객체 분자에 의한 트리메틸아민 하이드레이트의 구조 변이 분석 연구

윤여범¹⁾ · 차민준^{2)*}

Guest-dependent Structural Transition of Trimethylamine Hydrate

Yeobum Youn, and Minjun Cha*

(Received 11 July 2018; Final version Received 17 August 2018; Accepted 29 August 2018)

Abstract : This paper reports the structural transition of trimethylamine (TMA) hydrate induced by a type of guest molecule. Powder X-ray diffraction patterns of (TMA + H₂) hydrates reveal the formation of hexagonal *P6/3mm* hydrate, but those of (TMA + CH₄) hydrates indicate the formation of cubic *Fd3m* hydrate. Without the gaseous guest molecule, the crystal structure of pure TMA hydrate is identified as hexagonal *P6/3mm*. Therefore, inclusion of gaseous methane in TMA hydrate can induce a structural transition from hexagonal to cubic hydrate or the formation of a metastable cubic hydrate. To further clarify this possibility, we also check the time-dependent structural patterns of binary (TMA + CH₄) hydrates for 1 - 14 days. The results show that the structural transition of TMA hydrate from hexagonal *P6/3mm* to cubic *Fd3m* can occur during the methane inclusion process.

Key words : Hydrate, Structural transition, Guest molecule, Trimethylamine

요약 : 이 연구에서는 객체 분자의 종류에 따라 발생한 트리메틸아민(TMA) 하이드레이트의 구조 변이에 대한 결과를 확인하였다. X선 회절분석을 통해 얻은 (TMA + H₂) 하이드레이트의 패턴은 육방정계 *P6/3mm* 하이드레이트 형성을 나타냈으며, (TMA + CH₄) 하이드레이트의 패턴은 입방정계 *Fd3m* 하이드레이트의 형성을 나타냈다. 가스가 포집되지 않은 TMA 하이드레이트의 경우 육방정계의 구조를 나타내기 때문에, 메탄가스의 포집은 TMA 하이드레이트의 구조 변이 혹은 준안정한 입방정계 구조의 형성을 의미한다고 볼 수 있다. 이 가능성을 확실하게 검증하기 위해 시간에 따라 (TMA + CH₄) 하이드레이트를 형성하여 X선 회절분석을 실시하였으며, 메탄가스의 포집에 따라 TMA 하이드레이트는 육방정계로부터 입방정계로 구조 변이가 발생함을 확인하였다.

주요어 : 하이드레이트, 구조 변이, 객체 분자, 트리메틸아민

서론

클러스레이트 하이드레이트(clathrate hydrate)는 수소 결합을 통해 주체(host) 분자들이 3차원 결정구조를 형성하고, 형성된 동공(cage) 내에 객체(guest) 분자들이 포집되어 있는 포집화합물(inclusion compound)을 일컫는다(Sloan, 2003). 물 분자들의 수소 결합 형태에 따라 하이드레이트는 다양한 결정 구조(crystal structure)를 가지게 된다(Sloan, 2003).

일반적으로 하이드레이트는 낮은 온도, 높은 압력의 조건에서 형성되며, 메탄(CH₄), 이산화탄소(CO₂), 수소(H₂), 산

소(O₂), 질소(N₂) 등과 같은 저분자량의 가스 분자들이 다양한 빈 동공 내에 포집되기 때문에 에너지와 환경공학의 분야에서 다양한 응용 가능성을 가지고 있는 것으로 평가된다. 이러한 하이드레이트의 독특한 물리, 화학적 특성을 활용한 응용기술로는 하이드레이트 기반 해수담수화 기술, 하이드레이트 기반 냉동기 시스템, 하이드레이트 기반 온실가스 격리 및 포집 기술 등이 있다(Chapoy *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2007; Seo *et al.*, 2009; Ogata *et al.*, 2010). 특히, 하이드레이트 동공 내에는 하이드레이트 부피의 최대 164배 정도의 표준 상태 가스 분자가 포집될 수 있기 때문에 온실 가스 분리, 천연가스 저장 및 수송 분야로의 응용 가능성에 대해 많은 연구도 수행되고 있다(Sloan, 2003; Rehder *et al.*, 2012).

