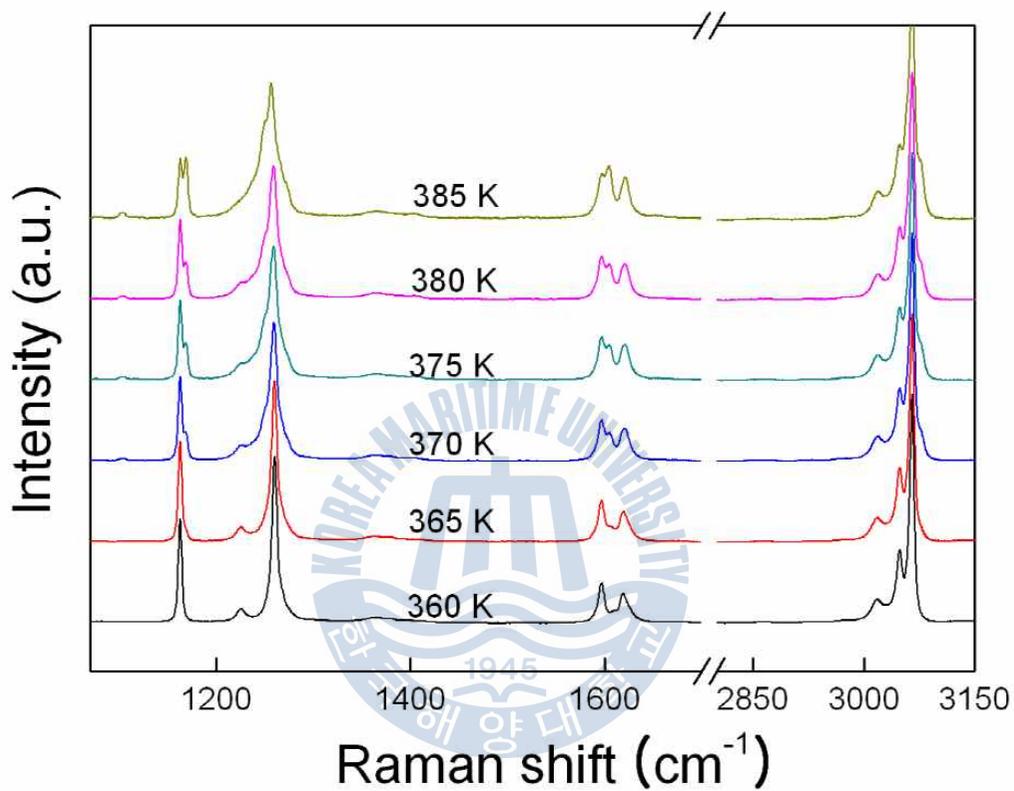
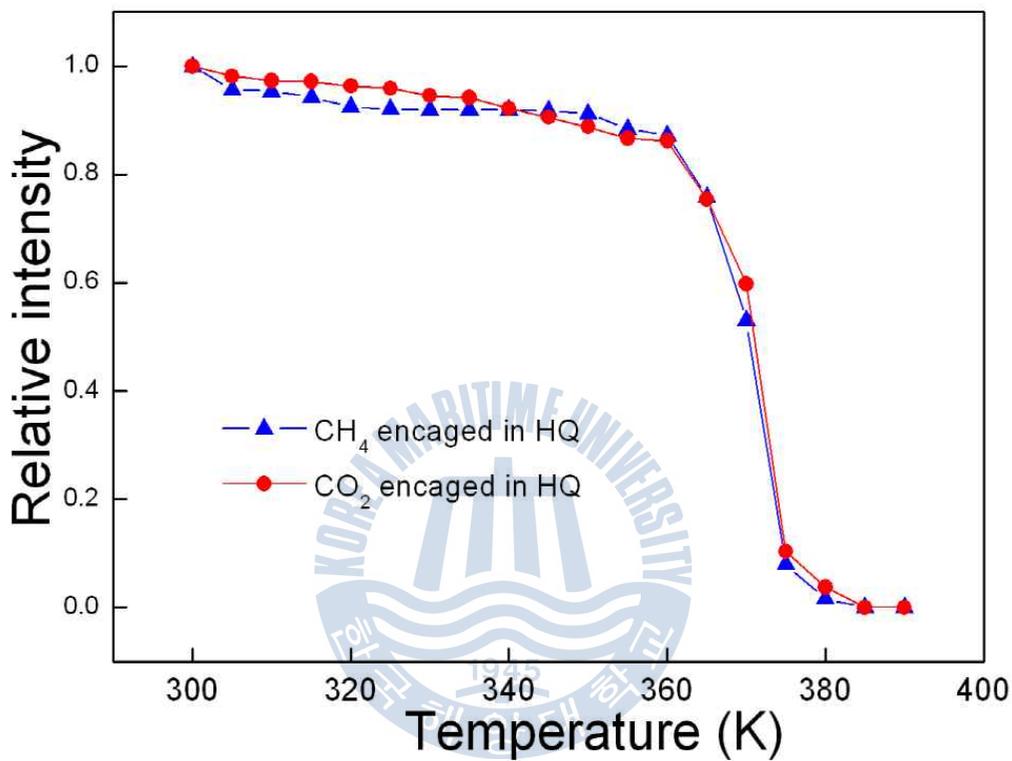