낮은 온도, 높은 압력에서 형성되는 하이드레이트의 열역학적 조건은 하이드레이트를 에너지와 환경공학 분야에 응용하기 위해 극복해야 될 도전과제라 할 수 있다(Sloan, 2003). 이를 위해서 유기 분자(organic molecule)를 하이드

1) 현대중공업 중앙기술원

2) 강원대학교 에너지자원공학전공

*Corresponding Author(차민준)

E-mail; minjun.cha@kangwon.ac.kr

Address; Dept. of Energy and Resources Engineering,
Kangwon National University, Chuncheon, Korea

레이트 형성 촉진제(hydrate promoter)로 활용하여 하이드레이트의 형성 조건을 완화시키는 연구가 수행 중이며, 형성 촉진제를 사용할 경우 순수 가스에 의해 형성되는 하이드레이트보다 온화한 조건에서 가스 저장이 가능하다(Chapoy *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2012b). 하지만 형성 촉진제를 사용할 경우, 유기 분자들이 동공에 같이 포집되게 되어 가스 저장량이 줄어들고, 하이드레이트의 조성이 바뀌며, 때때로 하이드레이트 구조 변이 현상도 보고되는 만큼 이에 대한 상세한 연구가 필요하다(Chapoy *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2012a). 그 예로, 메탄 분자는 입방정계 $Pm3n$ 의 구조 I 하이드레이트를 형성하는 객체로 알려져 있지만, 이소프로필아민(isopropylamine)을 촉진제로 사용할 경우 메탄 포집과 함께 입방정계(cubic) $Fd3m$ 의 구조 II 하이드레이트로 구조 변이가 발생한다(Lee *et al.*, 2012a). 또한 이소프로필아민 분자는 메탄 포집이 없는 경우에는 8개의 물 분자와 함께 육방정계(hexagonal) $P63/mmc$ 구조를 이루게 된다. 이러한 복잡한 하이드레이트의 구조 변이에 대한 현상 이해는 하이드레이트를 에너지 매체로 응용하기 위해 반드시 필요하다(Lee *et al.*, 2012a; Panke, 1968).

이전의 연구 결과에서 트리메틸아민(TMA) 하이드레이트의 경우, 가스 포집 과정 없이 육방정계 $P63/mmc$ 구조를 형성한다고 밝혀졌다(Panke, 1968). 또한, 트리메틸아민 하이드레이트 구조는 5.56 mol%의 트리메틸아민 농도에서 메탄 포집과 함께 입방정계 $Fd3m$ 구조로 변이가 발생함을 X선 회절(X-ray diffraction) 분석, Raman 분석 결과를 통하여 확인하였다(Youn *et al.*, 2016). 이와 더불어, 트리메틸아민 하이드레이트 내의 수소 포집 현상은 구조 변이과정 없이 발생한다고 보고되었다(Ogata *et al.*, 2010). 하지만 수소 포집 현상에 따라 발생한 트리메틸아민 하이드레이트 형성에 대한 연구 결과는 Raman 분석에 의해서만 이루어진 만큼, X선 회절 분석을 통한 구조 분석이 반드시 필요하다.

따라서 이 연구에서는 객체 분자의 종류에 따라 발생하는 트리메틸아민 하이드레이트의 구조 변이에 대한 결과를 분석하였다. 추가로 트리메틸아민의 농도를 5.56 mol%와 9 mol%로 조절하여 구조 변이 현상을 관찰하였다. X선 회절(X-ray diffraction) 분석을 통해 얻은 수소 가스가 포집된(TMA + H₂) 하이드레이트, 메탄 가스가 포집된(TMA + CH₄) 하이드레이트의 패턴을 분석하여 객체 분자의 종류에 따라 형성된 하이드레이트의 구조를 파악했으며, 이에 따라 객체 분자의 종류에 따라 발생한 트리메틸아민 하이드레이트의 구조 변이 현상을 명확하게 확인하였다.

실험방법

본 연구를 수행하기 위하여 하이드레이트를 형성시킨 공

급 가스는 각각 메탄(methane, CH₄)과 수소(hydrogen, H₂)이며 99.95 mol%, 99.5 mol%의 고순도가스를 사용하였다. 또한 하이드레이트 형성을 위해서 트리메틸아민(trimethylamine, TMA) 수용액에 초순수물(ultra-high purity deionized water)을 첨가하여 사용하였다.

메탄 또는 수소 가스가 포집된 트리메틸아민 하이드레이트를 형성하기 위하여, 트리메틸아민 수용액에 초순수물을 첨가하여 5.56 mol%와 9 mol%의 농도로 제작된 수용액을 제작하였으며 이를 253.15 K의 냉동고에 보관하여 얼려주었다. 얼어붙은 트리메틸아민 수용액샘플은 액체질소의 온도 조건에서 200 μ m의 고온 분말(powder) 시료로 분쇄하여, 미리 냉각시켜둔 20 mL의 내부부피를 가지는 고압반응기에 주입하였다. 분말 시료가 충전된 고압반응기에는 메탄 또는 수소 가스를 사용하여 10 MPa의 압력을 주입하였으며, 253.15 K의 냉동고에서 약 5일간 보관하며 하이드레이트 샘플을 형성시켰다. 형성된 분말 하이드레이트 샘플은 해리(dissociation)를 최대한 막기 위하여 액체질소의 조건에서 회수하였으며, 분말 X선 회절(powder X-ray diffraction) 분석을 통하여 구조 분석 연구를 수행하였다. 분말 X선 회절 분석은 한국과학기술원 중앙분석센터의 Rigaku사 장비를 이용하였으며, θ -2 θ 회절법을 사용하여 5-40°의 범위에서 측정하였다. 0.154 nm의 파장(wave length)을 이용한 X선을 사용하였으며, 측정온도는 하이드레이트의 해리를 막기 위해 93.15 K에서 진행되었다.

메탄 또는 수소 가스의 명확한 포집 현상을 규명하기 위하여 형성된 하이드레이트 샘플은 Raman 측정 실험을 수행하였다. Horiba Raman 시스템을 사용하여 하이드레이트 샘플을 분석하였으며, 514 nm의 파장을 가진 레이저를 활용하여 93.15 K의 온도에서 실험을 수행하였다.

결과 및 토의

하이드레이트 결정 구조를 이루는 기본 구조체인 하이드레이트 동공은 물 분자들에 의한 수소 결합을 통해 구성되며, 수소 결합의 형태에 따라 형성되는 동공구조는 굉장히 다양하다(Sloan, 2003). 물 분자 사이의 수소 결합을 통해 형성된 5각면(Pentagonal face)이 12개 모여서 형성된 동공 구조는 12면체의 5¹²라고 명명되며, 12개의 5각면과 4개의 6각면(Hexagonal face)으로 구성된 16면체의 동공은 5¹²6⁴라고 명명한다(Sloan, 2003). 대표적인 하이드레이트 결정 구조로는 구조 I(structure I) 하이드레이트와 구조 II(structure II) 하이드레이트가 있다. 구조 I 하이드레이트는 46개의 물 분자가 6개의 5¹²6², 2개의 5¹² 동공 구조를 형성하는 입방정계(cubic) $Pm3n$ 의 결정구조를 가지며, 구조 II 하이드레이트는 136개의 물 분자가 8개의 5¹²6⁴, 16개의

5^{12} 동공 구조를 형성하는 입방정계(cubic) $Fd3m$ 의 결정구조로 알려져 있다(Sloan, 2003).