Fig. 3.9 Raman spectra of guest-free  $\beta$ -form hydroquinone clathrate at temperature in the region of the structural transformation.

Fig. 3.7~3.9는 온도변화에 대한 구조적 변화를 나타낸 그림이다.  $\text{CH}_4$ 와  $\text{CO}_2$ 가 포접된 하이드로퀴논은 375 K 온도까지  $\beta$ -form이 유지되지만 385 K 온도가 넘어서면 완벽히  $\alpha$ -form으로 변이되는 것을 확인할 수 있다. guest-free  $\beta$ -form 하이드로퀴논의 경우에는 객체가 포접된 하이드로퀴논과 비슷한 유형을 나타내는 것을 알 수 있다. 다시 말해 객체가 포접된 하이드로퀴논과 빈 동공 하이드로퀴논의 경우 모두 특정 온도영역에서는 안정하지만 그 이상의 온도영역, 정확하게 말하면 385 K 온도영역 이상에서는 완전히  $\alpha$ -form으로 전이된다.

2개 이상의 가스가 혼합되어 있는 객체를 포접한 하이드로퀴논에 대한 Raman 분광법 역시 실시해보았다. Fig. 3.9는  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (4:6 v/v) 혼합가스에 대한 하이드로퀴논 내에서의 객체거동에 관해 나타낸 그림이다. 그림에서 보면 360~380 K 온도영역에서  $\text{CO}_2$  및  $\text{CH}_4$  객체 분자가 급격하게 빠져나가는 것을 볼 수 있다. 이것은  $\text{CH}_4$ 가 단독으로 포접된 하이드로퀴논에서의 결과와 매우 유사하다는 사실을 알 수 있다.  $\text{CO}_2$  객체가 단독으로 포접되었을 시에는 처음부터 천천히 빠져나간다는 앞선 사실과는 매우 다른 결과가 나왔다. 그러므로  $\text{CO}_2$  및  $\text{CH}_4$  두 객체가 포접 되었을 시에는  $\text{CH}_4$  분자가 구조적 변화에 굉장히 중요한 역할을 한다는 사실을 유추할 수 있다.



**Fig. 3.10** Normalized relative intensities of Raman peaks at 1380 and 2903  $\text{cm}^{-1}$  as a function of temperature for the  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -loaded hydroquinone clathrates.