하이드레이트를 구성하는 동공의 크기는 물 분자 사이의 수소 결합에 의해 결정되는 만큼, 동공에 포획되는 객체 분자(guest molecule)의 크기는 하이드레이트 구조를 결정하는데 중요한 역할을 한다(Sloan, 2003). 즉, 객체 분자와 동공의 크기비는 객체 분자의 동공 내 안정적인 포집을 예측하는데 중요한 변수로 작용한다. 이에 따라, 안정적인 트리메틸아민(TMA) 분자의 동공 내 포집을 예측하기 위하여 먼저 Gaussian 03 프로그램을 활용하여 객체 분자의 정확한 크기를 계산하였다(Frisch *et al.*, 2016). 밀도범함수(density functional theory, DFT) 이론을 기반으로 B3LYP 기법을 활용하여, 6-311++G(d, p)의 기저 세트(basis set)의 범위까지 분자 최적화(molecular optimization)에 대한 계산을 수행하였다. Fig. 1은 분자 최적화를 통해 계산된 트리메틸아민의 구조를 보여주고 있으며, 객체 분자의 크기는 0.6575 nm로 계산되었다. 5^{12} 와 $5^{12}6^2$ 동공의 크기는 일반적으로 각각 0.511 nm, 0.586 nm로 알려져 있기 때문에, 5^{12} 와 $5^{12}6^2$ 동공에 대한 객체 분자와 동공의 크기비는 1.29, 1.12로 계산된다(Sloan, 2003). 트리메틸아민의 분자 구조는 Fig. 1을 통해 확인할 수 있듯이, 분자 구조의 왜곡(distortion)에 의한 분자 크기 축소가 쉽지 않은 형태를 가지고 있기 때문에 5^{12} 와 $5^{12}6^2$ 동공 내에 포집되기는 힘들다고 판단된다(Sloan, 2003). 따라서 트리메틸아민이 포집되었을 경우, 5^{12} 와 $5^{12}6^2$ 동공을 포함하고 있는 구조 I 하이드레이트의 형성은 불가능하다고 할 수 있다(Sloan, 2003). 본 연구에서는 메탄 또는 수소 가스가 포집된 트리메틸아민 하이드레이트를 형성하였기에 구조 I 하이드레이트의 형성 가능성은 배제한 상태에서, 5^{12} 와 $5^{12}6^4$ 동공을 포함하고 있

는 구조 II 하이드레이트 또는 순수한 트리메틸아민 하이드레이트에 의해 형성되는 육방정계 $P6/mmm$ 구조의 형성 가능성을 염두에 두고 연구를 수행하였다.

먼저 수소 가스가 포집된 (TMA + H_2) 하이드레이트의 구조 분석을 분말 X선 회절(powder X-ray diffraction, PXRD) 결과를 통하여 확인하였다. 수소 가스가 포집된 (TMA + H_2) 하이드레이트는 5.56 mol%와 9 mol%의 농도를 기반으로 제작된 트리메틸아민 수용액으로부터 제작되었으며, 이는 구조 II 하이드레이트($Fd3m$) 또는 순수 트리메틸아민 하이드레이트($P6/mmm$)의 화학량론적 농도(stoichiometric concentration)를 기반으로 설정하였다. Fig. 2는 5.56 mol%와 9 mol%의 농도를 기반으로 제조된 (TMA + H_2) 하이드레이트의 PXRD 패턴 결과를 나타내고 있다. 측정된 PXRD 패턴은 CHEKCELL 프로그램을 기반으로 구조 II 하이드레이트($Fd3m$) 또는 순수 트리메틸아민 하이드레이트($P6/mmm$)의 구조 결과와 비교 분석하였다(Panke, 1968). Fig. 2 하단의 파란색 막대표시는 순수 트리메틸아민 하이드레이트($P6/mmm$)의 피크(peak) 위치를 나타내고 있으며, 녹색 막대표시는 구조 II 하이드레이트($Fd3m$) 피크(peak) 위치를 보여주고 있다. 5.56 mol%와 9 mol%의 농도를 기반으로 제조된 (TMA + H_2) 하이드레이트의 격자상수(lattice parameter)는, 문헌에서 보고되고 있는 순수 트리메틸아민 하이드레이트(입방정계, $P6/mmm$)의 $a = 1.243$ nm, $c = 1.251$ nm와 유사한 값을 가지는 것으로 확인되었다(Panke, 1968). 이를 기반으로 수소 가스가 포집된 (TMA + H_2) 하이드레이트의 구조는 육방정계 $P6/mmm$ 구조라 할 수 있다. 별표(*, asterisk) 표시는 미처

Fig. 1. The optimized structure of trimethylamine (TMA) by Gaussian 03 program (Blue, nitrogen; gray, carbon; white, hydrogen).

Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of (TMA + H_2) hydrate samples (Red line, TMA + H_2 hydrate for 9 mol% TMA; black line, TMA + H_2 hydrate for 5.56 mol% TMA; blue bars, diffraction signals from hexagonal $P6/mmm$ structure; green bars, diffraction signals from cubic $Fd3m$ structure).

하이드레이트를 형성하지 못한 육방정계 얼음 구조를 표시하고 있다. 본 연구 결과는 Raman 측정 실험을 통해 간접적으로 확인한 이전 문헌의 연구 결과와 동일한 결과를 나타내며, X선 회절 분석 결과를 통한 직접적인 증거 제시에 의의가 있다 할 수 있다(Ogata *et al.*, 2010).

Fig. 3은 메탄 가스가 포집된 (TMA + CH₄) 하이드레이트의 PXRD 패턴 결과를 보여주고 있다. 하단의 파란색 막대 표시는 Fig. 2와 마찬가지로 파란색은 육방정계 *P6/mmm*, 녹색은 입방정계 *Fd3m*의 피크 위치를 나타내고 있다. 수소 가스가 포집된 (TMA + H₂) 하이드레이트의 PXRD 패턴과 유사하게 육방정계 얼음 구조 또한 관찰할 수 있었으며, Fig. 3에 별표(*, asterisk) 표시된 피크 위치에서 해당 데이터가 관찰되었다. 5.56 mol%와 9 mol%의 농도를 기반으로 제조된 (TMA + CH₄) 하이드레이트의 격자상수는 각각 $a = 1.728$ nm (5.56 mol% TMA), $a = 1.730$ nm (9 mol% TMA)로 CHEKCELL 프로그램을 통해 측정되었다. 이러한 값은 일반적으로 구조 II 하이드레이트(입방정계, *Fd3m*)의 격자상수로 알려진 $a = 1.730$ nm와 유사한 값으로, 메탄 가스가 포집된 (TMA + CH₄) 하이드레이트의 결정구조는 입방정계 *Fd3m*의 형태를 나타낼 수 있다(Sloan, 2003). Fig. 3에서는 일부의 피크는 육방정계 *P6/mmm* 구조로부터 나타난 사실도 마찬가지로 확인할 수 있다. 이 결과는 메탄 가스가 포집됨에 따라 하이드레이트의 결정구조가 육방정계 *P6/mmm*로부터 입방정계 *Fd3m*로 구조변이(structural transition)되었음을 말해준다. 본 연구에서 관찰한 메탄 가스가 포집된 (TMA + CH₄) 하이드레이트의 구조변이 현상은, 이전의 연구결과에서 보고된 이소프로

필아민(isopropylamine)을 하이드레이트 형성 촉진제로 사용할 경우 메탄 포집과 함께 입방정계 *Fd3m*의 구조 II 하이드레이트로 구조변이된 현상과 동일한 현상임을 확인할 수 있다(Lee *et al.*, 2012a). 하지만 순수 트리메틸아민 하이드레이트와 수소 가스가 포집된 (TMA + H₂) 하이드레이트의 구조는 육방정계 *P6/mmm*를 나타내고 있기에, 하이드레이트 구조변이 과정 중 때때로 발생하는 준안정구조(metastable structure)의 형성을 나타내고 있을 가능성에 주목하여 시간에 따라 형성된 (TMA + CH₄) 하이드레이트의 PXRD 패턴을 분석하였다(Grim *et al.*, 2014).

Figs. 2와 3에서 보여주고 있는 수소 또는 메탄 가스가 포집된 트리메틸아민 하이드레이트 샘플은 253.15 K의 냉동고에서 약 5일간 보관하며 제작된 것이다. 5일간 제작된 메탄 가스가 포집된 (TMA + CH₄) 하이드레이트의 입방정계 *Fd3m* 구조(Fig. 3)가 하이드레이트 구조변이 과정 중 때때로 발생하는 준안정구조(metastable structure)의 형성이라면, 시간에 따른 하이드레이트의 구조변화 패턴을 분석한다면 그 가능성을 검증할 수 있다. 이에 따라, Fig. 4에서는 253.15 K의 냉동고에서 각각 1, 3, 5, 14일 동안 보관한 메탄 가스가 포집된 (TMA + CH₄) 하이드레이트의 구조를 분석하였다. Fig. 4에 나타난 1일 동안 제작한 (TMA + CH₄) 하이드레이트는 육방정계 *P6/mmm*과 입방정계 *Fd3m* 구조가 공존하고 있는 것으로 나타났으며, 시간이 지남에 따라 육방정계 *P6/mmm* 구조의 PXRD 피크가 점점 작아지고 있다. 그 결과, 14일의 충분한 하이드레이트 반응 시간이 지난 후에는 거의 모든 피크가 입방정계 *Fd3m* 구조를 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 이는 메탄 가스가 포집될 경우 육방정계 *P6/mmm*로부터 입방정계 *Fd3m*로 구조변이 현상