## 제 4 장 결론

본 연구는 온도변화에 따른 실시간 라만 분광법을 이용하여 guest-free  $\beta$ -form 하이드로퀴논,  $\text{CO}_2$ -loaded  $\beta$ -form 하이드로퀴논,  $\text{CH}_4$ -loaded  $\beta$ -form 하이드로퀴논,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -loaded  $\beta$ -form 하이드로퀴논에서  $\alpha$ -form으로 구조적 변화를 관찰하는 것이다. 위에서 밝힌 다양한 종류의 객체가 포접된  $\beta$ -form 하이드로퀴논에 대한 정보는 X-ray diffraction과 라만분광법을 이용하여 분석을 실시하였다. 모든 시료에 대한 라만 스펙트라  $1100\sim 3200\text{ cm}^{-1}$  영역을  $300\sim 385\text{ K}$  온도 사이에서 관찰한 결과 라만 밴드(band)의 형상뿐만 아니라 관련된 강도 또한 굉장한 변화가 나타났다. 특히  $380\text{ K}$  온도 이상에서는  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  그리고  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -loaded  $\beta$ -form 하이드로퀴논 모두 완벽히  $\alpha$ -form으로 구조적 변화가 나타났다. 더욱 세밀하게 말하자면  $\text{CH}_4$  분자는 하이드로퀴논 framework 안에서  $360\sim 380\text{ K}$  온도 사이에 급격하게 빠져나갔고,  $\text{CO}_2$  분자는  $300\sim 380\text{ K}$  온도 사이에서 점차적으로 빠져나갔다. 하지만 두 분자들은  $380\sim 385\text{ K}$  온도에서는  $\alpha$ -form으로 완전히 변이되었다. 이것은 흥미롭게도  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -loaded  $\beta$ -form 하이드로퀴논에서의 구조적 변화와 정확히 일치한다. 그러나, 하이드로퀴논 framework 안에서 객체분자가 빠져나가는 경향은 객체의 종류에 따라서 조금씩 차이가 있다.

이상의 결과를 통해 하이드로퀴논을 이용하여 객체에 따른 온도에 대한 열역학적 안정영역을 파악하였다. 이는 하이드로퀴논이 유기 포접화합물로서 우수한 저장능력을 가지고 있으며 고온에서도 안정적으로 객체 분자를 포접할 수 있음을 확인한 것이다. 이번 연구로 얻어진 결과들은 하이드로퀴논을 이용하여 가스를 유기 크러스레이트 형태로 저장 및 수송에 적용하는데 유용한 데이터로 적용될 수 있을 것이며, 관련 분야에 매우 유용한 정보를 제공할 수 있을 것이다.



## 참고문헌

- Atwood, J. L., Davies, J. E. D. & MacNicol, D. D., 1984. *Inclusion Compounds; Vol. 2. Structural Aspects of Inclusion Compounds formed by Organic Host Lattices*. Academic Press:London, U.K.
- Boeyens, J. C. A. & Pretorius, J. A., 1977. X-ray and neutron diffraction studies of the hydroquinone clathrate of hydrogen chloride. *Acta Crystallogr.*, 33, pp.2120-2124.
- Jang, J. S. et al., 2009. Characterization of  $\alpha$ -hydroquinone and  $\beta$ -hydroquinone clathrates by THz time-domain spectroscopy, *Chem Phys.Lett.*, 468, pp.37-41.
- Jeffrey, G. A., 1984. *Inclusion Compounds*. Academic press:London U.K.
- Lee, H. et al., 2005. Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage. *Nature* 434, pp.743-746.
- Lee, J.-W., Choi, K. J., Lee, Y. & Yoon, J.-H., 2012. Spectroscopic identification and conversion rate of gaseous guest-loaded hydroquinone clathrates. *Chem. Phys. Lett.*, 528, pp.34-38.
- Lee, J.-W. et al., 2010. Gas-Phase Synthesis and Characterization of CH<sub>4</sub>-Loaded Hydroquinone Clathrates. *J. Phys. Chem. B*, 114, pp.3254-3258.
- Makogon, Y. F., Holditch, S. A. & Makogon, T. Y., 2007. Natural gas-hydrates - A potential energy source for the 21st Century. *J. Pet. Sci. Eng.*, 56, pp.14-31.
- Mock, J. E., Myers, J. E., Trabant, E. A., 1961. Crystallization of the Rare-Gas Clathrates. *Ind. Eng. Chem*, 53, pp.1007-1010.
- Nam, B.-U., Kim, B.-S., Lee, H.-H. & Yoon, J.-H., 2012. Structural Transformation and Guest Dynamics of Methanol-Loaded Hydroquinone

Clathrate Observed by Temperature-Dependent Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 116, pp.2435-2438.