Fig. 3. Powder X-ray diffraction patterns of (TMA + CH₄) hydrate samples (Red line, TMA + CH₄ hydrate for 9 mol% TMA; black line, TMA + CH₄ hydrate for 5.56 mol% TMA; blue bars, diffraction signals from hexagonal *P6/mmm* structure; green bars, diffraction signals from cubic *Fd3m* structure).

Fig. 4. Powder X-ray diffraction patterns of (TMA + CH₄) hydrate samples (blue bars, diffraction signals from hexagonal *P6/mmm* structure; green bars, diffraction signals from cubic *Fd3m* structure).

이 발생하며, 이는 준안정구조 형성에 의한 현상이 아님을 말해준다. 이에 따라, 수소와 메탄 가스의 객체 분자 종류에 따라 순수 트리메틸아민 하이드레이트의 구조 변이 현상이 다르게 나타남을 확인할 수 있다. Alavi와 Ripmeester의 연구 결과에 따르면 수소 분자의 크기는 하이드레이트 동공을 이루고 있는 6각면(hexagonal face)을 통과해 다른 동공으로 이동(migration)하기에 충분하며, 통과에 필요한 에너지는 약 5-6 kcal/mol 정도라고 보고하고 있다(Alavi and Ripmeester, 2007). 또한 수소 분자가 5각면(pentagonal face)을 통과해 다른 동공으로 이동하기에 필요한 에너지는 6각면에 비해 상대적으로 큰 에너지가 필요하지만, 높은 압력(5 MPa 이상)이 주입될 경우 이를 극복하기에 충분한 에너지가 제공된다고 보고되고 있다(Zhong *et al.*, 2017).

하지만 메탄 분자의 경우 분자의 크기가 수소 분자에 비해 크기 때문에, 물 분자 사이의 수소 결합 파괴 없이 5각면(pentagonal face)이나 6각면(hexagonal face)을 통과하는 것은 힘들다(Zhong *et al.*, 2017). 이에 따라 수소 가스가 포집된 (TMA + H₂) 하이드레이트의 구조는 순수 트리메틸아민 하이드레이트와 동일한 육방정계 *P6/mmm* 구조를 유지하며, 수소 분자가 6각면과 5각면을 통과하며 비어있던 5¹² 동공 구조에 포집된다(Fig. 5a). 그에 반해 메탄 가스가 포집된 (TMA + CH₄) 하이드레이트의 경우, 메탄 가스가 포집되는 과정 중 육방정계 *P6/mmm*로부터 입방정계 *Fd3m*로 구조 변이 현상이 가장 안정적인 최적화의 과정이라는 점에서 발생한 구조 변이 현상이라고 예상된다(Fig. 5b). 이러한 구조 변이 과정에 대한 정확한 원인 규명은 분

Fig. 5. The structure of (a) binary (TMA + H₂) hydrate and (b) binary (TMA + CH₄) hydrate (Red, oxygen; blue, nitrogen; light green, carbon in TMA; green, methane molecule; blue green, hydrogen molecule; hydrogen molecules in water framework are omitted).

Fig. 6. Raman spectra of (a) binary (TMA + H₂) hydrates and (b) binary (TMA + CH₄) hydrates (Red line, TMA + H₂ or CH₄ hydrate for 9 mol% TMA; black line, TMA + H₂ or CH₄ hydrate for 5.56 mol% TMA).

자동역학적 모의실험(molecular dynamic simulation) 과정을 통하여 확인할 수 있을 것으로 기대하며, 추후의 연구에서 진행될 수 있을 것이다.