Palin, D. E. & Powell, H. M., 1947. 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.

Palin, D. E. & Powell, H. M., 1948. 163. The structure of molecular compounds. Part VI. The  $\beta$ -type clathrate compounds of quinol. *J. Chem. Soc.*, pp.815-821.

Sloan, E. D., Jr. & Koh, C. A., 2008. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd Ed. CRC Press:Boca Raton, FL, USA.

Toby, B. H., 2001. EXGUI, A Graphical User Interface for GSAS. *J. Appl. Crystallogr.*, 34, pp.210-213.

Toby, B. H., 2005. CMPR - A Powder Diffraction Toolkit. *J. Appl. Crystallogr.*, 38, 1040. van der Waals, J. H. & Platteeuw, J. C., 1959. Clathrate Solution. *Adv. Chem. Phys.*, 2, pp.1-57.

Yoon, J.-H. et al., 2009. Hydrogen Molecules Trapped in Interstitial Host Channels of  $\alpha$ -Hydroquinone. *ChemPhysChem*, 10, pp.352-355.

## 감사의 글

2011년 4월, 미래에 대한 걱정이 끊임없이 밀려오던 그 시절, 공부에 대한 갈증을 해소하지 못한 나에게 대학원이란 굉장히 매력적인 옵션이었습니다. 그러던 어느 날 내 스스로에 대한 충분한 고민과 고뇌 끝에 교수님과의 면담을 신청했고, 캡스톤 디자인이 끝나던 당일 그렇게 윤지호 교수님과 친환경 에너지공학 연구실과의 만남은 시작되었습니다. 연구원으로서의 첫 걸음을 내딛기 시작하는 동시에 두려움과 설렘이 공존하였지만, 그런 제 뒤에는 항상 교수님과 연구실원(병욱이형, 병수형, 창호)이 있어 든든했습니다. 그렇게 시간이 지나고, 2012년 1월.. 더욱 든든한 지원군이 돌이나 늘어났습니다. 영록이와 슬기.. 동생들이라 이끌어줘야 한다는 생각이 항상 앞섰지만, 생각이 깊은 이 두 아이는 제가 힘들어 할 때, 언제나 든든한 뺨이 되 주었습니다. 그리고 실험실 막둥이 재성이.. 모두 정말 감사합니다. 2년 동안 잊지 못할 순간들이 문득 생각나네요. 그리스에 발표하러 갔던 일..SCI 논문이 통과되었던 일..제주도 학회에 가서 슬기가 혼자 상상해서 화냈던 일.. 병수형, 영록이, 창호, 슬기와 다같이 밤새가며 사업계획서 쓴 일... 이 모든 게 저에게 엄청난 경험이고 재산인 것 같습니다. 다시 한번 윤지호 교수님 외 친환경 에너지공학 연구실원들에게 진심으로 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 제가 대학원 생활을 할 수 있게 저를 믿어주시고 아낌없이 독려해준 아버지와 집안의 실세 용미경 여사님, 그리고 박대리 감사합니다. 친구들도 생각이 나네요.. 기화, 태양이, 현국이, 나까무라, 남즈, 한별이, 우진이, 한울끼, 효상이, 재영이 고맙습니다. 마지막으로 비록 아직 짧은 만남이지만 미래가 더욱 궁금해지게 만드는 저의 사람 헤민이에게 이 논문을 바치도록 하겠습니다. 감사합니다.