마지막으로 본 연구에서 확인한 하이드레이트 구조의 형성이 가스 포집에 따라 발생하였다는 점을 확인하기 위하여, Raman 분석을 수행하였다. Fig. 6a는 수소 가스가 포집된 (TMA + H₂) 하이드레이트의 Raman 결과로, 약 4130 cm⁻¹의 영역에서 나타난 5¹² 동공에 포집된 수소 가스는 이전의 문헌 결과와 유사한 값으로 확인하였다(Ogata *et al.*, 2010). 메탄 가스가 포집된 하이드레이트의 Raman 결과 (Fig. 6b)도 문헌 결과와 유사하며, 약 2913 cm⁻¹의 영역에서 나타난 5¹² 동공에 포집된 메탄 가스를 나타낸다(Youn *et al.*, 2016).

결 론

낮은 온도, 높은 압력의 조건에서 형성되는 하이드레이트의 열역학적 조건은 유기 분자를 하이드레이트 축진제로 사용하면서 완화시키는 것이 가능하다. 이에 따라 하이드레이트의 형성 조건, 하이드레이트 조성, 하이드레이트 구조 등 다양한 물성이 바뀌는 만큼 이에 대한 상세한 연구는 하이드레이트를 에너지 매체로 이용하기 위해 반드시 필요하다. 본 연구에서는 이러한 다양한 물성 변화 중 하이드레이트의 구조 변화에 관점을 맞추어, 수소 또는 메탄 가스의 포집에 따라 형성되는 트리메틸아민 하이드레이트의 구조 분석 연구를 수행하였다.

X선 회절장비를 활용하여 하이드레이트의 구조를 분석하였으며 수소 가스가 포집된 (TMA + H₂) 하이드레이트 구조의 경우, 5.56 mol%와 9 mol%의 트리메틸아민 농도에서 모두 육방정계 P6/*mmm* 하이드레이트 형성을 확인할 수 있었다. Panke에 의해 밝혀진 순수한 트리메틸아민 하이드레이트의 구조도 육방정계 P6/*mmm*로 알려짐에 따라, 트리메틸아민 하이드레이트 내의 수소 포집 현상은 구조 변화를 야기하지 못함을 확인하였다. 이는 이전 문헌에서 Raman 측정을 통해 간접적으로 확인한 결과를 X선 회절 분석 결과를 통해, 직접적으로 확인한 점에 큰 의의가 있다고 할 수 있다. 그에 반해, 메탄 가스가 포집된 (TMA + CH₄) 하이드레이트의 구조는 5.56 mol%와 9 mol%의 트리메틸아민 농도에서 모두 입방정계 Fd3*m* 하이드레이트의 형성을 나타냈다. 순수한 트리메틸아민 하이드레이트의 구조는 육방정계 P6/*mmm*로 알려졌기 때문에, 이 현상은 메탄 포집 과정 중의 구조 변화 또는 준안정한 입방정계 구조의 형성을 의미한다 볼 수 있으며, 이 가능성을 검증하기 위해 1, 3, 5, 14일의 하이드레이트 형성 시간을 달리하여, (TMA + CH₄) 하이드레이트의 구조 분석을 실시하였다.

그 결과, 메탄 가스의 포집 형성 초기에는 육방정계와 입방정계의 구조가 모두 형성되어있음을 확인하였으나, 14일의 충분한 하이드레이트 형성 시간 이후에는 최종적으로 입방정계 Fd3*m* 하이드레이트의 형성을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 메탄 가스의 포집이 준안정한 입방정계 구조를 형성하는 것이 아닌 구조 변화를 일으킨다는 사실을 검증하였다. 이러한 객체 분자의 종류에 따라 발생한 구조 변화 현상은 메탄과 수소 가스의 크기 차이로부터 기인한 것으로 여겨지며, 그 결과 하이드레이트 형성 과정 중 동공의 면을 통과할 때 필요한 에너지의 차이가 발생하였기 때문이라 할 수 있다. 메탄 또는 수소 가스의 하이드레이트 동공 내 포집 현상은 Raman 측정 실험을 통하여 검증하였으며, 본 연구 결과는 하이드레이트 형성 과정에서 발생하는 구조 변화에 대한 이해를 돕는데 큰 기여를 할 것으로 기대된다.

사 사

이 연구는 2016년도 강원대학교 대학회계 학술연구조성비(관리번호-520160507)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한 이 연구는 2018년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(NRF-2017R1C1B5017036)이며, 이에 감사드립니다.

References

- Alavi, S. and Ripmeester, J.A., 2007. Hydrogen-Gas migration through clathrate hydrate cages. *Angew. Chem.*, 46(47), 6102-6105.
- Chapoy, A., Anderson, R., Tohidi, B., 2007. Low-Pressure molecular hydrogen storage in semi-clathrate hydrates of quaternary ammonium compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(4), 746-747.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A.V., Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H.P., Ortiz, J.V., Izmaylov, A.F., Sonnenberg, J.L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V.G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J.A.Jr., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M.J., Heyd, J.J., Brothers, E.N., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T.A., Kobayashi, R., Normand, J.,

- Raghavachari, K., Rendell, A.P., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J.M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J.B., and Fox, D.J., 2016. *Gaussian 16, Revision B.01*, Gaussian Inc. Wallingford:CT.
- Grim, R.G., Barnes, B.C., Lafond, P.G., Kockelmann, W.A., Keen, D.A., Soper, A.K., Hiratsuka, M., Yasuoka, K., Koh, C.A., and Sum, A.K., 2014. Observation of interstitial molecular hydrogen in clathrate hydrates. *Angew. Chem.*, 53(40), 10710-10713.
- Kim, D.Y., Park, Y., and Lee, H., 2007. Tuning clathrate hydrates: application to hydrogen storage. *Catal. Today*, 120(3), 257-261.
- Lee, S., Lee, Y., Park, S., and Seo, Y., 2012a. Structural Transformation of Isopropylamine Semiclathrate Hydrates in the Presence of Methane as a Co-guest. *J. Phys. Chem. B*, 116(45), 13476-13480.
- Lee, Y.J., Kawamura, T., Yamamoto, Y., and Yoon, J.H., 2012b. Phase Equilibrium Studies of Tetrahydrofuran (THF) + CH₄, THF + CO₂, CH₄ + CO₂, and THF + CO₂ + CH₄ Hydrates. *J. Chem. Eng. Data*, 57(12), 3543-3548.
- Ogata, K., Tsuda, T., Amano, S., Hashimoto, S., Sugahara, T., and Ohgaki, K., 2010. Hydrogen storage in trimethylamine hydrate: thermodynamic stability and hydrogen storage capacity of hydrogen + trimethylamine mixed semi-clathrate hydrate. *Chem. Eng. Sci.*, 65(5), 1616-1620.
- Panke, D., 1968. Polyhedral clathrate hydrates. XV. The Structure of 4(CH₃)₃N·41H₂O. *J. Chem. Phys.*, 48(7), 2990-2996.
- Rehder, G., Eckl, R., Elfgen, M., Falenty, A., Hamann, R., Kähler, N., Kuhs, W.F., Osterkamp, H., and Windmeier, C., 2012. Methane hydrate pellet transport using the self-preservation effect: a techno-economic analysis. *Energies*, 5(7), 2499-2523.
- Seo, Y., Lee, J.W., Kumar, R., Moudrakovski, I.L., Lee, H., and Ripmeester, J.A., 2009. Tuning the composition of guest molecules in clathrate hydrates: NMR identification and its significance to gas storage. *Chem. Asian J.*, 4(8), 1266-1274.
- Sloan, E.D., 2003. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *Nature*, 426(6964), 353-363.
- Youn, Y., Cha, M., and Lee, H., 2016. Structural transition of trimethylamine semi-hydrate by methane inclusion. *Fluid Ph. Equilibria*, 413(1), 123-128.
- Zhong, J.R., Chen, L.T., Liu, T.C., Zeng, X.Y., Sun, Y.F., Sun, C.Y., Liu, B., Chen, G.J., and Ripmeester, J.A. 2017. Sieving of hydrogen-containing gas mixtures with tetrahydrofuran hydrate. *J. Phys. Chem. C*, 121(50), 27822-27829.

윤 여 범

2010년 연세대학교 화공생명공학과 공
학사
2016년 한국과학기술원 생명화학공학과
공학박사

현재 현대중공업 중앙기술원 화공시스템연구실 책임연구원
(E-mail: ybyoun@hhi.co.kr)

차 민 준

2006년 한국과학기술원 생명화학공학과
공학사
2012년 한국과학기술원 생명화학공학과
공학박사

현재 강원대학교 에너지자원공학전공 조교수
(E-mail: minjun.cha@kangwon.ac.kr)